	SAKARYA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ DERGİSİ <i>SAKARYA UNIVERSITY JOURNAL OF SCIENCE</i>		
	e-ISSN: 2147-835X Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/saufenbilder		
	<u>Geliş/Received</u> 06-02-2017 <u>Kabul/Accepted</u> 27-07-2017	<u>Doi</u> 10.16984/saufenbilder.290357	

2,6-Di-*tert*-Bütilfenolün Çeşitli Oksidantlarla [5,10,15,20-Tetrakis(4-karboksifenil)porfirinato]kobalt(II) Katalizörlüğünde Oksidasyonu

Yasemin Çimen^{*1}, Tuğçe Günay¹

ÖZ

Bu çalışmada 2,6-di-*tert*-bütilfenolün (DTBP) çeşitli oksidantlarla [5,10,15,20-tetrakis(4-karboksifenil)porfirinato]kobalt(II) ([CoTCPP]) tarafından katalizlenen oksidasyonu araştırılmıştır. Oksidant olarak potasyum peroksimonosülfat (okzon), *tert*-bütilhidroperoksit (Bu'OOH) veya hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanılmış ve reaksiyonlar hacimce %10-15 su içeren metanol çözeltilerinde oda sıcaklığında yürütülmüştür. Oksidasyona substrat, katalizör ve oksidant derişimlerinin etkileri incelenmiştir. Reaksiyon ürünleri gaz kromatografisi-kütle spektrometresiyle (GC-MS) belirlenmiş ve ürünlerin ve reaksiyona girmemiş DTBP miktarları gaz kromatografisi (GC) ile elde edilen kromatogramlardaki pik alanlarından belirlenmiştir. DTBP oksidasyonunda oksidant olarak okzon ve Bu'OOH kullanıldığında [CoTCPP] katalitik aktivite göstermiştir. H₂O₂ varlığında ise [CoTCPP] katalitik aktivite göstermemiştir.

Anahtar kelimeler: Oksidasyon; [tetrakis(4-karboksifenil)porfirinato]kobalt(II), 2,6-Di-*tert*-bütilfenol

Oxidation of 2,6-Di-*tert*-Butylphenol Catalyzed by [5,10,15,20-Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrinato]cobalt(II) in the Presence of Various Oxidants

ABSTRACT

In this study, the oxidation of 2,6-di-*tert*-butylphenol (DTBP) catalyzed by [5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrinato]cobalt(II) ([CoTCPP]) in the presence of various oxidants has been investigated. Potassium peroxymonosulfate (Oxone), *tert*-butylhydroperoxide (Bu'OOH) or hydrogen peroxide (H₂O₂) were used as oxidants and the reactions were carried out in 10-15% (v:v) of water-methanol solutions at room temperature. The effects of the concentration of the substrate, catalyst and oxidant on the outcome of the reactions were investigated. The products of the reaction mixtures were identified using GC-MS and the amounts of the products and unreacted DTBP were determined from the peak areas on GC chromatograms. [CoTCPP] showed catalytic activity in the oxidation of DTBP when Oxone or Bu'OOH was used as oxidant. No catalytic activity of [CoTCPP] was observed when the oxidant was H₂O₂.

Keywords: Oxidation, [tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrinato]cobalt(II), 2,6-Di-*tert*-butylphenol

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

¹ Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir
yasemincimen@anadolu.edu.tr

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Bazı geçiş metali içeren kompleks ve şelatlar moleküler oksijeni aktif hale getirip tersinir olarak metale bağlanmasını sağlar. Geçiş metaline dioksijen bağlanmış kompleks ve şelatlarla sterik engelli fenollerin oksidasyonu, metal dioksijenin oksidasyon sürecinde ara ürün gibi davranmasından dolayı oksijenaz enzim reaksiyonuna uygun bir model oluşturması nedeniyle önemlidir [1]. Bir enzim sınıfı olan Sitokrom P-450, canlı sistemlerde dioksijeni kullanarak hidroksilasyonlara, epoksidasyonlara ve diğer oksidasyonlara etkin ve çok hızlı bir şekilde aracılık eder. Biyolojik sistemler dışında Sitokrom P-450'nin aktivitesini taklit edebilen metaloporfirinler, moleküler oksijeni aktifleştirir ve organik moleküle aktarımını sağlar [2-4].

Endüstride fenol kullanan alanlarının her biri, potansiyel olarak çevre kirletici kaynaktır. Petrokimya tesisleri, ilaç üretim fabrikaları, demir çelik fabrikaları, kömür ocakları, boya ve reçine üretim tesisleri atık sularındaki fenolün başlıca kaynakları olarak sıralanabilir. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Örgütü (Environmental Protection Agency) yüzey sularındaki fenol miktarının 1 ppb'den daha az olmasını şart koşmaktadır. Sonuçta çevre kirleticisi olan fenollerin giderimi önemli bir konu olup bunların giderimi veya daha zararsız türlere dönüştürülmesi üzerine birçok yöntem geliştirilmiştir [5-7]. Fenolik bileşiklerin giderimi yanında oksidatif dönüşümleri de biyolojik olarak aktif bileşiklerin üretimi açısından önemlidir [8, 9]. Yapılan in vitro çalışmalarda 2,6-di-tert-bütilfenolün (DTBP) oksidasyon ürünü olan 2,6-di-tert-bütil-1,4-benzokinonun; toprak mantarları *Trichoderma koningii*, *Penicillium roseopurpureum* ve *Geomyces pannorum var. pannorum*'un büyümesini, ticari olarak satılan Ketoconazole dan daha iyi inhibe ettiği belirlenmiştir [10].

Literatürde Schiff bazları [11-13], metalloftalosiyeninler [14-18] ve metalloporfirinler [2, 19] DTBP oksidasyonunda yaygın olarak kullanılan katalizörlerdir.

Bu çalışmada DTBP'nin okzon ve Bu'OOH ile oksidasyonu [5,10,15,20-tetrakis(4-karboksifenil)porfirinato]kobalt(II) ([CoTCPP]) katalizörlüğünde çalışılmış ve oksidasyon reaksiyonu üzerine pH, süre, katalizör, substrat ve oksidant miktarlarının etkisi incelenmiştir.

1.1. Materyal ve metot (Material and method)

2,6-Di-tert-bütilfenol (Aldrich), potasyum peroksimonosülfat (okzon, Aldrich), tert-bütilhidroperoksit (Bu'OOH, %70) (Aldrich), hidrojen peroksit (H₂O₂, %35) (Aldrich), metanol (Merck) ve diklorometan (Aldrich) firmalardan sağlandıkları şekilde kullanılmıştır. 5,10,15,20-Tetrakarboksifenilporfirin ([TCPP]) literatürde verildiği şekilde hazırlanmış [20] ve kobalt kompleksinin ([5,10,15,20-tetrakis(4-karboksifenil)porfirinato]kobalt(II) ([CoTCPP])) sentezinde Pasternack yöntemi kullanılmıştır [21]. Diğer çözücü ve maddeler sentez veya analitik saflıkta olup gereken işlemlerde saf su kullanılmıştır.

Reaksiyon karışımlarının nicel analizleri FID dedektörüne sahip Thermo Scientific Trace 1310 gaz kromatografisinde 30 m uzunluğunda 0.32 mm ID ve 0.25 µm film kalınlığına sahip SE-54 (J&W Scientific) kapiler kolon kullanılarak yapılmıştır. Reaksiyon ürünlerinin tayini HP 6890 GC-MS cihazıyla HP-5 (Agilent) kolonu kullanılarak yapılmıştır. UV-görünür bölge spektrumları Shimadzu UV-2450 UV-Görünür Bölge Taramalı Spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Deneysel için ayrıca laboratuvarında bulunan diğer araç ve gereçler kullanılmıştır.

1.2. DTBP oksidasyonu (Oxidation of DTBP)

Oksidant olarak okzonun kullanıldığı reaksiyonlarda, 25 mL'lik bir balona 1.0×10⁻³ mmol [CoTCPP] (0.5 mL sulu çözelti, 2.0×10⁻³ M), 0.100 mmol DTBP (4.0 mL metanol çözeltisi, 0.025 M) konulup, bu karışıma 0.200 mmol okzon (0.062 g) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 200 rpm karıştırma hızında platform çalkalayıcıda (Edmund Bühler GmbH, KS-15 Control) 18 saat karıştırılmıştır. Oksidasyon farklı katalizör, substrat ve oksidant miktarları için de yürütülmüştür. Reaksiyon için belirlenen süre sonunda reaksiyon karışımındaki substrat ve oluşan ürünler CH₂Cl₂ ile ekstre edilip, GC ile analiz edilmiştir. Oksidant olarak Bu'OOH kullanıldığı durumda 25 mL'lik bir balona 1.0×10⁻³ mmol [CoTCPP] (0.5 mL sulu çözelti, 2.0×10⁻³ M), 0.225 mmol DTBP (4.0 mL metanol çözeltisi, 0.056 M) konulup, bu karışıma 0.450 mmol Bu'OOH (62 µL) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 200 rpm karıştırma

hızında platform çalkalayıcıda belli bir süre karıştırılmıştır. Ekstraksiyon ve analiz için DTBP/okzon katalitik sistemi için belirlenen prosedür takip edilmiştir. Oksidant olarak H₂O₂ kullanıldığı durumda 25 mL'lik bir balona 1.0×10⁻³ mmol [CoTCPP] (0.5 mL sulu çözelti, 2.0×10⁻³ M), 0.100 mmol DTBP (4.0 mL metanol çözeltisi, 0.025 M) konulup, bu karışıma 0.200 mmol H₂O₂ (17 µL) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 200 rpm karıştırma hızında platform çalkalayıcıda belli bir süre karıştırılmıştır. Ekstraksiyon ve analiz için DTBP/okzon katalitik sistemi için belirlenen prosedür takip edilmiştir. Katalitik aktivitenin gözlemlendiği DTBP/okzon ve DTBP/Bu'OOH katalitik sistemlerinde katalizör olmaksızın yürütülen oksidasyon reaksiyonlarında dönüşüm gözlenmemiştir.

1.3. [CoTCPP]'nin tekrar kullanılabilirliği ve bozunması (Recycling and degradation of [CoTCPP])

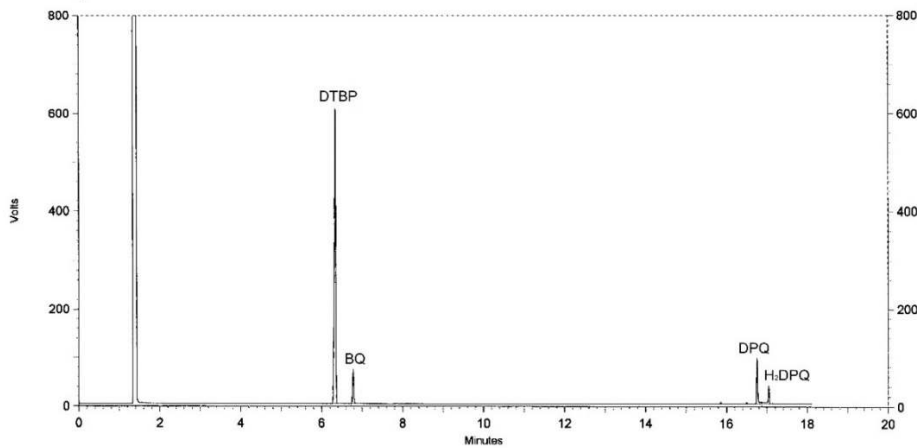
Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneyleri okzon varlığında 1:100:200, Bu'OOH varlığında ise 1:225:450 katalizör:substrat:oksidant mol oranları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. DTBP ve kullanılan oksidantın yeni miktarları reaksiyon ortamına eklenmeden önce organik maddeler

CH₂Cl₂ ekstraksiyonu ile reaksiyon ortamından alınmıştır. Ardından ekstraksiyon sırasında azalan metanol, reaksiyon ortamına ilave edilerek reaksiyon hacmi 4.5 mL'ye tamamlanmıştır. Katalizörün bozunma deneylerinde her iki oksidant için de; her döngünün ardından reaksiyon ortamına DTBP ve oksidantın yeni miktarları eklenmeden önce, reaksiyon ortamından 0.1 mL karışım alınmış ve bu karışımın UV-görünür bölge spektrumunun absorbansının Beer-Lambert yasasından sapmasını engellemek (1 değerini aşmaması) için, 8:1 (v:v) metanol-su karışımı ile 10 kez seyreltilerek spektrumları alınmıştır. Bu şekilde katalizörün her bir döngü sonunda reaksiyon ortamında bozunmadan kalan miktarı tespit edilmiştir.

2. SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

2.1. Ürünlerin karakterizasyonu (Characterization of products)

DTBP'nin okzonla [CoTCPP] katalizörü varlığında 8:1 oranında metanol-su karışımında oda sıcaklığında yürütülen oksidasyonuna ait GC kromatogramı Şekil 1'de verilmiştir.



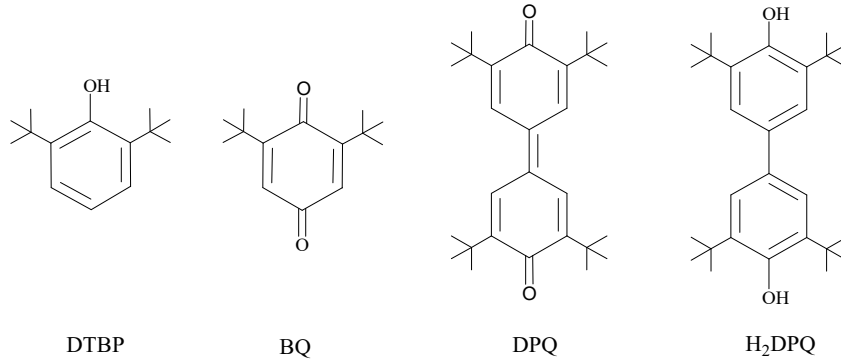
Şekil 1. DTBP'nin okzonla oksidasyonuna ait reaksiyon karışımının GC kromatogramı (The GC chromatogram of the reaction mixture of the DTBP oxidation with oxone)

Birçok araştırmacı DTBP oksidasyonu sonucu 2,6-di-tert-bütülfenol-1,4-benzokinin (BQ) ile 3,3',5,5'-tetra-tert-bütülfenol-4,4'-difenokinin (DPQ) oluştuğunu literatürde bildirmiştir (Şekil 2) [2, 11, 12, 14, 15, 17, 18]. DTBP oksidasyonunda oluşan bu iki ana ürünün yanı sıra Türk ve Çimen [15] 4,4'-dihidroksi-3,3',5,5'-tetra-tert-bütülfenol (H₂DPQ) oluşumunu da saptamış, DPQ ve

H₂DPQ karakterizasyonlarını GC-MS dataları yanı sıra NMR sonuçları ile desteklemiş, BQ karakterizasyonunu ise satın alınan BQ'nun GC kromatogramı ve GC-MS datasını kullanarak yapmışlardır. Bu çalışmada yürütülen reaksiyona ait kromatogramdan DTBP oksidasyonu sonucu da 3 temel ürün oluştuğu belirlenmiştir (Şekil 1). Aynı ürünler [CoTCPP]/Bu'OOH katalizör-

oksidant sistemiyle yürütülen reaksiyonlarda da elde edilmiştir. [CoTCPP]/okzon katalizör/oksidant sistemiyle BQ, DPQ ve H₂DPQ ye ait GC-MS spektrumlarının Türk ve Çimen'in yapmış olduğu çalışma sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür [15]. BQ: MS, *m/e*:

220 (molekül iyon piki), 205, 192, 177, 163, 149, 135, 121, 107, 91, 77, 67, 51, 41. DPQ: MS, *m/e*: 408 (molekül iyon piki), 393, 366, 351, 337, 323, 309, 295, 281, 57. H₂DPQ: MS, *m/e*: 410 (molekül iyon piki), 394, 367, 351, 309, 296, 281, 190, 162, 57.



Şekil 2. DTBP ve oksidasyon ürünlerinin kimyasal yapısı (Chemical structures of the DTBP and its oxidation products)

2.2. DTBP oksidasyonuna pH etkisi (Effect of the pH on the oxidation of DTBP)

[CoTCPP]/okzon katalizör-oksidant sistemiyle ve diğer katalizör-oksidant sistemleriyle yürütülen 5 saatlik reaksiyonlardan sonra DTBP dönüşümleri ve oluşan ürün dağılımları Tablo 1'de verilmiştir. Okzon varlığında yürütülen deneylerde reaksiyon ortamının kendi pH'ı olan 7.95 değerinin altındaki pH değerlerinde dönüşümün bir miktar azaldığı (Tablo 1, reaksiyon 1-3), yüksek pH değerinde ise dönüşümde pek bir değişiklik olmadığı (Tablo 1, reaksiyon 5) belirlenmiştir. pH taramaları sonucunda ortamın pH'ının değiştirilmesiyle DTBP dönüşümünün olumlu etkilenmediği belirlendiğinden, reaksiyon ortamının kendi pH'ı olan 7.95 optimum pH olarak seçilmiştir. Bu'OOH varlığında ise düşük ve yüksek pH'larda DTBP dönüşümünün, oksidant olarak okzonun kullanıldığı reaksiyonlardaki dönüşümlere göre daha az olduğu (Tablo 1, reaksiyon 6,7,11), pH 5.25-8.04 aralığında ise daha yüksek olduğu saptanmıştır (Tablo 1, reaksiyon 8-10). pH taramaları sonucunda Bu'OOH'nin oksidant olduğu reaksiyonlar için dönüşümün en yüksek olduğu

pH 5.25 optimum pH olarak seçilmiştir. H₂O₂ varlığında yürütülen reaksiyonlarda ise hiç ya da neredeyse sıfıra yakın DTBP dönüşümleri gözlemlendiğinden (Tablo 1, reaksiyon 12-16), [CoTCPP]:DTBP:H₂O₂ katalitik sistemi ayrıntılı olarak incelenmemiştir. Literatürde farklı katalizörlerin kullanıldığı çalışmalarda H₂O₂'in etkin bir oksidant olduğuna ilişkin yayınlar vardır. Bunlardan birinde demir tetrasülfoftalosiyenin/H₂O₂'in görünür bölge ışması ile bazı organik maddelerin gideriminde etkin bir katalizör-oksidant sistemi olduğu bildirilmiştir [22, Xia Tao]. Birçok araştırmacı tarafından fenol oksidasyonunun ilk basamağı olarak fenoksi radikalının oluşumu verilmektedir [23-25]. Porfirin katalizli reaksiyonlarda oksidasyona sebep olan aktif tür olarak [Fe^{IV}=O R₄P⁺•] (R: süstitüent, P:porfirin) radikalik yapı gösterilmektedir [26]. Bu radikalik yapının oluşumu, oksijenin tersinir olarak metale bağlanarak aktifleşmesi yoluyla olmaktadır. Dolayısıyla [CoTCPP]/H₂O₂ kullanılan sistemde tersinir bağlanmayı kolaylaştırabilecek bir parametre olan pH değiştirilmesine rağmen katalitik aktif türün oluşturulamadığı düşünülmüştür.

Tablo 1. [CoTCPP] katalizörlüğünde DTBP oksidasyonunda DTBP dönüşümü ve ürün bileşimine pH'ın etkisi^a (The effect of pH on the conversion of DTBP and product distribution in the oxidation of DTBP catalyzed by [CoTCPP]^a)

Reaksiyon	Oksidant Türü	pH	DTBP Dönüşümü(%)	BQ (%)	DPQ ^b (%)	H ₂ DPQ ^b (%)	TON ^c	TOF ^d (h ⁻¹)
1	Okzon	1.57	20.6	5.2	8.5	3.2	20.6	4.1
2	Okzon	1.84	23.1	6.8	9.1	4.2	23.1	4.9

3	Okzon	6.34	24.6	9.8	10.8	4.7	24.6	4.9
4	Okzon	7.95	33.5	7.7	21.0	4.6	33.5	6.7
5	Okzon	8.78	35.6	8.1	20.4	4.1	35.6	7.1
6	Bu'OOH	1.54	12.8	1.3	5.9	3.0	28.8	5.8
7	Bu'OOH	2.14	22.9	1.0	8.3	8.1	51.5	10.3
8	Bu'OOH	5.25	53.3	3.1	29.3	14.7	119.9	24.0
9	Bu'OOH	6.82	51.4	2.8	29.3	11.0	115.6	23.1
10	Bu'OOH	8.04	43.7	2.8	25.5	6.9	98.3	19.7
11	Bu'OOH	9.88	26.6	2.4	15.2	1.7	59.8	12.0
12	H ₂ O ₂	1.57	0.0	-	-	-	0.0	0.0
13	H ₂ O ₂	1.84	0.0	-	-	-	0.0	0.0
14	H ₂ O ₂	6.34	1.8	-	-	0.6	1.8	0.4
15	H ₂ O ₂	7.95	4.0	1.2	-	1.1	4.0	0.8
16	H ₂ O ₂	8.78	4.2	1.0	-	0.8	4.2	0.8

^a Reaksiyon koşulları: 0.100 mmol DTBP, 0.200 mmol okzon, 1.0×10^{-3} mmol [CoTCPP] veya 0.225 mmol DTBP, 0.450 mmol Bu'OOH, 1.0×10^{-3} mmol [CoTCPP] veya 0.100 mmol DTBP, 0.200 mmol H₂O₂, 1.0×10^{-3} mmol [CoTCPP], V=4.5 mL 8:1 metanol-su karışımı, oda sıcaklığı, t=5 saat. Verilen %'ler molce %'sidir.

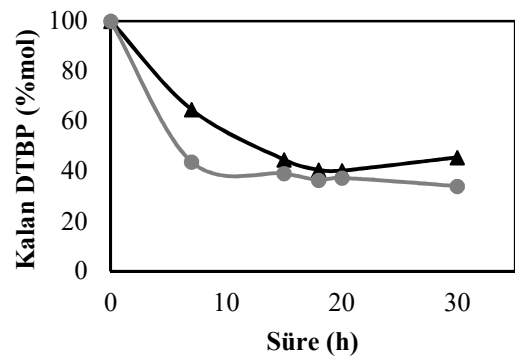
^b DPQ ve H₂DPQ üretmek için harcanan DTBP'nin %mol'üdür.

^c (Substrat mol sayısı / katalizör mol sayısı) × % dönüşüm

^d TON/süre

2.3. DTBP oksidasyonuna zamanın etkisi (Effect of the time on the oxidation of DTBP)

[CoTCPP] ile katalizlenmiş DTBP'nin okzon ve Bu'OOH ile oksidasyonunda reaksiyona girmemiş DTBP'nin zamana göre değişimi katalizör:substrat:oksidant mol oranları okzon için 1:100:200 ve Bu'OOH için 1:225:450 olan reaksiyonlar için Şekil 3'te verilmiştir. Okzon ve Bu'OOH varlığında DTBP'nin ürünlere dönüşümünün reaksiyonun ilk 18 saatinde yaklaşık %60'lara ulaştığı daha sonra reaksiyon hızının zamanla azalması nedeniyle dönüşümün pek fazla değişmediği görülmüştür.



Şekil 3. [CoTCPP] (1.0×10^{-3} mmol) katalizörlüğünde DTBP oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan DTBP'nin zamana bağlılığı. Hacim 4.5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı.

(▲) Okzon=0.200 mmol ve DTBP = 0.100 mmol, pH=7.95
(●) Bu'OOH=0.225 mmol ve DTBP = 0.450 mmol, pH=5.25

(Residual DTBP versus time in the oxidation of DTBP catalyzed by [CoTCPP] (1.0×10^{-3} mmol) in a 4.5 ml volume of 8:1 methanol-water mixture, at room temperature

(▲) Oxone=0.200 mmol ve DTBP = 0.100 mmol, pH=7.95
(●) Bu'OOH=0.225 mmol and DTBP = 0.450 mmol, pH=5.25)

2.4. DTBP oksidasyonuna katalizör, substrat ve oksidant miktarının etkisi (Effect of the amount of catalyst, substrate and oxidant on the oxidation of DTBP)

[CoTCPP]/okzon ve [CoTCPP]/Bu'OOH katalizör-oksidant sistemleriyle DTBP'nin oksidasyonuna substrat, katalizör ve oksidant derişimlerinin etkileri araştırılmış ve her deney için ürün bileşimi belirlenmiştir. 18 saatlik reaksiyonlardan sonra dönüş DTBP'nin ve oluşan ürünlerin yüzdeleri Tablo 2'de verilmiştir. DTBP'nin okzon ile sabit substrat ve oksidant derişimindeki oksidasyonunda, azalan katalizör derişimiyle BQ ve H₂DPQ verimlerinde pek bir değişiklik olmazken, DTBP dönüşümünün ve özellikle de DPQ veriminin azaldığı gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 2,4,5). Sabit katalizör ve oksidant miktarlarında ise artan DTBP miktarıyla dönüşüm yüzdesinin azaldığı, ancak dönüş DTBP miktarının arttığı gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 2,6,7). Ayrıca, substrat miktarındaki artmanın sadece H₂DPQ verimini arttırdığı belirlenmiştir. Sabit DTBP ve [CoTCPP] miktarlarında artan okzon miktarıyla DTBP dönüşümü az bir miktar artarken (~%5), BQ veriminin yaklaşık %10 arttığı, DPQ veriminin yaklaşık %10 azaldığı, H₂DPQ veriminin ise değişmediği gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 1,2,3).

[CoTCPP]/Bu'OOH katalizör-oksidant sistemi kullanılarak gerçekleştirilen DTBP oksidasyonunda ise sabit substrat ve oksidant derişimlerinde DTBP dönüşümünün [CoTCPP] miktarının artmasıyla arttığı saptanmıştır (Tablo 2, reaksiyon 9,11,12). DTBP miktarındaki değişimin DTBP'nin dönüşümündeki etkisine bakıldığında ise, artan DTBP miktarlarında dönüşüm yüzdesinin azaldığı, ancak dönüş DTBP miktarının arttığı gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 9,13,14). Sabit DTBP ve [CoTCPP] miktarlarında artan Bu'OOH miktarıyla DTBP dönüşümünün arttığı gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 8,9,10). Katalizör ve oksidant miktarındaki artışa bağlı olarak, oluşan [Fe^{IV}=O R₄P⁺•] aktif yapının miktarı artacağından, katalizör ve oksidant miktarındaki artışın daha fazla DTBP dönüşümü sağladığı düşünölmüştür.

2.5. CoTCPP] katalizörünün okzon ve Bu'OOH varlığında DTBP oksidasyonu için tekrar kullanılabilirliği ve bozunması (Recycling and degradation of [CoTCPP] for the oxidation of DTBP in the presence of oxone and Bu'OOH)

Okzon varlığında 3 çevrimde tekrarlanan katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde; ilk çevrimde %62.3 olarak belirlenen DTBP dönüşüm miktarı 2. çevrimde de korunmuş 3. çevrimde ise %27.4 olarak belirlenmiştir. Bu'OOH varlığında 3 çevrimde tekrarlanan tekrar kullanılabilirlik deneylerinde ilk çevrimde %63.6 olarak belirlenen DTBP dönüşümü 2. Çevrimde azalmış ve %8.1 olarak gerçekleşmiştir. 3. çevrimde ise katalizörün tamamen etkinliğini yitirdiği görölmüştür.

Şekil 5'te okzon eklenmeden önce ve okzon varlığında yürütölen tekrar kullanılabilirlik deneylerinin ardından ortamda bulunan katalizörün absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Okzonun ilavesi ile ilk çevrim sonrasında başlangıçtaki miktarına göre [CoTCPP]'nin absorpsiyonunda önemli bir azalma olmasına rağmen 1. çevrim sonrasında ortamda hala bozulmadan kalan [CoTCPP]'nin olduğu görölmüş ve katalizörün bu nedenle 2. döngüde de aktiflik gösterebildiği bulunmuştur. Absorpsiyon şiddetinde 2. döngüden sonra gözlenen azalmanın katalizörün oksidant tarafından parçalanması nedeniyle olduğu ve bu nedenle katalitik aktivitenin bundan sonraki çevrimlerde sürdürölemediği anlaşılmıştır. [CoTCPP] için benzer bir spektrum Bu'OOH varlığında da elde edilmiş ve [CoTCPP]'nin 2. döngü sonunda tamamen bozunmasının katalizörün 3. çevrimde aktifliğini kaybetmesinin nedeni olduğu bulunmuştur.

Tablo 2. [CoTCPP] katalizörlüğünde DTBP oksidasyonu: Ürün bileşimine katalizör, substrat ve oksidant miktarının etkisi^a

(Oxidation of DTBP catalyzed by [CoTCPP]: Effect of the concentration of the oxidant, substrate and catalyst on the product distribution)

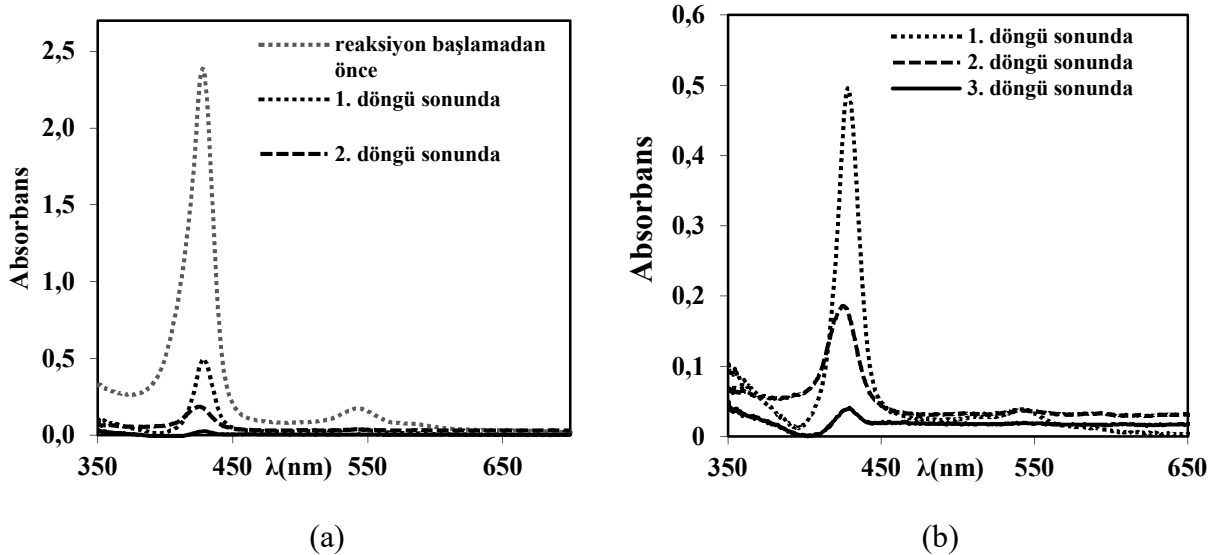
No	Oksidant Türü	[CoTCPP] mmol	DTBP mmol	Oksidant Miktarı mmol	DTBP Dönüşümü ^b (% (mmol))	BQ (%)	DPQ ^b (%)	H ₂ DPQ ^b (%)	TON ^c	TOF ^d (h ⁻¹)
1	Okzon	1.0×10 ⁻³	0.100	0.100	42.3	7.8	29.3	5.4	42.3	2.4
2	Okzon	1.0×10 ⁻³	0.100	0.200	62.3(0.0623)	17.6	42.0	3.4	62.3	3.5
3	Okzon	1.0×10 ⁻³	0.100	0.400	67.9	27.8	32.9	3.1	67.9	3.8
4	Okzon	2.0×10 ⁻³	0.100	0.200	82.5	13.8	57.6	3.6	41.2	2.3
5	Okzon	0.5×10 ⁻³	0.100	0.200	50.5	14.3	23.2	5.9	101.0	5.6
6	Okzon	1.0×10 ⁻³	0.050	0.200	68.6(0.0343)	24.5	38.4	4.3	34.3	1.9
7	Okzon	1.0×10 ⁻³	0.200	0.200	53.8(0.1076)	9.2	33.6	11.6	107.6	6.0
8	Bu'OOH	1.0×10 ⁻³	0.225	0.225	50.3	2.8	29.8	14.7	113.2	6.3
9	Bu'OOH	1.0×10 ⁻³	0.225	0.450	63.6(0.143)	4.1	36.0	15.7	143.1	8.0
10	Bu'OOH	1.0×10 ⁻³	0.225	0.900	75.1	6.0	40.5	8.4	169.0	9.4
11	Bu'OOH	2.0×10 ⁻³	0.225	0.450	87.5	2.9	56.2	20.4	98.4	5.5
12	Bu'OOH	0.5×10 ⁻³	0.225	0.450	44.7	5.7	23.2	7.8	201.2	11.2
13	Bu'OOH	1.0×10 ⁻³	0.112	0.450	89.9(0.101)	8.0	54.1	8.7	100.7	5.6
14	Bu'OOH	1.0×10 ⁻³	0.450	0.450	42.0(0.189)	2.6	19.4	12.5	189.0	10.5

^a Reaksiyon koşulları: Okzon varlığında pH=7.95 ve Bu'OOH varlığında pH=5.25, V=4.5 mL 8:1 metanol-su karışımı, oda sıcaklığı, t=18 saat. Verilen %'ler molce %'sidir.

^b DPQ ve H₂DPQ üretmek için harcanan DTBP'nin %mol'üdür.

^c (Substrat mol sayısı / katalizör mol sayısı)× % dönüşüm

^d TON/süre



Şekil 5. Okzon eklenmeden önce ve üç tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonunda (a) ve üç tekrar kullanılabilirlik deneyleri sonunda (b) [CoTCPP]'nin UV-görünür bölge spektrumu (Spektrumlar 8:1 metanol-su çözeltisi ile 10 kez seyreltikten sonra alınmıştır.)
The UV-visible spectra of the catalyst [CoTCPP] taken before addition of oxone and after three recycling experiments (a) and after three recycling experiments (b). (Spectrums were taken after a ten times dilution with 8:1 (v/v) methanol–water solution.)

3. SONUÇ (CONCLUSION)

Fenoller birçok endüstriyel maddenin üretiminde çıkış maddesidir. Ayrıca çevre kirleticisi olmaları göz önünde bulundurulduğunda fenollerin imhası ya da giderimi önemli bir çevresel problemdir. Bu çalışma kapsamında DTBP'nin oksidasyonu, ürün bileşimi ve optimum oksidasyon koşulları araştırılmıştır. [CoTCPP] hacimce %10-15 su içeren metanol çözeltilerinde DTBP'nin okzon ve Bu'OOH ile oksidasyonunu etkin bir şekilde katalizlerken, H₂O₂ varlığında katalitik aktivite göstermediği belirlenmiştir. Okzon ile yürütülen oksidasyon reaksiyonlarına ortamın pH'ındaki değişiklik DTBP dönüşüm miktarına etki etmezken, Bu'OOH ile yürütülen oksidasyon reaksiyonlarında DTBP dönüşüm miktarının ortamın pH'ına bağlı olarak değiştiği belirlenmiş ve Bu'OOH kullanılan sistemde en yüksek dönüşüm pH 5.25'te elde edilmiştir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No1305F084:). GC-MS analizleri için Anadolu Üniversitesi Bitki İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (BİBAM) personeline teşekkür ederiz.

KAYNAKÇA

- [1] X. Y. Wang, R. J. Motekaitis, and A. E. Martell, "Metallo-tetraphenylporphyrin-catalyzed oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol," *Inorganic Chemistry*, vol. 23, no. 3, pp. 271-275, Feb. 1984.
- [2] M. T. Hassanein, S. S. Gerges, M. A. Abdo, and S. H. El-Khalafy, "Studies on the oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol by molecular oxygen catalyzed by cobalt(II) tetraarylporphyrins bound to cationic latex," *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, vol. 09, pp. 621-625, Aug. 2005.
- [3] B. Meunier, "Metalloporphyrin-catalysed oxygenation of hydrocarbons," *Bulletin De La Societe Chimique De France*, vol. 4, pp. 578-594, Dec. 1986.
- [4] F. P. Guengerich and T. L. Macdonald, "Chemical mechanisms of catalysis by cytochromes P-450: a unified view," *Accounts of Chemical Research*, vol. 17, no. 1, pp. 9-16, Jan. 1984.
- [5] W. Sokol, "Uptake rate of phenol by pseudomonas putida grown in unsteady state" *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 32, no.9, 1097-1103, Oct. 1988.
- [6] F. Cavani, G. Centi, S. Perathoner, and F. Trifirò, *Sustainable Industrial Chemistry: Principles, Tools and Industrial Examples*: John Wiley & Sons, 2009.

- [7] R. A. Sheldon, I. Arends, and U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*: John Wiley & Sons, 2007.
- [8] E. I. Solomon, U. M. Sundaram, and T. E. Machonkin, "Multicopper oxidases and oxygenases," *Chemical Reviews*, vol. 96, no. 7, pp. 2563-2606, Nov. 1996.
- [9] N. Kitajima and Y. Moro-oka, "Copper-Dioxygen Complexes. Inorganic and Bioinorganic Perspectives," *Chemical Reviews*, vol. 94, no. 3, pp. 737-757, May. 1994.
- [10] R. Bernini, E. Mincione, M. Barontini, G. Fabrizi, M. Pasqualetti, and S. Tempesta, "Convenient oxidation of alkylated phenols and methoxytoluenes to antifungal 1, 4-benzoquinones with hydrogen peroxide (H₂O₂)/methyltrioxorhenium (CH₃ReO₃) catalytic system in neutral ionic liquid," *Tetrahedron*, vol. 62, no. 33, pp. 7733-7737, Aug. 2006.
- [11] A. Pui and J.-P. Mahy, "Synthesis, characterization and catalytic activity of halo-methyl-bis(salicylaldehyde)ethylenediamine cobalt(II) complexes," *Polyhedron*, vol. 26, no. 13, pp. 3143-3152, Aug. 2007.
- [12] A. Pui, I. Berdan, I. Morgenstern-Badarau, A. Gref, and M. Perrée-Fauvet, "Electrochemical and spectroscopic characterization of new cobalt(II) complexes. Catalytic activity in oxidation reactions by molecular oxygen," *Inorganica Chimica Acta*, vol. 320, no. 1-2, pp. 167-171, Aug. 2001.
- [13] J. J. Bozell, J. O. Hoberg, and D. R. Dimmel, "Catalytic oxidation of para-substituted phenols with nitrogen dioxide and oxygen," *Tetrahedron Letters*, vol. 39, no. 16, pp. 2261-2264, Apr. 1998.
- [14] M. Hassanein, M. Sakaran, and S. Shendy, "Oxidation of 2,6-Di-tert-butylphenol by dioxygen catalyzed by tetrasodium phthalocyaninatocobalt(II) tetrasulfonate in aqueous micellar media," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 7, no. 1, pp. 128-133, Feb. 2010.
- [15] H. Türk and Y. Çimen, "Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with tert-butylhydroperoxide catalyzed by cobalt(II) phthalocyanine tetrasulfonate in a methanol-water mixture and formation of an unusual product 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tetra-tert-butylbiphenyl," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 234, no. 1-2, pp. 19-24, Jun. 2005.
- [16] Y. Çimen and H. Türk, "Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenol with tert-butyl hydroperoxide catalyzed by iron phthalocyanine tetrasulfonate in a methanol-water mixture," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 265, no. 1-2, pp. 237-243, Mar. 2007.
- [17] H. Turk and W. T. Ford, "Autoxidation of 2, 6-di-tert-butylphenol in water catalyzed by cobalt phthalocyaninetetrasulfonate bound to polymer colloids," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 53, no.2, pp. 460-462, 1988.
- [18] W. T. Ford, R. Chandran, and H. Turk, "Catalysts supported on polymer colloids," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 60, no. 3, pp. 395-400, 1988.
- [19] X. Y. Wang, R. J. Motekaitis, and A. E. Martell, "Metallo-tetraphenylporphyrin-catalyzed oxidation of 2, 6-di-tert-butylphenol," *Inorganic Chemistry*, vol. 23, no.3, pp. 271-275, Feb. 1984.
- [20] F. R. Longo, M. G. Finarelli, and J. B. Kim, "The synthesis and some physical properties of ms-tetra(pentafluorophenyl)-porphin and ms-tetra(pentachlorophenyl)porphin," *Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol. 6, pp. 927-931, Dec. 1969.
- [21] R. F. Pasternack, L. Francesconi, D. Raff, and E. Spiro, "Aggregation of nickel(II), copper(II), and zinc(II) derivatives of water-soluble porphyrins," *Inorganic Chemistry*, vol. 12, no. 11, pp. 2606-2611, Nov. 1973.
- [22] X. Tao, W. Ma, T. Zhang and J. Zhao, "A Novel approach for the oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solutions mediated by iron tetrasulfophthalocyanine under visible light radiation," *Chemistry - A European Journal*, vol. 8, no. 6, pp.1321-1326, Mar. 2002.
- [23] I. G. Kolesnik, E. G. Zhizhina and K. I. Matveev, "Catalytic oxidation of 2,6-dialkylphenols to the corresponding 2,6-dialkyl-1,4-benzoquinones by molecular oxygen in the presence of P-Mo-V heteropoly acids," *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 153, no. 1-2, pp. 147-154, Mar. 2000.

- [24] N. N. Trukhan, V. N. Romannikov, E. A. Paukshtis, A. N. Shmakov, and O. A. Kholdeeva, "Oxidation of 2,3,6-Trimethylphenol over Ti- and V-Containing Mesoporous Mesophase Catalysts: Structure–Activity/Selectivity Correlation," *Journal of Catalysis*, vol. 202, no. 1, pp. 110-117, Aug. 2001.
- [25] M. Palacio, P. I. Villabrille, G. P. Romanelli, P. G. Vázquez and C. V. Cáceres, "Preparation, characterization and use of V₂O₅-TiO₂ mixed xerogels as catalysts for sustainable oxidation with hydrogen peroxide of 2,3,6-trimethylphenol," *Applied Catalysis A: General* vol. 417-418, pp. 273-280, Feb. 2012.
- [26] K. C. Christoforidis, E. Serestatidou, M. Louludi, I. K. Konstantinou, E. R. Milaeva, Y. Deligiannakis, "Mechanism of catalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol by a Fe-porphyrin catalyst," *Applied Catalysis B: Environmental* vol. 101, no. 3-4, pp. 417-424, Jan. 2011.