

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ SENTEZLENMİŞ FTALOSİYANİN TÜREVİNİN
KATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Nevin AKÇAY

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Murat TEKER

Haziran 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ SENTEZLENMİŞ FTALOSİYANİN TÜREVİNİN
KATALİTİK ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Nevin AKÇAY

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 11 / 06 /2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Murat TEKER

Prof.Dr. Osman TUTKUN

Prof.Dr. İ.Ayhan ŞENGİL

Jüri Başkanı

Üye

Üye

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı titizlikle yöneten, tez çalışmalarımda ufkumu aydınlatan, yüksek bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim kıymetli hocam Prof.Dr. Murat TEKER 'e,

Yüksek Lisans yapmam konusunda beni yönlendiren, Kimya Bölüm Başkanı kıymetli hocam Prof.Dr. Ali Osman AYDIN 'a,

Tez çalışmam sırasında beni yönlendiren, çalışma süresince her türlü fedakarlığı gösteren, ve destekleyen kıymetli hocam Yrd.Doç.Dr. Hüseyin KARACA 'ya,

Çalışmam sırasında bana yardımlarını esirgemeyen Aydın Örme A.Ş. Vardiya Amiri Kimyager Alpay DOYURAN ve ARGE Müdürü Kimya Mühendisi Çağla ÇOLAK 'a ,

Çalışmam süresince her türlü maddi ve manevi destekle beni yalnız bırakmayan kardeşim Elektrik-Elektronik Mühendisi İhsan Akçay 'a ve beni bu günlere getiren aileme,

Sonsuz teşekkürlerimi arz ederim.

Nevin AKÇAY

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	xvi
ÖZET.....	xx
SUMMARY.....	xxi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Tetrapiral Makrohalkaları.....	4
2.2.. Makrohalkanın Reaksiyon Merkezinin Yapısı.....	6
2.2.1.Porfirinler.....	7
2.2.2. Ftalosiyanimler.....	7
2.2.2.1. Ftalosiyanimlerin kimyasal özellikleri ve stabiliter.....	9
2.3. Porfirazinler.....	10
2.3.1. Porfirazinlerin sentez yöntemi.....	14
2.3.2. Porfirazinlerin spektral özellikleri.....	16
2.3.3. Porfirazinlerin yükseltgenme-indirgenme özellikleri.....	17
2.3.4. Porfirazinlerin kullanım alanları.....	18
2.4. Tekstil Matseryallerinin Boyanması.....	19

2.4.1. Poliakrilonitril elyaf boyanmasına yarayan boyarmaddeler boyama metodları.....	20
2.4.2. Katyonik(bazik) boyarmaddeler.....	21
2.4.3. Bazik boyarmaddelerle boyama	23
2.4.4. Düzgün boyama elde edilmesi.....	24
2.4.5. Boyama şekli.....	24
2.5. Enzimatik Reaksiyonlar.....	24
2.5.1. Enzim kinetiği.....	25
2.5.2. Heterojen kataliz	31
2.5.3. Tetrapirpol türevi bileşiklerin katalizleme özelliği.....	32
2.5.4. Metalofталosiyanın polimerlerinin katalitik fonksiyonları ve uygulamaları.....	33
2.5.5. Katilitik fonksiyonlar ve uygulamaları.....	33
2.5.6. Tetrapirrol türevi bileşiklerle gerçekleştirilen bazı katalitik prosesler.....	35
2.6. Çalışmanın Amacı.....	39
BÖLÜM 3.	
KULLANILAN CİHAZ VE MADDELER.....	41
3.1.Kullanılan Cihazlar.....	41
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	41
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL KISIM.....	42
4.1. Reaksiyon Kabı, Deney Düzenegi ve Deneyin Yapılışı.....	42
4.2. Kullanılan Tampon Çözeltiler	43
4.3. Deneylerde İncelenen Parametreler.....	43
4.3.1. pH değişiminin etkisi.....	44
4.3.2. Sıcaklık değişiminin etkisi.....	87
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR.....	111
5.1. pH'a Bağlı Deney Sonuçları.....	111

5.2. Sıcaklığa Bağlı Deney Sonuçları.....	145
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMALAR VE ÖNERİLER	159
KAYNAKLAR.....	160
ÖZGEÇMİŞ.....	165

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

CoPz	: Kobalt Porfirazin
QCoPz	: Kuarternize Kobalt Porfirazin
DMSO	: Dimetilsülfoksit
DMF	: Dimetilformamit
[E]	: Enzim konsntrasyonu
[ES]	: Enzim substrat kompleksi
HOMO	: En yüksek enerjili moleküler orbital
H ₂ P	: Metalsiz porfirin
H ₂ Pz	: Metalsiz porfirazin
H ₂ Pc	: Metalsiz ftalosiyenin
H ₂ TTP	: Meso-süstitüe tetrafenilporfin
IR	: Infra-red (Kızılötesi)
K _m	: Michealis-Menten sabiti
M	: Merkaptol(2-merkaptotanol)
mL	: Mililitre
µL	: Mikrolitre
Mpc	: Metalli ftalosiyenin
MOD	: Modakrilik elyaf
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
[P]	: Ürün konsantrasyonu
PAC	: Poliakrilo nitril elyaf
Pc	: Ftalosiyenin
Pz	: Porfirazin
R ₀	: Reaksiyonun başlangıç hızı
[S]	: Substrat konsantrasyonu
[S] ₀	: Başlangıç substrat konsantrasyonu

V_{\max} : Maksimum hız

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Tetrapireol Türevi Makrohalkalı Bileşikler.....	4
Şekil 2.2.	İzoindolin Grubu.....	8
Şekil 2.3.	Metalli ve Metalsiz Porfirazin.....	11
Şekil 2.4.	Azo antrakinon grubu içeren bazik boyarmadde moleküllerine yapılan ilaveler.....	22
Şekil 2.5.	Katyonik boyarmaddeler.....	23
Şekil 2.6.	Enzimatik reaksiyon hızının substrat konsantrasyonu ile değişimi.....	29
Şekil 2.7.	Lineweaver-Burke grafiği	31
Şekil 2.8.	a) İmmobilize edilmiş bir baza aksiyal koordinasyon ile b) İyon değiştirme ile ve c) Sol-jel sentezi ile porfirin komplekslerinin heterojenleştirilmesi.....	36
Şekil 2.9.	Hidrokinonun hava ile oksidasyonu	37
Şekil 2.10.	Co(II)TSPc ile alkil merkaptanların tahmin edilen oksidasyon mekanizması	38
Şekil 2.11.	Kuvarternize kobalt porfirazin (QCoPz).....	40
Şekil 4.1.	Reaksiyon kabı.....	42
Şekil 4.2.	Deney düzeneği.....	43
Şekil 4.3.	Boyama sonrası kalan çözeltilerin uv 'de verdiği maksimum abs. Pikleri.....	46
Şekil 4.4.	Çözeltilerin başlangıç konsantrasyonlarına göre boya, kumaşların boya çekim yüzdeleri.....	48
Şekil 4.5.	Çözeltilerin başlangıç konsantrasyonlarına göre boyama şiddetleri.....	49
Şekil 4.6.	25 °C'de ve pH=8 'de 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve	

	250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	52
Şekil 4.7.	25 °C’de ve pH=9 ’da 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	54
Şekil 4.8.	25 °C’de ve pH=10 ’da 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	56
Şekil 4.9.	25 °C’de ve pH=8’de 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	58
Şekil 4.10.	25 °C’de ve pH=9 ’da 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	60
Şekil 4.11.	25 °C’de ve pH=10 ’da 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	62
Şekil 4.12.	25 °C’de ve pH=8 ’de 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	64
Şekil 4.13.	25 °C’de ve pH=9 ’da 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	66
Şekil 4.14.	25 °C’de ve pH=10 ’da 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	68
Şekil 4.15.	25 °C’de ve pH=8 ’de 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi	70
Şekil 4.16.	25 °C’de ve pH=9 ’da 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	72

Şekil 4.17	25 °C’de ve pH=10 ’da 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	74
Şekil 4.18.	25 °C’de ve pH=8 ’de 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	76
Şekil 4.19	25 °C’de ve pH=9 ’da 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	78
Şekil 4.20.	25 °C’de ve pH=10 ’da 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	80
Şekil 4.21.	25 °C’de ve pH=8 ’de 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	82
Şekil 4.22.	25 °C’de ve pH=8 ’de 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	84
Şekil 4.23.	25 °C’de ve pH=10 ’da 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	86
Şekil 4.24.	35 °C’de ve pH=7 ’de 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	88
Şekil 4.25.	35 °C’de ve pH=7 ’de 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	90
Şekil 4.26.	35 °C’de ve pH=7 ’de 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	92
Şekil 4.27.	35 °C’de ve pH=7 ’de 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla	

	oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	94
şekil 4.28.	35 °C’de ve pH=7 ’de 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	96
şekil 4.29.	35 °C’de ve pH=7 ’de 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	98
şekil 4.30.	30 °C’de ve pH=7 ’de 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	100
şekil 4.31.	30 °C’de ve pH=7’de 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	102
şekil 4.32.	30 °C’de ve pH=7 ’de 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	104
şekil 4.33.	30 °C’de ve pH=7 ’de 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	106
şekil 4.34.	30 °C’de ve pH=7 ’de 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	108
şekil 4.35.	30 °C’de ve pH=7 ’de 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği.....	110
şekil 5.1.	25 °C’de, 6 Nolu kumaş 50 µL Merkaptol (M) ile pH=8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	112
şekil 5.2.	25 °C’de, 6 Nolu kumaş 100 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait	

	matematiksel denklemler.....	113
Şekil 5.3.	25 °C’de, 6 Nolu kumaş 150 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	114
Şekil 5.4.	25 °C’de, 6 Nolu kumaş 200 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	115
Şekil 5.5.	25 °C’de, 6 Nolu kumaş 250 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	116
Şekil 5.6.	25 °C’de, 5 Nolu kumaş 50 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	117
Şekil 5.7.	25 °C’de, 5 Nolu kumaş 100 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	118
Şekil 5.8.	25 °C’de, 5 Nolu kumaş 150 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	119
Şekil 5.9.	25 °C’de, 5 Nolu kumaş 200 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	120
Şekil 5.10.	25 °C’de, 5 Nolu kumaş 250 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait	

	matematiksel denklemler.....	121
Şekil 5.11.	25 °C’de, 4 Nolu kumaş 50 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	122
Şekil 5.12.	25 °C’de, 4 Nolu kumaş 100 µL Merkaptol (M) ile pH 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	123
Şekil 5.13.	25 °C’de, 4 Nolu kumaş 150 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere matematiksel denklemler.....	124
Şekil 5.14.	25 °C’de, 4 Nolu kumaş 200 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	125
Şekil 5.15.	25 °C’de, 4 Nolu kumaş 250 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	126
Şekil 5.16.	25 °C’de, 3 Nolu kumaş 50 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	127
Şekil 5.17.	25 °C’de, 3 Nolu kumaş 100 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	128
Şekil 5.18.	25 °C’de, 3 Nolu kumaş 150 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait	

	matematiksel denklemler.....	129
Şekil 5.19.	25 °C’de, 3 Nolu kumaş 200 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	130
Şekil 5.20.	25 °C’de, 3 Nolu kumaş 250 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	131
Şekil 5.21.	25 °C’de, 2 Nolu kumaş 50 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	132
Şekil 5.22.	25 °C’de, 2 Nolu kumaş 100 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	133
Şekil 5.23.	25 °C’de, 2 Nolu kumaş 150 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	134
Şekil 5.24.	25 °C’de, 2 Nolu kumaş 200 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	135
Şekil 5.25.	25 °C’de, 2 Nolu kumaş 250 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	136
Şekil 5.26.	25 °C’de, 1 Nolu kumaş 50 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait	

	matematiksel denklemler.....	137
Şekil 5.27.	25 °C’de, 1 Nolu kumaş 100 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	138
Şekil 5.28.	25 °C’de, 1 Nolu kumaş 150 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	139
Şekil 5.29.	25 °C’de, 1 Nolu kumaş 200 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	140
Şekil 5.30.	25 °C’de, 1 Nolu kumaş 250 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 ’da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler	141
Şekil 5.31.	5 Nolu kumaşın pH = 8, 9, 10 ’da 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylerde elde edilen reaksiyon başlangıç hızları (R ₀).....	143
Şekil 5.32.	4 Nolu kumaşın; pH = 8, 9, 10 ’da 50,100,150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylerde elde edilen reaksiyon başlangıç hızları (R ₀).....	144
Şekil 5.33.	3 Nolu kumaşın; pH =8, 9, 10 ’da 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylerde elde edilen reaksiyon başlangıç hızları (R ₀).....	145
Şekil 5.34.	pH= 7 ‘de 6 Nolu kumaş, 50 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C’de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler...	146
Şekil 5.35.	pH= 7 ‘de 5 Nolu kumaş, 50 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C’de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol	

	konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	147
şekil 5.36.	pH= 7 'de 4 Nolu kumaş, 50 μ L Merkaptol (M) ile 30 ve 35 $^{\circ}$ C'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	148
şekil 5.37.	pH= 7 'de 3 Nolu kumaş, 50 μ L Merkaptol (M) ile 30 ve 35 $^{\circ}$ C'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	149
şekil 5.38.	pH= 7 'de 2 Nolu kumaş, 50 μ L Merkaptol (M) ile 30 ve 35 $^{\circ}$ C'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	150
şekil 5.39.	pH= 7 'de 1 Nolu kumaş, 50 μ L Merkaptol (M) ile 30 ve 35 $^{\circ}$ C'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	151
şekil 5.40.	pH= 7 'de 6 Nolu kumaş, 100 μ L Merkaptol (M) ile 30 ve 35 $^{\circ}$ C'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	152
şekil 5.41.	pH= 7 'de 5 Nolu kumaş, 100 μ L Merkaptol (M) ile 30 ve 35 $^{\circ}$ C'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	153
şekil 5.42.	pH= 7 'de 4 Nolu kumaş, 100 μ L Merkaptol (M) ile 30 ve 35 $^{\circ}$ C'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	154
şekil 5.43.	pH= 7 'de 3 Nolu kumaş, 100 μ L Merkaptol (M) ile 30 ve 35 $^{\circ}$ C'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol	

	konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	155
şekil 5.44.	pH= 7 'de 2 Nolu kumaş, 100 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	156
şekil 5.45.	pH= 7 'de 1 Nolu kumaş, 100 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler.....	157

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Metaloftalosiyaninler ile katalitik reaksiyonlar.....	34
Tablo 4.1.	6 kumaşın boyama konsantrasyonları ve boya çekim yüzdeleri...	47
Tablo 4.2.	6 kumaşın boyama konsantrasyonları ve boya çekim yüzdeleri...	48
Tablo 4.3	Kullanılan merkaptol çözeltilerinin konsantrasyonları.....	50
Tablo 4.4.	25 °C'de ve pH=8 'de 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	51
Tablo 4.5.	25 °C'de ve pH=9 'da 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	53
Tablo 4.6.	25 °C'de ve pH=10 'da 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	55
Tablo 4.7.	25 °C'de ve pH=8 'de 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	57
Tablo 4.8.	25 °C'de ve pH=9 'da 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	59
Tablo 4.9.	25 °C'de ve pH=10 'da 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	61
Tablo 4.10.	25 °C'de ve pH=8 'de 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	63
Tablo 4.11.	25 °C'de ve pH=9 'da 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve	

	250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	65
Tablo 4.12.	25 °C'de ve pH=10 'da 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	67
Tablo 4.13.	25 °C'de ve pH=8 'de 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	69
Tablo 4.14.	25 °C'de ve pH=9 'da 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	71
Tablo 4.15 .	25 °C'de ve pH=10 'da 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	73
Tablo 4.16.	25 °C'de ve pH=8 'de 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	75
Tablo 4.17.	25 °C'de ve pH=9 'da 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	77
Tablo 4.18.	25 °C'de ve pH=10 'da 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	79
Tablo 4.19.	25 °C'de ve pH=8 'de 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	81
Tablo 4.20.	25 °C'de ve pH=9 'da 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	83
Tablo 4.21.	25 °C'de ve pH=10 'da 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	85

Tablo 4.22.	35 °C’de ve pH=7’de 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	87
Tablo 4.23.	35 °C’de ve pH=7’de 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	89
Tablo 4.24.	35 °C’de ve pH=7’de 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	91
Tablo 4.25.	35 °C’de ve pH=7’de 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	93
Tablo 4.26.	35 °C’de ve pH=7’de 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	95
Tablo 4.27.	35 °C’de ve pH=7’de 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	97
Tablo 4.28.	30 °C’de ve pH=7’de 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	99
Tablo 4.29.	30 °C’de ve pH=7’de 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	101
Tablo 4.30.	30 °C’de ve pH=7’de 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	103
Tablo 4.31.	30 °C’de ve pH=7’de 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	105
Tablo 4.32.	30 °C’de ve pH=7’de 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen	

	zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	107
Tablo 4.33.	30 °C'de ve pH=7'de 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L).....	109
Tablo 5.1.	5 Nolu kumaşın 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylerde pH=8, 9, 10'da elde edilen reaksiyon başlangıç hızları (R _o).....	142
Tablo 5.2.	4 Nolu kumaşın 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylerde pH=8, 9, 10'da elde edilen reaksiyon başlangıç hızları (R _o).....	143
Tablo 5.3	3 Nolu kumaşın 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylerde pH=8, 9, 10'da elde edilen reaksiyon başlangıç hızları (R _o).....	144
Tablo 5.4.	50 mikro L merkaptol ile çalışılmış 6 kumaşın Ro değerleri.....	158
Tablo 5.5.	100 mikro L merkaptol ile çalışılmış 6 kumaşın Ro değerleri...	159

ÖZET

Anahtar kelimeler: Porfirazin, ftalosiyenin, porfirin, 2-merkaptolanol, heterojen kataliz, oksidasyon

Ftalosiyenin ve türevi makro halkalı bileşikler endüstriyel anlamda pigment ve boyar madde olarak ticari kullanımlarının yanında biyokimyasal önemi olan ve nano-teknolojik malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Ftalosiyeninlerle homojen katalitik etkilerinin incelenmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada, suda çözülebilir porfirazinin tekstil elyaf boyanarak heterojenize edilmesi ve 2-merkaptolanolün katalitik oksidasyonu incelendi. Heterojen katalitik etkisinin incelenmesi amacıyla, [Oktakis(2-trimetilamonyumetiltilyo) porfirazinatocobalt(II)]oktaiyodür 'ü, akrilik elyafa boyarmadde gibi bağlayarak 2-merkaptolanolün çözünmüş oksijen ile oksidasyonu üzerinde katalitik etkisi araştırıldı. Reaksiyon hızının pH ve sıcaklık parametrelerine bağlı olarak değişimi incelendiğinde, optimum pH 'ın 9 olduğu ve yüksek sıcaklıkta reaksiyonun daha hızlı gerçekleştiği bulundu.

THE INVESTIGATION OF CATALYTIC PROPERTIES OF A NEWLY SYNTHESIZED PHTHALOCYANINE DERIVATIVE

SUMMARY

Key words: Phthalocyanines, porphirin, porphyrazin, 2-mercaptoethanol, heterogen catalysis, oxidation

Phthalocyanine and its derivative macro-cyclic compounds, as well as commercially being used as pigment and dyestuff in an industrial manner, have biochemical importance and are used in production of nanotechnology materials. There were so many published papers on phthalocyanine, its natural derivative porphyrazine and their synthesis. In this study, catalytic effect of [Octakis(2-trimethylamoniumethyltiyo)porphyrazinatocobalt(II)]octaiyodür on oxidation of 2-mercaptoethanol was investigated. Acrylic fibers dyed with porphyrazine via cationic dyeing process and thus porphyrazine was heterogenized. In this study, oxidation rate of 2-mercaptoethanol has been investigated in related to pH and temprature.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Koordinasyon kimyası en hızlı gelişen bilim dallarından biridir. İlk temelleri 1985'te Alfred Werner tarafından atılan bu bilim dalı hem anorganik kimyayı, hem de organik kimyayı yakından ilgilendiren pek çok noktayı kapsamaktadır. Koordinasyon bileşiklerinde, metal iyonu elektron verici (donör) gruplarla bağ oluşturmaktadır. Bu şekilde meydana gelen maddeye kompleks yada koordinasyon bileşiği denir [1].

Günümüzün gelişen teknolojisi yeni uygulamalar için istenilen özelliklere sahip yeni malzeme üretilmesini gerekli kılmaktadır. Koordinasyon bileşikleri, yapılarında taşıdıkları metal iyonu dolayısıyla molekülün elektrik, optik, magnetik özellikleri açısından organik bileşiklere göre ayrıcalıklar taşımaktadırlar [2,3]. Pek çok biyokimyasal mekanizmanın etkin bir şekilde gerçekleştirilmesini temin eden enzimlerin önemli bir bölümü metal-organik bileşikler grubuna girmektedirler. Bu yönüyle koordinasyon bileşiklerinin katalizör olarak önemi daha iyi bir şekilde anlaşılmaktadır [4].

Koordinasyon bileşikleri, ilaç sanayinde, metal ekstraksiyonunda, elektrik ve elektronik sanayinde, suların sertliğinin giderilmesinde, stabilize edici maddelerin sentezinde, tekstil sanayinde boyar madde, polimerizasyon reaksiyonlarında katalizör, antioksidant ve dezenfektan aracı olarak kullanılmaktadır. Bütün biyolojik yapılarda da koordinasyon bileşiklerinin önemi bilinmektedir. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hemin prostetik grubu bunlara bir örnektir. Bitkilerdeki fotosentez olayını katalize eden hayati öneme sahip olan yeşil pigment klorofil maddesi bir magnezyum pirol şelatıdır [5].

Bir koordinasyon bileşiği, genel olarak metal olan bir merkez atomu veya iyonunun çevresinin iyon ve moleküllerle bağ teşkil edilmesiyle oluşur. Merkez atom veya molekülüne bağlı olan gruplara ligand denir. Ligand bir Lewis bazı, metal iyonu da bir Lewis asididir. Ligand tek bir donör atom içeriyorsa bu tür ligandlara bir dişli, iki donör atom içeriyorsa bunlara da çok dişli ligand denir. Bir metal iyonuyla çok dişli ligand arasındaki bağlanma bir

veya daha fazla halka oluşuyorsa meydana gelen molekül şelat bileşiği olarak adlandırılır. Genel olarak bütün şelatlar beşli ya da altılı halkalar meydana getirirler. Halkalar doymuş ise beş üyeliler, doymamış ise altı üyeliler sağlamdır. Diş sayısı ve halka sayısı arttıkça kompleksin sağlamlılığı da artar [3].

Koordinasyon bileşikleri grubunda yer alan ve tetrapirool türevleri olarak sınıflandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyeninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler son yıllarda hem saf bilimsel çalışmalar, hem de uygulamalı çalışmalar için ön plana çıkmış önemli çalışmaların başında yer almaktadır [2,5]. Bu bileşiklerin sahip olduğu düzlemsel geometri, gösterdiği yüksek simetri ve halka üzerinde elektronların delokalizasyonu bunun en önemli nedeni olmuştur. Porfirinlerin biyolojik açıdan önemleri yanında, katalizör olarak ve malzeme bilimindeki uygulamaları ile dikkat çekmektedir [7].

Biyokimyasal yönü ayrıntılı olarak incelenen porfirinler ile boya pigment dışında değişik teknolojik uygulamaları açısından ele alınan ftalosiyeninlerin aksine, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler üzerindeki çalışmalar daha sınırlıdır. Son yıllarda gerek sentez yöntemlerindeki kolaylık, gerekse pek çok özellikleri açısından ftalosiyeninlere benzerlikleri oktatiyoporfirazinleri gündeme getirmiş ve çok sayıda makalenin konusu olmaya başlamıştır [8].

Porfirazinlerin bazı türevlerinin mesela ftalosiyeninlerin pratikte kullanım alanı geniştir. Ftalosiyenin molekülü oldukça gergin bir yapıda olup, dört iminoizoidol çekirdeğinden oluşmuştur. Metal içeren ftalosiyeninlerin eldesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi (yönlendirme) ürün veriminin yükselmesini sağlar [9].

Ftalosiyeninlerde olduğu gibi porfirazinlerde de önceliği Linsted grubunun İngilterede gerçekleştirdiği çalışmalar almıştır. Porfirazin sentezinde Linsted tarafından önerilip halende geçerli olan yöntem maleik asit dinitril türevlerinin magnezyum alkolatlarla tetramerize olmasıdır. Ligand olarak porfirinlerin en önemli özelliği metal tuzlarıyla, şelat komplekslerinin oluşumları suretiyle reaksiyona girebilmesidir [1].

Porfirazinlerin ve ftalosiyeninlerin en önemli özelliklerinden biri kuvvetli oksitleyiciliğidir. Porfirazinler ftalosiyeninler gibi çok araştırılmış bir madde grubu değildir. Ancak son yıllarda porfirazinler üzerinde araştırmalar çoğalmıştır. Günümüzde dünyanın pek

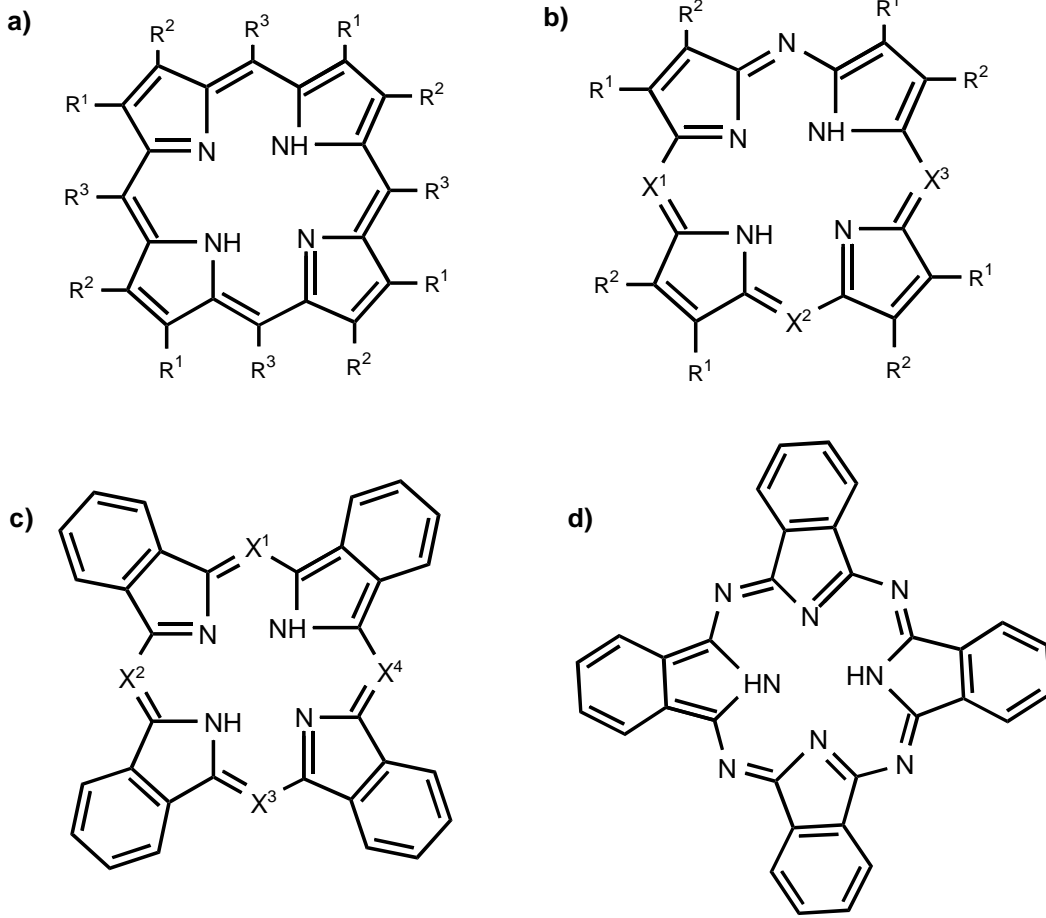
çok yerinde porfirazinlerle araştırmalar yapılıp yeni sentez yolları bulunmakta ve sentezlenen bu porfirazinlerin pratikte kullanım alanları araştırılmaktadır [9].

Porfirazinler ftalosiyaninlere kıyasla çok daha kolay çözünebilmektedirler ve çözünlükleri periferal süstitüentlerde yapılacak değişiklikler de arttırılabilmektedir [1].

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

2.1. Tetrapirrol Makrohalkaları

Makrosiklik bileşikler, dokuz veya daha fazla üyeli en az üç heteroatom içeren bileşiklerdir. Makrosiklik tetrapirrol türevleri pek çok kimyasal mekanizmada yer alan porfirin türevleri ile yakın analogları olan porfirazin, ftalosiyanin, tetrabenzoporfirinleri kapsar (Şekil 2.1) [1].



Şekil 2.1. Tetrapirrol türevi makrohalkalı bileşikler
a)Porfirin b)Porfirazin c)Tetrabenzoporfirin

d)Ftalosiyanin

Metaloftalosiyaninler makrosiklik tetraazaporfirinlerin çok stabil metal kompleksleridir. Metalli ftalosiyaninlerde bir metal iyonu özel şekilde bağlanmış π elektron çevresinde bulunur ve bu yüzden metalli ftalosiyaninlerin bir çok enzimsel kendine özgü fonksiyonları vardır. Buna karşın Mpc 'nin güç çözümler olması bu fonksiyonların kullanılmasında temel bazı problemler doğurur [9].

Metal içeren ftalosiyaninler genel olarak iki bölümde toplanabilir; elektrovalent ve kovalent ftalosiyaninler. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve çözücülerde çözünmezler. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol hatta su ile muamele edildiğinde metal iyonu molekülden ayrılır ve metallsiz ftalosiyanin elde edilir [8].

Kovalent ftalosiyanin kompleksleri elektrovalent olanlara oranla daha kararlıdır. 400- 500 °C sıcaklıkta bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun nedeni; metal ile ftalosiyanin molekülü arasındaki bağın oldukça sağlam olması bütün molekülün yalancı aromatik karakter taşımasıdır [9].

Tetrapirrol türevleri içerisinde porfirazinler ftalosiyaninlerle aynı zamanlarda sentez ve karakterize edilmelerine rağmen bu bileşikler üzerindeki çalışmalar son derece sınırlı kalmıştır. Bu makrosiklik bileşikler, karedüzlem moleküler geometrileri, π -elektron sayıları, fiziksel özellikleri (çözünürlük özellikleri ve yüksek termal kararlılıkları gibi) açısından incelendiklerinde ftalosiyanin benzeri sistemler olarak tanımlanabilirler [1].

Periferik konumdaki N-donör gruplar içeren ve bunların kuarternleşmesi ile katyonik yapılara dönüşen porfirin, porfirazin ve ftalosiyanin yapısındaki moleküller, medikal biyoloji, ileri teknolojik malzemeler ve kanser terapisi gibi güncel alanlarda çok yönlü çalışan malzemelerdir [10].

Düzlemsel geometriye sahip bu moleküllerin aromatik halkalarının hem verici (donör), hem alıcı (akseptör) olması çok değişik reaksiyonları katalizleme yeteneğini ortaya çıkarmıştır [11].

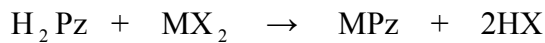
Porfirazinler (Pz) ve ftalosiyanınların (Pc) önemli özelliklerinden birisi de kuvvetli oksitleyici özellik taşımasıdır. Ftalosiyanın katalizörlüğünde meydana gelen oksidasyonu ve ftalosiyanınların elektro katalizörlüğünü konu alan çeşitli çalışmalar yapılmıştır [7].

Ayrıca periferel konumda bulunan tetra veya okta N donör grup içeren moleküllerin gerek molekül içi gerekse moleküller arası yaptığı koordinasyonlar neticesinde ilginç özelliklere sahip metalooligomer yapılara ulaşılmıştır [11].

2.2. Makrohalkanın Reaksiyon Merkezinin Yapısı

Reaksiyon merkezinin yapısı, porfirin molekülünün elektronik ve geometrik yapısı metaloporfirin oluşumundaki kinetik parametrelerin üzerinde önemli etkileri vardır [12].

Koordinasyon halkasının ortasındaki boşluğun boyutları, metal ve ligand arasındaki sterik uzunluğun derecesini belirler. Tetrapirrol ligandların önemli özelliklerinden birisi de metal iyonları kendine koordine edilme özelliğidir [13].



Bir porfirin ligandının (N_4H_2) reaksiyon merkezi, pirol halkasının dört nitrojen atomu ve iki imino-hidrojen atomunun katkısıyla oluşmuştur [12].

Burada bulunan 4-pirol halkası ligandın kompleks oluşumuna doğrudan katılmaktadır ve buradaki koordinasyon oyuğunun çapı ile metal iyonun çapının uyumluluğu kompleks oluşumunu doğrudan etkileyen bir faktördür. Metal iyonları ile ligand arasındaki bu uyumluluktan faydalanarak koordinasyon oyuğunun çapı bulunabilir [14].

Porfirin, porfirazin ve ftalosiyanın komplekslerinin oluşumu, koordine olmuş N olarak adlandırılan merkezi azot atomlarının π elektronlarının, boş s, px, py ve (n-1)

dx^2-y^2 veya dx^2-y^2 orbitallerini doldurmasıyla ikisi koordinatif bağ, ikisi kovalent bağ olmak üzere 4 π bağının oluşumu (N-M) sonucu meydana gelir. Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Zn^{2+} metalleri bağladığında kuvvetli π bağlarının oluşumu, katı komplekslerde 10^{-2} - 10^{-7} molar aralığında H_2SO_4 konsantrasyonuna karşı son derece dirençli olmasını sağlamaktadır [15].

2.2.1. Porfirinler

Porfirin ligandının X-ışını çalışmalarına göre iki iç H atomu büyük bir olasılıkla her biri yarım H atomu taşıyan eşit dağılımlı 4 azot atomunun arasında veya karşıt iki N atomunu birleştiren düzlem üzerinde yer alır. H_2TPP 'nin X ışını fotoelektron spektrumu ve benzo süstitüe porfirinler, azot atomunda iki ayrı yapının varlığını göstermektedir [4].

Canlı doğasında bir çok mekanizmada önemli görevleri bulunan metaloporfirinlerin en önemlileri, fotosentezde görev alan klorofil, oksijen taşınmasında birebir etkili olan hemoglobin-myoglobin ve elektron taşınmasında görev alan sitokromlardır. Porfirinlerin canlı hayatındaki önemi, biyoorganik açıdan incelenmesine önemli bir basamak oluşturmuştur [15].

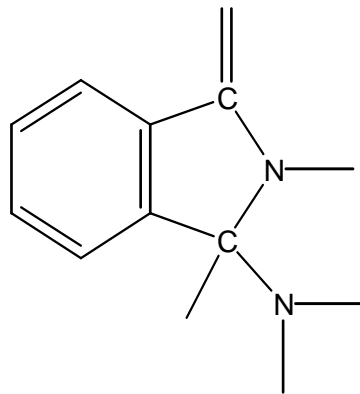
Porfirin ligandlarının genel yapısı, C ve N atomlarının düzlemden en fazla 0,006 nm sapma gösterdiği düzlemsel bir yapı olarak düşünülebilir [6].

2.2.2. Ftalosiyanimler

Bu yüzyılın başında sentezlenen ftalosiyanimler mavi ve yeşil boyalar olarak bilinmektedir. Önemli endüstriyel ürün olan ftalosiyanimler, 1987 yılında 45000 ton olarak üretilmişlerdir ve öncelikle mürekkep (özellikle tükenmez kalemlerde), plastiklerin ve metal yüzeylerinin ve de diğer giysilerin renklendirilmesinde kullanılmışlardır. Gelecek on yılda, ticari kullanımları daha geniş alanlara yayılacaktır [16].

Tetrapireol türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir ve bu açıdan ftalosiyanimler teknik uygulama alanlarına girmiştir. Atıksulardaki merkaptan ve fenol bileşiklerinin oksidasyonu, petrolde kükürt giderme ve benzinin oktan sayısını artırma gibi amaçlarla kullanılmaktadır. Ayrıca fotokatalitik etki ile suyun O_2 ve H_2 'ye ayrıştırılması, CO_2 'in metanol ve diğer bazı organik bileşiklere indirgenmesi gibi temiz enerji elde edilmesinde en kritik noktalarda ftalosiyanimler kullanılmaya başlanmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır [4].

Ftalosiyanimin bir çok metal iyonu alabilecek büyüklükte merkezi bir boşluğu olan iminoizindolin ünitesinden oluşmuş simetrik bir makrohalkadır. Porfirin ve porfirazinden farklı olarak dört benzo ünitesi içermektedir. Ftalosiyanimler tetrabenzotetraazaporfirin olarak adlandırılır. Porfirin halkası gibi ftalosiyanimin de düzlemsel 18π elektronuyla aromatik özellik göstermektedir [15].



Şekil 2.2. İzindolin grubu

Ftalosiyanim yapısının tam değerlendirilmesine varan olaylar zinciri İskoçya 'da 1928 yılında ftalik anhidritten ftalimidin endüstriyel olarak hazırlanmasında başlamıştır. Cam kablı reaksiyon kabındaki çatlaktan dış çelik kısma sızan reaksiyon karışımı mavi-yeşil bir maddenin oluşumuna neden olmuştur. İskoçya boyaalarının iş ilgilerinden dolayı, bu madde Dandridge ve Dunswoth isimli iki çalışan tarafından incelenmiştir. Bu ikilinin ilk çalışmaları demir içeren bu yan ürünü oldukça kararlı ve çözünür olmayan pigment olarak bir potansiyele sahip olduğunu göstermişlerdir. Bu maddenin hazırlanması ve özelliklerini içeren bir patent 1929 yılında alınmıştır [17].

Tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyanınların artık boyarmadde ve pigment olarak değerlendirilmesi yanında enerji dönüşümü, elektrofotografi, optik veri toplanması, gaz sensör, sıvı kristal, lazer teknolojisi için kızılötesi boyarmadde ve tek boyutlu metaller için pek çok uygulaması bulunmaktadır [18].

Ftlosiyanınlar ve porfirinler arasında yakın bir bağlantı vardır. Her ikisi de alkalilere dayanıklıdır, her ikisi de son derece renkli ve metal kompleks bileşikler şeklindedir. Oksidasyonla di-bazik asit-imidlere bozunabilirler. Porfirin ve ftalosiyanın metalik türevlerinin dayanıklılık sınırları dahi benzerdir. Pc 'ler bozunmadan süblimleşirler ve kolay kristallenirler. Isısal olarak kararlıdır. 400-500 °C 'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı dayanıklıdır [15].

2.2.2.1. Ftalosiyanınların kimyasal özellikleri ve stabiliteleri

Ftalosiyanın molekülünün merkezini oluşturan izoindolin hidrojen atomları metal iyonu ile kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanın molekülünün oluşumunu sağlar [8]. Metalli ftalosiyanınlardan elektrovalent Pc 'ler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini bulundurlar. Metal iyon çapı 1,35 Å olan boşluk çapından küçük yada büyük olduğunda ise metal atomları Pc 'lerden kolaylıkla ayrılır [1].

Bu komplekslerin kararlılığı, ancak metal iyonu çapının, ftalosiyanın oyuk çapına uygun olması ile gerçekleşir. Örneğin; ftalosiyanın molekülünün oyuk çapı 1,35 Å, buna karşılık kurşunun çapı 1,75 Å, magnezyumun çapı ise 1,18 Å 'dur [7].

Periferal pozisyonlarına çeşitli sübstituentlerin takılmasıyla farklı özellikler kazandırılmış olan bir çok metalli ve metalsiz ftalosiyanının boyarmaddesi olması dışında önemli özellikleri şöyle sıralanabilir:

1. Ftalosiyanınlar kolayca kristallenebildiğinden ve süblimleşebildiğinden çok saf ürünler elde edilir.
2. Kimyasal ve termik kararlılığa sahiptirler. Kuvvetli asitlere ve bazlara karşı

dayanıklıdır. Sadece kuvvetli oksidantların (dikromat ve seryum tuzları) etkisiyle ftalik asit ve ftalimide parçalanarak makrohalka bozunur. Havada 400-500 °C 'ye kadar önemli bir bozunmaya uğramazlar. Vakumda metal komplekslerinin büyük bir kısmı 900 °C 'dan önce parçalanamaz [19].

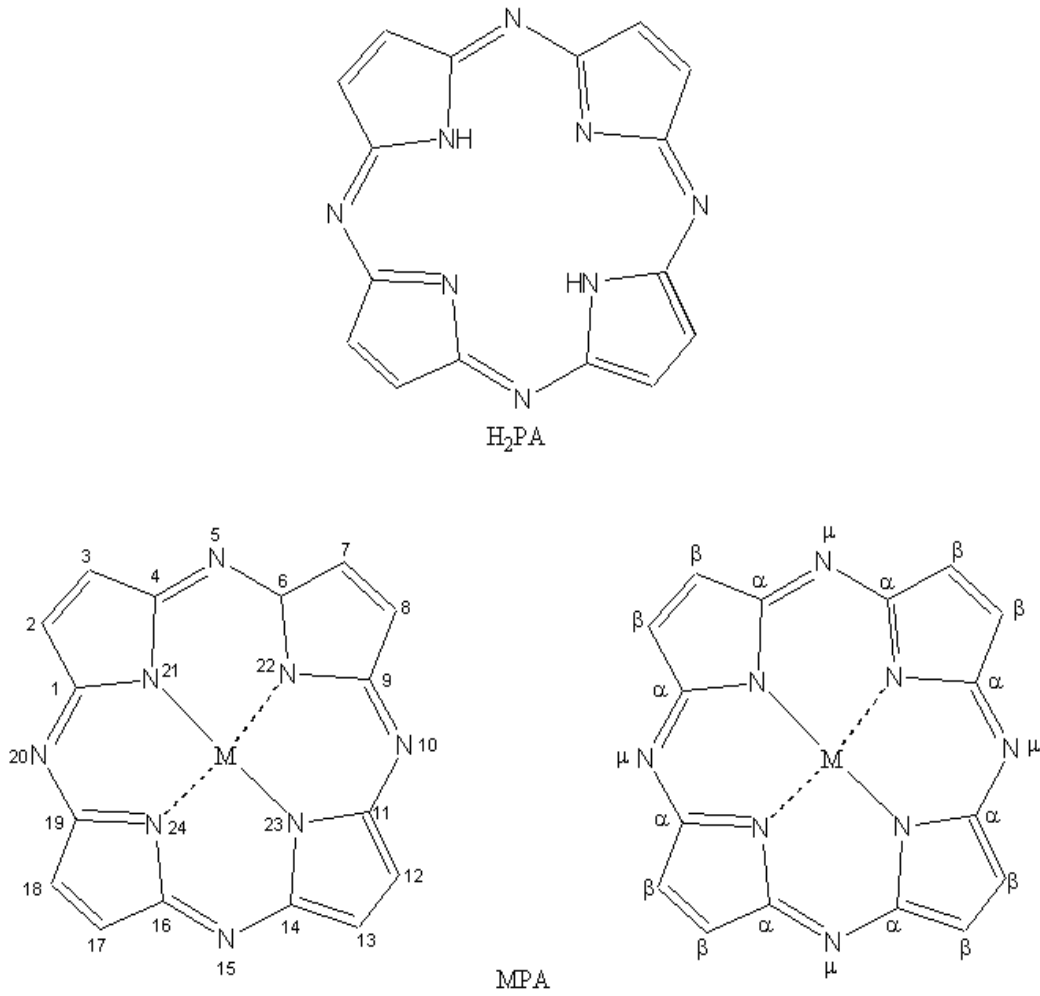
3. Makrohalkadaki 18 π elektronundan oluşan π -sistemi UV 'de 400-700 nm arasında çok şiddetli absorpsiyonlara sebep olur.

4. Periyodik tablodaki metallerin hemen hemen hepsiyle sentezlenebilen metal ftalosiyanimlerde, metal iyonu türünün fizikokimyasal özellikler üzerinde önemli etkisi vardır. Makrohalkanın yükseltgenme-indirgenme veya fotokimyasal uyarılmış haldeki özellikleri kompleks olarak bağlanmış metalin tabiatına oldukça hassas bir şekilde bağlıdır [15].

2.3. Porfirazinler

Porfirazinler ilk kez 1937 yılında sentezlenmiştir. Linsted ve Cook difenilmaleonitril ve Mg tozu ile 275 °C 'de 10 dk süren bir reaksiyonla % 92 verimle Mg-porfirazin elde etmişlerdir. 1970 yılından itibaren Luk'yanet grubu bir çok çözünebilir porfirazini elde etmeyi başarmıştır. Porfirazinler ve türevleri tetrapirel çekirdeğine sahip makroheterosikilik yapılardır. Bazı porfirazin türevleri hemoglobin, myoglobin, sitokrom, klorofil gibi doğal maddelerin fonksiyonel kısımlarını oluşturduklarından insan hayatında fotosentez, hücreleri oksijenle besleme, elektron transferi gibi temel işlevleri yerine getirmek suretiyle önemli yere sahiptirler [1].

Günümüzde dünyanın pek çok yerinde porfirazinler üzerinde araştırmalar yapıp sentez yolları bulunmakta ve sentezlenen bu porfirazinlerin pratikte kullanım alanları araştırılmaktadır [7].



Şekil 2.3. Metalli ve Metalsiz Porfirazi

Metalsiz porfirazin (Şekil.2.3) (H₂Pz) molekülünün geometrisi, metalsiz porfirinlerin yapısına benzer. Aynı H₂P ‘deki gibi, bütün C_α-C_β bağları (1,30-1,31 Å) aynıdır. C_α-C_β bağları (1,44-1,47 Å) tipik aromatik bağlar C-C (1,39 Å) ile kıyaslanabilecek uzunluktadır. C_α-N-C_α açısı protonlu azot atomunda (106,9 °), protonlu azot atomu (111,7°) ’na göre daha azdır. H₂Pz ‘nin H₂P ‘den önemli farkı, C_α-N_μ bağını H₂Pz de (1,31 Å) olup, H₂P ‘den (1,38 Å) ‘den kısa olmasıdır.

Pz halkasının amfoter özelliği vardır. Asit ortamda baz özelliği göstermesinin sebebi dört tane μ-azotuna sahip olmasıdır. Bazik ortamda asit özelliği göstermesi de imino grubunun iyonlaşmasına dayanır. H₂Pz periyodik tablonun değişik metalleri ile kompleks yapabilmektedir [1].

Tetrapireol türevlerinin merkezinde yer alabilen metal iyonu sayısının 70 'e ulaşması yanında porfirazin türevleri genelde (alkil-, aril-, eter-, sülfanil-, amino-, kuarternize amino-grupları vb) değişik özellikler kazanır. Bu süstitüentler ürüne farklı solvent ortamlarında çözünürlük, alkali ve geçiş metal iyonu ile etkileşim, mezofaz oluşumu gibi yeni işlevler getirir [20].

Üç veya daha yüksek değerlikli metal iyonlarının da Pc komplekslerini elde etmek mümkündür. Bu komplekslerde metal, (-2) değerlikli Pc ile iki bağ yapar, geriye kalan bağlar ise ortamda bulunan uygun anyonlar tarafından doldurulur. Örneğin; Fe(III) klorür ile ftalonitril reaksiyona sokulduğunda klora demir Pc elde edilir [9].

Porfirin serisindeki pirol çekirdeği, 4 metin(-CH=) grubu ile α -karbon pozisyonunda birlikte bağlanmıştır. Porfirazin çekirdeği 4-aza (-N=) grubu ile α -konumunda bağlanmıştır. Porfirin bizzat doğada bulunur ve sentez edilmiştir. Porfirazin doğada bulunmaz ve sentez edilmemiştir [21].

Ftalosiyanimler ve porfirinler arasında yakın bir bağlantı vardır: Her ikisi de alkalilere dayanıklı, asitlere daha az dayanıklıdır; her ikisi de son derece renkli ve metal kompleks bileşikler şeklindedir.

Porfirazinlerin bazı türevlerinin mesela ftalosiyanimlerin pratikte kullanım alanı oldukça geniştir. Ftalosiyanimler kaliteli boya ve pigment yapımında kullanılırlar. Son yıllarda lazer teknolojisinde renkli boya maddesi olarak elektrokromik ve elektrofotografik malzeme olarak, katalizör olarak, virüs ve tümörlere karşı fotodinamik tedavilerde uygulama alanları bulmaktadır. Otomobil egzozlarından çıkan CO₂ gazının, fabrika bacalarından atmosfere bırakılan azot oksitlerin zararlarını önlemede ve doğal gazın kükürtten temizlenmesinde önemli görevler üstlenirler [7].

Özellikle medikal ve biyolojik uygulamaların yanı sıra endüstriyel alanda ve tekstil boyalarının oluşturduğu çevre kirliliğinin yok edilmesi konusunda da üzerinde çalışılan önemli malzemeler olmuşlardır. Pozitif yüklü ftalosiyanimler kanserin

fotodinamik terapisinde, fotosensör özelliği ile genelde kullanılan hematorporfirinlerden daha yüksek fotodinamik aktivite gösterirler [20].

Özellikle oktakatyonik yapıda sentezlenen bu büyük moleküller biyoloji ve tıp alanındaki kayda değer uygulamaları ile dikkatleri üzerlerine çekmişlerdir. Gerek DNA ya bağlanabilme ve gerekse singlet oksijen üretimi sayesinde tıpta alternatif tedavi edici malzemeler olarak kullanılmaktadır [10].

Teknolojinin önemli problemlerinden birisi de hidrokarbonların yavaş oksitlenmesidir. Bunun için uzun süreli ve kararlı katalizörler lazımdır. Porfirazinlerin ve ftalosiyanınların en önemli özelliklerinden biri de kuvvetli oksitleyici olmalarıdır. Porfirazinler ftalosiyanınler gibi çok araştırılmış bir madde grubu değildir [22].

Porfirazin bileşikleri kullanılan süstitüe gruplara bağlı olarak çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler. Söz konusu gruplar tetra alkil-(metil), ter-bütül, uzun alkil, tetraalkoksi(veya fenoksi), tetra alkil (veya fenil) tiyo, tetra alkil amino ve karışık süstitüentli türevleri olarak sayılabilir.

Tetrakloro ve oktakloro grupları içeren porfirazinlerle de çalışılmış fakat düşük çözünürlüğe sahip olmaları nedeniyle bu tip çalışmalara daha seyrek rastlanmaktadır [23].

H₂PA yada tetraazaporfirinin IUPAC adlandırılması -oktazopentasilko tetrakozaundekan 'dır. Tetrapirrol makrosikilik bileşikler olan porfirin ve ftalosiyanın arasında özellik taşır. H₂PA molekülünün yerleşme sistemi karşılıklı olarak çok simetriktir. Onun 18 π elektronu (8 ikili bağ ve azot atomuna bağlı olan iç 2-p elektron) vardır [7].

2.3.1. Porfirazinlerin sentez yöntemi

Bu güne kadar porfirazin sentez metodlarının hepsi 1,2-dikarboksilikasit dinitril (maleik asit) (z-1,2-disiyanoetilen) ya da bunların amonyak ile oluşturdukları türevleri 2-amino-5-iminopirrolenin türevlerinin tetramerizasyonu sonucunda elde

edilmiştir. Başlangıçta halka oluşumunun oldukça güçlükle gerçekleşmesi sebebi ilk olarak difidro Pz oluşması, ondan sonra Pz 'e yükseltgenmesidir [1].

Mono aza-diaza ve tetraazaporfirinler yaklaşık D_{4h} simetrisine sahiptirler. Ftalosiyaniinlere uygulanan sentez yöntemlerinin çoğu aynı zamanda porfirazinlere uygulanabilir. Bazı metalsiz porfirazinler süksinoimidlerin klorbenzen, nitrobenzen gibi kaynama noktası yüksek çözücüler içerisinde ısıtılması ile direkt olarak sentez edilebilmektedir [24].

Ancak günümüzde magnezyum porfirazindeki magnezyum, asit kullanılarak uzaklaştırılması ile elde edilir [25].

Porfirazin metal komplekslerini Pz 'nin türevlerinden çıkararak hazırlamanın bir kaç yolu vardır. Mesela 1,2-disiyanoetilen başlangıç maddesini göz önüne alırsak:

a) Etilen 1,2-dikarboksilik asit dinitrilin metaller veya tuzları ile reaksiyona girmesi ki, bazen bu reaksiyonlara ürenin de katılması gerekmektedir.

b) Etilen 1,2-dikarboksilik asit dinitril çözeltisinin metaller (mesela Mg gibi) ile kaynatılması bazen bu reaksiyonlarda amonyum molibdat gibi maddeler katalizör olarak kullanılmaktadır.

c) H₂PA çözeltisinin metal tuzları ile kaynatılması.

d) Pz 'nin metal komplekslerinin başka metal tuzları ile kaynatılması sonucunda istenilen metalin Pz ile kompleksi elde edilebilmektedir [7].

Metalsiz porfirazinler metalli porfirazinlere sıcak DMF ya da diklorbenzen içerisinde, ya da verimi daha düşük olmasına rağmen doğrudan maleonitrilin metallerle veya metal tuzlarıyla reaksiyonu sonucu dönüştürülebilir [13-15].

Yapılan çalışmalara göre Co, Fe, Mg, Cu, Mn, Ru ve Os kompleksleri doğrudan elde edilmektedir. Metallerin koordinasyon küresi içindeki düzlemsel yapının korunmasının

güçlüğü yöntemin verimini düşürmektedir.

Ni^{2+} (tetrasiklohegzenoporfirazin), 167 mg H_2 (tetrasiklohegzenoporfirazin) 50 ml diklorbenzen içerisinde 1,45 g susuz NiCl_2 ile alıp kaynatıldıktan sonra çözelti soğutulur. Kalıntı süzülür, alkol, seyreltik HCl ve tekrar alkol ile yıkanır. Klorbenzenden yeniden kristallendirilir. % 85 verimle 156 mg ürün elde edilir.

Co^{2+} (tetrasiklohegzenoporfirazin), Ni^{2+} (tetrasiklohegzenoporfirazin) 'e benzer bir şekilde yürütülen reaksiyon ile Co^{2+} (tetrasiklohegzenoporfirazin), 121 mg H_2 (tetrasiklohegzenoporfirazin) ve 1.0 g kobalt asetatın 50 ml diklorbenzen içerisinde 40 dk kaynatılması sonucu %75 verimle 100 mg olarak elde edilir.

Genellikle ftalosiyeninler, derişik sülfirik asit dışında, bir çok çözücüde düşük çözünürlüğü olan kararlı bileşiklerdir. Porfirazinler ise, özellikle periferale pozisyonlarda süstitüe oldukları zaman çeşitli solventlerde çok iyi çözünürler. Örneğin, oktatis (dimetil-amino)porfirazin hegzandan metanole kadar pek çok çözücüde iyi çözünür. Hidroksialikil zincirleri içeren porfirazinler ise suda bile çözünürler.

Periferale heteroatom taşıyan porfirazinler, makrosiklik oyuğun içinde tutulan metale ilave olarak, üzerine metal iyonları bağlayabilir. Hg(II), Cd(II) ve Ag(I) ile de daha düşük verimle kompleks oluşturur. Benzer taç eterli bir porfirazin etkin bir şekilde Hg(II), Cd(II) ve Ag(I) ile koordine olabilirken, Cu(II), Zn(II), Co(II) ve Cd(II) ile daha zayıf bağlanma gösterir.

2.3.4. Porfirazinlerin spektral özellikleri

Porfirazinler renkli maddeler olup görünür ve ultraviyole bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Porfirazinlerin bilinen organik çözücülerde 10^{-4} – 10^{-5} molar konsantrasyonlarda yapılan UV/VİS ölçümlerde, Q bandları olarak adlandırılan şiddetli $\pi - \pi^*$ geçişleri 600-700 nm aralığında, B bandı ise 300-400 nm aralığında görülmektedir. Metalsiz porfirazinler (D_{2h} simetrisinde) 600-700 nm aralığında iki eşit band verirken, metalli porfirazinler (D_{4h} simetrisinde) aynı

bölgede tek bir band verirler. Q bandı metalli ve metallsiz porfirazinleri ayırt etmek için karakteristik bir bölgedir. Çünkü metallsiz porfirazinden metalli porfirazine geçişte iki eşit band tek banda geçer yani molekölün simetrisi yükselir (D_{2h} 'dan D_{4h} 'a) [1].

Pz 'lerin elektron absorpsiyon spektrumu Pz 'nin pratik kullanımındaki en önemli faktördür. Pz molekölünün tetraaza kondenzasyonunda π -elektronlarının sayısı değişmez, yani porfirin veya porfirazinin moleköler sistemi izoelektroniktir. P 'nin 450-650 nm arasındaki dörtlü spektrumu Pz 'ye geçişinde ikili spektruma dönüşür [26].

$\pi - \pi^*$ geçişlerinin şiddeti (Q bandının yeri) metal iyonuna, çözücü konsantrasyonuna ve polaritesine bağlı olarak değişmekte ve spektrumlarda farklılıklar meydana getirmektedir. Q bandının merkezindeki metal olarak kobalt ve kurşun porfirazinin elde edilebilir. CoPz 'de Q bandı 570 nm 'den başlarken PbPz 'de 620 nm 'de değişmeye başlar.

Pz molekölünde aynı anda dört elektrodonör ve dört elektroakseptör süstitüentler olduğunda elektron absorpsiyon spektrumunda değişme izlenebilir. Halkaya siyano gruplar, ters-bütillamino ya da n-dialkil aminofenil gruplarının girmesi Q bandının 300 nm kadar genişlemesine sebep olur. Yani kromofor sistemin kayması görölmektedir. Bunlar mersiyenin boyalarda izlenebilir.

Porfirazinlerin ve porfirinlerin IR ve Far-IR spektrumları da detaylı olarak incelenmiştir. Metallsiz ve metalli porfirazinlerin IR spektrumları arasındaki fark iyi bilinmektedir. Değişik metalli porfirazinlerin IR spektrumları arasında gözlenen fark, aynı metalli porfirazinlerin α ve β formları arasındaki farktan azdır. Bundan dolayı bandlar, metal-duyarlı olan ve olmayan absorpsiyonlar olarak ayrılmaktadır. Porfirin molekölü mezo-azo süstitüe bağlandığında pirole ait C-H fragmentinin IR spektrumunda değişiklikler olmaktadır. Örneğin IR spektrumunda porfirin 772 cm^{-1} 'de metallsiz porfirazinin ise 822 cm^{-1} 'de pik vermektedir. Porfirinlere ait deformasyon bandı (δCH) H₂ Pz 'de 900-1200 cm^{-1} alanında, C-N titreşimi 1350-1550 cm^{-1} alanında görölmektedir. N-H bağının simetrik gerilme titreşimi 3305

cm⁻¹ alanındadır ve iyonizasyonun kuvvetli olması H₂Pz 'nin porfirine göre daha asidik olduğunu göstermektedir [1].

2.3.6. Porfirazınların yükseltgenme-indirgenme özellikleri

Porfirazınların yükseltgenme-indirgenme özelliklerini araştırarak, canlı organizmadaki biyolojik bileşikler (gen, sitokrom, kataliz, peroksidaz vb.) ve reaksiyonlarda katalizör fonksiyonları hakkında bilgi edinilebilir.

Pz molekülünün kuantum kimyasal hesaplarına göre, makrohalkaya herhangi bir elektron akseptör grubun girmesi ve en yüksek dolu orbital (HOMO) enerjinin fazla olması yükseltgenme potansiyelinin değişmesine neden olur. Dört nitro grubu H₂Pz iyonizasyon potansiyelini yükseltir. (6,53 eV 'den 8,5 eV kadar). Sekiz siyano grubu içinse 9 eV kadardır. Pz türevlerinin değişik yükseltgenme prosesleri için stabil katalizörler bulunmaktadır [1].

H₂Pz'nin ve Pz'nin sübtüientsiz, tetrametil oktametil tetrasiklohegzil türevlerinin metal kompleksleri katalitik hidrojenleme sonucunda stabil olmayan bileşikler oluşmaktadır [15].

Pz 'de yükseltgenme indirgenme işlemleri fotokimyasal reaksiyonlar sonucunda gerçekleşir. H₂S ya da askorbik aside KBr katılarak fotoindirgenme yapılmıştır. IR spektrumuna göre molekülün pirol parçalanma ürünü olduğu belirlenmiştir. Pz 'nin reaksiyon aktifliğini ve yapısal bağlarını öğrenmek elektrokimyasal metodlarla sağlanır [1].

2.3.7. Porfirazınların kullanım alanları

Porfirazın türevlerinin hepsinin kompleks yapma özellikleri vardır ve bu özelliklerden dolayı fonksiyonel boya olarak kullanılırlar. Boyalar bu genel adlandırma altında insan hayatının çok önemli dallarında büyük iş görmektedir. Fonksiyonel boyaların kullanımı bunların çözeltilerinin spektral özelliklerine dayanır. Yani spektrumunun belirli bir alanında boyanın seçici absorpsiyonu vardır.

Aslında organik ve anorganik çözeltilerde çözünürlüğün iyi olması görünür ve yakın IR alanlarında şiddetli absorpsiyon göstermesi düzgün sıralanmış molekül tabakalarının oluşturulabilmesi (Langmuir Filmi) iletkenliğinin yarı iletkenlik sırasında bulunması serbest kararlı radikaller oluşturulması aranan özelliklerdir.

Günümüzde radyoelektronikte, lazer teknolojisinde, mikroelektronikte, video cihazlarında haberleri gizlemekte ve şekillendirmekte kullanılmaktadır. Bununla birlikte fotostabil ışık filitrelerinin hazırlanmasında da kullanılır. Son zamanlarda optik hafıza cihazı üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Burada lazerin seçici olarak ince ipleri kesme etkisine dayanılarak kalın kabuklarda boyanın moleküle absorpsiyonu sağlanmaktadır. H_2Pz 'in katı çözeltideki elektron absorpsiyon spektrumunu polistroldeki bağı kesme özelliği araştırılmıştır. Bu kullanılarak esas kitle enformasyonu taşıyan cihazlar yapılmıştır. Porfirazini ftalosiyanın ve porfirinlerle kıyasladığımızda çok daha kararlı bir katalizör olduğunu görüyoruz.

Katalizör olarak elektron akseptör süstitüent (nitro, siyano ve o-triflormetilfenil)- Co^2Pz de siklohezanol ve siklohegzanon % 74 verimle katlizör hiç harcamadan oluşmuştur. Aynı şartlarda Co^2Pc tamamen bozunmaktadır. Moleküler azotun, azot oksit ile amonyak çözeltisinin karışımından % 99 verimle elde edilmesinde Co^2Pz katalizör fonksiyonu yapmaktadır [15].

2.4. Tekstil Materyallerinin Boyanması

Tekstil materyallerinin boyanması, boyarmaddelerin elyaf içindeki amorf bölgelere difüzyonlanması ve burada polimer moleküllerle kimyasal ve fizikokimyasal kuvvetlerle bağlanması şeklinde gerçekleşir. Bu olay, boyarmadde ve polimer molekülünün yapısına bağlıdır. Amorf bölgelere yerleşen boyarmadde molekülleri ile elyafı oluşturan polimer, çeşitli bağlarla bağlanırlar. Elyaf boyarmadde molekülleri arasında oluşan en kuvvetli bağlar, kimyasal bağlardır. Reaktif boyarmaddeler, selülozik ve protein elyaf ile kovalent bağlarla bağlanırlar. Asid ve bazik boyarmaddeler ise, protein ve akrilik elyafa iyonik bağlarla bağlanırlar [28].

Fazla miktarda kristalin bölge içermesi nedeniyle saf poliakrilonitrilin boyanması

oldukça zordur. Boyanabilen amorf kısma ise ancak 75 °C 'den itibaren girilebilir. Bu sıcaklıktan önce boyarmaddenin difüzyon hızını artıracak bir tekstil yardımcı maddesi bulunmamıştır. Bu nedenle poliakril elyaf elde edilirken çeşitli oranlarda komonomerler ilave edilir. Meydana gelen kopolimere bağlı olarak elyafın boyarmadde bağlanma özelliği çok değişir [29].

Poliakrilonitril, yapısında moleküllerarası çekim kuvvetinden dolayı herhangi bir çözücüde çözündürülemesinin yanı sıra boyarmaddelere karşı da ilgisizdir. Boyamada kolaylık sağlamak ve uygun bazı çözücülerde çözündürebilmek üzere moleküle polar gruplar içeren bir monomerden az miktarda ilave edilerek kopolimer elyaf yapılır. Bu yan zincirler poliakrilonitril iskeletindeki düzeni ve sağlam yapıyı bozar. Böylece açılan yapıya çözücü ve boyarmaddelerin girmesi sağlanır [28].

Kopolimer miktarının % 85 ile % 35 arasında değiştiği modakrilik elyafta (MOD), boyarmadde bağlamaya yetenekli aktif gruplar daha fazla veya elyaf yapısı daha gevşek olduğundan bunların boyanma özellikleri akrilik elyaftan (PAC) farklıdır.

Akrilik (PAC) ve modakrilik (MOD) elyaf ılık banyolarda ısı etkisiyle yumuşar. Poliakrilonitril elyafın boyanması genellikle ikinci mertebeden geçiş sıcaklığından yüksek sıcaklıklarda yapıldığından elyaf boyama esnasında semiplastik (yumuşak) haldedir. Bu nedenle yaş işlemlerde banyo çözeltisi ne hızla ısıtılmalı ne de hızla soğutulmalıdır [29].

Akrilik elyafın en önemli özelliği sıcakta % 15-30 gerilme verildiğinde uzamanın dayanıklı olmaması buharlama yapıldığında tekrar gevşeyerek eski boyutunu almasıdır [28].

Boyarmaddeler ya kimyasal yapılarına göre ya da uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılırlar. Kimyasal yapılarına göre; azo, antrakinin, indigo, polimetin, arilkarbonyum, ftalosyanin, nitro ve sülfür boyarları olarak, uygulama yöntemlerine göre ise; anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılabilirler. Bunlardan sayıca en çok olanı ve kullanılanı dispers ve reaktif boyarmadde gruplarıdır [30].

2.4.1. Poliakrilonitril elyaf boyanmasına yarayan boyarmaddeler ve boyama metodları

PAC elyaf yalnız katyonik(bazik) ve dispers boyarmaddelerle boyanır. MOD elyaf ise kendisini oluşturan kopolimerlere bağlı olarak farklı boyama özelliklere sahiptir [29].

<u>Elyaf Grubu</u>	<u>Boyarmadde Grubu</u>	<u>Not</u>
Poliakrilik (PAC)	Katyonik (bazik)	
	Dispers	Açık renkler için
	Metal-kompleks	HT koşullarında pH 6-7 'de
<u>Modakrilik</u>	<u>Katyonik (bazik)</u>	
	Dispers	
	Metal-kompleks	
	Asit(yün)	
	1 : 2 Metal-kompleks	HT koşullarında
	Krom	
	Küpe	
	Çözünür küpe	
	Naftol	
Kükürt		
Direkt		

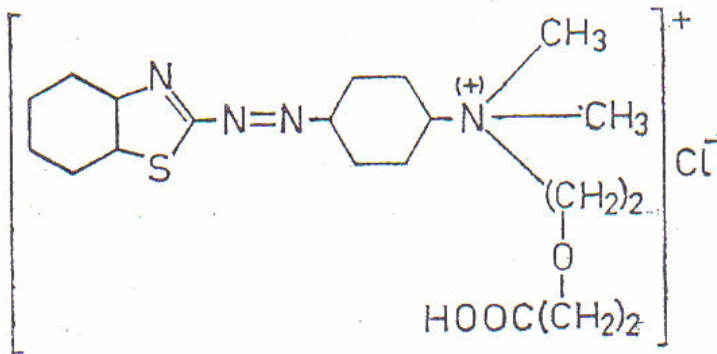
2.4.2. Katyonik (bazik) boyarmaddeler

Bu boyarmaddeler PAC ve MOD elyaf boyanmasında en önemli grubu meydana getirirler. PAC ve MOD elyafın çoğu, boyarmadde katyonlarının bağlanabileceği anyonik uçlar içerir. Klasik bazik boyarmaddelerin poliakrilonitril elyaf üzerindeki ışık haslıkları, diğer elyaf cinsleri üzerindeki daha iyidir. Işık haslığının yüksek oluşu, bir görüşe göre elyaf/boyarmadde bağının saf elektrostatik karakterden kovalent karaktere kaymasıyla, diğer bir görüşe göre ise elyafın hidrofobluğu nedeniyle solma olayında rolü olan nem ve oksijeni bünyesinde fazla tutmasıyla açıklanır [29].

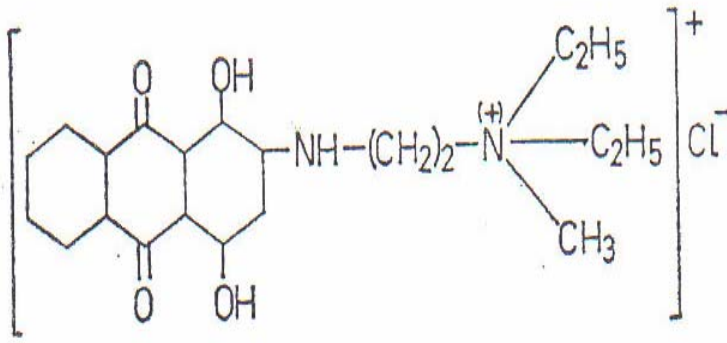
Kimyasal yapılarına göre sınıflandırmada en geniş grup azo boyarmaddeleridir. Azo boyarmaddeleri boyama güçlerinin çok olması, ucuz çıkış maddelerinden kolayca elde edilebilmeleri, çok geniş renk aralığını kapsamaları ve iyi haslık özellikleri göstermeleri sebebiyle daha çok tercih edilir. Azo boyarmaddelerinin tek dezavantajı mavi-mor renk aralığında donuk renkler vermeleriydi, ancak bu dezavantaj heterohalkalı bileşenler kullanımıyla bu renk aralığında daha parlak renkler elde edilerek giderilmiştir [31].

Azo boyarmaddeleri, sp^2 melezleşmiş karbon atomları arasında bir köprü görevi gören azo grubu (-N=N-) içeren bileşiklerdir. İçerdiği azo grubunun sayısına göre mono, bis, tris, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Azo grupları, genellikle benzen ve naftalin halkalarına bağlıdır. Son yıllarda heterohalkalı ve enol tipinde alifatik halkalara da bağlı azo grubu içeren boyarmaddeler sentezlenmiştir [31].

Son zamanlarda, azo antrakinon grubu içeren bazik boyarmadde moleküllerine yapılan ilaveler (Formül 2.1 ve 2.2) sayesinde ışık haslıkları daha da artırılmıştır.



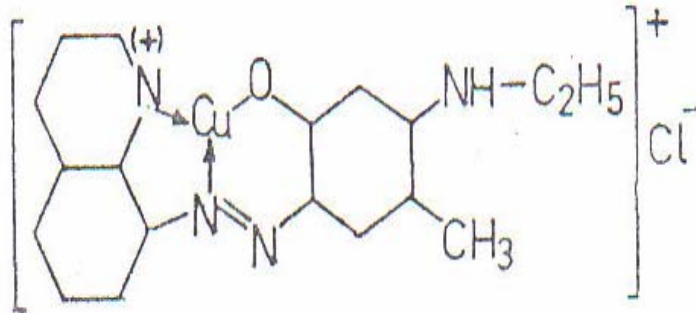
Formül 2.1



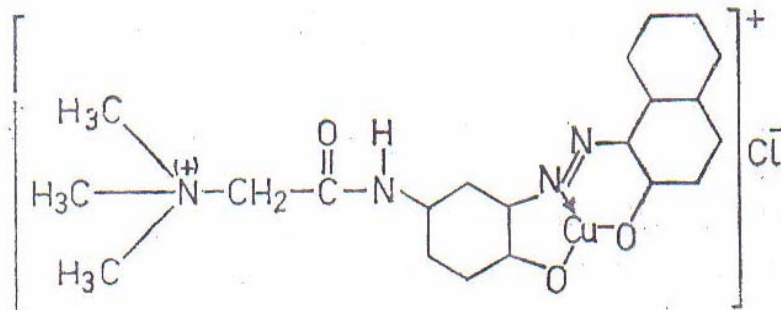
Formül 2.2.

Şekil 2.4. azo antrakinon grubu içeren bazik boyarmadde moleküllerine yapılan ilaveler (Formül 1.1 ve 1.2)

Daha yeni patent literatüründe PAN elyafın boyanması için katyonik boyarmaddeler (formül 1.3 ve 1.4) önerilmiştir.



Formül 2.3.



Formül 2.4.
Şekil 2.5. Katyonik boyarmaddeler

Katyonik boyarmaddelerin pek çoğunun en büyük üstünlüğü dar ve dik absorpsiyon bandının neden olduğu parlaklık ve özellikle eski üyelerde, çok düşük konsantrasyonla yüksek renk şiddeti elde edilebilmesi sonucu maliyet fiyatlarının düşüklüğüdür [29].

Çözelti içinde molekülün renkli kısmı pozitif yüklü iyon haline geçtiği için bu boyarmaddelere katyonik boyarmaddeler denir. Akrilik lifler için boyama ve baskıda bu gün yalnız bazik boyarmaddeler kullanılmaktadır. Bazik boyarmaddeler akrilik liflerine asidik ortamda uygulanırlar. Bunların akrilik liflerine karşı substantiveleri yüksektir ve dar bir temperatur sınırı içinde boya çekimi iyidir [28].

Poliakrilonitril elyafın bazik boyarmaddeleri çekme gücü yüksektir. Fakat elyafın yüksek kristalinitesi dolayısıyla bu temperature hemen hiç boyarmadde çekilmez. Bu temperature erişildikten sonra çekim çok ani olur. Katyonik boyar maddelerin migrasyon yetenekleri olmadığından ani çekim düzgün boyamanın güçleşmesine neden olur. Düzgün boyama için iki yöntem bulunmuştur; geciktirici kullanmak ve 80-90 °C arasında temperatur ayarı yapmak [29].

Bazik boyarmaddenin renkli kısmı katyon şeklinde dir. Boyarmadde katyonu lifin negatif yüklü olan yüzeyine absorblanır. Böylece lifin negatif yükü nötralleşir. Boyama banyosunun sıcaklığının yükselmesi, boyarmaddenin elyafın polimer sistemi içine girmesi için gerekli enerjiye sahip olmasını sağlar. Boyarmadde polar bağlar oluşturarak elyafın içinde yerleşir. Lifin içindeki serbest asidik grupların sayısı, bazik boyarmaddenin akrilik elyafa ancak kantitatif miktarlarda bağlanabileceğini belirler [28].

2.4.4. Düzgün boyama elde edilmesi

Düzgün boyama elde etmek için iki yol vardır. Birinci yol selülozik elyafın direkt boyarmaddelerle, poliamid elyafın dispers boyarmaddelerle vb. boyanmasında olduğu gibi boyarmaddenin özel dikkat gerektirmeden elyaf üzerine çekilmesi, meydana gelen boyama düzgün olmadığı takdirde bunun sonradan düzeltilmesidir.

İkinci yolda ise daha baştan itibaren özel önlemler alınarak boyarmaddenin düzgün çekilmesi sağlanır. Poliakrilonitril elyafın boyanmasında başvurulan yol bu yoldur. Diğer boyarmadde sınıflarının aksine katyonik boyarmaddelerin migrasyon gücü çok azdır. Bu nedenle düzgünsüzlüklerinin giderilmesi için materyal, çok uzun süre ve genellikle 100 °C 'nin üstündeki sıcaklıklarda kaynatılır [29].

2.4.5. Boyama şekli

Bir boyamanın düzgün ve ekonomik olması için sıcaklık ayarı çok önemlidir. Sıcaklığın hem boyama reçetesine, hem elyaf özelliklerine, hem de flottenin özelliklerine uygun seçilmesi gerekir [32].

Akrilik elyaf bir çok boya grubu ile renklenebilmektedir. Akrilik boyama yapmak için Katyonik Boyarmadde grubundan boyalar kullanılır. Boyama esnasında retarder kullanarak boyama hızını düşürmek gerekmektedir. Akrilik boyamada kumaş formunda boyama pek tercih edilmez.

Akrilik elyafının boyaya karşı ilgisinin çok yüksek olması nedeniyle boyama yaparken aşağıdaki hususlara dikkat etmek gerekir.

1. Kazan motor devri yüksek olmalıdır (Sirkülasyon hızlı olmalıdır).
2. Boyama sonrasında soğutma yavaş yapılmalıdır. Aksi halde ani soğutmadan kaynaklanan kemikleşme meydana gelir.
3. 85 °C 'den sonra sıcaklık çok yavaş artırılmalıdır. Çünkü akrilik elyaf 85 °C 'den sonra çok hızlı boya çeker. Bunun sonucu olarak düzgün olmayan boyamalar oluşur.

Ayrıca koyu olmayan bütün renklerde retarder kullanmak gereklidir [32].

2.5. Enzimatik Reaksiyonlar

Biyolojik sistemlerde kendiliğinden meydana gelen reaksiyonlar, biyolojik sistemler

dışındaki ortamlarda ancak çok yüksek sıcaklık, basınç ve konsantrasyon gibi şartlar sağlandığı zaman gerçekleşebilmektedir. Örneğin, karbonhidrat, lipit ve proteinler laboratuvar şartlarında ancak derişik asit veya baz çözeltilerinde kaynatılırsa hidroliz edilebilirler. Halbuki bu maddeler sindirim sistemlerinde çok daha yumuşak şartlarda, örneğin vücut ısısı olan 37 °C 'de hidroliz olmaktadır. Örnekte olduğu gibi biyolojik sistemlerdeki reaksiyonların oldukça hızlı ve kolay oluşu ancak kataliz ile açıklanabilir [33].

2.5.1. Enzim kinetiği

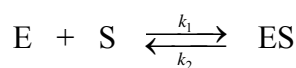
Enzimler moleköl ağırlıkları 10^4 - 10^6 arasında değişen moleküllerdir. Biyolojik önemi olan pek çok tepkimede etkin katalizör işlemleri yaparlar. Etkinlikleri ise klasik katalizörlere göre çok daha büyüktür. Her enzim belirli bir tepkimeli katalizleyebilir [34].

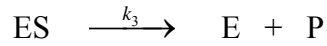
Enzimler bazı organik veya inorganik maddelere bağlanarak (immobilize edilmesi) doğal enzimlere göre daha kararlı ve kullanılabilme özelliğine sahip olarak hazırlanabilmektedir. İmmobilize veya tutuklanmış enzim olarak adlandırılmış bu özel enzimler; besin, ilaç ve kimya sanayinde kullanılmaktadır [33].

Günümüzde enzimlerin büyük bir kısmı, biyolojik ve katalitik aktiviteleri kaybolmadan hücrelerden ayrılabilir. Bu gelişme sayesinde enzimlerin laboratuvar veya endüstri şartlarında kullanılabilme imkanları doğmuştur [31].

Enzim molekülleri üzerinde tepkimeli girecek moleküllerin adsorblandığı katalitik etkinlik gösteren bazı bölgelerin olduğu varsayılır ve yalnızca bu bölgeler katalitik etkinlik gösterir [34].

Enzimin $S \rightarrow P$ şeklindeki bir monomoleköl tepkimeli katalizlediği varsayılarak tepkime için;





Enzimler, koloidal yapılarından dolayı, mikroheterojen katalizörler olarak da sınıflandırılırlar. Enzimler mekanizma ve kimyasal yönden katalizörlere benzerler. Enzim molekülleri üzerinde aktif merkezlerin bulunduğu varsayılır [33].

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

$$v = k_3[ES] \quad 2.1$$

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

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] = 0 \quad 2.2$$

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.

$$[E] + [ES] = [E]_0 \quad 2.3$$

$$[E] = [E]_0 - [ES] \quad 2.4$$

(2.4) eşitliğindeki [E] değeri, bağıntı (2.2) de yerine konulursa,

$$k_1([E]_0 - [ES])[S] - k_1[ES] - k_2[ES] = 0 \quad 2.5$$

eşitliği elde edilir. Son eşitlikte gerekli düzenleme yapılarak,

$$[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_2 + k_3 + k_1[S]} \quad 2.6$$

eşitliği yazılabilir. (2.1) ve (2.6) eşitlikleri birleştirilerek, enzimatik reaksiyonun hızı için aşağıdaki bağıntılar yazılır.

$$v = k_2 \frac{k_3[E]_0[S]}{k_2 + k_3 + k_1[S]} \quad 2.7$$

$$v = \frac{k_3[E]_0[S]}{k_2 + k_3 + [S]} \quad 2.8$$

$$k_1$$

$$K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad 2.9$$

buradaki K_m Michealis-Menten sabiti olarak adlandırılır. (2.8) ve (2.9) eşitlikleri birleştirilirse,

$$v = \frac{k_3[E]_0[S]}{K_m + [S]} \quad 2.10$$

K_m nedir;

$v_{max}/2$ olduğu zaman substrat konsantrasyonunu gösteren K_m ;

1 - K_m enzimin bir karakteristiğidir. Bir sıvının kaynama noktası gibi. Ancak birden fazla enzim aynı K_m 'ye sahip olabilir,

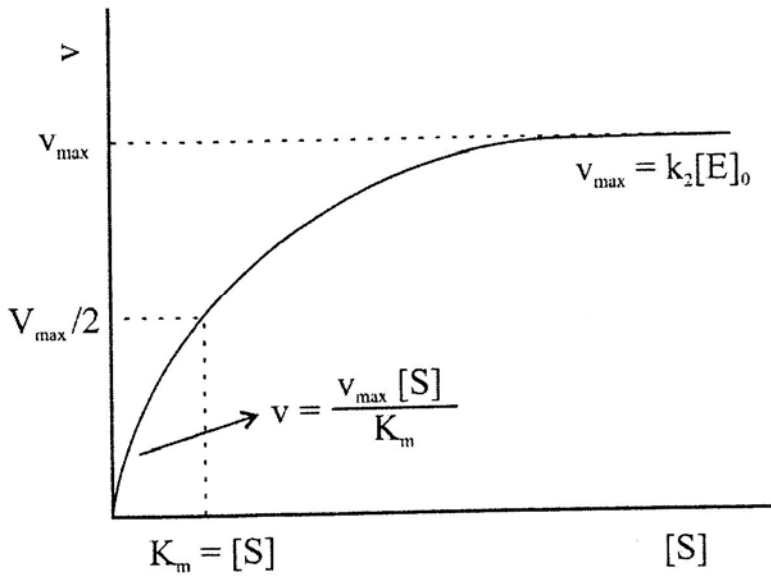
2 - K_m bize substrat için enzim afinitesi hakkında fikir verir. Bir enzim düşük K_m 'ye sahip ise substrat için yüksek afiniteye sahiptir. Çünkü düşük substrat konsantrasyonunda maksimum hıza ulaşılmış yani doymuştur.

3 - 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 yüksek K_m 'ye sahip enzimler ise metabolizma

için az önemlidir. Bu K_m değerleri $1/100 \text{ M} \rightarrow 10^{-2}$ veya 10^{-1} M olarak verilir

4 - 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.

Michaelis-Menten eşitliği elde edilir. Son eşitliğe göre $v - [S]$ grafiği çizilirse, aşağıdaki eğri elde edilir.



Şekil 2.6. Enzimatik reaksiyon hızının substrat konsantrasyonu ile değişimi

Şekil 2.6 'da görüldüğü gibi enzimatik reaksiyon hızı substrat konsantrasyonu ile değişmektedir. Michaelis-Menten eşitliği substrat konsantrasyonuna bağlı olarak aşağıda açıklandığı gibi değerlendirilir.

Yüksek substrat konsantrasyonunda;

$$[S] \gg K_m$$

olacağından (2.10) bağıntısında paydadaki $[S]$ terimi yanında K_m yok sayılarak maksimum hız veya limit hız eşitliği elde edilir.

$$RH_{\max} = v_{\max} = k_3 [E]_0 \quad 2.11$$

$$v_{\max} = k \quad 2.12$$

limit hızının geçerli olduğu konsantrasyon bölgelerinde reaksiyon substrata göre sıfıncı mertebeden ilerler.

Düşük substrat konsantrasyonunda;

$$[S] \ll K_m$$

olacağından Michealis-Menten eşitliğinde paydadaki $[S]$, K_m yanında yok sayılarak enzimatik reaksiyon hızı,

$$v = \frac{k_3 [E]_0 [S]}{K_m} \quad 2.13$$

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

$$v = \frac{v_{\max} [S]}{K_m} \quad 2.14$$

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.

$$v = \frac{k_3[E]_0[S]}{2[S]} \quad 2.15$$

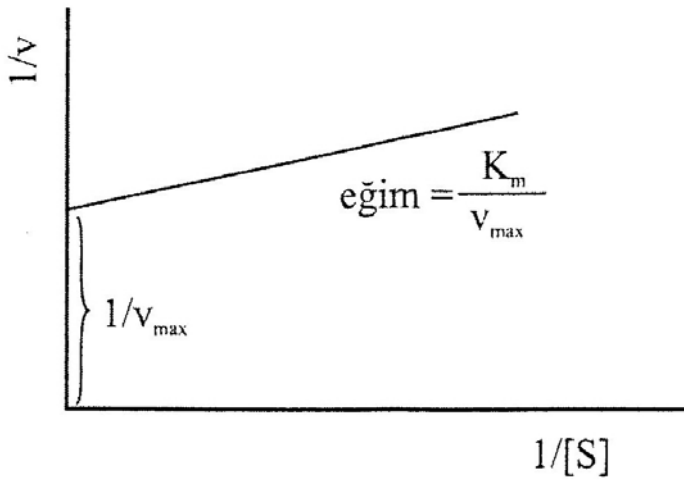
$$v = \frac{v_{\max}}{2} \quad 2.16$$

K_m ve v_{\max} değerlerinin veya substrat konsantrasyonlarının tayin edilmesinde Şekil 2.6 kullanılabilir. Ancak daha sağlıklı değerler elde etmek için Michealis-Menten eşitliği ters çevrilerek yeni bağıntılar yazılabilir.

$$\frac{1}{v} = \frac{[S] + K_m}{k_3[E]_0[S]} \quad 2.17$$

(2.17) bağıntısına göre $1/v$ ile $1/[S]$ arasında çizilen grafik bir doğru verir. Çizilen bu grafiğe göre Lineweaver-Burke grafiği elde edilir (Şekil 2.7). Doğrunun eğimi K_m/v_{\max} , kayma ise $1/v_{\max}$ değerine eşittir. Buradan K_m ve v_{\max} değerleri hesaplanır.

Deneyle tesbit 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 2.7. Lineweaver-Burke grafiği

Substrat	Enzim	K_m
Maltoz	Maltoz	$2,1.10^{-1}$
Gliserofosfat	Fosfotaz	$3,0.10^{-3}$
Pirüvat	Laktik Dehidrogenaz	$3,5.10^{-5}$
β -D-glukoz	Glikoz oksidaz	$2,0.10^{-4}$

Bazı enzimlerin Michealis-Menten sabitleri yukarıda verilmiştir.

2.5.2. Heterojen kataliz

Katalizör reaksiyon ortamı ile aynı faz içerisinde bulunmuyorsa, bu tür katalizörlere heterojen katalizör, yapılan etkiye de heterojen kataliz denir. Bu yüzden heterojen katalizör sistemleri en az iki fazlıdır [31].

Katalizlenmiş bir heterojen sistem için katı, sıvı ve gaz fazları göz önüne alınırsa katı-sıvı, katı-gaz ve sıvı-gaz arayüzeylerinde yürüyen tepkimelerden söz edilir. Bunlardan katı katalizör yüzeyinde yürüyen gaz tepkimeleri daha pratik öneme sahiptir [23].

Molekül büyüklükleri nedeniyle enzimlerin yer aldıkları tepkime ortamının homojen mi heterojen mi sayılacağı bir sorun olarak gözüktür. Gerçekte enzim tepkimeleri her iki sistemde yürüyen tepkimelerin bazı özelliklerini taşır. Boyutları 100 \AA dolayında olan enzim molekülleri görünür bölge ışınlarını yansıtamayacak kadar küçüktür. Yani tepkime sistemi çözelti olarak varsayılabilir. Bunu karşın enzim moleküllerinin büyüklüğü nedeniyle tepkime ortamı iri taneciklerin yer aldığı bir sistem olarak düşünülebilir [31].

Önceleri katı katalizörün gaz fazına göre yüzeyde daha yüksek derişimde molekül bulunmasını sağlayarak tepkime hızını arttırdığı varsayıldı. Eğer böyle olsaydı, bir katalizörün her gaz tepkimesi için aynı katalitik etkiyi göstermesi gerekirdi. Ancak bilindiği gibi bir tepkime, değişik katalizörler üzerinde farklı ürünler verecek şekilde yürüyebilmektedir [23].

2.5.3. Tetrapirpol türevi bileşiklerin katalizleme özelliği

Özellikle redoks-aktif metalli ftalosiyanimler bir çok önemli kimyasal reaksiyonu katalizler. Sitokrom P450 gibi biyolojik olarak gerekli porfirin içeren metalli enzimlerle çok sık karşılaşılır. Bir çok reaksiyon, reaksiyona giren maddeler ve metalli ftalosiyanimin katı fazda olduğu heterojen işlemler katalizör geri kazanımı ve geri dönüşümünün kolaylığı yüzünden oldukça ilginçtir [30]. Buna rağmen katalitik proseslerin çoğu homojendir (örneğin, hem reaktanlar hem de Mpc kataliz çözüldür), katı halde bulunan metal ftalosiyanimlerdeki heterojen metodlara, katalizin iyileştirilmesi ve yeniden devrinin çok kolay olmasından dolayı büyük ilgi duyulmaktadır.

Hem demir hem de kobalt ftalosiyanim, kuruyan sıvı yağların polimerizasyonunu katalize etmek için kullanılır. Ftalosiyanimler bir çok oksidasyon reaksiyonunu katalizler. Uygun metalli ftalosiyanimlerle kompleks yapıldığında oksijenin reaktifliği oldukça artar. Ham petrolün içinde bulunan ve parçalanma reaksiyonu katalizörünü zehirleyen kokulu tiyollerin uzaklaştırılmasında kristal FePc ya da CoPc 'ler heterojen yükseltgeyici katalizör olarak kullanılır [35].

2.5.4. Metaloftalosiyanim polimerlerinin katalitik fonksiyonları ve uygulamaları

Metaloftalosiyanimler makrosiklik tetraazaporfirinlerin çok stabil metal kompleksleridir. MPc 'de bir metal iyonu özel şekilde bağlanmış π elektron çevresinde bulunur ve bu yüzden MPc 'nin bir çok enzimsel kendine özgü fonksiyonları vardır. Bu karşın, MPc 'nin güç çözümler olması bu fonksiyonların kullanılabilmesinde temel bazı problemler doğurur. MPc 'nin çözümlerliliğindeki gelişmeler, fonksiyonel grupların uygulamaya sokulması ve polimere takılmasıyla sağlanmıştır.

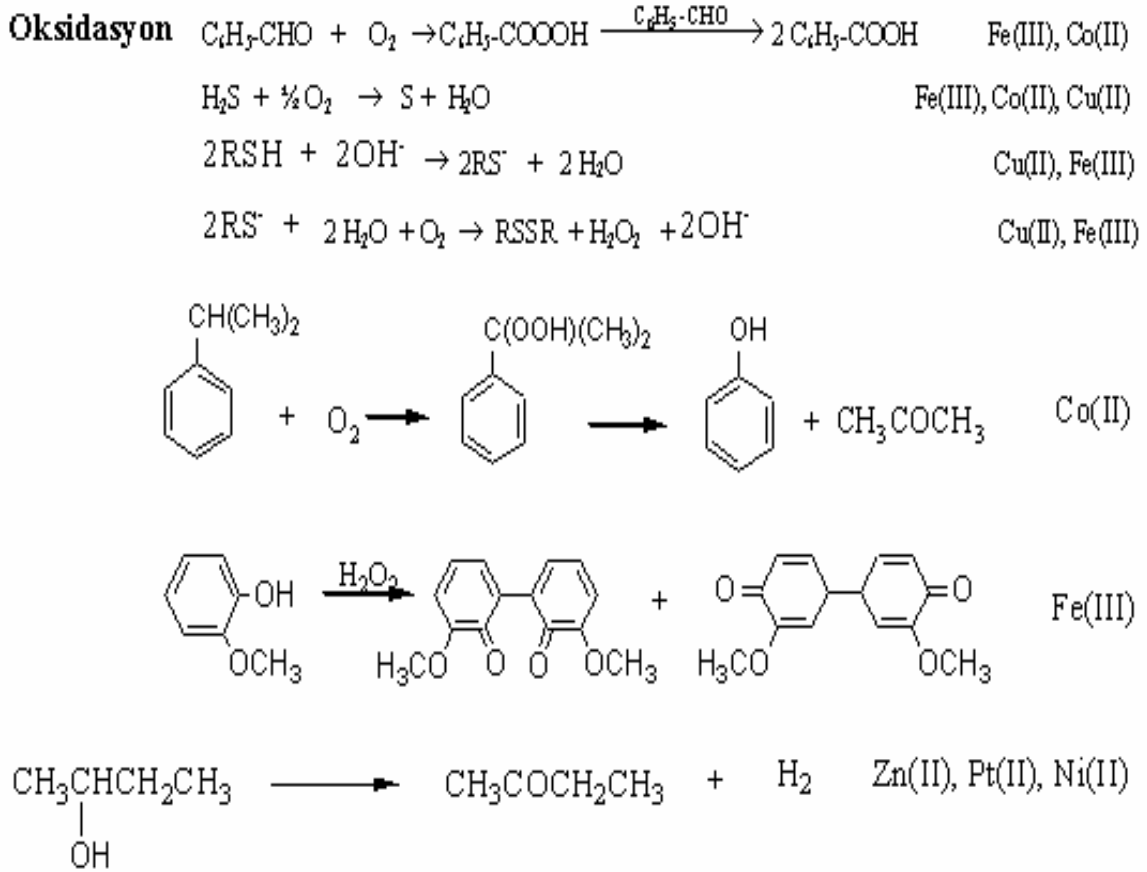
2.5.5. Katilitik Fonksiyonlar ve Uygulamaları

Metaloftalosiyanim türevleri çeşitli özelliklerle karakterize edilmiştir.

- a) Aromatik π elektronları tetraaza porfirin halkası boyunca dolaşım yapar ve bu halkanın merkezinde değişik metal iyonlar koordine edilebilir.
- b) Yapı yüksek oranda konjuge ve düzlemseldir. Katalitik reaksiyon için iki aksenel koordinasyon noktası vardır.
- c) Aromatik halkalar hem verici (donör), hem alıcı (akseptör) rolü oynar.
- d) Isısal olarak da MPc 'ler çok stabildir. Organik reaksiyonlar için MPc katalizleri Tablo 1 'de özetlenmiştir.

Heme-enzimindeki ve bir vitamin koenzimindeki porfirinlere benzer yapılarından dolayı MPc 'lerin katalitik etkileri enzimlerinkilere benzer. Bundan dolayı MPc kataliz etkisi üzerindeki çalışmalar enzim reaksiyonları ile ve özellikle enzim benzeri katalitik fonksiyonların uygulamaları ile büyük paralellik gösterir. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir:

- A- Oksijen taşıyıcı
- B- Oksidaz benzeri oksidasyon
- C- Katalaz benzeri reaksiyon
- D- Peroksidaz benzeri reaksiyon
- E- Enzimsel oksidasyon uygulamaları



Tablo 2.1. Metaloftalosiyeninler ile katalitik reaksiyonlar

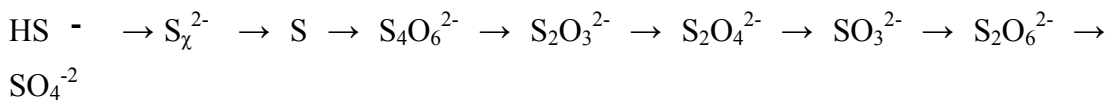
2.5.6. Tetrapirel türevi bileşiklerle gerçekleştirilen bazı katalitik prosesler

Bu grupta yer alan bileşiklerin katalizörlüğünde literatüre geçen çok sayıda yayın vardır ve bu yayınlara her geçen gün yenileri eklenmektedir. Bu bileşiklerin sahip olduğu düzlemsel geometri, gösterdiği yüksek simetri ve halka üzerinde elektronların delokalizasyonu bunun en önemli nedeni olmuştur. Tetrapirel Türevi Bileşikler katalizör olarak kullanımları yanında malzeme bilimindeki uygulamalarıyla da dikkati çekmektedir. Tetrapirel türevi makrosiklik bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir ve bu açıdan ftalosiyeninler teknik uygulama alanına girmiştir. Atık sulardaki merkaptan ve fenol bileşiklerinin oksidasyonu, petrolde kükürt giderme ve benzinin oktan sayısının artırılması gibi alanlarda kullanılmaktadır. Fotokatalitik etki ile suyun O_2 ve H_2 'e ayrıştırılması, CO_2 'nin metanol ve bazı diğer organik bileşiklere

indirgenmesi gibi temiz enerji elde edilmesinde en kritik noktalarda ftalosiyanimler başarıyla kullanılmaktadırlar [6].

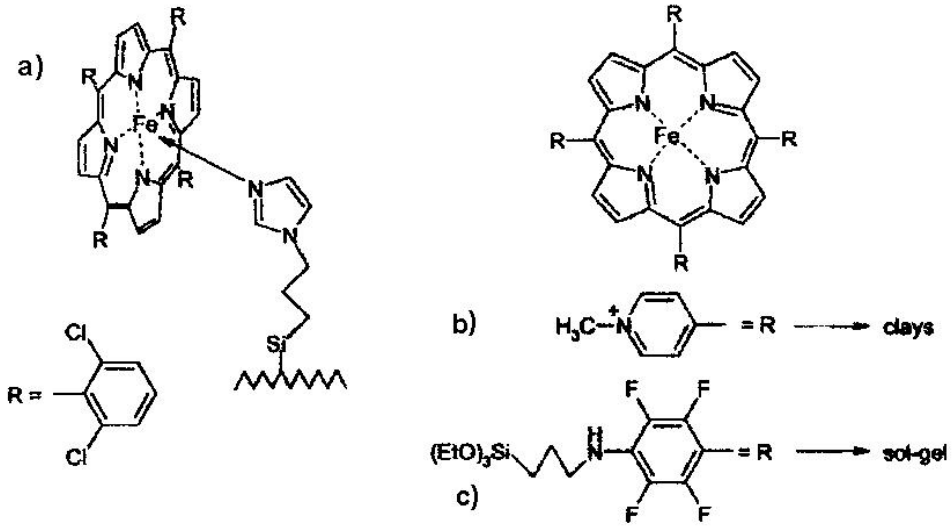
Kükürt içeren organik bileşiklerin katalitik elektro oksidasyonu üzerine de oldukça yoğun çalışmalar yapılmıştır. 2-merkaptolanın grafit elektrot üzerine adsorblanmış demir ftalosiyanim ile [36] ve adsorbe edilmiş monomerik ve elektrokopolimerik kobalt tetra-aminofталosiyanim filmler [37] ile elektrooksidasyonu çalışılmıştır. Bu çalışmalarda tiyollerin amperometrik olarak tesbit edileceği bulunmuştur. Aynı grup tarafından 2-merkaptolan-sülfonik asidin elektrokatalitik oksidasyonu kobalt ftalosiyanim ile modifiye edilmiş elektrotlarla çalışılmış ve katalizörün yüzey konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Fталosiyanimlerle 2-merkaptolan ve sülfonik asidin elektro katalitik olarak yükseltgenmesi üzerine pek çok çalışma mevcuttur [38]. Ayrıca tiyollerin elektrooksidasyonunu sağlayan O₂ 'ini indirgenmesinin, kompleksteki metal iyonun redoks özellikleriyle bağlantılı olarak metalftalosiyanimin elektro katalitik aktivitesiyle orantılı olduğu tesbit edilmiştir [39].

Porfirin ve ftalosiyanim katalizörlüğünde değişik fotooksidasyon çalışmasından da söz edilebilir. Co(II)tetra-(benzoiloksifenil)porfirin katalizörlüğünde moleküler oksijen ile aromatik aldehytlerin fotokatalitik oksidasyonu [40], suda çözülebilir kobalt porfirin ile S_x⁻² (sülfür ve tiyosülfat iyonları) 'nın SO₄⁻² 'ye fotokatalitik otooksidasyonu [41] çalışılmış ve rapor edilmiştir.



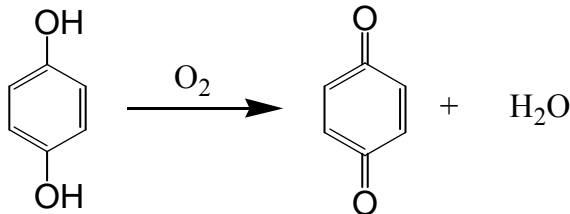
S₂O₃²⁻ ve HS⁻ gibi düşük yükseltgenme basamaklarında bulunan sülfür bileşikleri SO₄⁻² 'ye okside olurlar. Bu yükseltgenmeyi Thiobacilli ve pek çok enzim katalizler[41].

Oksidasyon reaksiyonlarında katalitik rol oynayan ftalosiyanim ve porfirinler heterojenize edilerek kullanılabilir (Şekil 2.8) [42].



Şekil 2.8. a) İmmobilize edilmiş bir baza aksiyal koordinasyon ile b) İyon değiştirme ile ve c) Sol-jel sentezi ile porfirin komplekslerinin heterojenleştirilmesi

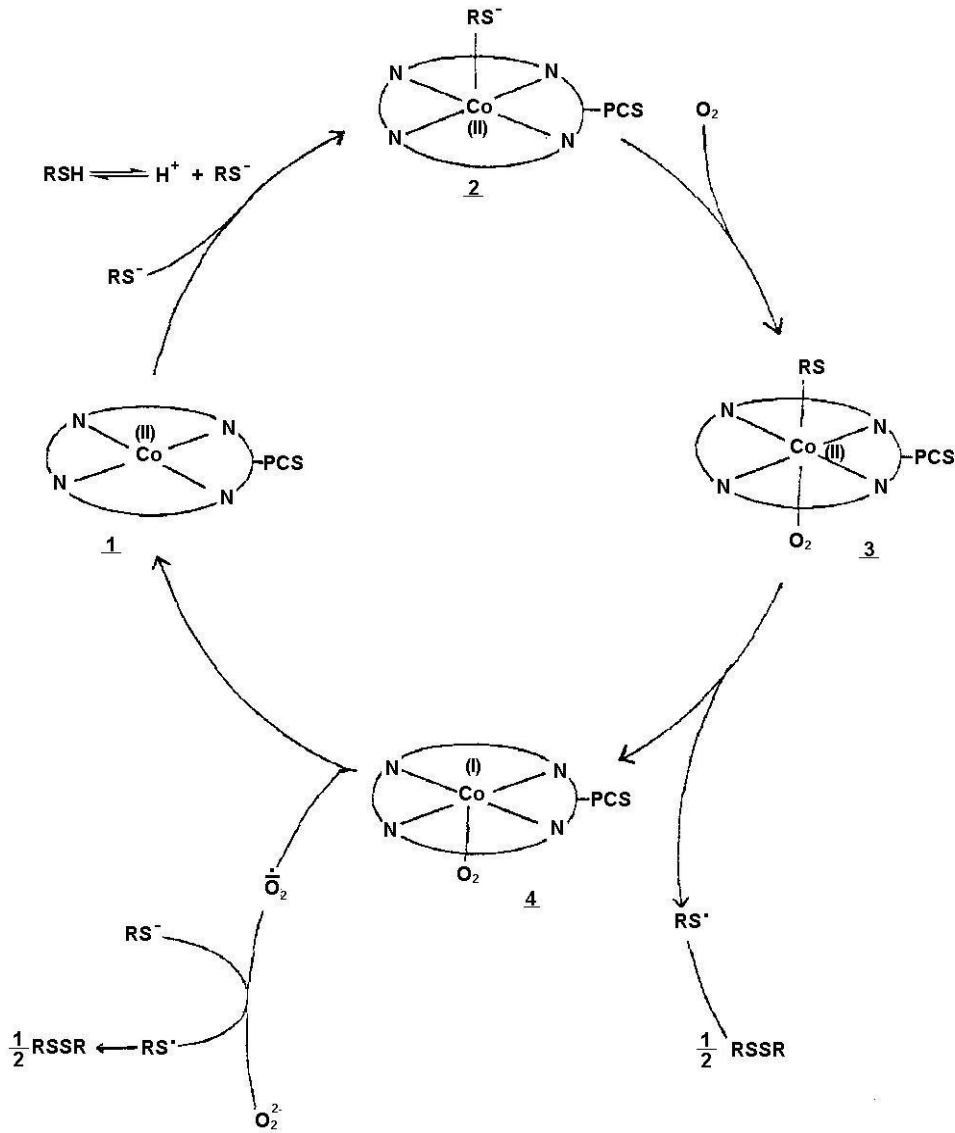
Çift tabakalı hidroksitler arasındaki galerilerde ve zeolitlerin kavitetlerine sıkıştırılmış kobalt(II) ve çinko(II) ftalosiyanın kompleksleriyle 2-merkptoetanol ve sodyum tiyosülfat bileşiklerinin katalitik oksidasyonu gerçekleştirilmiş [43,44] ve komplekslerin stabilitesinin yüksek olmasından dolayı iyi bir katalitik verim sağladığı görülmüştür. Zeolit-Y içinde serbest kompleksler olarak hapsedilmiş demir ve kobalt ftalosiyanınin (FePc ve CoPc), hidrokinonun hava ile oksidasyonunda (Şekil 2.9) ılımlı şartlarda çok iyi katalitik özellik gösterdiği bulunmuştur. Özellikle hapsedilmiş CoPc katalizörü ve diğerleriyle iyi bir hız artışı elde edilmiştir. Hatta serbest analogunun tamamen inaktif olduğu durumlarda Zeolit-Y içinde hapsedilmiş kompleksin iyi ve aktif bir oksidasyon katalizörü olduğu keşfedilmiştir [45].



Şekil 2.9. Hidrokinonun hava ile oksidasyonu

Kükürt içeren organik bileşiklerin ftalosiyanınların homojen katalizörlüğünde oksidasyonu rapor edilmiştir. Ham petrolde sülfür ve azot içeren safsızlıklar bulunmaktadır ve bunlar işleme sırasında ya da pratikteki kullanımlarında oluşan çevresel kirliliğin nedenidir. Sülfür bileşikleri ve özellikle merkaptanlar korozyona neden olurlar. Bundan da öte kullanıma sunulan yakıt içindeki antioksidant katkılarının performansını etkiler. Sulu çözeltilerde alkil merkaptanların, fenolün kobalt(II)ftalosiyanın ile otooksidasyonu petrolden sülfür bileşiklerinin ayrılması ve ekstraksiyonu için önemli bir adımdır. Bunun da homojen ortamdan katalizörün geri kazanılması gibi bazı zorlukları vardır. Bu yüzden büyük işlemlerde katalizörlerin immobilizasyonu tercih edilir [46].

Tiyollerin giderilmesinde ftalosiyanınların düzlemsel yapıda ve konjuge olması birinci derecede geometrik faktördür. Bunun yanında katalitik reaksiyon için iki aksenal koordinasyon noktası vardır. Ayrıca aromatik halkalar hem donör, hem de akseptör rolü oynar. Böylece bir eksenden moleküler oksijen bağlandığı zaman diğer eksenden de oksidasyonu gerçekleşecek olan merkaptol bağlanabilmekte ve ikisi arasında gerçekleşen elektron alış verişi ile oksidasyon sağlanabilmektedir. (Şekil 2.10) 'da [47] alkil merkaptanların Co(II)TSPc ile tahmin edilen oksidasyon mekanizması görülmektedir.

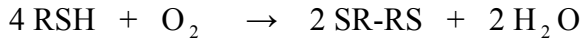


Şekil 2.10. Co(II)TSPc ile alkil merkaptanların tahmin edilen oksidasyon mekanizması

Birinci adımda Co(II)TSPc (1) ile reaksiyona giren benzil merkaptan($pK_a=10.4$) RS^- 'a iyonlaşır ve ara ürünü oluşturur (2) oluşturur. Moleküler oksijen ile reaksiyon bir ternary kompleks oluşturur. Bu adım ligand değişirme prosesidir. Bu türler Co(II)TSPc ve benzil tiyolün UV-visible spektrumunda tesbit edilebilmektedir. Bu proseste O_2 ile koordinasyonun artmasını takiben bir elektron yük transferi koordinasyon küresindeki RS^- ve Co(II) 'den RS^\bullet ve O_2 'ye ara ürünü de vermek üzere dönüşür. Bu ara üründe Co(I) yükseltgenme basamağıdır. Bir (tek) elektron transfer prosesi hız belirleyici adımdır. RS^\bullet radikalinin dimerizasyonu

dibenzildisülfür oluşur. O_2 ile RS^- 'nin reaksiyonu disülfür oluşumuyla birlikte RS^- ve O_2^{-2} üretimini sağlar [48].

Merkaptanların hangi yöntemle oksidasyonu olursa olsun reaksiyona giren merkaptan/moleküler oksijen oranının 4/1 olduğu görülmektedir [49].

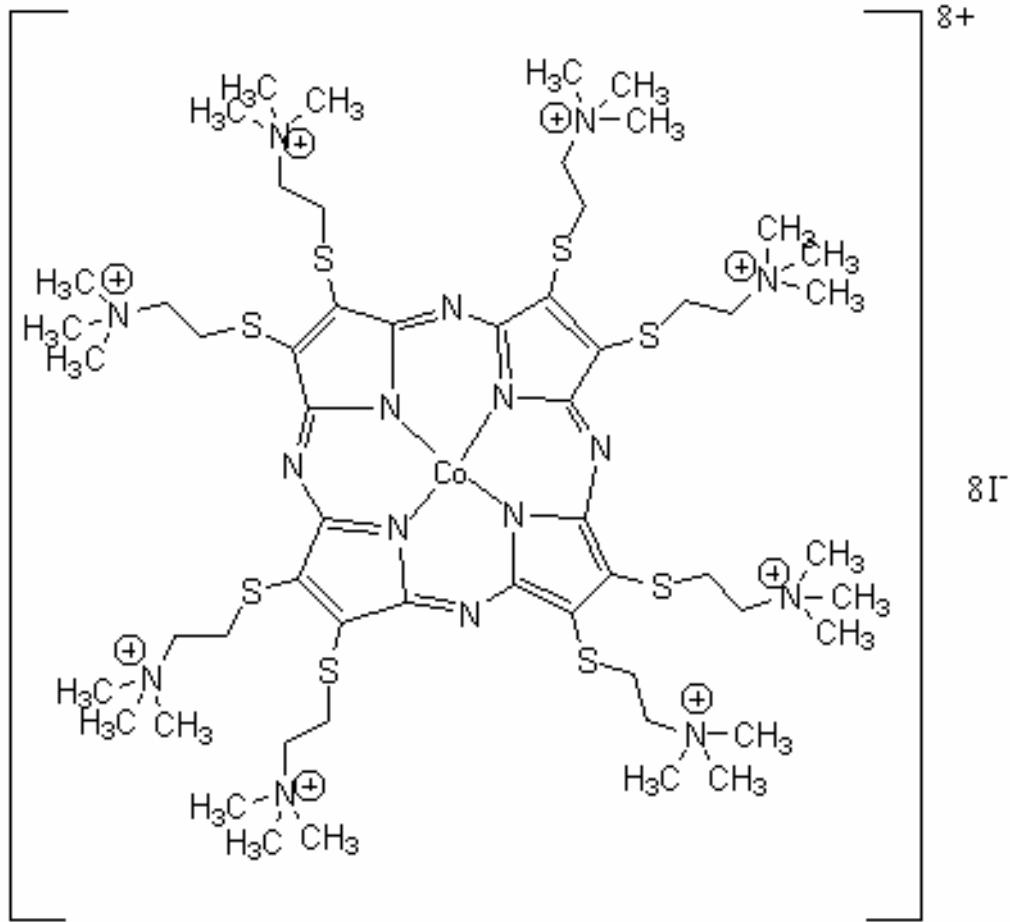


Bu stokiyometriye sahip merkaptol oksidasyonunun hızının belirlenmesi için tüketilen moleküler haldeki çözülmüş oksijenin konsantrasyonunun çözelti içindeki azalmasının tesbit edilmesi yeterli olacaktır.

2.6. Çalışmanın Amacı

Ftalosiyanın ve türevlerinin son yıllarda literatüre geçmiş olan pek çok katalitik uygulamaları vardır. Bunlardan Germen ve diğerlerinin yaptıkları çalışma da kobalt ftalosiyanın katalizi hidrofobik tiyollerin oksidasyonuna solventlerin etkisi incelenmiş ve 1-dodekentiylolün kobalt(II)ftalosiyanın tetrasodyumsülfonat ($CoPc(NaSO_3)_4$)/ 2,4-ionene 'in kataliziyle oksidasyonunda organik solvetlerin kullanımının reaksiyon mekanizmasını kuvvetle etkilediği bulunmuştur [50]. Bu çalışmada merkeptoetanölün kobalt(II)ftalosiyanın tetrasodyumsülfonat ($CoPc(NaSO_3)_4$) katalizli otoksidasyonunda ionene diye adlandırılan poli (kuarterner amonyum) tuzlarının eklenmesinin hız artışına götürdüğü gözlenmiştir. 2,4-ionene varlığında merkeptoetanölün oksidasyonunda hızın 40-kat arttığı gözlenmiştir.

Kımura ve diğerleri katyonik amfifilik suda çözülebilir ftalosiyanatokobalt(II) kompleksleriyle 2-merkeptoetanölün katalitik oksidasyonunu incelediler. Bunun için katyonik kobalt(II)ftalosiyanınler hazırlanarak ve yapılan incelemede tüm komplekslerin 2-merkeptoetanölün oksidasyonu için etkili katalizörler olduğu bulunmuştur. Pozitif yüklü kobalt(II)ftalosiyanın kompleksleri nötr pH 'da sulu çözeltideki 2-merkeptoetanölün oksidasyonu için etkili katalizör oldukları ve 2-merkeptoetanölün dissosiasyonunu hızlandırdıkları bulunmuştur.



Şekil 2.11. Kuarternize kobalt porfirazin (QCoPz)

Bizde bu çalışmada suda çözülebilir kuarternize kobalt porfirazini (QCoPz) (Şekil 2.11) [6] bir tekstil materyali üzerine sabitleyip 2-merkaptolanın katalitik oksidasyon tepkimesi incelenmiştir. Pozitif yüklü değişik ftalosiyanın komplekslerinin kükürtlü (tiyo) bileşiklerin oksidasyonunu hızlandırdığı literatürlere geçmiştir. Bu çalışmada QCoPz bir boyarmadde gibi akrilik elyaf boyayarak, katalitik özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun için verimde düşme olup olmadığı, enzim reaksiyon hızının değişip değişmediği araştırılmıştır.

BÖLÜM 3. KULLANILAN CİHAZ VE MADDELER

Bu tez çalışmasında reaksiyon takibi için kullanılan ve çalışmada çok önemli bir yer tutan oksijenmetre Sakarya İl Çevre Müdürlüğü'nden temin edilmiştir.

3.1. Kullanılan Cihazlar

Oksijenmetre	:CYBERSCAND100
pH metre	:HANNA Instruments pH213
Karıştırıcı Isıtıcı	:İKA
Su banyosu	:NÜVEBM402

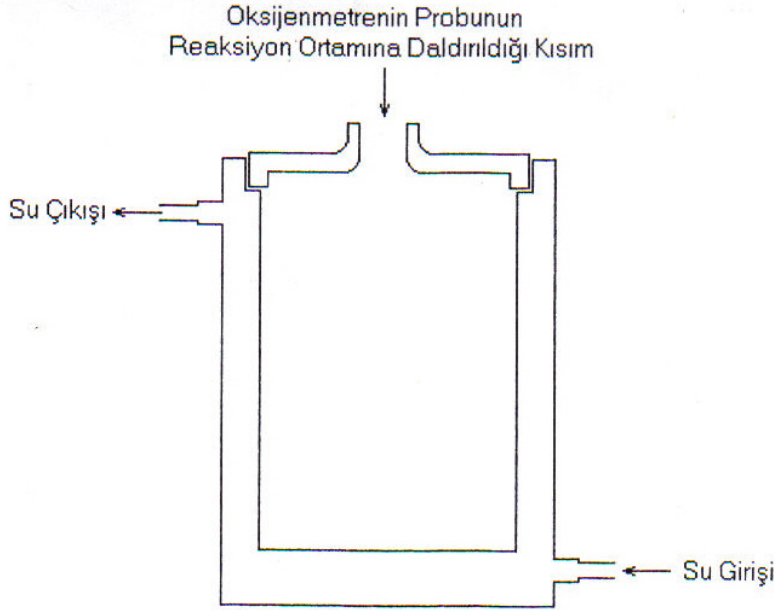
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Oktakis(2-trimetilamonyumetiltilyo)porfirazinatokobalt(II)oktaiyodür, hidroklorik asit, sodyum hidroksit, 2-merkaptolanol, potasyumdihidrojen fosfat, amonyak,

BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

4.1. Reaksiyon Kabı, Deney Düzeneği ve Deneyin Yapılışı

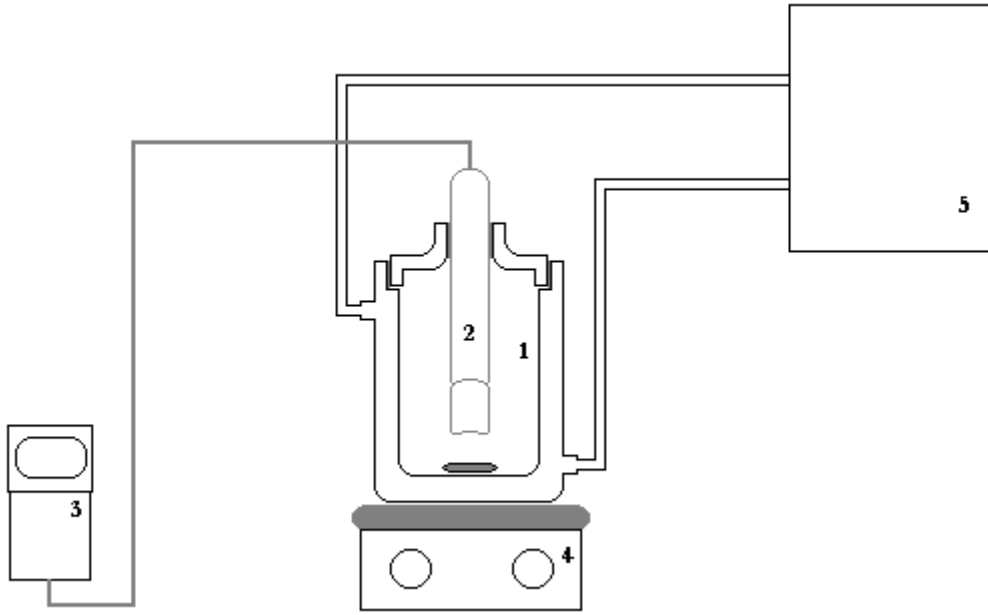
Katilitik reaksiyonun gerçekleştirildiği reaksiyon kabı özel olarak yaptırılmıştır (Şekil 4.1). Reaksiyon kabı izole edildi. Deney sırasında kabın kapalı çeperlerinden belirli sıcaklıkta su geçirilerek reaksiyon ortamının sıcaklığının belirli bir düzeyde kalması temin edildi.



Şekil 4.1. Reaksiyon kabı

Şekil 4.1 'de görülen reaksiyon kabı yaklaşık 250 ml 'lik olup, denemelerin gerçekleştirildiği tamponlanmış 200 ml'lik 2-merkaptolanol ve kuarternarize edilmiş kobalt(II) porfirazin bağlanmış kumaş parçasını içine almaktadır. İzole edilmiş reaksiyon kabının su girişı yazan kısmına sabit sıcaklığa ayarlanmış su

banyosundan gelen hortum bağlandı ve kabın çeperlerine su verildi. Çeperlerini doldurarak üst kısımdaki su çıkışından tekrar su banyosuna geri gönderildi. Reaksiyon kabı bir karıştırıcı ısıtıcının üstüne konularak karışımın bir manyetik balık ile sürekli ve sabit hızda karıştırılması sağlandı.



Şekil 4.2 Deney Düzeneği 1)Reaksiyon kabı 2)Oksijenmetrenin probu 3)Oksijenmetre 4)Manyetik karıştırıcı ısıtıcı 5)Su banyosu

4.2. Kullanılan Tampon Çözeltiler

Reaksiyon ortamının tampon çözeltilerle belirli pH'larda kalması sağlandı [51]. Çözeltilerin tamponlanması için aşağıdaki çözeltiler hazırlanıp, uygun oranlarda karıştırılarak 100 ml tampon çözelti hazırlandı.

Çözelti 1 : 0,1 M NaOH

Çözelti 2 : 0,1 N Glikokol (7,507 g NH_2COOH ve 5,85 g NaCl suda çözülerek 1 L'ye tamamlanır)

Çözelti 3 : 1/15 M KH_2PO_4 (9,073 g KH_2PO_4 suda çözülüp 1L'ye tamamlanır)

Çözelti 4 : 1/15 M Na_2HPO_4 (11,866 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suda çözülüp 1L'ye tamamlanır)

PH = 7 (61,2 ml çözelti 4 + çözelti 3)=100 ml
 PH = 8 (96,9 ml çözelti 4 + çözelti 3)=100 ml
 PH = 9 (12,4 ml çözelti 1 + çözelti 2)=100 ml
 PH = 10 (38,3 ml çözelti 1 + çözelti 2)=100 ml

Hazırlanan bu tampon çözeltiler 2 L saf suya eklenerek deney için tamponlanmış ortam sağlandı.

4.3. Deneylerde İncelenen Parametreler

Deneylerde 2-merkaptolanın, kuarternerize edilmiş kobalt(II) porfirazin katalizörlüğünde oksidasyonunun konsantrasyon, pH ve sıcaklık etkisiyle nasıl değiştiği incelendi.

4.3.1. pH değişiminin etkisi

Deneylerde belirli konsantrasyonlarda heterojen katalizör olarak hazırlanan, akrilik elyafa bağlanmış kuarternerize edilmiş porfirazine karşılık yine belirli konsantrasyonlarda merkaptol çözeltileri hazırlandı ve bunlar arasında merkaptolün yükseltgenmesi olarak gerçekleşen tepkimenin, konsantrasyon, sıcaklık, pH değişkenlerine karşı değişimi incelenmiştir. Elde edilen verilerden yola çıkılarak reaksiyon kinetiği hesaplamaları yapılmıştır.

Deneyde katalizör ve merkaptol (2-merkaptolan) konsantrasyonları rastgele seçilmiş ve bir sistematik dahilinde değişimleri incelenmiştir. Katalizör olarak kullanılan kuarternerize edilmiş kobalt (II) porfirazin (QCoPz, MA=2331 g/mol)'in belirli konsantrasyonunu hazırlamak için 0,0700 g alınıp 250 ml çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltden 17 ml, 26,5 ml, 35 ml, 44 ml, 53 ml ve 71 ml balonjojelere alınarak hacimleri 100 ml 'ye tamamlandı. 6 farklı konsantrasyonda çözelti elde edildi ve her bir çözeltdaki QCoPz miktarları hesaplandı:

$$1. \text{ çözelti: } 0,0700 \cdot \frac{17}{250} = 0,0047 \text{ g} = 4,7 \text{ mg}$$

$$2. \text{ çözeltili: } 0,0700 \cdot \frac{26,5}{250} = 0,0742 \text{ g} = 7,42 \text{ mg}$$

$$3. \text{ çözeltili: } 0,0700 \cdot \frac{35}{250} = 0,098 \text{ g} = 9,8 \text{ mg}$$

$$4. \text{ çözeltili: } 0,0700 \cdot \frac{44}{250} = 0,01232 \text{ g} = 12,32 \text{ mg}$$

$$5. \text{ çözeltili: } 0,0700 \cdot \frac{53}{250} = 0,01484 \text{ g} = 14,84 \text{ mg}$$

$$6. \text{ çözeltili: } 0,0700 \cdot \frac{71}{250} = 0,01988 \text{ g} = 19,88 \text{ mg}$$

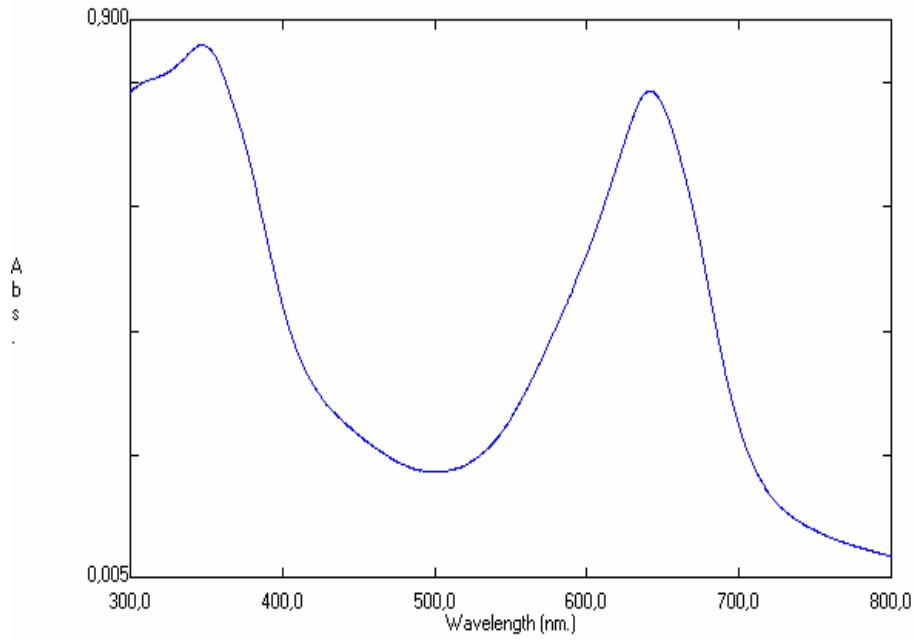
Hazırlanan çözeltilerle her biri 2 g olan akrilik elyaf kumaşlar boyandı.

Boyama şartları: 2 g kumaş, Rios:22 Polyester (%42 PES, %58 Akrilik) , 2 g/L egolizatör , 6 g/L tuz 120 °C 60 dakikada boyama yapıldı.

Boyamadan sonra boyama çözeltileri balon jöjelere konularak UV 'de ölçümleri alındı. Her bir çözeltilinin verdiği absorbiyon pikleri kaydedildi.

Şekil 4.3. Boyama sonrası kalan çözeltilerin UV 'de verdiği maksimum abs. pikleri

	Çözelti konsantrasyonu (ppm)	maksimum abs. piki
1.çözelti:	14,752	0,109
2.çözelti:	40,194	0,314
3.çözelti:	73,313	0,582
4.çözelti:	94,079	0,749
5.çözelti:	39,191	0,306
(kalan çözeltiliden 10 ml alınıp 25 ml'ye tamamlandı)		
6.çözelti:	59,210	0,468
(kalan çözeltiliden 10 ml alınıp 25 ml'ye tamamlandı)		



Şekil 4.3. Boyama sonrası kalan çözeltilerin uv 'de verdiği maksimum abs. pikleri

Çözeltilerin başlangıç konsantrasyonlarından boyama yapıldıktan sonraki konsantrasyonları farkı bulunarak kumaşa geçen QCoPz miktarları bulundu.

$$6 \text{ nolu boyamada; boyama çözeltisinde kalan QCoPz} = \frac{148,025}{10} \text{ mg}$$

$$\text{kumaşa geçen QCoPz} = 19,88 - 14,8025 = 5,0775 \text{ mg}$$

$$\text{kumaşa geçen \%} = \frac{5,0775}{19,88} \cdot 100 = \% 25,54$$

$$5 \text{ nolu boyamada; boyama çözeltisinde kalan QCoPz} = \frac{97,9775}{10} \text{ mg}$$

$$\text{kumaşa geçen QCoPz} = 14,84 - 9,79775 = 5,042 \text{ mg}$$

$$\text{kumaşa geçen \%} = \frac{5,042}{14,84} \cdot 100 = \% 33,9$$

$$4 \text{ nolu boyamada; boyama çözeltisinde kalan QCoPz} = \frac{94,079}{10} \text{ mg}$$

kumaşa geçen QCoPz = 12,32 – 9,4079 = 2,9121 mg

$$\text{kumaşa geçen \%} = \frac{2,9121}{12,32} \cdot 100 = \% 23,6$$

3 nolu boyamada; boyama çözeltisinde kalan QCoPz = $\frac{73,313}{10}$ mg

kumaşa geçen QCoPz = 9,8 – 7,3313 = 2,47687 mg

$$\text{kumaşa geçen \%} = \frac{2,47687}{9,8} \cdot 100 = \% 25,19$$

2 nolu boyamada; boyama çözeltisinde kalan QCoPz = $\frac{40,194}{10}$ mg

kumaşa geçen QCoPz = 7,42 – 4,0194 = 3,4006 mg

$$\text{kumaşa geçen \%} = \frac{3,4006}{7,42} \cdot 100 = \% 45,8$$

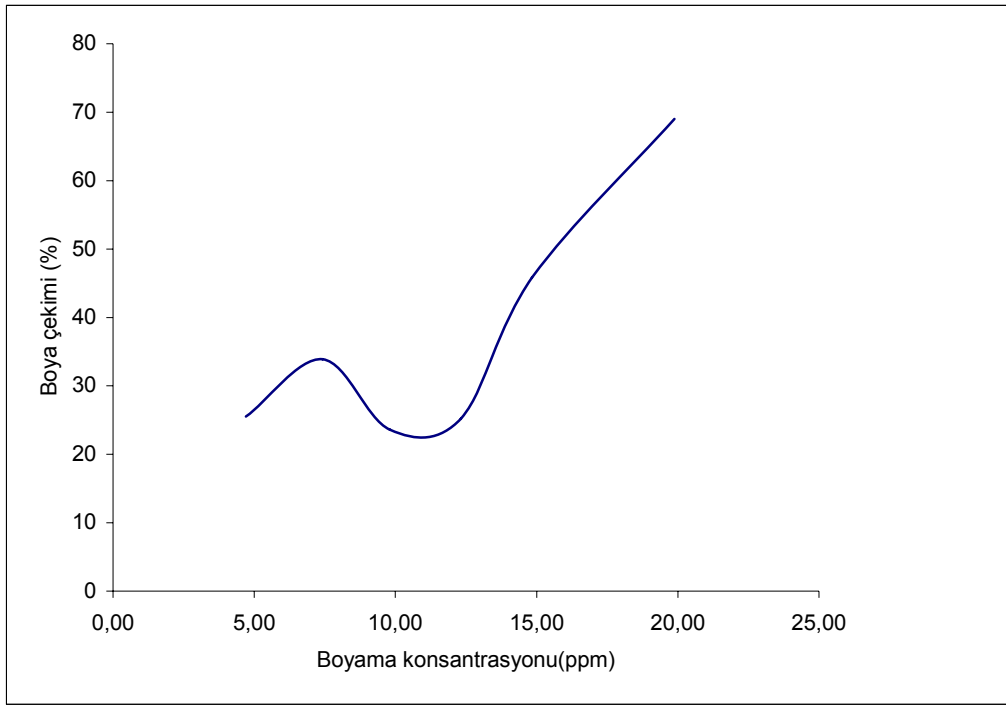
1 nolu boyamada; boyama çözeltisinde kalan QCoPz = $\frac{14,752}{10}$ mg

kumaşa geçen QCoPz = 4,76 – 1,4752 = 3,2848 mg

$$\text{kumaşa geçen \%} = \frac{3,2848}{4,76} \cdot 100 = \% 69$$

Tablo 4.1. 6 kumaşın boyama konsantrasyonları ve boya çekim yüzdeleri

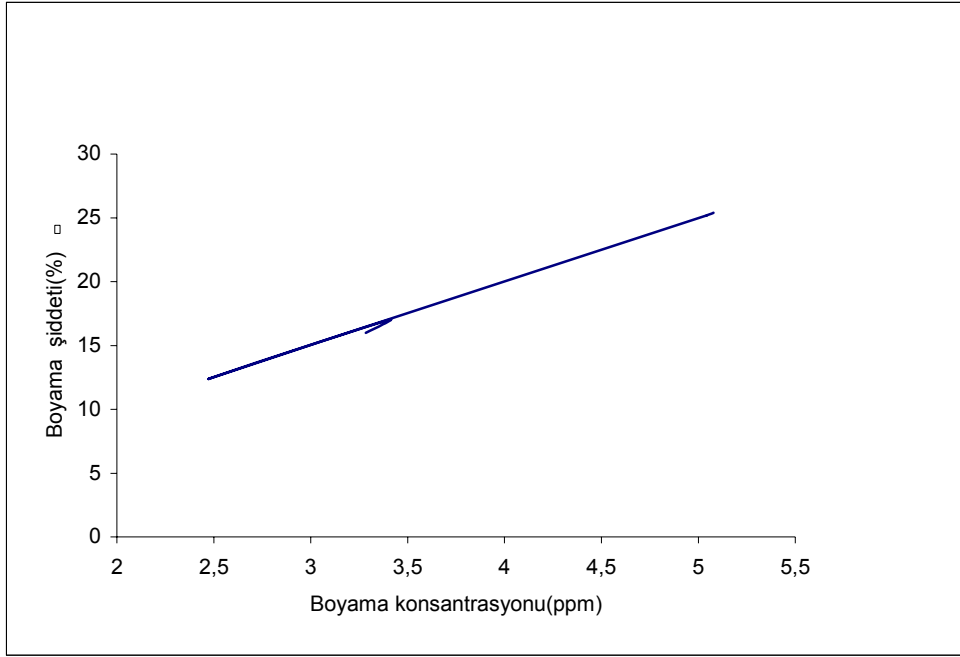
Boyama konsantrasyonu (ppm)	Boyama Çekimi (%)
4,7	25,54
7,42	33,9
9,8	23,6
12,32	25,19
14,84	45,8
19,88	69



Şekil 4.4. Çözeltilerin başlangıç konsantrasyonlarına göre boya, kumaşların boya çekim yüzdeleri

Tablo 4.2. 6 kumaşın boyama konsantrasyonları ve boya çekim yüzdeleri

Boyama konsantrasyonu (ppm)	Boyama Şiddeti (%)
4,7	16
7,42	17
9,8	12,4
12,32	14,6
14,84	25,2
19,88	25,4



Şekil 4.5. Çözeltilerin başlangıç konsantrasyonlarına göre boyama şiddetleri

Hazırlanan kumaşlar 6 noludan başlanarak 50, 100, 150, 200 ve 250 μL merkaptol katılarak pH= 7 'de 25 °C ' de deneyler yapılmış ve reaksiyon çözülmüş oksijen konsantrasyonunun ölçülmesiyle takip edilmiştir.

Merkaptol çözeltisi olarak da, oksijenle doyurulmuş katalizör çözeltisine bir mikropipet ile 50, 100, 150, 200 ve 250 μL merkaptol katılarak (Tablo 4.2) aralarında gerçekleşen reaksiyon çözelti içinde çözülmüş olan oksijen konsantrasyonundaki azalma ölçülerek takip edilmiştir. Bu deneylere ait veriler Tablo 4.2 'den 4.19 'a kadar verilmiştir.

Merkaptol (2-merkaptoetanol = $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$, MA = 78,13 g/mol, d = 1,12 g/cm³)
 1 μL = $1,43 \times 10^{-5}$ mol, 200 ml çözeltisinin konsantrasyonu 1 μL = $7,15 \times 10^{-5}$ M

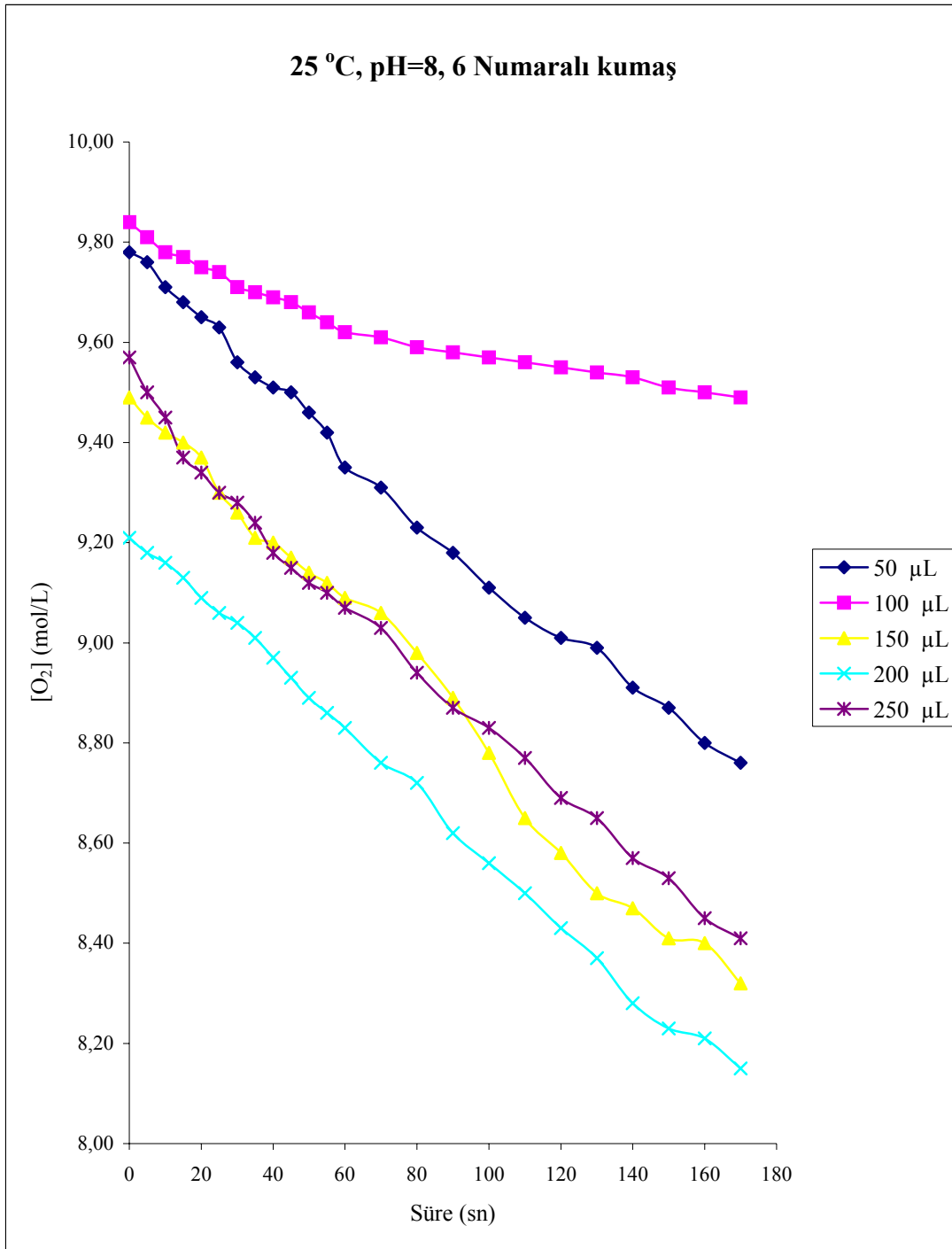
Tablo 4.3. Kullanılan merkaptol çözeltilerinin konsantrasyonları

Mikropipet ile alınan Miktar	Konsantrasyon
50 μL	$3,58 \times 10^{-3} \text{ M}$
100 μL	$7,15 \times 10^{-3} \text{ M}$
150 μL	$1,07 \times 10^{-2} \text{ M}$
200 μL	$1,43 \times 10^{-2} \text{ M}$
250 μL	$1,79 \times 10^{-2} \text{ M}$

Merkaptol ve QCoPz arasında meydana gelen reaksiyon, çözeltideki çözünmüş oksijen konsantrasyonunun zamana karşı azalması belirli aralıklarla ölçülerek takip edilmiştir. Oksijenmetrenin çözünmüş oksijeni ölçme birimi mg/L'dir. Deneylede ölçülen çözünmüş oksijenin 8 mg/L 'lik konsantrasyonu, $2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 'a karşılık gelmektedir. Diğer konsantrasyon hesapları da buradan orantı ile yapılmıştır.

Tablo 4.4. 25 °C'de ve pH=8 'de 6 Nolu kumaş (P) ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

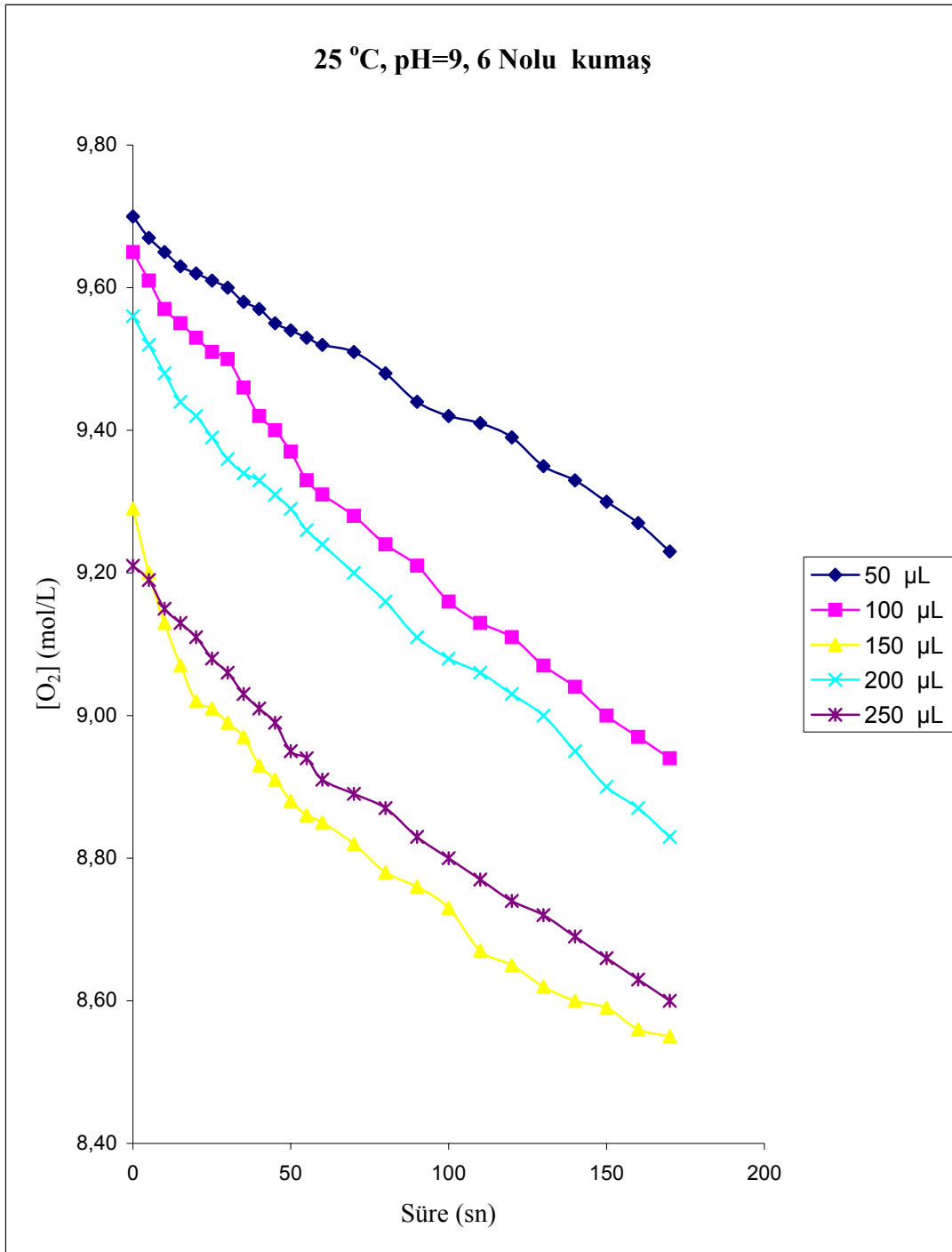
6 Nolu kumaş, pH=8, T= 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,78	9,84	9,49	9,21	9,57
5	9,76	9,81	9,45	9,18	9,50
10	9,71	9,78	9,42	9,16	9,45
15	9,68	9,77	9,40	9,13	9,37
20	9,65	9,75	9,37	9,09	9,34
25	9,63	9,74	9,30	9,06	9,30
30	9,56	9,71	9,26	9,04	9,28
35	9,53	9,70	9,21	9,01	9,24
40	9,51	9,69	9,20	8,97	9,18
45	9,50	9,68	9,17	8,93	9,15
50	9,46	9,66	9,14	8,89	9,12
55	9,42	9,64	9,12	8,86	9,10
60	9,35	9,62	9,09	8,83	9,07
70	9,31	9,61	9,06	8,76	9,03
80	9,23	9,59	8,98	8,72	8,94
90	9,18	9,58	8,89	8,62	8,87
100	9,11	9,57	8,78	8,56	8,83
110	9,05	9,56	8,65	8,50	8,77
120	9,01	9,55	8,58	8,43	8,69
130	8,99	9,54	8,50	8,37	8,65
140	8,91	9,53	8,47	8,28	8,57
150	8,87	9,51	8,41	8,23	8,53
160	8,80	9,50	8,40	8,21	8,45
170	8,76	9,49	8,32	8,15	8,41



Şekil 4.6. 25 °C’de ve pH=8’de 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.5. 25 °C'de ve pH=9 'da 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

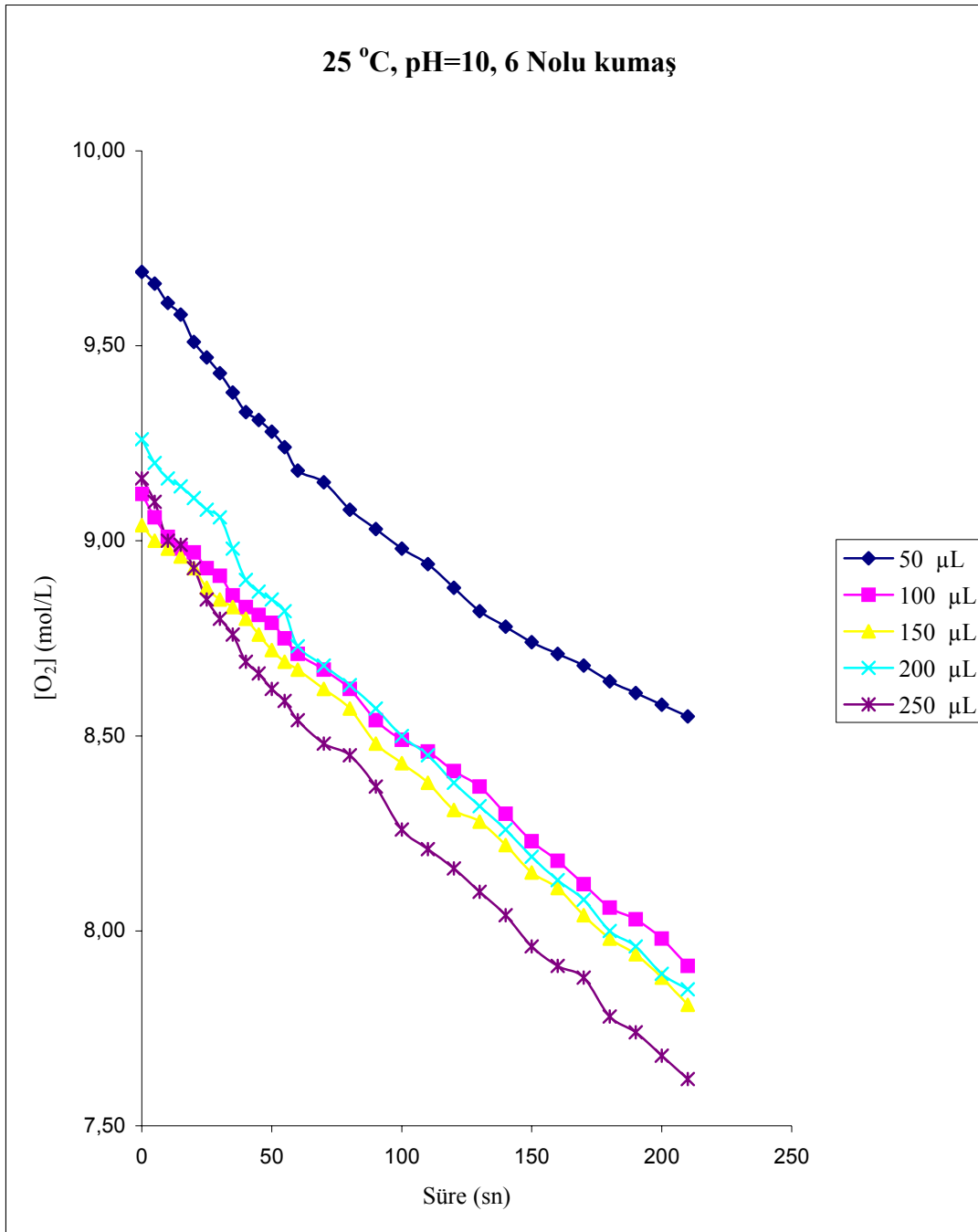
6 nolu kumaş, pH=9, T= 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,70	9,65	9,29	9,56	9,21
5	9,67	9,61	9,20	9,52	9,19
10	9,65	9,57	9,13	9,48	9,15
15	9,63	9,55	9,07	9,44	9,13
20	9,62	9,53	9,02	9,42	9,11
25	9,61	9,51	9,01	9,39	9,08
30	9,60	9,50	8,99	9,36	9,06
35	9,58	9,46	8,97	9,34	9,03
40	9,57	9,42	8,93	9,33	9,01
45	9,55	9,40	8,91	9,31	8,99
50	9,54	9,37	8,88	9,29	8,95
55	9,53	9,33	8,86	9,26	8,94
60	9,52	9,31	8,85	9,24	8,91
70	9,51	9,28	8,82	9,20	8,89
80	9,48	9,24	8,78	9,16	8,87
90	9,44	9,21	8,76	9,11	8,83
100	9,42	9,16	8,73	9,08	8,80
110	9,41	9,13	8,67	9,06	8,77
120	9,39	9,11	8,65	9,03	8,74
130	9,35	9,07	8,62	9,00	8,72
140	9,33	9,04	8,60	8,95	8,69
150	9,30	9,00	8,59	8,90	8,66
160	9,27	8,97	8,56	8,87	8,63
170	9,23	8,94	8,55	8,83	8,60



Şekil 4.7. 25 °C’de ve pH=9’da 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.6. 25 °C'de ve pH=10 'da 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

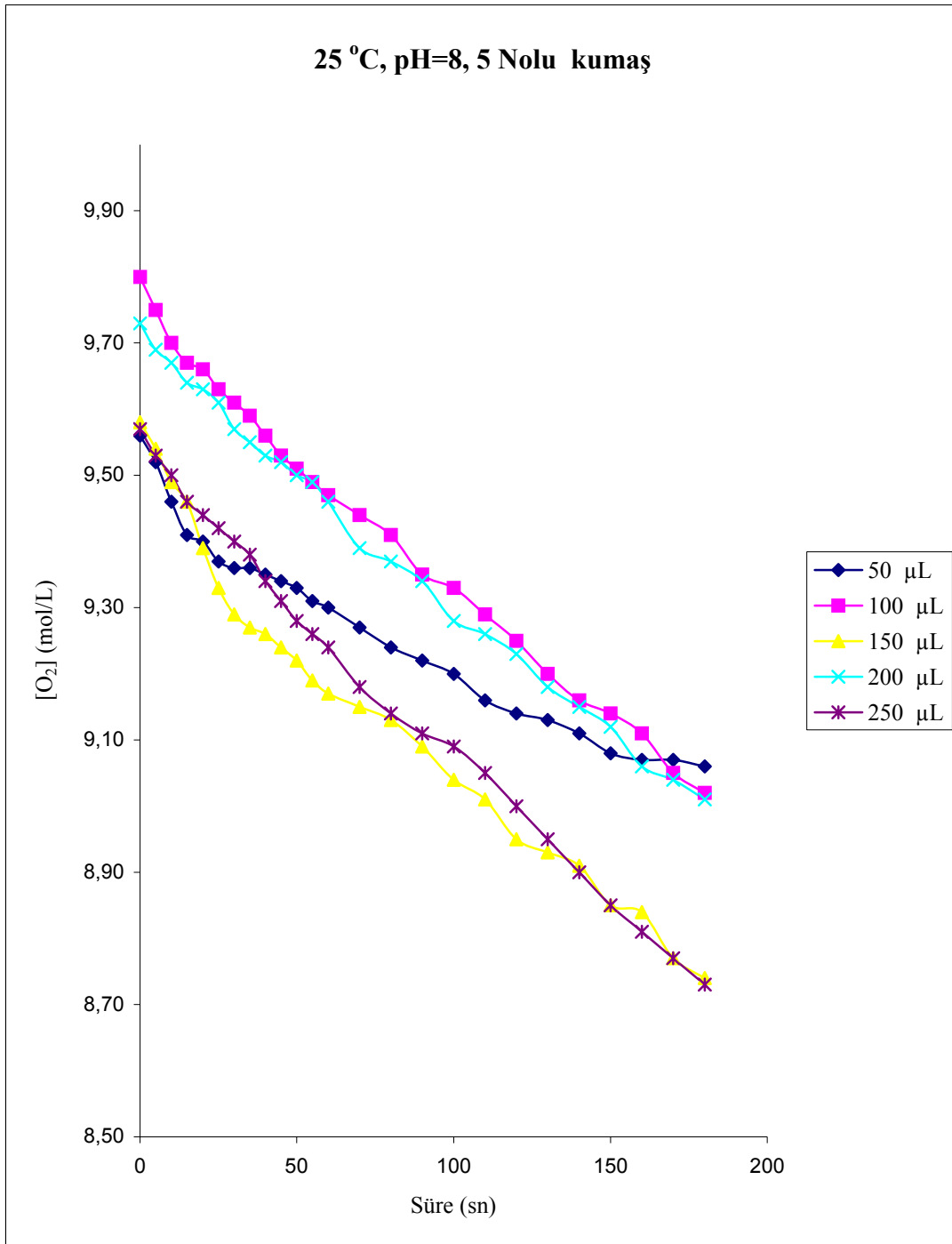
6 Nolu kumaş, pH=10, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,69	9,12	9,04	9,26	9,16
5	9,66	9,06	9,00	9,20	9,10
10	9,61	9,01	8,98	9,16	9,00
15	9,58	8,98	8,96	9,14	8,99
20	9,51	8,97	8,93	9,11	8,93
25	9,47	8,93	8,88	9,08	8,85
30	9,43	8,91	8,85	9,06	8,80
35	9,38	8,86	8,83	8,98	8,76
40	9,33	8,83	8,80	8,90	8,69
45	9,31	8,81	8,76	8,87	8,66
50	9,28	8,79	8,72	8,85	8,62
55	9,24	8,75	8,69	8,82	8,59
60	9,18	8,71	8,67	8,73	8,54
70	9,15	8,67	8,62	8,68	8,48
80	9,08	8,62	8,57	8,63	8,45
90	9,03	8,54	8,48	8,57	8,37
100	8,98	8,49	8,43	8,50	8,26
110	8,94	8,46	8,38	8,45	8,21
120	8,88	8,41	8,31	8,38	8,16
130	8,82	8,37	8,28	8,32	8,10
140	8,78	8,30	8,22	8,26	8,04
150	8,74	8,23	8,15	8,19	7,96
160	8,71	8,18	8,11	8,13	7,91
170	8,68	8,12	8,04	8,08	7,88
180	8,64	8,06	7,98	8,00	7,78
190	8,61	8,03	7,94	7,96	7,74
200	8,58	7,98	7,88	7,89	7,68
210	8,55	7,91	7,81	7,85	7,62



Şekil 4.8. 25 °C’de ve pH=10’da 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptopol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.7. 25 °C'de ve pH=8 'de 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözünmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

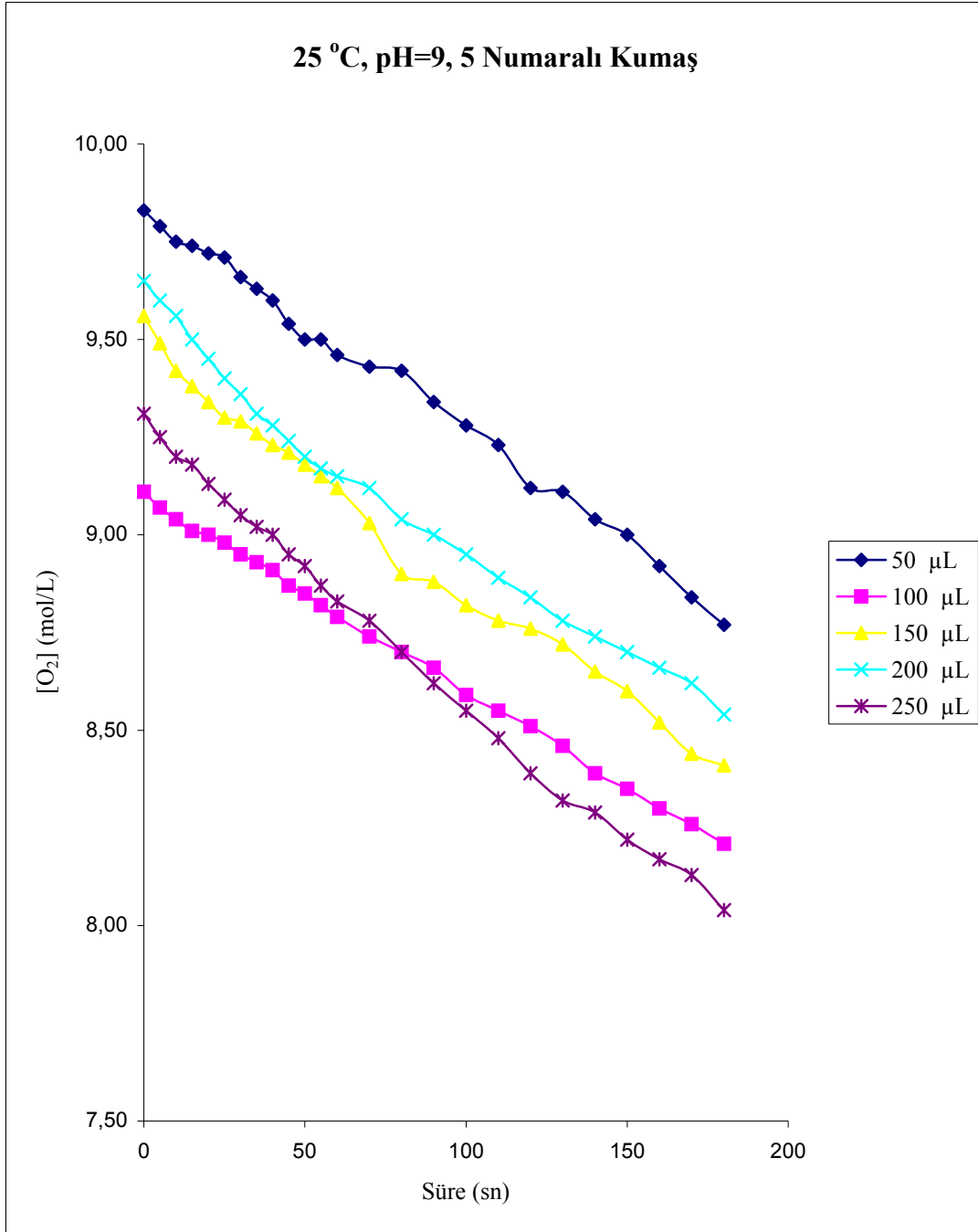
5 Nolu kumaş, pH=8, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,56	9,80	9,58	9,73	9,57
5	9,52	9,75	9,54	9,69	9,53
10	9,46	9,70	9,49	9,67	9,50
15	9,41	9,67	9,46	9,64	9,46
20	9,40	9,66	9,39	9,63	9,44
25	9,37	9,63	9,33	9,61	9,42
30	9,36	9,61	9,29	9,57	9,40
35	9,36	9,59	9,27	9,55	9,38
40	9,35	9,56	9,26	9,53	9,34
45	9,34	9,53	9,24	9,52	9,31
50	9,33	9,51	9,22	9,50	9,28
55	9,31	9,49	9,19	9,49	9,26
60	9,30	9,47	9,17	9,46	9,24
70	9,27	9,44	9,15	9,39	9,18
80	9,24	9,41	9,13	9,37	9,14
90	9,22	9,35	9,09	9,34	9,11
100	9,20	9,33	9,04	9,28	9,09
110	9,16	9,29	9,01	9,26	9,05
120	9,14	9,25	8,95	9,23	9,00
130	9,13	9,20	8,93	9,18	8,95
140	9,11	9,16	8,91	9,15	8,90
150	9,08	9,14	8,85	9,12	8,85
160	9,07	9,11	8,84	9,06	8,81
170	9,07	9,05	8,77	9,04	8,77
180	9,06	9,02	8,74	9,01	8,73



Şekil 4.9. 25 °C’de ve pH=8’de 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.8. 25 °C’de ve pH=9 ’da 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

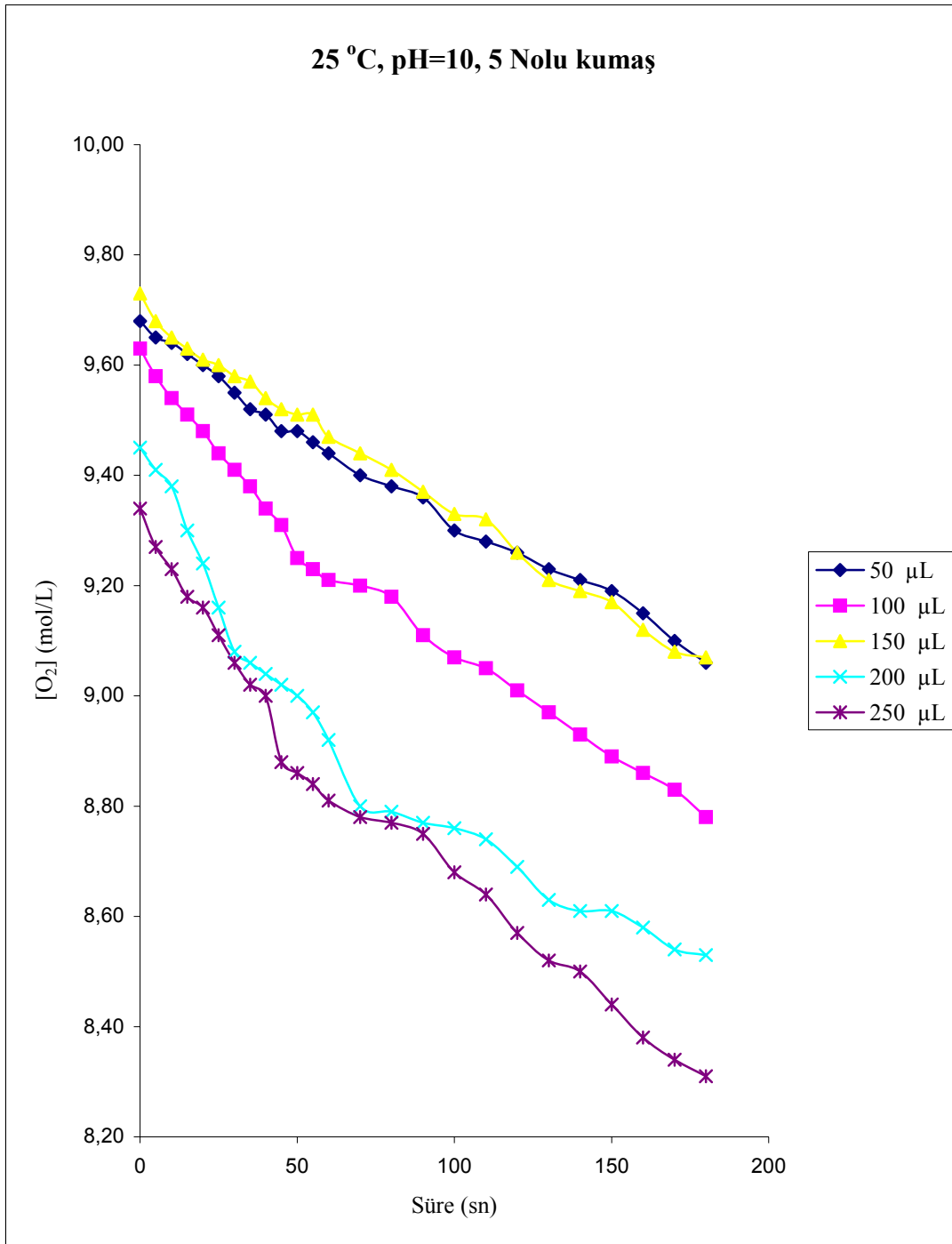
5 Nolu kumaş, pH=9, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,83	9,11	9,56	9,65	9,31
5	9,79	9,07	9,49	9,60	9,25
10	9,75	9,04	9,42	9,56	9,20
15	9,74	9,01	9,38	9,50	9,18
20	9,72	9,00	9,34	9,45	9,13
25	9,71	8,98	9,30	9,40	9,09
30	9,66	8,95	9,29	9,36	9,05
35	9,63	8,93	9,26	9,31	9,02
40	9,60	8,91	9,23	9,28	9,00
45	9,54	8,87	9,21	9,24	8,95
50	9,50	8,85	9,18	9,20	8,92
55	9,50	8,82	9,15	9,17	8,87
60	9,46	8,79	9,12	9,15	8,83
70	9,43	8,74	9,03	9,12	8,78
80	9,42	8,70	8,90	9,04	8,70
90	9,34	8,66	8,88	9,00	8,62
100	9,28	8,59	8,82	8,95	8,55
110	9,23	8,55	8,78	8,89	8,48
120	9,12	8,51	8,76	8,84	8,39
130	9,11	8,46	8,72	8,78	8,32
140	9,04	8,39	8,65	8,74	8,29
150	9,00	8,35	8,60	8,70	8,22
160	8,92	8,30	8,52	8,66	8,17
170	8,84	8,26	8,44	8,62	8,13
180	8,77	8,21	8,41	8,54	8,04



Şekil 4.10. 25 °C’de ve pH=9’da 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptopol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.9. 25 °C’de ve pH=10 ’da 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

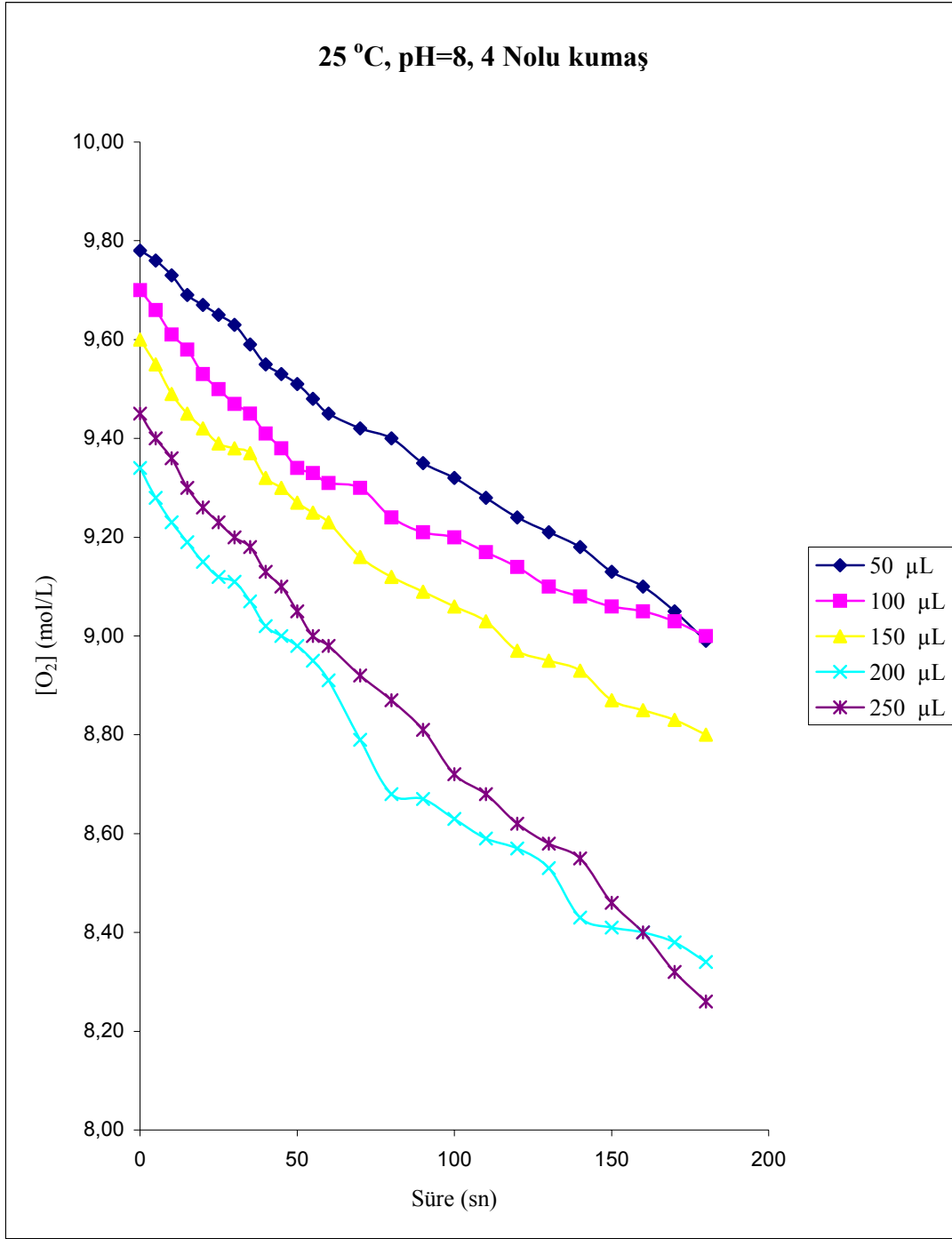
5 Nolu, kumaş, pH=10, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,68	9,63	9,73	9,45	9,34
5	9,65	9,58	9,68	9,41	9,27
10	9,64	9,54	9,65	9,38	9,23
15	9,62	9,51	9,63	9,30	9,18
20	9,60	9,48	9,61	9,24	9,16
25	9,58	9,44	9,60	9,16	9,11
30	9,55	9,41	9,58	9,08	9,06
35	9,52	9,38	9,57	9,06	9,02
40	9,51	9,34	9,54	9,04	9,00
45	9,48	9,31	9,52	9,02	8,88
50	9,48	9,25	9,51	9,00	8,86
55	9,46	9,23	9,51	8,97	8,84
60	9,44	9,21	9,47	8,92	8,81
70	9,40	9,20	9,44	8,80	8,78
80	9,38	9,18	9,41	8,79	8,77
90	9,36	9,11	9,37	8,77	8,75
100	9,30	9,07	9,33	8,76	8,68
110	9,28	9,05	9,32	8,74	8,64
120	9,26	9,01	9,26	8,69	8,57
130	9,23	8,97	9,21	8,63	8,52
140	9,21	8,93	9,19	8,61	8,50
150	9,19	8,89	9,17	8,61	8,44
160	9,15	8,86	9,12	8,58	8,38
170	9,10	8,83	9,08	8,54	8,34
180	9,06	8,78	9,07	8,53	8,31



Şekil 4.11. 25 °C’de ve pH=10’da 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.10. 25 °C'de ve pH=8 'de 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözünmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

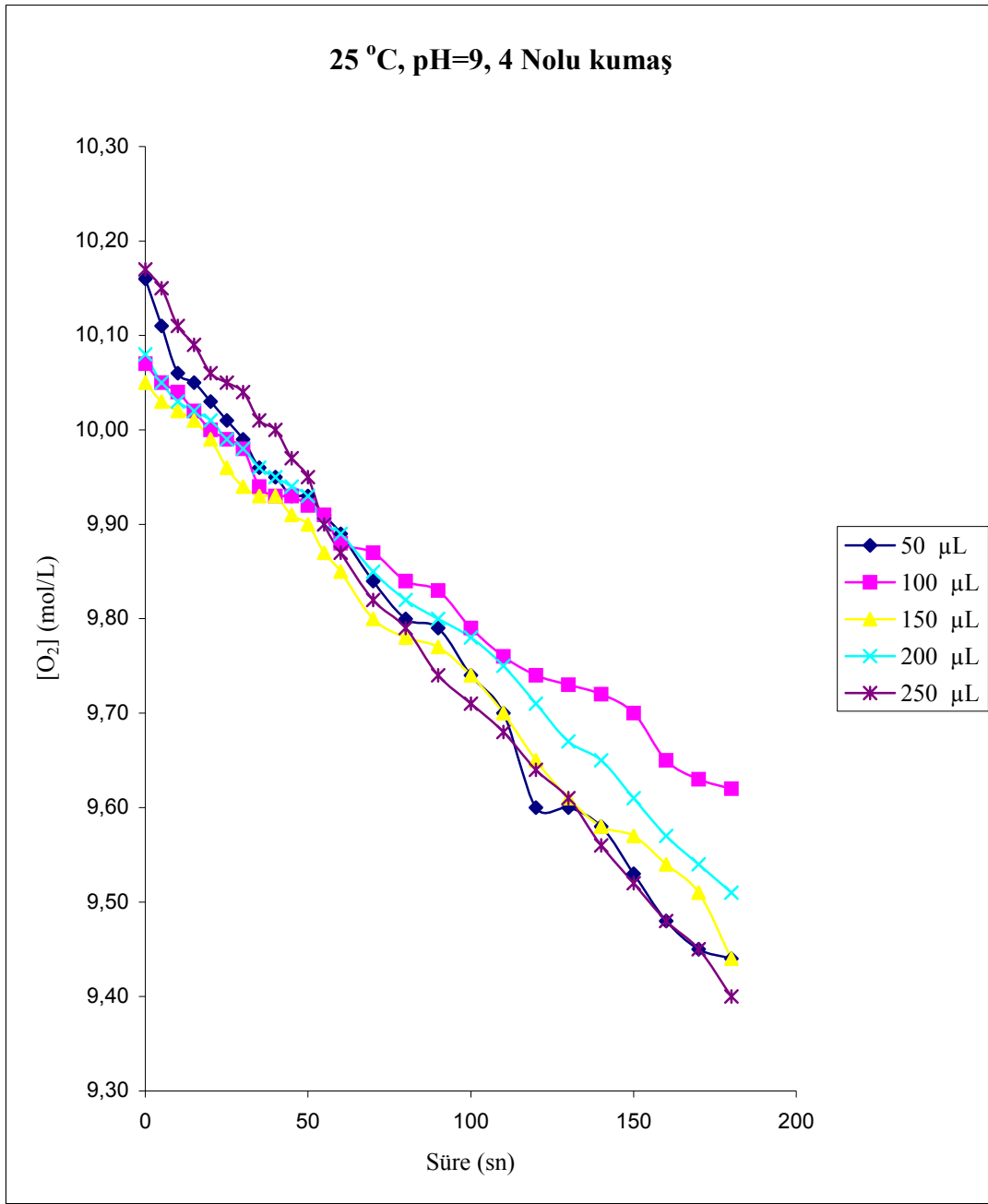
4 Nolu kumaş, pH=8, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,78	9,70	9,60	9,34	9,45
5	9,76	9,66	9,55	9,28	9,40
10	9,73	9,61	9,49	9,23	9,36
15	9,69	9,58	9,45	9,19	9,30
20	9,67	9,53	9,42	9,15	9,26
25	9,65	9,50	9,39	9,12	9,23
30	9,63	9,47	9,38	9,11	9,20
35	9,59	9,45	9,37	9,07	9,18
40	9,55	9,41	9,32	9,02	9,13
45	9,53	9,38	9,30	9,00	9,10
50	9,51	9,34	9,27	8,98	9,05
55	9,48	9,33	9,25	8,95	9,00
60	9,45	9,31	9,23	8,91	8,98
70	9,42	9,30	9,16	8,79	8,92
80	9,40	9,24	9,12	8,68	8,87
90	9,35	9,21	9,09	8,67	8,81
100	9,32	9,20	9,06	8,63	8,72
110	9,28	9,17	9,03	8,59	8,68
120	9,24	9,14	8,97	8,57	8,62
130	9,21	9,10	8,95	8,53	8,58
140	9,18	9,08	8,93	8,43	8,55
150	9,13	9,06	8,87	8,41	8,46
160	9,10	9,05	8,85	8,40	8,40
170	9,05	9,03	8,83	8,38	8,32
180	8,99	9,00	8,80	8,34	8,26



Şekil 4.12. 25 °C’de ve pH=8’de 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.11. 25 °C’de ve pH=9 ’da 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözünmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

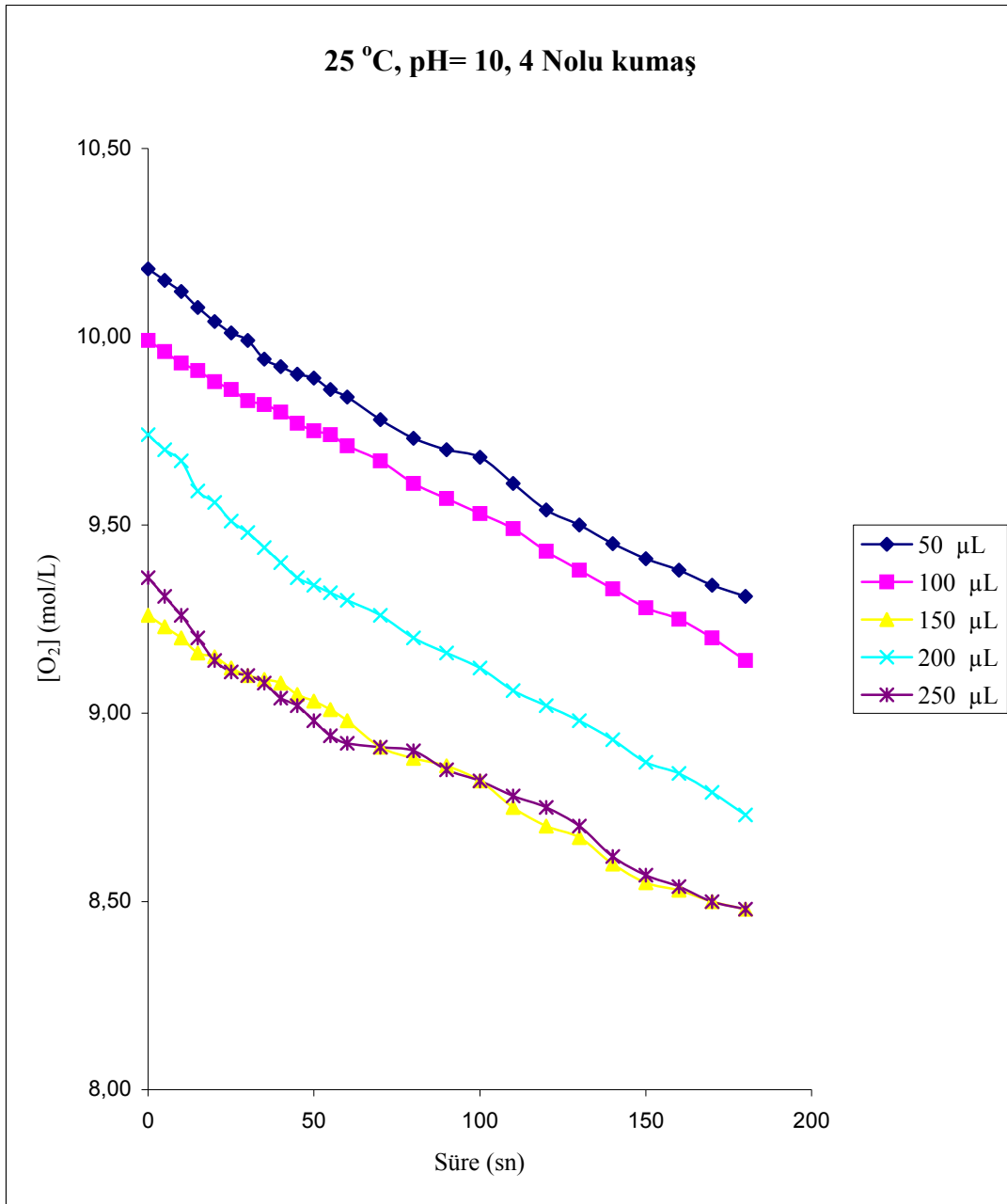
4 Nolu kumaş, pH=9, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	10,16	10,07	10,05	10,08	10,17
5	10,11	10,05	10,03	10,05	10,15
10	10,06	10,04	10,02	10,03	10,11
15	10,05	10,02	10,01	10,02	10,09
20	10,03	10,00	9,99	10,01	10,06
25	10,01	9,99	9,96	9,99	10,05
30	9,99	9,98	9,94	9,98	10,04
35	9,96	9,94	9,93	9,96	10,01
40	9,95	9,93	9,93	9,95	10,00
45	9,93	9,93	9,91	9,94	9,97
50	9,93	9,92	9,90	9,93	9,95
55	9,91	9,91	9,87	9,90	9,90
60	9,89	9,88	9,85	9,89	9,87
70	9,84	9,87	9,80	9,85	9,82
80	9,80	9,84	9,78	9,82	9,79
90	9,79	9,83	9,77	9,80	9,74
100	9,74	9,79	9,74	9,78	9,71
110	9,70	9,76	9,70	9,75	9,68
120	9,60	9,74	9,65	9,71	9,64
130	9,60	9,73	9,61	9,67	9,61
140	9,58	9,72	9,58	9,65	9,56
150	9,53	9,70	9,57	9,61	9,52
160	9,48	9,65	9,54	9,57	9,48
170	9,45	9,63	9,51	9,54	9,45
180	9,44	9,62	9,44	9,51	9,40



Şekil 4.13. 25 °C’de ve pH=9’da 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.12. 25 °C’de ve pH=10 ’da 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

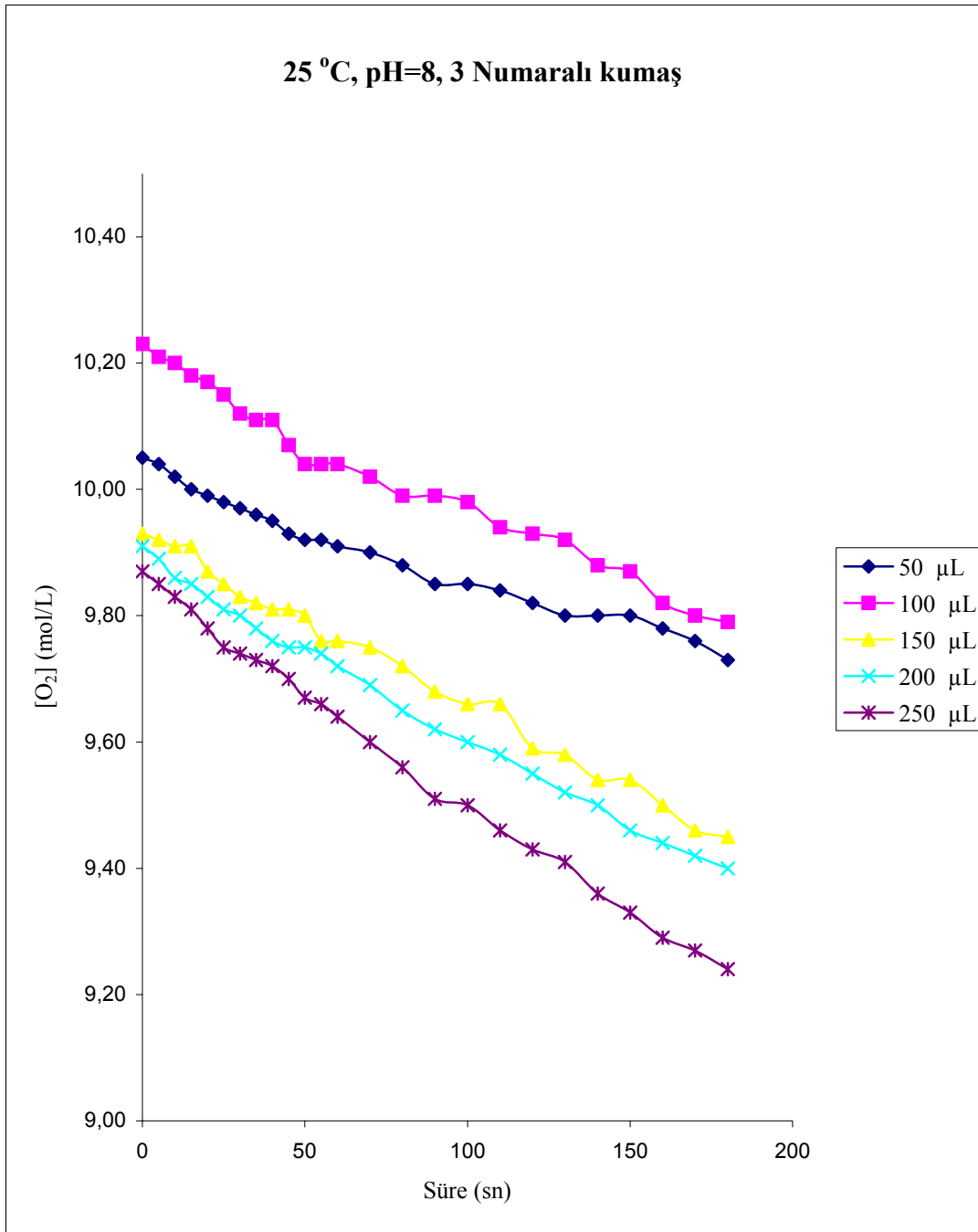
4 Nolu kumaş, pH=10, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	10,18	9,99	9,26	9,74	9,36
5	10,15	9,96	9,23	9,70	9,31
10	10,12	9,93	9,20	9,67	9,26
15	10,08	9,91	9,16	9,59	9,20
20	10,04	9,88	9,15	9,56	9,14
25	10,01	9,86	9,12	9,51	9,11
30	9,99	9,83	9,10	9,48	9,10
35	9,94	9,82	9,09	9,44	9,08
40	9,92	9,80	9,08	9,40	9,04
45	9,90	9,77	9,05	9,36	9,02
50	9,89	9,75	9,03	9,34	8,98
55	9,86	9,74	9,01	9,32	8,94
60	9,84	9,71	8,98	9,30	8,92
70	9,78	9,67	8,91	9,26	8,91
80	9,73	9,61	8,88	9,20	8,90
90	9,70	9,57	8,86	9,16	8,85
100	9,68	9,53	8,82	9,12	8,82
110	9,61	9,49	8,75	9,06	8,78
120	9,54	9,43	8,70	9,02	8,75
130	9,50	9,38	8,67	8,98	8,70
140	9,45	9,33	8,60	8,93	8,62
150	9,41	9,28	8,55	8,87	8,57
160	9,38	9,25	8,53	8,84	8,54
170	9,34	9,20	8,50	8,79	8,50
180	9,31	9,14	8,48	8,73	8,48



Şekil 4.14. 25 °C’de ve pH=10’da 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.13. 25 °C’de ve pH=8 ’de 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

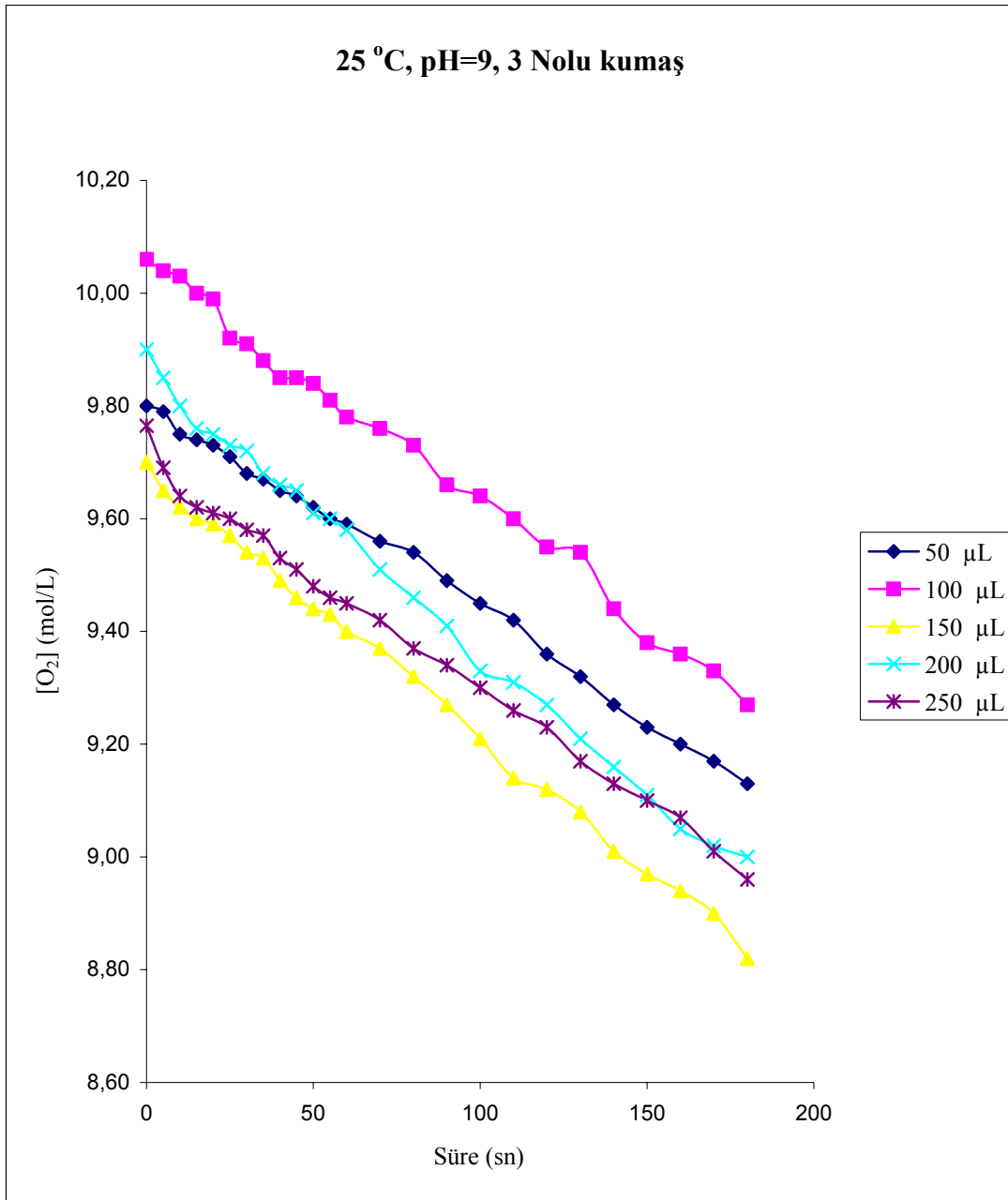
3 Nolu kumaş, pH=8, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	10,05	10,23	9,93	9,91	9,87
5	10,04	10,21	9,92	9,89	9,85
10	10,02	10,20	9,91	9,86	9,83
15	10,00	10,18	9,91	9,85	9,81
20	9,99	10,17	9,87	9,83	9,78
25	9,98	10,15	9,85	9,81	9,75
30	9,97	10,12	9,83	9,80	9,74
35	9,96	10,11	9,82	9,78	9,73
40	9,95	10,11	9,81	9,76	9,72
45	9,93	10,07	9,81	9,75	9,70
50	9,92	10,04	9,80	9,75	9,67
55	9,92	10,04	9,76	9,74	9,66
60	9,91	10,04	9,76	9,72	9,64
70	9,90	10,02	9,75	9,69	9,60
80	9,88	9,99	9,72	9,65	9,56
90	9,85	9,99	9,68	9,62	9,51
100	9,85	9,98	9,66	9,60	9,50
110	9,84	9,94	9,66	9,58	9,46
120	9,82	9,93	9,59	9,55	9,43
130	9,80	9,92	9,58	9,52	9,41
140	9,80	9,88	9,54	9,50	9,36
150	9,80	9,87	9,54	9,46	9,33
160	9,78	9,82	9,50	9,44	9,29
170	9,76	9,80	9,46	9,42	9,27
180	9,73	9,79	9,45	9,40	9,24



Şekil 4.15. 25 °C’de ve pH=8’de 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.14. 25 °C’de ve pH=9 ’da 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

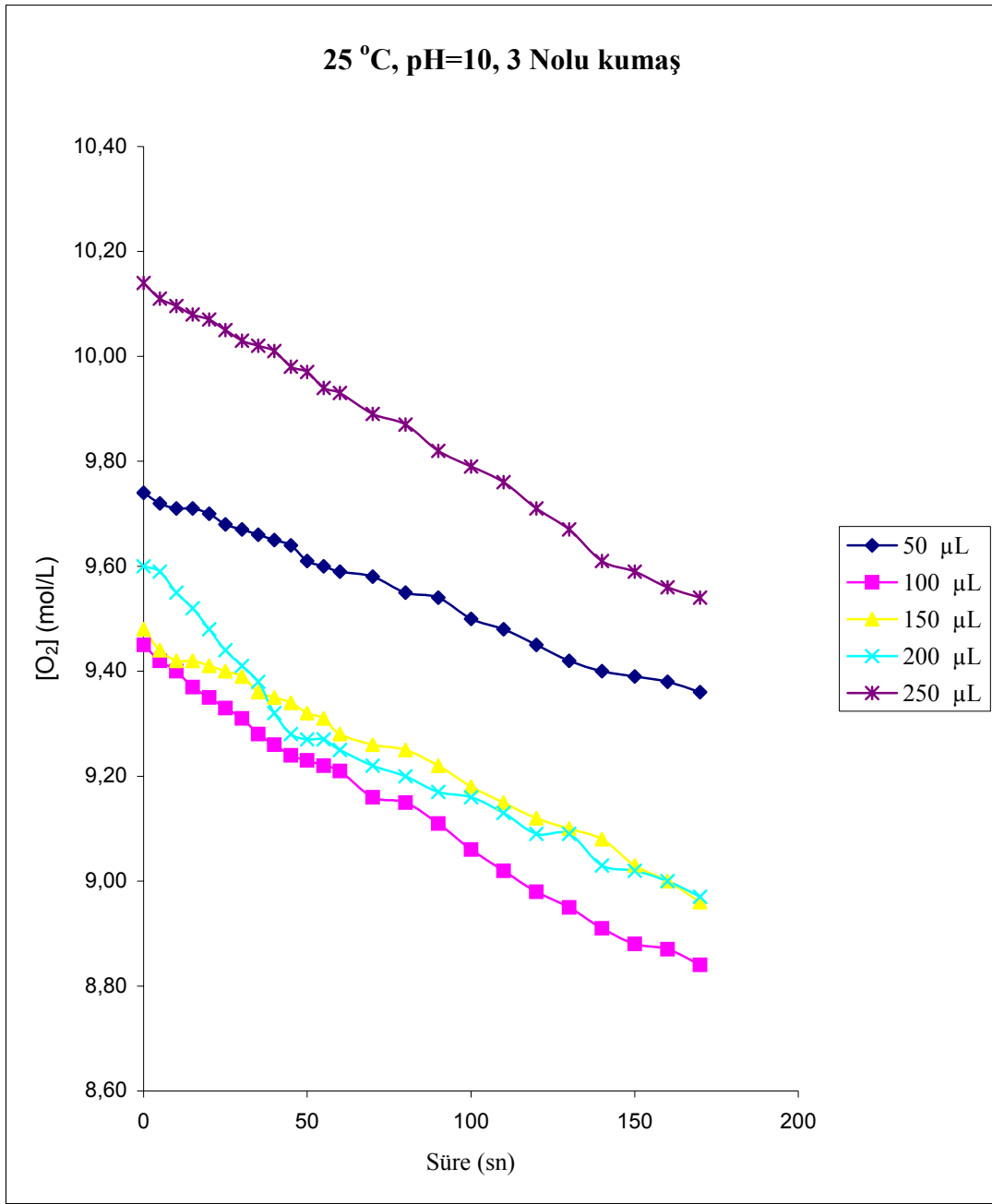
3 Nolu kumaş, pH=9, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,80	10,06	9,70	9,90	9,77
5	9,79	10,04	9,65	9,85	9,69
10	9,75	10,03	9,62	9,80	9,64
15	9,74	10,00	9,60	9,76	9,62
20	9,73	9,99	9,59	9,75	9,61
25	9,71	9,92	9,57	9,73	9,60
30	9,68	9,91	9,54	9,72	9,58
35	9,67	9,88	9,53	9,68	9,57
40	9,65	9,85	9,49	9,66	9,53
45	9,64	9,85	9,46	9,65	9,51
50	9,62	9,84	9,44	9,61	9,48
55	9,60	9,81	9,43	9,60	9,46
60	9,59	9,78	9,40	9,58	9,45
70	9,56	9,76	9,37	9,51	9,42
80	9,54	9,73	9,32	9,46	9,37
90	9,49	9,66	9,27	9,41	9,34
100	9,45	9,64	9,21	9,33	9,30
110	9,42	9,60	9,14	9,31	9,26
120	9,36	9,55	9,12	9,27	9,23
130	9,32	9,54	9,08	9,21	9,17
140	9,27	9,44	9,01	9,16	9,13
150	9,23	9,38	8,97	9,11	9,10
160	9,20	9,36	8,94	9,05	9,07
170	9,17	9,33	8,90	9,02	9,01
180	9,13	9,27	8,82	9,00	8,96



Şekil 4.16. 25 °C’de ve pH=9’da 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.15. 25 °C'de ve pH=10 'da 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL MerkaptoI (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözünmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

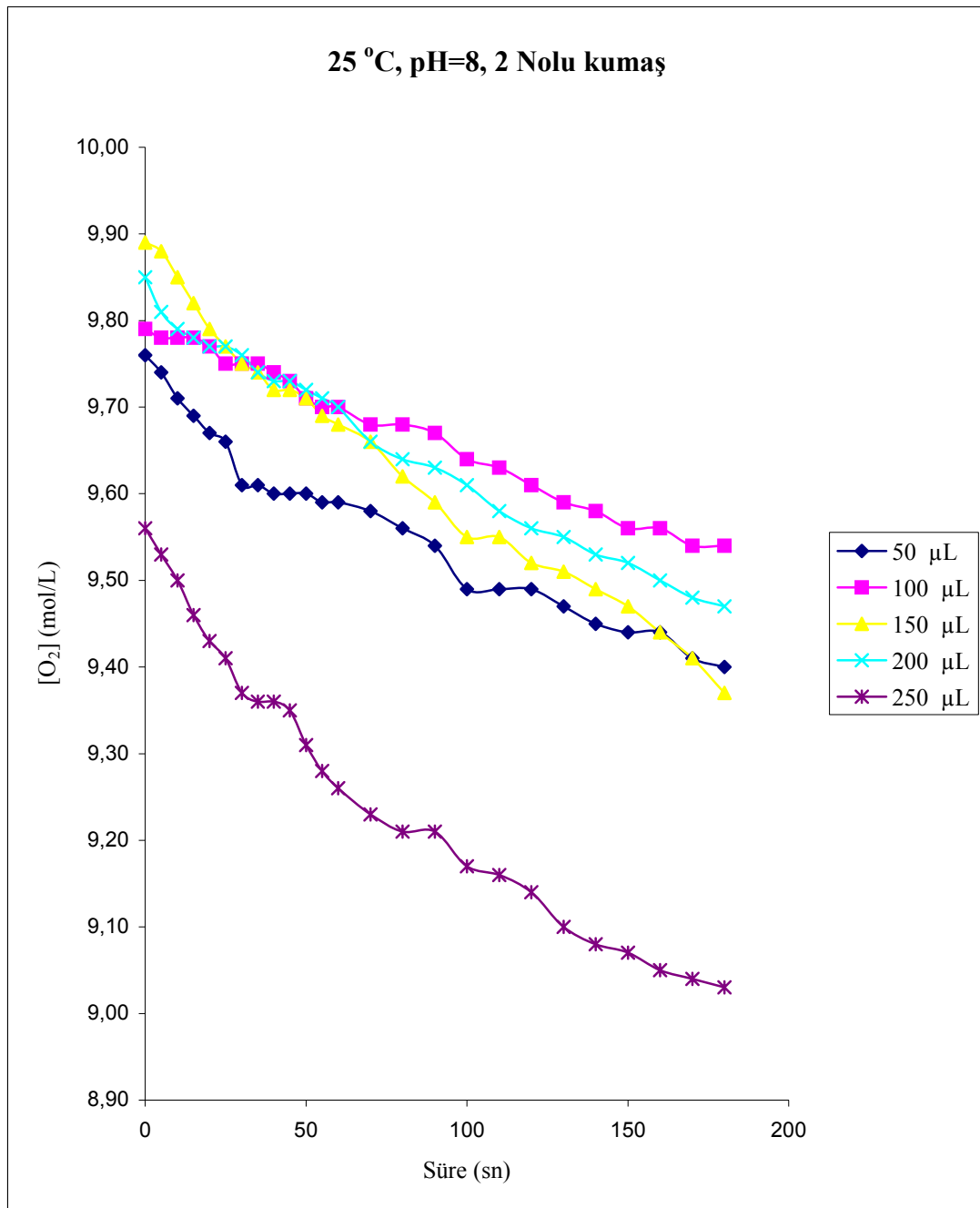
3 Nolu kumaş, pH=10, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,74	9,45	9,48	9,60	10,14
5	9,72	9,42	9,44	9,59	10,11
10	9,71	9,40	9,42	9,55	10,10
15	9,71	9,37	9,42	9,52	10,08
20	9,70	9,35	9,41	9,48	10,07
25	9,68	9,33	9,40	9,44	10,05
30	9,67	9,31	9,39	9,41	10,03
35	9,66	9,28	9,36	9,38	10,02
40	9,65	9,26	9,35	9,32	10,01
45	9,64	9,24	9,34	9,28	9,98
50	9,61	9,23	9,32	9,27	9,97
55	9,60	9,22	9,31	9,27	9,94
60	9,59	9,21	9,28	9,25	9,93
70	9,58	9,16	9,26	9,22	9,89
80	9,55	9,15	9,25	9,20	9,87
90	9,54	9,11	9,22	9,17	9,82
100	9,50	9,06	9,18	9,16	9,79
110	9,48	9,02	9,15	9,13	9,76
120	9,45	8,98	9,12	9,09	9,71
130	9,42	8,95	9,10	9,09	9,67
140	9,40	8,91	9,08	9,03	9,61
150	9,39	8,88	9,03	9,02	9,59
160	9,38	8,87	9,00	9,00	9,56
170	9,36	8,84	8,96	8,97	9,54



Şekil 4.17. 25 °C’de ve pH=10’da 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.16. 25 °C’de ve pH=8 ’de 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

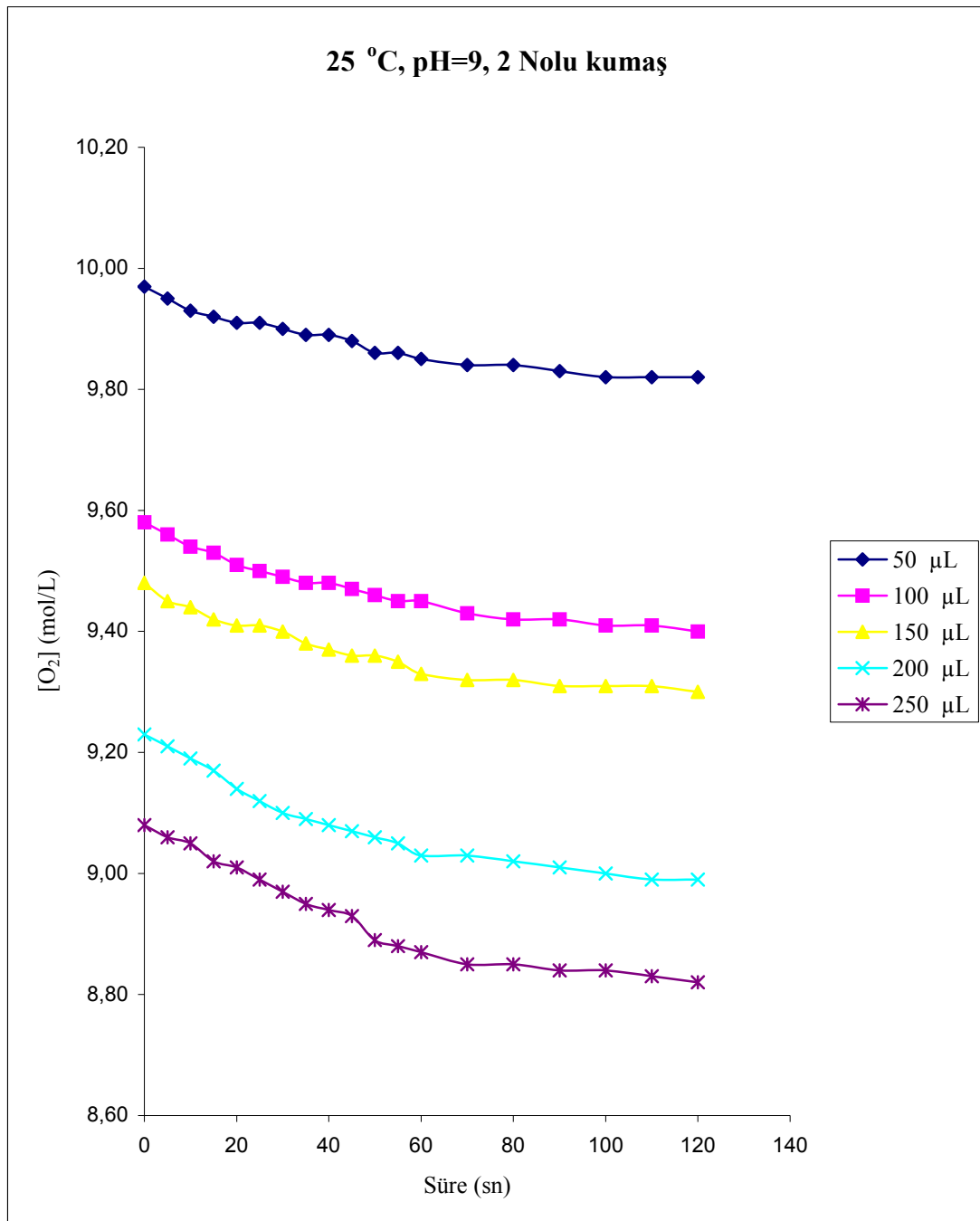
2 Nolu kumaş, pH=8, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,76	9,79	9,89	9,85	9,56
5	9,74	9,78	9,88	9,81	9,53
10	9,71	9,78	9,85	9,79	9,50
15	9,69	9,78	9,82	9,78	9,46
20	9,67	9,77	9,79	9,77	9,43
25	9,66	9,75	9,77	9,77	9,41
30	9,61	9,75	9,75	9,76	9,37
35	9,61	9,75	9,74	9,74	9,36
40	9,60	9,74	9,72	9,73	9,36
45	9,60	9,73	9,72	9,73	9,35
50	9,60	9,71	9,71	9,72	9,31
55	9,59	9,70	9,69	9,71	9,28
60	9,59	9,70	9,68	9,70	9,26
70	9,58	9,68	9,66	9,66	9,23
80	9,56	9,68	9,62	9,64	9,21
90	9,54	9,67	9,59	9,63	9,21
100	9,49	9,64	9,55	9,61	9,17
110	9,49	9,63	9,55	9,58	9,16
120	9,49	9,61	9,52	9,56	9,14
130	9,47	9,59	9,51	9,55	9,10
140	9,45	9,58	9,49	9,53	9,08
150	9,44	9,56	9,47	9,52	9,07
160	9,44	9,56	9,44	9,50	9,05
170	9,41	9,54	9,41	9,48	9,04
180	9,40	9,54	9,37	9,47	9,03



Şekil 4.18. 25 °C’de ve pH=8’de 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 μ L Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.17. 25 °C’de ve pH=9 ’da 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözünmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

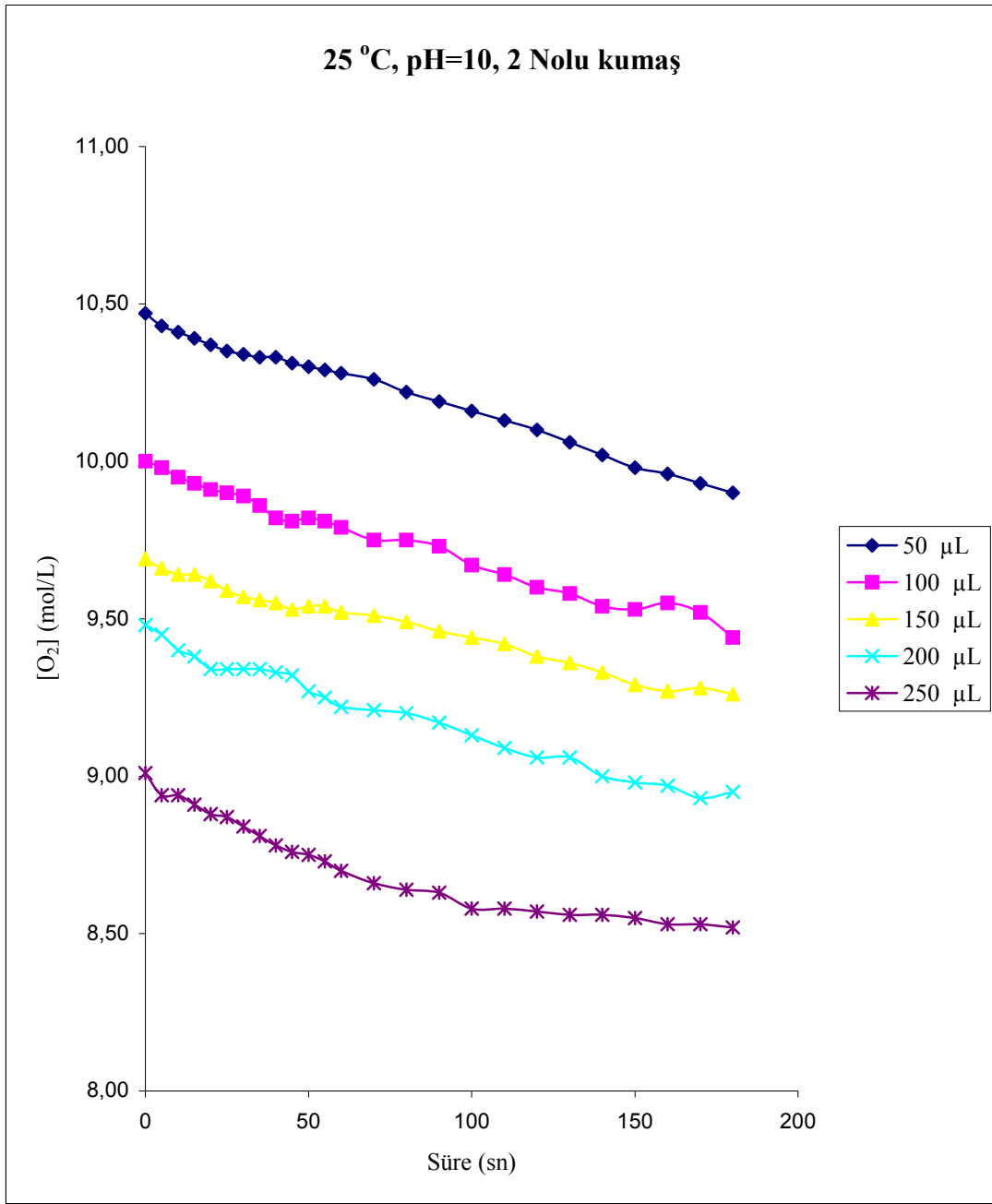
2 Nolu kumaş, pH=9, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,97	9,58	9,48	9,23	9,08
5	9,95	9,56	9,45	9,21	9,06
10	9,93	9,54	9,44	9,19	9,05
15	9,92	9,53	9,42	9,17	9,02
20	9,91	9,51	9,41	9,14	9,01
25	9,91	9,50	9,41	9,12	8,99
30	9,90	9,49	9,40	9,10	8,97
35	9,89	9,48	9,38	9,09	8,95
40	9,89	9,48	9,37	9,08	8,94
45	9,88	9,47	9,36	9,07	8,93
50	9,86	9,46	9,36	9,06	8,89
55	9,86	9,45	9,35	9,05	8,88
60	9,85	9,45	9,33	9,03	8,87
70	9,84	9,43	9,32	9,03	8,85
80	9,84	9,42	9,32	9,02	8,85
90	9,83	9,42	9,31	9,01	8,84
100	9,82	9,41	9,31	9,00	8,84
110	9,82	9,41	9,31	8,99	8,83
120	9,82	9,40	9,30	8,99	8,82



Şekil 4.19. 25 °C’de ve pH=9’da 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.18. 25 °C'de ve pH=10 'da 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

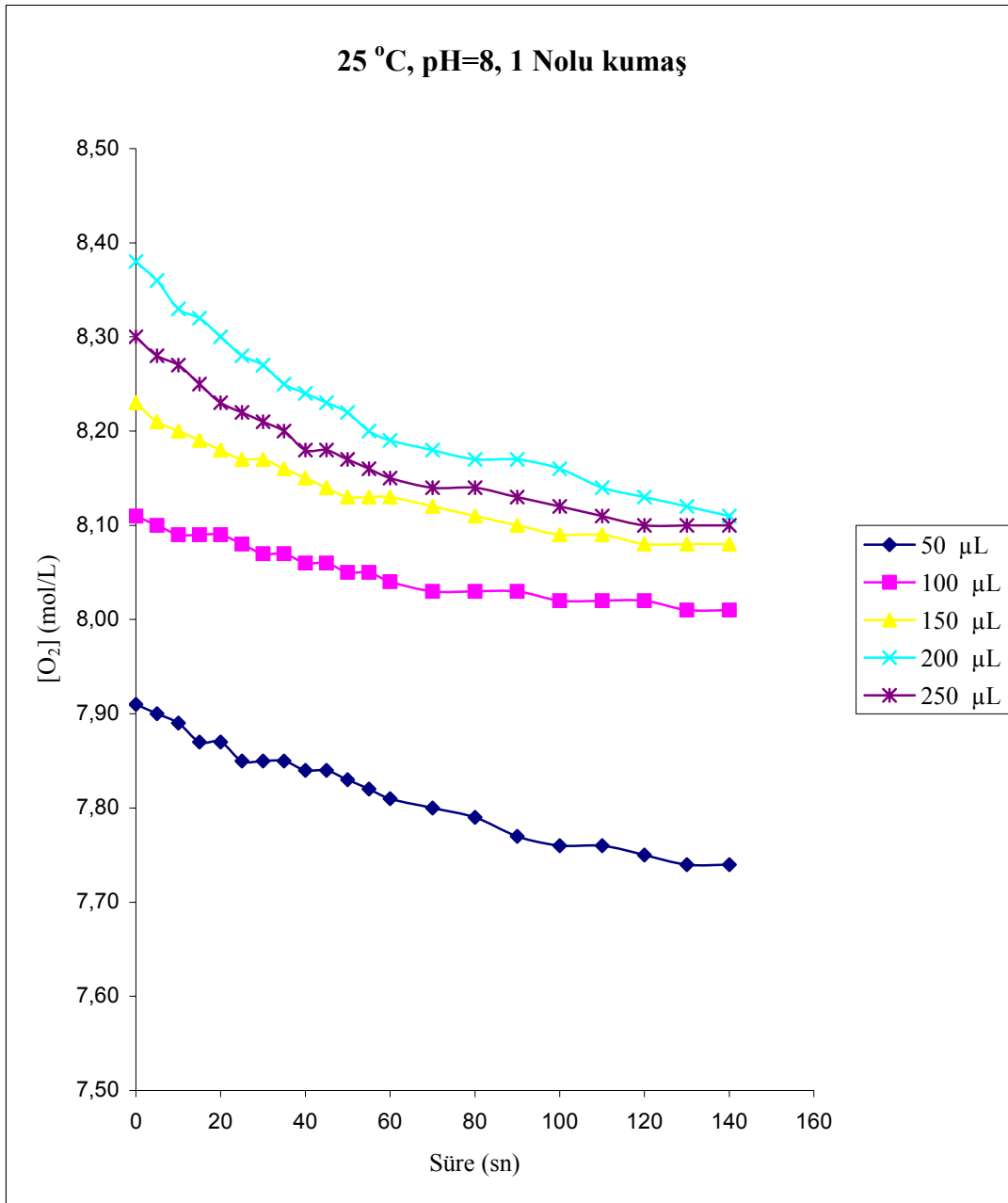
2 Nolu kumaş, pH=10, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	10,47	10,00	9,69	9,48	9,01
5	10,43	9,98	9,66	9,45	8,94
10	10,41	9,95	9,64	9,40	8,94
15	10,39	9,93	9,64	9,38	8,91
20	10,37	9,91	9,62	9,34	8,88
25	10,35	9,90	9,59	9,34	8,87
30	10,34	9,89	9,57	9,34	8,84
35	10,33	9,86	9,56	9,34	8,81
40	10,33	9,82	9,55	9,33	8,78
45	10,31	9,81	9,53	9,32	8,76
50	10,30	9,82	9,54	9,27	8,75
55	10,29	9,81	9,54	9,25	8,73
60	10,28	9,79	9,52	9,22	8,70
70	10,26	9,75	9,51	9,21	8,66
80	10,22	9,75	9,49	9,20	8,64
90	10,19	9,73	9,46	9,17	8,63
100	10,16	9,67	9,44	9,13	8,58
110	10,13	9,64	9,42	9,09	8,58
120	10,10	9,60	9,38	9,06	8,57
130	10,06	9,58	9,36	9,06	8,56
140	10,02	9,54	9,33	9,00	8,56
150	9,98	9,53	9,29	8,98	8,55
160	9,96	9,55	9,27	8,97	8,53
170	9,93	9,52	9,28	8,93	8,53
180	9,90	9,44	9,26	8,95	8,52



Şekil 4.20. 25 °C'de ve pH=10'da 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.19. 25 °C'de ve pH=8 'de 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözünmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

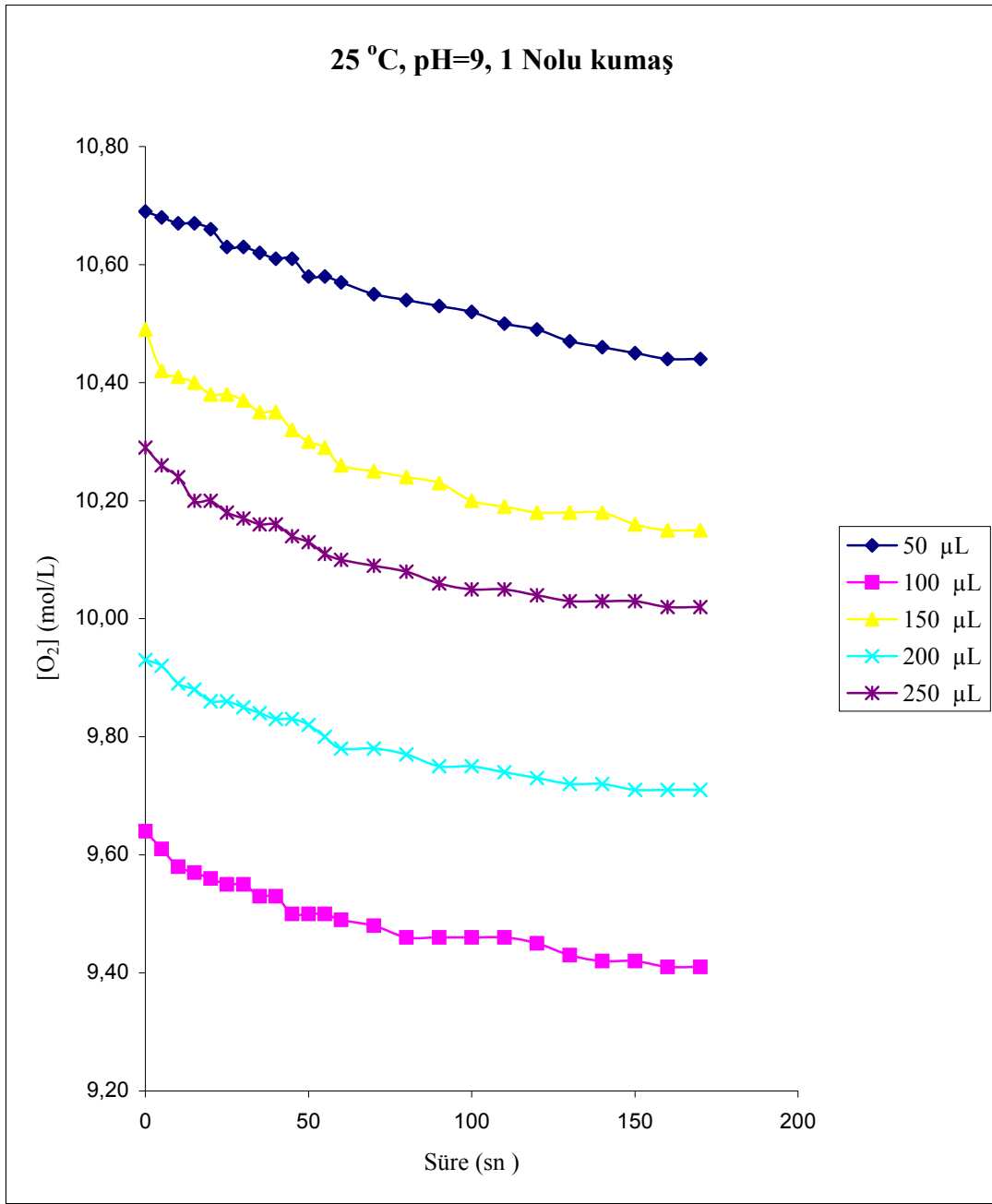
1 Nolu kumaş, pH=8, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	7,91	8,11	8,23	8,38	8,30
5	7,90	8,10	8,21	8,36	8,28
10	7,89	8,09	8,20	8,33	8,27
15	7,87	8,09	8,19	8,32	8,25
20	7,87	8,09	8,18	8,30	8,23
25	7,85	8,08	8,17	8,28	8,22
30	7,85	8,07	8,17	8,27	8,21
35	7,85	8,07	8,16	8,25	8,20
40	7,84	8,06	8,15	8,24	8,18
45	7,84	8,06	8,14	8,23	8,18
50	7,83	8,05	8,13	8,22	8,17
55	7,82	8,05	8,13	8,20	8,16
60	7,81	8,04	8,13	8,19	8,15
70	7,80	8,03	8,12	8,18	8,14
80	7,79	8,03	8,11	8,17	8,14
90	7,77	8,03	8,10	8,17	8,13
100	7,76	8,02	8,09	8,16	8,12
110	7,76	8,02	8,09	8,14	8,11
120	7,75	8,02	8,08	8,13	8,10
130	7,74	8,01	8,08	8,12	8,10
140	7,74	8,01	8,08	8,11	8,10



Şekil 4.21. 25 °C’de ve pH=8’de 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.20. 25 °C'de ve pH=9 'da 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

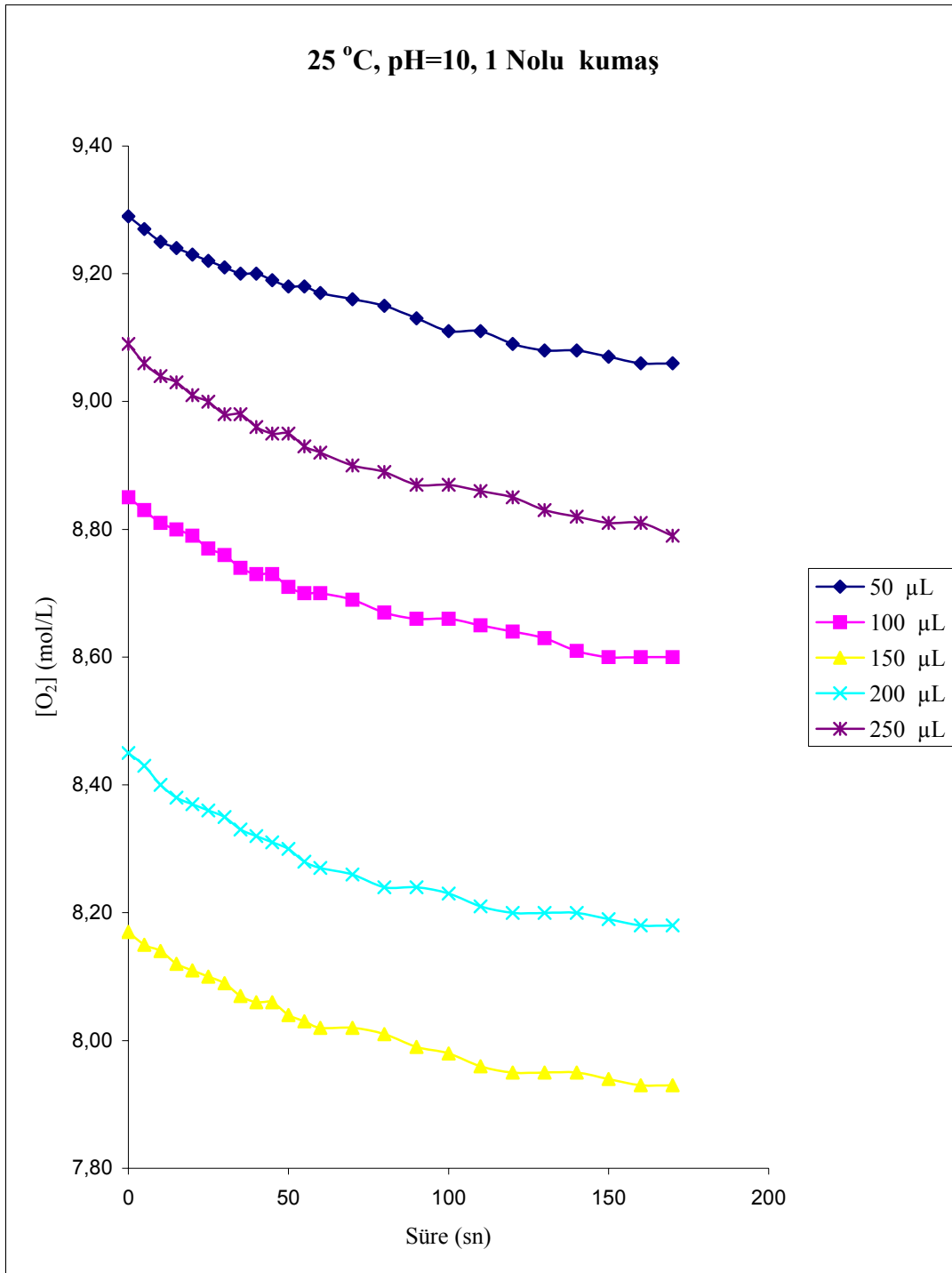
1 Nolu kumaş, pH=9, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	10,69	9,64	10,49	9,93	10,29
5	10,68	9,61	10,42	9,92	10,26
10	10,67	9,58	10,41	9,89	10,24
15	10,67	9,57	10,40	9,88	10,20
20	10,66	9,56	10,38	9,86	10,20
25	10,63	9,55	10,38	9,86	10,18
30	10,63	9,55	10,37	9,85	10,17
35	10,62	9,53	10,35	9,84	10,16
40	10,61	9,53	10,35	9,83	10,16
45	10,61	9,50	10,32	9,83	10,14
50	10,58	9,50	10,30	9,82	10,13
55	10,58	9,50	10,29	9,80	10,11
60	10,57	9,49	10,26	9,78	10,10
70	10,55	9,48	10,25	9,78	10,09
80	10,54	9,46	10,24	9,77	10,08
90	10,53	9,46	10,23	9,75	10,06
100	10,52	9,46	10,20	9,75	10,05
110	10,50	9,46	10,19	9,74	10,05
120	10,49	9,45	10,18	9,73	10,04
130	10,47	9,43	10,18	9,72	10,03
140	10,46	9,42	10,18	9,72	10,03
150	10,45	9,42	10,16	9,71	10,03
160	10,44	9,41	10,15	9,71	10,02
170	10,44	9,41	10,15	9,71	10,02



Şekil 4.22. 25 °C’de ve pH=9’da 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.21. 25 °C'de ve pH=10 'da 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözünmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

1 Nolu kumaş, pH=10, 25 °C					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,29	8,85	8,17	8,45	9,09
5	9,27	8,83	8,15	8,43	9,06
10	9,25	8,81	8,14	8,40	9,04
15	9,24	8,80	8,12	8,38	9,03
20	9,23	8,79	8,11	8,37	9,01
25	9,22	8,77	8,10	8,36	9,00
30	9,21	8,76	8,09	8,35	8,98
35	9,20	8,74	8,07	8,33	8,98
40	9,20	8,73	8,06	8,32	8,96
45	9,19	8,73	8,06	8,31	8,95
50	9,18	8,71	8,04	8,30	8,95
55	9,18	8,70	8,03	8,28	8,93
60	9,17	8,70	8,02	8,27	8,92
70	9,16	8,69	8,02	8,26	8,90
80	9,15	8,67	8,01	8,24	8,89
90	9,13	8,66	7,99	8,24	8,87
100	9,11	8,66	7,98	8,23	8,87
110	9,11	8,65	7,96	8,21	8,86
120	9,09	8,64	7,95	8,20	8,85
130	9,08	8,63	7,95	8,20	8,83
140	9,08	8,61	7,95	8,20	8,82
150	9,07	8,60	7,94	8,19	8,81
160	9,06	8,60	7,93	8,18	8,81
170	9,06	8,60	7,93	8,18	8,79



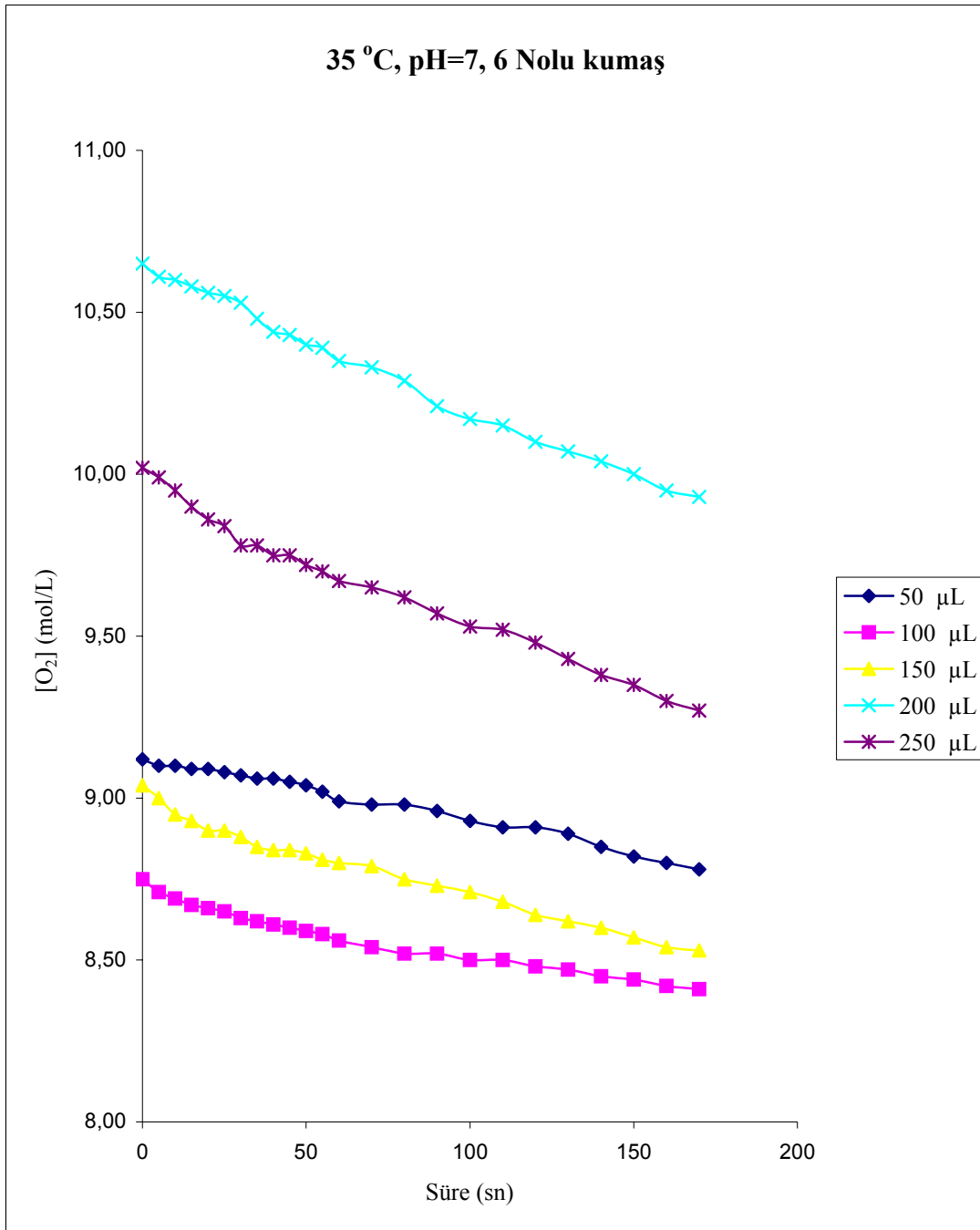
Şekil 4.23. 25 °C’de ve pH=10’da 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneye ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

4.3.2. Sıcaklık değişiminin etkisi

Sıcaklık değişiminin etkisini incelemek için pH=7 'de iki farklı sıcaklık seçildi ve bu sıcaklıklarda farklı merkaptol konsantrasyonlarında denemeler yapıldı. pH=7 'den daha yüksek pH'larda çalışılmadı. Çünkü yüksek pH'larda reaksiyon çok hızlı gerçekleştiğinden bir de sıcaklık artışının getireceği hız artışını takip etmenin zorlaşacağı tahmin edildi. Sıcaklık değişiminin etkisini incelemek için 30 ve 35 °C 'lerde yapılan deneylerde elde edilen veriler aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

Tablo 4.22. 35 °C'de ve pH=7'de 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözünmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

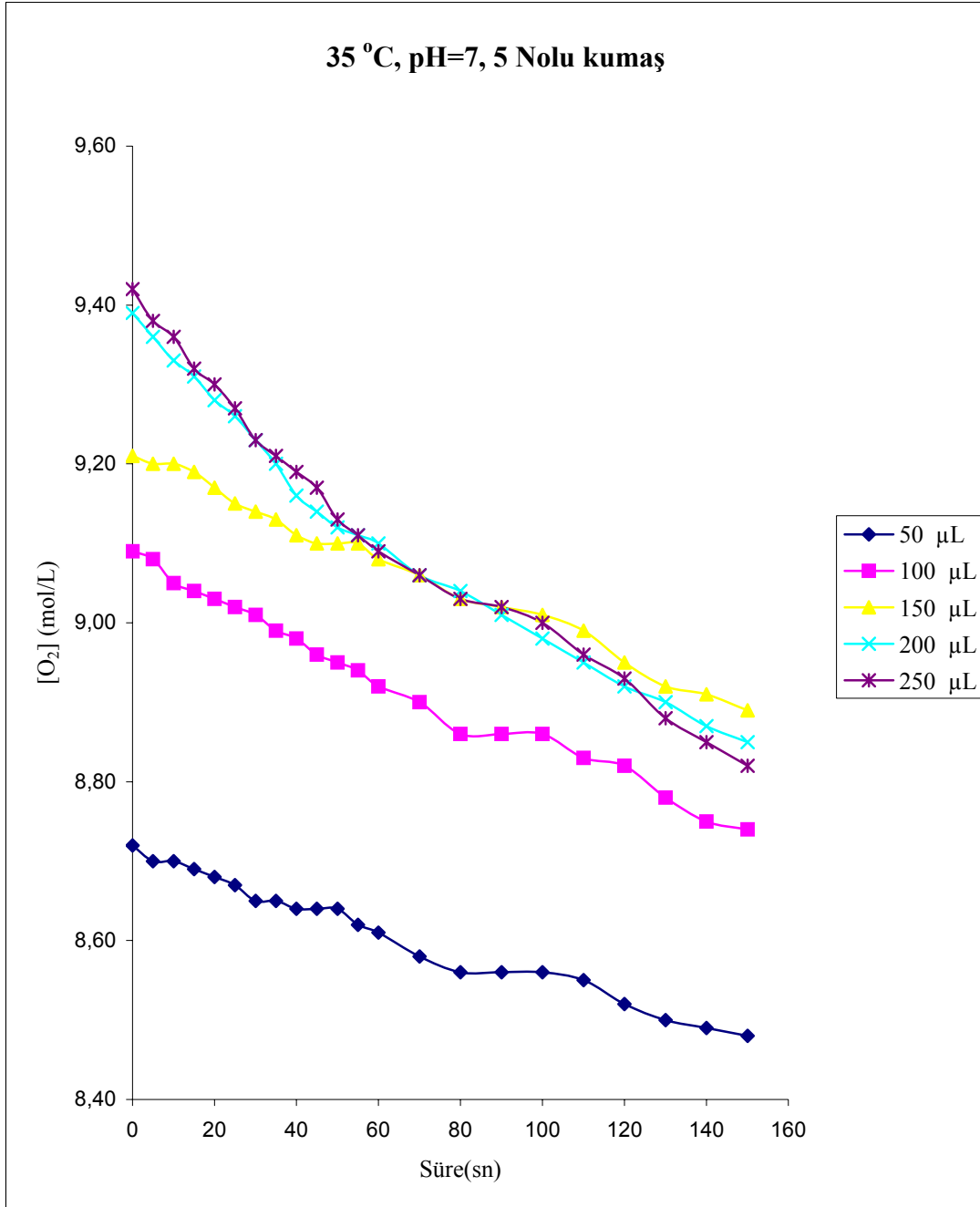
35 °C, pH=7, 6 Nolu kumaş					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,12	10,02	10,65	8,75	9,04
5	9,10	9,99	10,61	8,71	9,00
10	9,10	9,95	10,60	8,69	8,95
15	9,09	9,90	10,58	8,67	8,93
20	9,09	9,86	10,56	8,66	8,90
25	9,08	9,84	10,55	8,65	8,90
30	9,07	9,78	10,53	8,63	8,88
35	9,06	9,78	10,48	8,62	8,85
40	9,06	9,75	10,44	8,61	8,84
45	9,05	9,75	10,43	8,60	8,84
50	9,04	9,72	10,40	8,59	8,83
55	9,02	9,70	10,39	8,58	8,81
60	8,99	9,67	10,35	8,56	8,80
70	8,98	9,65	10,33	8,54	8,79
80	8,98	9,62	10,29	8,52	8,75
90	8,96	9,57	10,21	8,52	8,73
100	8,93	9,53	10,17	8,50	8,71
110	8,91	9,52	10,15	8,50	8,68
120	8,91	9,48	10,10	8,48	8,64
130	8,89	9,43	10,07	8,47	8,62
140	8,85	9,38	10,04	8,45	8,60
150	8,82	9,35	10,00	8,44	8,57
160	8,80	9,30	9,95	8,42	8,54
170	8,78	9,27	9,93	8,41	8,53



Şekil 4.24. 35 °C’de ve pH=7’de 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptopol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.23. 35 °C’de ve pH=7’de 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

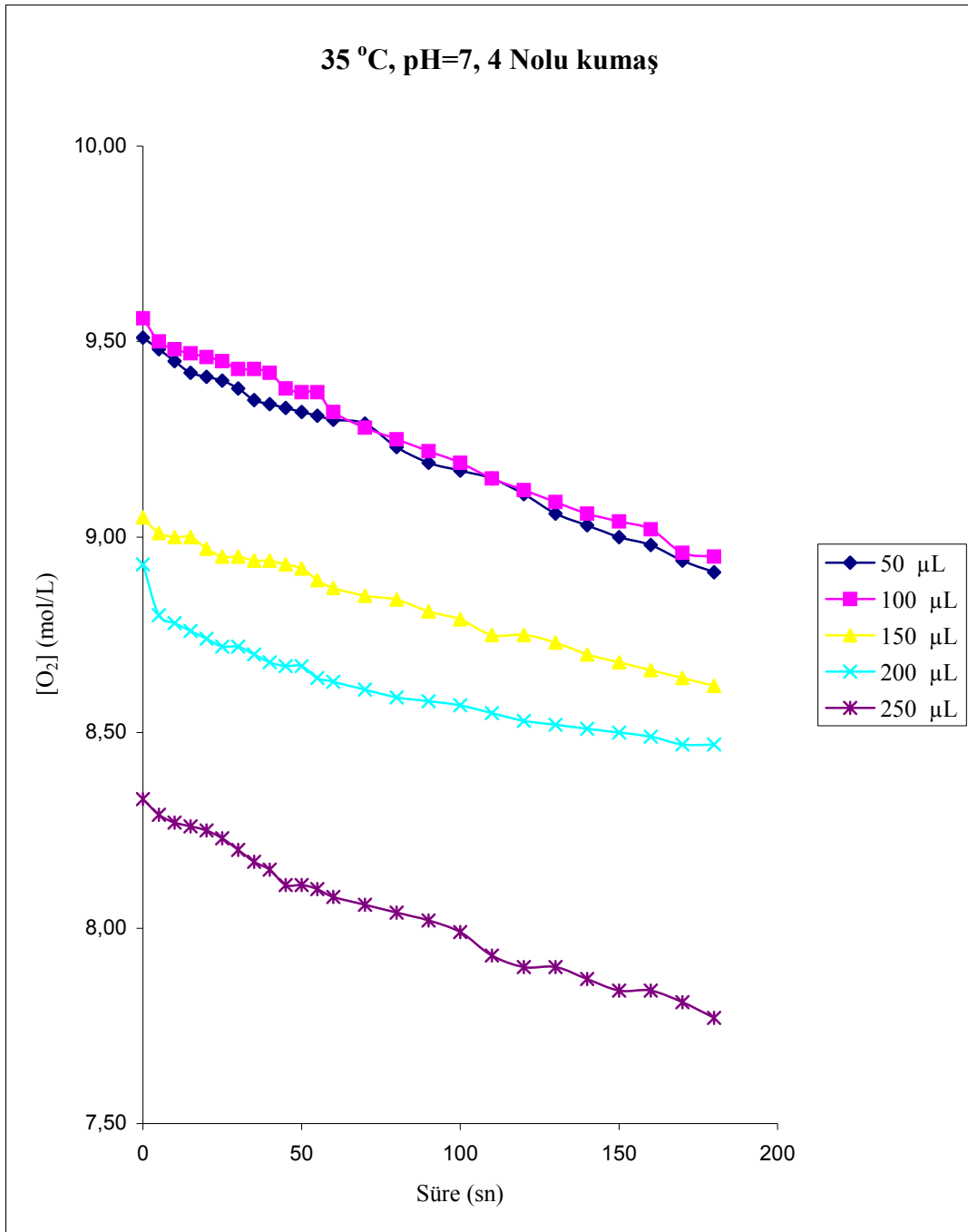
35 °C, pH=7, 5 Nolu kumaş					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	8,72	9,09	9,21	9,39	9,42
5	8,70	9,08	9,20	9,36	9,38
10	8,70	9,05	9,20	9,33	9,36
15	8,69	9,04	9,19	9,31	9,32
20	8,68	9,03	9,17	9,28	9,30
25	8,67	9,02	9,15	9,28	9,27
30	8,65	9,01	9,14	9,23	9,23
35	8,65	8,99	9,13	9,20	9,21
40	8,64	8,98	9,11	9,16	9,21
45	8,64	8,96	9,10	9,16	9,19
50	8,64	8,95	9,10	9,12	9,18
55	8,62	8,94	9,10	9,11	9,16
60	8,61	8,92	9,08	9,10	9,15
70	8,58	8,90	9,06	9,06	9,13
80	8,56	8,86	9,03	9,01	9,07
90	8,56	8,86	9,02	8,94	9,02
100	8,56	8,86	9,01	8,90	9,00
110	8,55	8,83	8,99	8,88	8,96
120	8,52	8,82	8,95	8,83	8,93
130	8,50	8,78	8,92	8,80	8,88
140	8,49	8,75	8,91	8,78	8,85
150	8,48	8,74	8,89	8,76	8,82



Şekil 4.25. 35 °C’de ve pH=7’de 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.24. 35 °C’de ve pH=7’de 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözünmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

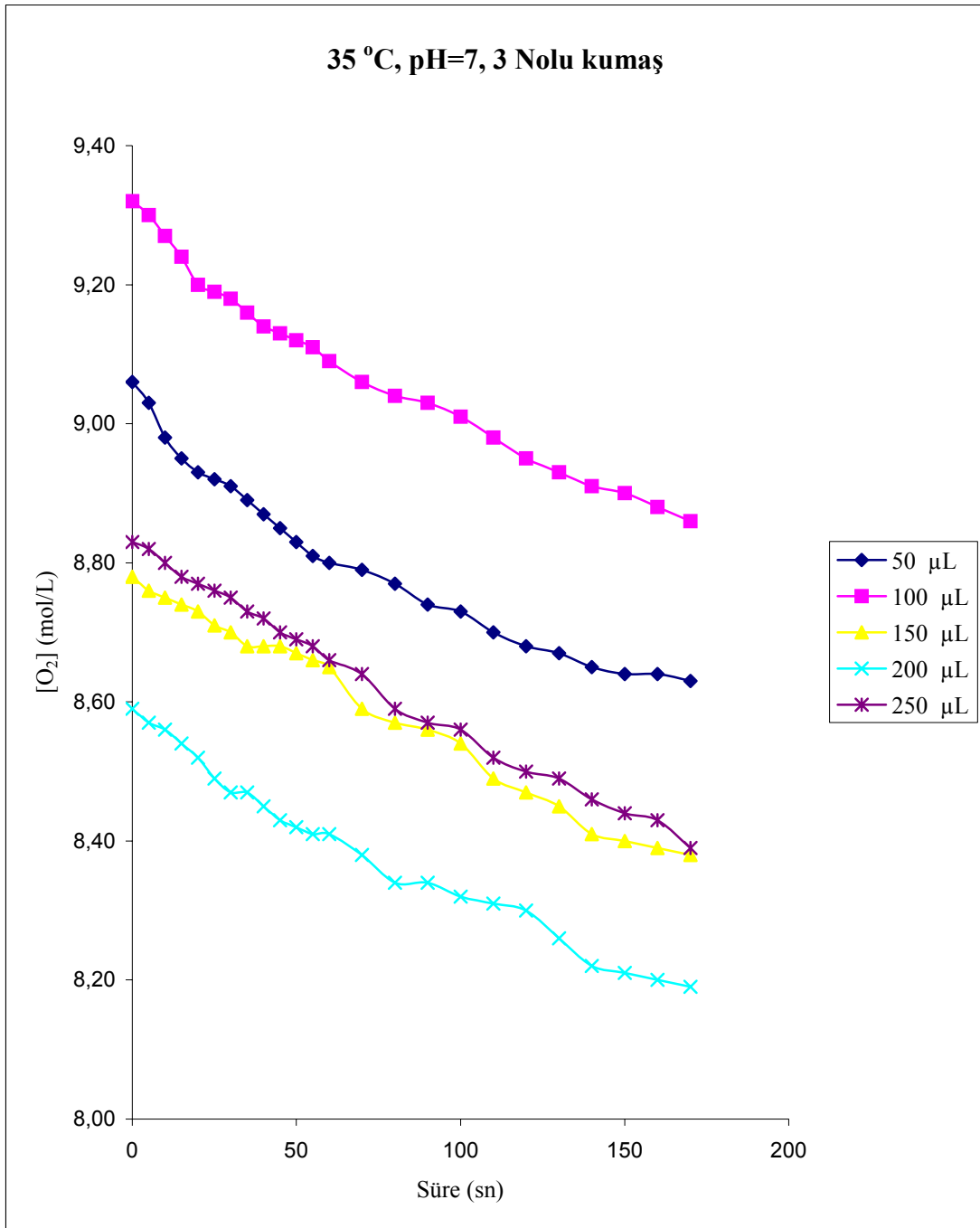
35 °C, pH=7, 4 Nolu kumaş					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,51	9,56	9,05	8,93	8,33
5	9,48	9,50	9,01	8,80	8,29
10	9,45	9,48	9,00	8,78	8,27
15	9,42	9,47	9,00	8,76	8,26
20	9,41	9,46	8,97	8,74	8,25
25	9,40	9,45	8,95	8,72	8,23
30	9,38	9,43	8,95	8,72	8,20
35	9,35	9,43	8,94	8,70	8,17
40	9,34	9,42	8,94	8,68	8,15
45	9,33	9,38	8,93	8,67	8,11
50	9,32	9,37	8,92	8,67	8,11
55	9,31	9,37	8,89	8,64	8,10
60	9,30	9,32	8,87	8,63	8,08
70	9,29	9,28	8,85	8,61	8,06
80	9,23	9,25	8,84	8,59	8,04
90	9,19	9,22	8,81	8,58	8,02
100	9,17	9,19	8,79	8,57	7,99
110	9,15	9,15	8,75	8,55	7,93
120	9,11	9,12	8,75	8,53	7,90
130	9,06	9,09	8,73	8,52	7,90
140	9,03	9,06	8,70	8,51	7,87
150	9,00	9,04	8,68	8,50	7,84
160	8,98	9,02	8,66	8,49	7,84
170	8,94	8,96	8,64	8,47	7,81
180	8,91	8,95	8,62	8,47	7,77



Şekil 4.26. 35 °C’de ve pH=7’de 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.25. 35 °C'de ve pH=7'de 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

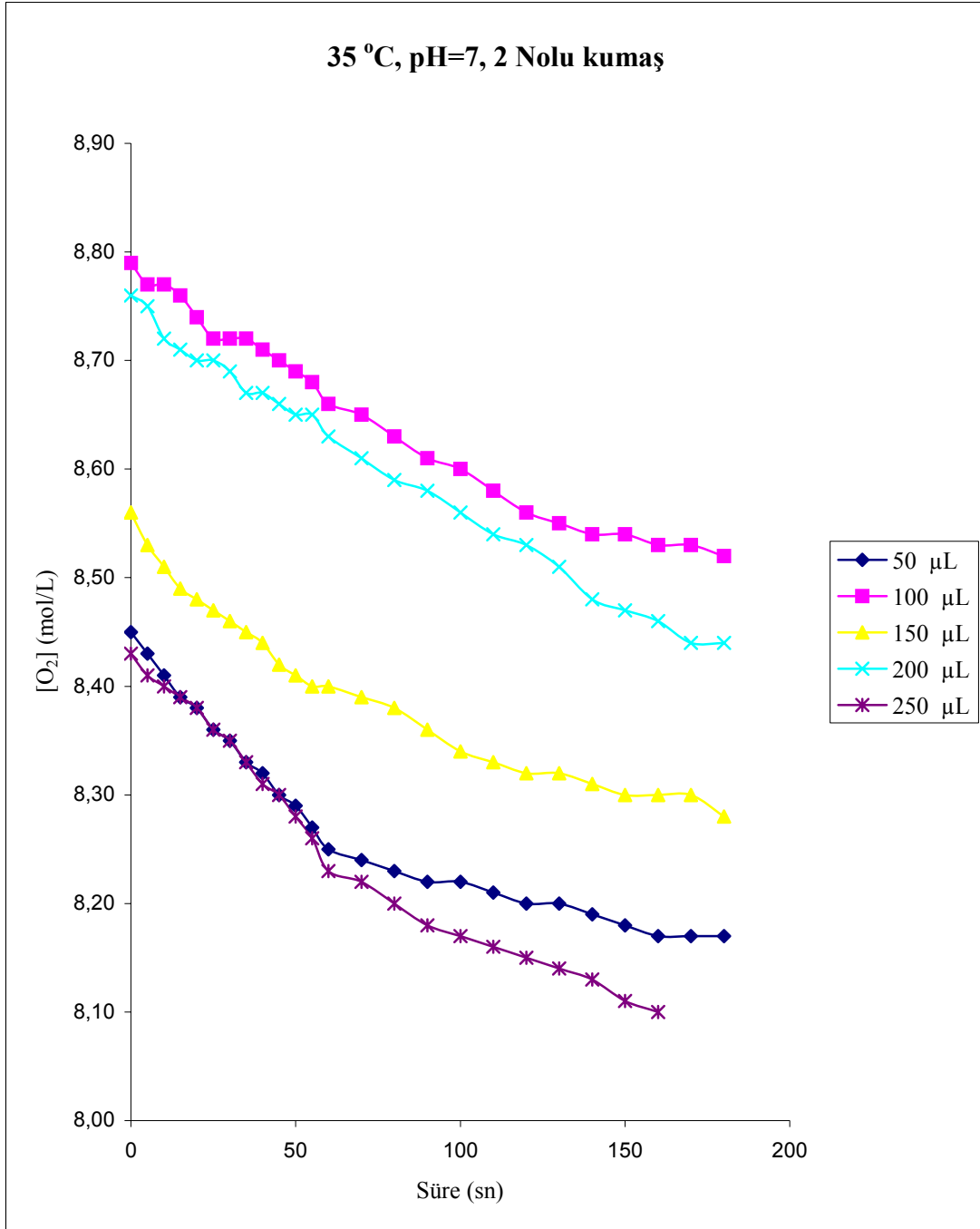
35 °C, pH=7, 3 Nolu kumaş					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,06	9,32	8,78	8,59	8,83
5	9,03	9,30	8,76	8,57	8,82
10	8,98	9,27	8,75	8,56	8,80
15	8,95	9,24	8,74	8,54	8,78
20	8,93	9,20	8,73	8,52	8,77
25	8,92	9,19	8,71	8,49	8,76
30	8,91	9,19	8,70	8,47	8,75
35	8,89	9,16	8,68	8,47	8,73
40	8,87	9,16	8,68	8,45	8,72
45	8,85	9,13	8,68	8,43	8,70
50	8,83	9,12	8,67	8,42	8,69
55	8,81	9,11	8,66	8,41	8,68
60	8,80	9,06	8,65	8,41	8,66
70	8,79	9,02	8,59	8,38	8,64
80	8,77	9,01	8,57	8,34	8,59
90	8,74	8,99	8,56	8,34	8,57
100	8,73	8,97	8,54	8,32	8,56
110	8,70	8,94	8,49	8,31	8,52
120	8,68	8,94	8,47	8,30	8,50
130	8,67	8,90	8,45	8,26	8,49
140	8,65	8,88	8,41	8,22	8,46
150	8,64	8,85	8,40	8,21	8,44
160	8,64	8,83	8,39	8,20	8,43
170	8,63	8,81	8,38	8,19	8,39



Şekil 4.27. 35 °C’de ve pH=7’de 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.26. 35 °C’de ve pH=7’de 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

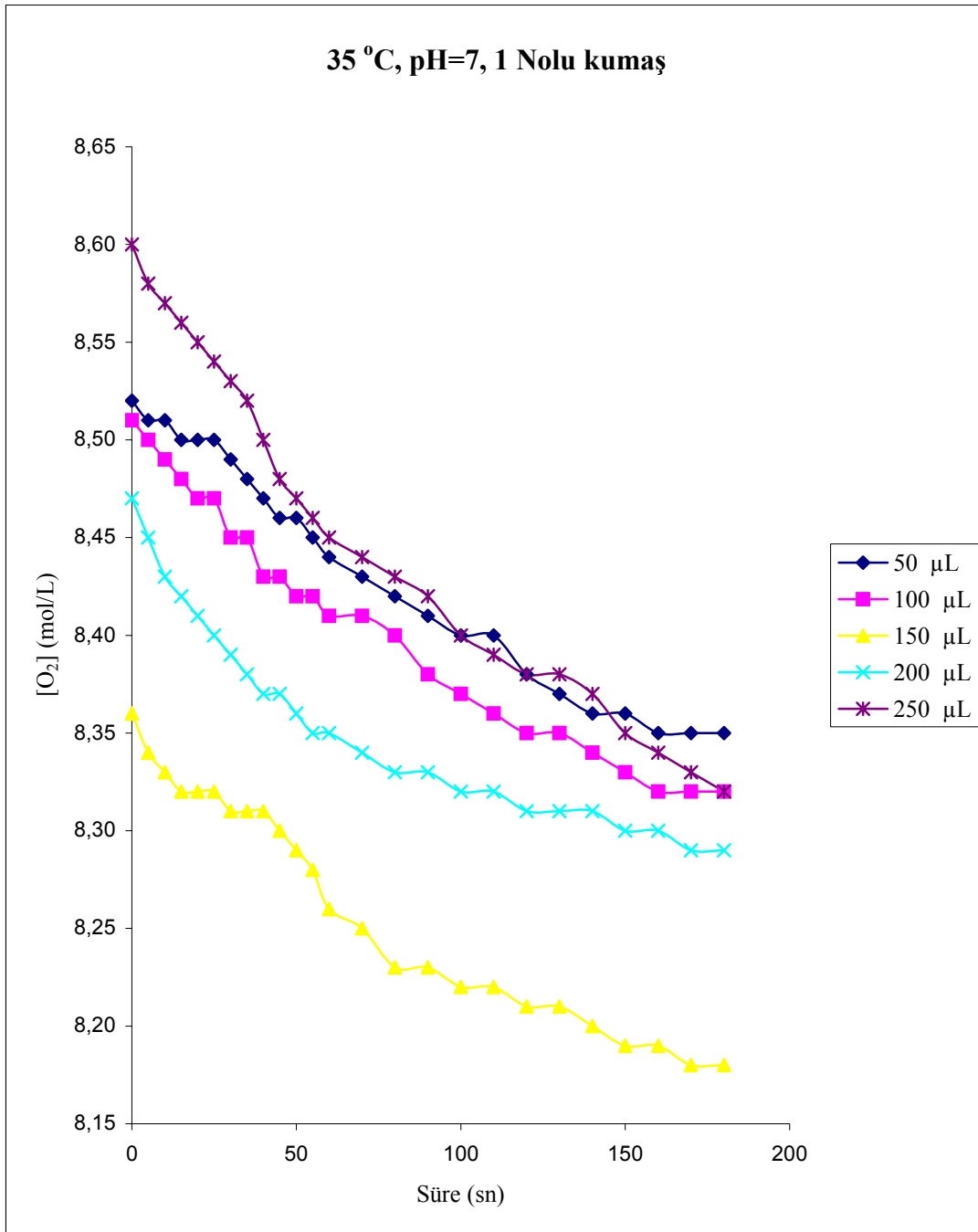
35 °C, pH=7, 2 Nolu kumaş					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	8,46	8,79	8,52	8,76	8,43
5	8,44	8,77	8,51	8,75	8,41
10	8,42	8,77	8,50	8,72	8,40
15	8,40	8,76	8,49	8,71	8,40
20	8,37	8,74	8,49	8,70	8,40
25	8,34	8,72	8,49	8,70	8,39
30	8,32	8,72	8,48	8,70	8,38
35	8,29	8,72	8,47	8,69	8,36
40	8,27	8,71	8,47	8,67	8,35
45	8,26	8,70	8,47	8,66	8,35
50	8,24	8,69	8,46	8,65	8,33
55	8,23	8,68	8,45	8,65	8,28
60	8,23	8,66	8,42	8,63	8,28
70	8,22	8,65	8,40	8,61	8,27
80	8,22	8,65	8,40	8,61	8,23
90	8,21	8,60	8,38	8,58	8,22
100	8,20	8,60	8,34	8,56	8,20
110	8,20	8,60	8,34	8,54	8,18
120	8,20	8,56	8,32	8,53	8,17
130	8,20	8,54	8,32	8,52	8,16
140	8,19	8,54	8,30	8,47	8,15
150	8,18	8,54	8,30	8,47	8,14
160	8,17	8,53	8,30	8,44	8,13
170	8,17	8,53	8,30	8,44	8,10
180	8,17	8,52	8,28	8,44	8,08



Şekil 4.28. 35 °C’de ve pH=7’de 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.27. 35 °C'de ve pH=7'de 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözünmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

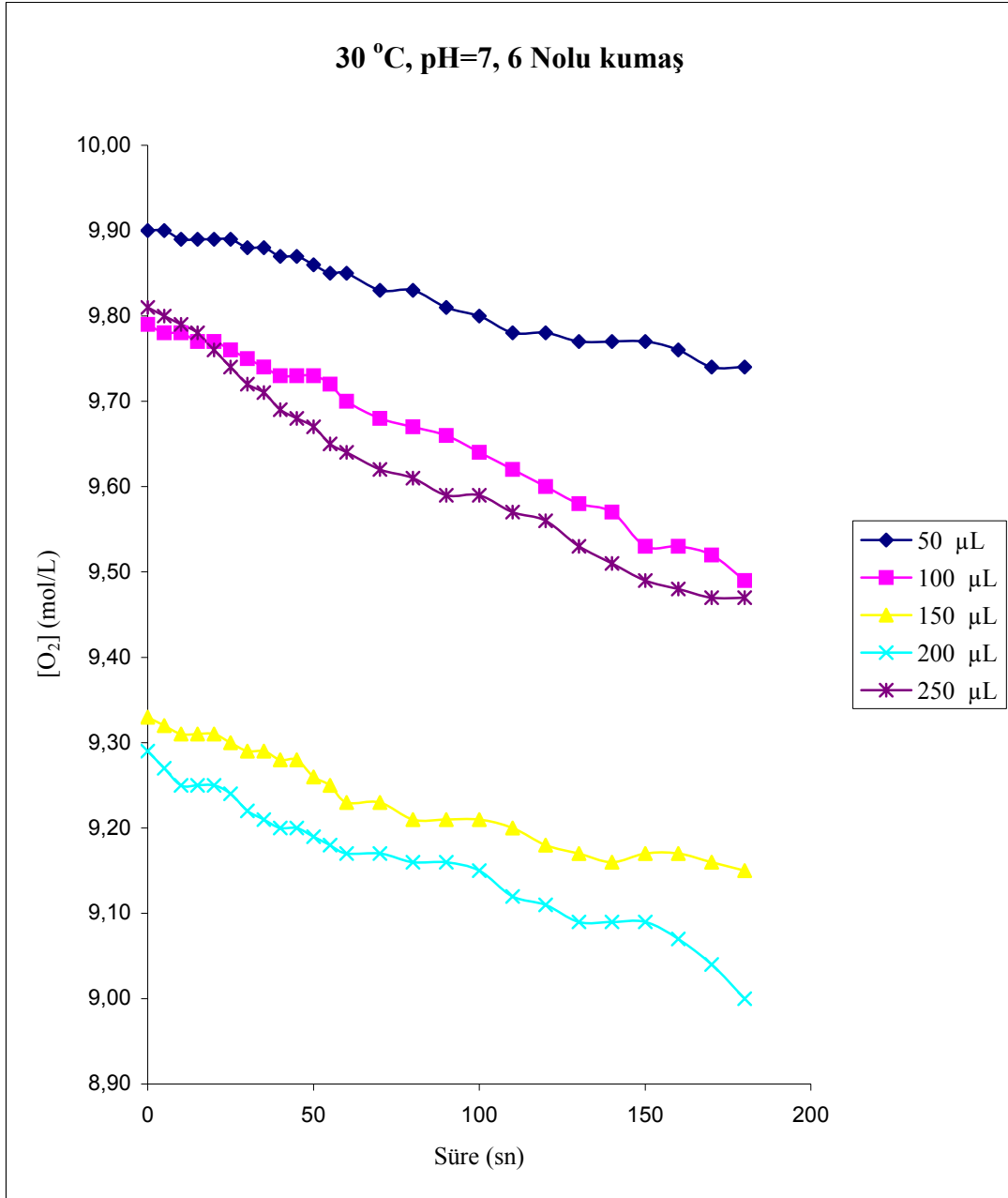
35 °C, pH=7, 1 Nolu kumaş					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	8,52	8,51	8,35	8,42	8,60
5	8,51	8,50	8,34	8,41	8,58
10	8,51	8,49	8,33	8,40	8,57
15	8,50	8,48	8,32	8,40	8,55
20	8,50	8,47	8,32	8,40	8,55
25	8,50	8,47	8,32	8,39	8,54
30	8,49	8,45	8,31	8,38	8,53
35	8,48	8,45	8,31	8,37	8,52
40	8,47	8,43	8,31	8,37	8,50
45	8,46	8,43	8,30	8,37	8,48
50	8,46	8,42	8,29	8,35	8,47
55	8,45	8,42	8,28	8,35	8,47
60	8,44	8,41	8,26	8,35	8,46
70	8,43	8,41	8,25	8,34	8,45
80	8,42	8,38	8,23	8,33	8,43
90	8,41	8,36	8,23	8,32	8,42
100	8,40	8,35	8,22	8,32	8,40
110	8,40	8,35	8,22	8,32	8,38
120	8,38	8,33	8,21	8,31	8,38
130	8,36	8,32	8,21	8,31	8,38
140	8,35	8,30	8,19	8,31	8,38
150	8,35	8,28	8,19	8,31	8,35
160	8,33	8,27	8,19	8,31	8,34
170	8,32	8,27	8,18	8,30	8,33
180	8,31	8,26	8,17	8,29	8,32



Şekil 4.29. 35 °C’de ve pH=7’de 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptopol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.28. 30 °C'de ve pH=7'de 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

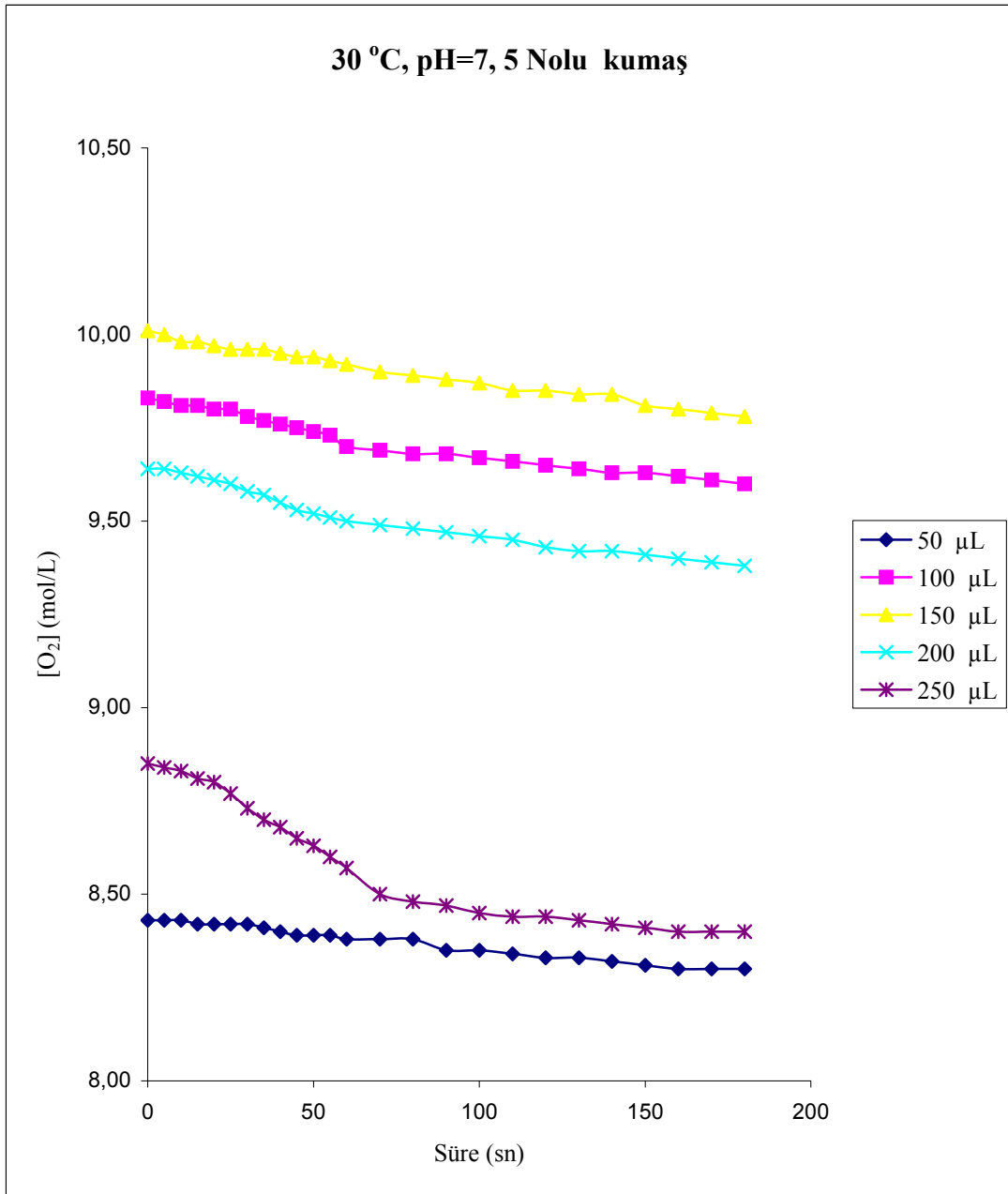
30 °C, pH=7, 6 Nolu kumaş					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,90	9,79	9,33	9,29	9,81
5	9,90	9,78	9,32	9,27	9,80
10	9,89	9,78	9,31	9,25	9,79
15	9,89	9,77	9,31	9,25	9,78
20	9,89	9,77	9,31	9,25	9,76
25	9,89	9,76	9,30	9,24	9,74
30	9,88	9,75	9,29	9,22	9,72
35	9,88	9,74	9,29	9,21	9,71
40	9,87	9,73	9,28	9,20	9,69
45	9,87	9,73	9,28	9,20	9,68
50	9,86	9,73	9,26	9,19	9,67
55	9,85	9,72	9,25	9,18	9,65
60	9,85	9,70	9,23	9,17	9,64
70	9,83	9,68	9,23	9,17	9,62
80	9,83	9,67	9,21	9,16	9,61
90	9,81	9,66	9,21	9,16	9,59
100	9,80	9,64	9,21	9,15	9,59
110	9,78	9,62	9,20	9,12	9,57
120	9,78	9,60	9,18	9,11	9,56
130	9,77	9,58	9,17	9,09	9,53
140	9,77	9,57	9,16	9,09	9,51
150	9,77	9,53	9,17	9,09	9,49
160	9,76	9,53	9,17	9,07	9,48
170	9,74	9,52	9,16	9,04	9,47
180	9,74	9,49	9,15	9,00	9,47



Şekil 4.30. 30 °C’de ve pH=7’de 6 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.29. 30 °C’de ve pH=7’de 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

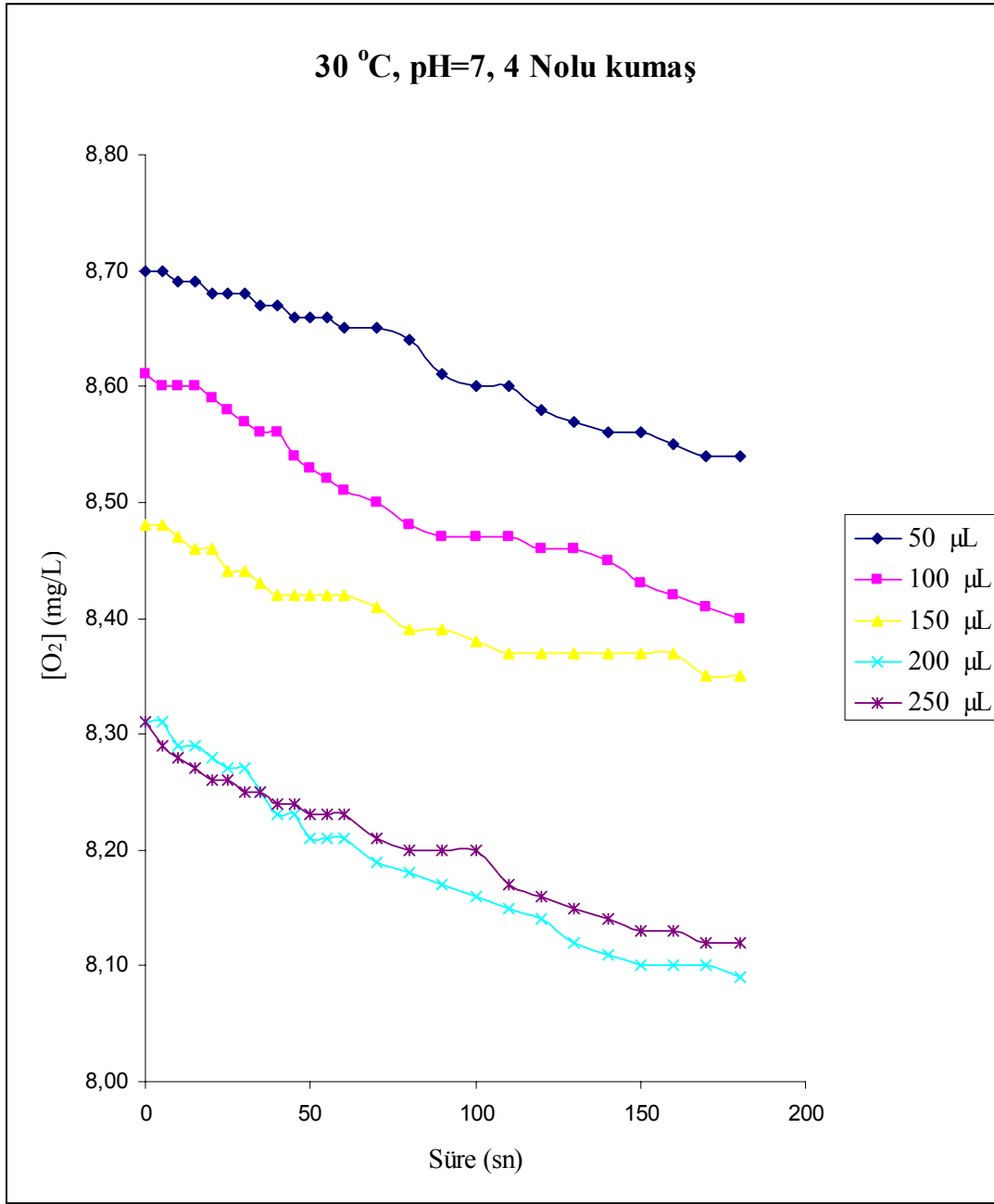
30 °C, pH=7, 5 Nolu kumaş					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	8,43	9,83	10,01	9,64	8,85
5	8,43	9,82	10,00	9,64	8,84
10	8,43	9,81	9,98	9,63	8,83
15	8,42	9,81	9,98	9,62	8,81
20	8,42	9,80	9,97	9,61	8,80
25	8,42	9,80	9,96	9,60	8,77
30	8,42	9,78	9,96	9,58	8,73
35	8,41	9,77	9,96	9,57	8,70
40	8,40	9,76	9,95	9,55	8,68
45	8,39	9,75	9,94	9,53	8,65
50	8,39	9,74	9,94	9,52	8,63
55	8,39	9,73	9,93	9,51	8,60
60	8,38	9,70	9,92	9,50	8,57
70	8,38	9,69	9,90	9,49	8,50
80	8,38	9,68	9,89	9,48	8,48
90	8,35	9,68	9,88	9,47	8,47
100	8,35	9,67	9,87	9,46	8,45
110	8,34	9,66	9,85	9,45	8,44
120	8,33	9,65	9,85	9,43	8,44
130	8,33	9,64	9,84	9,42	8,43
140	8,32	9,63	9,84	9,42	8,42
150	8,31	9,63	9,81	9,41	8,41
160	8,30	9,62	9,80	9,40	8,40
170	8,30	9,61	9,79	9,39	8,40
180	8,30	9,60	9,78	9,38	8,40



Şekil 4.31. 30 °C’de ve pH=7’de 5 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.30. 30 °C’de ve pH=7’de 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözünmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

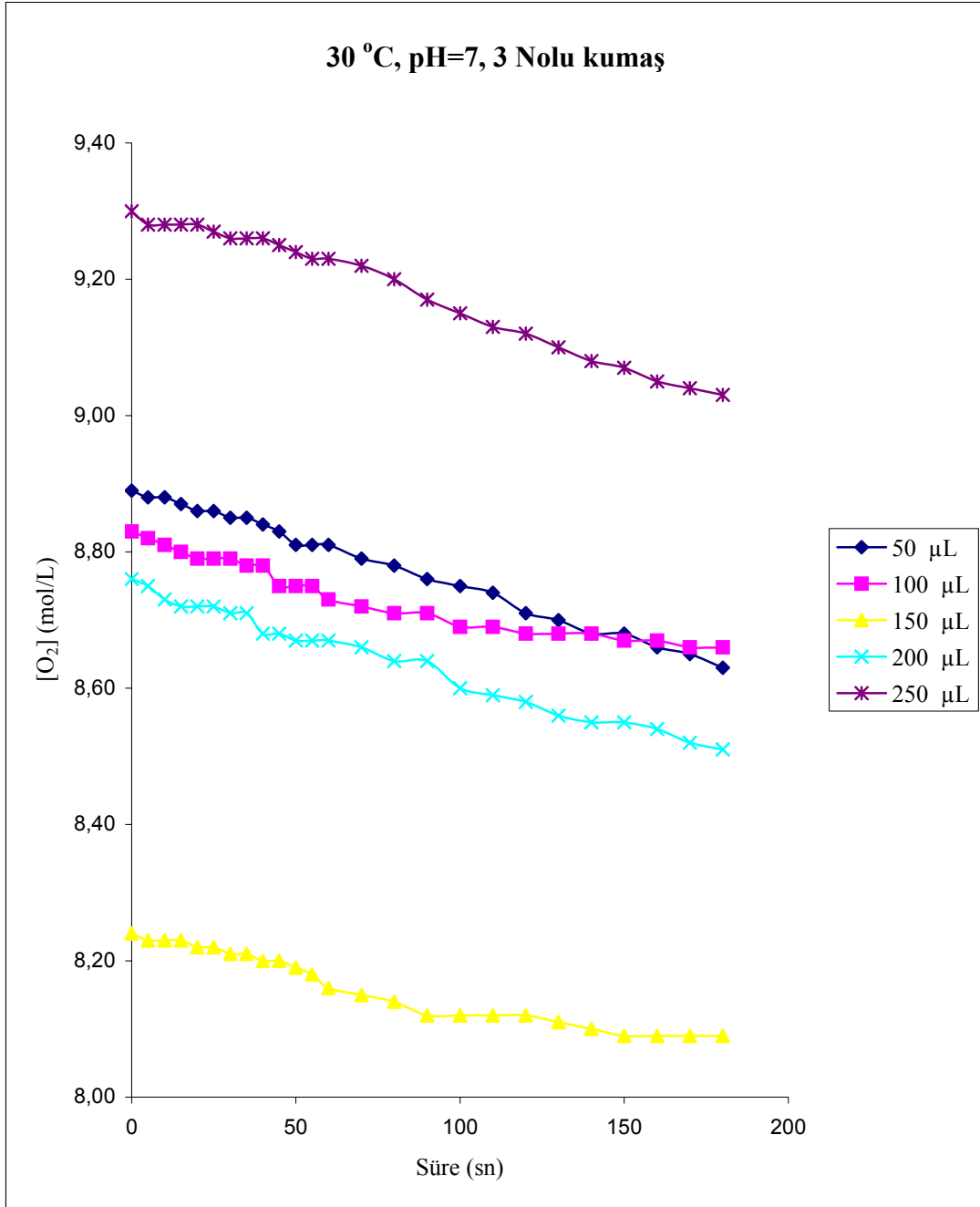
30 °C, pH=7, 4 Nolu kumaş					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	8,70	8,61	8,48	8,31	8,31
5	8,70	8,60	8,48	8,31	8,29
10	8,69	8,60	8,47	8,29	8,28
15	8,69	8,60	8,46	8,29	8,27
20	8,68	8,59	8,46	8,28	8,26
25	8,68	8,58	8,44	8,27	8,26
30	8,68	8,57	8,44	8,27	8,25
35	8,67	8,56	8,43	8,25	8,25
40	8,67	8,56	8,42	8,23	8,24
45	8,66	8,54	8,42	8,23	8,24
50	8,66	8,53	8,42	8,21	8,23
55	8,66	8,52	8,42	8,21	8,23
60	8,65	8,51	8,42	8,21	8,23
70	8,65	8,50	8,41	8,19	8,21
80	8,64	8,48	8,39	8,18	8,20
90	8,61	8,47	8,39	8,17	8,20
100	8,60	8,47	8,38	8,16	8,20
110	8,60	8,47	8,37	8,15	8,17
120	8,58	8,46	8,37	8,14	8,16
130	8,57	8,46	8,37	8,12	8,15
140	8,56	8,45	8,37	8,11	8,14
150	8,56	8,43	8,37	8,10	8,13
160	8,55	8,42	8,37	8,10	8,13
170	8,54	8,41	8,35	8,10	8,12
180	8,54	8,40	8,35	8,09	8,12



Şekil 4.32. 30 °C’de ve pH=7’de 4 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.31. 30 °C'de ve pH=7'de 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

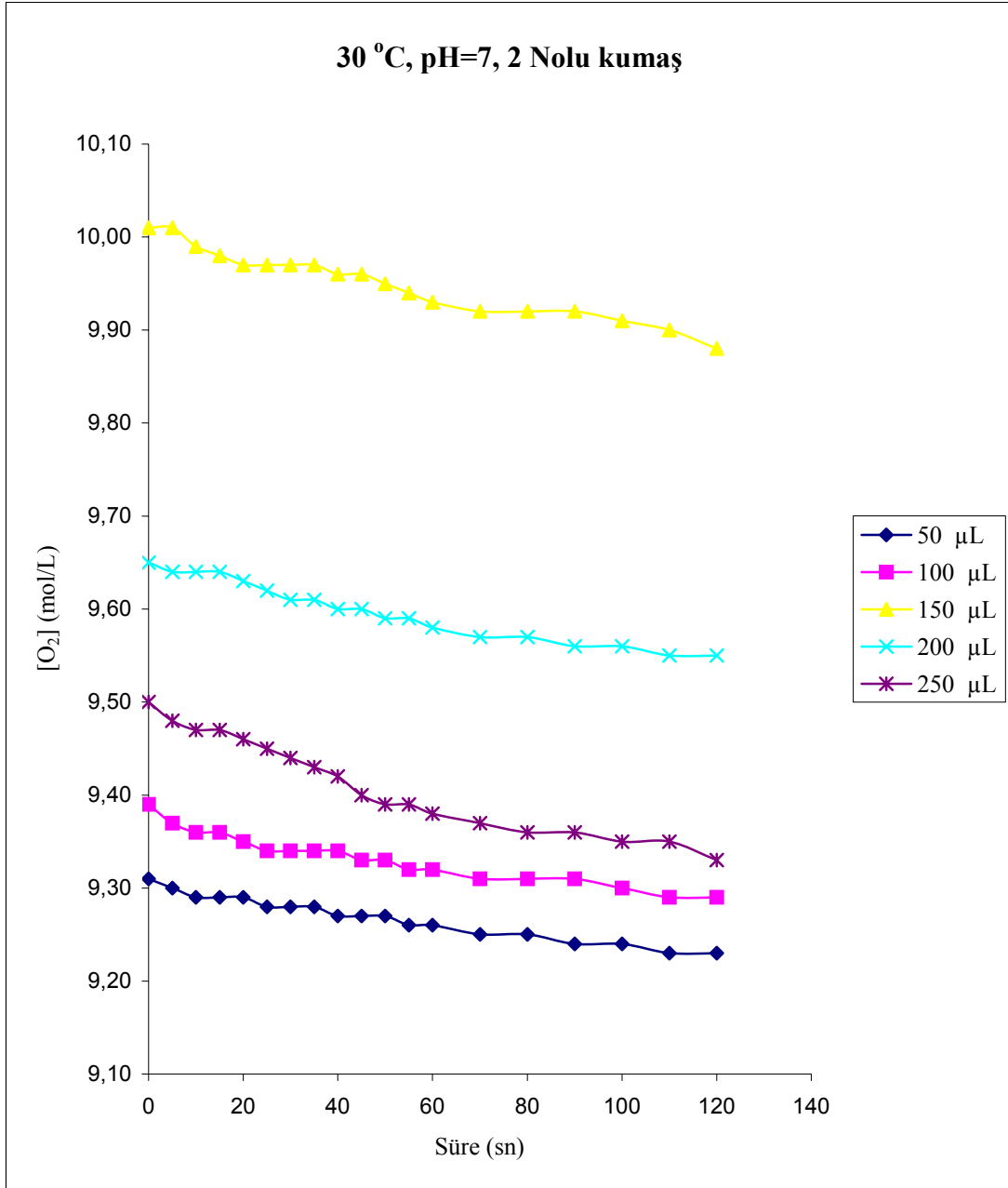
30 °C, pH=7, 3 Nolu kumaş					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	8,89	8,83	8,24	8,76	9,30
5	8,88	8,82	8,23	8,75	9,28
10	8,88	8,81	8,23	8,73	9,28
15	8,87	8,80	8,23	8,72	9,28
20	8,86	8,79	8,22	8,72	9,28
25	8,86	8,79	8,22	8,72	9,27
30	8,85	8,79	8,21	8,71	9,26
35	8,85	8,78	8,21	8,71	9,26
40	8,84	8,78	8,20	8,68	9,26
45	8,83	8,75	8,20	8,68	9,25
50	8,81	8,75	8,19	8,67	9,24
55	8,81	8,75	8,18	8,67	9,23
60	8,81	8,73	8,16	8,67	9,23
70	8,79	8,72	8,15	8,66	9,22
80	8,78	8,71	8,14	8,64	9,20
90	8,76	8,71	8,12	8,64	9,17
100	8,75	8,69	8,12	8,60	9,15
110	8,74	8,69	8,12	8,59	9,13
120	8,71	8,68	8,12	8,58	9,12
130	8,70	8,68	8,11	8,56	9,10
140	8,68	8,68	8,10	8,55	9,08
150	8,68	8,67	8,09	8,55	9,07
160	8,66	8,67	8,09	8,54	9,05
170	8,65	8,66	8,09	8,52	9,04
180	8,63	8,66	8,09	8,51	9,03



Şekil 4.33. 30 °C'de ve pH=7'de 3 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.32. 30 °C’de ve pH=7’de 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

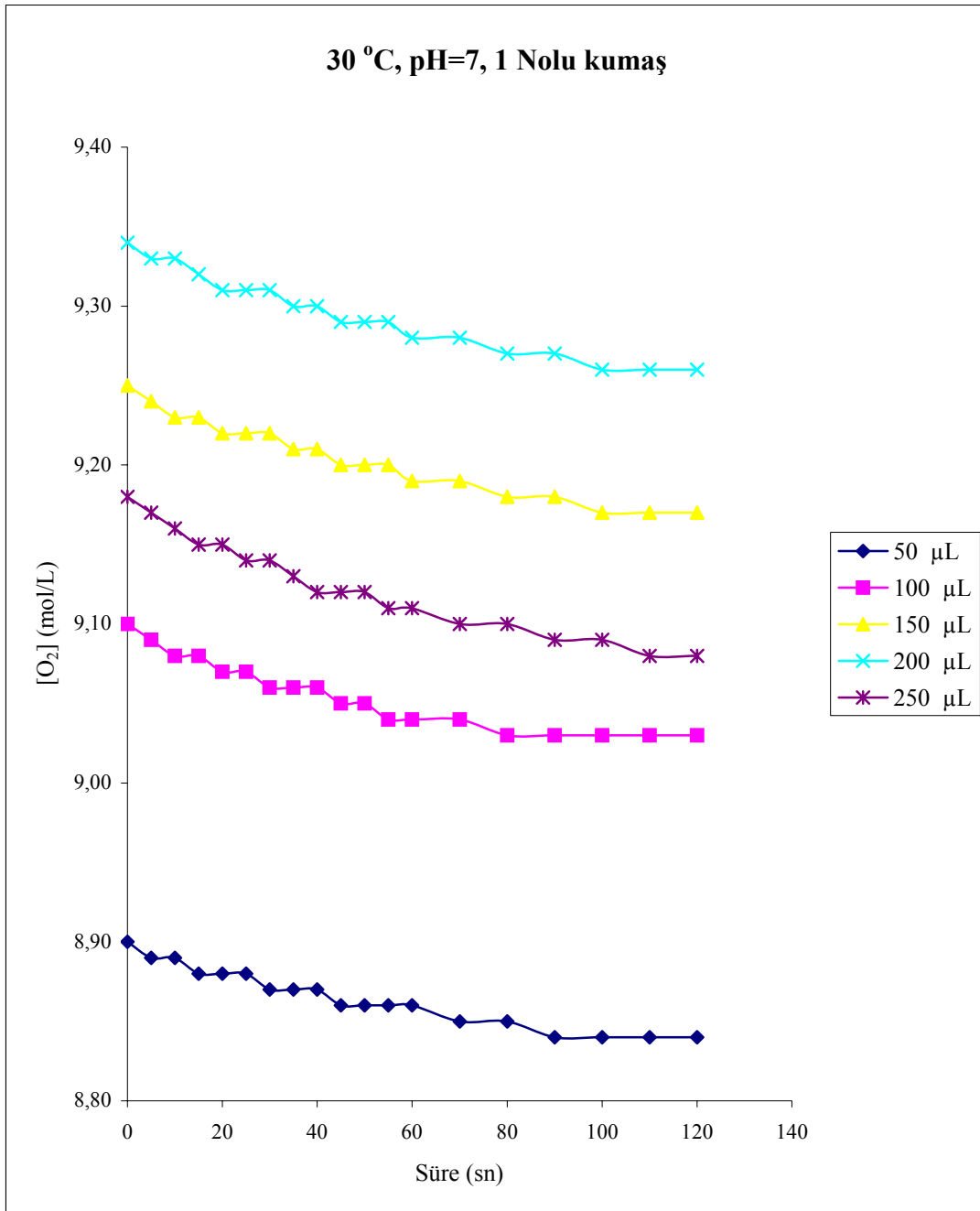
30 °C, pH=7, 2 Nolu kumaş					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	9,31	9,39	10,01	9,65	9,50
5	9,30	9,37	10,01	9,64	9,48
10	9,29	9,36	9,99	9,64	9,47
15	9,29	9,36	9,98	9,64	9,47
20	9,29	9,35	9,97	9,63	9,46
25	9,28	9,34	9,97	9,62	9,45
30	9,28	9,34	9,97	9,61	9,44
35	9,28	9,34	9,97	9,61	9,43
40	9,27	9,34	9,96	9,60	9,42
45	9,27	9,33	9,96	9,60	9,40
50	9,27	9,33	9,95	9,59	9,39
55	9,26	9,32	9,94	9,59	9,39
60	9,26	9,32	9,93	9,58	9,38
70	9,25	9,31	9,92	9,57	9,37
80	9,25	9,31	9,92	9,57	9,36
90	9,24	9,31	9,92	9,56	9,36
100	9,24	9,30	9,91	9,56	9,35
110	9,23	9,29	9,90	9,55	9,35
120	9,23	9,29	9,88	9,55	9,33



Şekil 4.34. 30 °C’de ve pH=7’de 2 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

Tablo 4.34. 30 °C’de ve pH=7’de 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneyde elde edilen zamanla (s) çözülmüş oksijen konsantrasyonları (mg/L)

30 °C, pH=7, 1 Nolu kumaş					
süre	50 µL	100 µL	150 µL	200 µL	250 µL
0	8,90	9,10	9,25	9,34	9,18
5	8,89	9,09	9,24	9,33	9,17
10	8,89	9,08	9,23	9,33	9,16
15	8,88	9,08	9,23	9,32	9,15
20	8,88	9,07	9,22	9,31	9,15
25	8,88	9,07	9,22	9,31	9,14
30	8,87	9,06	9,22	9,31	9,14
35	8,87	9,06	9,21	9,30	9,13
40	8,87	9,06	9,21	9,30	9,12
45	8,86	9,05	9,20	9,29	9,12
50	8,86	9,05	9,20	9,29	9,12
55	8,86	9,04	9,20	9,29	9,11
60	8,86	9,04	9,19	9,28	9,11
70	8,85	9,04	9,19	9,28	9,10
80	8,85	9,03	9,18	9,27	9,10
90	8,84	9,03	9,18	9,27	9,09
100	8,84	9,03	9,17	9,26	9,09
110	8,84	9,03	9,17	9,26	9,08
120	8,84	9,03	9,17	9,26	9,08



Şekil 4.35. 30 °C’de ve pH=7’de 1 Nolu kumaş ve 50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol (M) ile yapılan deneylere ait zamanla oksijen konsantrasyonu değişimi grafiği

BÖLÜM 5. SONUÇLAR

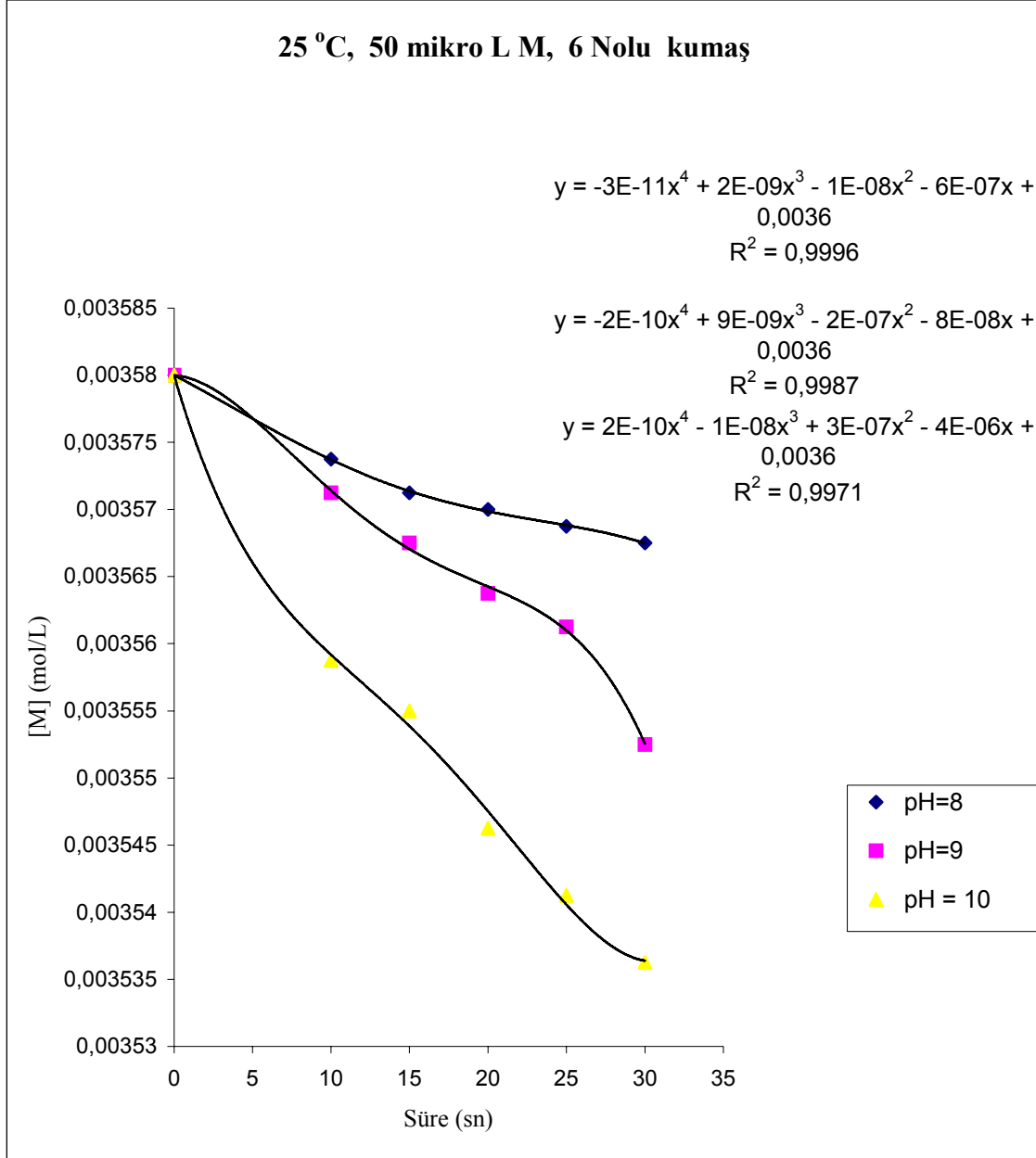
Bu çalışmada merkaptol (2-merkaptoetanol) oksidasyonu için tetrapirrol türevi bileşiklerinden yeni sentezlenen [6] bir porfirazin türevi olan, periferal olarak kuvarternerize edilmiş [Oktakis(2-trimetilamonyumetiltilyo) porfirazinatokobalt(II)] oktaiyodür (Kuvarternerize kobalt porfirazin (QCoPz)) (Şekil 2.11) kullanıldı. Tiyol bileşiklerinin giderilmesi, oluşturacakları çevresel kirliliğin önlenmesi açısından da önemli bir işlem olarak görülmektedir. Bu işlemin gerçekleştirilebilmesi için de reaksiyonun hangi şartlarda nasıl yürüdüğünü ve reaksiyonun şartlarının bilinmesine ihtiyaç vardır.

Bu çalışmada suda çözülebilir kuvarternize kobalt porfirazini (QCoPz) bir tekstil materyali üzerine sabitleyerek, 2-merkaptoetanolün katalitik oksidasyonun porfirazin katalizörlüğünde gerçekleşip gerçekleşmeyeceği incelendi. Deneylede farklı pH ve sıcaklıklarda beş farklı merkaptol konsantrasyonuna karşı çözelti içindeki çözünmüş oksijen konsantrasyonu sürekli olarak ölçüldü. Zamanla çözelti içinde kalan çözünmüş oksijenin konsantrasyonundan reaksiyon takibi yapıldı ve bunlara bağlı olarak çeşitli hesaplamalar ve kıyaslamalar yapıldı. Bu hesaplamalara ait veriler ve grafikler bu bölümde verilecektir.

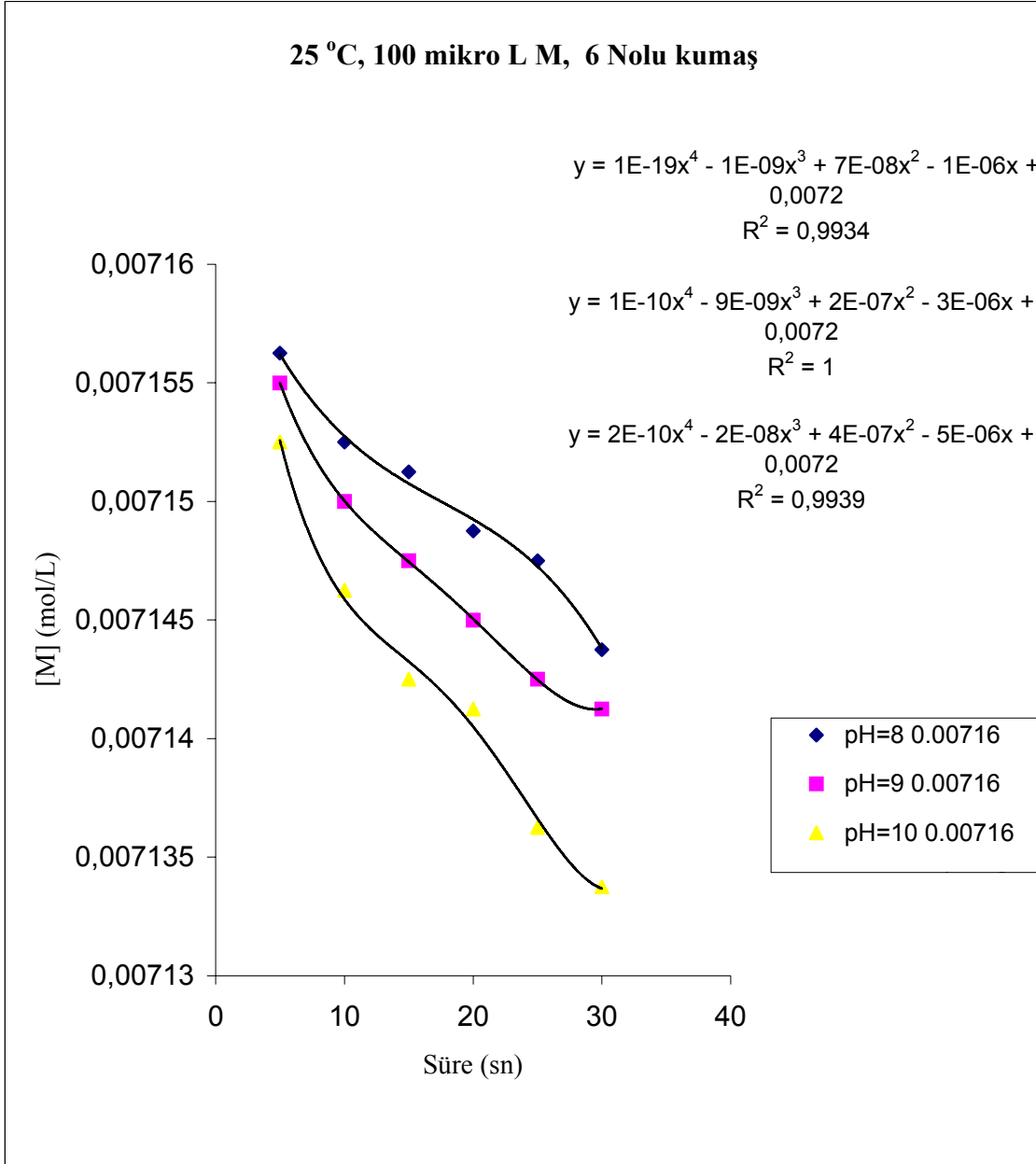
5.1. pH'a Bağlı Deney Sonuçları

Deneyleere ait veriler Bölüm 4'te verildiğinden burada sadece sonuçları verilecektir. pH 8, 9, 10 'da deneyler yapıldı. Seçilen beş farklı merkaptol konsantrasyonuna (50, 100, 150, 200 ve 250 µL Merkaptol) karşı 25 °C'de elde edilen veriler Tablo 4.4 'ten Tablo

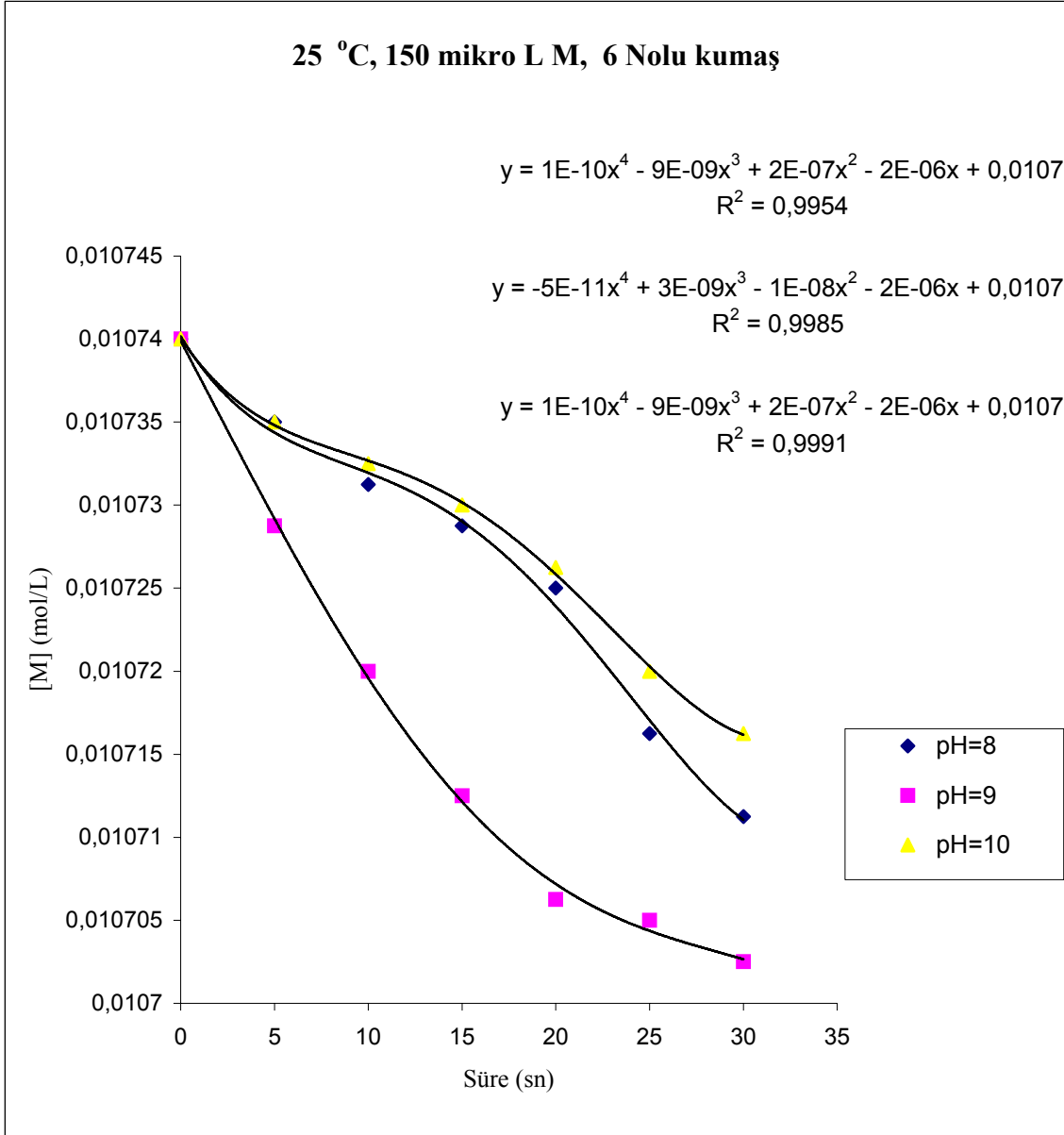
4.21 'e kadar olan tablolarda verilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve denklemler Şekil 5.1'den Şekil 5.30 'a kadar olan şekillerde verilmiştir.



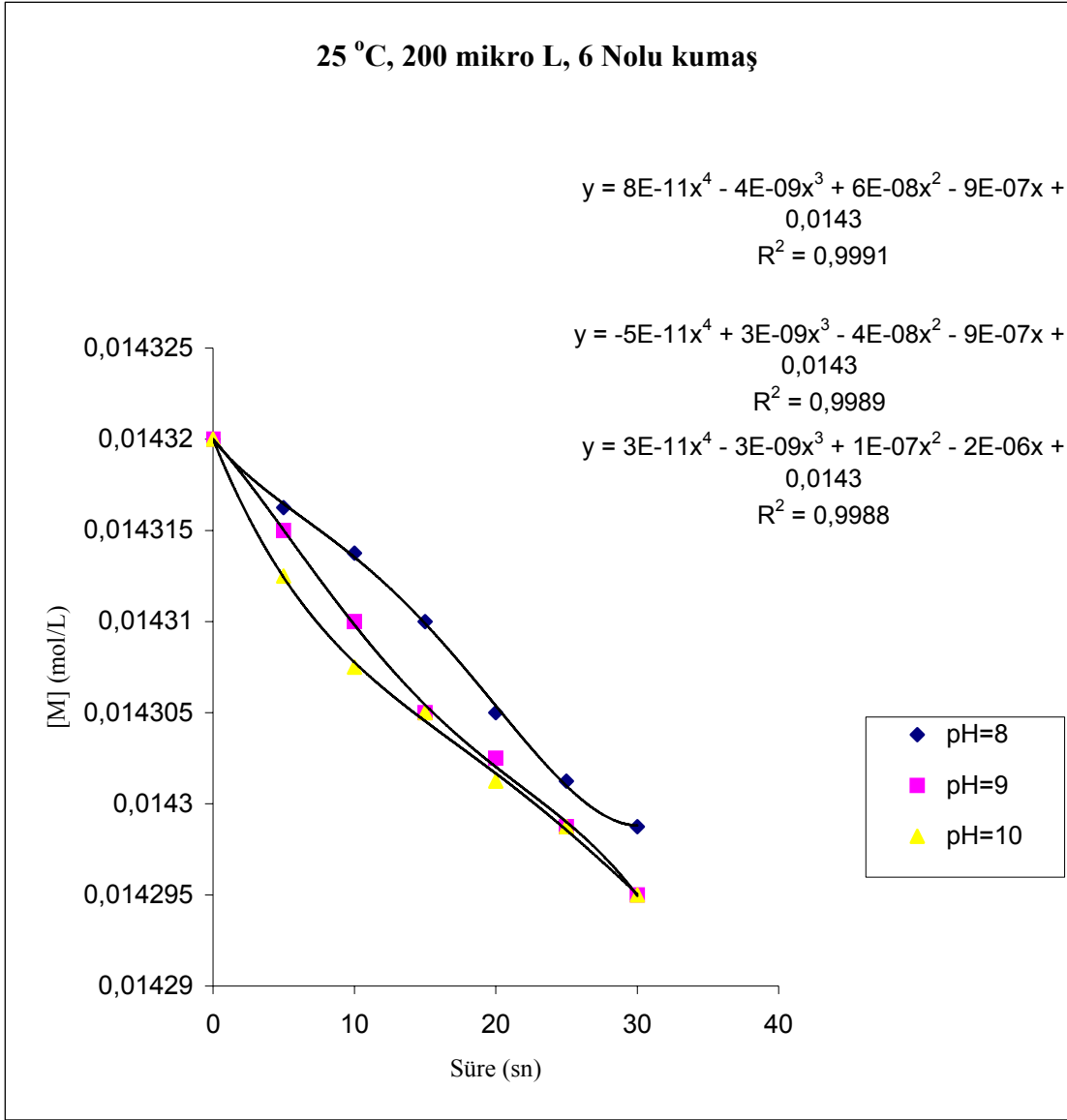
Şekil 5.1. 25 °C 'de, 6 Nolu kumaş 50 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



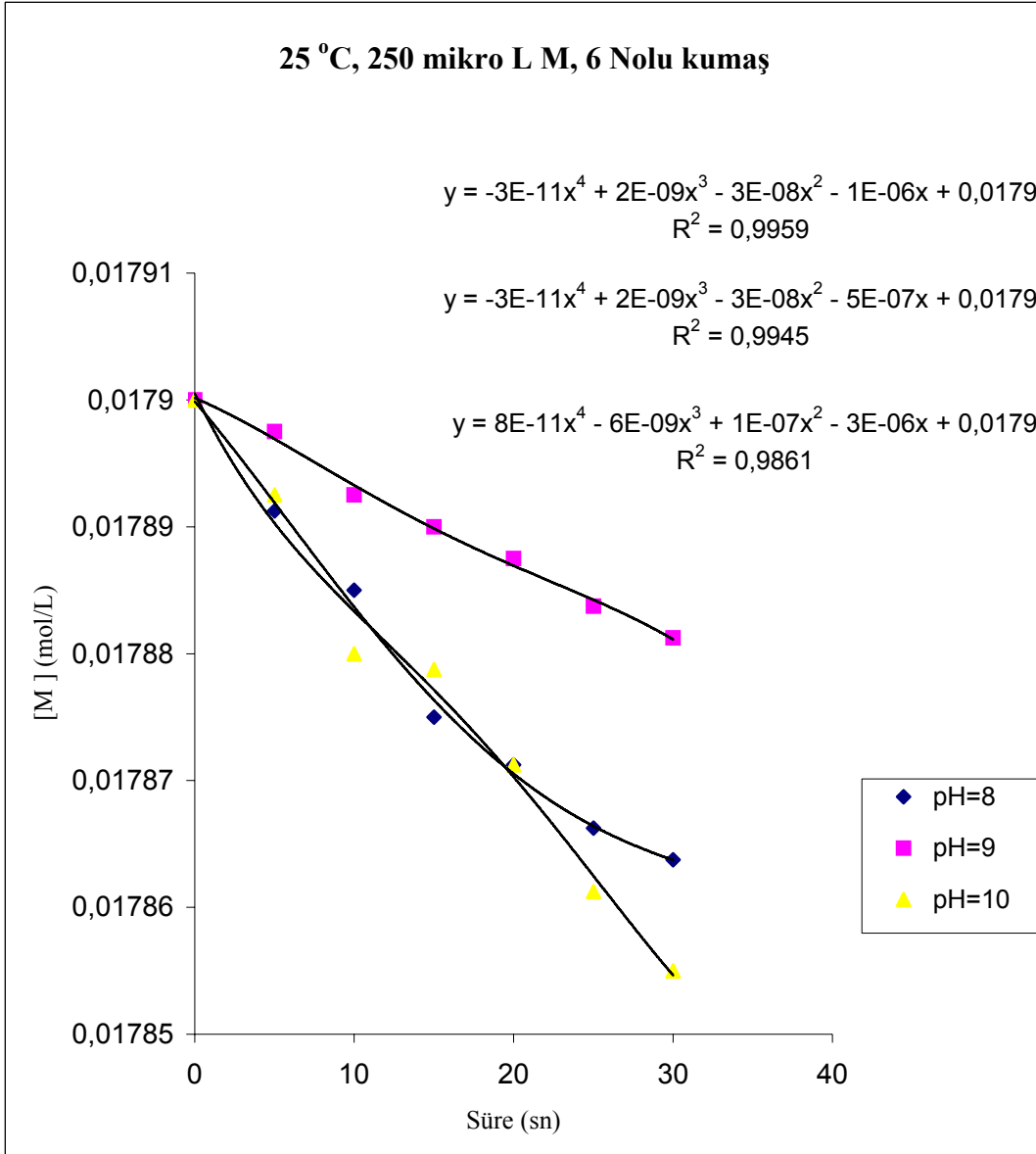
Şekil 5.2. 25 °C 'de, 6 Nolu kumaş 100 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



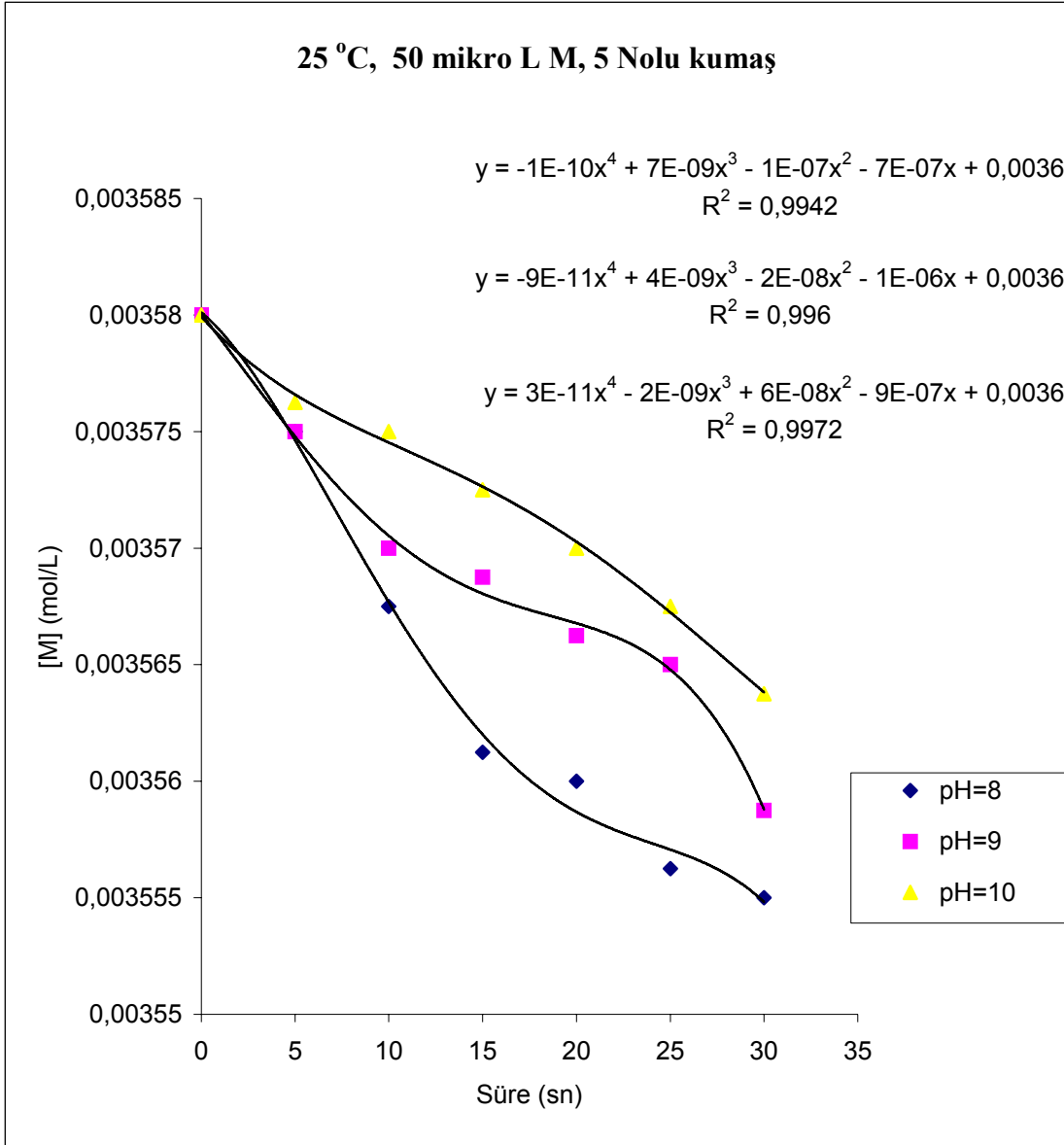
Şekil 5.3. 25 °C 'de, 6 Nolu kumaş 150 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9, 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



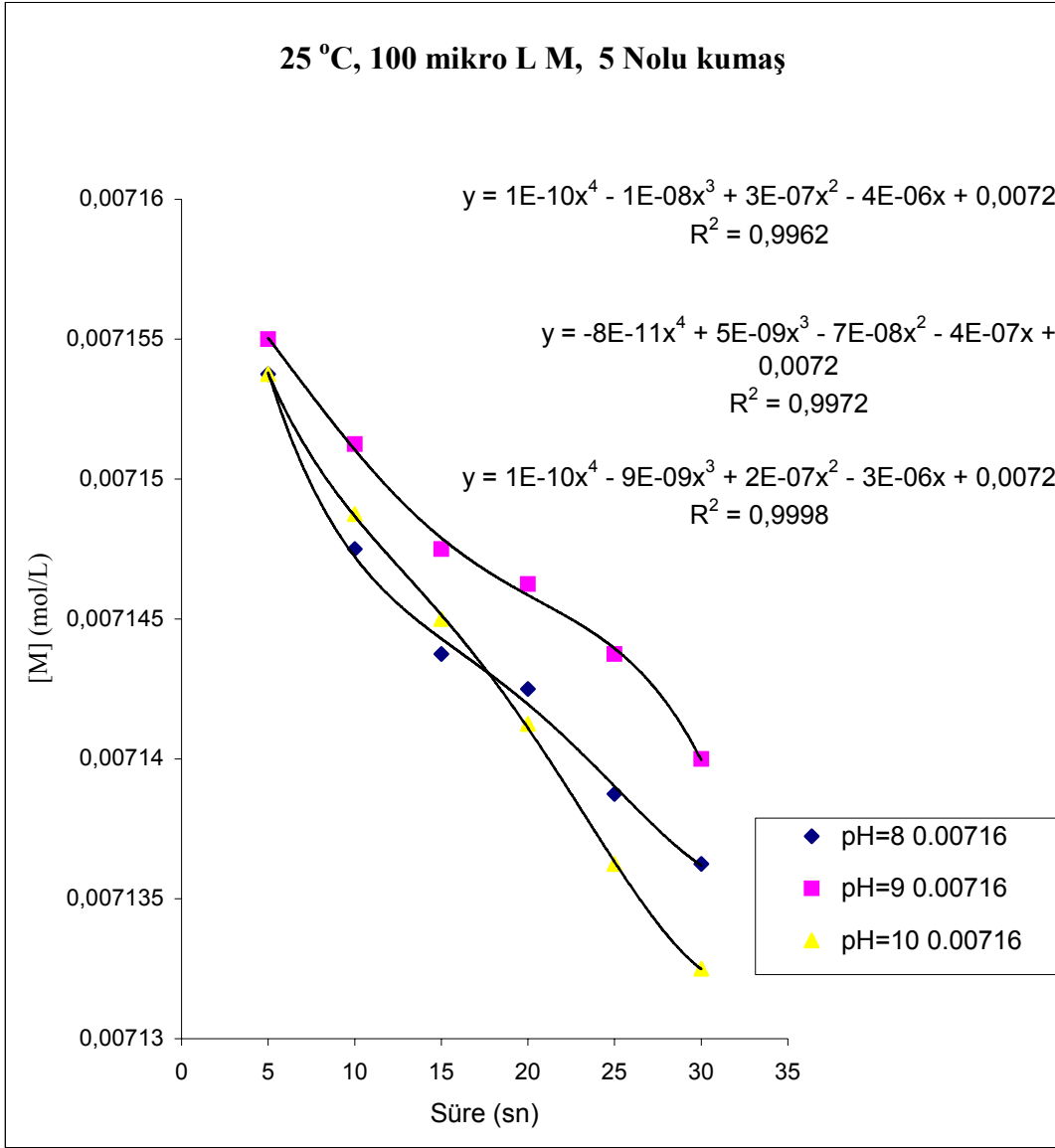
Şekil 5.4. 25 °C 'de, 6 Nolu kumaş 200 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



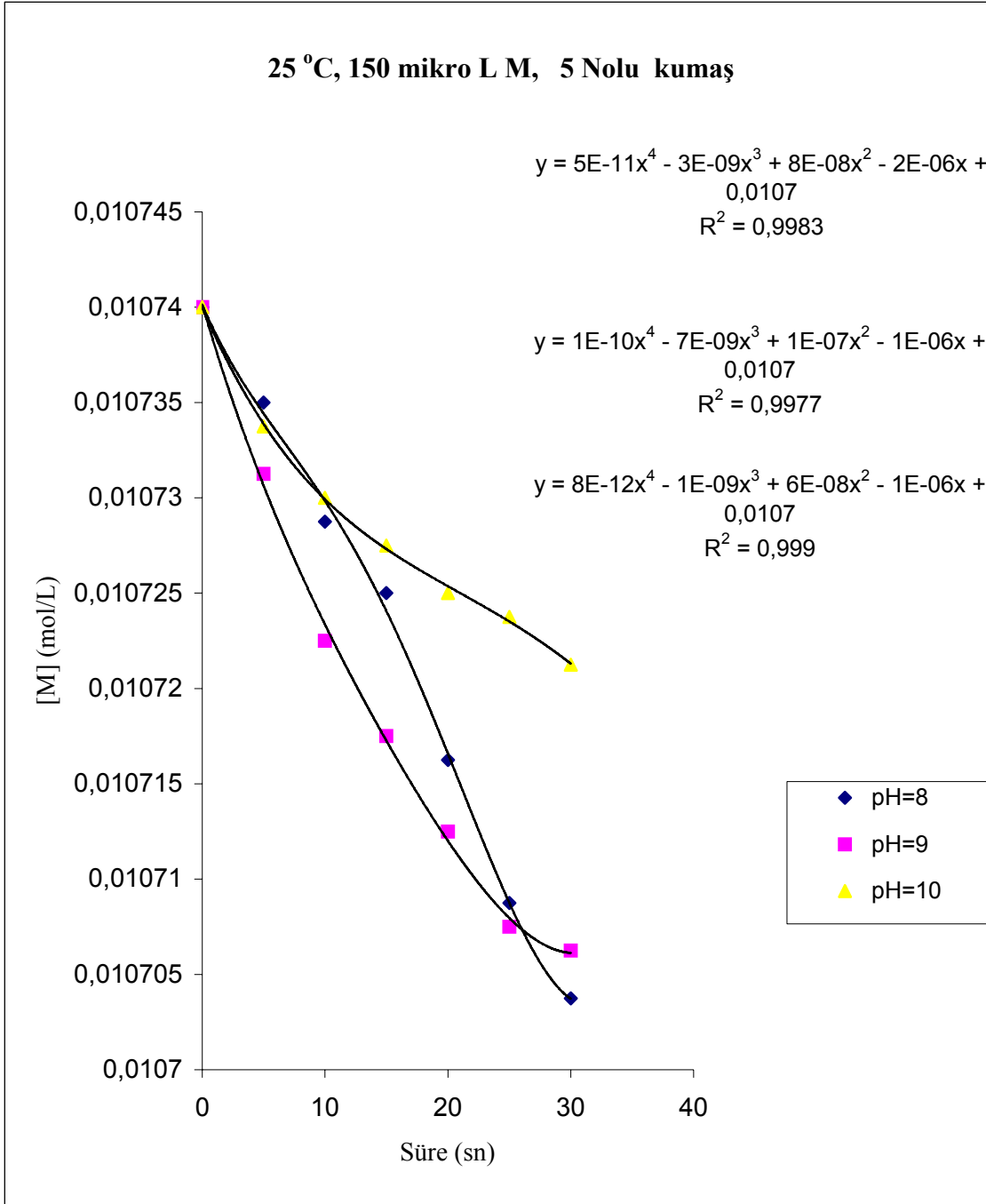
Şekil 5.5. 25 °C 'de, 6 Nolu kumaş 250 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



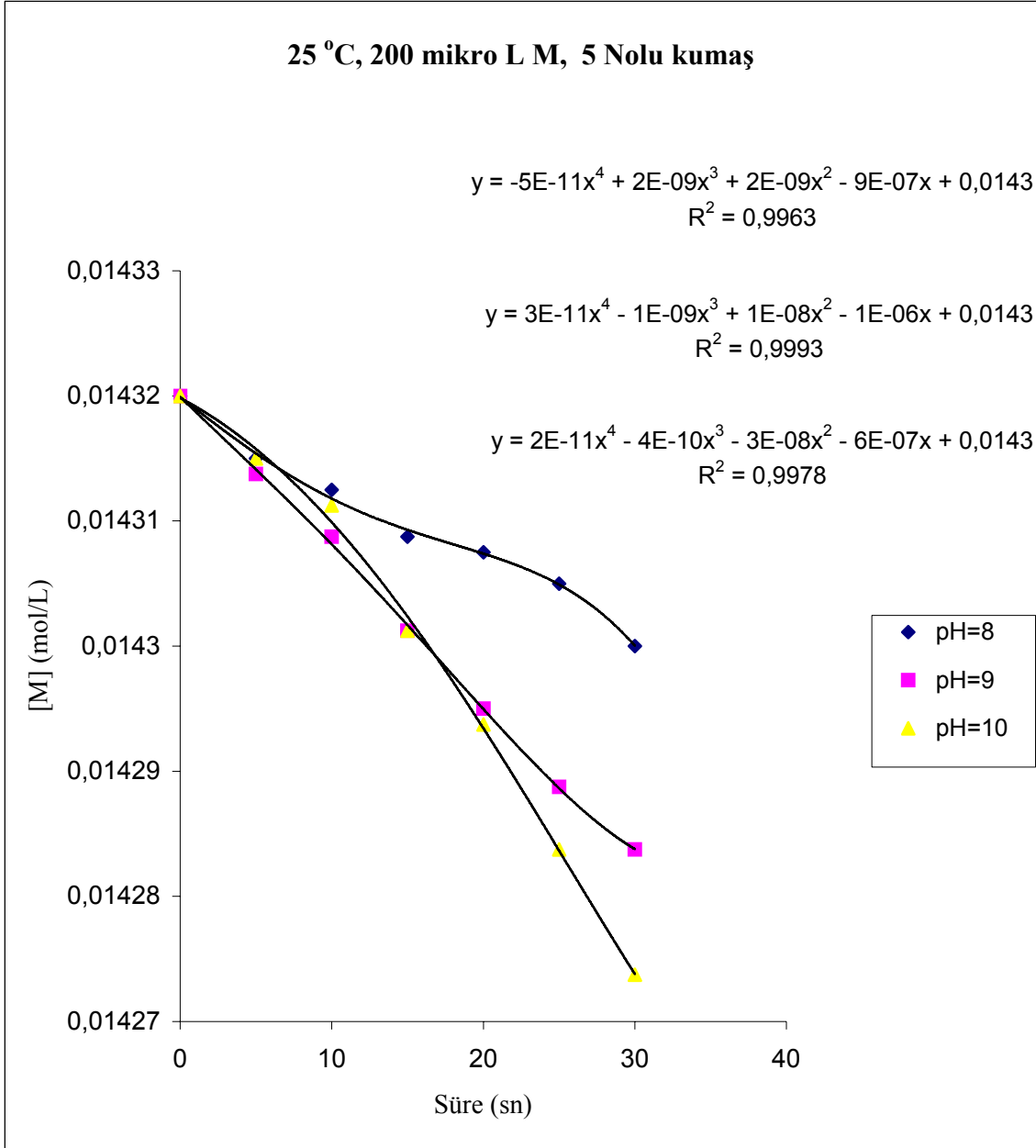
Şekil 5.6 25 °C 'de, 5 Nolu kumaş 50 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



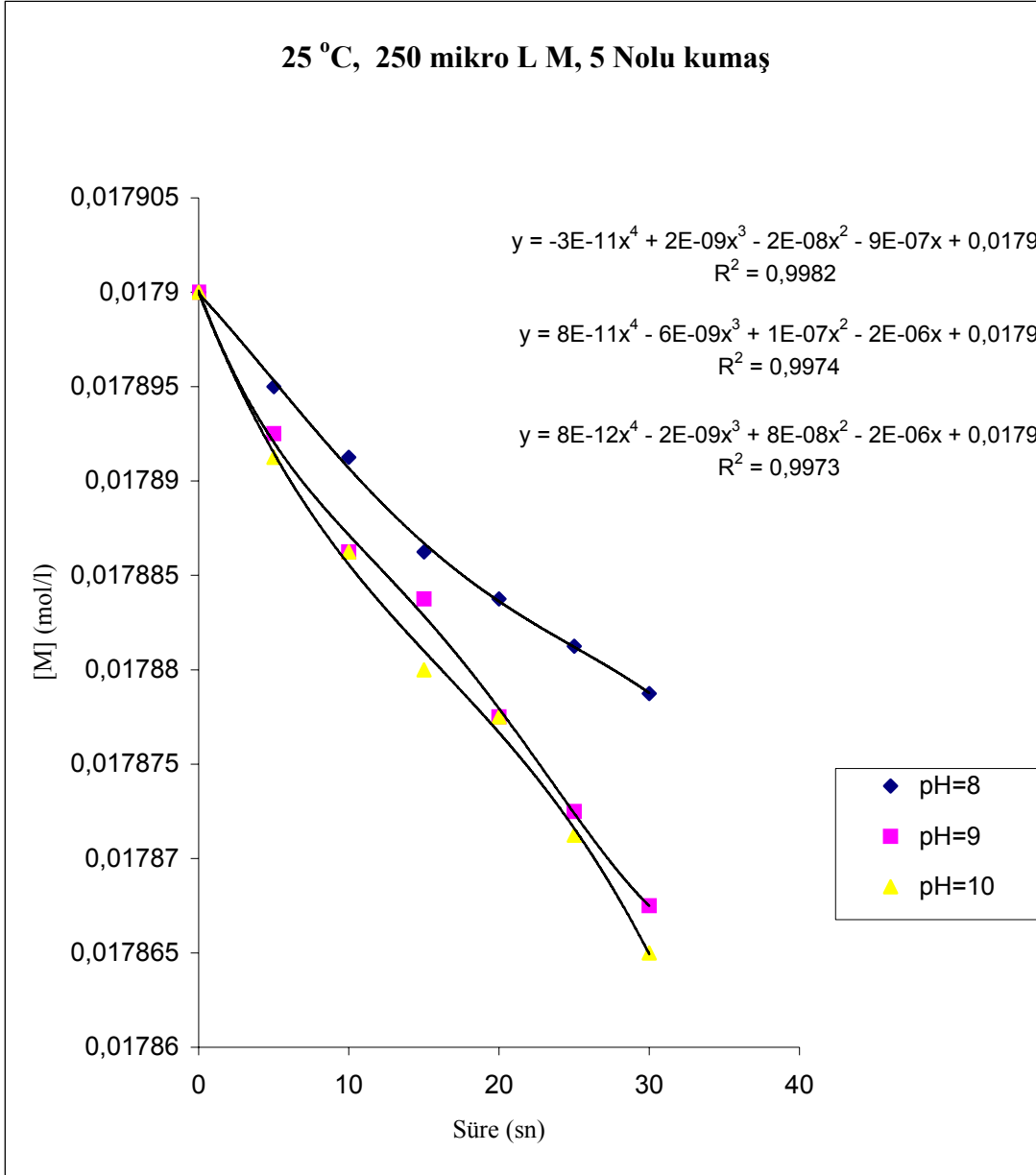
Şekil 5.7. 25 °C 'de, 5 Nolu kumaş 100 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



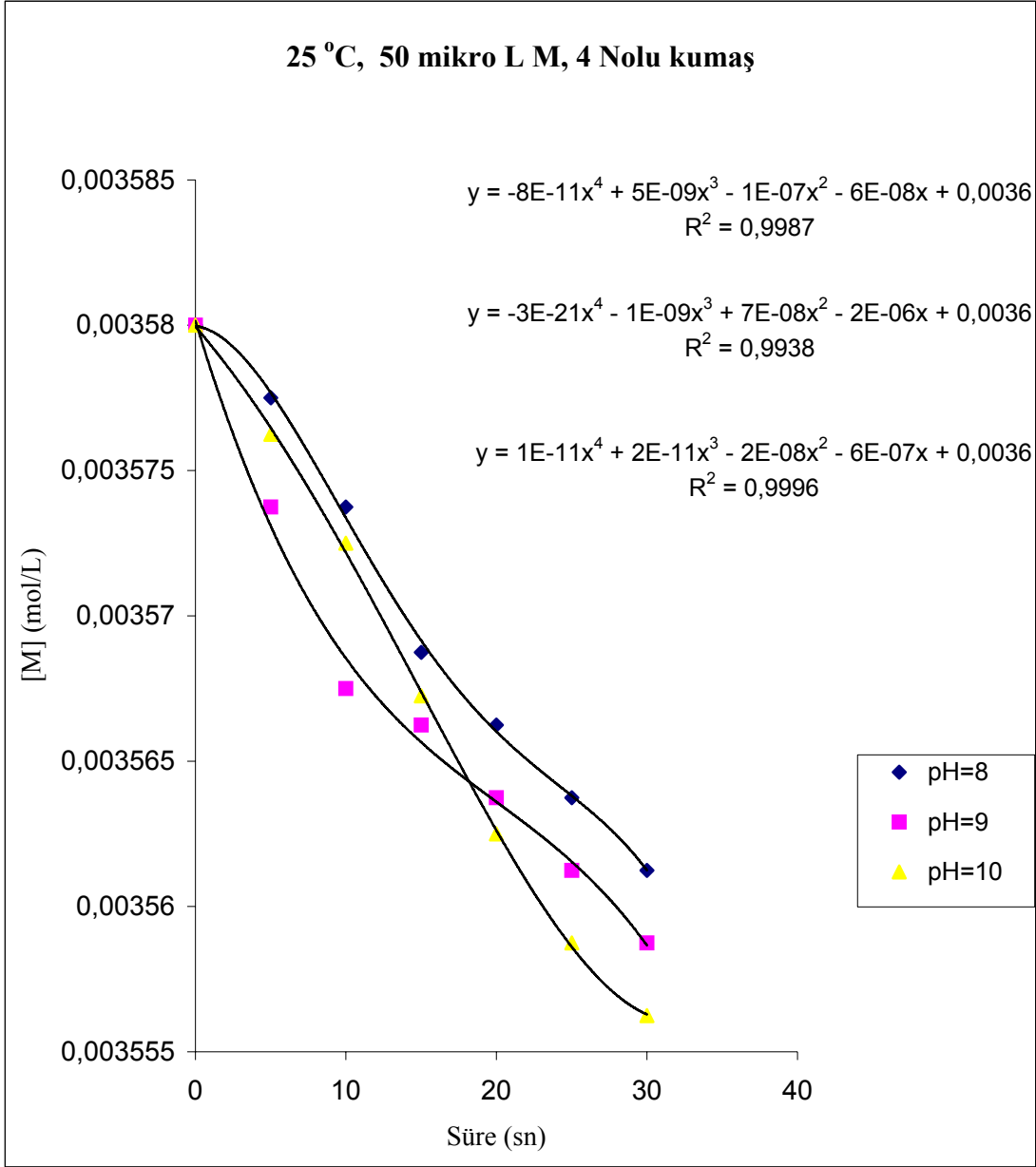
Şekil 5.8. 25 °C 'de, 5 Nolu kumaş 150 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



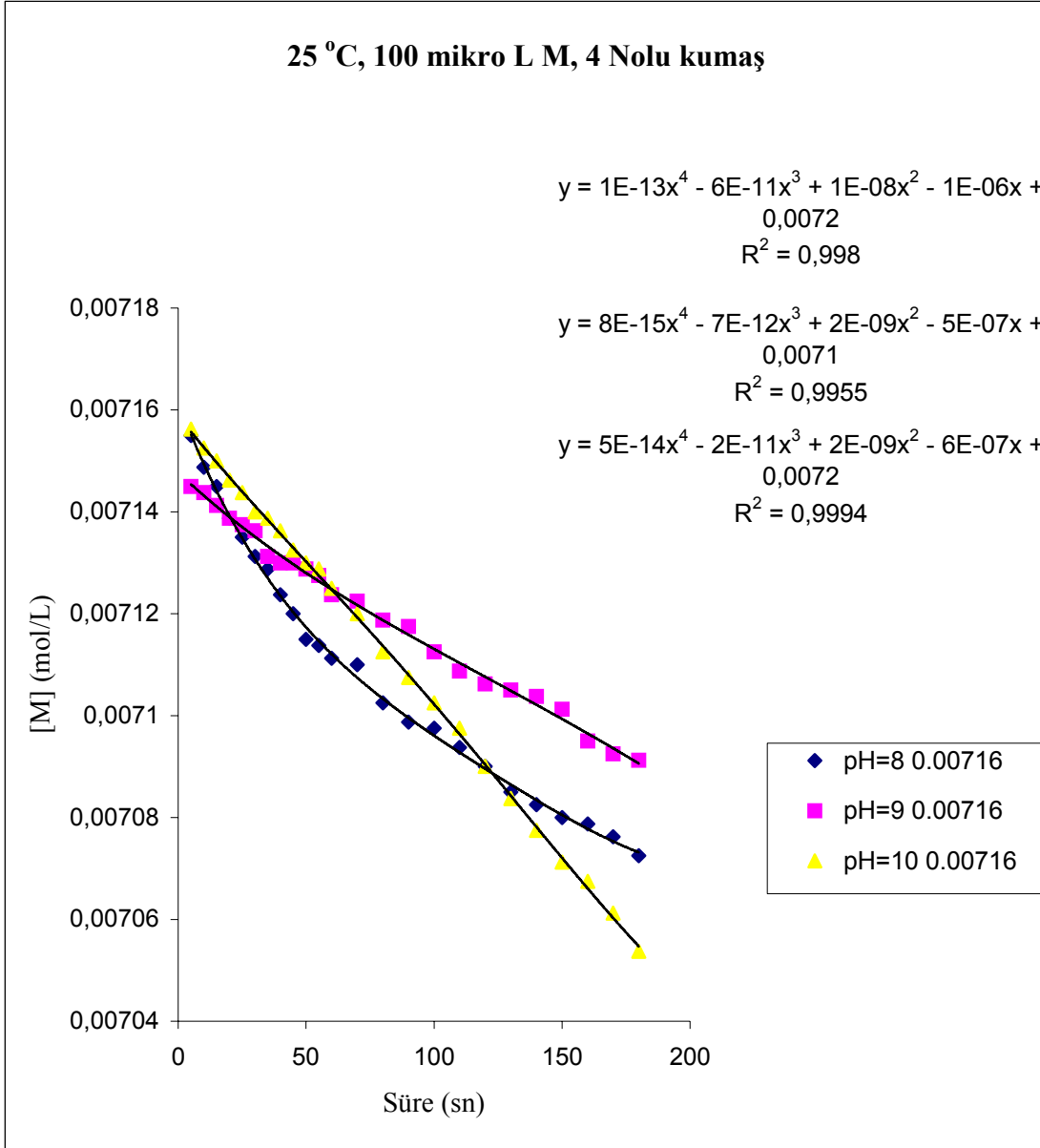
Şekil 5.9. 25 °C 'de, 5 Nolu kumaş 200 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



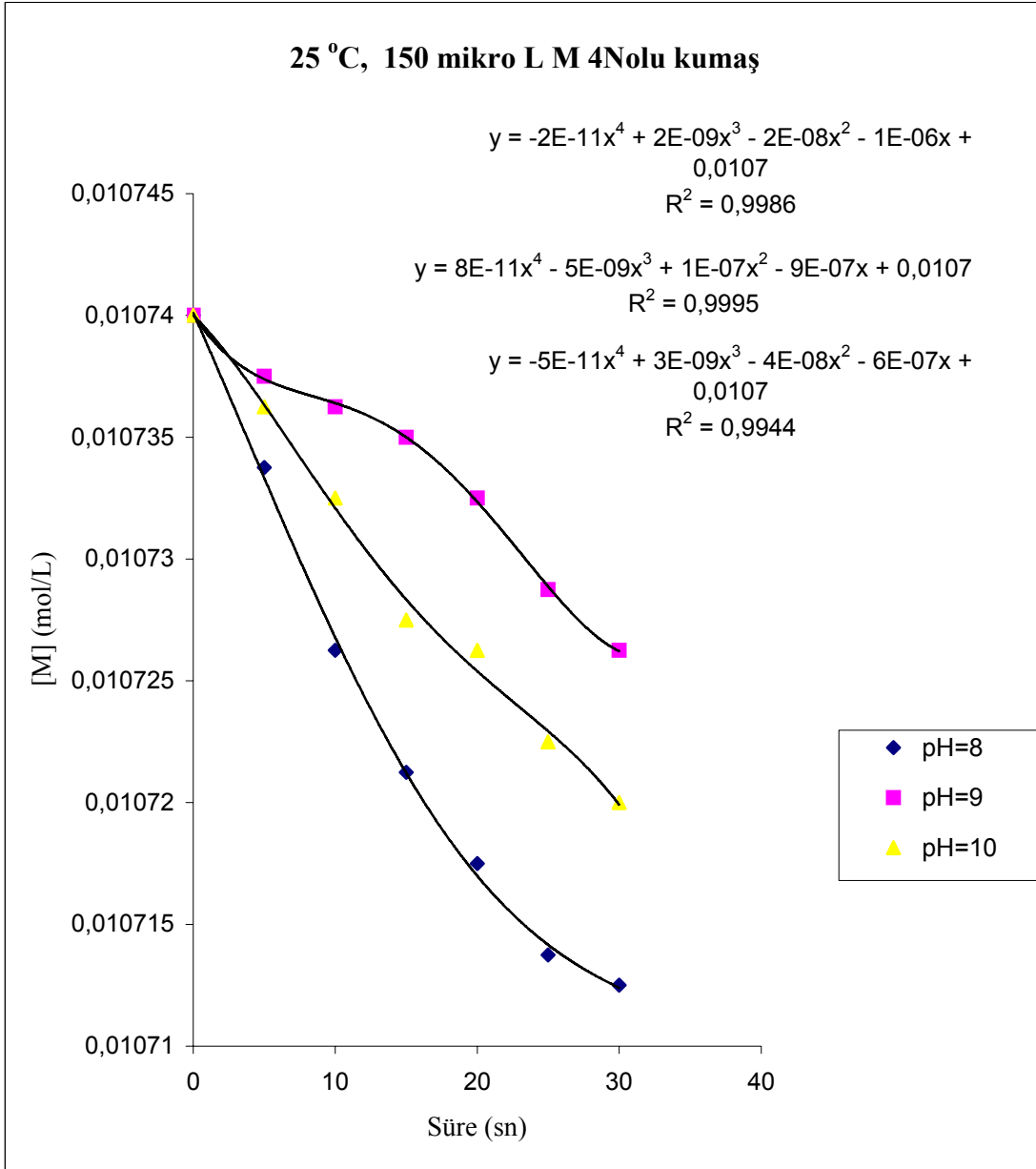
Şekil 5.10. 25 °C 'de, 5 Nolu kumaş 250 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



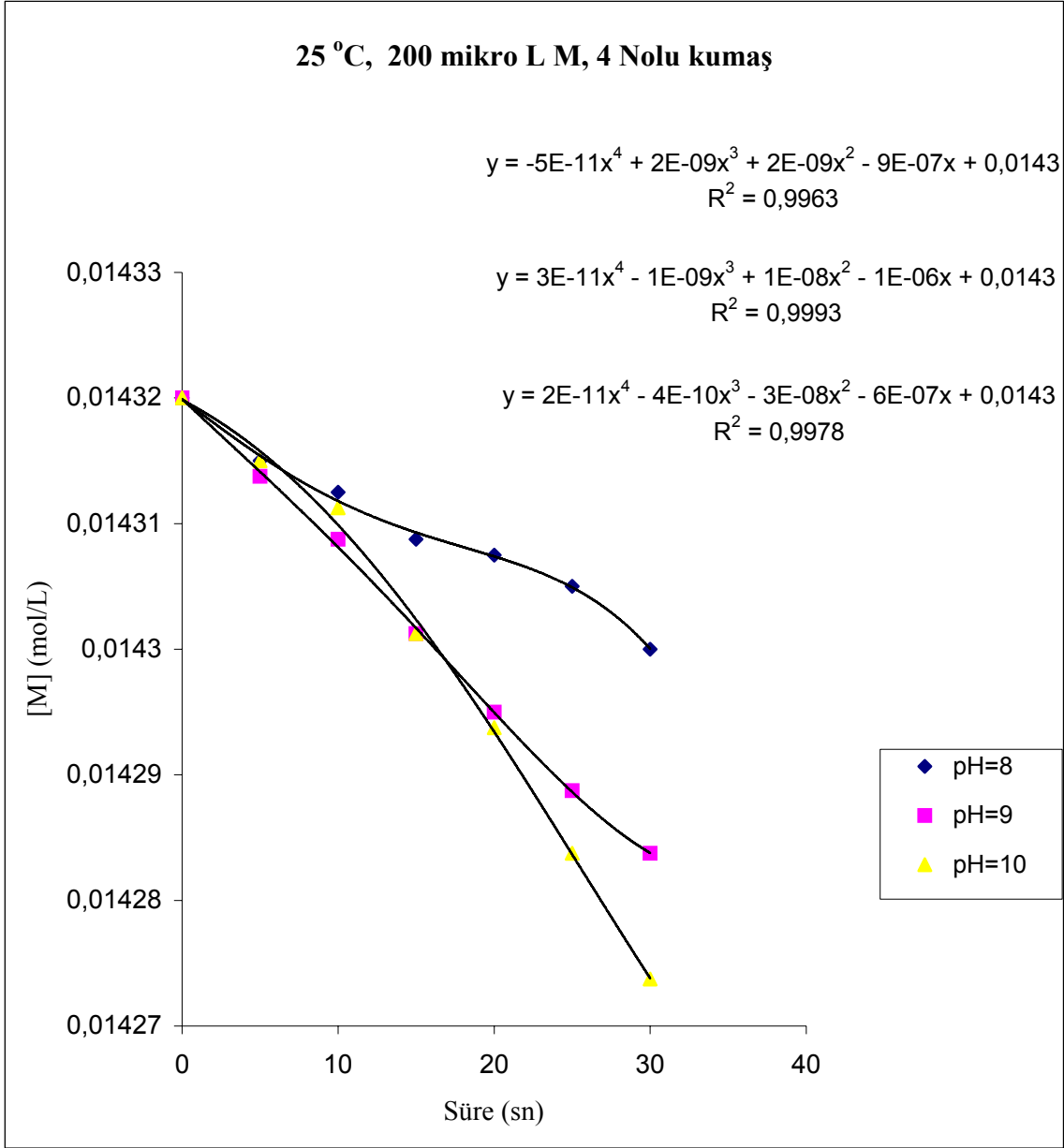
Şekil 5.11. 25 °C 'de, 4 Nolu kumaş 50 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



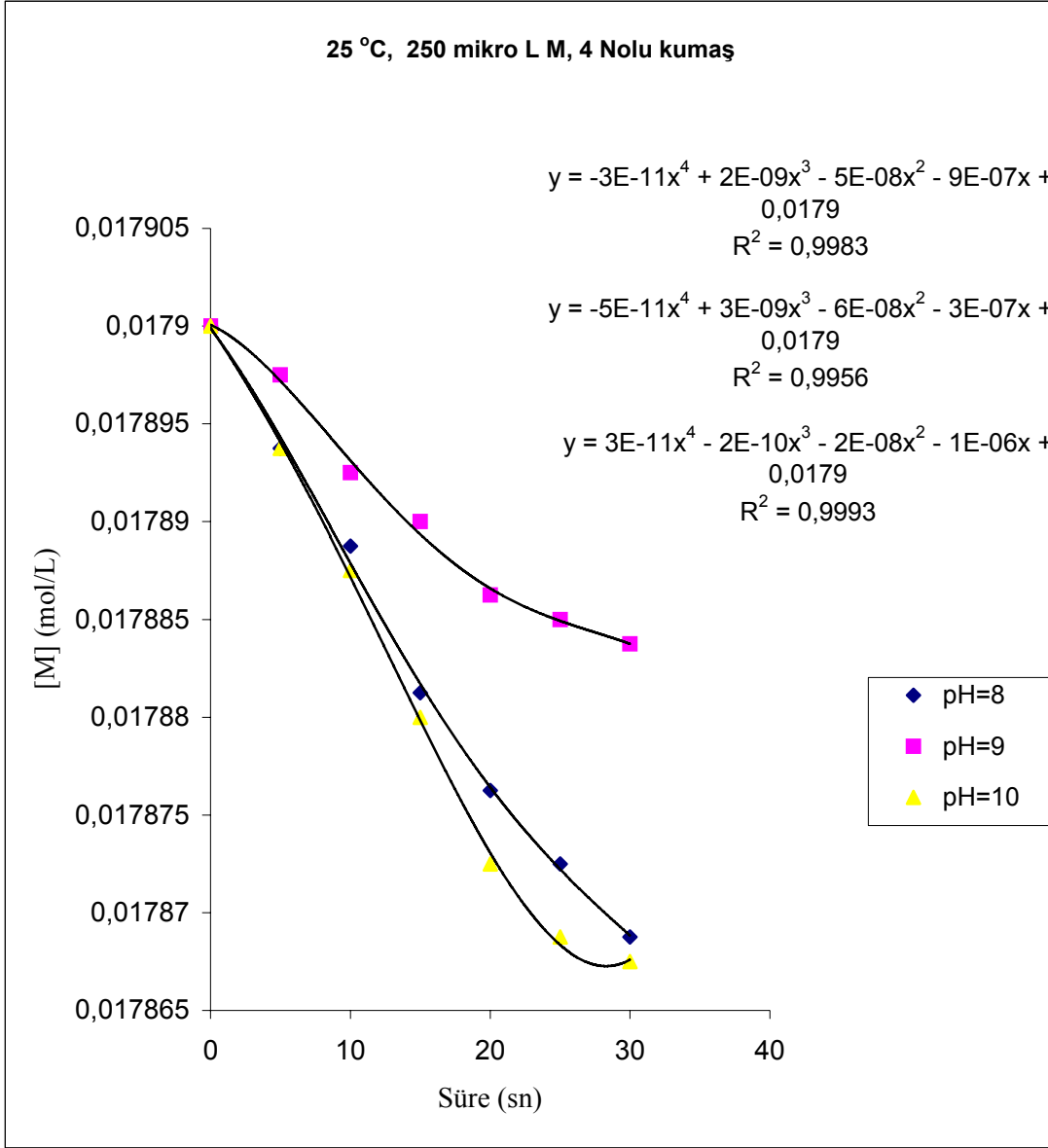
Şekil 5.12. 25 °C 'de, 4 Nolu kumaş 100 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



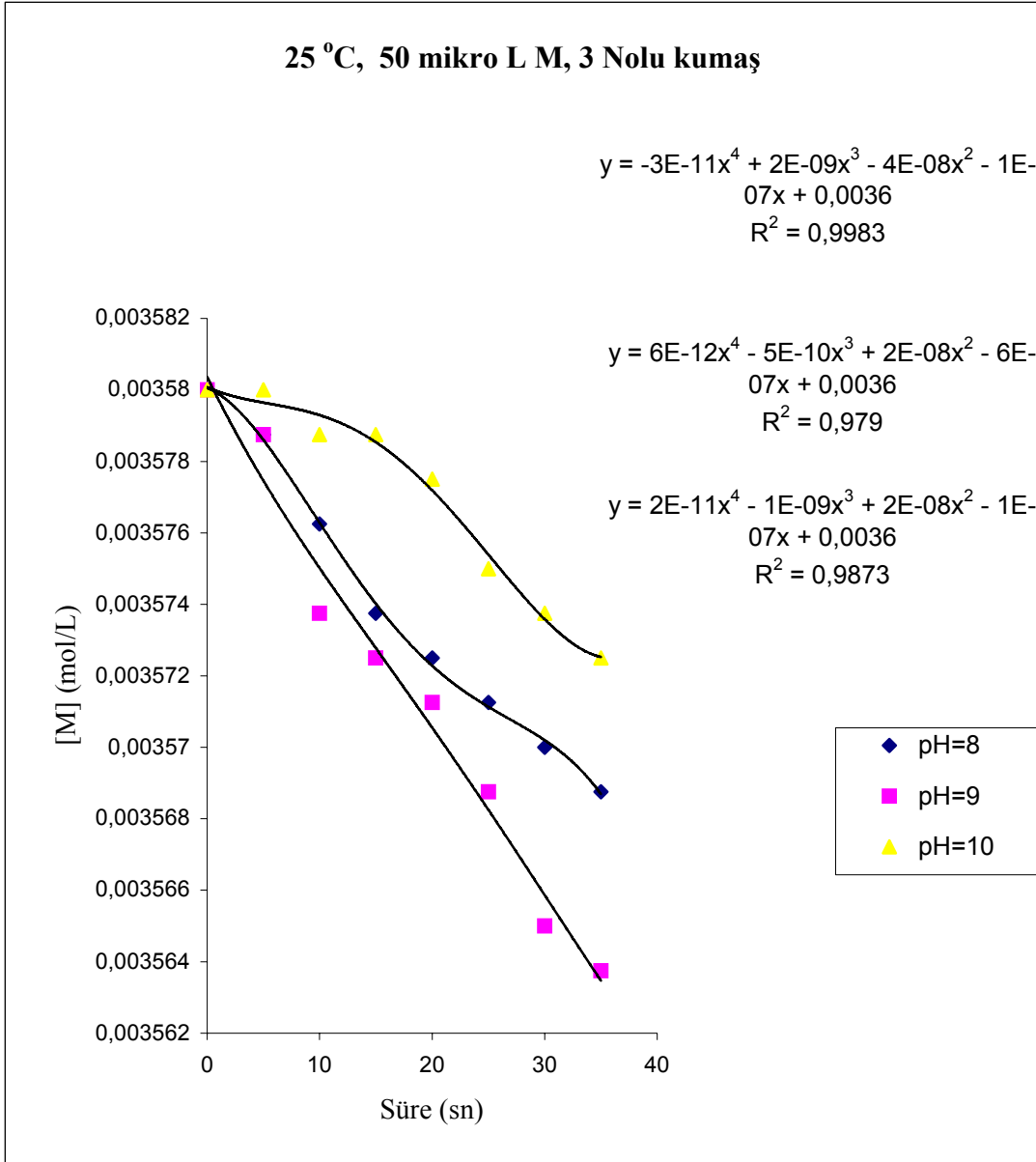
Şekil 5.13.25 °C 'de, 4 Nolu kumaş 150 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere matematiksel denklemler



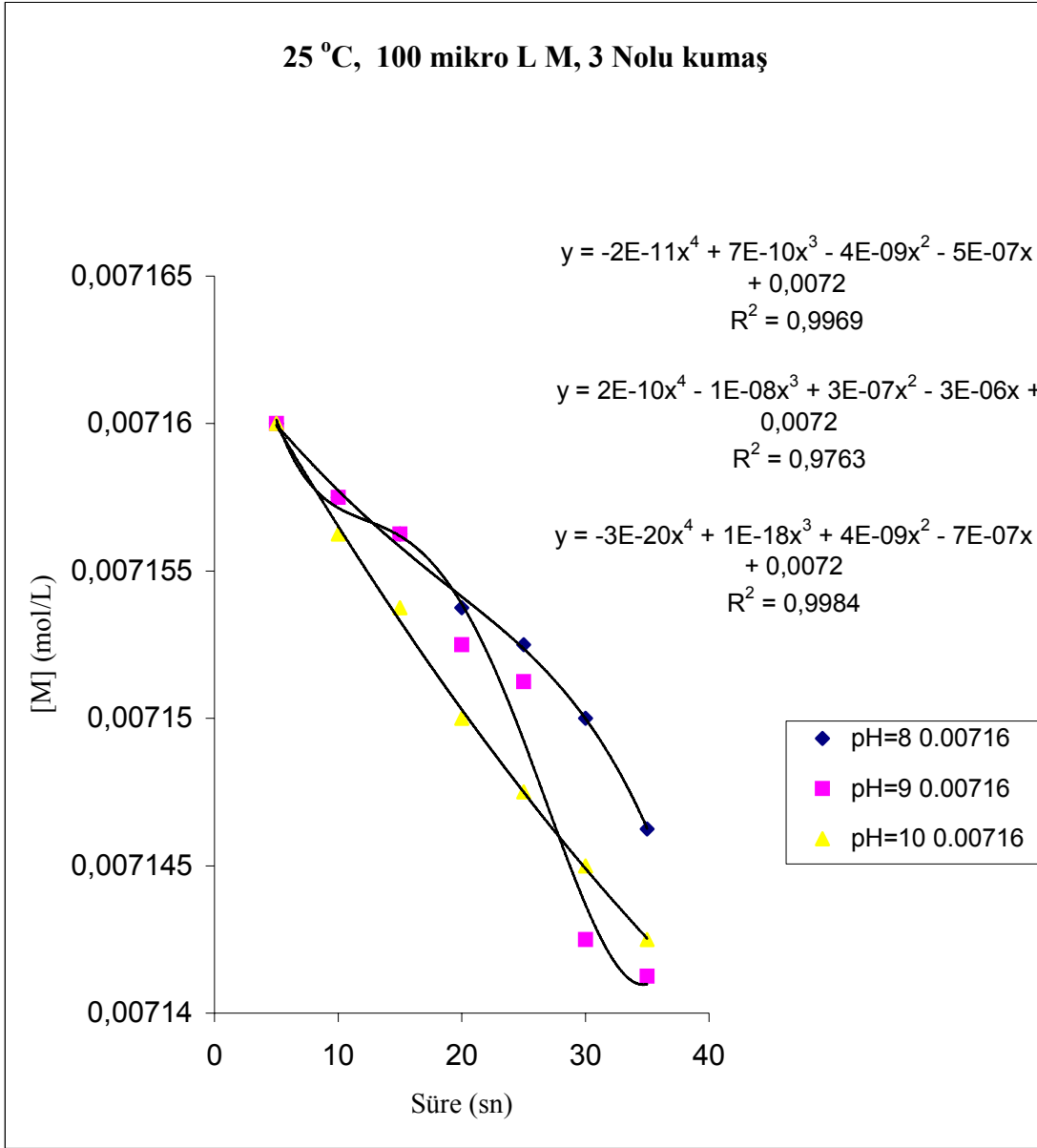
Şekil 5.14. 25 °C 'de, 4 Nolu kumaş 200 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



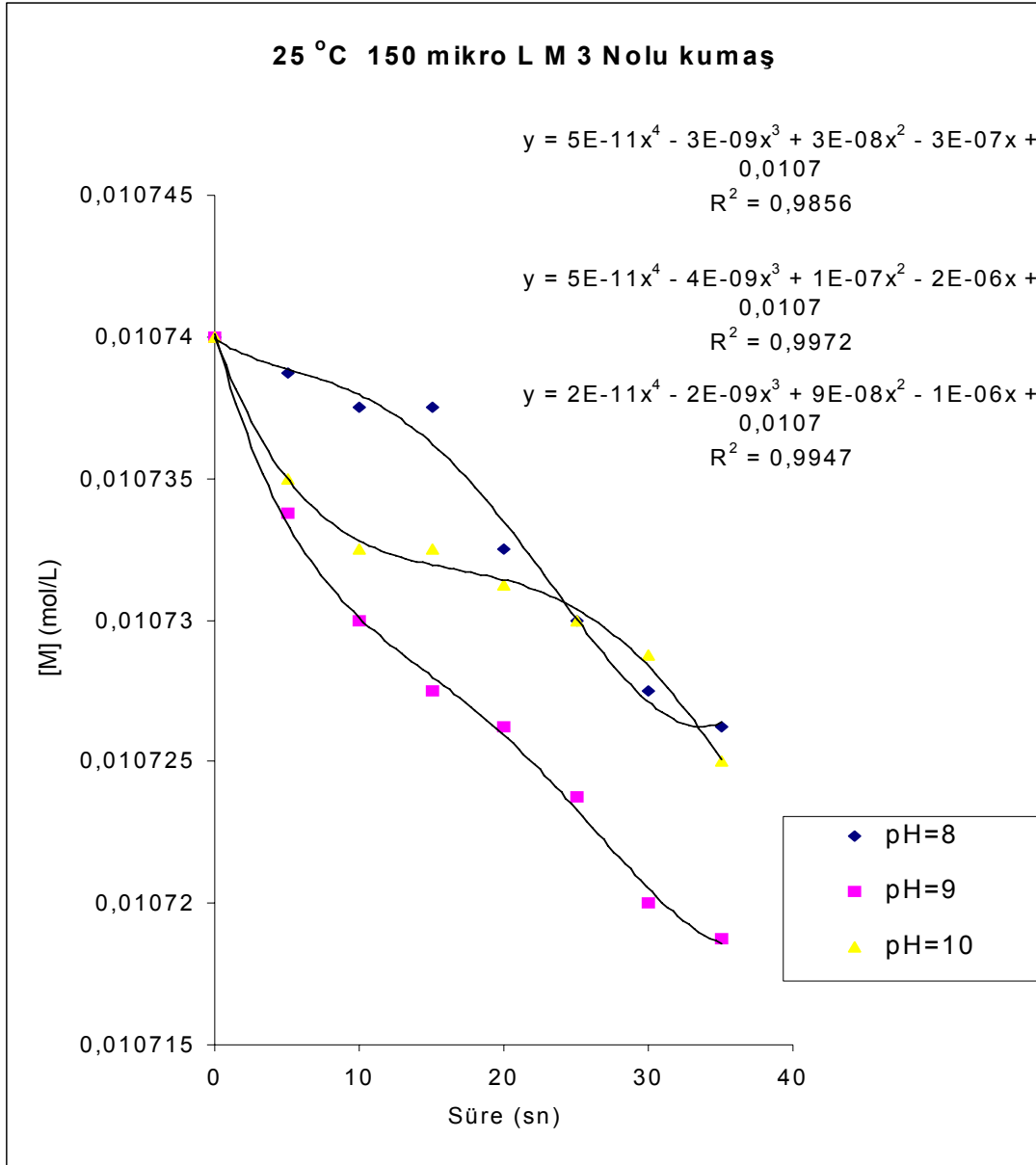
Şekil 5.15. 25 °C 'de, 4 Nolu kumaş 250 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



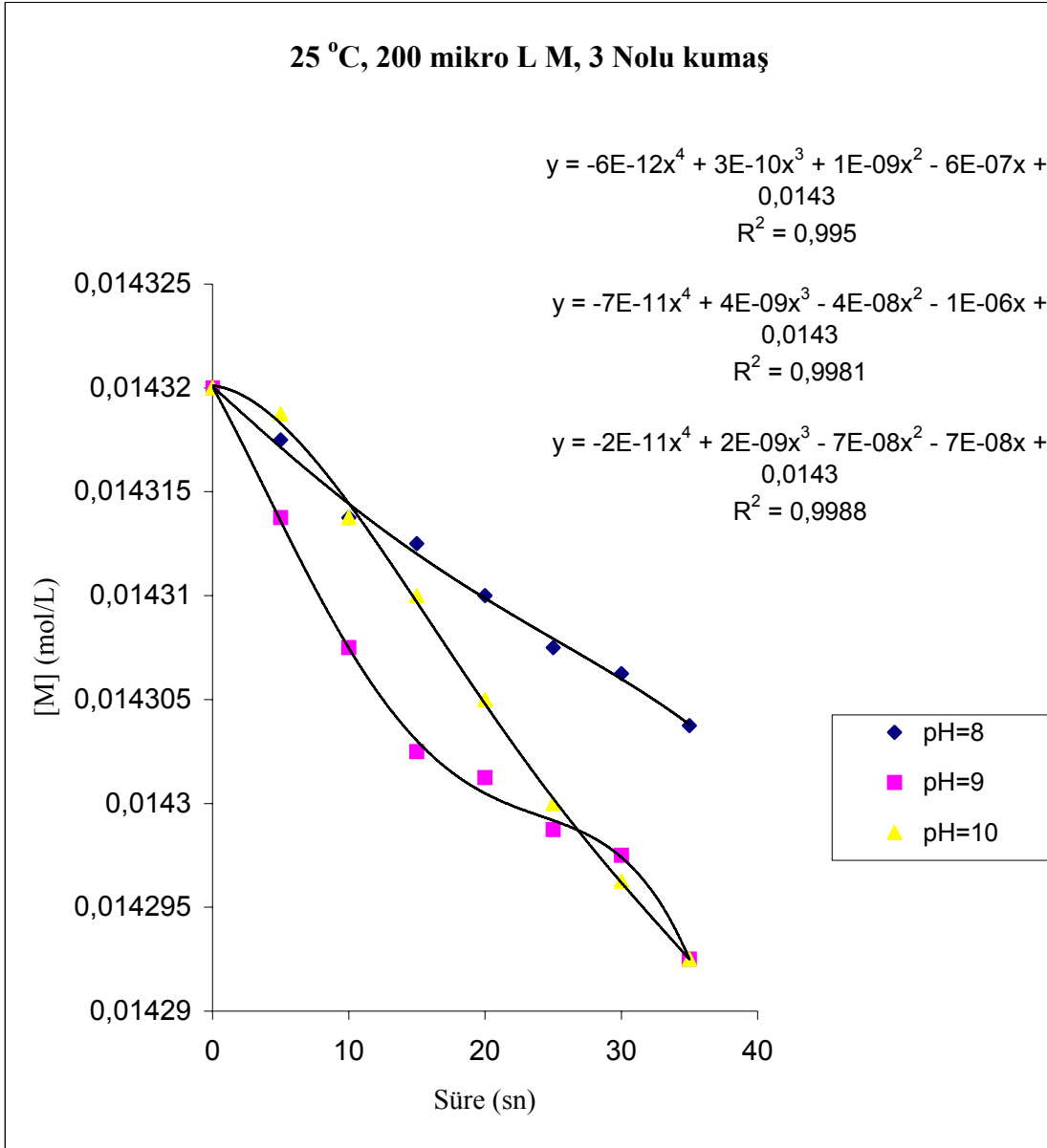
Şekil 5.16. 25 °C 'de, 3 Nolu kumaş 50 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



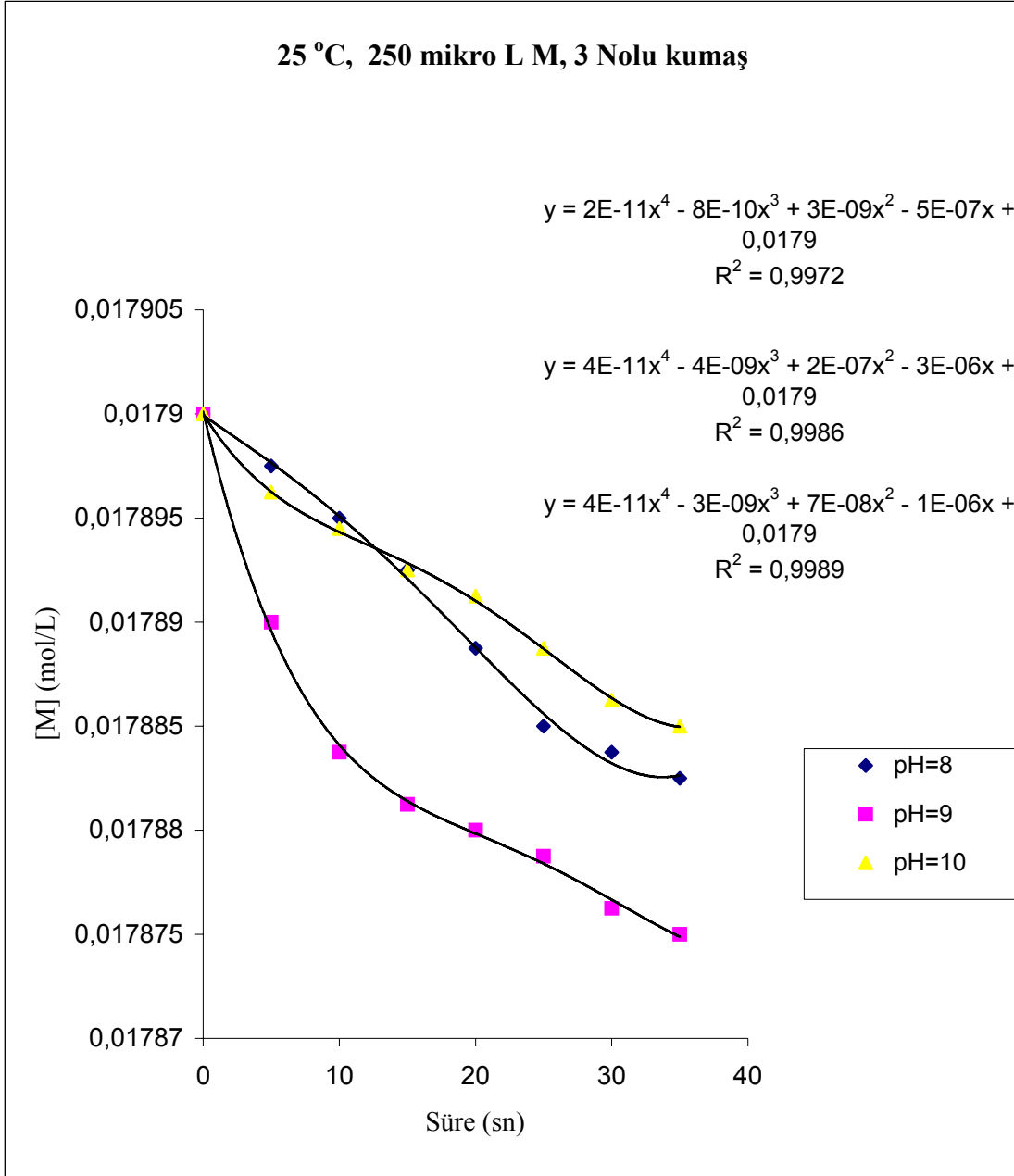
Şekil 5.17. 25 °C 'de, 3 Nolu kumaş 100 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



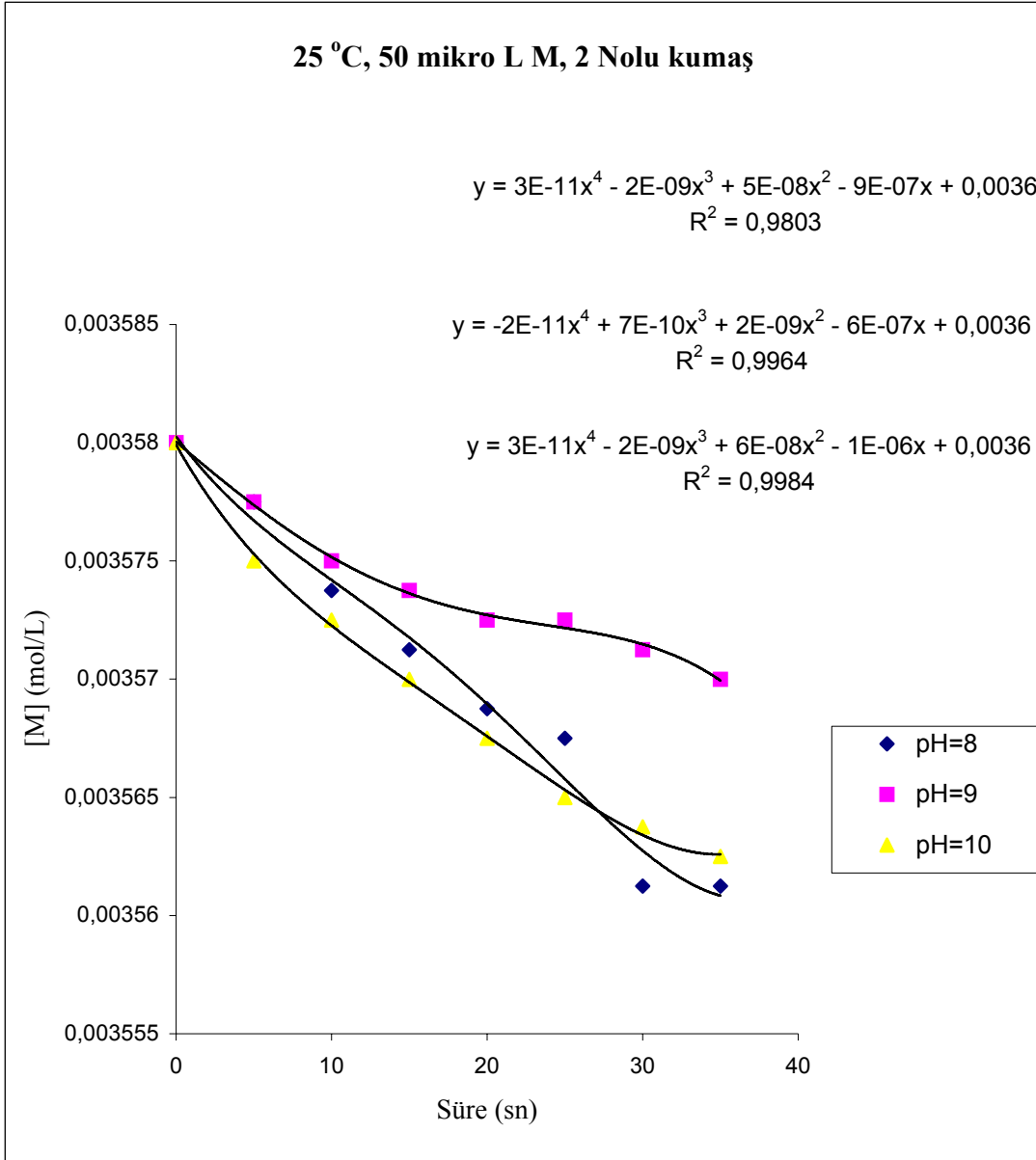
Şekil 5.18. 25 °C 'de, 3 Nolu kumaş 150 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



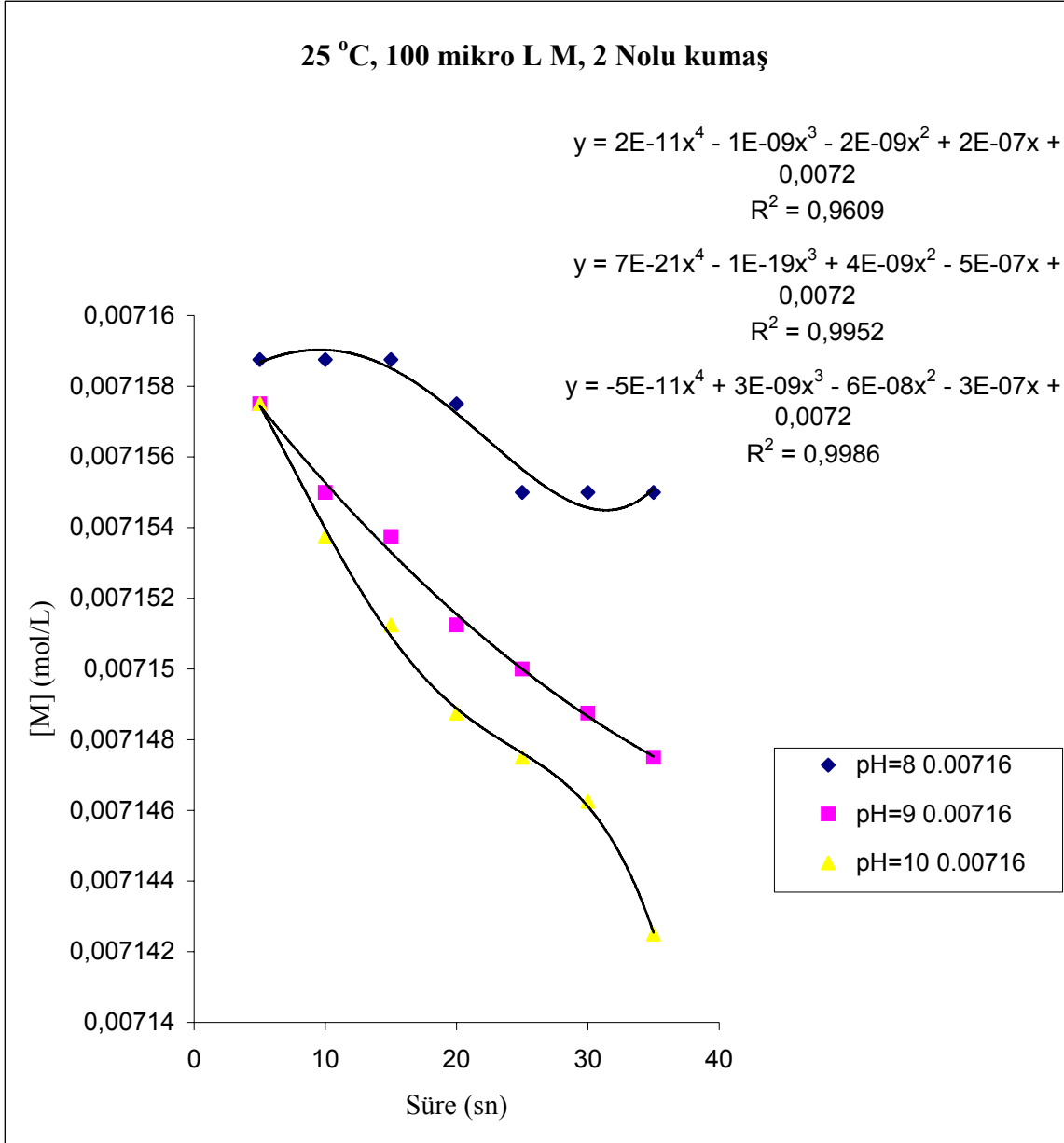
Şekil 5.19. 25 °C 'de, 3 Nolu kumaş 200 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



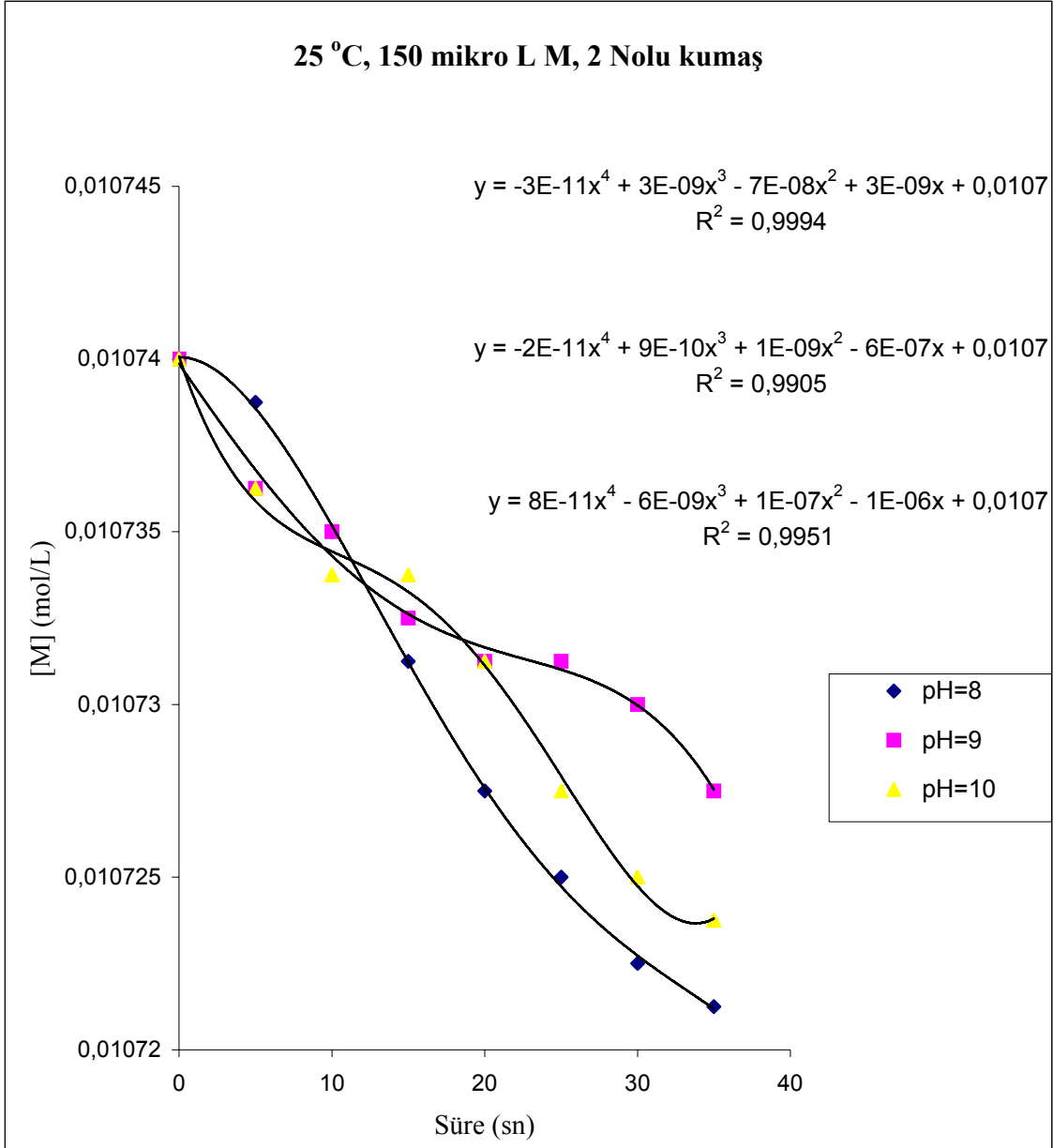
Şekil 5.20. 25 °C 'de, 3 Nolu kumaş 250 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



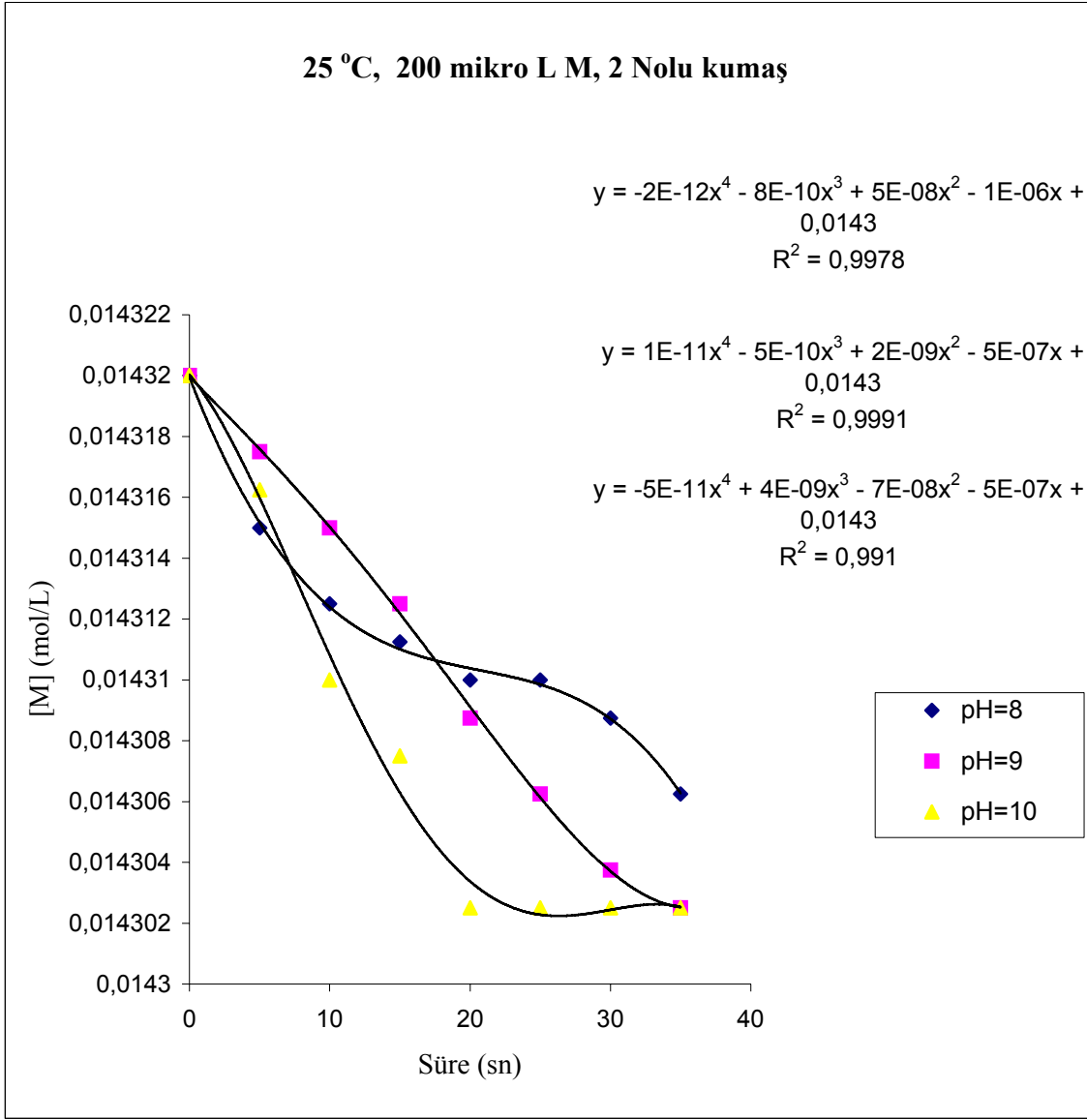
Şekil 5.21. 25 °C 'de, 2 Nolu kumaş 200 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



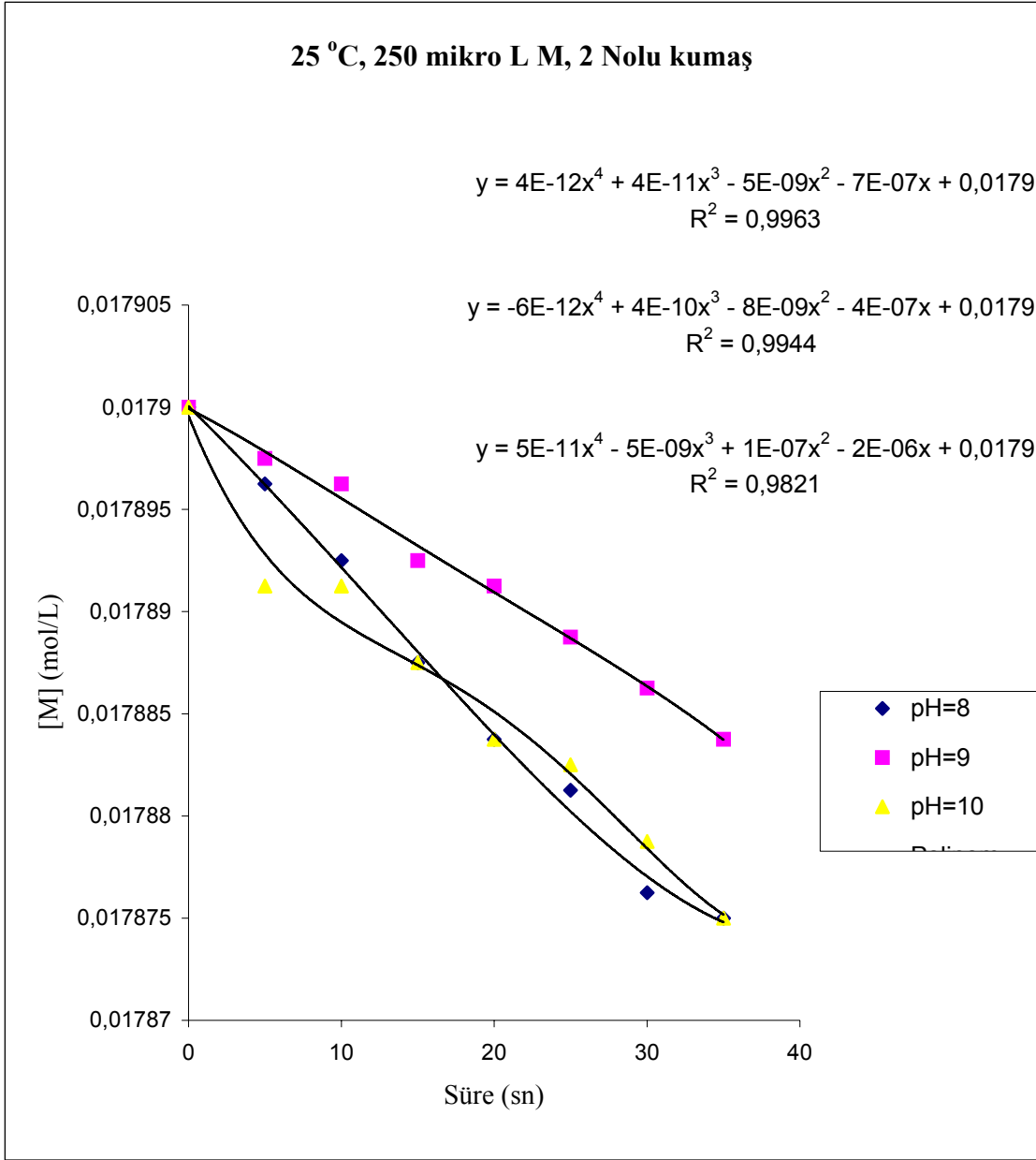
Şekil 5.22. 25 °C 'de, 2 Nolu kumaş 100 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



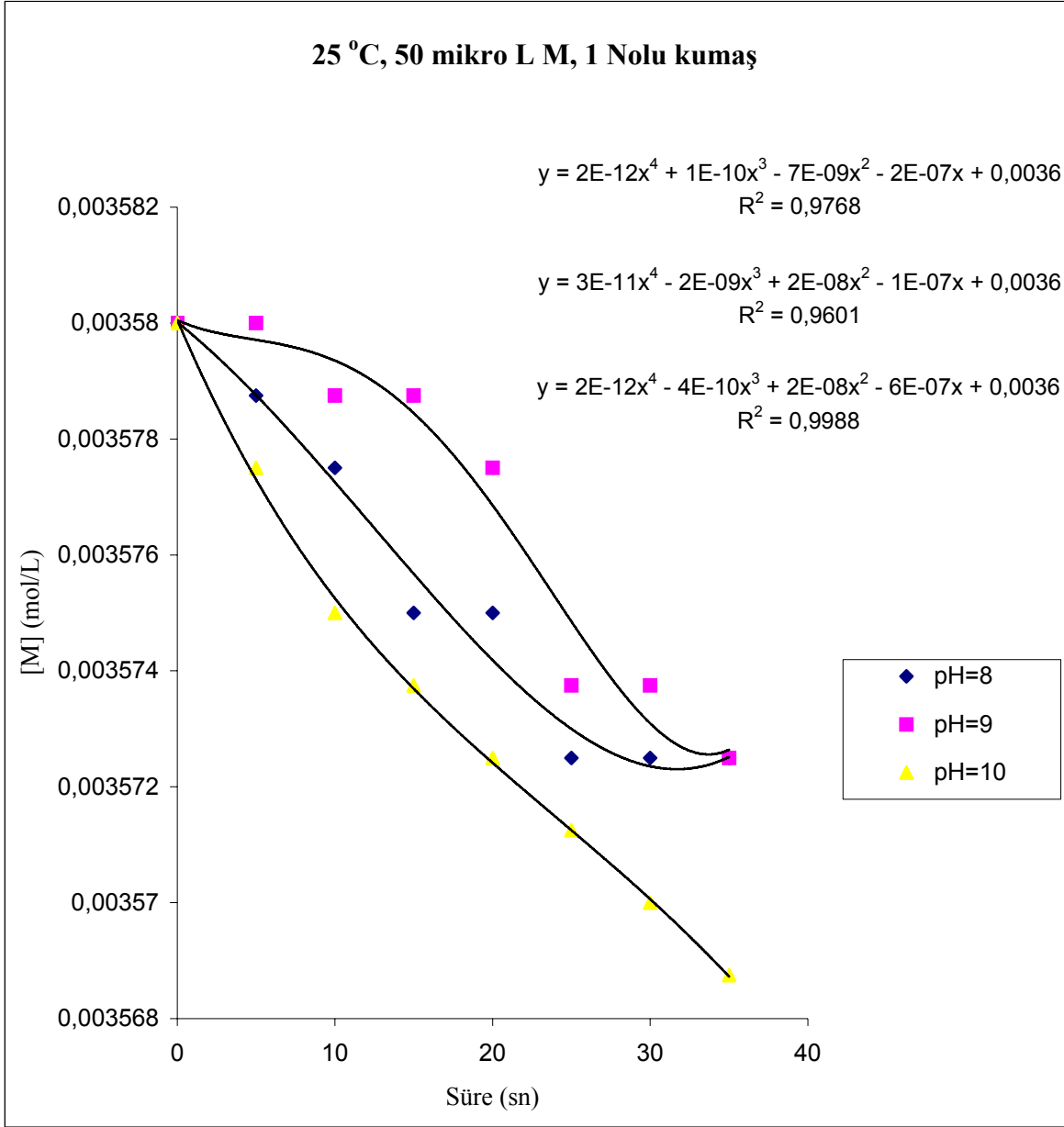
Şekil 5.23. 25 °C 'de, 2 Nolu kumaş 150 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



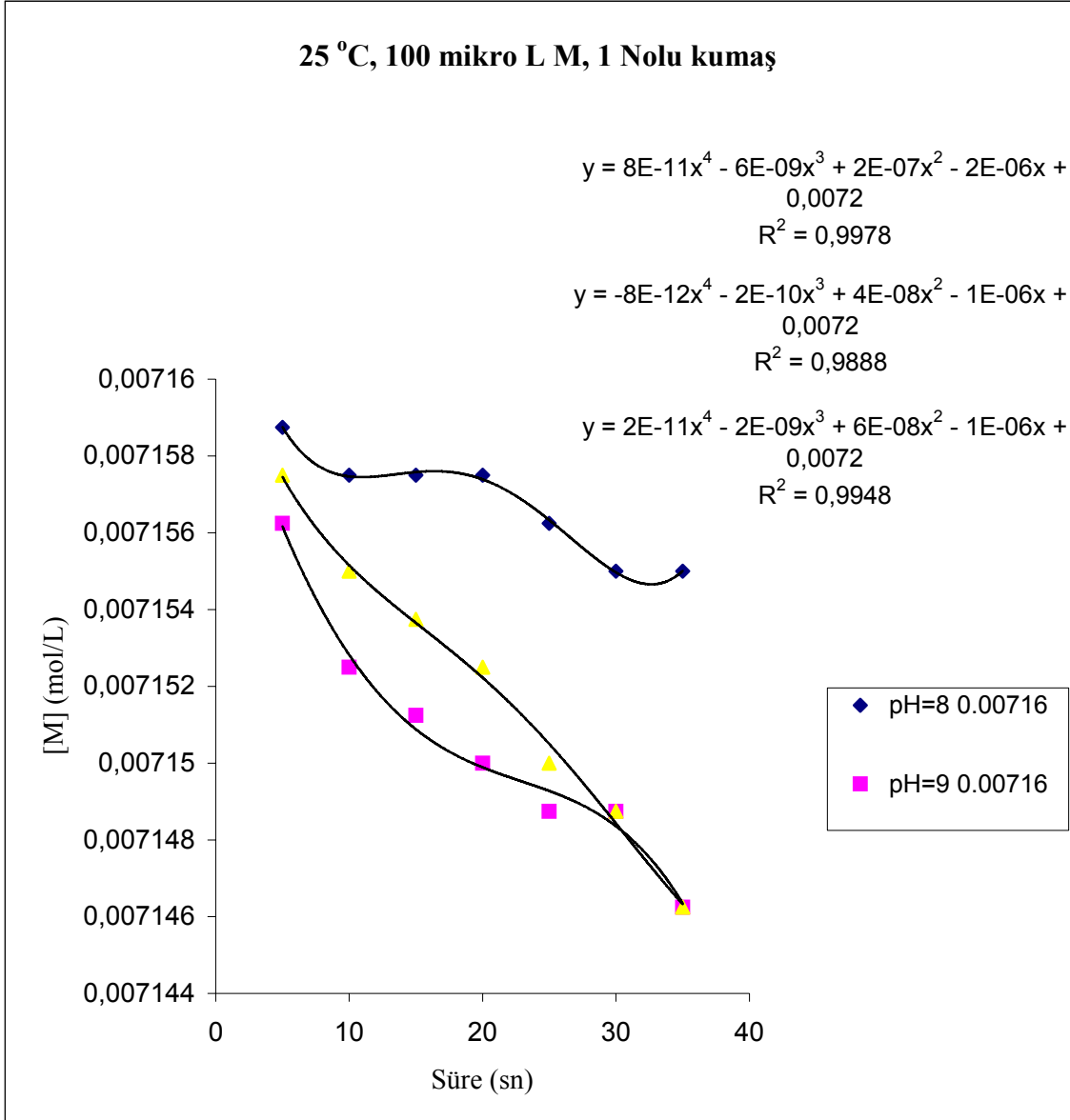
Şekil 5.24. 25 °C 'de, 2 Nolu kumaş 200 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



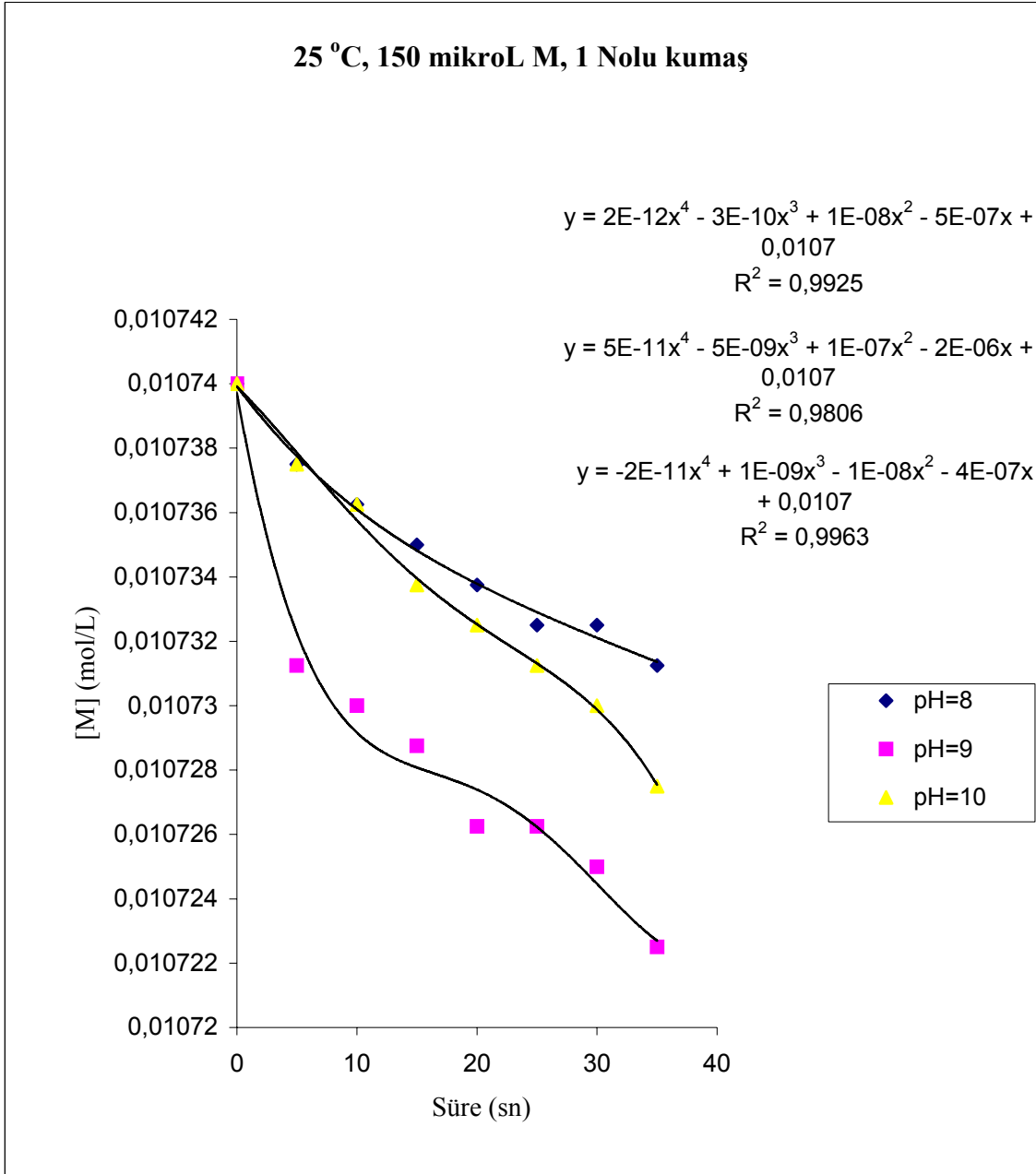
Şekil 5.25. 25 °C 'de, 2 Nolu kumaş 250 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



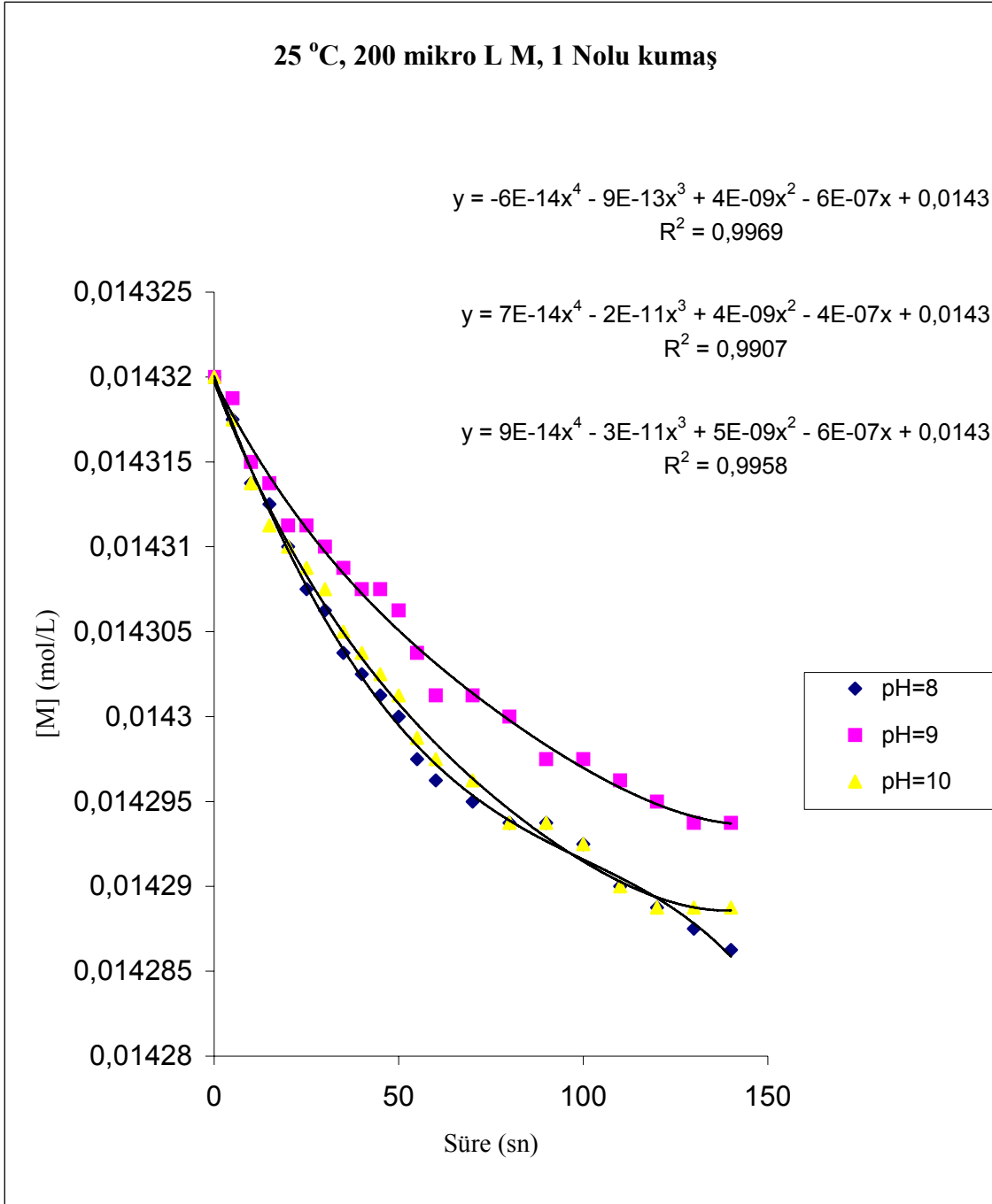
Şekil 5.26. 25 °C 'de, 1 Nolu kumaş ve 50 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



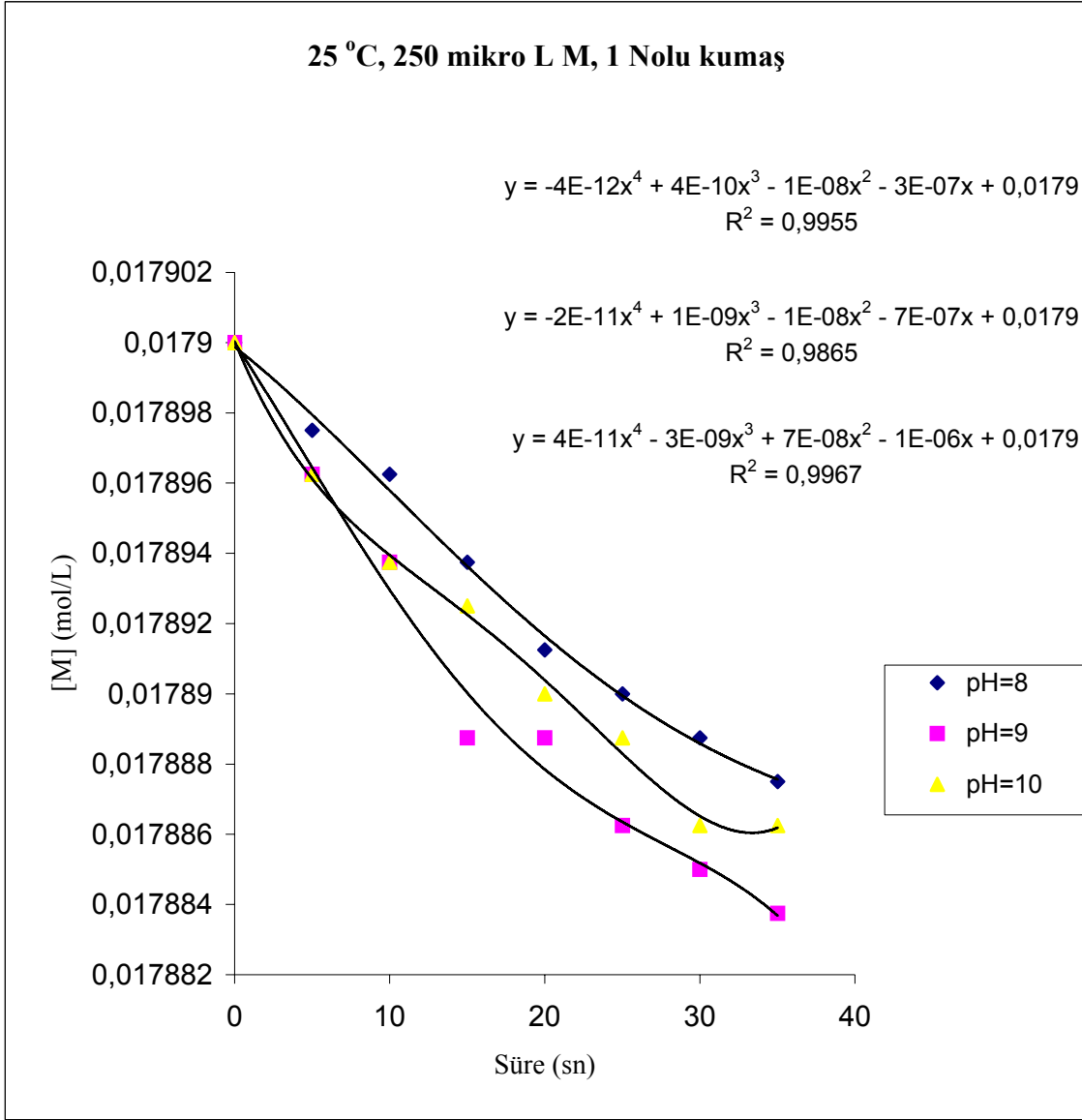
Şekil 5.27. 25 °C 'de, 1 Nolu kumaş 100 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



Şekil 5.28. 25 °C 'de, 1 Nolu kumaş 150 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



Şekil 5.29. 25 °C 'de, 1 Nolu kumaş 200 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



Şekil 5.30. 25 °C 'de, 1 Nolu kumaş 250 µL Merkaptol (M) ile pH= 8, 9 ve 10 'da yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler

Şekil 5.1'den Şekil 5.30 'a kadar çizilen grafiklerde pH 8, 9 ve 10'da beş farklı merkaptol konsantrasyonunun molar (mol/L) konsantrasyonundaki zamanla meydana gelen değişimler görülmektedir. Katalitik etkinin pH= 9 'da yüksek olduğu görülmektedir. Porfirazin molekülü elyafa bağlandığında katalitik etkinin değişme göstermediği kabul edilebilir. Karaca 'nın çalışmasında da [7] en yüksek katalitik etkinin pH=9 'da olduğu verilmiştir.

Şekil 5.1'den Şekil 5.30 'a kadar çizilen grafiklerde denklemlerdeki bağımlı değişken merkaptol konsantrasyonunu ($y=C_M$) göstermektedir. Herbir denklemin birinci derece

türevi $\left(\frac{dC_M}{dt}\right)_{t=0}$) alınıp sifıra eşitlenirse merkaptolün konsantrasyonundaki sıfırinci

saniyedeki, yani başlangıçtaki azalma hızını verir. $\left(\frac{dC_M}{dt}\right)_{t=0}$ sifıra eşitlenince elde

edilen sayı grafiklerdeki denklemin x teriminin katsayısıdır. Buradan reaksiyonun

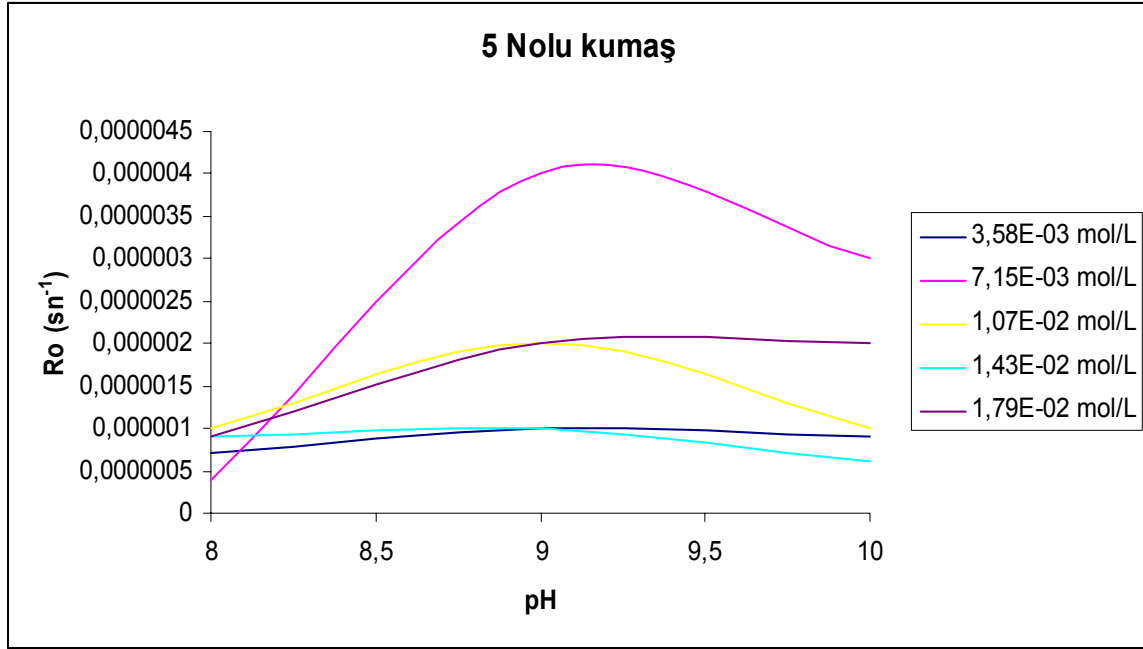
başlangıçtaki hızı, $R_o = -\frac{1}{4}\left(\frac{dC_M}{dt}\right)_{t=0}$ denkleminde elde edilir. Bu işlemle farklı pH ve

konsantrasyonlarda elde edilen reaksiyonun başlangıç hızları Tablo 5.1 'de verilmiştir

Tablo 5.1.5 Nolu kumaşın 50, 100, 150, 200 ve 250 μL Merkaptol (M) ile yapılan deneylerde pH=8, 9, 10'da elde edilen reaksiyon başlangıç hızları (R_o)

5 Nolu kumaş					
pH	50 μL M	100 μL M	150 μL M	200 μL M	250 μL M
8	7×10^{-7}	4×10^{-6}	2×10^{-6}	9×10^{-7}	9×10^{-7}
9	1×10^{-6}	4×10^{-7}	1×10^{-6}	1×10^{-6}	2×10^{-6}
10	9×10^{-7}	3×10^{-6}	1×10^{-6}	6×10^{-7}	2×10^{-6}

Tablo 5.1 'de verilen verilerin grafikte gösterimi Şekil 5.31 'dedir.

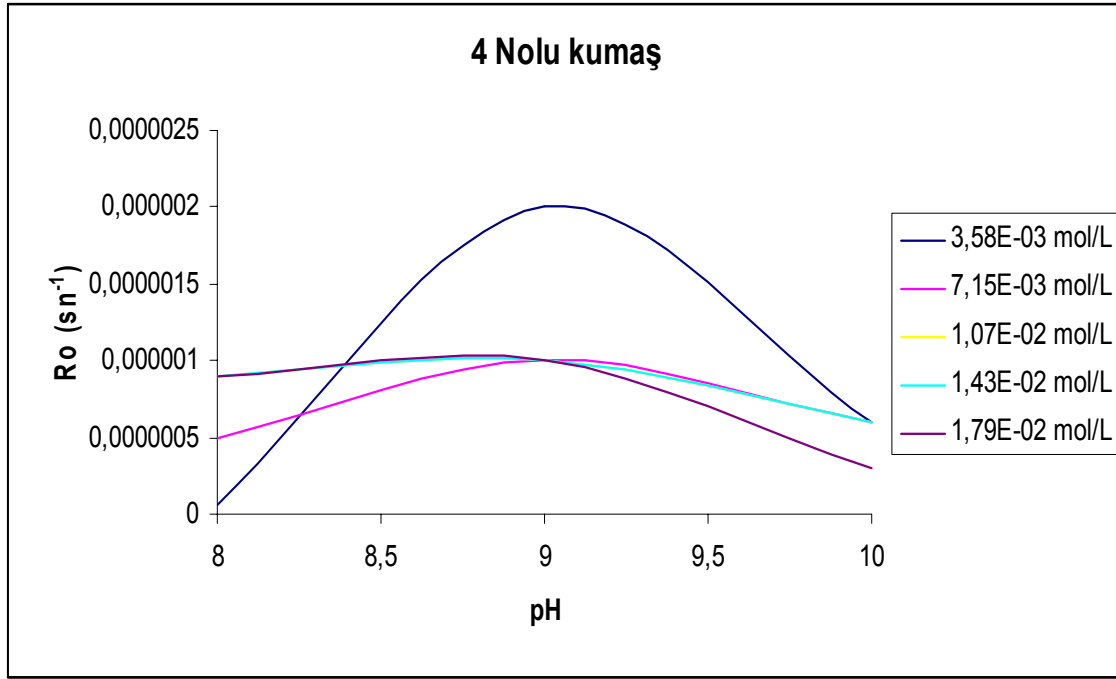


Şekil 5.31. 5 Nolu kumaşın pH = 8, 9, 10 'da 50, 100, 150, 200 ve 250 μL Merkaptol (M) ile yapılan deneylerde elde edilen reaksiyon başlangıç hızları (R_o)

Tablo 5.2. 4 Nolu kumaşın 50, 100, 150, 200 ve 250 μL Merkaptol (M) ile yapılan deneylerde pH=8, 9, 10'da elde edilen reaksiyon başlangıç hızları (R_o)

4 Nolu kumaş					
pH	50 μL M	100 μL M	150 μL M	200 μL M	250 μL M
8	6×10^{-8}	1×10^{-6}	1×10^{-6}	9×10^{-7}	9×10^{-7}
9	2×10^{-6}	5×10^{-7}	9×10^{-7}	1×10^{-6}	1×10^{-6}
10	6×10^{-7}	6×10^{-7}	6×10^{-7}	6×10^{-7}	3×10^{-7}

Tablo 5.2 'de verilen verilerin grafikte gösterimi Şekil 5.32 'dedir.

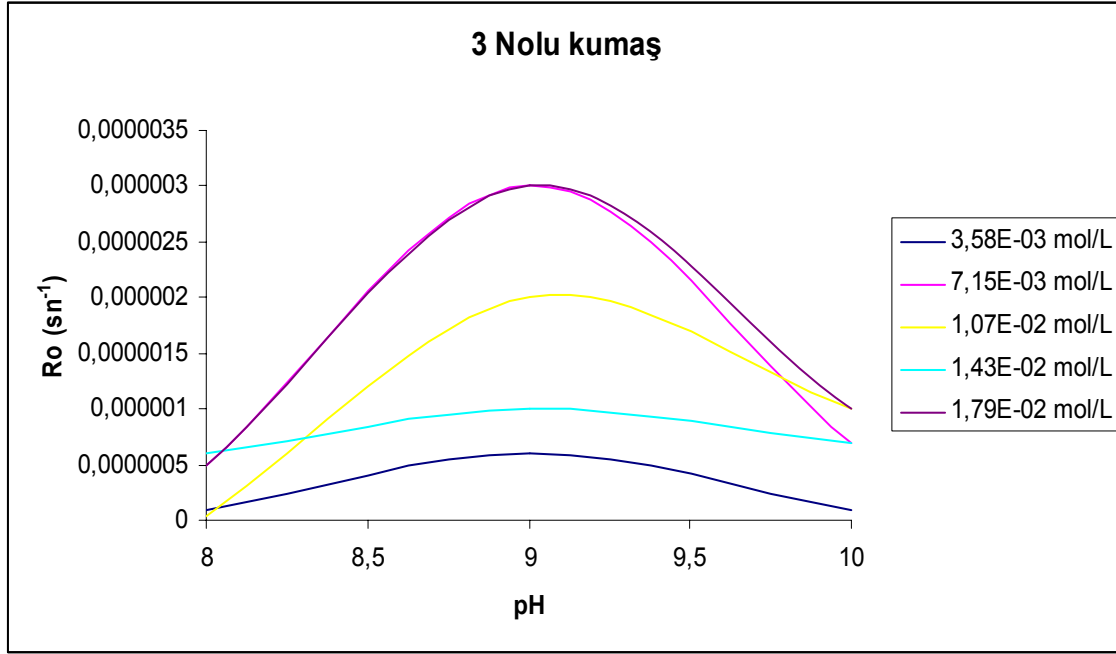


Şekil 5.32. 4 Nolu kumaşın; pH = 8, 9, 10 'da 50, 100, 150, 200 ve 250 μ L Merkaptol (M) ile yapılan deneylerde elde edilen reaksiyon başlangıç hızları (R_o)

Tablo 5.3. 3 Nolu kumaşın 50, 100, 150, 200 ve 250 μ L Merkaptol (M) ile yapılan deneylerde pH=8, 9, 10'da elde edilen reaksiyon başlangıç hızları (R_o)

3 Nolu kumaş					
pH	50 μL M	100 μL M	150 μL M	200 μL M	250 μL M
8	1×10^{-7}	5×10^{-7}	3×10^{-7}	6×10^{-7}	5×10^{-7}
9	6×10^{-7}	3×10^{-6}	2×10^{-6}	1×10^{-6}	3×10^{-6}
10	1×10^{-7}	7×10^{-7}	1×10^{-6}	7×10^{-8}	1×10^{-6}

Tablo 5.3 'de verilen verilerin grafikte gösterimi Şekil 5.33 'dedir.



Şekil 5.33. 3 Nolu kumaşın; pH = 8, 9, 10 'da 50, 100, 150, 200 ve 250 μL Merkaptol (M) ile yapılan deneylerde elde edilen reaksiyon başlangıç hızları (R_o)

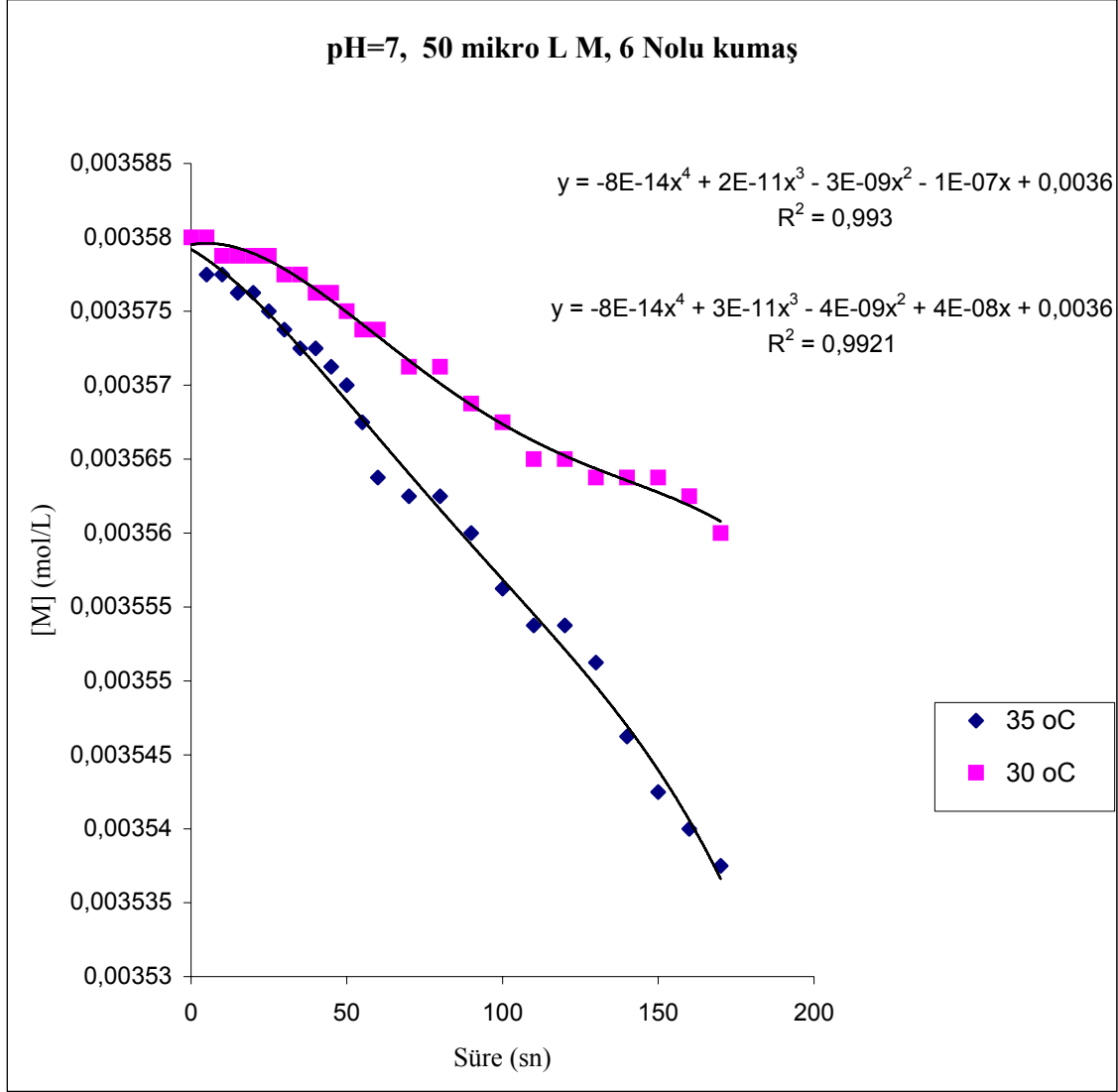
Yüksek substrat konsantrasyonu kullanıldığından dolayı maksimum hız $R_o = k_3$ olarak tanımlanmıştır. Yapılan çalışmada katalizör homojen ortamdaki gibi serbest değil, kumaşa bağlandığı için sabit durumdadır. Bu yüzden katalitik mekanizma homojen ortamdaki gibi yürümeyebilir. Bu çalışma birkaç defa tekrarlandı pH=9 'da normal işlemden pik vermesi gerekirken bazı çalışmalarda pH=9 ' düşük değerler gösterdi.

Reaksiyon yüksek pH= 9 'da daha hızlı gerçekleşmektedir. Çünkü gerçek reaktif türü olan merkaptolat (RS^-) iyonu yüksek pH'larda merkaptolün (RSH) disosiyasyonu ($\text{pK}_a=9,60$) olduğundan, daha çok oluşmaktadır [40]. Bu da reaksiyonu hızlandırmaktadır.

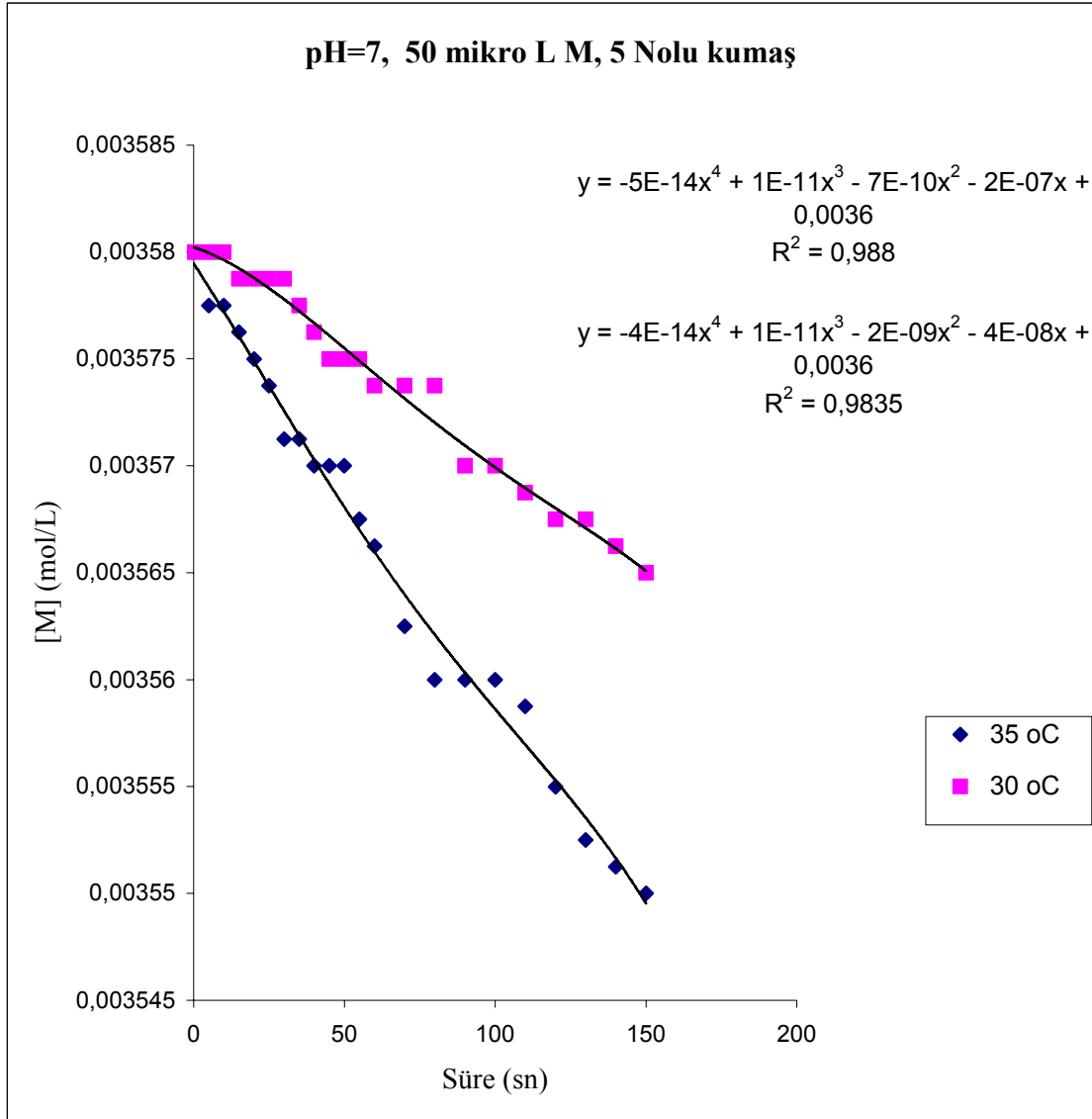
5.2. Sıcaklığa Bağlı Deney Sonuçları

30 ve 35 $^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan deneylere ait veriler Tablo 4.22 'den Tablo 4.33'e kadar olan Bölüm 4 'teki tablolarda verildi. Bu deneylerde 6 kumaş ile de çalışılmıştır. Elde edilen

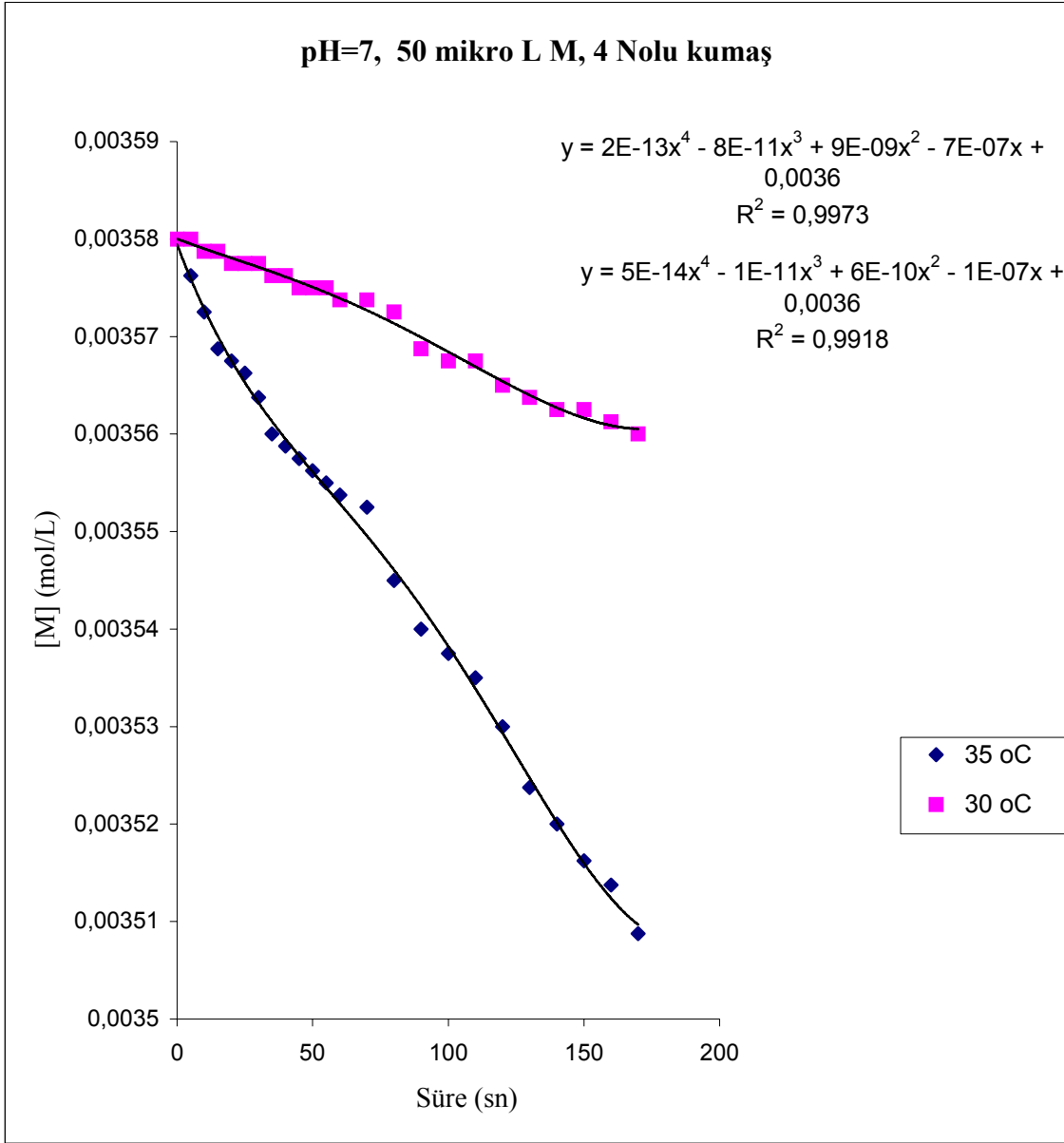
sonuçlar ve denklemler Şekil 5.32'den Şekil 5.43 'e kadar olan şekillerde verilmiştir. Grafikler incelendiğinde reaksiyonun 35 °C'de daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür.



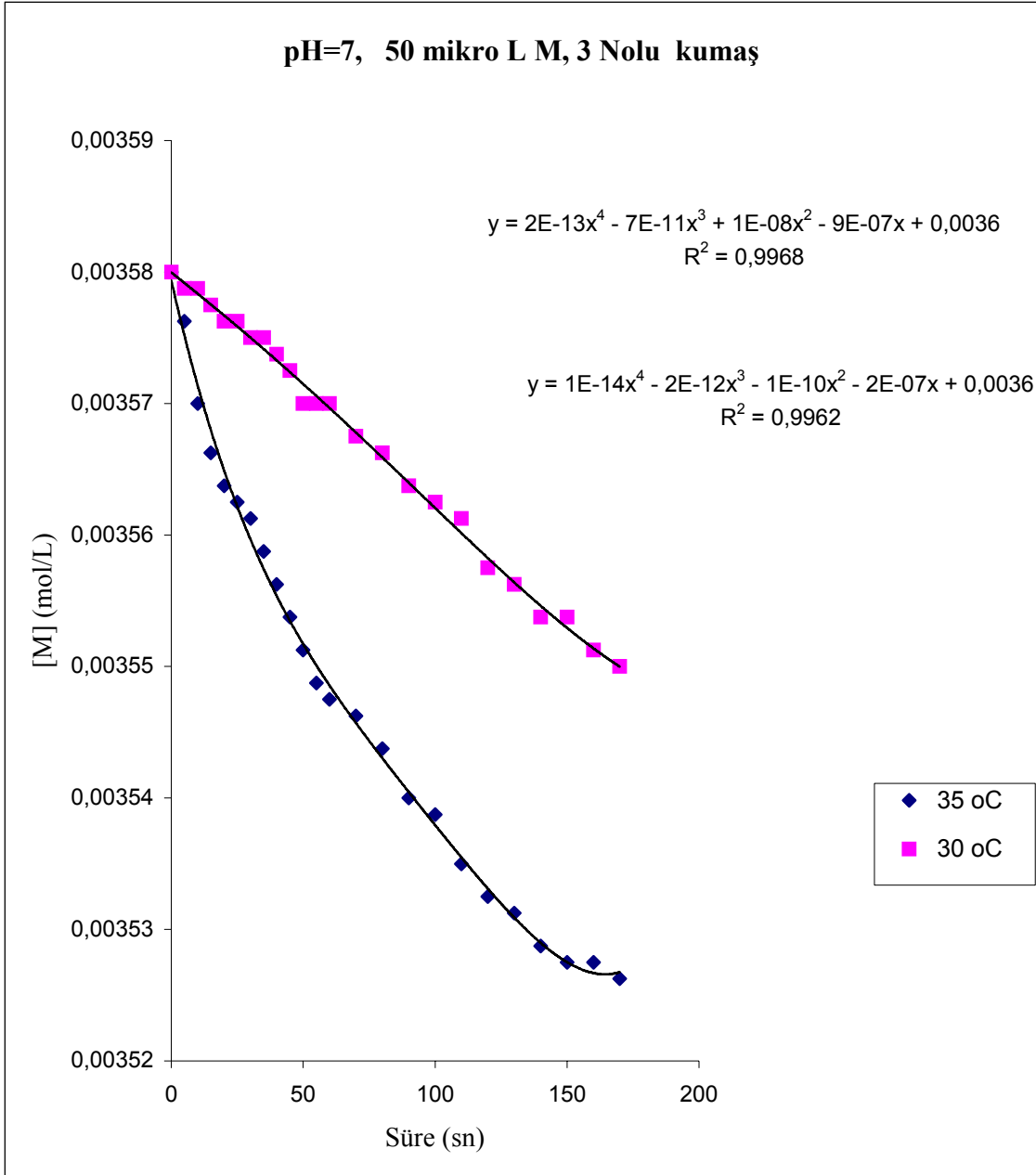
Şekil 5.34. pH= 7 'de 6 Nolu kumaş, 50 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C 'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



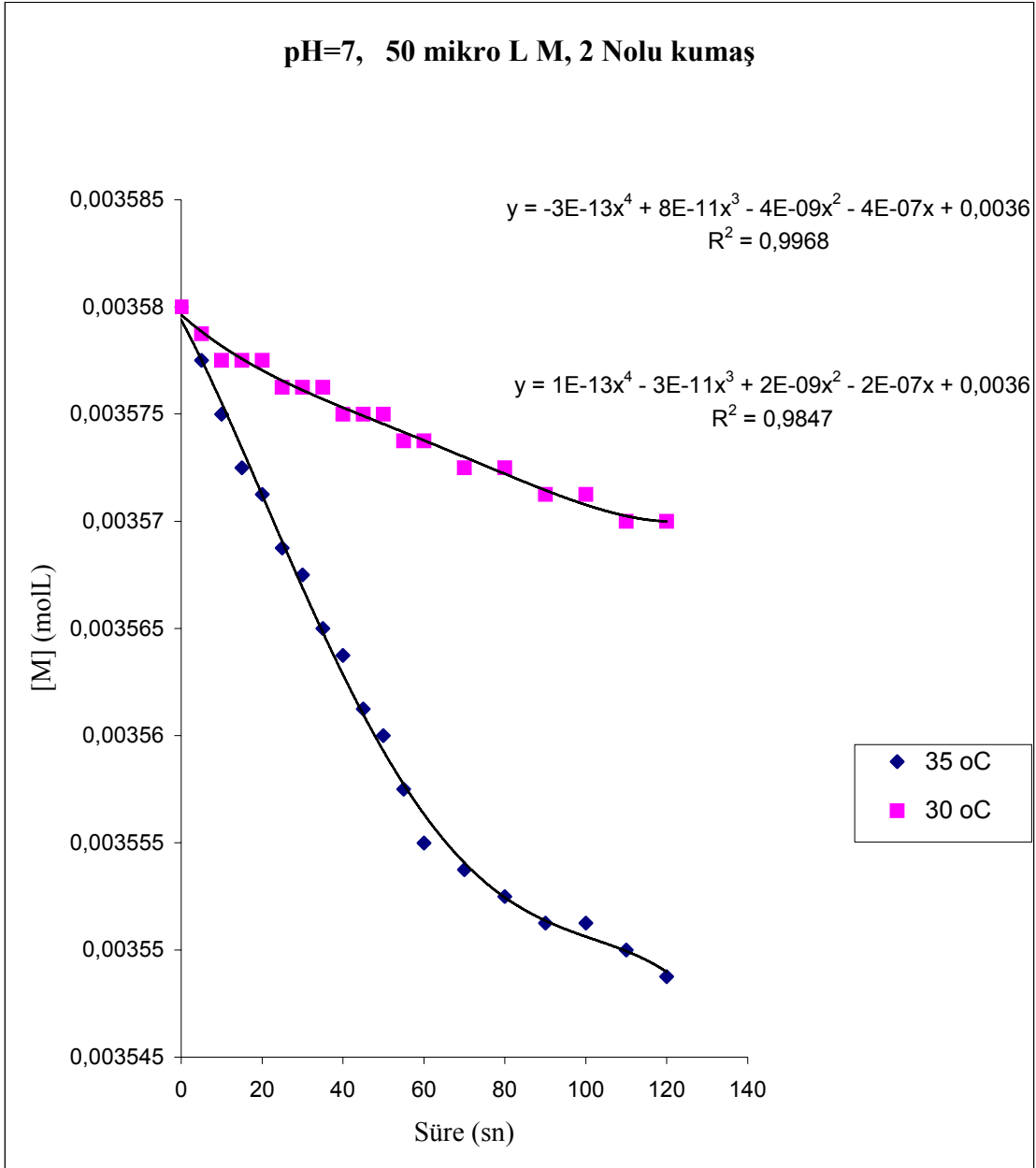
Şekil 5.35. pH= 7 'de 5 Nolu kumaş, 50 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C 'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



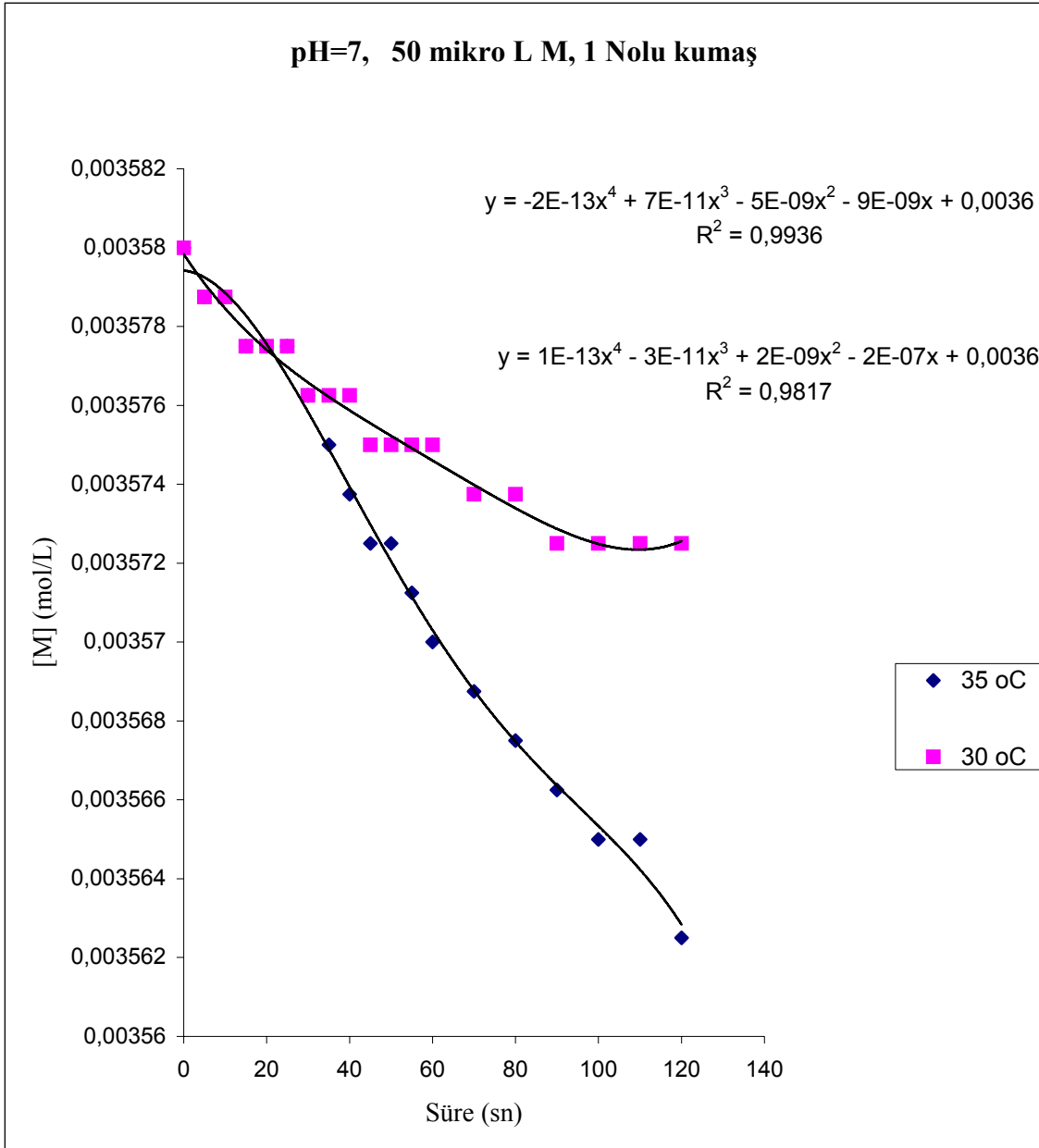
Şekil 5.36. pH= 7 'de 4 Nolu kumaş, 50 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C 'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



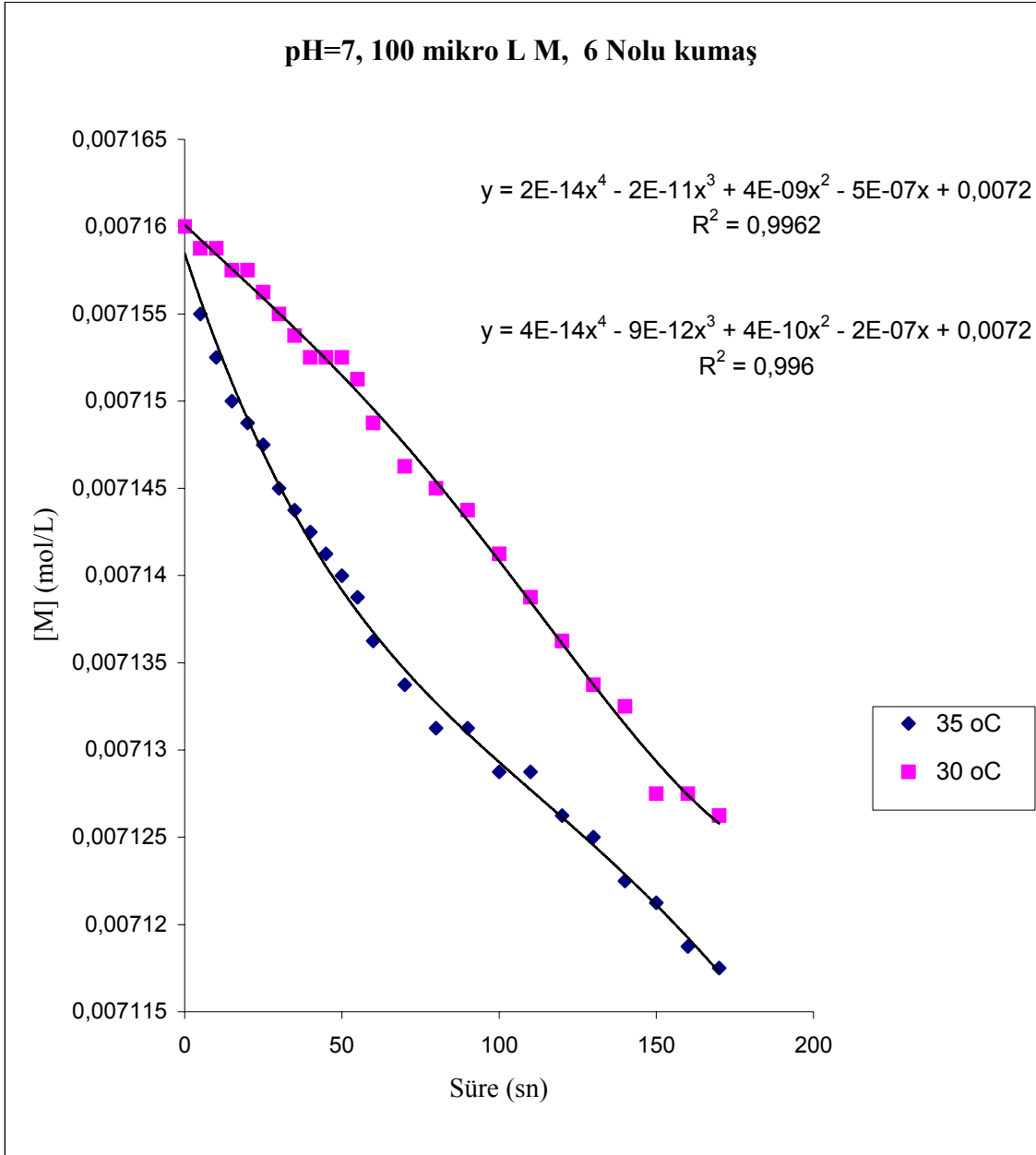
Şekil 5.37. pH= 7 'de 3 Nolu kumaş, 50 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C 'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



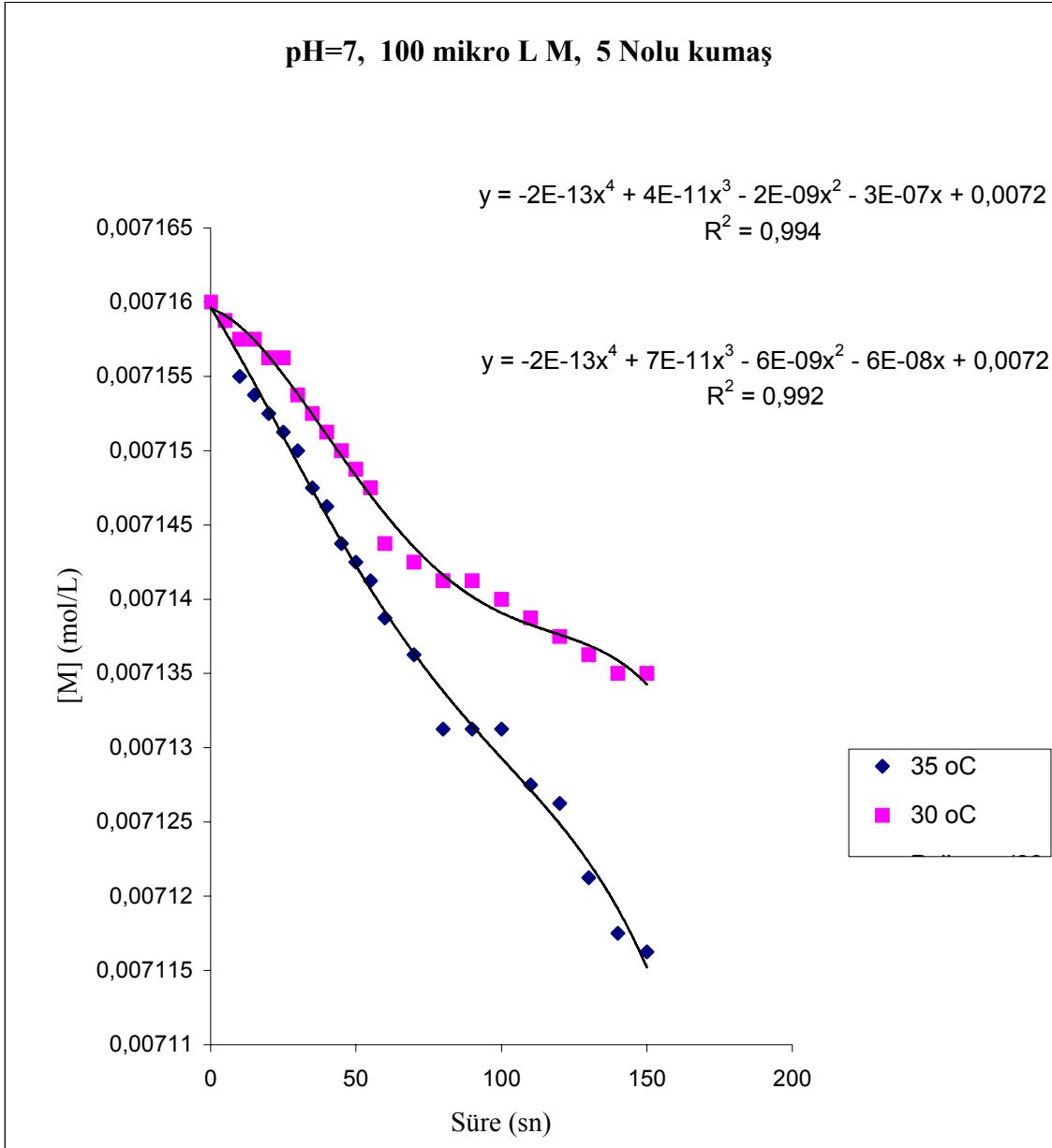
Şekil 5.38. pH= 7 'de 2 Nolu kumaş, 50 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C 'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



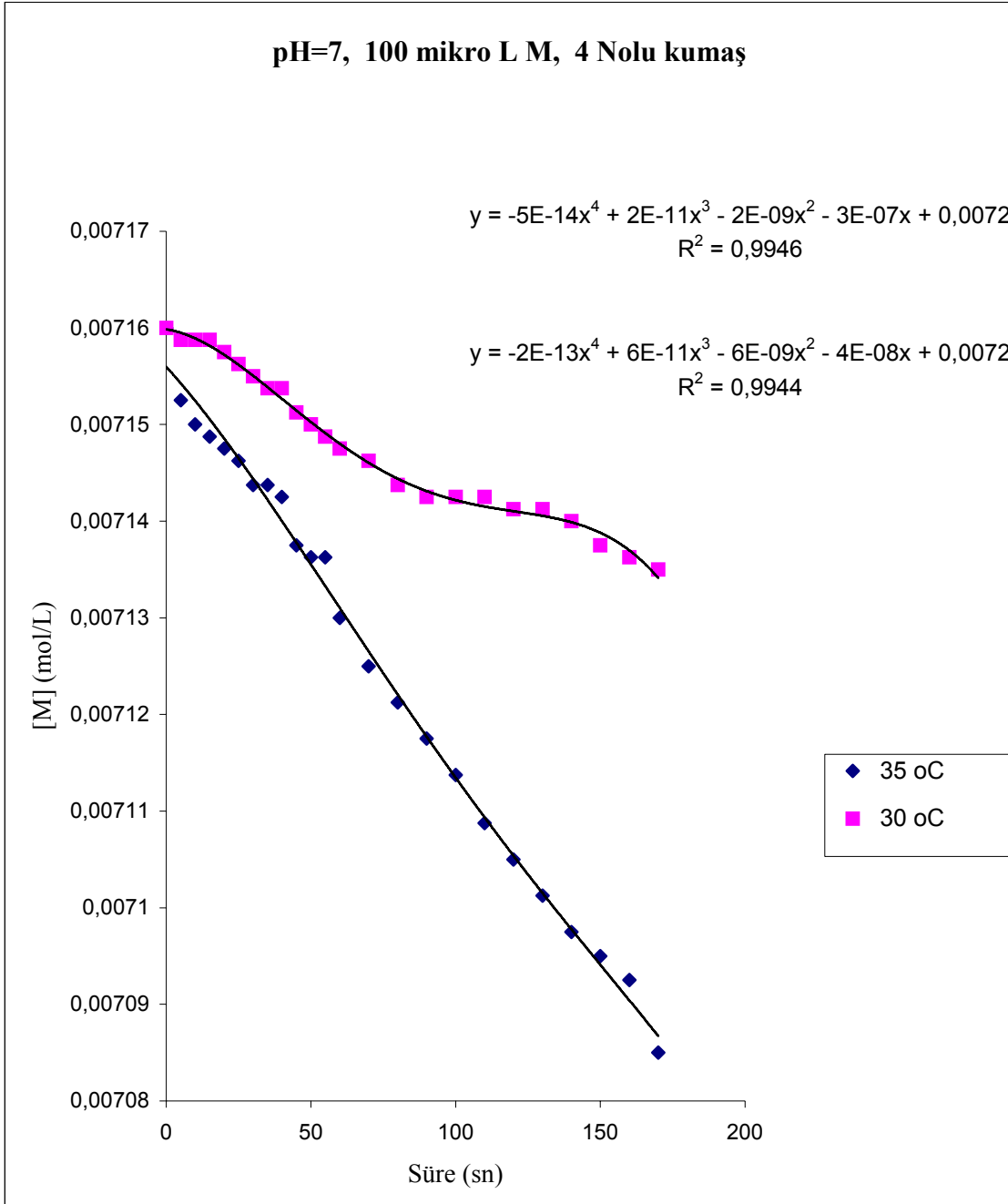
Şekil 5.39. pH= 7 'de 1 Nolu kumaş, 50 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C 'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



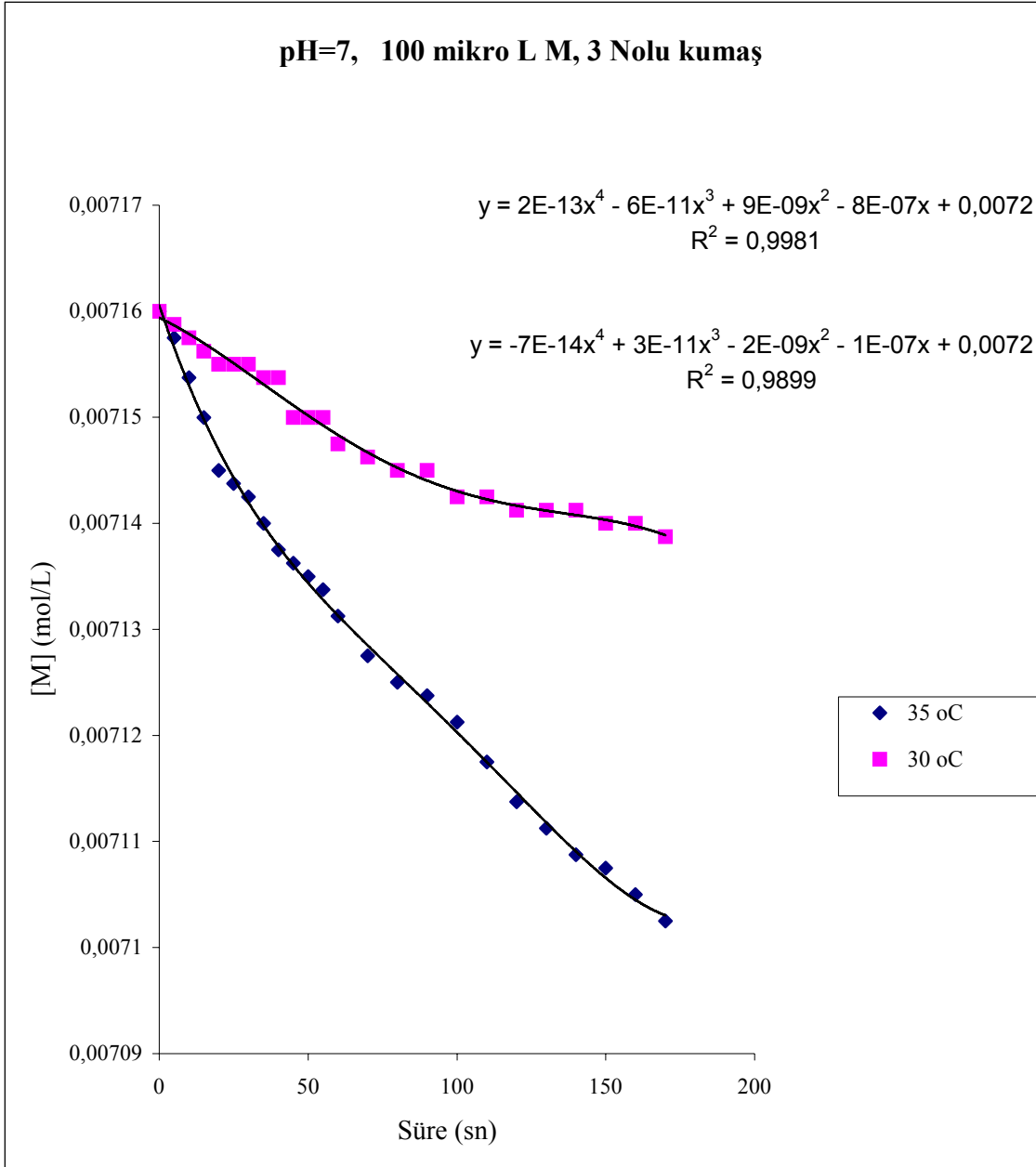
Şekil 5.40. pH= 7 'de 6 Nolu kumaş, 100 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C 'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



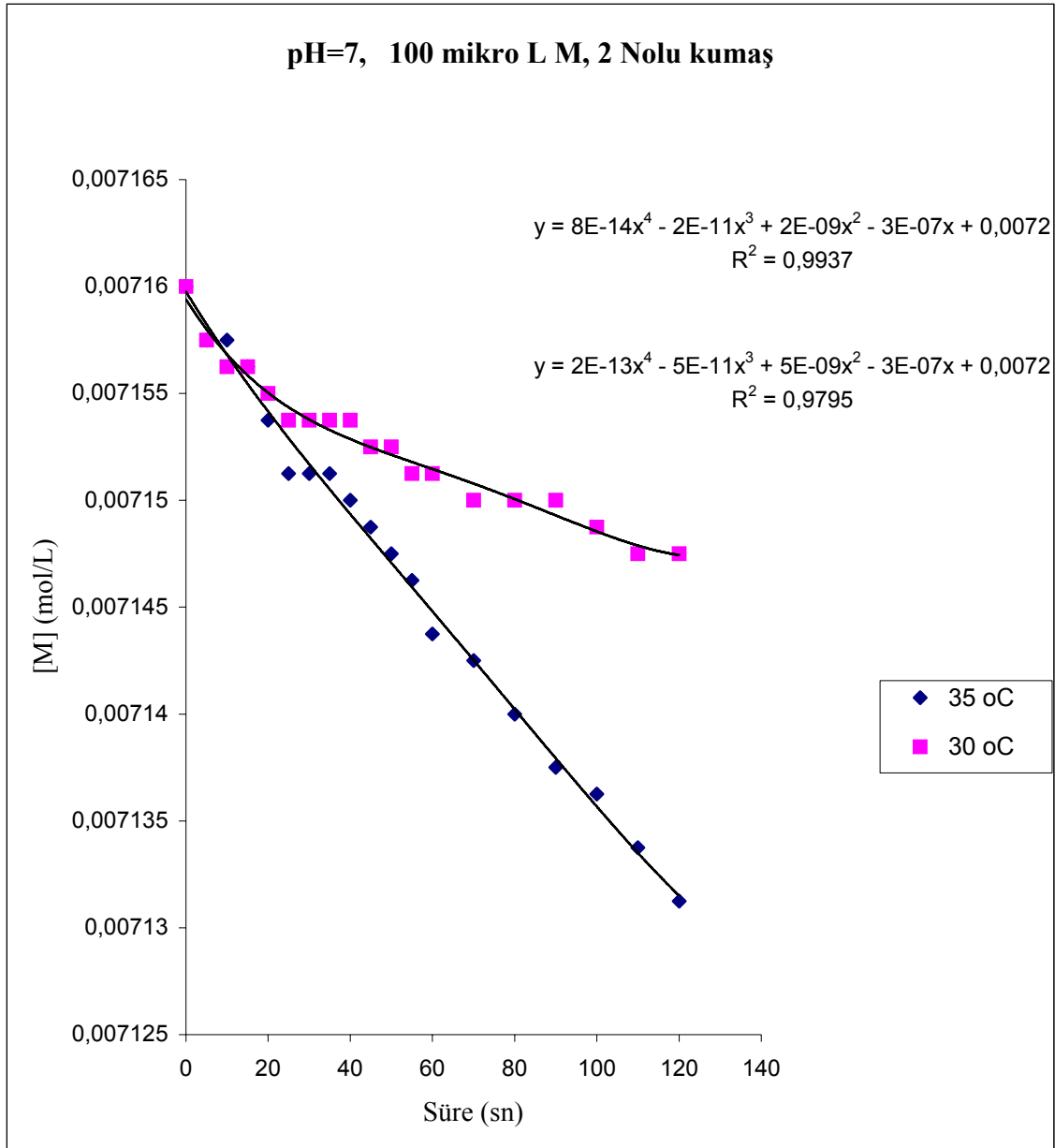
Şekil 5.41. pH= 7 'de 5 Nolu kumaş, 100 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C 'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



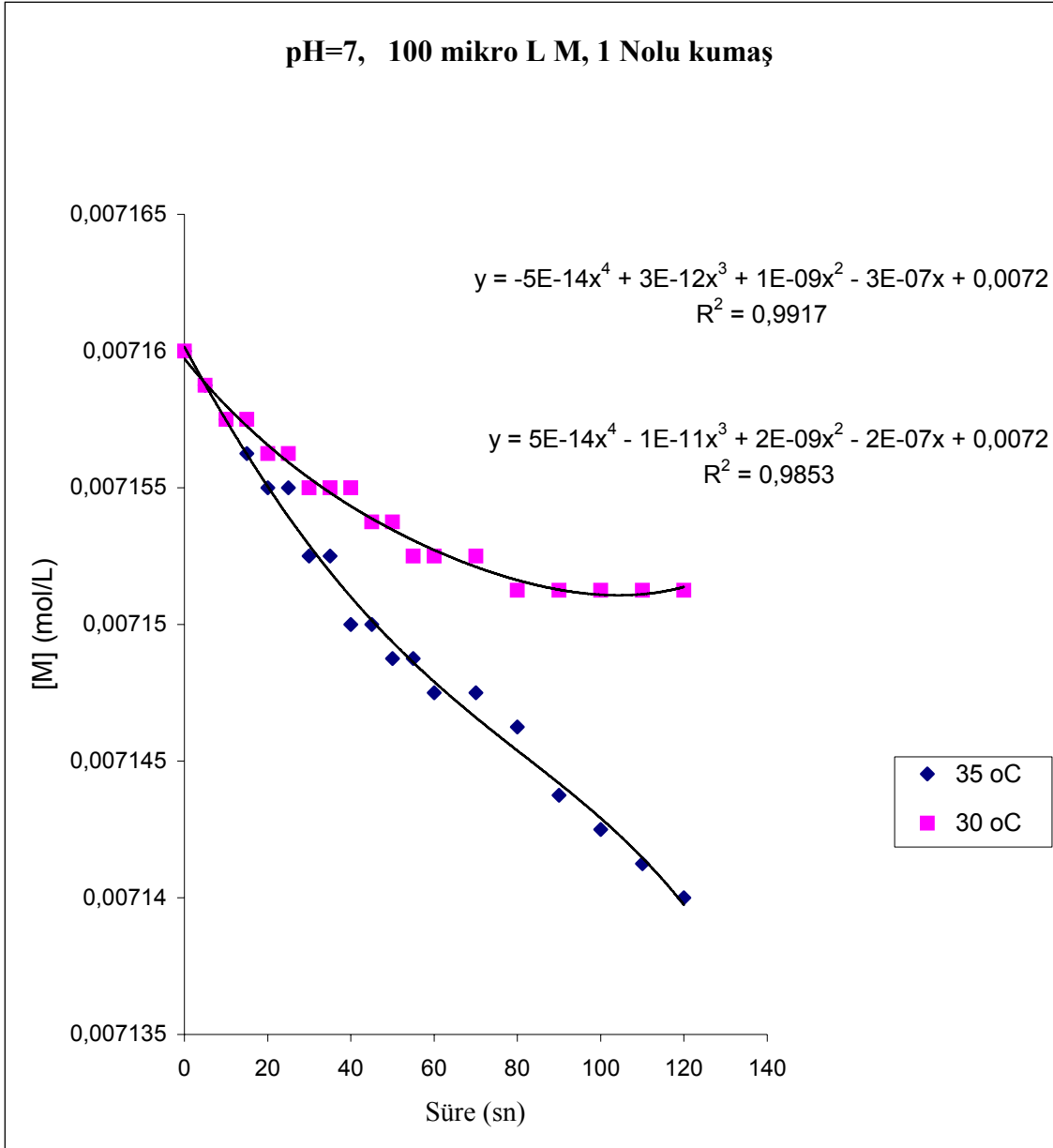
Şekil 5.42. pH= 7 'de 4 Nolu kumaş, 100 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C 'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



Şekil 5.43. pH= 7 'de 3 Nolu kumaş, 100 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C 'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



Şekil 5.44. pH= 7 'de 2 Nolu kumaş, 100 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C 'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler



Şekil 5.45. pH= 7 'de 1 Nolu kumaş, 100 µL Merkaptol (M) ile 30 ve 35 °C 'de yapılan deneylere ait zamanla merkaptol konsantrasyonu değişimi grafiği ve bu grafiklere ait matematiksel denklemler

Sıcaklığa bağlı olarak reaksiyonların ilk hızları incelendiğinde, tablolarda görüldüğü gibi sıcaklıkla R_o değerlerinin arttığı görülmektedir.

Tablo 5.4. 50 mikro L merkaptol ile çalışılmış 6 kumaşın R_o değerleri

	35 °C	30 °C
6 Nolu kumaş	1×10^{-7}	4×10^{-8}
5 Nolu kumaş	2×10^{-7}	4×10^{-8}
4 Nolu kumaş	7×10^{-7}	1×10^{-7}
3 Nolu kumaş	9×10^{-7}	2×10^{-7}
2 Nolu kumaş	4×10^{-7}	9×10^{-7}
1 Nolu kumaş	2×10^{-7}	2×10^{-7}

Tablo 5.5. 100 mikro L merkaptol ile çalışılmış 6 kumaşın R_o değerleri

	35 °C	30 °C
6 Nolu kumaş	5×10^{-7}	2×10^{-7}
5 Nolu kumaş	3×10^{-7}	6×10^{-8}
4 Nolu kumaş	3×10^{-7}	4×10^{-8}
3 Nolu kumaş	8×10^{-7}	1×10^{-7}
2 Nolu kumaş	3×10^{-7}	3×10^{-7}
1 Nolu kumaş	3×10^{-7}	2×10^{-7}

BÖLÜM 6. TARTIŞMALAR VE ÖNERİLER

pH= 9 'da reaksiyonun hızının maksimum olduğu görülmektedir. Karaca 'nın çalışması da [7] aynı sonucu vermiştir. Dolayısıyla katalizörün elyafa bağlanması ile katalitik özelliğinde değişme olmamaktadır. pH= 9 'da 3,4 ve 5 nolu kumaşlar bu değerleri vermiştir. Diğer 1,2 ve 6 nolu kumaşlar da değişik sonuçlar çıkmıştır. Bu durum deneysel hatalardan kaynaklanmıştır.

Sıcaklığa bağlı olarak reaksiyonların ilk hızları (Ro) incelendiğinde sıcaklıkla Ro değerlerinin arttığı görülmektedir. (Bkz Tablo 5.4 ve Tablo 5.5)

Genel olarak seyreltik ortamda boyama meydana geldiği için üniform bir boyama olmamıştır. Düşük konsantrasyonlardaki boyamalarda abraj(dalgalı boyama) olasılığı yüksektir. Yani kumaşların aldığı boyarmadde miktarlarında bir düzen olmamasının görülmesinin sebebi boyamanın çok düşük konsantrasyonda gerçekleştirilmesinden kaynaklanmaktadır.

Yapılan çalışmalar sonucunda, katalizörle boyanmış kumaşın merkaptol çözeltisi içerisinde merkaptolün yükseltgenmesi gerçekleşmiştir. Katalizörün elyafa bağlanma durumu göz önüne alındığında katalizörün etkisinin değişmediği görülmektedir.

Yapılan çalışmanın yukarıda ifade edilen sonuçları, literatürde [7,52,53] verilen diğer çalışmalar ile benzer sonuçlar vermiştir. Ftalosiyeninler ve porfirazinlerle yapılan çalışmalar da elde edilen katalitik değerler benzemektedir.

Kumaşların daha yüksek konsantrasyonda boyanmasının katalitik çalışmalarda daha verimli sonuçlar vereceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] KALKAN, A., Yeni Bir Ftalosiyenin-Porfirazin Hibrit Bileşiminin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002.
- [2] LENZOF, C.C., LEVER, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, Vol. 1, VCH Weinheim, 1989.
- [3] BEKAROĞLU, Ö., Phthalocyanines Containing Macrocycles, App. Organomet. Chem., 10,605-622, 1996.
- [4] POLAT, M., Yeni Porfirazinlerin Sentezi ve Karakterzasyonu, Doktora Tezi İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 1998.
- [5] PURCEL, K.F., KOTZ, J.C., Inorganic Chemistry, W. B. Saunders Co., Philadelphia , 1977.
- [6] POLAT, M., GÜL, A., Synthesis of New Porphyrazines With Tertiary or Quartenerized Aminoethyl Substituents, Dyes and Pigments, 195-199, 2000.
- [7] KARACA, H., Tetrapireol Türevlerinin Katalitik İncelemesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
- [8] NOSRUM, C.F.V., NOLTE, R.J.M., Functional Supramolecular Materials: Self-Assembly of Phthalocyanines and Porphyrazines, J. Chem. Commun., 21, 2385-2392, 1996.
- [9] SCHAFFER, A.M., and GOUTERMAN, M., Porphyrins. XXV. Extended Hückel Calculations on Location and Spectral of Free Base Protons, Theor.Chim.Acta, 62-68, 1972.
- [10] ÖZTÜRK, R., GÜL, A., Oktakatyonik ve Supramoleküler Porfirazinler, Makale, İTÜ Dergisi, Kasım-2004.
- [21] CA'RDENAS-JIRO'N, G., ZAGAL, J.H., Donor-acceptor intermolecular hardness on substituted cobalt phthalocyanines, Journal of Electroanalytical Chemistry, 497,55-60, 2001.
- [32] BEREZİN, B.D., Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines, Newyork, 1978.

- [43] STUZHİN , P.A., KHELEVİNA, O.G., Azaporphyrins: structure of the reaction center nad reactions of complex formation, *Cord. Chem. Rev.*, 147,41-86, 1996.
- [54] BEREZİN , B.D., *Coordination Compounds of Porphrins and Phthalocyanines*, Wiley Interscience, Newyork, 1981.
- [65] TUNCER, S., Yeni Tip Porfirazinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
- [76] GÜRSOY, S.,Yeni Süstitüe Ftalosiyanınlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi, Dotoru Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.
- [87] DANDRİDGE, A.G., DRESCHER, H.A.E., THOMAS, J., Dyes. British Patent, 1929, No:322.
- [98] HAOYUN, A.N., ‘Bis and Oligo(benzocrownether)s’, *Chem. Rev*, 94: 939-991, 1994.
- [109] LAWTON, E.A., Thermal Stability of Copper Phtalociyanine, *J. Phys. Chem.*, 62, 384, 1958.
- [20] GONCA, E., GÜL, A., Periferel Fosforlu ve Naftalenli Gruplar İçeren Porfirazinler, Makale, İTÜ Dergisi, Kasım-2005.
- [21] ÇİLENTİ, S., Ftalosiyanın Kompleksleri ve Kullanım Alanları, Bitirme Ödevi, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edb. Fak., 2000.
- [22] KOPRANENKOV , V.N., LUK’YANETS, E.A., Porphyrazines, Sythesis, Properties, Applications, *Izv. Akad Nauk. Ser. Khim.*, 12:2320-2336, 1995.
- [23] KOPRANENKOV, V.N., GONCHAROVA, L.S., MARİNİNA, L.E., LUK’YANETS E.A., *Chem. Heterocycl. Comp.*,1982.
- [24] FİCKEN, C.E., LINSTED, R.P., *J. Chem. Soc.* 3525, 1955.
- [25] FİCKEN, C.E., LINSTED, R.P., *J. Chem. Soc.* 4846, 1952.
- [26] BAERENDS, E.J., RICCIARDI, G., ROSA, A., VAN, GISBERGEN S.C.A., A DFT/TDDFT interpretation of the ground excitedstates of porphirin and porphyrazin complexes, *Coordination Chemistry Rewiews*, 230,5-27, 2002.
- [27] BERNSTEİN, P.A., LEVER, A.B.P., Protonation of Cobalttetraneopentoxy- Phtalociyanine as a Function of Oxidation State, *Inorg. Chim. Acta.*, 47,2817-2819, 1992.

- [28] BAŞER, İ., Tekstil Teknolojisi, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1998.
- [29] ÖZCAN, Y., ULUSOY, E., Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği, Fatih Yayınevi, İstanbul, 1978.
- [30] ZOLLINGER, H., "Color Chemistry, 2nd E., VCH, Weinheim, Newyork" 1991.
- [31] 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.
- [32] http://www.imagegroup.com.tr/tr/indexmiddle_dosyalar/urunler/boya.asp
- [33] ATALAY, T., Kimyasal Kinetik, Nobel Basımevi, 1005-06-001827, Kasım-2005.
- [34] SAÇAK, M., Kimyasal Kinetik, A.Ü.F.F. Döner Sermaye Yayınları, Ankara-1993.
- [35] YILMAZER, S. Ftalosiyaninlerin Genel Özellikleri ve Kullanım Alanları, Bitirme Ödevi, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edb. Fak., 2002.
- [36] AGUIRRE, M.J., ISAACS, M., ARMIJO, F., BOCCHIN. and ZAGAL J.H., Catalytic Electrooxidation of 2-Mercaptoethanol Perchlorinated Iron Phtalociyanine Adsorbed on a Graphite Electrode, Electroanalysis, 10, No.8, 1998.
- [37] GRIVEAU, S., PAVEZ J., ZAGAL, J.H., BEDIÖU, F., Electrooxidation of 2-Mercaptoethanol on adsorbed monomeric and Electropolymerized cobalt tetraaminophtalociyanine films. Effect of film thickness., Journal of Electroanalytical Chemistry, 497, 75-83, 2001.
- [38] CARO, C.A., BEDIÖU, F., ZAGAL, J.H., Electroanalytic Oxidation of Nitrite on Vitreous Carbon Electrode Modified with Cobalt Phtalociyanine, Electrochimica Acta, 47, 1489-1494, 2002.
- [39] ZAGAL, J.H., ISAACS, M., CARDENAS-JIRON, G., AGUIRRE, M.J., Linear Versus Volcano Correlations Between Electrocatalytic Activity and Redox and Electronic Properties of Metallophthalociyanine, Electrochimica Acta, 44, 1349-1357, 1998.
- [40] CHEN, H., AN T., FANG, Y., ZHU, K., Phtalociyanine Oxidation of Aromatic Aldehydes with Co(II)tetra-(benzoyloxyphenyl)porphyrin and Molecular Oxygen, Journ. Of Molecular Catal. A: Chemical, 147, 165-172, 1999.
- [41] CHEN, S.M., CHIU, S.W., The Catalytic and Photocatalytic Autooxidation

- of S_x^{-2} to SO_4^{-2} by Water-Soluble Cobalt Porphyrin, *Journ. Of Molecular Catal. A: Chemical*, 166, 243-253, 2001.
- [42] DE VOS, D.E., JACOBS, P.A., Heterogenization of Mn and Fe Complex Oxidation Catalysis, *Catalysis Today*, 57, 105-114, 2000.
- [43] ILIEV, V., ILEVA, A., BILYARSKA, L. Oxidation and Photooxidation of Sulfur-Containing Compounds in the Presence of Immobilized Phthalocyanine Complexes, *Journ. Of Molecular Catal. A: Chemical*, 126, 99-108, 1997.
- [44] ILIEV, V.I, ILEVA, A.I, DIMITROW, L.D., Catalytic Oxidation of 2-Mercaptoethanol by Cobalt(II)-phthalocyanine Complex Intercalated in Layered Double Hydroxides, *Applied Catalysis A: General*, 126, 333-340, 1995.
- [45] ZSIGMOND, Á., NOTHEISZ, F. and BÄCKVALL, J-E., Rate Enhancement of Oxidation Reactions by the Encapsulation of Metal Phthalocyanine Complexes, *Catalysis Letters*, 65, 135-139, 2000.
- [46] STUCHINSKAYA, T., KUNDO, N., GOGINA, L., SCHUBERT, U., LORENZ, A., MAIZLISH, V., Cobaltphthalocyanine Derivatives Supported on TiO_2 by Sol-Gel Processing Part 2. Activity in Sulfide and Ethanethiol Oxidation, *Journ. Of Molecular Catal. A: Chemical*, 140, 235-240, 1999.
- [47] LEZNOF, C.C., LEVER, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, Vol. 4, VCH Weinheim, 1996.
- [48] CHAUHAN, S.M.S., GULATI, A., SAHAY, A., NIZAR, P.N.H., Autooxidation of Alkyl Mercaptans Catalysed by Cobalt(II) phthalocyanine Tetrasodium Sulphonate in Reverse Micelles, *Journ. Of Molecular Catal. A: Chemical*, 105, 15-65, 1996.
- [49] LEZNOF, C.C., LEVER, A.B.P., Phthalocyanines Properties and Applications, Vol. 1, VCH Weinheim, 1989.
- [50] SCHIPPER, E.T.W.M., HEUTS, J.P.A., HOPSTAKEN, H.P.C., PINCKAERS R.P.M., PIET P., GERMEN A.L., Effects of Solvents on the Cobalt Phthalocyanine-Catalyzed Oxidation of Hydrophobic Thiols, *Journ. Of Molecular Catal. A: Chemical*, 97, 7-14, 1995.
- [51] AFŞAR, H., KARŞILAYAN, H., *Analitik Kimyada Temel Çizelgeler*, Filiz Kitabevi, İstanbul, 1994.
- [52] KIMURA, M., YAMAGUCHI, Y., KOYAMA T., HANABUSA, K. and SHIRAI, H., Catalytic Oxidation of 2-Mercaptoethanol by Cationic Water-Soluble Phthalocyaninecobalt(II) Complexes, *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* Vol. 1, 309-313, 1997.

- [53] HASSANEÏN, M., GERGES, S., ABDO, M., EL-KHALAFY, S., Catalytic Activity and Stability of Anionic and Cationic Water-Soluble Cobalt(II) tetraarylporphyrin Complexes in Oxidation of 2-Mercaptoethanol by Molecular Oxygen, *Journal of Molecular Catalysis: Chemical* 240,22-26, 2005.

ÖZGEÇMİŞ

Nevin Akçay, 10.10.1978 'de Erzurum' da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Karasu'da tamamladı. 1996 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 'nü 2000 yılında bitirdi. 2000-2005 yılları arasında İzmit Sınav Dershanesinde Kimya Öğretmeni olarak görev yaptı. 2005 yılından itibaren de Çağ-Fen Dershanesinde Kimya Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.