

**METALLO TETRAFENİLPORFİRİN İÇEREN
POLİMER SENTEZİ
ve
KATALİZÖR OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

Mehtap EVCİ
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı
Haziran-2013

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Tarafından Desteklenmiştir. Proje No: 1302F027**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Mehtap Evcı'nın "Metallo Tetrafenilporfirin İçeren Polimer Sentezi ve Katalizör Olarak Kullanımının Araştırılması" başlıklı **Kimya** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi 13.06.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç.Dr. Turgay TAY	
Üye	: Doç.Dr. Selhan KARAGÖZ	
Üye	: Yrd. Doç. Dr. Yasemin ÇİMEN	

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

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METALLO TETRAFENİLPORFİRİN İÇEREN POLİMER SENTEZİ ve KATALİZÖR OLARAK KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Mehtap EVCİ

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Turgay TAY

2013, 82 sayfa

Bu çalışmada emülsiyon polimerizasyon tekniği kullanılarak rijit polimerler sentezlenmiştir. Polimer sentezinde monomer olarak metakriloil klorür (MA-Cl) ve çapraz bağlayıcı olarak trimetilolpropantrimetaakrilat (TMPTMA) kullanılmıştır. Elde edilen polimerler daha sonra 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfinato demir (II) klorür, 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfinato mangan (II) klorür ve 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfinato bakır (II) klorür ile modifiye edilerek üç farklı heterojen katalizör hazırlanmıştır. Hazırlanan bu metalloporfirin katalizörleri tert-butilhidroperoksit (t-BuOOH) oksidantı varlığında lignin için model bir bileşik olan 3,4-dimetoksibenzilalkolün oksidasyon reaksiyonları araştırılmıştır. Katalizörlerin K_m ve V_{mak} değerleri belirlenip çizelgelerde verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: 3,4-Dimetoksibenzilalkol, Porfirin, t-Butilhidroperoksit, Katalizör, Lignin, Oksidasyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

THE SYNTHESIS OF POLYMER CONTAINING METALLO TETRAPHENYLPORPHYRIN and INVESTIGATION OF THEIR USE AS A CATALYST

Mehtap EVCİ

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Chemistry Program

Supervisor: Assoc. Prof. Turgay TAY

2013, 82 pages

In this research, rigid polymers were synthesised via emulsion polymerization technique. Methacryloyl chloride (MA-Cl) as a monomer and trimethylolpropanetrimethacrylate (TMPTMA) as a crosslinker were used for the synthesis of the polymers. Then three different catalysts were prepared by modification of the synthesised polymers with 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato iron (II) chloride, 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato manganese (II) chloride and 5-(4-aminophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrinato copper (II) chloride. Oxidation reactions of 3,4-dimethoxybenzylalcohol as a lignin model compound were investigated in the presence of tert-butylhydroperoxide (t-BuOOH) and synthesised metalloporphyrin catalysts. K_m and V_{max} values of the catalysts were determined and given in the tables.

Key Words: 3,4-Dimethoxybenzylalcohol, Porphyrin, t-Butylhydroperoxide, Catalyst, Lignin, Oxidation

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanması ve yürütülmesi esnasında bilgi ve deneyimleri ile bana yol gösteren tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Turgay TAY'a,

Yüksek lisans tez çalışmamı sağlayan Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne ve Enstitü Müdürü Prof. Dr. Aydın AYBAR'a, Fen Fakültesi Dekanlığına ve Dekan Sayın Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI'na, Kimya Anabilim Dalı Başkanlığına ve Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Adnan ÖZCAN'a,

Ayrıca jürimde bulunma nezaketinde bulunan Sayın Doç. Dr. Selhan KARAGÖZ ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Yasemin ÇİMEN Hocalarıma,

Çalışmalarım sırasında destek ve yardımını esirgemeyen Metin GENÇTEN, Ender KÖSE ve tüm arkadaşlarıma,

Ve çalışmalarım sırasında beni yalnız bırakmayan, ilgi, destek ve sevgilerini benden hiç esirgemeyen sevgili aileme,

Teşekkür ederim...

Mehtap EVCİ

Haziran-2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Porfirinler	2
1.2. Metalloporfirin İçeren Heterojen Katalizörlerin Gelişimi	4
1.3. Sitokrom P450 Tipi Biomimetik Oksidasyon Sistemlerinin Gelişimi	5
1.4. İlaç Metabolitlerinin Hazırlanması İçin Biomimetik Metallo Porfirin Sistemlerinin Kullanımı.....	8
1.5. Sentetik Porfirinlerin Sentez Yöntemleri ve Tarihçesi.....	10
1.5.1. Adler – Longo Metodu	10
1.5.2. Lindsey Metodu	13
1.6. Sentetik Porfirinlerin Uygulama Alanları.....	14
1.7. Kataliz.....	17
1.7.1. Desteklere Bağlanmış Metallo Porfirinler	19
1.7.2. Siklopropanasyon.....	19
1.7.3. Oksidasyon	21
1.7.4. Metallo Arilporfirinlerin Yapı Kararlılıkları	22
1.8. Ligninin Yapısı	23

1.9. Metallo Porfirin Katalizörlüğünde Ligninin Parçalanması	24
1.10. Enzim Kinetiği.....	29
1.11. Polimer Sentezi.....	34
1.11.1. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu Yöntemi	35
1.11.2. Çözelti Polimerizasyonu Yöntemi.....	35
1.11.3. Süspansiyon Polimerizasyonu Yöntemi	36
1.11.4. Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemi	36
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	39
2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler	39
2.2. Analizler ve Aletli Analizler	39
2.3. Polimerik Kürecik Sentezi	40
2.4. Metallo 5-(4-Aminofenil)-10, 15, 20 Trifenilporfirin Sentezi	41
2.4.1.5-(4-Aminofenil)-10, 15, 20 Trifenilporfirin Sentezi.....	41
2.4.2.5-(4-Aminofenil)-10, 15, 20 Trifenilporfirine Metal İyon Bağlanması.....	42
2.4.3. Polimerik Küreciklere Metallo Tetrafenilporfirin Bağlanması	42
2.5. 3, 4-Dimetoksibenzil Alkolün Oksidasyonu.....	43
3. SONUÇ ve TARTIŞMA	45
3.1. Metallo Tetrafenilporfirin İçeren Polimerik Küreciklerin Sentezi.....	45
3.2. Metallo Tetrafenilporfirin İçeren Polimerik Küreciklerin Karakterizasyonu	48
3.2.1. Yüzey Morfolojisi	48
3.2.2. Termogravimetrik Analiz	51
3.2.3. FTIR Analizi	53
3.2.4. Yüzey Analizi	57
3.2.5. ZETA Potansiyeli.....	58
3.3. Metallo-Tetrafenilporfirin İçeren Polimerik Küreciklerin Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi.....	62
3.3.1. pH Etkisi	63
3.3.2. Sıcaklık Etkisi	65

3.3.3. Katalizör Miktarı Etkisi.....	65
3.3.4. Substrat Miktarı Etkisi.....	66
4. SONUÇ	68
Ek-1 Metallo Porfirin Bazlı Nanokürelerin TGA ve DTG Termogramları	69
Ek-2 Demir ve Bakır Porfirin Nanoküreciklerin FTIR Spektrumları.....	71
Ek-3 Mangan ve Bakır Porfirin Katalizörlerinin Katalitik Aktivitelerinin Sıcaklıkla Değişim Grafikleri.....	72
Ek-4 DMBA'nın Katalizör Miktarına Bağlı Dönüşüm Grafiği	73
Ek-5 DMBA'nın Substrat Miktarına Bağlı Dönüşüm Grafiği	74
KAYNAKLAR	75

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1.	Demir protoporfirin IX'un yapısı	1
1.2.	Pirol halkası ve porfirin molekülünün yapısı	2
1.3.	Hem'den türeyen demir porfirinler ve sentetik demir mezotetraaril porfirin yapıları	5
1.4.	Üçüncü kuşak porfirin ligantı örnekleri.....	6
1.5.	Tienilik asitin hidroksilasyon reaksiyonu	9
1.6.	Tetrafenilporfirin oluşum reaksiyonu	10
1.7.	Suda çözünebilen porfirin nükleositleri sentez reaksiyonu	11
1.8.	Tetraaminometil porfirin sentezi.....	12
1.9.	Porfinojenden porfirin oluşum reaksiyonu	13
1.10.	Tetramesitil porfirin oluşumu	14
1.11.	2-metilnaftalinin oksidasyon reaksiyonu	15
1.12.	2-metilnaftalinin oksidasyonunda kullanılan porfirin bazlı katalizörlerin yapıları.....	15
1.13.	Stirenin epoksidasyon reaksiyonu ve ideal porfirin- misel katalitik sistemi.....	16
1.14.	Kullanılan trifenilporfirin bazlı katalizörün ve setipiridinyum klorürün (CPyCl) yapısı.....	16
1.15.	Sensör olarak kullanılabilen porfirin karelerinin uygun boşluklarının gösterimi	17
1.16.	Kiral rutenyum katalizörü ile katalizlenen siklopropanasyon reaksiyonu	20
1.17.	Kapsüle edilmiş kiral rutenyum porfirin.....	22
1.18.	Metallo porfirinlerin parçalanma yolları	22
1.19.	Lignindeki fenilpropan üniteleri.....	23
1.20.	Kumaril, koniferil ve sinapil alkol yapıları.....	24
1.21.	Lignin peroksidazın molekül yapıları.....	25
1.22.	Lignin peroksidaz enziminin katalitik döngüsü	26

1.23.	Lignin model bileşiklerinin oksidasyonunda katalizör olarak kullanılan porfirinlerin yapıları.....	27
1.23.	Lignin model bileşikleri 1 ve 5'in oksidasyonundan elde edilen ürünler.....	28
1.24.	Lignin model bileşikleri.....	28
1.25.	1-(4-Etoksi-3-metoksifenil)propan ve 1-(4-Etoksi-3-metoksifenil)propen.....	29
1.26.	Enzimatik reaksiyon hızının substrat konsantrasyonu ile değişimi.....	32
1.27.	Lineweaver-Burke grafiği.....	34
2.1.	Veratril alkolün veratril aldehite dönüşüm reaksiyonun UV-VIS spektrumu	44
3.1.	Monomer (MA-Cl) ve çapraz bağlayıcının (TMPTMA) yapısı	46
3.2.	Porfirin bazlı polimerik küreciklerin sentez şeması	47
3.3.	Tetrafenilporfirin içermeyen polimerik nanokürelerin SEM fotoğrafları	49
3.4.	Bakır tetrafenilporfirin içeren polimerik nanokürelerin SEM fotoğrafları.....	49
3.5.	Demir tetrafenilporfirin içeren nanokürelerin SEM fotoğrafları	50
3.6.	Mangan tetrafenilporfirin içeren nanokürelerin SEM fotoğrafları	50
3.7.	Nanokürelerin TGA ve DTG termogramları	52
3.8.	Nanoküreciklerin FTIR spektrumu	55
3.9.	Mn-Porfirin nanoküreciklerin FTIR analizi.....	56
3.10.	Cu-porfirin nanoküreciklerin izoelektrik titrasyon grafiği	59
3.11.	Nanoküreciklerin izoelektrik titrasyon grafiği.....	59
3.12.	Nanoküreciklerin ortam pH'sına karşılık boyut değişim grafiği	60
3.13.	Fe-porfirin nanoküreciklerin ortam pH'sına karşılık boyut değişim grafiği	60
3.14.	Mn-porfirin nanoküreciklerin ortam pH'sına karşılık boyut değişim grafiği	61

3.15. Cu-porfirin nanoküreciklerin ortam pH'sına karşılık boyut değişim grafiği	61
3.16. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün porfirin bazlı katalizör ve t-BuOOH oksidantı ile oda sıcaklığında oksidasyon reaksiyonu.....	62
3.17. Tetrafenilporfinatodemir(II) katalizörlüğünde DMBA'nın pH'a bağlı dönüşüm grafiği.....	63
3.18. Tetrafenilporfinatomangan(II) katalizörlüğünde DMBA'nın pH'a bağlı dönüşüm grafiği.....	64
3.19. Tetrafenilporfinatobakır(II) katalizörlüğünde DMBA'nın pH'a bağlı dönüşüm grafiği.....	64
3.20. Tetrafenilporfinatodemir(II) katalizörlüğünde DMBA'nın sıcaklığa'a bağlı dönüşüm grafiği.....	65
3.21. Tetrafenilporfinatodemir(II) katalizörlüğünde DMBA'nın katalizör miktarına bağlı dönüşüm grafiği	66
3.22. Tetrafenilporfinatodemir(II) katalizörlüğünde DMBA'nın substrat miktarına bağlı dönüşüm grafiği	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1.	TGA ve DTG termogramlarının sonuçlarının gösterilmesi.....	53
3.2.	Polimerik küreciklerin yüzey alanı değerleri.....	57
3.3.	Polimerik küreciklerin zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH değerleri	58
3.4.	Katalitik özellikleri araştırılan polimerik küreciklerin V_{mak} ve K_m değerleri.....	67

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

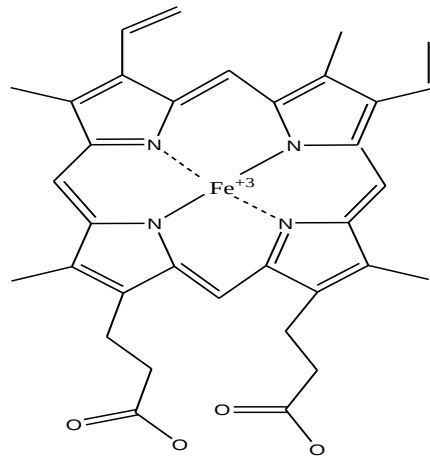
MA-Cl	: Metakriloil Klorür
TMPTMA	: Trimetilolpropantrimetaakrilat
t-BuOOH	: Tert-Butilhidroperoksit
NaOCl	: Sodyum Hipoklorit
ClO ⁻	: Hipoklorit
PhIO	: İyodosilbenzen
KHSO ₅	: Potasyummonopersülfat
ROOH	: Hidroperoksit
Na ₂ S	: Sodyum Sülfid
H ₂ O ₂	: Hidrojenperoksit
CH ₃ COONH ₄	: Amonyumasetat
NaBH ₄	: Sodyumborhidrür
C ₆ F ₅ IO	: (Pentaflorofenil)iyodonoksit
Cs ₂ CO ₃	: Sezyum karbonat
NaH	: Sodyum hidrür
NaHCO ₃	: Sodyumbikarbonat
NaOH	: Sodyum hidroksit
Si(OEt) ₄	: Silisyumetoksit
DMF	: Dimetilformamid
CH ₃ I	: Metil iyodür
CH ₃ NO ₂	: Nitrometan
DIBAL-H	: Diisobutil alüminyumhidrit
CH ₂ Cl ₂	: Diklorometan
VOCl ₃	: Vanadyumoksitriklorür
CPyCl	: Setilpiridinyum klorür
H ₂ SO ₄	: Sülfirik asit
FeSO ₄	: Demir sülfat
FeCl ₂ .4H ₂ O	: Demir (II) klorür tetrahidrat
Cl ₂ PyNO	: 2,6-dikloropiridin azotoksit

LiP	: Ligninperoksidaz
TDCSPPMnCl	: Meso-tetra(2,6- dikloro-3-sülfanatofenil)porfirinato mangan (III) klorür
TDCSPPFeCl	: Meso-tetra(2,6- dikloro-3-sülfanatofenil)porfirinato demir (III) klorür
TSPPCI	: Meso-tetra-4-sülfanatofenilporfirin klorür
TPyMePMn(CH ₃ COO) ₅	: Meso- tetra(N-metilpiridino)-porfirin penta asetat
Fe(TF ₅ PP)Cl	:Demir(III) 5, 10, 15, 20, tetrakis(pentaflorofenil) porfirin
Fe(PPIX)	: Demir protoporfirin IX
Fe(PPIXDME)	: Demir protoporfirin IX dimetil ester
Fe(DPDME)	: Demir dötoroporfirin dimetil ester
Fe(OEP)	: Demir betaoktaetil porfirin
TDCPP	: Mezo-tetra-(2, 6-diklorofenil)porfirin
Fe(TDCPCL ₈ P)Cl	: Tetra-2,6-diklorofenil-β-oktokloroporfirinato demir (II) klorür
Fe(TDCPP)Cl	: Tetra-2,6-diklorofenilporfirinato demir (II) klorür
Mn(TDCPP)Cl	: Tetra-2,6-diklorofenilporfirinato mangan (II) klorür
Mn(TPP)Cl	: 5, 10, 15, 20-tetrafenilporfirinato mangan (III) klorür
Fe(TPP)Cl	: 5, 10, 15, 20-tetrafenilporfirinato demir (III) klorür
5-OHTA	: 5-Hidroksi tienilik asit
NaPS	: Sodyum persülfat
AIBN	: 2-20-Azobisizobutirnitrit
SBR	: Stiren-Bütadien kauçuk
H ₂ TPP = TPP	: 5, 10, 15, 20-Tetrafenil porfirin
DMBA	: 3,4-Dimetoksibenzil alkol
DMBAL	: 3,4-Dimetoksibenzaldehit
PVA	: Polivinil alkol
PO(OiPr) ₂	: Diizopropil fosfonat
TFA	: Trifloraasetik asit
İTK	: İnce tabaka kromatografisi

s.y.n.	: Sıfır yük noktası
BET	: Brunauer, Emmet ve Teller Teorisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TG	: Termogravimetrik Yöntemler
IR	: İnfrared Spektrometrisi
PDT	: Fotodinamik Terapi
BNCT	: Boron Nötron Yakalama Terapisi
FTIR	: Fourier Transform İnfrared Spektrofotometrisi
DTG	: Diferansiyel Termal Gravimetri
UV	:Ultraviyole/ Görünür Bölge Moleküler Absorpssiyon Spektrometrisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans

1. GİRİŞ

Katalizörler, bir reaksiyonun denge konumunu etkilemeyen, ancak reaksiyonun etkinleşme enerjisini düşürerek daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlayan ve reaksiyon tarafından harcanmayan maddeler olarak tanımlanabilir. Katalizörler kimyasal dönüşümleri hızlandırdıkları için endüstriyel üretimde verimi ve maliyeti önemli derecede etkilerler. Canlı sistemlerde gerçekleşen reaksiyonların katalizörleri ise enzimlerdir ve genellikle protein yapılarındadırlar. Kimyasal katalizörler ile karşılaştırıldıklarında enzimlerin birçok avantajının olduğu ortaya çıkmaktadır. Bunlardan ilki enzimlerin reaksiyonlarda son derece etkin ve seçici olmalarıdır. Enzimler substratlara karşı yüksek seçicilik gösterirler ve bu da reaksiyon sonunda gereksiz yan ürünlerin oluşmasını engeller. Ayrıca enzimler belli şartlar altında etkinliklerini hücre dışında da koruyabilmektedirler. Bu avantajları yanında, enzimlerin pratik kullanımında izolasyon, saflaştırma, saklanma koşulları ve yüksek maliyetler gibi bazı problemler de dezavantajları arasında verilebilir. Bir enzim sınıfı olan Sitokrom P450 canlı sistemlerde epoksidasyon, hidroksilasyon ve diğer oksidasyon reaksiyonlarında etkin bir şekilde katalizlediği literatürde verilmiştir [1].



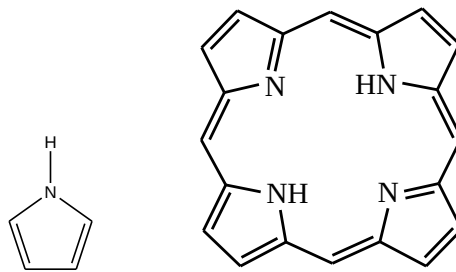
Şekil 1.1. Demir protoporfirin IX'un yapısı

Birçok oksidasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan monooksijen enzimler genellikle demir aktif merkezli metalloporfirinler için esin kaynağı olmuştur. Bu enzimlerin detaylı incelenmesi sonucunda bu enzimlere benzer taklit yapılar sentezlenmiş ve bu taklit yapılar çeşitli oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Bu metalloporfirin içeren yapıların katalizör olarak kullanıldığı çalışmalarda yüksek aktivite gösterdikleri bulunmuştur [2].

Enzimler günümüzde tıpta, gıda, tekstil, deri sektörlerinde birçok endüstriyel malzemelerin üretim ve işlenmesinde, çeşitli toksik atıkların giderilmesinde süreci hızlandırdığı için hayatımızda önemli etkisi vardır ve oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [3].

1.1. Porfirinler

Porfirinler halka sistemi içeren renkli maddelerdir ve en basit yapısı dört metenil köprüsü ($=CH-$, metin) ile bağlı dört pirol biriminden oluşur. Porfirin makro halkası, yapısında içerdiği konjuge çift bağlardan dolayı UV görünür bölge absorpsiyon spektrumunda oldukça yüksek konjugasyona sahip ve 400 nm civarında soiret bandı diye tanımlanan yoğun absorpsiyon bandı oluştururlar. Daha yüksek dalga boylarında ise (450-700 nm) birkaç zayıf Q absorpsiyon bandları takip eder. Porfirin makro halkasının iç kısmına metal bağlanması ya da halka etrafına değişik süstitüentlerin bağlanması ile absorpsiyon dalga boylarında az da olsa değışikler meydana gelir [4, 5].



Şekil 1.2. Pirol halkası ve porfirin molekülünün yapısı

Porfirin makro halkası 22π elektron içeren bir aromatik sistem olup herhangi bir delokalizasyonda sadece 18π elektronu içermektedir. Porfirin Hückel aromatik kuralına ($4n+2\pi$ elektronlar, $n=4$) uyar ve X ışınları kristalografisi ile yapısının düzlemsel olduğu belirlenmiştir. Porfirinlerin aromatik karakteri NMR spektrumlarında da görülebilir. Porfirin halka bakımından anisotropik etkiye sahip olmasına rağmen, NMR sinyalleri paylaşılmamış mesoprotonları için (protonlar methine karbonları köprüsünde) düşük alanda (8-10 ppm) pik gösterir. Buna karşılık içerdeki azot atomlarındaki paylaşılmamış protonlar için sinyaller çok yüksek alanda (-2 ile -4 ppm) gelir [5].

Porfirin yapısındaki pirol halkalarındaki azot atomlarına metal iyonlarının bağlanmasıyla metalloporfirin bileşikleri oluşur. Biyolojik olarak en yaygın bulunan metalloporfirinler demir ve magnezyum içerenlerdir. Örneğin kanın kırmızı rengini veren hemoglobin, kasların kırmızı rengini veren miyoglobin, sitokromlar, sitokrom oksidaz, katalaz ve peroksidaz, demir-porfirin bileşikleridirler; bitkilerin yeşil rengini veren klorofil ise magnezyum-porfirin bileşiğidir [6].

Demir içeren metalloporfirinler heme ya da hemin şeklinde olurlar. Hemeler, demir (II) protoporfirin-IX kompleksi, hemoglobin, miyoglobin, katalaz, peroksidaz ve sitokrom oksidaz enzimlerinde bulunurlar. Heme içeren enzimler, hidrojen peroksidin su ve oksijene ayrılmasını katalizler. Bazı heme yapısı içeren enzimler ise elektron transfer zincirinde görev yapar ve elektron taşınmasında kullanılırlar. Doğal bir porfirin olan klorofiller ise yeşil bitkilerde bol bulunur ve fotosentezde önemli rol oynarlar [7].

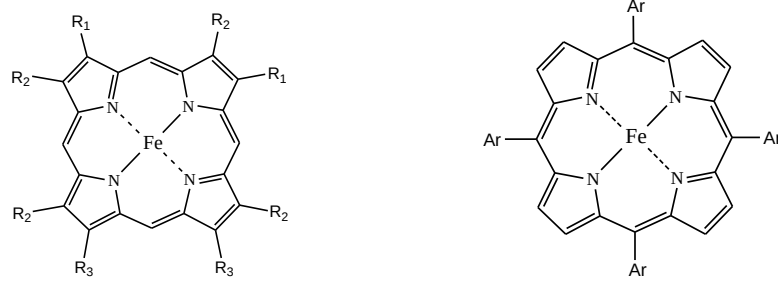
Sitokrom P450 tipi monooksijenazlar, alkanları da kapsayan çeşitli substratları oksijen atomu transfer mekanizmasıyla katalizleyebilme yetenekleri sebebiyle kimyacıların ilgi odağı olmaktadır. Uzun süredir sitokrom P450 ve demir porfirin modelleri üzerinde yapılan çalışmalar, demir porfirin ve heme-protein tarafından katalizlenen oksidasyon reaksiyonlarını anlamaya ve bu oksidasyon katalizörlerini biyolojik olarak taklit edebilen yapıları sentezlemeye yöneliktir [2].

1.2. Metalloporfirin İçeren Heterojen Katalizörlerin Gelişimi

Destek materyaline bağlı metalloporfirin oksijenasyon katalizörlerinin gelişimi 1980'lerin ortasında, Nolte ve Drenth tarafından 1983 yılında yayınlanan, 4-metilpiridin varlığında poliizosiyanid polimerine bağlı Mn porfirin katalizörlüğünde NaOCl ile alkenlerin epoksidasyonu konulu makale ile başlamaktadır [8]. Daha sonrasında ise oksijen atomu donörleri (ClO^- , PhIO , KHSO_5 ve ROOH gibi) ile kullanılan Fe ya da Mn porfirin içeren heterojen katalizörlerini elde etmek için çok sayıda metod geliştirilmiştir. Fe, Mn ve Ru porfirinler polipeptitler gibi polistiren ya da polietilenglikol polimerlerine kovalent bağlanabilmektedir. Negatif yüklü Fe ya da Mn metalloporfirinler (sülfolanmış), divinilbenzen çapraz bağlı polivinilpiridinyum polimeri ya da amonyum grupları içeren polivinilstiren polimeri gibi pozitif yükler taşıyan iyon değişim reçineleri üzerine kuvvetli şekilde adsorbe edilmişlerdir. Benzer güçte elektrostatik etkileşimler pozitif yük taşıyan Fe ve Mn porfirinlerin adsorpsiyonundan destekli katalizörleri -Dowex gibi negatif yüklü iyon değişim reçinesi üzerine mezotetra-(4-metilpiridinyum)porfirinin Fe ve Mg kompleksleri-sentezlemek için kullanılmıştır. Silika, alümina ya da kil gibi mineral matrikslere Fe ve Mn porfirinlerin adsorpsiyonu ya da kovalent bağlanması sonucunda destekli, katalitik olarak aktif materyaller elde edilmiştir. Ayrıca metalloporfirinleri ve metaloftalosiyanınleri kapsülleme işlemi de destekli oksidasyon katalizörlerinin oluşmasını sağlamıştır. Destekli katalizörlerin bir diğer sınıfı da metalloporfirin kökenli polimer oluşumunu sağlayan $\text{Fe}(\text{TF}_5\text{PP})\text{Cl}$ ile Na_2S reaksiyonundan elde edilen Fe ve Mn porfirinler; ya da SiFe_3 grupları taşıyan demir porfirin ve $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 'ün kondenzasyon reaksiyonundan oluşan hibrit organik-inorganik oksidasyon katalizörleridir [9, 10].

1.3. Sitokrom P450 Tipi Biomimetik Oksidasyon Sistemlerinin Gelişimi

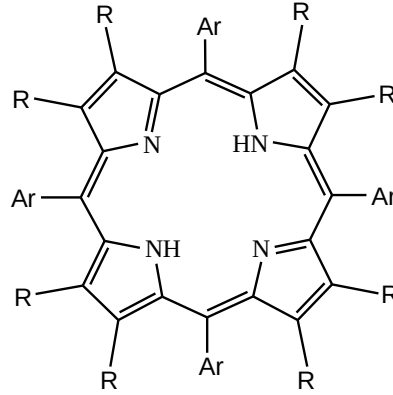
Üç kuşak boyunca başarılı şekilde gerçekleştirilen porfirin ligantları sentezi, oksidatif bozunmaya karşı dirençli ve substratların oksijenasyonu için oldukça etkili katalizörlerin metalloporfirinler olduğu sonucunu ortaya koymuştur. Eski sitokrom P450 modelleri (1970-1980); mezo-süstitüe metalloporfirinlerin protoporfirin IX, dötöroporfirin IX ya da β -oktaetilporfirinden (Şekil 1.3) daha karalı olduklarının farkedilmesinden dolayı TPP'ye kolayca ulaşabilecekleri metal komplekslerini kullanmışlardır [11].



Şekil 1.3. Sol tarafta, hem'den türeyen demir porfirinler: demir protoporfirin IX, Fe(PPIX), $R_1=CH=CH_2$, $R_2=CH_3$, $R_3=CH_2CH_2COOH$; demirprotoporfirin IX dimetilester, Fe(PPIXDME), $R_3=CH_2CH_2COOCH_3$; demir dötöroporfirin dimetilester, Fe(DPDME), $R_1=H$, $R_2=CH_3$, $R_3=CH_2CH_2COOCH_3$; demir betaoktaetilporfirin, Fe(OEP), $R_1=R_2=R_3=Et$; sağ tarafta, sentetik demir mezo-tetraarilporfirin, Fe(TPP), $Ar=C_6H_5$; Fe(TMP), $Ar=$ mezitil (2, 4, 6-trimetilfenil); Fe(TDCPP), $Ar=$ 2,6-diklorofenil; Fe(TF₅PP), $Ar= C_6F_5$.

Mezo-tetramesitilporfirin ya da mezo-tetra-(2,6-diklorofenil)porfirinde (TDCPP) olduğu gibi her bir mezo-fenil halkasının orta pozisyonunda konumlanmış hacimli süstitüentlerin sentezi çok reaktif olan mezo konumlarına oksidantların kısıtlı yaklaşımdan dolayı oksidatif bozunmaya karşı çok daha dirençli ikinci kuşak metalloporfirinlerin sentezine yol açmıştır. Nihayet, ikinci kuşak metalloporfirinlerin β -pirol konumlarından elektron çeken süstitüentlerin sentezi sonucunda metallo okso aktif türlerin elektofilik artışından dolayı bazı

oksidasyonlara karşı daha etkili katalizör olarak davranmışlardır. Üçüncü kuşak metalloporfirinlerin temel gösterimleri Şekil 1.4'teki gibidir [12].



Şekil 1.4. Üçüncü kuşak porfirin ligantı örnekleri: $H_2(TDCPBr_8P)$: Ar= 2,6-diklorofenil, R= Br; $H_2(TDCPCl_8P)$: Ar= 2,6-diklorofenil, R= Cl; $H_2(TDCPN_xP)$: Ar= 2,6-diklorofenil, R= $xNO_2 + (8-x)H$; $H_2(TMPBr_8P)$: Ar= 2, 4, 6- trimetilfenil, R= Br; $H_2(TF_5PF_8P)$: Ar= pentaflorofenil, R= F; $H_2(TF_5PS_4P)$: Ar= pentaflorofenil, R= $4SO_3H + 4H$.

Bu biomimetik sistemlerde çeşitli oksijen dönör atomları kullanılmıştır. Bunlardan ilki metalo okso ara ürünleri için seçici olan tek oksijen atomu içeren iodosilarenler, hipokloritler ve amin N-oksitlerdir. Bu bakımdan, tatmin edici sonuçlar simetrik olmayan O-O bağı içeren ve bağların heterolitik yarılması karboksilik asit ya da sülfat gibi iyi çıkıcı grup tarafından sağlanan, perasitler ve potasyummonopersülfat ile elde edilmiştir. Bu durum H_2O_2 ya da alkilhidroperoksitler ile daha da karmaşık hale gelmektedir. Çünkü çoğu metal komplekslerinde gözlendiği üzere Fe(III) porfirinler, (porfirin katyon radikali) Fe(IV)=O türü oluşumunda beklenildiği gibi O-O bağı, sadece heterolitik yarılmaya değil, aynı zamanda $\cdot OH$ ve $\cdot OR$ ara ürünlerinin oluşumunda olduğu gibi homolitik yarılmaya da uğramaktadır. Karboksilik asit ya da amonyum asetatın varlığında ya da yokluğunda imidazol veya piridin türevleri gibi kokatalizörlerin ilavesi Mn ve Fe porfirinlerin katalitik miktarları mevcutken H_2O_2 ve ROOH'ın oksijenasyon özelliklerinde muazzam bir gelişmeye yol açmıştır. Gerçekten bu kokatalizörler ROOH ve H_2O_2 'nin O-O bağının heterolitik yarılmaya uğramasına ve bir oksijen atomunun metale transferine olanak sağlamaktadır. Böylece bu tip kokatalizörlerle ilişkilendirilen Mn(III) porfirin

bazlı sistemlerin aşağıda örneklendirildiği gibi alkenler ve elektronca zengin aromatik halkaların H₂O₂ tarafından hidroksilasyonu ve alkenlerin epoksidasyonu için oldukça etkili olduğu bulunmuştur.



ROH verimleri sırasıyla RH= siklookten, non-1-ene, cis- stilben ve sikloheksan için % 95, 87, 88 ve 52'dir [13].

Oksijen atom kaynağı olarak O₂ kullanan birçok taklit P450 tipi katalitik sistem rapor edilmiştir. Bu sistemler bir Fe- ya da Mn- porfirin katalizörlerine ve bir indirgeme ajanına bağlıdır. Alkanları hidroksile ve alkenleri epokside edebilen bu tip sistemleri gösteren ilk çalışmanın sonuçları Tabushi ve arkadaşları tarafından 1979 yılında yayınlanmıştır. Bu çalışmada elektron kaynağı olarak NaBH₄ ve katalizör olarak Mn(TPP)Cl kullanılmıştır [14]. Geçmiş 20 yıl boyunca genellikle Mn(III), Fe(III) porfirinlerden ve çeşitli indirgeme ajanlarından oluşan mono oksijenaz benzeri sistemler yayınlanmaktadır. Aldehit, Zn toz, Zn amalgam, askorbat, NADH analogları, koloidal platinyum varlığında H₂ ve amonyumborohidrit gibi çok çeşitli elektron dönörleri kullanılmıştır.

Elektrona tutturulmuş ya da solüsyonda bulunan Mn- porfirin katalizörleri kullanan elektrokimyasal sistemlerin O₂ ile aromatik bileşikleri hidroksile ve epokside edebildikleri çalışmalar yayınlanmıştır. Birçok durumda ideal sistemlerde monooksijenaz reaksiyonunun hidroksilat ürünleri, molü başına 2 elektron tüketilirken, bu sistemler de ise kıyasla aşırı elektron kullanımından dolayı sıkıntı çekmektedir [9].

Ru porfirine (Ru(TMP)O₂) dayanan bir diğer sistemde O₂ varlığında olefinlerin epoksidasyonu reaksiyonunu katalize etmek için bir indirgene ihtiyaç duyulmadığı ortaya konmuştur. Bu sistem hakkındaki ilk sonuçlar 1984 yılında Groves ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır [15]. Dioksijen aktivasyon

mekanizması P450'den farklılık gösterir. Bu reaksiyonun önemi alken substratına O₂'nin iki oksijen atomunu herhangi bir indirgeme ajanı olmadan transfer edebilmesinden kaynaklanmaktadır [16].

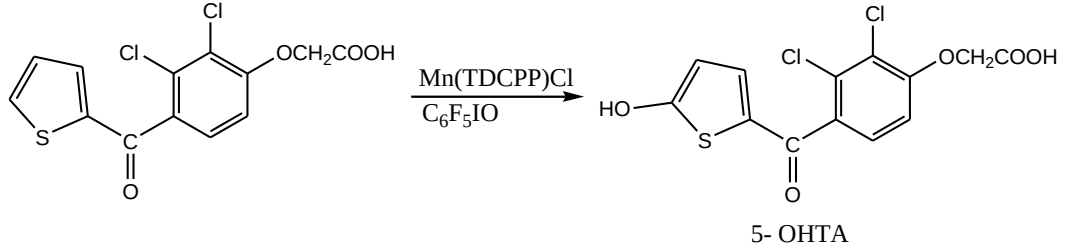
1.4. İlaç Metabolitlerinin Hazırlanması İçin Biomimetik Metalloporfirin Sistemlerin Kullanımı

Metalloporfirinler ve ilgili Schiff bazı kompleksleri kimya anabilim dalındaki çok sayıda substratın seçici oksijenasyonunda, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ya da halojenli pestisitler gibi mikrobiyal yıkıma karşı dirençli kirleticilerin oksidatif bozunmasında ve seçimli oksidatif DNA yarılmında yaygın şekilde kullanılmaktadır [9]. P450'nin ilaç metabolizmasına ait tedavi edici ajanların geliştirilmesindeki anahtar rolünü düşünecek olursak, biomimetik oksidasyon katalizörünün yararlı uygulamaları ilaç metabolitlerinin hazırlanmasıdır.

Temel ilacın tek bir oksidasyon basamağından bu metabolitlere doğrudan ulaşabilme (i) yapılarını belirlemek, (ii) mümkün olduğunca kısa sürede toksik ve farmakolojik etkilerini test etmek, (iii) patent almak için oldukça önemlidir. Genellikle bir ilacın P450 tarafından oksidasyonunun büyük çoğunluğu karaciğerde gerçekleşir. Bunun sonucunda molekülün farklı bölgelerindeki oksidasyonundan kaynaklı çeşitli metabolitler oluşur. Her bir P450, ilacın hem molekülüne bazı proteinlerin aktif uçları vasıtasıyla konumlandırılarak az ya da çok bu ilacın bölge seçici oksidasyonuna yol açar. Metalloporfirin bazlı çoğu sistemde substratın bu şekilde özel konumlandırılması mümkün değildir. Bu yüzden oksidasyonun bölge seçiciliği kimyasal reaktivite ile açıklanabilmektedir. Genellikle model sistemler, tek basamakta elde edilmesi oldukça ilginç olan okside metabolit karışımları meydana getirir [9].

Fensiklidinin piperidin-3-okso metabolitine PhIO/Fe(TPP)Cl sistemi tarafından oksidasyonu [17], tienilik asitin tiofen halkasının Mn(TDCPP)Cl

varlığında bölge seçici hidroksilasyonu [18] ilaçların oksidasyonu için metalloporfirinlerin kullanımına dair yayınlanmış çalışmalardan sadece birkaçıdır.



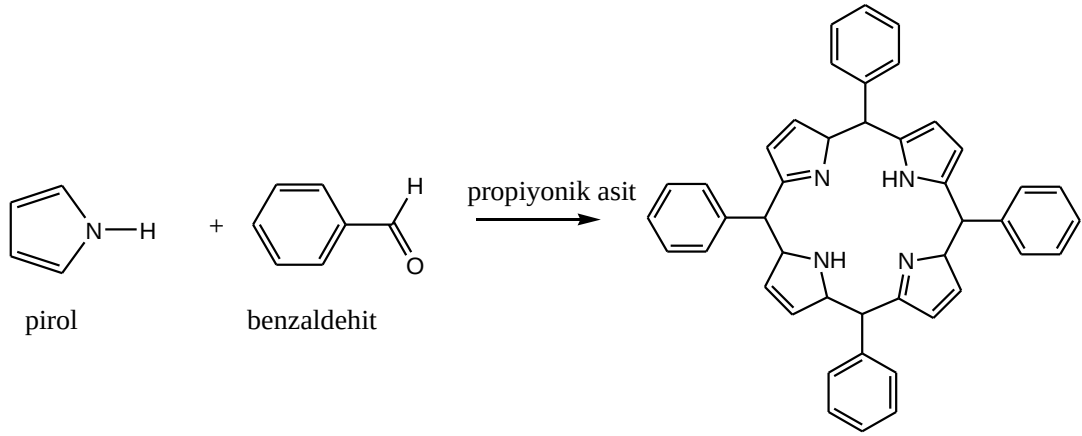
Şekil 1.5. Tienilik asitin hidroksilasyon reaksiyonu

Özetle diyebiliriz ki, ilaçların reaktif metabolitlerinin hazırlanması için biomimetik sistemler kullanılmıştır. Çeşitli ilaçların P450 ile oksidasyonundan oluşan bu reaktif elektrofilik metabolitler proteinler ya da nükleik asitler gibi hücre makromoleküllerine kovalent olarak bağlanırlar. Karaciğer mikrozomları gibi P450 içeren in vitro sistemlerde bu tür reaktif metabolitler ilaç oksidasyonu ile meydana getirilemez. Çünkü proteinlere ya da sistemde mevcut olan diğer nükleofillere geri dönüşümü olmayan yolla, çok hızlı şekilde bağlanırlar. Bu durum reaktif nükleofillerden korunabilen biomimetik sistemlerden farklıdır [19, 20].

1.5. Sentetik Porfirinlerin Sentez Yöntemleri ve Tarihçesi

1.5.1. Adler – Longo Metodu

Tetrafenilporfirin (TPP) sentezi 1936 yılında ilk defa Rothmund tarafından 150 °C sıcaklıkta ağzı kapalı bir tüpte ve azot gazı atmosferi basıncı altında benzaldehit ve pirol kullanılarak 24 saatte sentezlenmiştir (Şekil 1.6) [21]. Reaksiyon şartlarının oldukça sert olmasına rağmen elde edilen ürün verimi çok düşüktür. Ayrıca bu yöntem sınırlı sayıdaki aldehit ile gerçekleştirilebilmektedir. Bu metot uzun yıllar boyunca tek porfirin sentez yöntemi olarak kalmıştır. 1967 yılında Adler ve Longo tarafından yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Açık havada benzaldehit ve pirolün propiyonik asit içerisinde 30 dakika refluks edilmesi sonucu TPP sentezi gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.6) [22, 23].

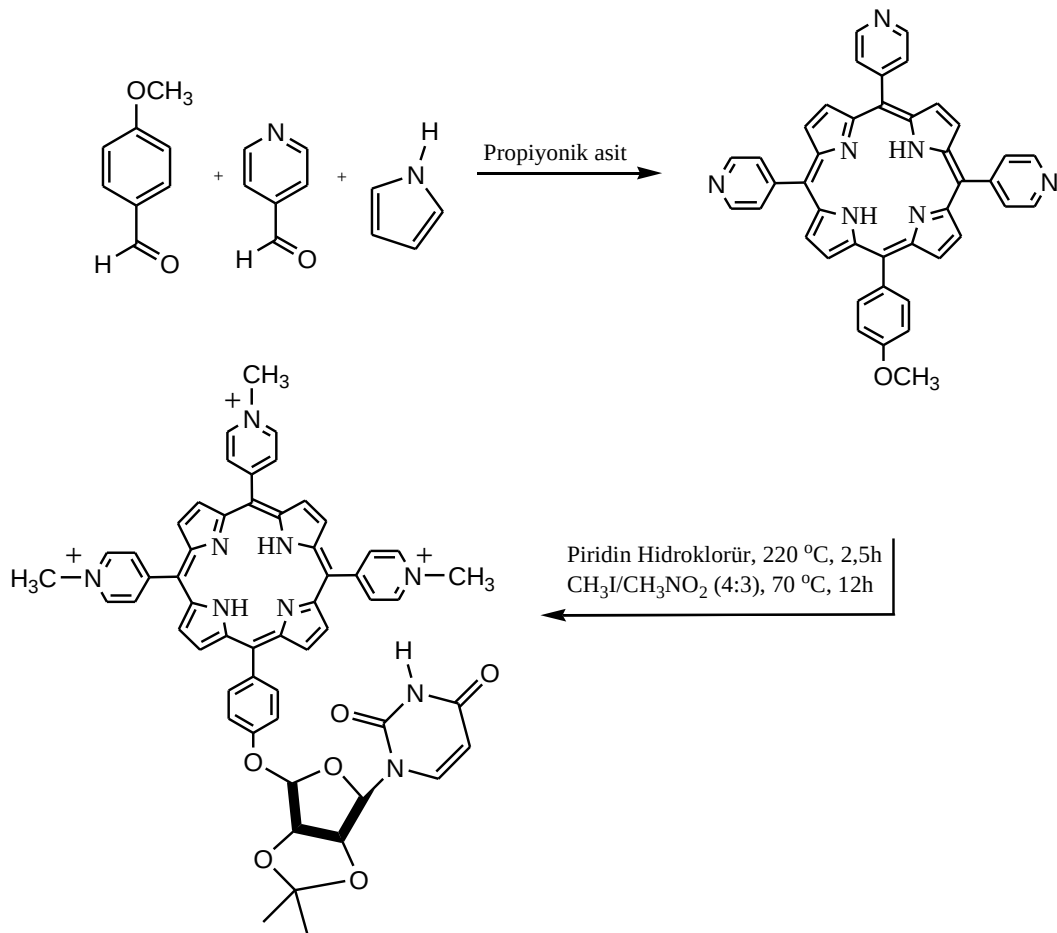


Şekil 1.6. Tetrafenilporfirin oluşum reaksiyonu

Bu şartlar kullanılarak, çeşitli sayıda sübstitüe benzaldehitler 5, 10, 15, 20-tetrafenilporfine % 20 verimle dönüştürülebilmektedir. Bu yöntem günümüzde hala kullanılmaktadır. Bu yöntemin örnekleri Chandrashekar [24] tarafından, dialdehit ve pirolün propiyonik asitteki reaksiyonu ile sentezlenen sepet şeklinde porfirinleri de içerir.

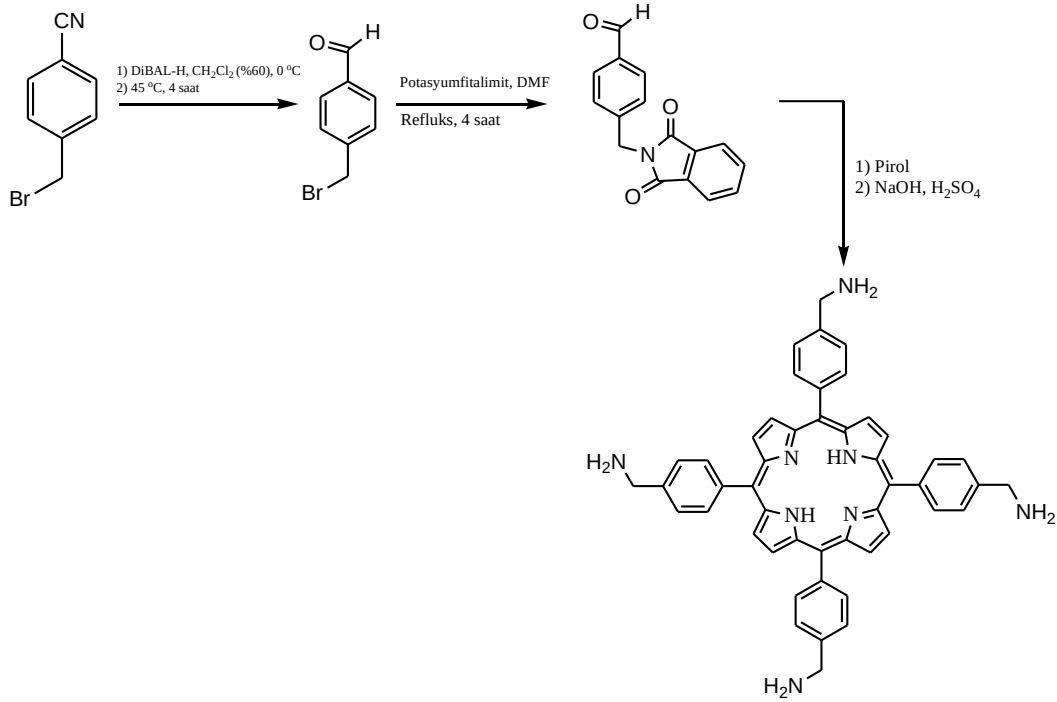
Aynı şartlar altında iki farklı aldehit kullanılarak farklı işlevli porfirinler de sentezlenebilir. Ancak bu yöntemin dezavantajı birçok farklı bileşik içeren ürün karışımının saflaştırılması işlemidir. Ayrıca ürün verimini maksimuma çıkarabilmek için reaktiflerin stokiyometrisi değiştirilebilir.

Adler – Longo metodu ile modifikasyona uygun simetrik olmayan tetrafenilporfirinler sıklıkla sentezlenir. Bunun en iyi örneği Czuchajowsk ve arkadaşları [25] tarafından suda çözünebilen porfirin nükleositleri sentezidir. Bu sentez Adler-Longo reaksiyon şartları altında, 4-metoksibenzaldehit ve 4-piridinkarboksilaldehit, pirol ile kondenzasyonu sonucu elde edilmiştir [26, 27]. Mezo pozisyonunda üç adet 4-metoksifenil grubu, kalan mezo pozisyonunda ise 4-piridil halkası içeren porfirinli ürün karışımı sentezlenmiştir. (Şekil 1.7) [28].



Şekil 1.7. Suda çözünebilen porfirin nükleositleri sentez reaksiyonu [28]

Lavalle ve arkadaşları DNA bağlanma çalışmalarında kullanmak amacıyla katyonik porfirinleri sentezlemek için Adler –Longo metodunu kullanmışlardır [29]. Bu metotta porfirin oluşturmak için korunan bir amino alhehit hazırlamış ve daha sonra tetraaminometilporfirini açığa çıkarmak amacıyla korunan grup uzaklaştırılmış (Şekil 1.8), ardından DNA bağlanması için uygun pH aralığında örgü protonlanmıştır.



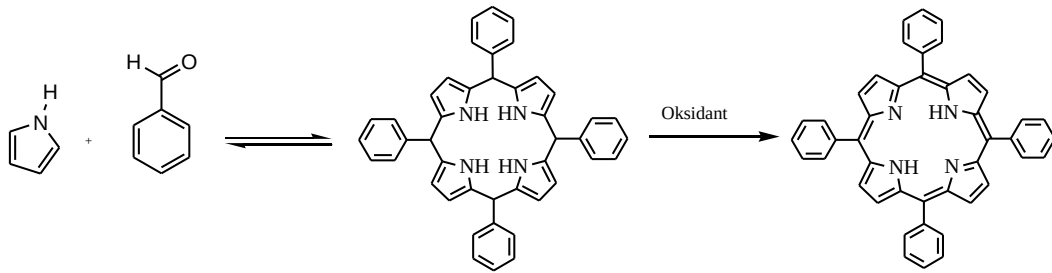
Şekil 1.8. Tetraaminometil porfirin sentezi

Özetle propiyonik asit metodunun birçok faydası olmasına rağmen, birkaç sakıncası da mevcuttur. İndirgenmiş porfirin oluşumu ürünü kirletir ve yüksek oranda katranlı yan ürün oluşur. Bir diğer problem ise aside karşı hassasiyet gösteren fonksiyonel grup içeren aldehitlerle yapılan reaksiyonların başarısızlığıdır.

1.5.2. Lindsey Metodu

Lindsey ve çalışma arkadaşları tarafından 1987 yılında yeni bir sentez yöntemi geliştirmiş ve bu yöntem ile Adler-Longo yöntemindeki sorunların büyük bir kısmı giderilmiştir [30]. Bu yöntem porfirin sentezinde ara ürün olarak porfirinojen oluşumu temeline dayanır. Bu ara ürünün varlığı ilk olarak Adler-Longo şartları altında β -oktametil-mezo-tetrafenilporfirinojeni izole eden Dolphin [31] tarafından gösterilmiştir. Yüksek verimde ve saflıkta porfirin sentezi bu metodun avantajıdır.

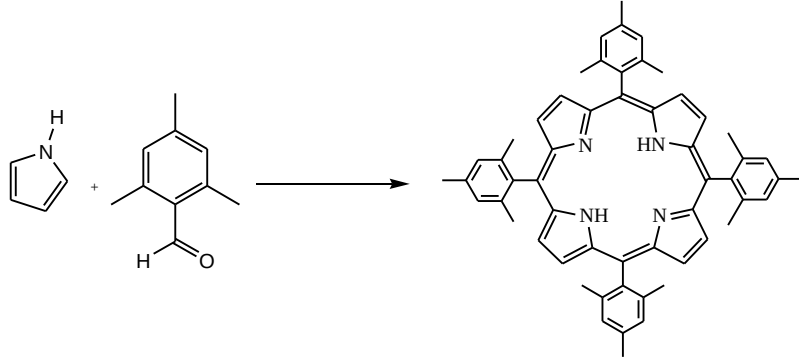
Bu yöntemde pirol ve benzaldehitin asit katalizörü altında tetrafenilporfirinojen ile denge kurması esasına dayanır. Denge kurulduktan sonra, geri dönüşümsüz yolla porfirinojeni porfirine dönüştüren bir oksidant ilave edilir (Şekil 1.9). Model olarak TPP, pirole eş molar konsantrasyonuna sahip benzaldehit, trietilortoasetat (su tutucu) ve boron triflorür kullanılarak oda sıcaklığında optimum sonuçlar verdiği bulundu. Reaksiyon inert şartlar altında, diklormetanda 1 saatte gerçekleştirildi. Lindsey ve arkadaşları katalizör olarak boron triflorür ya da trifloraasetikasit kullanarak %30-40 verimle porfirin sentezlediler.



Şekil 1.9. Porfinojenden porfirin oluşum reaksiyonu

Lindsey'in reaksiyon şartları sterik engelinden dolayı sentezlenmesi zor olan o-süstitüe tetrafenilporfirin oluşumunu gerçekleştirmek üzere modifiye edildi [32]. Sterik engelli porfirinler düzlemsel olmayan konformasyona sahip olduklarından faydalılardır [33]. Örnek olarak tetramesitilporfirini verecek olursak (%1-6 verimle önceden hazırlandı.) BF_3 varlığında kokatalizör olarak etanol ilave

edildiğinde tetramesitilporfirin % 30 verimle sentezlenmiştir (Şekil 1.10). Etanol ihtiyacı mesitaldehit-BF₃ kompleksini ayırabilme özelliğinden kaynaklanmaktadır [34].



Şekil 1.10. Tetramesitil porfirin oluşumu [27]

Tetraarilporfirin sentezi için diğer bir metot ise geçiş metal tuzları kullanılarak gerçekleşir. Liama ve arkadaşları [35] iyi verimle (VOCl₃ ile %68 verimle TPP sentezi) çeşitli porfirinleri sentezlemek için vanadyum (V), titanyum (IV) ve magnezyum tuzlarını kullanmışlardır. Oksidant olarak yüksek değerlikli metal tuzu kullanıldığında porfirinojenin porfirine radikal prosesle dönüştüğü rapor edilmiştir.

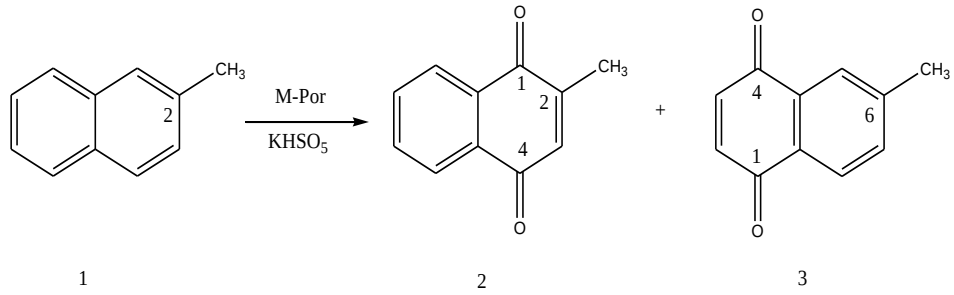
1.6. Sentetik Porfirinlerin Uygulama Alanları

Son yıllarda, porfirin türü makro halkalı bileşiklerin fotodinamik terapi (PDT), kanser tanımlamaları ve boron nötron yakalama terapisi (BNCT) tedavisinde kullanımı ile ilgili literatürde birçok çalışma bulunmaktadır [5]. Bunun yanında literatürde oksidasyon katalizörü olarak porfirinlerin kullanımına ilişkin birçok makale mevcuttur.

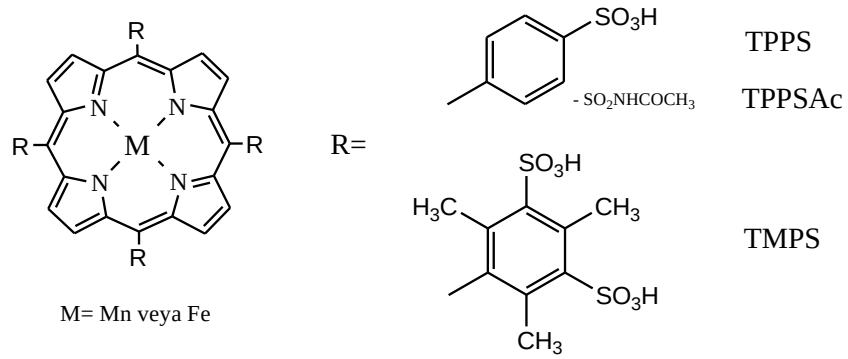
Metaloporfirin kompleksleri, H₂O₂, KHSO₅ gibi çeşitli oksijen atom donörleri varlığında monooksijenaz ve peroksidazları taklit ederek katalizör

görevi görmektedir. B. Meunier tarafından bu konuda bir derleme yapılmıştır [36].

Rita ve çalışma arkadaşları metalloporfirin katalizörü ile 2-metilnaftalinin, vitamin K₃ ve 6-metil-1,4-naftakinona potasyummonopersülfat oksidantı eşliğinde sulu çözeltide dönüşüm reaksiyonunu incelemiştir.



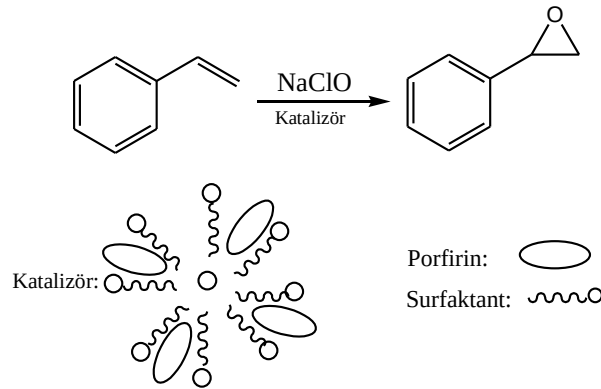
Şekil 1.11. 2-metilnaftalinin oksidasyon reaksiyonu



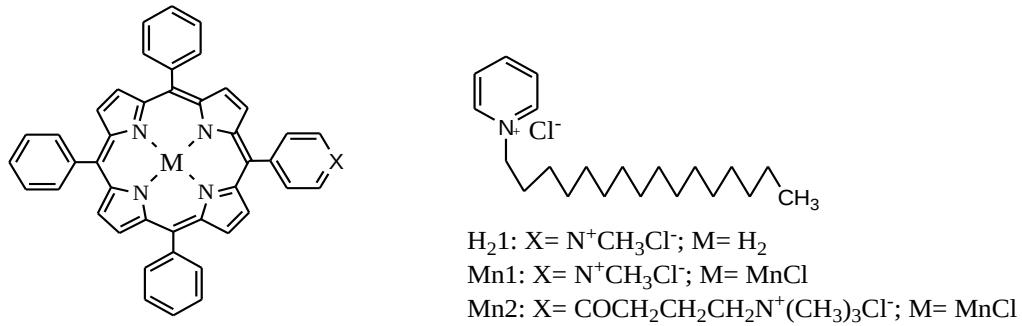
Şekil 1.12. 2-metilnaftalinin oksidasyonunda kullanılan porfirin bazlı katalizörlerin yapıları

Bu çalışmada ¹⁸O etiketlemesi yapılarak bu tip katalizleme reaksiyonları için tanımlanan «redoks tautomerizm» mekanizmasına göre, kinonlara dönüşüm reaksiyonu bir peroksit tipi oksidasyondan ziyade (elektron transfer), sitokrom P-450 tipi oksijenasyon reaksiyonu (oksijen atomu transfer) olduğu kanıtlanmıştır [37].

Literatürde metalloporfirin katalizörlerinin alken epoksidasyonu çalışmışlarında yüksek katalitik aktivite gösterdikleri verilmektedir [38]. Monti ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışma ise bunlardan sadece birisidir. Monti ve ark. misel fazı olarak setilpiridinyumklorür içeren 10,15,20-trifenilporfinato-manganez(III)diklorür kullanarak taklit sitokrom P450 sistemi meydana getirmiş ve stirenin epoksidasyonu reaksiyonunu incelemişlerdir (Şekil 1.13-Şekil 1.14). Sodyumhipoklorid varlığında oldukça iyi katalitik aktivite gösterdiği sonucunu ortaya koymuşlardır [39].



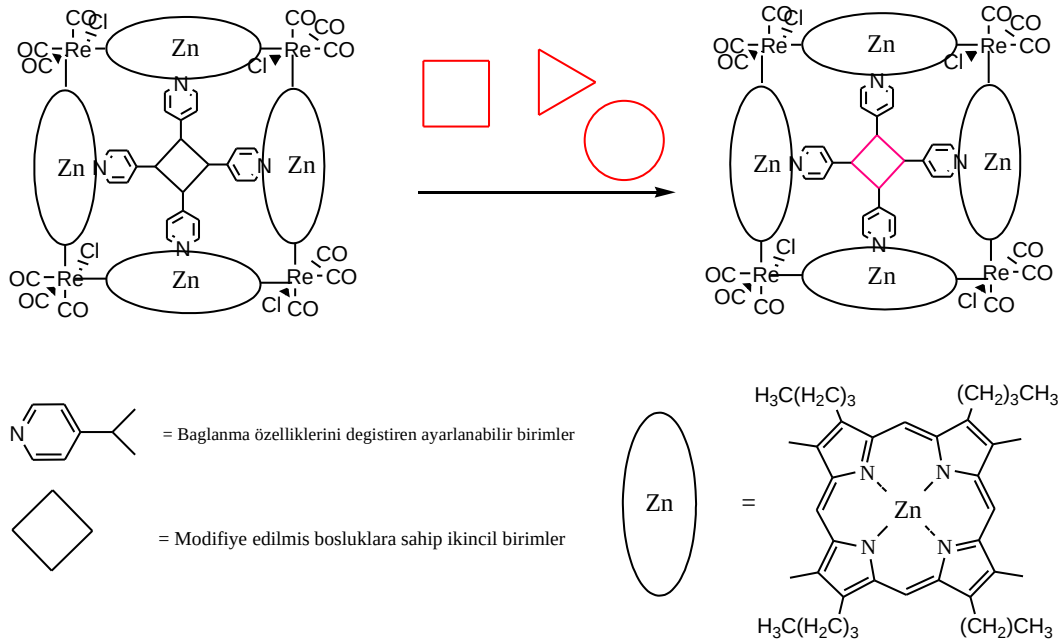
Şekil 1.13. Stirenin epoksidasyon reaksiyonu ve ideal porfirin- misel katalitik sistemi



Şekil 1.14. Kullanılan trifenilporfirin bazlı katalizörün ve setilpiridinyum klorürün (CPyCl) yapısı

Ayrıca ligninin enzimlerle yapılabilen parçalanmasında metalloporfirinler katalizör olarak kullanılabilmektedir [40].

Porfirin karelerinin uygun boşluğu ve ölçülebilir foto lüminesans özellikleri sayesinde kimyasal sensör olarak kullanılabilecekleri öne sürülmüştür (Şekil 1.15) [41]. Uygun boşluklar ve kimyasal sensör fikri Mines ve arkadaşları tarafından ince filmlere uygulanmıştır [42]. Karenin, polar çözücülerdeki az çözünürlüğü ve sudaki çözünmezlik avantajı kullanılmıştır. Elde edilen filmler amorf moleküler topaklar şeklindedir.



Şekil 1.15. Sensör olarak kullanılabilen porfirin karelerinin uygun boşluklarının gösterimi [41].

1.7. Kataliz

Çözünmeyen destekler üzerindeki metal katalitik kompleksler heterojen katalizörlerin gelişmesinde oldukça önemli bir role sahiptir [43]. Homojen kiral katalizörlerin heterojenize edilmesi için çeşitli yöntemler uygulanır [44]. İmmobilizasyon genellikle adsorpsiyon, kapsülüzasyon ya da tuzak yoluyla bir kovalent bağ oluşumuyla elde edilebilir. Önceden hazırlanmış bir polimere, metale bağlanan bir ligant ile fonksiyon kazandırılabilir. Ancak organik

reaksiyonları katalizleyebilmek için ihtiyaç duyulan şartlar altında eğer kararsız koordinasyon bağı varsa, katalizörün desorpsiyonu mümkündür.

Bir diğer sentetik yaklaşım metal kompleks ligantı içeren bir monomer hazırlanmasını müteakip istenen polimeri sentezlemeye yönelik monomerin polimerizasyonunu gerektirir ve bu durumda birçok avantaj elde edilir. Öncelikle polimerin her tarafındaki aktif uçların dağılımı mikroyapısal seviyededir. İkincisi çapraz bağlayıcının miktarı sistematik olarak aşamalandırılabilir. Sonuncusu da polimer matriksinin doğası polimerizasyon uçlarının sayısına bağlı olarak değiştirilebilir. Ancak, bu yaklaşımın da çeşitli sorunları mevcuttur. Metal kompleksi içeren monomerler, iyi polimerizasyon davranışını engelleyen radikal ya da asit-baz gibi başlatıcılarla istenmeyen reaksiyonlar verebilirler. Destek materyalleri reaksiyon boyunca termal, kimyasal ve mekanik olarak kararlı olmalıdır. İnorganik materyallerin organik materyallere göre temel avantajı gelişmiş mekanik özellikleridir. Bu özellik katalizörün birçok kez yeniden kullanılmasını sağlayabildiğinden inorganik materyaller daha caziptir. Ancak heterojenizasyon kovalent olmayan etkileşimlerle meydana gelmişse, istenmeyen girişimlerden kaçınmak her zaman kolay değildir. Son yıllarda bu konuyla ilgili yapılmış çok sayıda makale mevcuttur [45, 46].

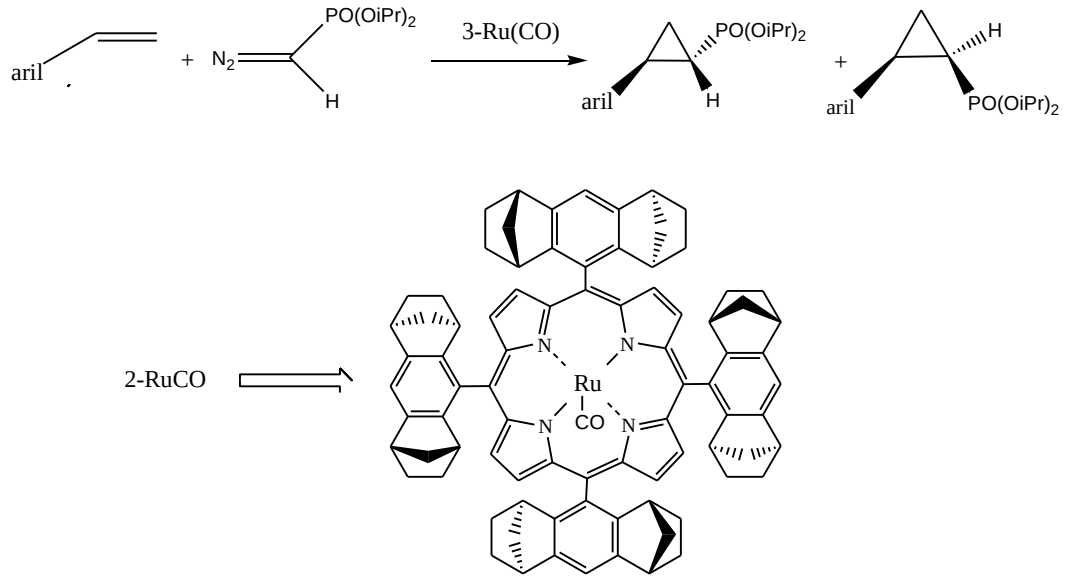
Geçmiş yüzyıllarda siklopropanasyon ve oksidasyon reaksiyonlarının asitmetrik katalizinde kiral metalloporfirinler başarılı şekilde kullanılmıştır. Ancak bu katalizörlerin temel problemi; birçok adımda hazırlanabilen rasemik ara ürünleri içeren kiral makro yapıların sentezidir. Reaksiyon karışımından onların ayrımı ve geri dönüşümü, yararlı sistemler olarak kullanılabilmesi için geliştirilmeye ihtiyaç duyulmaktadır.

1.7.1. Desteklere Bağlanmış Metallo Porfirinler

Oksidasyon reaksiyonlarında homojen katalizör olarak porfirinlerin kullanımı sırasında çeşitli sorunlar ortaya çıkabilir. Bu sorunlardan ilki homojen katalizörün geri kazanılması ve tekrardan kullanımı, ikincisi ise reaksiyon sırasında kararsız davranıp parçalanmasıdır. Literatürde bu sorunların çözümü için heterojen katalizörler hazırlanmıştır. Metalloporfirinler silika, reçineler, killeri ve polimerler gibi çeşitli destek malzemelerine fiziksel ya da kimyasal olarak bağlanmış ve katalizör olarak kullanılmıştır [47].

1.7.2. Siklopropanasyon

Son yıllarda geçiş metal porfirin kimyasının gelişimi metal katalizörlü siklopropanasyon reaksiyonlarındaki ilgiyi de artırmıştır. Bu konuda iki adet çalışma bulunmaktadır [48, 49]. Rutenyum (II) porfirin komplekslerinin katalizlediği reaksiyonlara gösterilen ilgi eşzamanlı yeni kiral rutenyum porfirinlerin gelişimi ile ilişkilendirilmektedir. Bazı durumlarda asimetric siklopropanasyon oldukça başarılıdır. Stiren ve türevlerinin diizopropil di azometilfosfonat ile moleküler arası siklopropanasyonu buna örnek olarak verilebilir (Şekil 1.16). Bu reaksiyonda siklopropil ester oluşumu %92'nin üzerindedir ve katalizör döngü sayısı 2×10^2 'dir [50].



Şekil 1.16. Kiral rutenyum katalizörü ile katalizlenen siklopropanasyon reaksiyonu

Alkoksikarbonil grupları taşıyan yeni demir porfirin karben kompleksleri karakterize edilmiştir. Asimetrik heterojen siklopropanasyon reaksiyonları için yeni katalizörlerin gelişimi son zamanlarda oldukça ilgi gören konular arasındadır. Rapor edilen kirale katalizörler arasında en yaygın kullanılanı bis-(okzalin)-Cu kompleksidir [45]. Destekli metalloporfirinler heterojen katalizör olarak kullanılmaktadır.

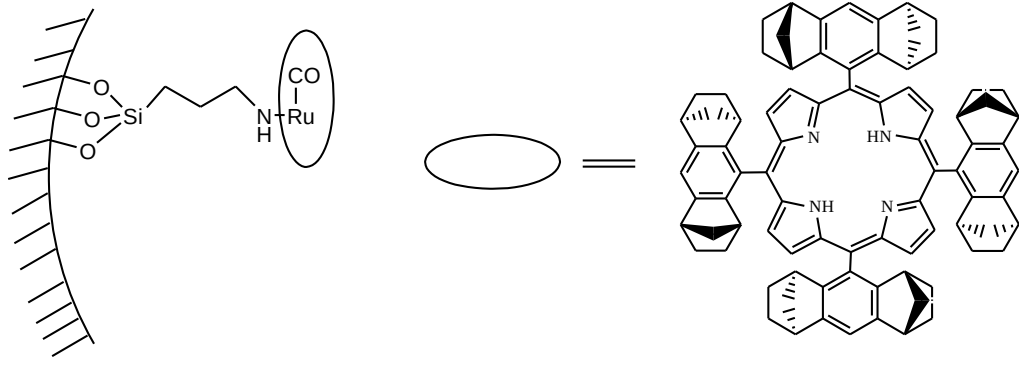
Macor ve Spiro'nun ilk yayınlarından itibaren, elektrotların üzerine metalloporfirinlerin immobilizasyonu elektropolimerizasyon tekniği ile yürütülmektedir [51]. Elde edilen elektropolimerize filmler heterojen siklopropanasyon reaksiyonlarında heterojen katalizör olarak kullanılabilir [52].

1.7.3. Oksidasyon

Sitokrom P450 gibi enzimlerdeki heme proteinleri taklit etme isteği model olarak sentetik porfirinleri içeren araştırmaların gelişmesine yol açmıştır [53]. Bu enzimler doymuş karbon-hidrojen bağlarını hidroksile edebilen, çift bağları epokside edebilen, hetero atomları okside edebilen, aromatiklerin oksidasyonu ve dealkilasyonunu sağlayan potansiyel oksidantlardır. Bu alandaki çalışmalar her geçen gün daha cazip hale gelmektedir.

Groves ve Myers'in stirenin asimetric oksidasyonu çalışmasından sonra, alkenlerin demir, rutenyum ve mangan kiral porfirinler tarafından asimetric katalizi üzerinde çarpıcı gelişmeler gerçekleşmiştir [54]. Bütün bu çalışmalar metal-okso ve metal-perokso türlerinin koordinasyon kimyası bilimi ile zenginleştirilmiştir.

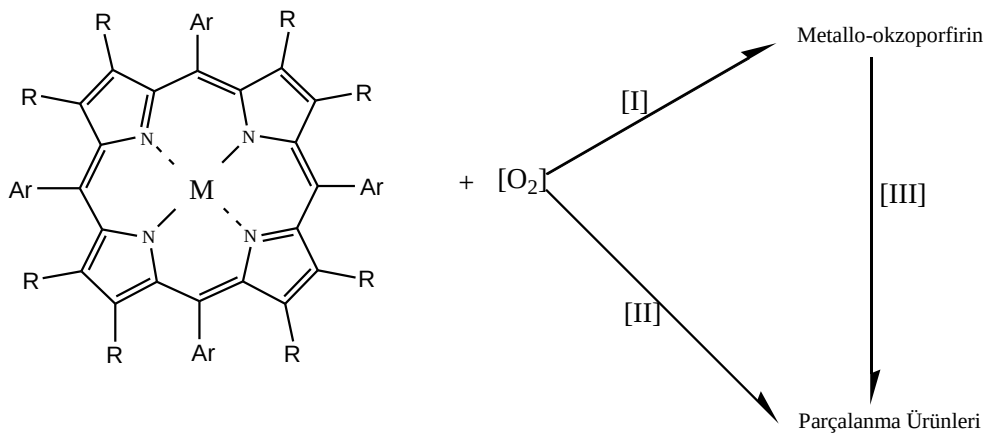
Che ve arkadaşları kiral diklororutenyum (IV) porfirin kompleksini sol-jel matrisinde heterojenize etmişlerdir [55]. Kataliz için immobilizasyon diğer katı destek materyalleri ile kıyaslandığında, inorganik sol-jel desteklerin termal olarak daha kararlılardır ve yüzlerce $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ yüzey alanına sahiplerdir [56]. Bu sol-jel katalizörü sulu etanol karışımında, kiral metalloporfirin varlığında tetraetil ortosilikatın kondenzasyon ve hidrolizi ile hazırlanmıştır. Bu heterojen katalizör 2,6-dikloropiridin-N-oksit (Cl_2PyNO) kullanarak gerçekleştirilen stirenin asimetric epoksidasyonuna karşı oldukça aktiftir. Bu sistem ilk katalizleme için oldukça aktiftir (10800 döngü), ancak dördüncü katalizlemeden itibaren katalizör aktivitesini kaybetmektedir [55].



Şekil 1.17. Kapsüle edilmiş kiral rutenyum porfirin

1.7.4. Metallo Arilporfirinlerin Yapı Kararlılıkları

Metallo tetrafenilporfirinlerin yapı kararlılıkları ve oksidasyon katalizörü olarak kullanılmalarına ilişkin literatürde birçok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalarda mangan, demir, nikel gibi metaller içeren metallo tetrafenilporfirinler sentezlenmiş ve bu porfirinlerin katalizör olarak kullanımı araştırılmıştır. Metallo tetraarilporfirinlerin çeşitli oksidantlarla verebildiği parçalanma reaksiyonları şekil 1.18’de şematik olarak verilmiştir [57].



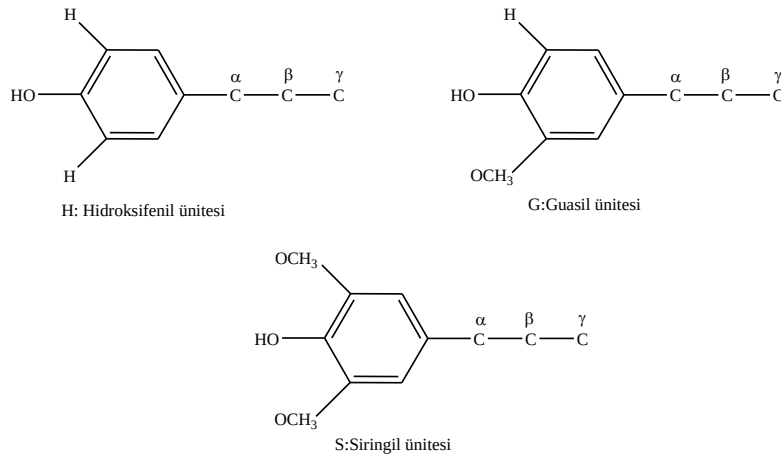
Şekil 1.18. Metallo porfirinlerin parçalanma yolları [57]

1.8. Ligninin Yapısı

Ligninin tarihçesi yüz yıllık bir zaman dilimine dayanır. Birçok bilimadamı odunun yapısında bulunan lignini minimum düzeye indirmek için yoğun çaba sarfetmişlerdir. Lignin istenmeyen yan ürün veya girişimler olarak düşünülebilir.

Lignin hücre duvarlarına sağlamlık vermekte; etkiye, sıkışmaya ve büzülmeye karşı çok iyi direnç sağlayan karma bir yapı oluşturup odun hücreleri arasında bir yüzey görevi görmektedir. Selülozdan sonra yeryüzünde bitkilerde en fazla bulunan doğal amorf polimer olup vanilin gibi aromatik gruplar taşıyan karmaşık bir yapıdır. Kimyasal yapısı bitkinin türüne ve morfolojik özelliklerine bağlı olarak değişir. Bitkilerdeki lignin miktarı da çeşitlilik gösterir. Eğer odunlaşmış materyalin lignin miktarı, karbohidrat bileşeninin çözünürlüğü ve hidrolizine bağımlı bir Klason lignin analiz yöntemine göre belirleniyorsa, bitkideki lignin miktarı % 12 ile % 39 arasında değişkenlik göstermektedir. Bu metot iki basamaktan oluşmaktadır. Odun % 72'lik H_2SO_4 (kullanmadan önce 10-15 °C'ye soğutulur) ile 20 °C'de bir süre muamele edilir. Daha sonra asit % 3'e seyreltilir ve hidrolizi tamamlamak üzere kaynatılır. Lignin çözünmeyen bir asidik materyal olarak elde edilir [58].

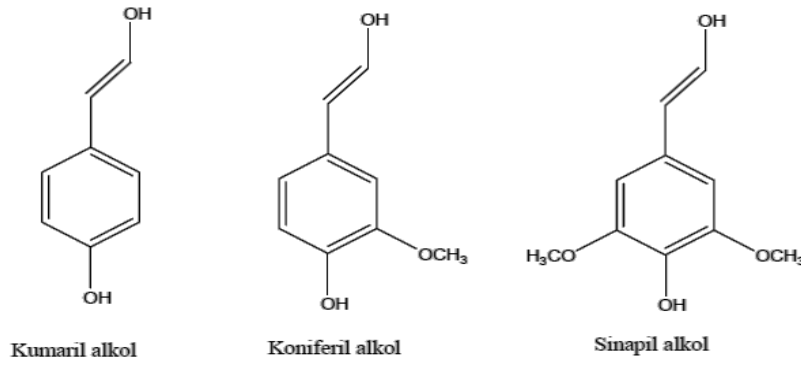
Ligninin kimyasal yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Lignin amorf yapıya sahip bir polifenolik madde olarak düşünülebilir.



Şekil 1.19. Lignindeki fenilpropan üniteleri (α , β ve γ C konumlarına aromatik gruplar bağlanabilir) [58]

Lignin bir karbonhidrat olmamasına karşın doğada daha çok selüloz ve hemiselüloz ile bir arada bulunduğundan karbonhidratlar içinde incelenir. Ligninin sabit bir bileşimi yoktur ve çeşitli yapı taşlarından oluşmaktadır. Temel yapı taşı fenilpropan bileşikleridir [58]. Şekil 1.19 bitkinin biyo-kaynak için olası kullanım planını gösterir. Lignin biyoetanol üretimi için kağıt endüstrisinin kalıntısı olarak elde edilir. Hatta tahta tozu doğrudan lignin bazlı poliüretan kompozitler için dolgu malzemesi olarak kullanılabilir. Endüstriyel lignin kullanımının maliyet tasarrufu için gerekli olduğunu belirtmek gerekir [59].

Ligninin genel yapısı koniferil, sinapil ve kumaril alkollerin (Şekil 1.20) dehidrojenatif polimerleşmesi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

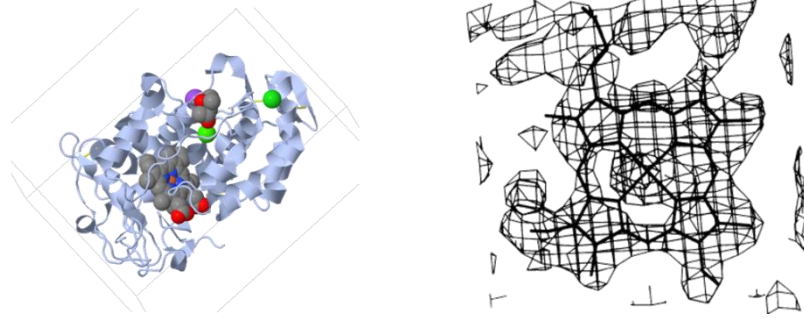


Şekil 1.20. Kumaril, koniferil ve sinapil alkol yapıları

1.9. Metallo Porfirin Katalizörlüğünde Ligninin Parçalanması

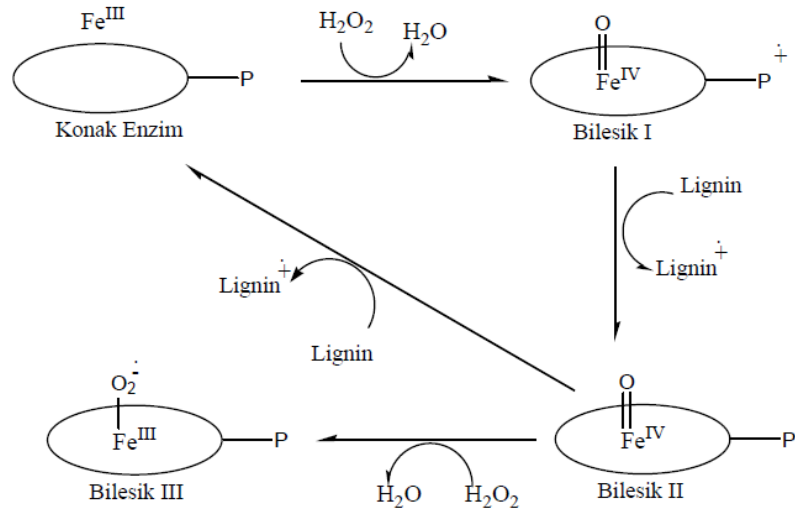
Lignin biyobozunmaya karşı dirençli, son derece karmaşık bir üç boyutlu biyopolimerdir. Kağıt endüstrisinde ağartma işlemlerinde kullanılan alternatif çözümlerin ışığında yumuşak ve çevre dostu olan enzimlerin kullanım olasılığı umut vaatetmektedir. Literatürde bu konuyla ilgili çalışmalar bulunmaktadır. Lignin model bileşiklerinin enzimatik yollarla oksidasyon süreçlerinde *Phanerochaete chrysosporium* beyaz fungi kültüründen izole edilmiş olan lignin peroksidaz (LİP) (Şekil 1.21) ve Mn-peroksidaz enzim grupları şimdiye kadarki en iyi lignin bozundurucusu olarak kabul edilmektedir. Bu iki ana enzim grubu

heme-protein olup reaksiyon bir elektron transfer mekanizması ile gerçekleşmektedir [60].



Şekil 1.21. Lignin peroksidazın molekül yapıları [60]

Katalitik döngü oldukça reaktif okzo-demir(IV) protoporfirin IX π -kasyon radikali oluşturmak üzere Fe(III)protoporfirin IX'un oksidasyonu bir elektron çifti üzerinde gerçekleşir. Daha sonra substratın farklı iki elektronu tarafından başlangıç durumuna indirgenir (Şekil 1.22). Metallo-okzo türlerini yüksek verimle oksitleyebilen metallo porfirinler gibi biomimetik katalizörler lignin peroksidaz modelleri olarak kullanılmaktadır. Lignin parçalanması için potansiyellerinin araştırılması çeşitli çalışmaların konusu olmuştur. Ancak, doğal porfirinler katalitik oksidasyon şartları altında kendi kendine yıkılımı ve aktif olmayan μ -okzo komplekslerinin oluşumu sebebiyle oldukça kararsızlardır. Ayrıca sudaki çözünürlüğü yoksanabilir. Hem çözünürlüğünü hem de oksidantlara karşı direncini artırmak için porfirin halkalarına sülfanatofenil grupları ilave edilir.

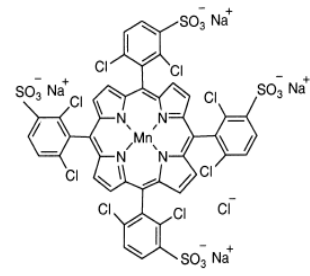


Şekil 1.22. Lignin peroksidaz enziminin katalitik döngüsü [60]

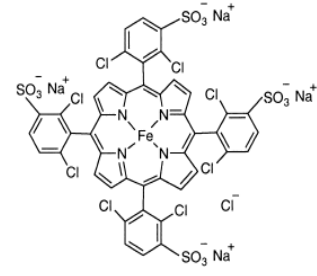
Konak enzim de bulunan porfirin halkasındaki Fe öncelikle H₂O₂ ile oksitlenir ve böylece enzimin oksidasyon bölgesinde 2e⁻ oluşur (Bileşik I oluşumu). Porphin kofaktörün H₂O₂ tarafından oksidasyonu sırasında Fe³⁺ ve porfirin halkasından 1e⁻ ayrılır ve Fe⁴⁺ ile porfirin katyon radikal oluşur. Bileşik I uygun indirgen substrat varlığında Fe⁴⁺ ara ürünü (Bileşik II) aracılığıyla iki basamakta tekrar konak enzime indirgenir (Şekil 1.22). İlk iki reaksiyon hızlıyken bileşik II'nin reaksiyonu 10 kat daha yavaştır [61].

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

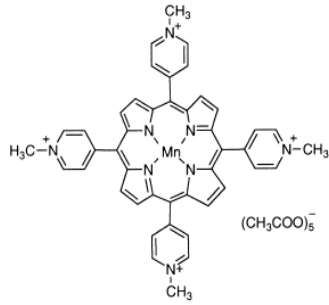
Crestini ve arkadaşları difenilmetan lignin model bileşiklerinin (1 ve 5) katyonik ve anyonik suda çözünür porfirinler varlığında, oksidant olarak hidrojen peroksit kullanılarak oksidasyon yolu rapor edildi. Anyonik mangan ve demir meso-tetra(2,6-dikloro-3-sülfanatofenil)porfirin klorür (sırasıyla TDCSPPMnCl ve TDCSPFeCl) ve meso-tetra-4-sülfanatofenil porfirin klorür (TSPPMnCl)'in model bileşikler üzerindeki katalitik oksidasyon etkisi kıyaslanmıştır (Şekil 1.23).



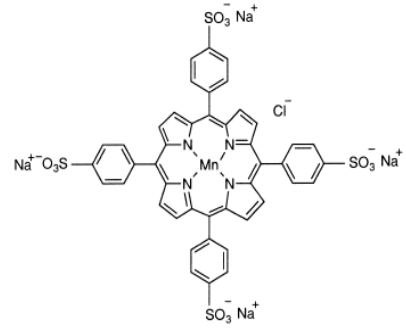
mangan meso-tetra(2,6-dikloro-3-sülfanatofenil)
porfirin klorid TDCSPPMnCl



demir meso-tetra(2,6-dikloro-3-sülfanatofenil)
porfirin klorid TDCSPPFeCl



mangan meso-tetra(N-metilpiridino)
porfirin pentaasetat TPyMeMn(CH₃COO)₅

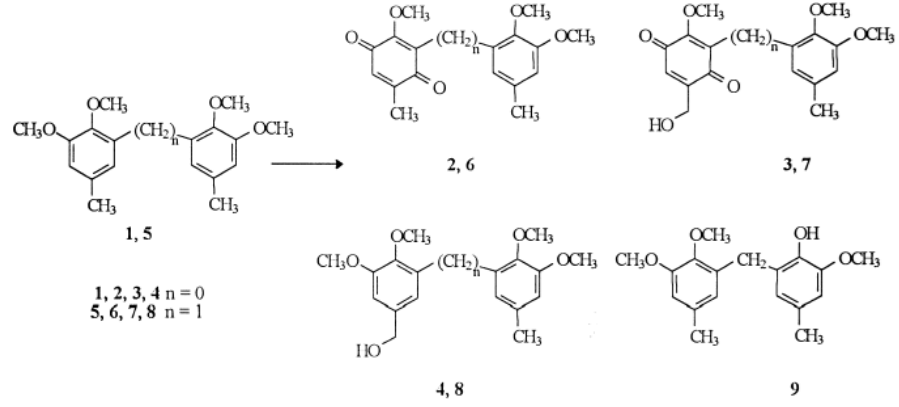


mangan meso-tetra-4-sülfanatofenil porfirin
klorid TSPPMnCl

Şekil 1.23. Lignin model bileşiklerinin oksidasyonunda katalizör olarak kullanılan porfirinlerin yapıları

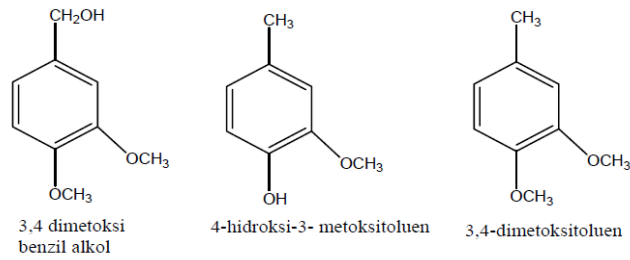
Lignin model bileşiği üzerinde katyonik mangan meso-tetra(N-metilpiridino)-porfirin pentaasetatın (TPyMePMn(CH₃COO)₅) katalitik aktivitesi ph 3 ve 6 olmak üzere iki farklı pH değerinde belirlendi.

TDCSPPMnCl ve TDCSPPFeCl arasında karşılaştırma yapıldığında mangan porfirinin demir porfirinden iyi katalitik etki gösterdiği sonucuna varılmıştır. Bu sonuç oksidatif şartlar altında daha kararlı olmasından kaynaklı olabilir [60].



Şekil 1.24. Lignin model bileşikleri 1 ve 5'in oksidasyonundan elde edilen ürünler

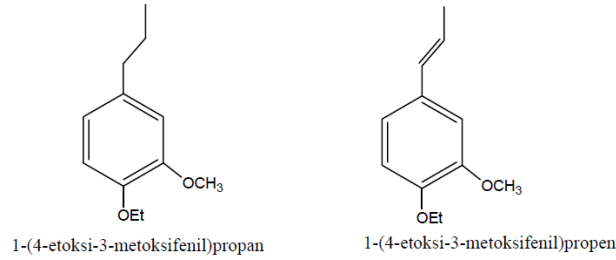
Lignin model bileşikleri olan 3,4-dimetoksibenzil alkol, 4-hidroksi-3-metoksitoluen ve 3,4-dimetoksitoluenin (Şekil 1.25) suda çözünebilen metallo porfirin ve metallo ftalosiyanin katalizörleri kullanılarak oksidasyon reaksiyonları Zhu ve Ford [62] tarafından yapılan bir çalışmada araştırılmıştır. O₂ ve H₂O₂ oksidant kaynağı olarak kullanılmıştır. Oksidasyon reaksiyonları iki tür latekse bağlanmış metallo porfirinler ve metallo ftalosiyaninler ile farklı oksidant ve pH, katalizör derişimi, sıcaklık gibi farklı reaksiyon koşullarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.25. Lignin model bileşikleri

Lignin model bileşiklerin biyotaklit yapılar olan sentetik metallo porfirinler katalizörlüğünde oksidasyon reaksiyonlarına diğer bir örnekte Cui ve Dolphin'in [63] çalışmasıdır. Bu çalışmada mesotetrakis(2,6-dikloro-3-sülfonatofenil)porfinatodemir katalizörlüğünde lignin model bileşikler olan 1-(4-

etoksi-3-metoksifenil)propan ve 1-(4-etoksi-3- metoksifenil)propenin (Şekil 1.26) tert-butilhidroperoksit (t-BuOOH) oksidantı ile oksidasyonları incelenmiştir. Bu çalışmada oksidasyon reaksiyonları sonucu oluşan ürünler ve bu ürünlerin oluşma mekanizmaları hakkında bilgi verilmiştir.



Şekil 1.26. 1-(4-Etoksi-3-metoksifenil)propan ve 1-(4-Etoksi-3-metoksifenil)propen [63]

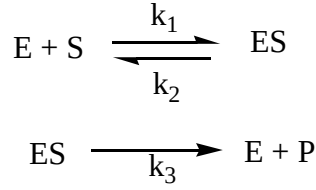
1.10. Enzim Kinetiği

Enzimler molekül ağırlıkları 10^4 - 10^6 arasında değişen makromoleküllerdir. Biyolojik açıdan önemli olan pek çok tepkimede etkin katalizör işlemi yaparlar. Etkinlikleri ise sentetik katalizörlere nazaran çok daha fazladır. Her enzim belirli bir tepkimeyi katalizleyebilme özgülüğüne sahiptir. Enzimlerin bazı organik veya inorganik maddelere bağlanması (immobilize edilmesi) sonucunda doğal enzimlere göre kararlılıkları daha da artmaktadır. İmmobilize veya tutuklanmış enzim olarak tanımlanan bu özel enzimler; besin, ilaç ve kimya sanayinde sıklıkla kullanılmaktadır [64].

Günümüzde enzimlerin büyük bir kısmının, biyolojik ve katalitik aktiviteleri kaybolmadan hücrelerden ayrılabilmesi imkanı, enzimlerin laboratuvar veya endüstri şartlarında kullanılabilme fırsatını vermiştir [65].

Enzim molekülleri üzerinde sadece bazı bölgelerinin katalitik etkinlik gösterdiği varsayılır.

Enzimin $S \rightarrow P$ şeklindeki bir monomoleküler tepkimeyi katalizlediği varsayılarak, tepkime için; Eşitlik 3.



eşitlikleri yazılabilir.

Burada basit olarak unimoleküler reaksiyonlar incelenecektir. Yukarıda yazılan reaksiyon hızı için;

$$V = k_3[ES] \quad 3.1.$$

eşitliği yazılır. Kararlı hal şartlarında $[ES]$ için aşağıdaki bağıntı yazılır.

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] = 0 \quad 3.2.$$

Başlangıçta alınan enzim konsantrasyonu $[E]_0$, herhangi bir t anındaki serbest enzim $[E]$ ile o andaki enzim-substrat kompleksinin konsantrasyonları toplamına eşit olacağından, aşağıdaki bağıntılar yazılabilir.

$$[E] + [ES] = [E]_0 \quad 3.3.$$

$$[E] = [E]_0 - [ES] \quad 3.4.$$

3.4. eşitliğindeki $[E]$ değeri, bağıntı 3.2.'de yerine konulursa,

$$k_1([E]_0 - [ES])[S] - k_2[ES] - k_3[ES] = 0 \quad 3.5.$$

eşitliği elde edilir. Son eşitlikte gerekli düzenleme yapılarak,

$$[ES] = \frac{k_1 [E]_0 [S]}{k_2 + k_3 + k_1 [S]} \quad 3.6.$$

eşitliği yazılabilir. (3.1) ve (3.6) eşitlikleri birleştirilerek, enzimatik reaksiyonun hızı için aşağıdaki bağıntılar yazılır.

$$V = k_3 \frac{k_1 [E]_0 [S]}{k_2 + k_3 + k_1 [S]} \quad 3.7.$$

$$V = \frac{k_3 + [E]_0[S]}{\frac{k_2 + k_3 + [S]}{k_1}} \quad 3.8.$$

$$K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad 3.9.$$

buradaki K_m Michealis-Menten sabiti olarak adlandırılır. (3.8) ve (3.9) eşitlikleri birleştirilirse,

$$V = \frac{k_3 [E]_0[S]}{K_m + [S]} \quad 3.10.$$

eşitliği elde edilir.

$V_{\text{mak}}/2$ olduğu zaman substrat konsantrasyonunu gösteren K_m ;

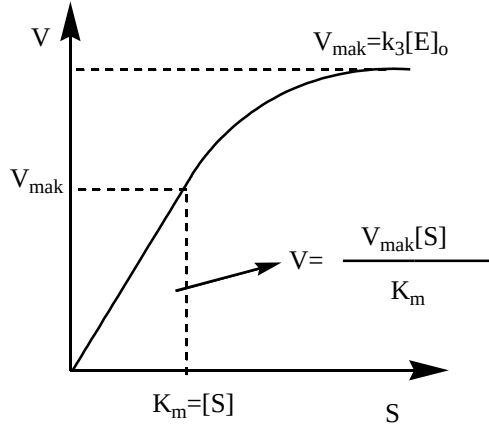
K_m enzimin bir karakteristiğidir (Bir katının erime noktası gibi). Ancak birden fazla enzim aynı K_m 'ye sahip olabilir.

K_m bize substrat için enzim afinitesi hakkında fikir verir. Bir enzim düşük K_m 'ye sahip ise substrat için yüksek afiniteye sahiptir. Çünkü düşük substrat konsantrasyonunda maksimum hıza ulaşılmış yani doymuştur.

Metabolizmada düşük K_m 'ye sahip (yüksek afinite) enzimler büyük önem taşır. Düşük K_m değerleri ($1/1.000.000$) 10^{-6} M olarak verilir. Hatta daha da küçük 10^{-7} , 10^{-8} M olabilir. Düşük afiniteye sahip enzimler ise metabolizma için az önemlidir. Bu K_m değerleri 10^{-2} veya 10^{-1} M olarak verilir.

Enzim üzerine bir inhibitör etki ediyorsa K_m etki tarzı hakkında bilgi verir. K_m ; Michaelis-Menten hız sabitidir. K_m 'nin anlamı enzimin aktif yerinin yarısının dolu olduğu substrat konsantrasyonunun ifadesidir.

Michealis-Menten eşitliğine göre $V - [S]$ grafiği çizilirse, aşağıdaki eğri elde edilir.



Şekil 1.27. Enzimatik reaksiyon hızının substrat konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 1.27’da görüldüğü gibi enzimatik reaksiyon hızı substrat konsantrasyonu ile değişmektedir. Michealis-Menten eşitliği substrat konsantrasyonuna bağlı olarak şu şekilde değerlendirilir.

Yüksek substrat konsantrasyonunda; $[S] \gg K_m$ olacağından 3.10 bağıntısında paydadaki $[S]$ terimi yanında K_m yok sayılarak maksimum hız veya limit hız eşitliği elde edilir.

$$V_{\text{mak}} = k_3[E]_0 \quad 3.11.$$

$$V_{\text{mak}} = k \quad 3.12.$$

limit hızının geçerli olduğu konsatrasyon bölgelerinde reaksiyon substrata göre sıfırıncı mertebeden ilerler.

Düşük substrat konsantrasyonunda; $[S] \ll K_m$ olacağından Michealis-Menten eşitliğinde paydadaki $[S]$, K_m yanında yok sayılarak enzimatik reaksiyon hızı,

$$V = \frac{k_3 [E]_0 [S]}{K_m} \quad 3.13.$$

şeklinde yazılır. Maksimum hız kullanılarak son bağıntı aşağıdaki şekilde yazılır.

$$V = \frac{V_{\text{mak}} [S]}{K_m} \quad 3.14.$$

Son bağıntıdan anlaşılacağı gibi, substrat konsantrasyonun düşük olduğu durumlarda enzimatik reaksiyon substrata göre birinci mertebededir.

Substrat konsantrasyonunun Michealis-Menten sabitine eşit olması halinde; $[S] = K_m$ özel durumu, Michealis-Menten eşitliğinde uygulanırsa, reaksiyon hızının maksimum hızın yarısına eşit olduğu görülür.

$$V = \frac{k_3 [E]_0 [S]}{2[S]} \quad 3.15.$$

$$V = \frac{V_{\text{mak}}}{2}$$

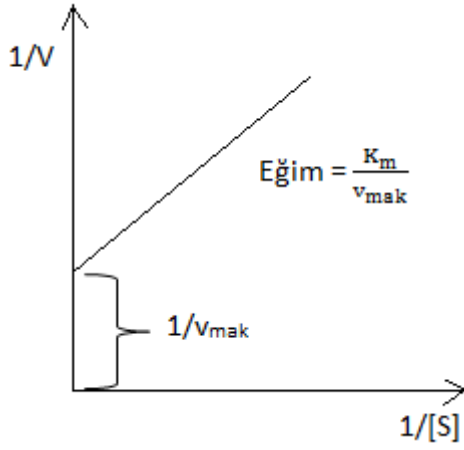
3.16.

K_m ve V_{mak} değerlerinin veya substrat konsantrasyonlarının tayin edilmesinde Şekil 1.27 kullanılabilir. Ancak daha sağlıklı değerler elde etmek için Michealis-Menten eşitliği ters çevrilerek yeni bağıntılar yazılabilir.

$$\frac{1}{V} = \frac{[S] + K_m}{k_3 [E]_0 [S]} \quad 3.17.$$

(3.17) bağıntısına göre $1/V$ ile $1/[S]$ arasında çizilen grafik bir doğru verir. Çizilen bu grafiğe göre Lineweaver-Burke grafiği elde edilir (Şekil 1.28). Doğrunun eğimi K_m/V_{mak} , kayma ise $1/V_{\text{mak}}$ değerine eşittir. Buradan K_m ve V_{mak} değerleri hesaplanır.

Deneylerle tespit edilen K_m değerleri, enzimlerin ayırt edilmesinde kullanılır. Ayrıca herhangi bir enzimatik reaksiyonun K_m değeri biliniyorsa, maksimum hıza ulaşmak için gerekli olan enzim konsantrasyonunun hesaplanması da mümkündür.



Şekil 1.28. Lineweaver-Burke grafiği

1.11. Polimer Sentezi

Polimerler çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı yapılardır.

Polimerik zinciri oluşturabilmek için gerekli kovalent bağlar monomer yapısına bağlı olarak ya katılma polimerizasyonu ile ya da basamaklı polimerizasyon ile oluşturulabilir. Bu sentez yöntemleri kullanılarak polimerler dört şekilde üretilir. Bunlar;

- Kütle (yığın veya blok) polimerizasyonu
- Çözelti polimerizasyonu
- Süspansiyon polimerizasyonu
- Emülsiyon polimerizasyonu

1.11.1. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu Yöntemi

Kütle polimerizasyonunda çözücüler ve süspansiyon yapan sıvılar yerine sadece monomer bulunur. Polimerizasyon başlatıcısı monomerde znr. Sadece monomer polimerizasyonuna dayandığı için bu yöntemin en önemli özelliği oldukça saf polimerler elde edilebilmesidir. Polimerizasyondan sonra oluşan ürünü ayırma ve saflaştırma yöntemlerine gerek duyulmadan doğrudan satışa sunulabilir.

Kütle polimerizasyonunda polimer konsantrasyonu ve molekül ağırlığı arttıkça ortamın viskozitesi artar. Bu yüzden karıştırma verimi ve ısı transfer hızı azalmaktadır. Böylece yüksek molekül kütleli polimerler oluşturulamamakta, viskozitesi düşük polimerler kolaylıkla karıştırılmaktadır. Özellikle kondenzasyon polimerizasyonuna uygundur. [66].

1.11.2. Çözelti Polimerizasyonu Yöntemi

Çözelti polimerizasyonu endüstriyel polimerizasyon metodudur. Bu yöntemde monomer reaktif olmayan ve içinde katalizör bulunduran çözücü içinde çözünmüştür. Reaksiyon sonunda oluşan polimer seçilen çözücüde çözülebilir özelliktedir. Reaksiyonda oluşan ısı çözücü tarafından emilir ve böylece reaksiyon hızı azalır. Bu duruma ek olarak reaksiyon karışımının viskozitesi azalır, yüksek monomer konsantrasyonlarında hızlanmaya izin vermez. Tek seferde istenilen dönüşüme ulaşıldığında, saf polimer elde etmek için çözücünün aşırısı kullanımından kaçınılmalıdır.

Yapışkanlar ve parlaticıların üretimi çözelti polimerizasyonuna örnek olarak gösterilebilir. Kuru polimerlerin üretiminde, tüm çözeltinin ortamdaki uzaklaştırılması gerektiğinden dolayı çözelti polimerizasyonu tercih edilmez. Bu yöntem tek kullanımlık bezdeki süper emici polimer sodyum poliakrilat üretiminde kullanılan işlemlerden biridir. Ayrıca önemli polimerlerden

poliakrilonitril (PAN) ve poliakrilikasit (PAA) çözelti polimerizasyonu ile üretilir [67].

1.11.3. Süspansiyon Polimerizasyonu Yöntemi

Süspansiyon polimerizasyon heterojen radikal polimerizasyon işlemidir. Monomer genellikle sıvı ortamda (genellikle su) çözünmez. Polimerizasyona uğrayan monomer, inert bir çözücü içinde polimerleştirildiğinden blok polimerizasyonun birçok dezavantajı önlenmiş olur. İçinde çözünmemiş süspansiyon aracı bulunan sıvı veya çözünmemiş monomerler suda asılı halde bulunurlar. Polimerizasyon işleminde çözünür başlatıcılar kullanılır ve polimerizasyon sıcaklıkla başlatılır [68].

Polimer damlacıkları 1µm-100µm arasında değişen boyutta üretilir. Polimerizasyon süresi oldukça uzundur (10 saatten fazla).

1.11.4. Emülsiyon Polimerizasyonu Yöntemi ile Polimer Sentezi

Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Monomer fazı dağıtma fazı içinde emüsyon halinde dağıtılmıştır. Süspansiyon polimerizasyonundan farklı olarak burada başlatıcı dağıtma fazında çözünmüştür. Emülsiyon polimerizasyonunda kullanılan tipik monomerler bütadien, stiren, akrilat esterleri, metakrilat esteri, vinil asetat ve vinil klorürdür. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılarak monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halde stabil olarak tutulur. Tek düze küresel partiküller elde edilir [69].

Uygun emülsiyon yapıcılar yardımı ile su içinde çok ince dağılmış monomerin polimerleştirilmesi yöntemidir. Su ortamında, yüzey aktif bir madde ve suda çözünen bir başlatıcı (sodyum persülfat (NaPS) ya da 2-20-azobisisobutirnitrit (AIBN) gibi) bulunur. Monomer emülsiyon yapıcı bir madde

yardımıyla ortama dağılmış haldedir. Polimerizasyon başlatıcısı suda çözünen bir maddedir. Ortam devamlı karıştırılarak monomerin çok küçük parçacıklar halinde dağılarak elde edilmesi sağlanır. Emülsiyon polimerizasyonunda, ortamda; su, monomer, misel yapıcı ve başlatıcılar bulunmaktadır. Monomer yüzey aktif bir madde (sabun gibi) ile kararlı hale getirilir ve bu damlacıklara misel denilir. Misellerin bir ucu hidrofobik diğer ucu hidrofiliktir. Polimerleşme misellerde çabuk ve oldukça düşük sıcaklıklarda yapılır. Yapılan ölçümler misellerin çubuk şeklinde olduğunu göstermiştir. Her misel 50 - 100 emülsiyon yapıcı molekülden oluşur. Miseli oluşturan bu moleküllerin, hidrokarbon kuyrukları miselin içine, iyonik uçları ise suya doğru dönük durmaktadır.

Emülsiyon polimerizasyonunun başlangıcında misel yapıcı ve su karıştırılır. Karışımda bulunan misellerin bir kısmı suda çözünür, bir kısmı da bir araya toplanarak küresel miseller oluşturur.

Su içerisinde miseller çözüldükten sonra karıştırılarak ortama monomer katılır.

- Monomerin bir kısmı suda çözünür.
- Bir kısmı misellerin içine girerek onları şişirir.
- Diğerleri de monomer damlaları halinde suda dağılır.

Emülsiyon yapıcı madde ortamda bulunan monomerlere tutunur ve polimerizasyon gerçekleşir. Ortamdaki polimerlere sarılarak polimerizasyon işlemi sonlanmış olur.

Emülsiyon polimerizasyonunun tekniği özellikle sentetik kauçuğun üretiminde kolaylık sağlar. Endüstride stiren-bütadien (SBR) kauçuğun üretiminde kullanılmaktadır. SBR özellikle lastik endüstrisinde kullanılan önemli bir polimerdir.

Emülsiyon polimerizasyonunun avantajları:

- Polimerizasyon hızı yüksektir.
- Yüksek mol kütleli polimer elde edilebilir.
- Sıcaklık kontrolü kolaydır.
- Viskozite düşüktür.
- Kütle ve çözelti polimerizasyonuna göre daha emniyetlidir.
- Organik çözücü kullanılmaz.

Emülsiyon polimerizasyonunun dezavantajı:

- Reaktör hacmi başına düşük verim elde edilir.
- Parçacık yüzeyine adsorbe olmuş, askıda tutan maddelerdeki atıkların olması kaçınılmaz olduğundan kütle polimerizasyonundan biraz daha az saf polimer elde edilir.
- İşlemin sürekliliğini sürdürmek yetersizdir.
- Kondenzasyon polimerizasyonu veya iyonik polimerizasyon için kullanılmaz [70].

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Kimyasal Maddeler ve Reaktifler

3,4-Dimetoksibenzil alkol (Aldrich), polivinilalkol (Aldrich), metakrilailklorür (Aldrich), silika (Aldrich), trimetiolpropantrimetakrilat (Aldrich) ve aseton (Aldrich), tert-butilhidroperoksit (Fluka), 2-2'-azobisisobutirnitrit (Fluka), sodyum nitrit (Merck), mangan klorür (Merck), demir klorür (Merck), bakır klorür (Merck), kalay klorür (Merck), n-hekzan (Merck), diklorometan (Merck), trietilamin (Merck), sodyum hidroksit (Merck), kloroform (Riedel-de Haën) ve hidroklorik asit (Riedel-de Haën), dimetilformamid (Carlo Erba) satın alınarak deneylerde kullanılmıştır. Kolon kromatografisi için 80 cm boyutunda cam kolon ve 63-200 µm parçacık boyutlu Silika Jel 60 (Aldrich) adsorban kullanılmıştır. İnce tabaka kromatografisi için silika jel kaplı hazır alümina plakalar (Merck) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan tetrafenil porfirin ise daha önceki bir çalışmada sentezlenmiştir.

2.2. Analizler ve Aletli Analizler

Heterojen katalizör varlığında 3,4-dimetoksibenzil alkolün 3,4-dimetoksibenzaldehite dönüşüm reaksiyonu Shimadzu UV - 2450 UV Görünür Bölge Taramalı Spektrofotometre ile takip edilmiştir. Küreciklerin SEM fotoğrafları Zeus Taramalı Elektron Mikroskobu ile alınmıştır. Sentezlenen metallotetrafenilporfirin katalizörlerin karakteristik FTIR spektrumları JASCO FT/IR-300E cihazı ile alınmıştır. ZETA potansiyeli Malvern nano ZS cihazı ile ölçülmüştür. Yüzey alanı ise Quantachrome Nova 2200E cihazı ile BET yöntemi kullanılarak hesap edilmiştir. Polimerlerin termal kararlılıkları, bozunma yüzdeleri ve bozunma kütleleri Seteram Labsys ile hesaplanmıştır. pH ölçümleri Orion 420 A model pH ion metre ile yapılmıştır. Reaksiyonlar manyetik ısıtıcı (IKA RTC) ve/veya kuş yuvası (Thermolyne, Type 45500 Input Control)

kullanılarak yürütülmüştür. Laboratuvarında bulunan diğer araç ve gereçler deneylerde kullanılmıştır.

2.3. Polimerik Kürecik Sentezi

Bu çalışmada katı ve gözenekli polimer eldesi için emülsiyon polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Monomer olarak metakriloil klorür (MA-Cl), çapraz bağlayıcı olarak ise trimetilolpropantrimetaakrilat (TMPTMA) kullanılarak hazırlanmıştır. Elde edilen küreler daha sonra 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfinato demir (II) klorür ile modifiye edilmiştir.

Fitch ve Bovey'in çalışmalarından uyarlanmış olan emülsiyon polimerizasyon tekniği kullanılarak kopolimer hazırlanmıştır [69, 71]. İkiyüz elli mL'lik iki boyunlu dibi yuvarlak bir deney balonu içerisine 150 mL saf su konulur ve ardından dengeleyici olarak 30 mL sıcak suda çözünmüş polivinilalkol (PVA, 275mg) ilave edilir. Oda sıcaklığına soğutulan karışım ortamına monomer olarak metakriloil klorür (0,693 mL, % 40) ve çapraz bağlayıcı olarak trimetilpropanoltrimetakrilat (5,7 mL, % 60) ilave edilir ve manyetik karıştırıcıda karıştırılmaya başlanır. Emülsiyon karışımı azot gazı atmosferi altında karıştırılır ve ortama başlatıcı olarak 2-2'-azobisisobutirnitrit (AIBN, 12 mg) ilave edilir, karışım sıcaklığı su banyosunda 70 °C' ye ısıtılır ve 3 saat karıştırılır. Daha sonra karışım sıcaklığı 90 °C' ye çıkarılır ve 2 saat süreyle karıştırılmaya devam edilir. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirildikten sonra mavi bant süzgeç kağıdından süzülür. Reaksiyona girmemiş monomer ve safsızlıkları gidermek için polimerik kürecikler sırayla sıcak su, su-etanol karışımı ve etanol ile yeterli olacak kadar yıkanmıştır. Elde edilen polimer kürecikler vakum etüvünde kurutulmuştur.

2.4. Metallo 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfirin Sentezi

2.4.1. 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfirin Sentezi

5,10,15,20-tetrafenilporfirinin nitrolanması için 100 mL'lik bir deney balonuna 25 mL trifloroasetikasit ilave edilmiş ve ardından 5,10,15,20-tetrafenilporfirin (1 g) konulmuş ve karıştırılmaya başlanmıştır. Karışıma 100 mg sodyum nitrit ilave edildikten sonra oda sıcaklığında 3 dakika karıştırılmış ve reaksiyon sonlandırılmıştır. Reaksiyon karışımı 100 mL saf suyun içine dökülür ve porfirin diklormetan ile (6x25 mL) ekstrakte edilir. Toplanan organik faz doygun NaHCO_3 ile yeşilden mor renge dönene kadar yıkanır. Daha sonra organik fazın rotari evaporatör ile çözücüsü uçurulur. Kalan madde sıcak su ve metanol ile yıkanır ve sonra tekrar diklorometanda çözülerek gooch krozesinden süzülür. Nitrolama reaksiyonu sonucunda elde edilen farklı sayıda ve konumda nitro grubu içeren ve nitro grubu içermeyen porfirinlerden hedeflenen mononitrolu porfirini ayırmak için ince tabaka kromatografisi kullanılarak saflaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen 5-(4-nitrofenil)-10,15,20-trifenilporfirin (0,884 mg) derişik hidroklorik asitte (10 mL) çözülür. Karıştırılan çözeltiye dikkatli şekilde kalay (II) klorür (220 mg) ilave edilir. Karışım azot atmosferi altında 65 °C'de 1 saat ısıtılır. Bir saat sonunda reaksiyon sonlandırılmak üzere reaksiyon karışımı 100 mL saf suya dökülür. Sulu çözeltinin pH'sı NaOH ile 8 olacak şekilde ayarlanır. Daha sonra karışımdaki 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfirin ekstrakte edilir ve organik faz rotari evaporatör ile uçurulur. Elde edilen kalıntı metanol ve su ile yıkandıktan sonra diklormetanda çözünmüş ve İTK'da safsızlık içerdiği belirlenmiştir. Safsızlıkların giderilmesi ve hedef porfirinin elde edilmesi için saflaştırılma işlemi kolon kromatografisi ile yapılmış ve yürütücü faz olarak CH_2Cl_2 : n-Hekzan (1:1 v/v) kullanılmıştır. Elde edilmiş olan 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfirin tartılmış ve % 42 verimle indirgeme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

2.4.2. 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfirine Metal İyon Bağlanması

Porfirine metal bağlanması literatürde verilen yöntemlere benzer şekilde yapılmıştır [83, 84]. Dibi yuvarlak iki boyunlu 100 mL'lik bir deney balonuna konan 5-(4-aminofenil)-10,15,20 trifenilporfirin (80 mg; 0,13 mmol) ve $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (136 mg, 0,68 mmol) üzerine 35 mL dimetilformamid ve 5 mL piridin ilave edildikten sonra çözelti geri soğutucu altında 24 saat reflüks edilmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen porfirini uzaklaştırmak için çözeltinin çözücüsü rotary evaporatörde uçurulmuş ve kalan kısımdan reaksiyona girmemiş metal tuzlarını uzaklaştırmak için kalıntı sıcak suyla yıkanmıştır. Ardından kalıntı diklormetan ile çözülerek gooche krozesinden süzölmüştür. Metale bağlanmış ve bağlanmamış porfirini ayırmak için kolon kromatografisi yapılmıştır. Elde edilen 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfirinatodemir (II) klorür tartılmış (87,1 mg) ve veriminin % 90,3 olduğu bulunmuştur.

5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfirine mangan (II) ve bakır (II) iyonu bağlanma reaksiyonları da benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen Mn (II) ve Cu (II) içeren porfirinlerin reaksiyon verimleri sırasıyla % 91,7 (88,4 mg) ve % 92 (89,7 mg) olarak bulunmuştur.

2.4.3. Polimerik Küreciklere Metallo Tetrafenilporfirin Bağlanması

Metallo tetrafenilporfirinlerin polimer küreciklere bağlanması için 100 mL'lik tek boyunlu dibi yuvarlak bir deney balonuna 1 g polimer ve 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfirinatodemir (II) klorür (50 mg, 0,067 mmol) ilave edilmiş ve ardından ortamın bazik olması için 50 mL trietilamin konulmuştur. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında ısıtılarak 65 °C'de 1 saat süreyle karıştırılmıştır. Polimer küreciklerin renginin değişmesi ve çözelti renginin zamanla açılmasıyla reaksiyon sonlandırılmıştır. Reaksiyona giren metallo porfirin miktarını bulmak için karışım süzölmüş, metanol ve diklorometanla süzöntünün rengi şeffaf oluncaya kadar yıkanmıştır. Süzöntünün çözücüsü rotary evaporatör ile uçurulduktan sonra reaksiyona girmemiş metalloporfirin miktarı bulunmuş ve

ardından reaksiyona giren metalloporfirin miktarı 43 mg/g ve verimin % 86 olduğu hesaplanmıştır.

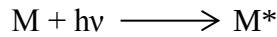
Polimerik küreciklere Mn (II) ve Cu (II) içeren metalloporfirinlerin bağlanma reaksiyonları benzer şekilde yapılmış ve verimleri sırayla % 89 ve % 78 bulunmuştur.

2.5. 3,4-Dimetoksibenzil Alkolün Oksidasyonu

Oksidasyon deneyleri için model bileşik olarak 3,4-dimetoksibenzil alkol seçilmiştir. 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyonuna yönelik tipik bir çalışma aşağıda verilmiştir.

10 mL'lik bir deney tüpüne 3,4-dimetoksibenzil alkol (4 mL, 10 mM), t-butilhidroperoksit (1 mL, 4 M) ve 10 mg metalloporfirin içeren polimerik küreciklerden ilave edilerek reaksiyon karışımı oluşturulmuş ve reaksiyon manyetik karıştırıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sıfırıncı dakikadan itibaren 5, 12, 18, 25, 36 ve 50. dakikalarda reaksiyon karışımı santrifüj edilerek UV-görünür bölge spektrofotometresinde okutularak takip edilmiştir. UV spektrumunda zamanla 306 nm'de gözlenen 3,4-dimetoksibenzaldehit pikindeki artış değeri ile hazırlanmış olan porfirin bazlı katalizörün aktivitesi hesap edilir (Şekil 2.1).

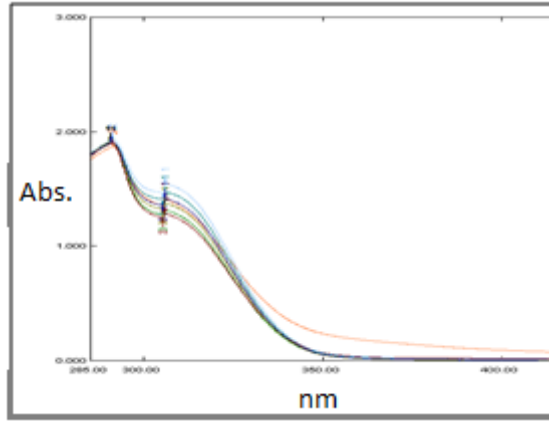
UV-Görünür bölge ışınlarının bir molekül veya çok atomlu iyonlar tarafından absorpsiyonu ile molekülün bağ elektronları veya değerlik elektronları temel düzeyden daha yüksek enerjili bir orbitale geçer ve uyarılmış molekül (M*) oluşur.



Uyarılmış molekül $10^{-8} - 10^{-9}$ s gibi kısa bir sürede tekrar temel hale döner ve bu duruma durulma adı verilir. Ultraviyole ve görünür bölgesi absorpsiyon spektrometrisi, bir molekülün elektronlarının yüksek enerjili düzeylere uyarılmasında absorplanan veya uyarılmış molekülün temel düzeye dönüşü sırasında yayılan ışınma enerjilerinin ölçülmesi temeline dayanır.

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi b cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir kapta bulunan bir çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır.

Reaksiyon hacmi tüm oksidasyon reaksiyonları için 5 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. Optimum oksidasyon koşullarını belirlemek amacıyla temas süresi, sıcaklık, pH ve substrat miktarı etkileri araştırılmıştır.



Şekil 2.1. Veratril alkolün veratril aldehite dönüşüm reaksiyonun UV-VIS spektrumu

3. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada metallo tetrafenilporfirinlere destek malzemesi olarak katı ve gözenekli polimerik küreciklerin sentezinde emülsiyon polimerizasyon tekniği kullanılmıştır. Polimer sentezinde monomer olarak metakriloil klorür (MA-Cl) ve çapraz bağlayıcı olarak ise trimetilolpropantrimetakrilat (TMPTMA) kullanılmıştır. Elde edilen polimerik küreler daha sonra 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfinato demir (II) klorür, mangan (II) klorür ve bakır (II) klorür ile modifiye edilmiştir. Daha sonra lignin için model bir bileşik olan 3,4-dimetoksibenzil alkolün oksidasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmış ve oksidasyon reaksiyonunda oksidant olarak t-butilhidroperoksit (t-BuOOH) oksidantı kullanılmıştır. Oksidasyon reaksiyonları heterojen ortamda gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada oksijen aktarımında kullanılan porfirin bazlı polimerik kürecikler 4 temel aşamada gerçekleştirilmiştir.

3.1. Metallo Tetrafenilporfirin İçeren Polimerik Küreciklerin Sentezi

Literatürde metallo tetrafenilporfirin ligand içeren destekler hazırlamak için çeşitli yöntemler kullanılabilir. Bunlardan ilki metallo tetrafenilporfirin ligandı iyonik yapıda sentezlenerek zıt yüklü iyonik grup içeren desteklere iyonik olarak bağlanması yöntemidir. İkinci olarak, metallo tetrafenilporfirin ligandı desteklere kovalent olarak bağlanabilir. Üçüncü olarak, metallo tetrafenilporfirin monomeri sentezlenip uygun polimer tekniği kullanılarak polimerleştirme gerçekleştirilir. Dördüncü olarak, destek malzeme üzerindeki uygun boşluklara hapsedilme yöntemleri kullanılabilir.

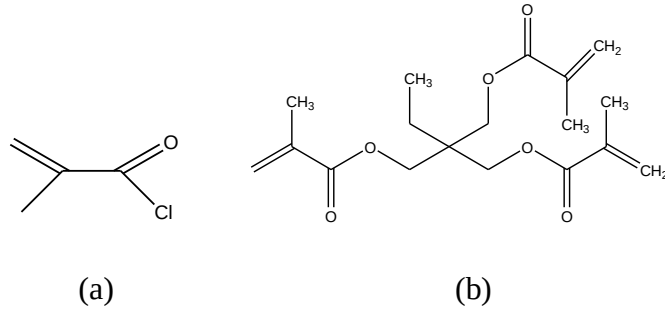
Literatürde bu yöntemlerden her biri ile destek materyallere metalloporfirin dahil etme çalışmaları bulunmaktadır. [36, 72, 73].

Bu çalışmada yukarıda sayılan metallo tetrafenilporfirini polimerik yapıya veya bir katı desteğe bağlama yöntemlerinden ikincisi seçilmiştir. Metallo

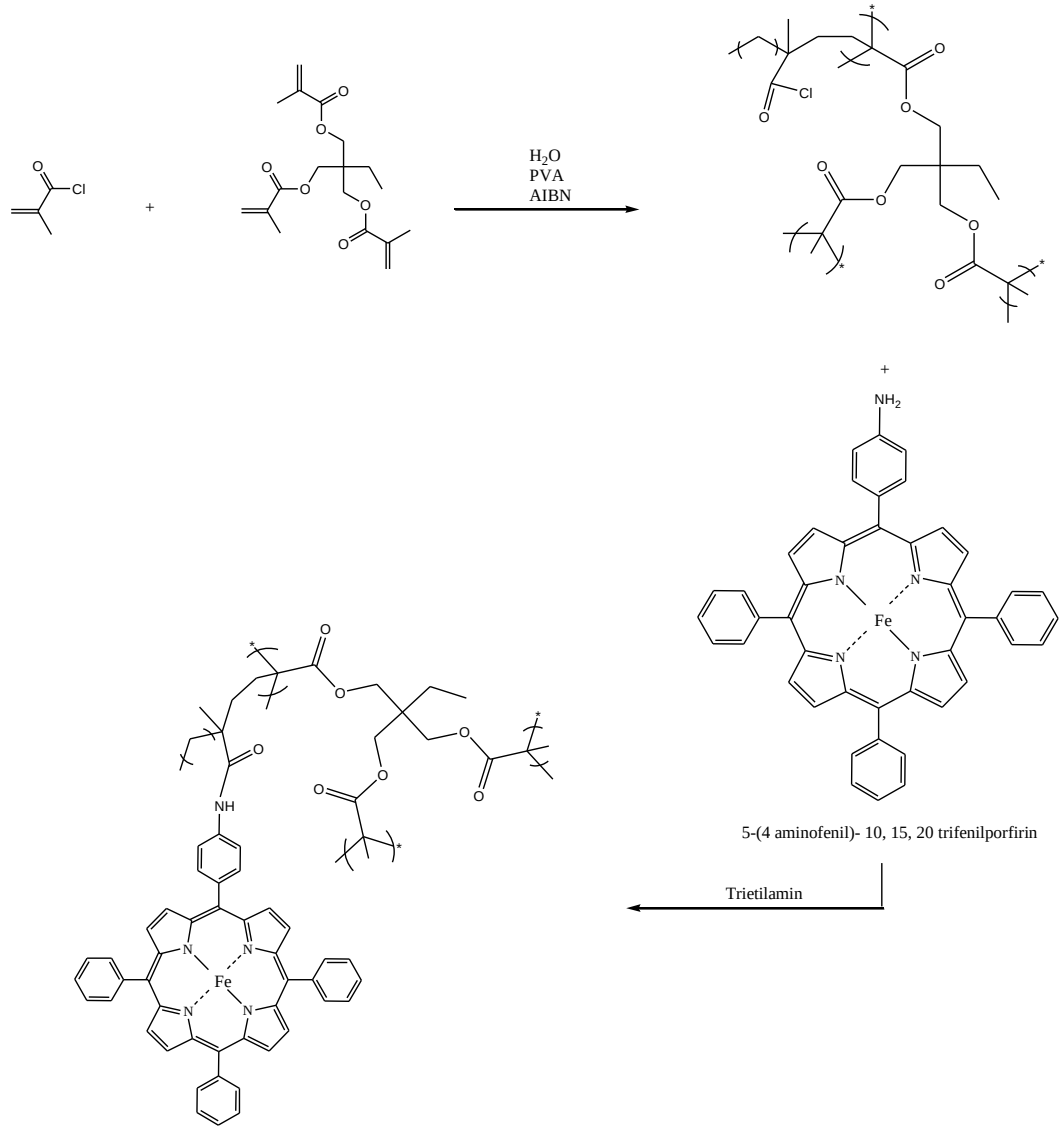
tetrafenilporfirin içeren polimerik küreciklerin sentezinde izlenen basamaklar ise şu şekilde sıralanabilir:

- Polimerik kürecik sentezi
- 5-(4-aminofenil)-10, 15, 20-trifenil porfirin sentezi
- 5-(4-aminofenil)-10, 15, 20-trifenil porfirine metal iyon bağlanması
- Sentezlenen polimerik küreciklerin yüzeyine metallo tetrafenilporfirinin kovalent bağlanması

Molce % 40 metakril klorid (MA-Cl) ve çapraz bağlayıcı olarak ise % 60 trimetilolpropantrimetakrilatın (TMPTMA) emülsiyon polimerizasyon tekniği ile polimerleştirilmesi sonucunda polimere amit bağı ile tutturulmuş metallo tetrafenilporfirin ligantı içeren katı gözenekli katalizör elde edilir (Şekil 3.2). Radikal polimerizasyon reaksiyonu azot atmosferi altında ve radikal başlatıcı olarak AIBN kullanılarak yürütülmüştür.



Şekil 3.1. a) Monomer metakrilil klorür (MA-Cl) b) Çapraz bağlayıcı trimetilolpropantrimetakrilatın (TMPTMA) yapısı



Şekil 3.2. Porphirin bazlı polimerik küreciklerin sentez şeması

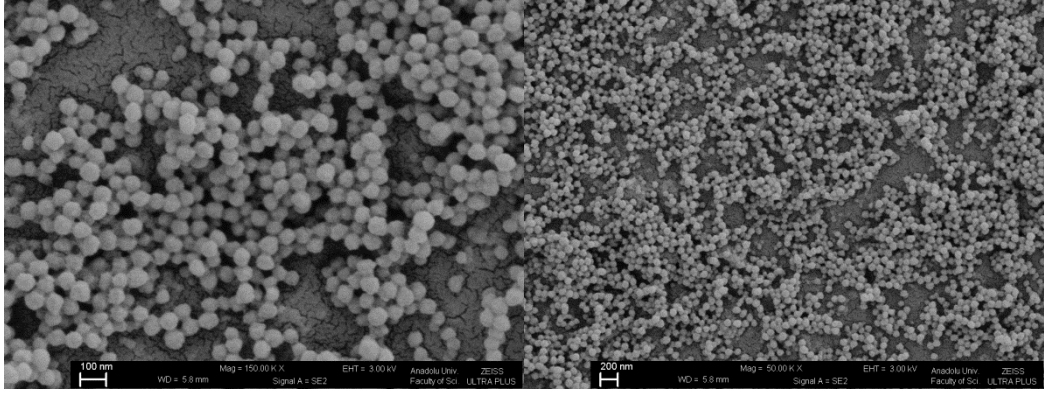
Han Fischer'in 1929 yılında gerçekleştirmiş olduğu çığır açan proto hemin (demir protoporfirin IX) sentezinden sonra, özellikle A. W. Johnson, G. W. Kenner, S. F. MacDonald, and R. B. Woodward'ın çabaları sayesinde porfirinlerin sentezinde inanılmaz gelişmeler meydana gelmiştir [74]. Hasegawa ve ark. DMF ve tolüen çözücüsü içinde stiren ve N-vinilimidazol ile 5-(4-akrilamidofenil)-10,15,20-trifenilporfirin kopolimerini hazırlamıştır [75]. Tarnaud ve ark. ise tolüen içinde stiren, 4-vinilpiridin ve 1-vinilimidazol ile 5-(4-akrilamidofenil)-10,15,20-tritolporfirin sentezlemiştirler [76]. Kimura ve ark. DMF'de dimetilaminopropilakrilamid ve akrilamid ile ftalosiyanın halkası taşıyan vinil monomerinin kopolimerini hazırlamışlardır [76, 77].

3.2. Metallo Tetrafenilporfirin İçeren Polimerik Küreciklerin Karakterizasyonu

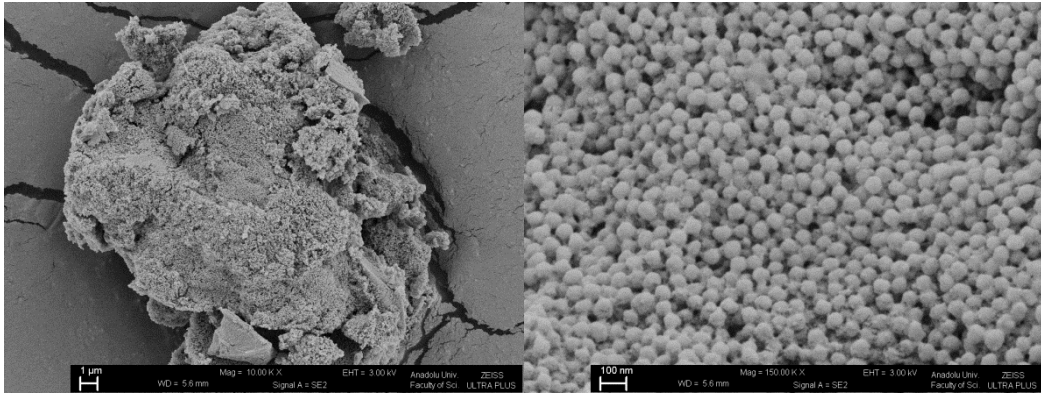
3.2.1. Yüzey Morfolojisi

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır [78].

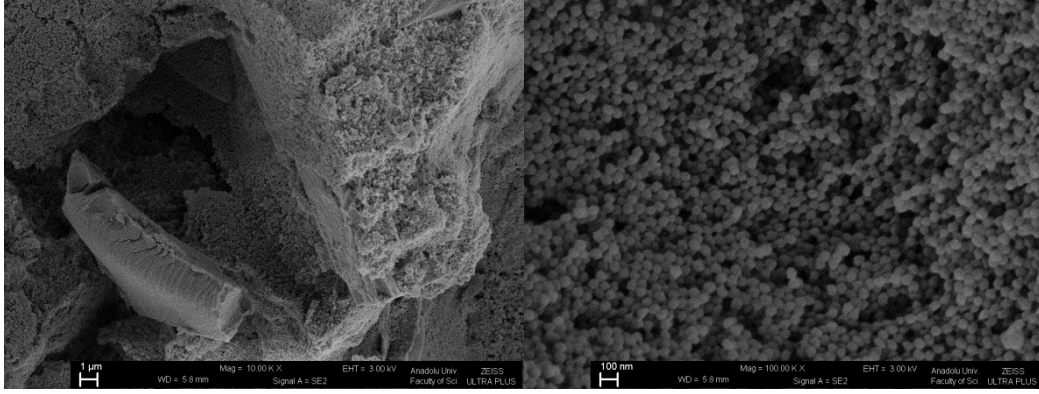
Emülsiyon polimerizasyon tekniği ile sentezlenen metakriloil klorür – trimetilpropantrimetakrilat kopolimerinin ve metallo tetrafenilporfirin içeren diğer kopolimerlerinin kesit yapısı ve yüzey morfolojisi Zeiss-Ultraplus taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen katalizör analiz edilmeden önce 50 °C'de vakum etüvünde kurutulmuş ve örnek haznesine yerleştirildikten sonra vakum altında yaklaşık 100 Å kalınlığında altın tabakasıyla katlanmıştır. Daha sonra taramalı elektron mikroskop ile görüntüleri alınmıştır.



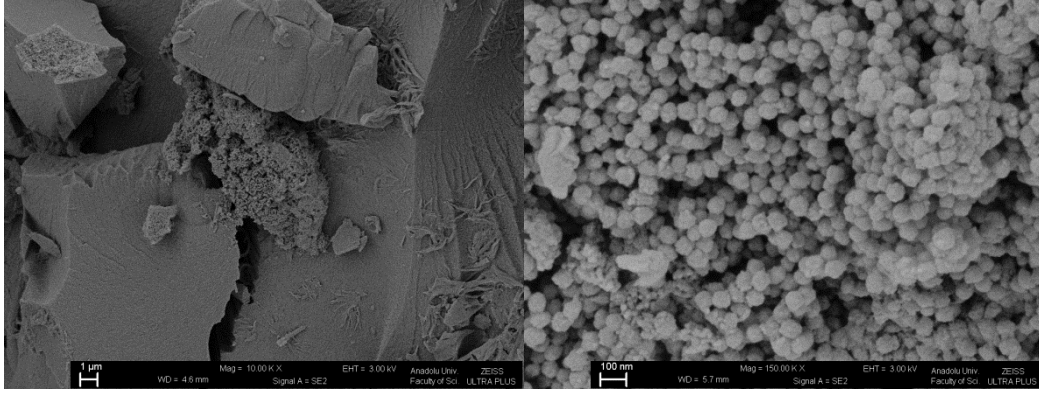
Şekil 3.3. Tetrafenilporfirin içermeyen polimerik nanokürelerin SEM fotoğrafları



Şekil 3.4. Bakır tetrafenilporfirin içeren polimerik nanokürelerin SEM fotoğrafları



Şekil 3.5. Demir tetrafenilporfirin içeren nanokürelerin SEM fotoğrafları



Şekil 3.6. Mangane tetrafenilporfirin içeren nanokürelerin SEM fotoğrafları

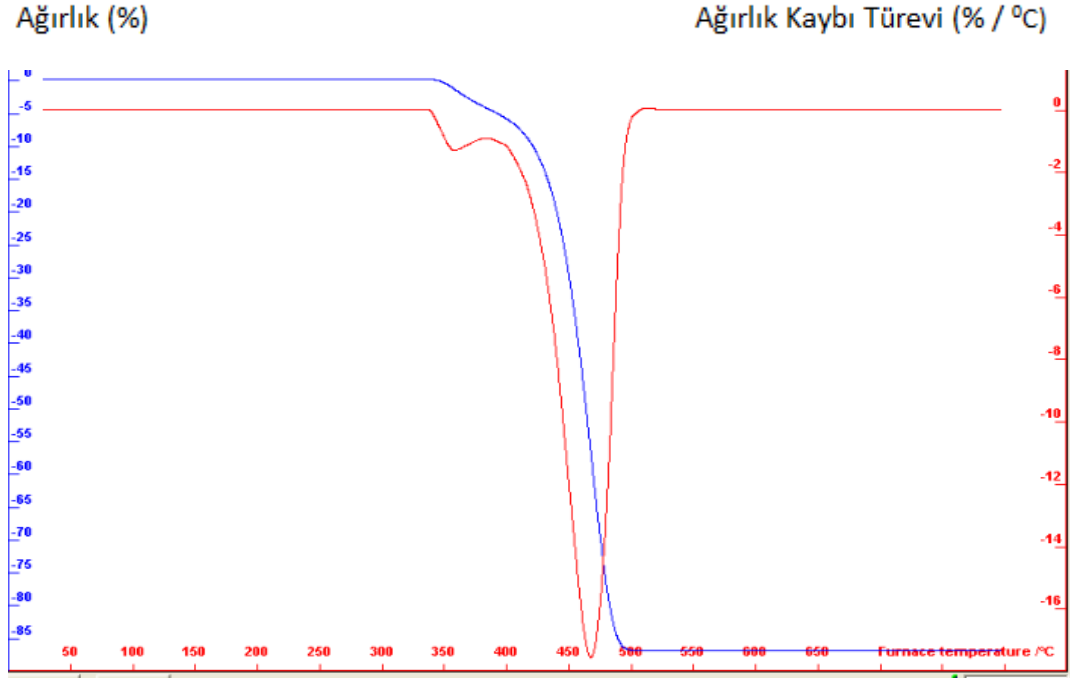
Hazırlanan polimerik nanokürelerin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Mikrograflardan da görüldüğü şekliyle nanoküreler küresel yapıya sahiptir (Şekil 3.3). Metallo tetrafenilporfirin içermeyen polimerik nanokürelerin SEM fotoğraflarına bakıldığında zaman küresel yapıya sahip oldukları ancak yüzeylerindeki gözenekliliğin diğerlerine nazaran daha az olduğu görülmektedir (Şekil 3.4, 3.5, 3.6).

3.2.2. Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır [78].

Polimerin ve metallo tetrafenilporfirin bazlı polimerlerin termal kararlılıkları Seteram Labsys isimli termogravimetrik analiz cihazında belirlenmiştir. Termogravimetrik çalışmaları azot atmosferinde 10 °C/dak ısıtma hızı 25 - 800 °C sıcaklık aralığında, sıcaklıkla % ağırlık kaybının değişimi kaydedilerek gerçekleştirilmiştir.

Azot atmosferi altında polimerik küreciklerin dinamik ve türev termogramları Şekil 3.7’de verilmektedir. Nanokürelerin ağırlık kaybının maksimum hızlı gözlendiği sıcaklık, türev eğrisinden yaklaşık 462 °C olarak belirlenmiştir. Bozunma iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk bozunma adımı 357 °C’ de başlar ve 384 °C’de % 4,9’luk kütle kaybıyla sonlanır. İkinci bozunma adımı ise 439 °C’de başlar ve 485 °C’de sonlanır. Bu adımda da % 80,6’lık kütle kaybı gerçekleşir. Her iki adım sonunda toplam kütle kaybı ise % 85,5’tur.



Şekil 3.7. Nanokürelerin TGA ve DTG termogramları

Nanokürelerin ve modifikasyon yapıldıktan sonra elde edilen metalloporfirin nanokürelerin ısısal kararlılıkları incelenmiştir. Çizelge 3.1 incelendiğinde bozunma sıcaklıklarının değiştiği görülmektedir. Bu da bize ısısal bozunma mekanizmasının değiştiğini yani yüzey modifikasyonunun gerçekleştiğini göstermektedir. Fe, Mn ve Cu porfirin bazlı mikrokürelerin TGA ve DTG termogramları Ek-1’de yer almaktadır.

Çizelge 3.1. TGA ve DTG termogramlarının sonuçlarının gösterilmesi

	1. Basamak			2. Basamak		
	Başlama Sıcaklığı (°C)	Sonlanma Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	Başlama Sıcaklığı (°C)	Sonlanma Sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı (%)
Nanokürecik	357	384	4,9	439	485	80,6
Fe-Porfirin	332	359	4,8	426	462	79,4
Nanokürecik						
Cu-Porfirin	390	416	7,5	435	479	73,1
Nanokürecik						
Mn-Porfirin	365	373	0,8	429	457	50,1
Nanokürecik						

Çizelge 3.1 incelendiğinde en az kütle kaybının Mn-porfirin nanoküreciklerinde gözlemlendiği görülmektedir. Burdan Mn-porfirin nanoküreciklerin daha kararlı yapıya sahip oldukları sonucunu çıkarabilmekteyiz.

3.2.3. FTIR Analizi

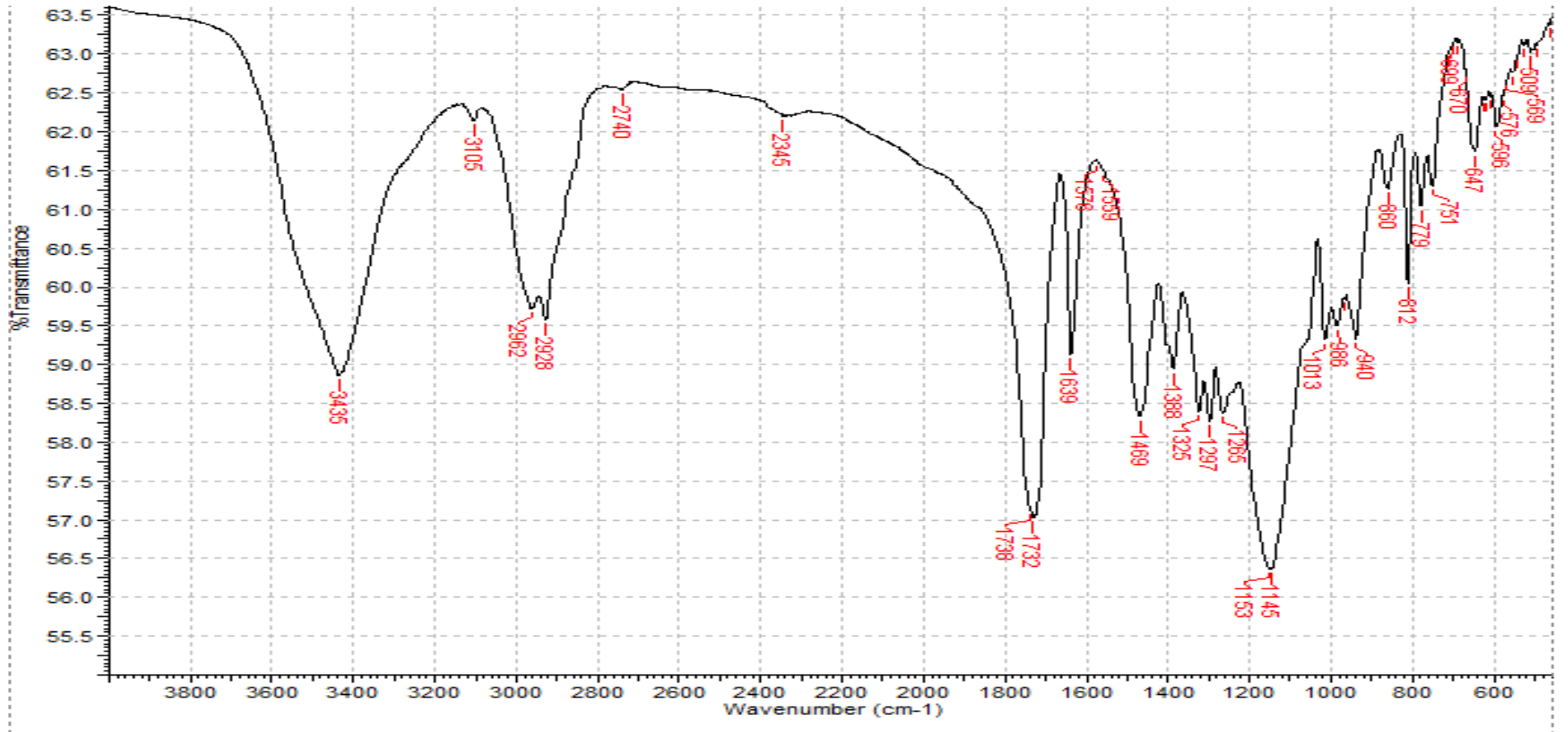
Infrared spektroskopisi ilk olarak 1905 yılında W. Coblentz tarafından sistematik olarak kullanılmaya başlanmıştır ve özellikle organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar hakkında bilgi vermektedir. Ayrıca günümüzde infrared spektroskopisi analizleri beyin görüntüleme, klinik deneyler gibi biyolojik ve tıbbi alanlarda da kullanılmaktadır.

Infrared spektrumlarında fonksiyonel gruplar için belirgin absorpsiyon bantlarının görüldüğü $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ bölgesi “fonksiyonel grup bölgesi”, $1500-400 \text{ cm}^{-1}$ aralığındaki absorpsiyon bantlarının görüldüğü bölge ise molekülün tümünün titreşimine ait “parmak izi bölgesi” olarak adlandırılmaktadır.

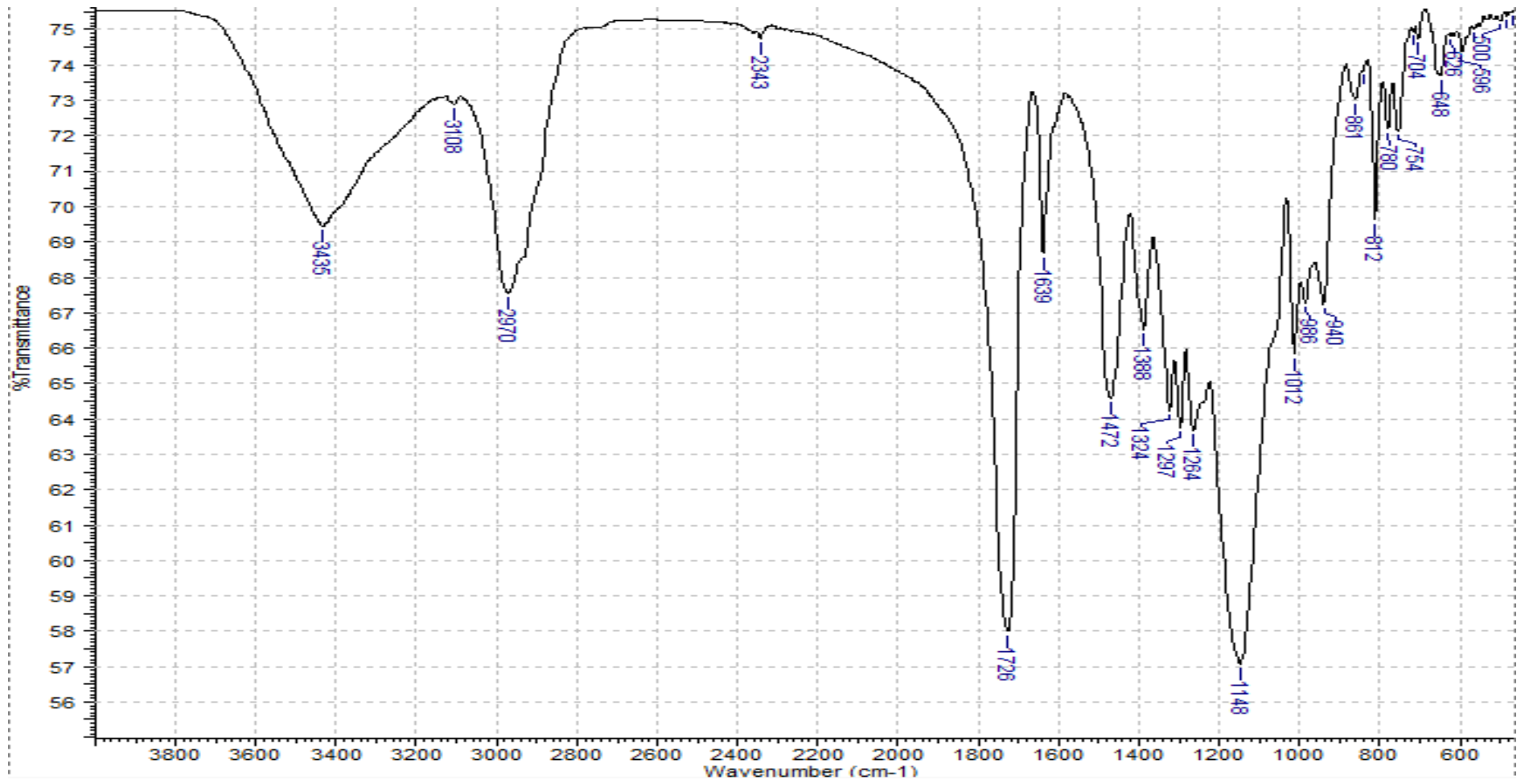
Metallotetrafenilporfirin içeren katalizörün FTIR spektrumu, FTIR spektrofotometresi (Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR) kullanılarak elde

edilmiştir. Yaklaşık 0,1 g kuru polimer 0,1 g KBr ile karıştırılarak tablet hazırlanmış ve FTIR spektrumu çekilmiştir.

Primer ve sekonder amin gruplarının FTIR spektrumlarında diğer fonksiyonel gruplardan kolaylıkla ayırt edilebilen pikleri vardır. Aromatik primer aminlerin temiz olarak alınan IR spektrumlarında biri $3400-3330\text{ cm}^{-1}$ diğeri $3330-3250\text{ cm}^{-1}$ de olmak üzere iki adet asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine ait pikler görülür [5]. Ayrıca primer aminler bükülme titreşimlerine ait genellikle orta şiddette bir pik $1650-1580\text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında görülür. Monoaminli yapının FTIR spektrumu (Şekil 3.9) incelendiğinde NH_2 grubunun asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine ait pik 3435 cm^{-1} de ve bükülme titreşimine ait pik 1602 cm^{-1} de görülmektedir. Metalli ve metalsiz polimerik küreciklerin FTIR spektrumları çok benzerdir.



Şekil 3.8. Nanoküreciklerin FTIR spektrumu



Şekil 3.9. Mn-Porfirin nanoküreciklerin FTIR analizi

3.2.4. Yüzey Alanı

BET cihazı toz veya yığınsal numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile nano, mezo ve makro por boyutu ve por boyut dağılımı analizlerinde kullanılmaktadır. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır [79].

Polimerlerin spesifik yüzey alanı BET cihazı (Quantachrome Nano 2200E) kullanılarak belirlenmiştir. Emülsiyon polimerizasyon tekniğiyle, monomer olarak metakriloil klorür (% 40) ve çapraz bağlayıcı olarak trimetilolpropantrimetaakrilat (% 60) kullanılarak sentezlenen polimerik küreciklerin yüzey alanı oldukça küçüktür. Sentezlenen nanoküreciklerin 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfınato metal (II) ile modifiye edilmesi sonucu yüzey alanı çok farklılık göstermemiştir. SEM fotoğraflarından da polimerlerin boyutlarının küçük olduğunu ancak yüzeyinin gözeneksiz olduğunu görebiliriz. Çizelge 3.2 incelendiğinde en büyük yüzey alanına Mn-porfirin nanoküreciklerin sahip olduğu görülmektedir. Aktivite deneyleri de bu sonucu doğrulamaktadır.

Çizelge 3.2. Polimerik küreciklerin yüzey alanı değerleri

	Yüzey Alanı (m²/g)
Nanokürecik	3,15
Fe-Porfirin Nanokürecik	4,08
Cu-Porfirin Nanokürecik	4,31
Mn-Porfirin Nanokürecik	21,16

3.2.5. Zeta Potansiyeli

ZETA potansiyel, çözelti içerisindeki bir katı yüzeyin ölçülebilen potansiyel değeridir. Su veya bir çözelti içindeki katı madde yüzeyinin elektriksel yük kazanması, potansiyeli belirleyen iyonlar sayesinde olur. Katı madde çözülüp suya konulduğunda katı maddeden suya geçen iyonlar H^+ ve OH^- iyonları nedeniyle katı madde yüzeyinin bir elektrik yükü kazandığı, böylece yüzeyin elektriksel potansiyelinin olduğu söylenebilir.

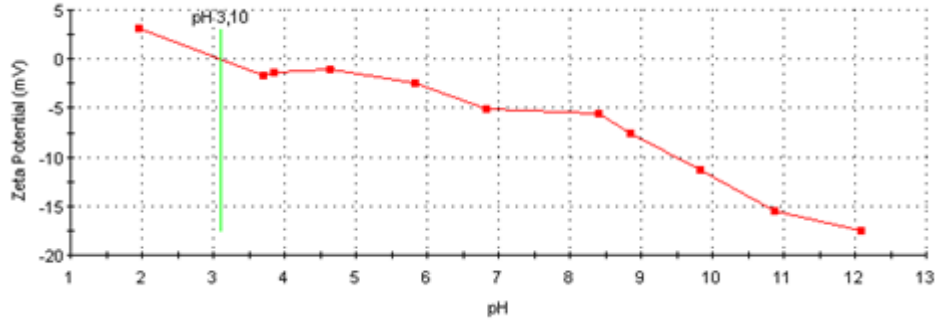
ZETA potansiyel ölçümleri, ince taneli sistemlerde birçok özelliklerin açıklanması için kullanılmaktadır. Zeta potansiyeli, sistemdeki katı taneye, bu tanelerin dağıtıldığı ortama ve bu ortamın pH'sına bağlıdır. Belli bir pH değerinde katının yüzey yükü nötr olmaktadır. Zeta potansiyel değerinin sıfır olduğu bu noktaya sıfır yük noktası (s.y.n.) denilmektedir [80].

Katalizörün izoelektrik noktası zeta potansiyeline karşılık pH grafiği Malvern nano ZS markalı Zeta ölçüm cihazında gerçekleştirilmiştir.

Zeta potansiyeli ölçümü sonucu polimer küreciklerin izoelektrik noktaları aşağıdaki çizelgede verilmektedir.

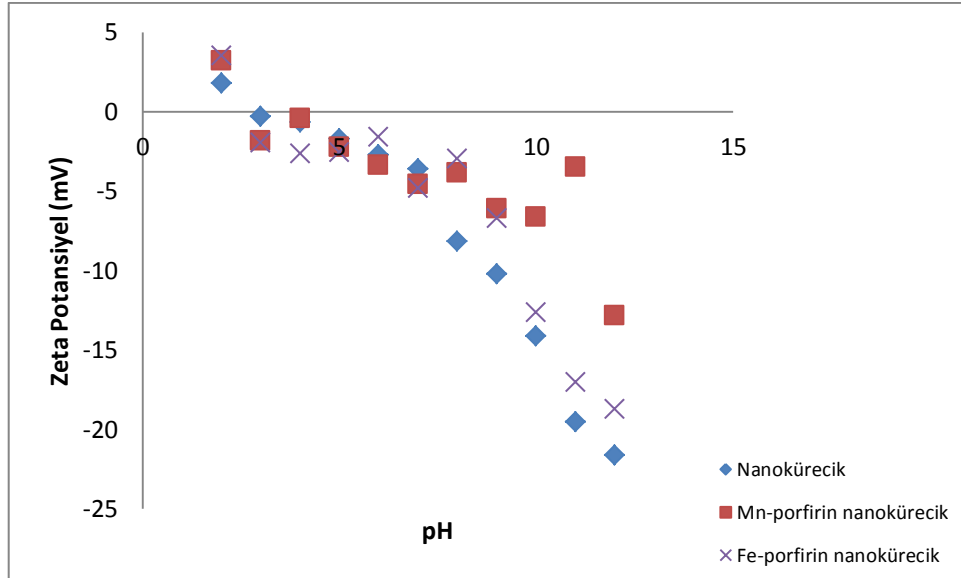
Çizelge 3.3. Polimerik küreciklerin zeta potansiyelinin sıfır olduğu pH değerleri

	pH
Nanokürecik	2,86
Fe-Porfirin Nanokürecik	3,39
Cu-Porfirin Nanokürecik	3,10
Mn-Porfirin Nanokürecik	4,91



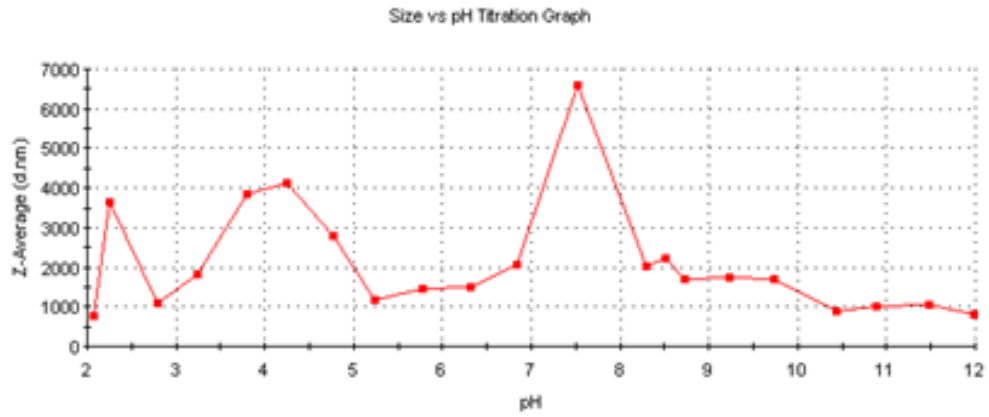
Şekil 3.10. Cu-porfirin nanoküreciklerin izoelektrik titrasyon grafiği

Kolloidal bir sistemin kararlılığı zeta potansiyel değeri ile bağlantılıdır ve zeta potansiyel değeri +30 mV'tan daha büyük veya -30 mV'tan daha küçük olan kolloidal sistemler kararlıdır. Zeta potansiyeli 30 mV'tan büyük olduğunda, parçacıklar arasındaki elektriksel itme kuvveti baskındır. Van der Waals çekim kuvvetleri bu itmeyi yenemez, dolayısıyla da parçacıklar bir araya gelemeyiz. Zeta potansiyeli bu iki değer arasında ve sıfır değerine yakınsa, elektriksel itmeyi yenebilir ve Van der Waals çekim kuvveti ile bir araya gelerek çökebilirler [80]. Bu sonuçtan yola çıkılarak sentezlenen nanoküreciklerin düşük pH değerlerinde oldukça agregasyona meyilli olduğu ancak yüksek pH değerlerinde (pH= 11-12) ise düşük pH değerlerine göre daha kararlı olduğu söylenebilir.

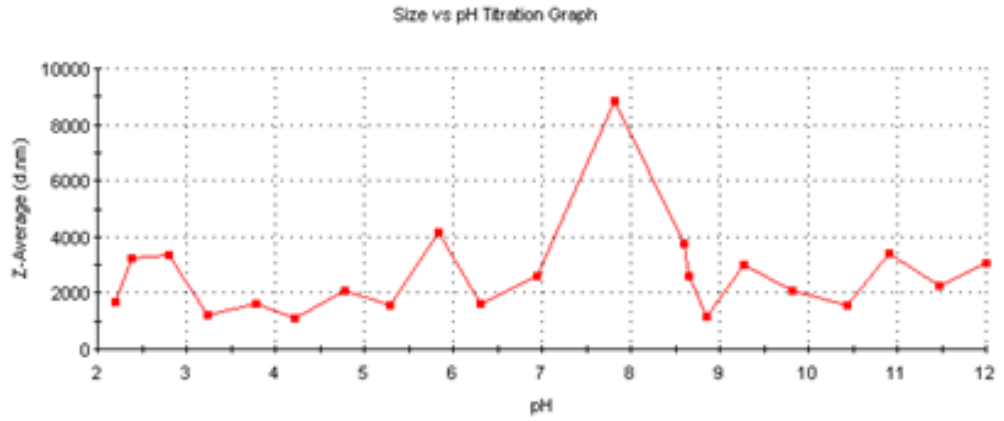


Şekil 3.11. Nanoküreciklerin izoelektrik titrasyon grafiği

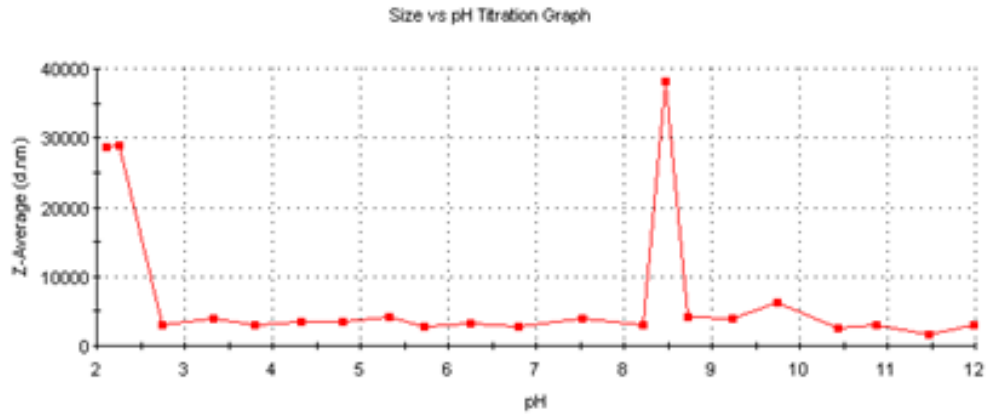
ZETA potansiyeli cihazı ile sentezlenen katalitik malzemelerin pH'a bağlı tanecik boyutu değişimleri incelenmiştir. Elde edilen spektrumlar aşağıda verilmiştir.



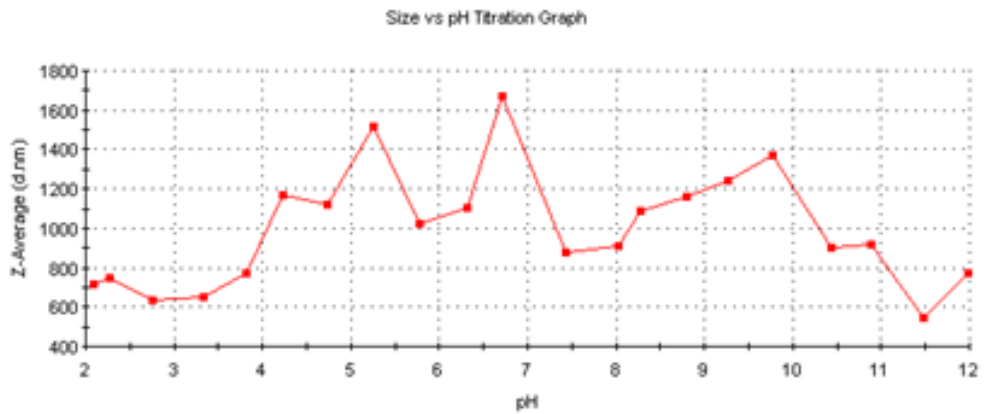
Şekil 3.12. Nanoküreciklerin ortam pH'sına karşılık boyut değişim grafiği



Şekil 3.13. Fe-porfirin nanoküreciklerin ortam pH'sına karşılık boyut değişim grafiği



Şekil 3.14. Mn-porfirin nanoküreciklerin ortam pH'sına karşılık boyut değişim grafiği



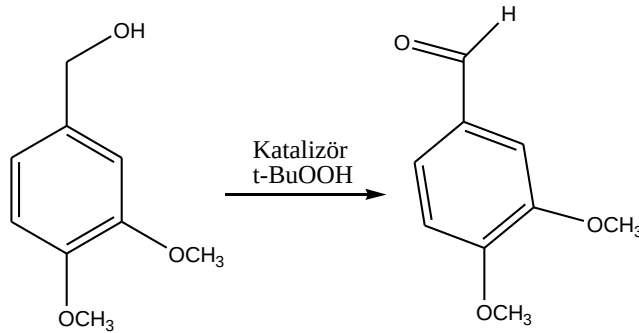
Şekil 3.15. Cu-porfirin nanoküreciklerin ortam pH'sına karşılık boyut değişim grafiği

Elde edilen grafiklerden de görüldüğü üzere Mn-porfirin içeren nanoküreciklerin hidrodinamik çapının ortam pH'sına göre çok fazla değişiklik göstermemesine rağmen, diğer polimerik küreciklerin ise pH ile birlikte hidrodinamik çapı değişmektedir. Mn-porfirin nanokürecikler maksimum tanecik boyutuna pH değeri 8-9 arasında iken sahiptir. Aktivite deneyleri sonucunda da maksimum aktiviteye pH 9,0 sahip olduğu gözlenmiştir.

3.3. Metallo-Tetrafenilporfirin İçeren Polimerik Küreciklerin Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi

Bu çalışmada metallo tetrafenilporfirin içeren polimerik kürecikler katalizörlüğünde, lignin için model bir bileşik olan 3,4-dimetoksibenzil alkolün t-butilhidroperoksit (t-BuOOH) oksidantı ile oksidasyonu araştırılmıştır. Reaksiyonlar heterojen ortamda gerçekleştirilmiştir. Oksidasyon reaksiyonlarında kullanılan porfirin bazlı katalitik etkinliğinin incelenmesi farklı pH, sıcaklık, substrat ve katalizör miktarlarında gerçekleştirilen reaksiyonlar ile belirlenmiştir. Lignin için model bir bileşik olan 3,4-dimetoksibenzil alkolün tipik heterojen oksidasyon reaksiyonunda substrat ve oksidant molarite oranları sırasıyla 1:100'dür.

3,4-Dimetoksibenzil alkol (DMBA) asidik ortamda oksidasyonun ana ürünü olarak 3,4-dimetoksibenzaldehit (DMBAL) oluşmuştur (Şekil 4.16).

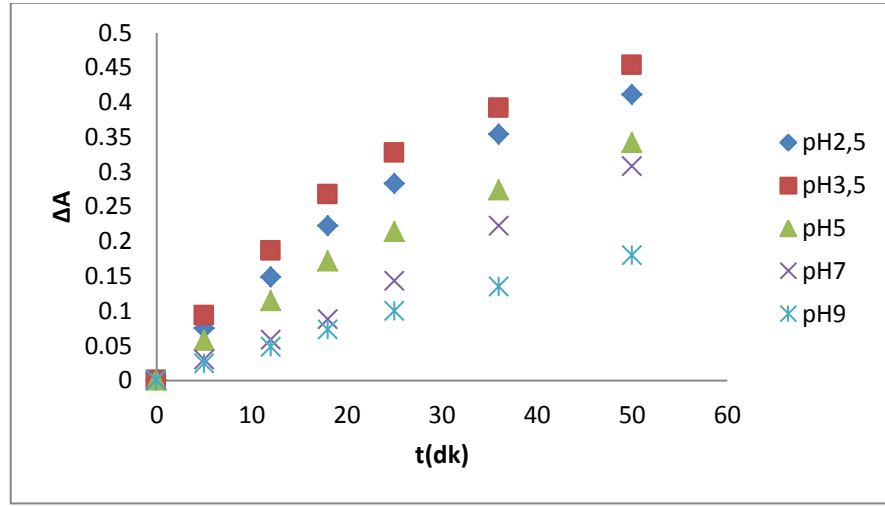


Şekil 3.16. 3,4-Dimetoksibenzil alkolün porfirin bazlı katalizör ve t-BuOOH oksidantı ile oda sıcaklığında oksidasyon reaksiyonu

3,4-Dimetoksibenzil alkolün oksidasyonuna yönelik literatürde verilen çalışmalarda bu reaksiyon için iki temel ürünün oluştuğu bildirilmektedir. Bunlar 3,4-dimetoksibenzaldehit ve 2-hidroksimetil-5-metoksi-1,4-benzokinondur.

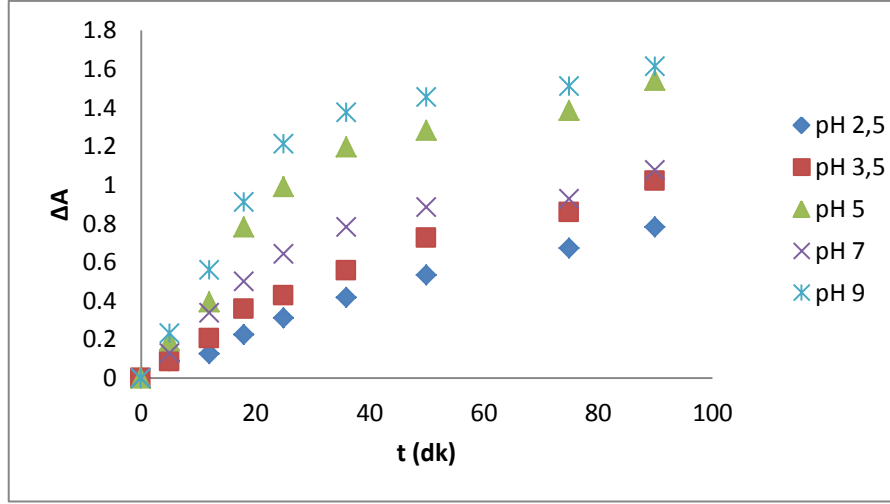
3.3.1. pH Etkisi

Tetrafenilporfinatodemir(II) katalizölüğünde t-butilhidroperoksit (t-BuOOH) ile 3,4-dimetoksibenzil alkol (DMBA) oksidasyonunun ilk önce pH'a bağılılığı araştırılmıştır ve sonuçlar grafiklerle ifade edilmiştir. pH 2,5-9 aralığında yürütülen reaksiyonlarda yaklaşık 50 dakika içinde susbstrat dönüşümü tamamlanmıştır. Oksidasyonda DMBAL dönüşüm yüzdesi tetrafenilporfinatodemir(II) katalizölüğünde pH 3,5'ta maksimumdur (Şekil 3.17).

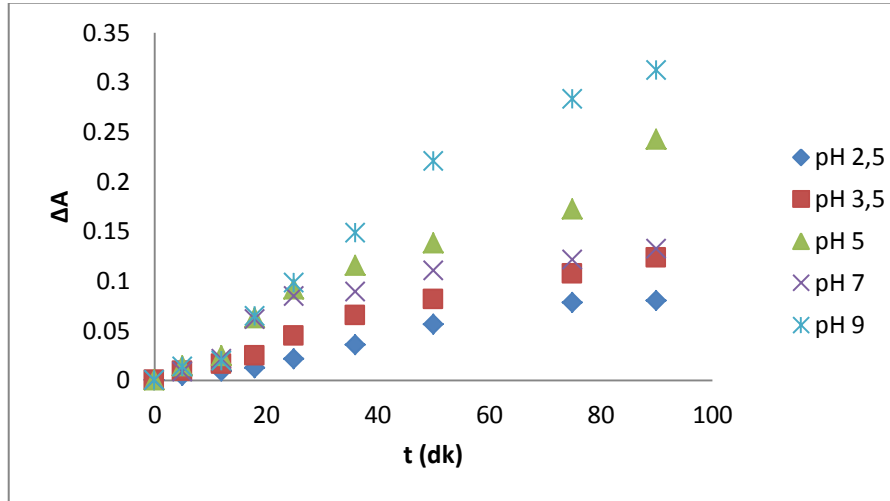


Şekil 3.17. Tetrafenilporfinatodemir(II) katalizölüğünde DMBA'nın pH'a bağlı dönüşüm grafiği (6 mM VA, 0,8 M t- butilhidroperoksit, 10 mg polimer, t = 50 dak)

Şekil 3.17'den de görüldüğü gibi pH arttıkça dönüşüm miktarı azalmaktadır. Bu sonuç literatürde yapılmış olan çalışmalar ile uyum içerisindedir [81]. Aynı şekilde Mn(II) ve Cu(II) porfirin katalizörlerinin pH'a bağımlılığı incelenmiştir. Bunun sonucunda ise demir(II) katalizöründe elde edilenin aksine pH arttıkça, katalizörün katalitik aktivitesinin arttığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.18. Tetrafenilporfinatomangan(II) katalizörlüğünde DMBA'nın pH'a bağlı dönüşüm grafiği (6 mM VA, 0,8 M t- butilhidroperoksit, 10 mg polimer, t = 50 dak)

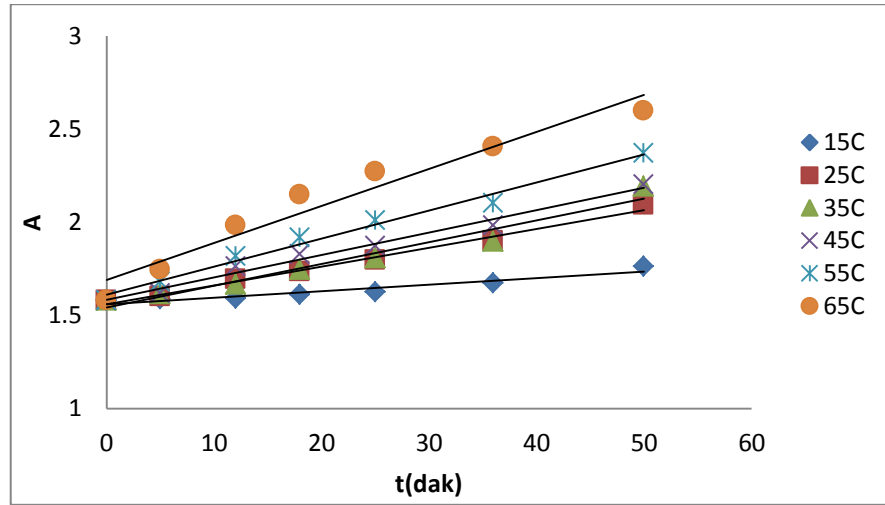


Şekil 3.19. Tetrafenilporfinatobakır(II) katalizörlüğünde DMBA'nın pH'a bağlı dönüşüm grafiği (6 mM VA, 0,8 M t- butilhidroperoksit, 10 mg polimer, t = 50 dak)

Şekil 3.18 ve 3.19'tan da görülebileceği gibi Mn(II) ve Cu(II) porfirin katalizörleri için maksimum aktivite pH 9'da gözlenirken, minimum aktivite pH 2,5 tamponunda gözlenmektedir. Bu sonuçlar Kasai ve arkadaşlarının 2003 yılında yaptıkları çalışma ile örtüşmektedir [82].

3.3.2. Sıcaklık Etkisi

Veratril alkol oksidasyonu farklı sıcaklıklarda ancak kendi pH'ında incelenmiştir. Oda sıcaklığında veratril alkolün aldehite dönüşümü oldukça yavaştır. Artan sıcaklıkla birlikte katalitik verim de artmaktadır.

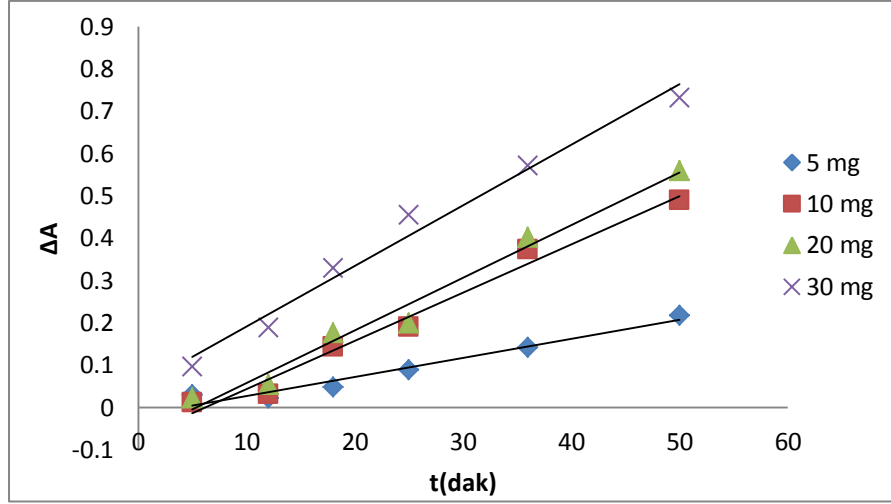


Şekil 3.20. Tetrafenilporfinatodemir(II) katalizölüğünde DMBA'nın sıcaklığa'a bağlı dönüşüm grafiği (8 mM VA, 0,8 M t- butilhidroperoksit, 10 mg polimer, t = 50 dak)

Sentezlenen bakır ve mangan katalizörleri için de aynı sonuç elde edilmektedir. Grafikler ekte verilmiştir.

3.3.3. Katalizör Miktarı Etkisi

Artan katalizör miktarıyla oluşan veratril aldehit miktarı (Şekil 3.21) da artmaktadır. Meydana gelen bu daha iyi oksidasyon sonucu substratın katalizörün daha fazla aktif grubu ile etkileşmesi ile açıklanabilir. Sentezlenen bakır ve mangan katalizörleri için de aynı sonuç elde edilmektedir. Grafikler ekte verilmiştir.



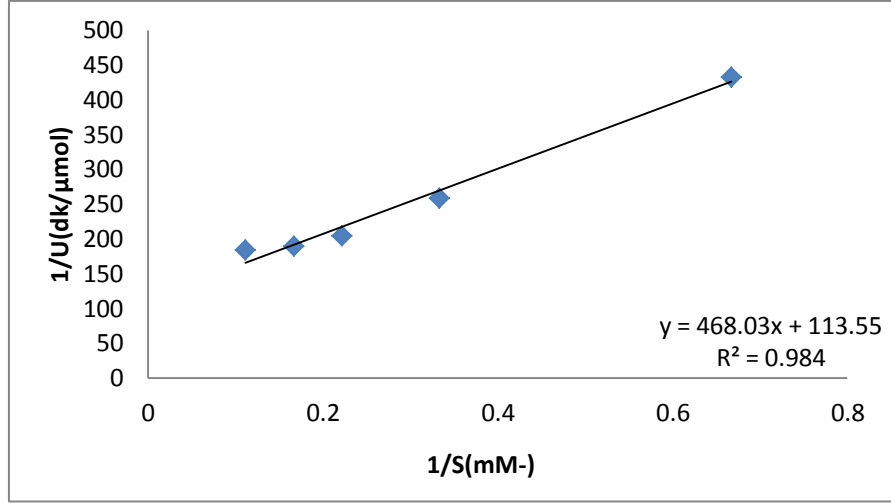
Şekil 3.21. Tetrafenilporfinatodemir(II) katalizölüğünde DMBA'nın katalizör miktarına bağlı dönüşüm grafiği (8 mM VA, 0,8 M t- butilhidroperoksit, t = 50 dak)

3.3.4. Substrat Miktarı Etkisi

Eşitlik 3.17 bağıntısına göre $1/V$ ile $1/[S]$ arasında çizilen grafik bir doğru verir. Çizilen bu grafiğe göre Lineweaver-Burke grafiği elde edilir (Şekil 3.22). Doğrunun eğimi K_m/V_{mak} , kayma ise $1/V_{mak}$ değerine eşittir. Buradan K_m ve V_{mak} değerleri hesaplanır.

$$\frac{1}{V} = \frac{[S] + K_m}{k_3 [E]_0 [S]}$$

Bu çalışmada da reaksiyona giren veratril alkol konsantrasyonu değiştirilerek sentezlenen polimerik katalizörlerin V_{mak} ve K_m değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan değerler Çizelge 3.4'te gösterilmektedir.



Şekil 3.22. Tetrafenilporfinatodemir(II) katalizölüğünde DMBA'nın substrat miktarına bağlı dönüşüm grafiği (0,8 M t- butilhidroperoksit, t = 50 dak, 10 mg polimer)

Çizelge 3.4. Katalitik özellikleri araştırılan polimerik küreciklerin V_{mak} ve K_m değerleri

	V_{mak} (mM/dak)	K_m (mM)
Mn-Porfirin Nanokürecik	$18,23 \times 10^{-3}$	0,76
Fe-Porfirin Nanokürecik	$8,81 \times 10^{-3}$	4,12
Cu-Porfirin Nanokürecik	$30,87 \times 10^{-3}$	56,57

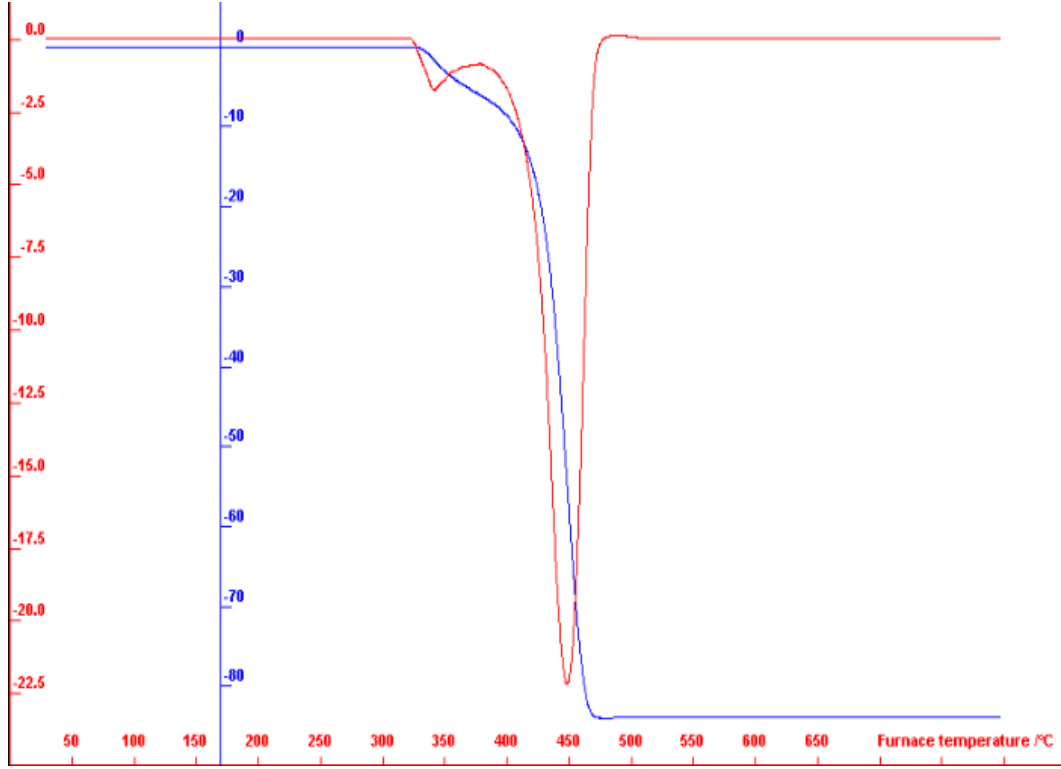
K_m enzim miktarının ölçütü olup, substratla ilişkilidir. Yani K_m , enzim-substrat kompleksinin dayanıklılığını ifade etmekte olup, enzim-substrat kompleksi ile K_m değeri arasında ters bir ilişki bulunmaktadır. K_m değeri düşük olduğunda enzim-substrat kompleksinin dayanıklılığı yüksek, K_m değeri büyük olduğunda ise enzim-substrat kompleksinin dayanıklılığı düşüktür. Sentezlenen Mn-porfirin nanoküreciklerin daha dayanıklı ve aktif polimerler olduğu sonucuna varabiliriz.

4. SONUÇ

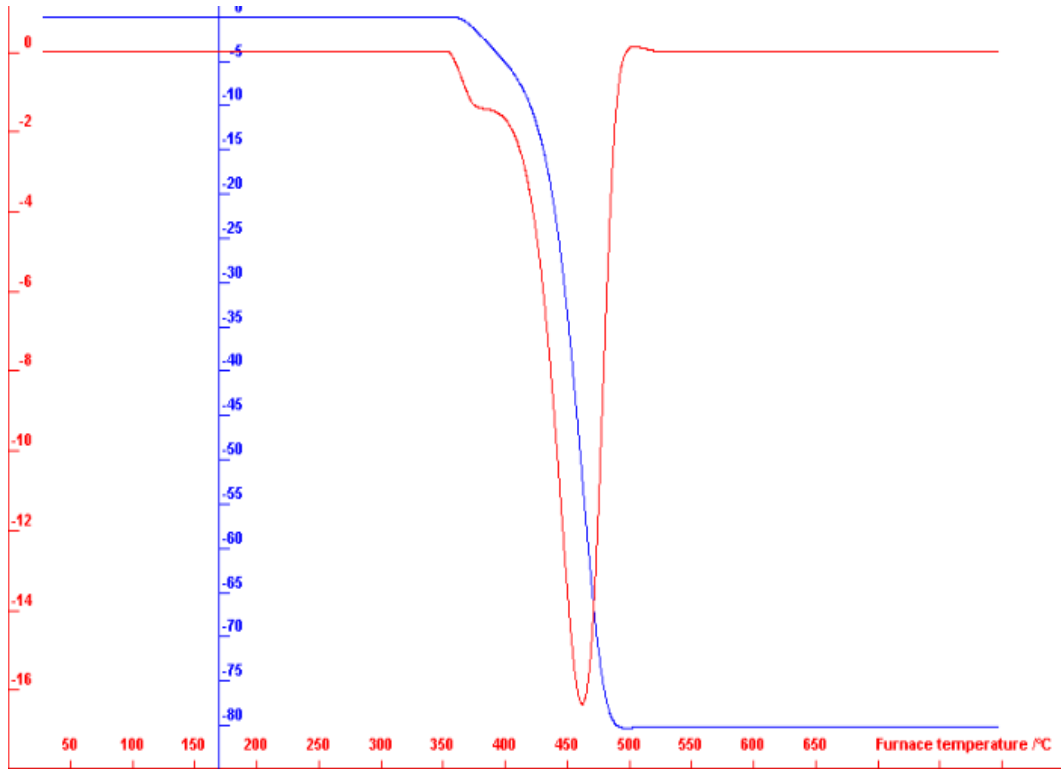
Bu çalışmada elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralanabilir:

1. Bu çalışmada ilk kez rijit polimerler emülsiyon polimerizasyon tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. Monomer olarak metakriloil klorür (MA-Cl), çapraz bağlayıcı olarak ise trimetilolpropantrimetaakrilat (TMPTMA) kullanılmıştır.
2. Elde edilen küreler daha sonra katalizör olarak kullanımı için 5-(4-aminofenil)-10,15,20-trifenilporfinato demir (II) klorür, mangan (II) klorür ve bakır (II) klorür ile modifiye edilmiştir. Sentezlenen bu katalitik malzemelerin karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.
3. Modifiye ve modifiye olmamış polimerik kürelerin zeta potansiyelleri ve BET yüzey alan ölçümleri alınmış ve değişiklikler gösterdiği görülmüştür.
4. Oksidasyon çalışmaları için model bileşik olarak 3,4-dimetoksibenzil alkol seçilmiştir. Bu çalışmalarda oksidant olarak tersiyer butilhidroperoksit (t-BuOOH) kullanılmıştır.
5. Oksidasyon reaksiyonlarında katalizörlerin etkinliğinin araştırılmasında pH, sıcaklık, substrat ve katalizör miktarlarının etkisine bakılmıştır.
6. Oksidasyon çalışmaları için pH etkisine bakıldığında lignin peroksidaz enzimine benzer şekilde olan Fe (II) porfirin bazlı katalizörün pH 3,5 etkinliğinin en yüksek olduğu, Cu (II) ve Mn (II) içeren katalizörlerde ise en yüksek etkinlik pH 9,0'da görülmüştür.
7. Oksidasyon reaksiyonları için sıcaklık etkisine bakıldığında literatürde verilen değerler ile paralellik göstermiş ve sıcaklığın yükselmesi ile katalizörün etkinliğinin arttığı görülmüştür.
8. Sentezlenen Fe (II), Cu (II) ve Mn (II) içeren porfirin bazlı katalizörler içinde en etkilisi ve dayanıklısı Mn (II) porfirin içeren polimerik kürecikler olduğu ortaya çıkmıştır.
9. Literatürde verilen heterojen katalizörler ile karşılaştırıldıklarında oksidasyon reaksiyonlarının daha kısa sürede gerçekleştiği görülmüştür.

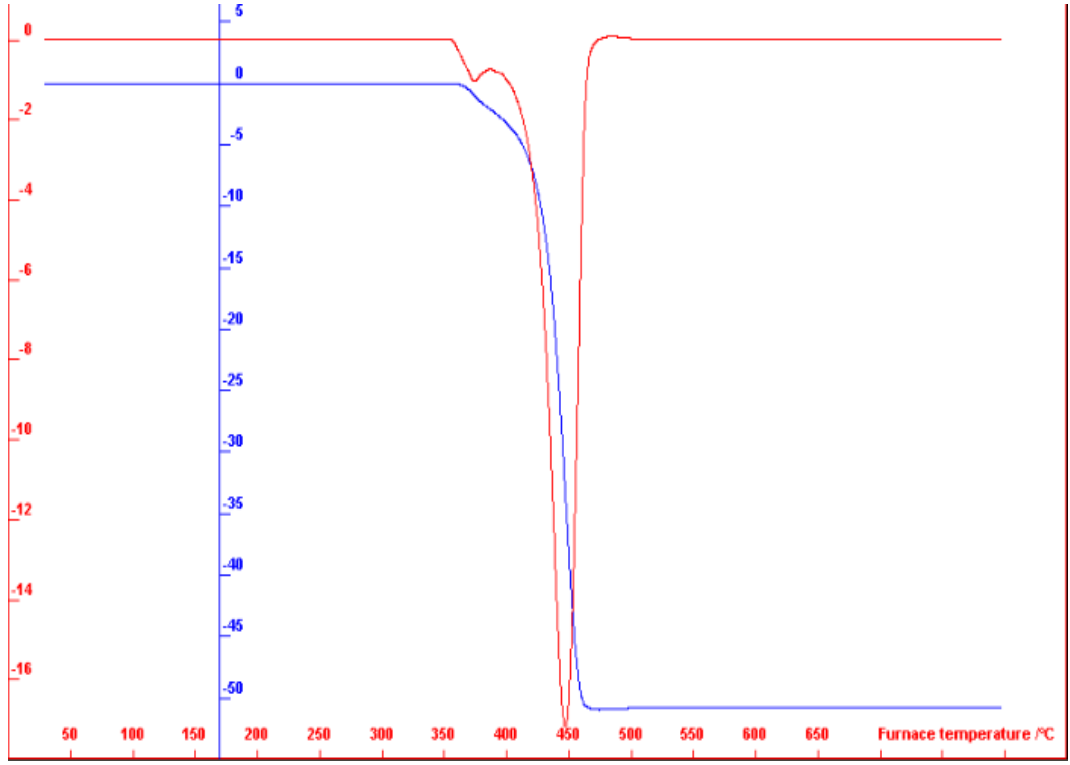
Ek-1 Metallo Porfirin Bazlı Nanokürelerin TGA ve DTG Termogramları



Demir porfirin nanoküreciklerin TGA ve DTG eğrileri

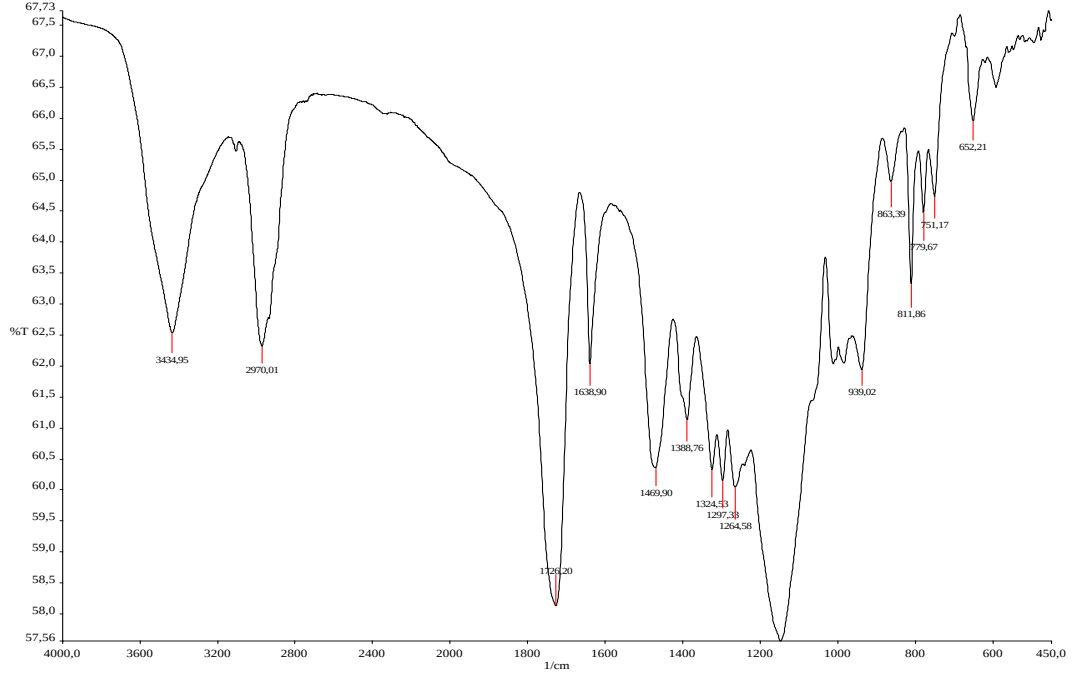


Bakır porfirin nanoküreciklerin TGA ve DTG eğrileri

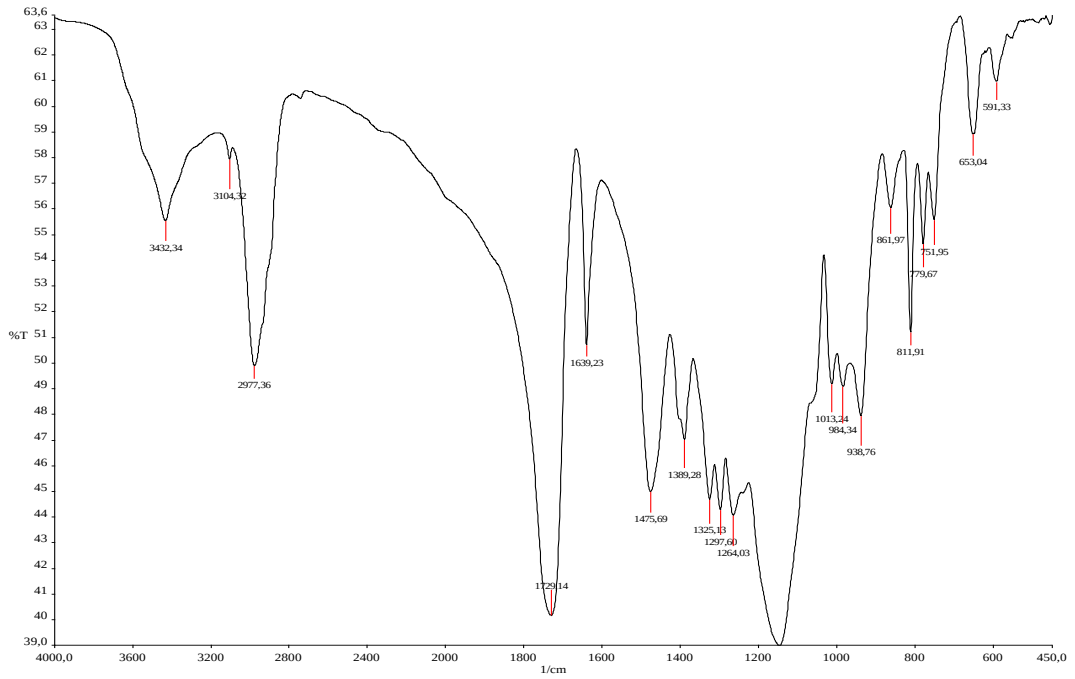


Mangan porfirin nanoküreciklerin TGA ve DTG eğrileri

Ek-2 Demir ve Bakır Porfirin Nanoküreciklerin FTIR Spektrumları

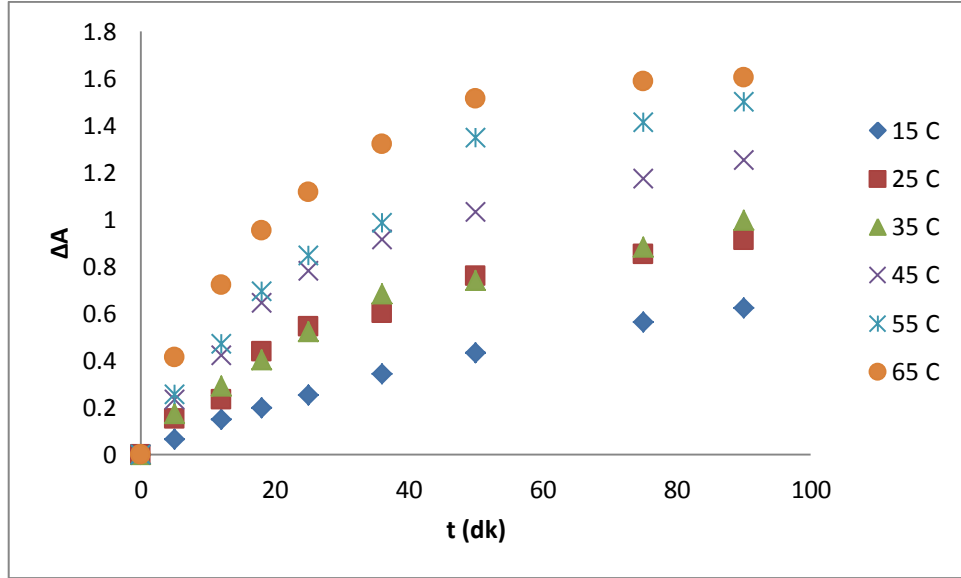


Bakır porfirin nanoküreciklerin FTIR spektrumu

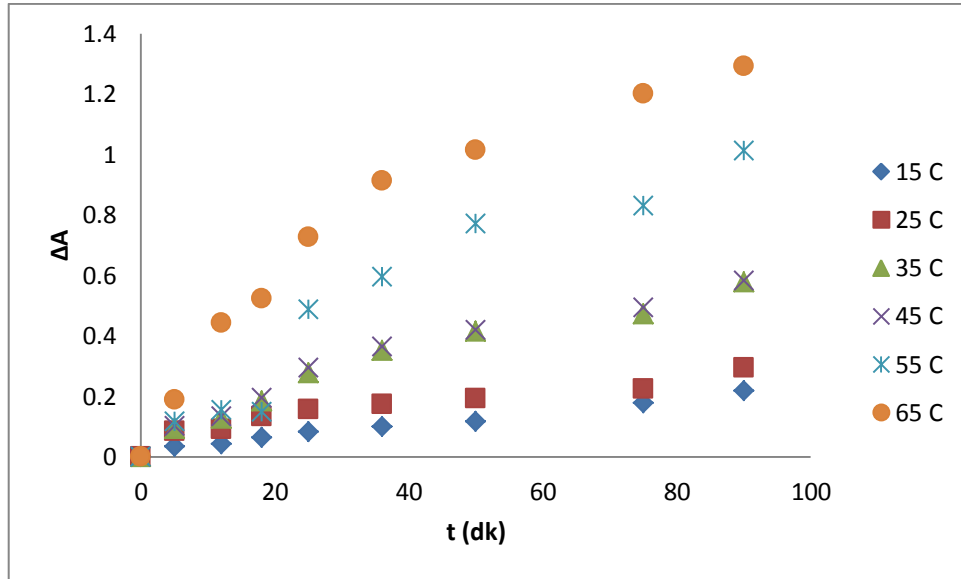


Demir porfirin nanoküreciklerin FTIR spektrumu

Ek-3 Mangan ve Bakır Porfirin Katalizörlerinin Katalitik Aktivitelerinin Sıcaklıkla Değişim Grafikleri

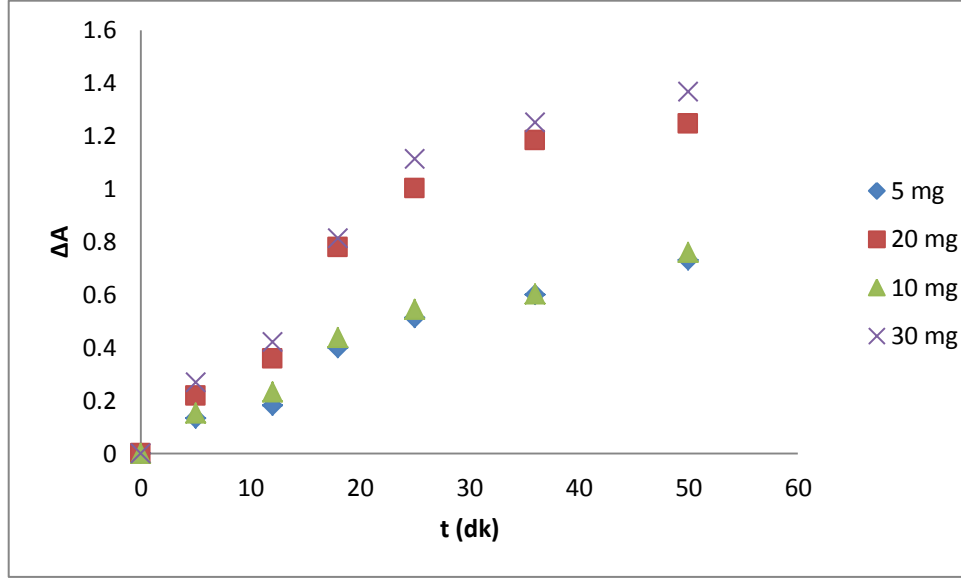


Mn porfirin nanoküreciklerin aktivitelerinin sıcaklıkla değişim grafiği

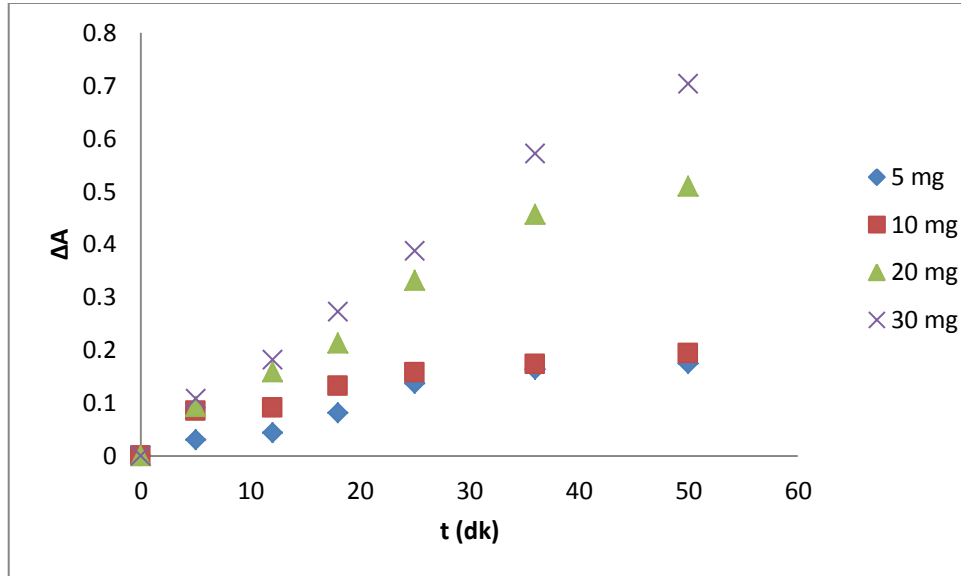


Cu porfirin nanoküreciklerin aktivitelerinin sıcaklıkla değişim grafiği

Ek-4 DMBA'nın Katalizör Miktarına Bağlı Dönüşüm Grafiği

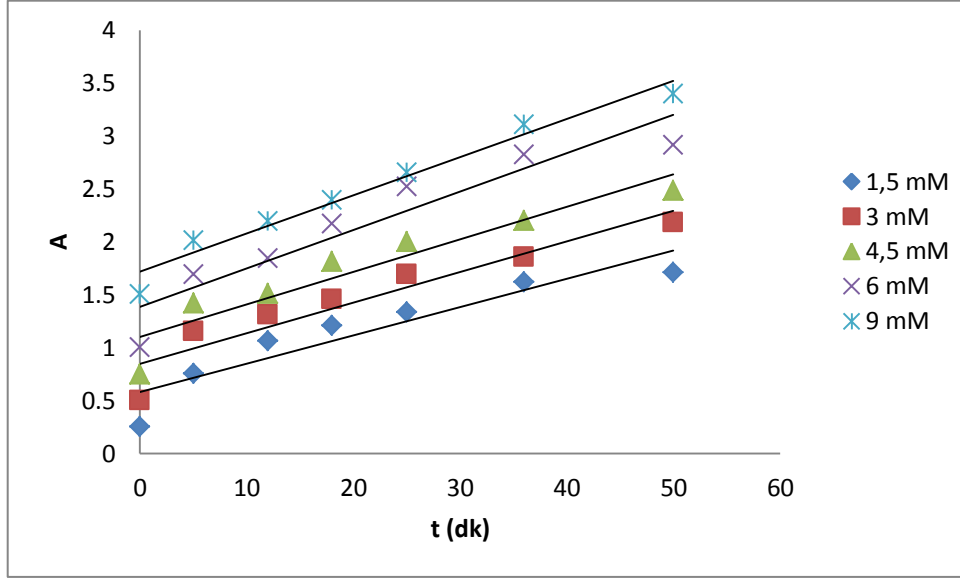


Mn porfirin nanoküreciklerin aktivitelerinin katalizör miktarına bağlı değişim grafiği

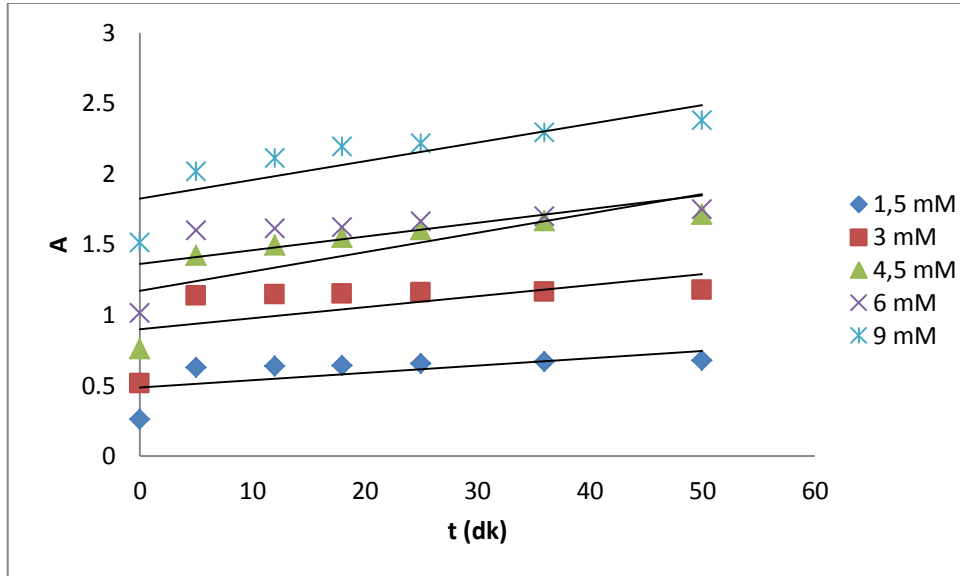


Cu porfirin nanoküreciklerin aktivitelerinin katalizör miktarına bağlı değişim grafiği

Ek-5 DMBA'nın Substrat Miktarına Bağlı Dönüşüm Grafiği



Mn porfirin nanoküreciklerin aktivitelerinin substrat miktarına bağlı değişim grafiği



Cu porfirin nanoküreciklerin aktivitelerinin substrat miktarına bağlı değişim grafiği

KAYNAKLAR

- [1] Ortiz de Montellano, P. R., “Cytochrome P-450,” *Plenum*, New York, A.B.D.,1986.
- [2] Mansuy Daniel, “A brief history of the contribution of metalloporphyrin models to cytochrome P450 chemistry and oxidation catalysis,” *C. R. Chimie* 10, 392-413, 2007.
- [3] Karademir, A., Akgül, M. ve Tutuş, A., “Kağıt endüstrisinde enzim kullanımına genel bir bakış:Enzimlerin kabuk soyma, liflerin modifikasyonu, çözünebilir kağıt hamuru ve selüloz üretiminde kullanımı,” *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(1), 61-71, 2002.
- [4] Altınışik, M., *Porfirinler*.
<http://www.mustafaaltinisik.org.uk/89-1-11.pdf>
- [5] Tay, T., “*Tetrafenilporfirin bazlı hidrofobik adsorban geliştirilmesi*”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2004.
- [6] Nihat, M., *Porfirinler*.
www.mertnihat.com/00_main/main/dokuman/porfirinler.ppt
- [7] Watson, C.J., *Hematin and Porphyrin*, editorial, N. Engl. J. Med. 293(12):605-607, September 18, 1975.
- [8] Van der Made, A.W., Smeets, J.W.H., Nolte, R.J.M., Drenth, W., *J. Chem.Soc., Chem. Commun.* 1204, (1983).
- [9] Meunier B., Robert, A., Pratviel, G., Bernadou, J., in: K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard (Eds.), *The Porphyrin Handbook*, vol. 4, p. 119, 2000.
- [10] Suslick, K.S., in: K.M. Kadish, K.M. Smith, R. Guillard (Eds.), *The Porphyrin Handbook*, vol. 4, p. 41, Academic Press, 2000.

- [11] Chang, C.K., Kuo, M.S., *J. Am. Chem. Soc.* 101 (3413), 1979.
- [12] Bartoli, J.F., Brigaud, O., Battioni, P., Mansuy, D., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (440), 1991.
- [13] Thellend, A., Battioni, P., Mansuy, D., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1035), 1994.
- [14] Tabushi, I., Koga, N., *J. Am. Chem. Soc.* 101 (6456), 1979.
- [15] Groves, J.T., Quinn, R., *Inorg. Chem.* 23 (3844), 1984.
- [16] Groves, J.T., in: P.R. Ortiz de Montellano (Ed.), *Cytochrome P450: Structure, Mechanism and Biochemistry*, third ed., Kluwer Academic/Plenum Publisher, New York, p.1, 2005.
- [17] Masumoto, H., Takeuchi, K., Ohta, S., Hirobe, M., *Chem. Pharm. Bull.* 37 (1788), 1989.
- [18] Mansuy, D., Battioni, P., Battioni, J.P., *Eur. J. Biochem.* 184, (267), 1989.
- [19] Bernadou, J., Bonnafous, M., Labat, G., Loiseau, P., Meunier, B., *Drug Metab. Dispos.* 19 (360), 1991.
- [20] Vidal, M., Bonnafous, M., Defrance, S., Loiseau, P., Bernadou, J., Meunier, B., *Drug Metab. Dispos.* 21 (811), 1993.
- [21] Rothmund, P. *J. Am. Chem. Soc.* 58, 625, 1936.
- [22] Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D.; Goldmacher, J.; Assour, J.; Korsakoff, L. *J. Org. Chem.*, 32, 476, 1967.
- [23] Sezgin, İ. V., “*Lignin için model bir bileşik olan 3, 4-dimetoksibenzilalkolün demir porfirin katalizörlüğünde oksidasyonu,*” Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2006.
- [24] Reddy, D.; Chandrashekar, T. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 619, 1992.
- [25] Czuchajowski, L.; Habdas, J.; Niedbala, H.; Wandrekar, V. *Tetrahedron Lett.* 32, 7511, 1991.

- [26] Salmon, L.; Verlhac, J.-B.; Bied-Charreton, C.; Verchere-Beaur, C.; Gaudemer, A.; Pasternak, R. F. *Tetrahedron Lett.* 31, 519, 1990.
- [27] Czuchajowski, L.; Bennett, J. E.; Goszczynski, S.; Wheeler, D. E.; Wisor, A. K.; Malinski, T.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 607, 1989.
- [28] Shanmugathan, S., Edwards, C., Boyle, R.W., *Tetrahedron* 56, 1025–1046, 2000.
- [29] Lavalley, D. K.; Xu, Z.; Pina, R. *J. Org. Chem.* 58, 6000, 1993.
- [30] Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; Hsu, H. C.; Kearney, P. C.; Marguerettaz, A. M., *J. Org. Chem.*, 52, 827, 1987.
- [31] Dolphin, D. J. *Heterocycl. Chem.*, 7, 275, 1970.
- [32] Lindsey, J. S.; Wagner, R. W. *J. Org. Chem.*, 54, 828, 1989.
- [33] Deisenhofer, J.; Epp, O.; Miki, K.; Huber, R.; Michel, H. *Nature* 318, 618, 1985.
- [34] Groves, J. T.; Nemo, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 6243, 1983.
- [35] Gradillas, A.; Del Campo, C.; Sinisterra, J. V.; Llama, E. F. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2611, 1995,.
- [36] Labat, G. ve Meunier., Factors controlling the reactivity of a ligninase model based on the association of potassium monopersulfate to manganese and iron porphyrin complexes, *J. Org. Chem.*, 54, 5008 -5011, 1989.
- [37] Song, R., Sorokin, A., Bernadou, J. ve Meunier, B., Metalloporphyrin-Catalyzed Oxidation of 2-Methylnaphthalene to Vitamin K3 and 6-Methyl-1,4-naphthoquinone by Potassium Monopersulfate in Aqueous Solution, *J. Org. Chem.*, 62, 673-678, 1997.
- [38] Banfi, S., Montanari, F. Ve Quici, S., Tetrakis(halogenoaryl)porphyrins featuring sterically hindering electronegative substituents: Synthesis of

- highly stable catalysts in olefin epoxidation, *J. Org. Chem.* 53, 2863-2866, 1988.
- [39] Monti, D., Pastorini, A., Mancini, G., Borocci, S., Tagliatesta, P., Structural effects on the NaOCl epoxidation of styrene in micellar media catalysed by amphiphilised Mn(III)metalloporphyrins, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 179 125–131, 2002.
- [40] Cui, F., Wijeskera, T., Dolphin, D., Farrell, R. ve Skerker, P., Biomimetic degradation of lignin, *J. Biotechnology*, 30, 15-26, 1993.
- [41] Lee, S.J. ve Hupp, J. T., Porphyrin-containing molecular squares: Design and applications, *Coordination Chemistry Reviews* 250, 1710–1723, 2006.
- [42] Mines, G.A., Tzeng, B.C., Stevenson, K.J., Li, J., Hupp, J.T., *Angew. Chem. Int. Ed.* 41, 154, 2002.
- [43] McNamara, C.A., Dixon, M.J., Bradley, M., *Chem. Rev.* 102, 3275, 2002.
- [44] Xia, Q.H., Ge, H.Q., Ye, C.P., Liu, Z.M., Su, K.X., *Chem. Rev.* 105, 1603, 2005.
- [45] Fan, Q.H., Li, Y.M., A.S.C. Chan, *Chem. Rev.* 102, 3385, 2002.
- [46] Rechavi, D., Lemaire, M., *Chem. Rev.* 102, 3467, 2002.
- [47] Türk, H. ve Ford, W.T., “Epoxidation of styrene with aqueous hypochlorite catalyzed by a manganese(III) porphyrin bound to colloidal anion-exchange particles,” *J. Org. Chem.*, 56, 1253-1260, 1991.
- [48] Simonneaux, G., Maux, P.L., *Coord. Chem. Rev.* 228, 43, 2002.
- [49] Che, C.M., Huang, J.S., *Coord. Chem. Rev.* 231, 151, 2002.
- [50] Ferrand, Y., Maux, P.L., Simonneaux, G., *Org. Lett.* 6, 3211, 2004.
- [51] Macor, K.A., Spiro, T.G., *J. Am. Chem. Soc.* 105, 5601, 1983.
- [52] Poriel, C., Ferrand, Y., Juillard, S., Maux, P.L., Simonneaux, G., *Tetrahedron* 60, 145, 2004.

- [53] Meunier, B., Visser, S.P., Shaik, S., *Chem. Rev.* 104, 3947, 2004.
- [54] Groves, J.T., Myers, R.S., *J. Am. Chem. Soc.* 105, 5791, 1983.
- [55] Zhang, R., Yu, W.Y., Wong, K.Y., Che, C.M., *J. Org. Chem.* 66, 8145, 2001.
- [56] Avnir, D., *Acc. Chem. Res.* 28, 328, 1995.
- [57] Tay, T., “Bazı oksidantlara karşı sülfolanmış mangan (III) tetramesitilporfirin ile β -pirolitik konumları bromlanmış türevinin yapı kararlılıklarının incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1998.
- [58] Lin, SY, Dence, CW (Eds.) “*Methods in Lignin Chemistry*”, Springer-Verlag, New York., 192, 1992.
- [59] Hatakeyama, H. ve Hatakeyama, T. “Lignin Structure, Properties, and Applications,” *Adv Polym Sci.* DOI:10.1007/12 2009 12
- [60] Crestini, C., Saladino, R., Tagliatesta, P. ve Boschi, T., “Biomimetic degradation of lignin and lignin model compounds by synthetic anionic and cationic water soluble manganese and iron porphyrins,” *Bioorg. Med. Chem.*, 7, 1897-1905, 1999.
- [61] Dizge, M. G., “*Trametes versicolor* beyaz çürükçül fungusundan lakkaz enziminin saflaştırılması ve kısmi nitelendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2007.
- [62] Zhu, W. ve Ford, W.T., “Oxidation of lignin model compounds in water with dioxygen and hydrogen peroxide catalyzed by metallophthalocyanines,” *J. Mol. Catal.*, 78(3), 367-378, 1993.
- [63] Cui, F. ve Dolphin, D., “Iron porphyrin catalyzed oxidation of lignin model compounds: oxidation of phenylpropane and phenylpropene model compounds,” *Can. J. Chem.*, 73, 2153-2157, 1995.

- [64] Atalay, T., *Kimyasal Kinetik*, Nobel Basımevi, 1005-06-001827, Kasım-2005.
- [65] Ertan, N., and EYDURAN, F., "The synthesis of some hetarylazopyridondyes and solvent effects on their absorption spectra" *Dyes and Pigments*, 27(4), 313-320, 1995.
- [66] Odian, G., G., *Principles of polymerization*, Wiley-Blackwell, NewYork, 2004.
- [67] W.F. Smith and J. Hashemi, *Foundations of Materials Science and Engineering*, 3th Edition, McGraw-Hill, 2003.
- [68] Gruber, H., Knaus, S., ve Liska, R., "Division macromolecular chemistry, Institue of applied synthetic chemistry", Vienna University of Technology, 2012.
- http://otech7.tuwien.ac.at/susppoly_sk_e.html
- [69] Fitch RM. "Polymer colloids: a comprehensive introduction", London: Academic Press, 1997.
- [70] Rzepa H., S., "Structure porperty relationships", 2003.
- <http://www.ch.ic.ac.uk/local/organic/tutorial/steinke/StructurePorpertyRelationships2003.pdf>
- [71] Bovey FA, Kolthoff IM, Medalia AI, Meehan EJ. "Emulsion polymerization", New York: Interscience Publishers; 1965.
- [72] Nakamura, M., Tatsumi, T. Ve Tominaga, H., *Bull. Chem. Soc.. Jpn.*, 63, 3334, 1990.
- [73] Battoni, P., Lallier, J. P., Barloy, L. Ve Mansuy, D., *J. Chem. Soc. Commun.*, 1149, 1989.
- [74] Wijesekera T. P., Dolphin D., "Synthetic Aspects of Porphyrin and Metalloporphyrin Chemistry", *Cheminform*, 26, 193, 1995.

- [75] Hasegawa, E., Nemoto, J., Kanayama, T., Tsuchida, E., *Eur. Polym. J.* 14, 123, 1978.
- [76] Tarnaud, E., Gaudemer, A., Frostin-Rio, M., Bied-Charreton, C., *J. Mol. Catal.* 72, 181, 1992.
- [77] Kimura, M., Nishigaki, T., Koyama, T., Hanabusa, K., Shirai, H., *React. Polym.* 23, 195, 1994.
- [78] Skoog, D.A., Holler, J.F., Nieman, T.A., *Principles of instrumental analysis*, Belmont : Thomson, 2007.
- [79] Anonim, *Seramik Araştırma A.Ş.*, 2013.
http://www.seramikarastirma.com.tr/tr/test_analiz/fiziksel_testler/3053.html
- [80] Korkmaz, E., “*Eskişehir yöresi sepiyoliti’nin zeta potansiyellerinin tayini*”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [81] Aitken, M.D., Venkatadri, R., Irvine, R.L., “Characterization of reactions catalyzed by manganese peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium*”. *Water Res* 23:443–450, 1989. doi:10.1016/ 0043-1354(89)90135-8.
- [82] Kervinen, K., Korpi, H., Leskelä, M., Repo, T., Oxidation of veratryl alcohol by molecular oxygen in aqueous solution catalyzed by cobalt salen-type complexes: the effect of reaction conditions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 203, 9–19, 2003.
- [83] Little, R. G.; Anton, J. A.; Loach, P. A.; Ibers, J. A. *J. Heterocycl. Chem.*, 12, 343, 1976.
- [84] Casas, C., Saint-Jalmes, B., Loup, C., Lacey, C.J., Meunier, B., Synthesis of Cationic Metalloporphyrin Precursors Related to the Design of DNA Cleavers, *J. Org. Chem.*, 58, 2913-2917, 1993.