

Araştırma Makalesi / Research Article

2,4,6-Triklorofenolün Çeşitli Oksidantlarla Farklı Metal İyonlarını İçeren Tetrafenilporfirin Tetrasülfonat Katalizörlüğünde OksidasyonuYasemin Çimen¹, Tuğçe Günay¹¹ Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Eskişehir.

e-posta: yasemincimen@anadolu.edu.tr

Geliş Tarihi: 06.10.2016 ; Kabul Tarihi: 07.08.2017

Özet

Bu çalışmada demir-tetrafenilporfirin tetrasülfonat ([FeTSPP]) katalizörlüğünde *tert*-bütil hidroperoksit (Bu^tOOH) veya hidrojen peroksit (H₂O₂) varlığında 2,4,6-triklorofenolün (TCP) oksidasyonu araştırılmıştır. Reaksiyonlar hacimce %10-15 su içeren metanol çözeltilerinde oda sıcaklığında yürütülmüş ve oksidasyonlar üzerine substrat, katalizör ve oksidant derişimlerinin etkileri incelenmiştir. Reaksiyon karışımlarının ürün bileşimleri GC-MS, nicel analizleri ise GC kullanılarak yapılmıştır. [FeTSPP] katalizörlüğünde TCP nin H₂O₂ ile oksidasyonunda en yüksek katalitik döngü sayısı (Turnover number, TON) ve katalitik döngü frekansı (Turnover frequency, TOF) 512,0 olarak katalizör:substrat:oksidant mol oranı 1:500:300 olan reaksiyon içinde edilmiştir. Ayrıca kobalt-, nikel-, paladyum- ve bakır-tetrafenilporfirin tetrasülfonatın TCP oksidasyonu için katalitik aktiviteleri incelenmiş ve bu yapıların katalitik aktivite göstermediği belirlenmiştir. Tekrar kullanılabilirliğini iyileştirmek amacıyla [FeTSPP], Amberlite IRA-900 reçinesine bağlanmış, ancak [FeTSPP]-IRA heterojen katalizörü ile yürütülen deneylerde TCP dönüşümünün azaldığı, optimum oksidasyon süresinin arttığı ve çevrim sayısının arttırılmadığı belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler

Oksidasyon; Metalotetrafenilporfirin tetrasülfonat; Katalizör; 2,4,6-triklorofenol

Oxidation of 2,4,6-Trichlorophenol Catalyzed by Tetraphenylporphyrin Tetrasulfonate with Different Metal Ions in the Presecence of Different Oxidants**Abstract**

In this study, the oxidation of 2,4,6-trichlorophenol (TCP) catalyzed by iron-tetraphenylporphyrin tetrasulfonate ([FeTSPP]) in the presence of *tert*-butyl hydroperoxide (Bu^tOOH) or hydrogen peroxide (H₂O₂) was investigated. The reactions were carried out in %10-15 of water in methanol solutions by volume at room temperature and the effects of the concentration of substrate, catalyst and oxidant on the outcome of the reactions were investigated. The product compositions of the reaction mixtures were identified using GC-MS and amounts of the products were calculated using GC chromatograms. When the catalyst:substrate:oxidant mole ratios were kept in 1:500:300 in the catalysis by [FeTSPP], the highest turnover number (TON) and turnover frequency (TOF) values of 512 were obtained with H₂O₂. In addition, the catalytic activities of cobalt-, nickel-, paladium- and copper-tetraphenylporphyrin tetrasulfonates were investigated for oxidation of TCP and it was determined that these structures did not show any activity. In order to improve recyclability of the catalyst, [FeTSPP] was bound to Amberlite IRA-900 resin. When the [FeTSPP]-IRA was used as a catalyst, it was determined that conversion of TCP decreased and optimum time increased for oxidation and also its recycling numbers did not increased.

Keywords

Oxidation; Metalloporphyrin tetrasulfonate; Catalyst; 2,4,6-trichlorophenol

1. Giriş

Herbisit, fungusit, pestisit, insektisit, ilaç ve boya olarak sanayide birçok alanda kullanımları mevcut olan klorofenoller, toksik kirleticiler grubunda yer almalarının yanısıra kanserojen ve mutajenik özellikleri nedeniyle de ekolojik önem taşıyan kirleticiler arasındadırlar(Pera-Titus et al. 2004). Yapısal kararlılığa sahip klorofenollerin biyolojik parçalanmaya olan dirençleri nedeniyle çevreden giderimleri zordur. Bu nedenle degiderimlerine veya daha zararsız türevlerine dönüşümüne yönelik birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri olan biyolojik oksidasyon yöntemi, uzun reaksiyon süresi ve yüksek miktarda klorofenol dönüşümüne olanak sağlamaması sebebiyle kullanışlı bir yöntem değildir (Chaliha and Bhattacharyya 2008). Bir diğer yöntem olan oksidatif kataliz ise biyolojik oksidasyondaki kısıtlamalara çözüm olması sebebiyle umut vadecici olmuştur. Geçiş metal kompleksleri, metaloporfirinler, schiff bazları ve metalofitalosiyanınlerin fenol oksidasyon veya degradasyonu çalışmalarında yaygın olarak kullanılan katalizörlerdir (McKeown 1998). Metaloporfirinler, canlı sistemlerde gerçekleşen hidroksilasyon, epoksidasyon ve oksidasyon reaksiyonlarına aracılık eden bir enzim sınıfı olan Sitokrom P-450'nin aktifliğini canlı sistemler dışında taklit edebilen bir metal kompleksidir. Metaloporfirinler ilgi çeken oksidasyon katalizörü olmalarının yanısıra, ilaç ve elektronik gibi farklı alanlarda da kullanılmaktadırlar. Günümüze kadar birçok araştırmacı çeşitli organik bileşiğin oksidasyonu için farklı metalleri içeren metaloporfirinleri katalizör olarak kullanmıştır ve bunlar arasında Fe, Mn ve Ru komplekslerinin en iyi katalitik sonuçları verdiği belirlenmiştir (Nakagaki 2013).

Literatürde klorofenollerin katalitik oksidasyonu içindemir içeren metaloporfirin ve metaloftalosiyanınlerin katalizör olarak kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Labat et al. 1990; Sorokin et al. 1995; Sorokin et al. 1996; Fukushima et al. 2003; Lente and Espenson 2004; Fukushima and Tatsumi 2006; Christoforidis et al. 2007; Fukushima and Shigematsu 2008; Christoforidis et al. 2010a, 2010b) Ancak EPA

tarafından en önemli kirleticiler sıralamasında 21'inci sırada kaydedilmesinden dolayı klorofenollerin çevreden gideriminin ayrı bir önemi vardır (Appendix A to part 40 of the CFR 423 of EPA regulation). Bu nedenle de bu maddelerin giderimi için daha etkili katalitik sistemler bulma çalışmaları halen güncelliğini koruyan bir konudur.

Bu çalışmada, daha önce [FeTSPP]katalizörlüğünde Bu^tOOH ve H₂O₂ ile metanol-su karışımında oksidasyonu bu kadar detaylı incelenmemiş olan TCP'nin oksidasyonu araştırılmış ve oksidasyon reaksiyonları için optimum reaksiyon koşulları belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2,4,6-Triklorofenol (Fluka), Bu^tOOH (Aldrich), H₂O₂ (Aldrich), metanol (Merck), diklorometan (Aldrich), Amberlite IRA-900 Cl reçenesi (20-50 mesh, Fluka) firmalardan sağlandıkları şekilde kullanılmıştır. Tetrafenilporfirin Adler (1967) yöntemine uygun hazırlanmış, nikel-, demir-, kobalt-, bakır- ve paladyum- tetrafenilporfirin tetrasülfonatlar literatüre benzer yöntemle sentezlenmişlerdir (Fleischer et al. 1971). Diğer çözücü ve maddeler sentez veya analitik saflıkta olup gereken işlemlerde saf su kullanılmıştır. Oksidasyon reaksiyonları, 25 mL'lik balonda platform çalkalayıcıda (Edmund Bühler GmbH, KS-15 Control) karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon karışımı analizleri FID dedektörüne sahip Thermo Scientific Trace 1310 gaz kromatografisinde 30 m uzunluğunda 0,32 mm ID ve 0,25 µm film kalınlığına sahip SE-54 (J&W Scientific) kapiler kolon kullanılarak yapılmıştır. Reaksiyon ürünlerinin analizi HP 6890 GC-MS veya Thermo Finnigan PolarisQ GC-MS/MS cihazlarıyla HP-5 (Agilent) veya TRB 5MS (Teknochroma) kolonları kullanılarak yapılmıştır. UV-görünür bölge spektrumları Shimadzu UV-2450 UV-Görünür Bölge Taramalı Spektrofotometre kullanılarak elde edilmiştir. Deneyler için ayrıca laboratuvarında bulunan diğer araç ve gereçler kullanılmıştır.

2.1. [FeTSPP]-Amberlite IRA-900 heterojen katalizörünün hazırlanması

12,15 g reçinenin (%58 nem içeren) üzerine 50 mL su ve toplam 51,2 mg [FeTSPP] parça parça ilave

edilip platform çalkalayıcıda 200 rpm karıştırma hızında 2 hafta karıştırılmıştır. Bu süre sonunda sıvı fazın tamamen renksiz hale gelmesinden ilave edilen [FeTSPP]'nin tamamının reçineye bağlandığı anlaşılmıştır. Daha sonra hazırlanan bu heterojen katalizör süzülüp saf su ile yıkanmıştır. Yıkama suyunda hiç renklenme olmamasından bağlanan [FeTSPP]'nin sızma yapmadığı anlaşılmıştır. 100 mg'ında 1×10^{-3} mmol [FeTSPP] içerecek şekilde hazırlanan [FeTSPP]-IRA vakum etüvünde 50°C 'de kurutulmuş oksidasyon deneylerine hazır hale getirilmiştir.

2.2. TCP oksidasyonu

25 mL'lik bir balona $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [FeTSPP] (0,5 mL sulu çözelti, $2,0 \times 10^{-3}$ M), 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) konulup, bu karışıma 0,200 mmol Bu^tOOH (0,027 mL) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 200 rpm karıştırma hızında platform çalkalayıcıda belli bir süre karıştırılmıştır. Reaksiyon için belirlenen süre sonunda reaksiyon karışımındaki substrat ve oluşan ürünler CH₂Cl₂ ile ekstre edilip, GC ile analiz edilmiştir. [FeTSPP] katalizörlüğünde Bu^tOOH ile TCP oksidasyonu yukarıda anlatılanlara benzer prosedürle farklı katalizör, substrat ve oksidant miktarları için de yürütülmüştür. Oksidant olarak H₂O₂ kullanıldığı durumda 25 mL'lik bir balona $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [FeTSPP] (0,5 mL sulu çözelti, $2,0 \times 10^{-3}$ M), 0,500 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,125 M) konulup, bu karışıma 0,300 mmol H₂O₂ (0,026 mL) eklenmiş ve reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 200 rpm karıştırma hızında platform çalkalayıcıda belli bir süre karıştırılmıştır. Ekstraksiyon ve analiz için TCP/Bu^tOOH katalitik sistemiyle benzer prosedür takip edilmiştir. Her iki katalitik sistemde de katalizör olmaksızın yürütülen oksidasyon reaksiyonlarında herhangi bir dönüşüme rastlanılmamıştır.

2.3. [FeTSPP]'nin tekrar kullanılabilirliği ve bozunma deneyleri

Katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde Bu^tOOH varlığında 1:100:200, H₂O₂ varlığında ise 1:500:300 katalizör:substrat:oksidant mol oranları kullanılmıştır. TCP ve kullanılan oksidantın yeni

miktarları reaksiyon ortamına eklenmeden önce organik maddeler CH₂Cl₂ ekstraksiyonu ile uzaklaştırılmıştır. Ardından ekstraksiyon sırasında azalan metanol, reaksiyon ortamına eklenerek reaksiyon hacmi 4,5 mL'ye tamamlanmıştır.

Katalizörün bozunma deneylerinde her iki oksidant için de yukarıda verilen reaksiyon miktarlarının 2 katı ile çalışılmıştır. Belirli zamanlarda reaksiyon ortamından 0,5 mL alınmış ve metanol-su karışımı ile 10 kez seyreltilerek UV-görünür bölge spektrumları alınmıştır. Bu şekilde katalizörün zamanla bozunması takip edilmiştir.

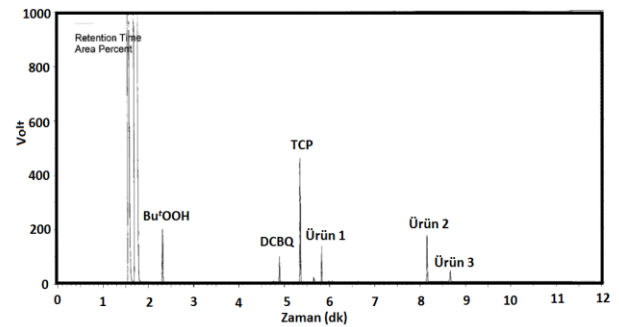
2.4. [FeTSPP]-IRA'nın tekrar kullanılabilirliği

5×10^{-4} mmol [FeTSPP] içeren heterojen katalizör varlığında standart deney mol miktarlarında (Tablo 2, reaksiyon 2) Bu^tOOH oksidantı ile optimum sürede reaksiyonlar yürütülmüştür. Yeni substrat ve oksidant ilavesinden önce ilk olarak reaksiyon karışımı süzümüştür. Katalizör ayrıldıktan sonra elde edilen çözelti ortamındaki organik maddeler GC analizi için CH₂Cl₂ ile ekstre edilmiş, ardından reaksiyon ortamından ayrılan heterojen katalizör tekrar 25 mL'lik balona alınmış ve 0,100 mmol TCP (4,0 mL metanol çözeltisi, 0,025 M) ve 0,200 mmol Bu^tOOH eklenip reaksiyon tekrar 9 saat yürütülerek ikinci çevrim gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Ürün karakterizasyonu

TCP'nin [FeTSPP] katalizörü varlığında Bu^tOOH oksidantı ile 8:1 oranında metanol-su karışımında oda sıcaklığında yürütülen oksidasyonuna ait GC kromatogramı Şekil 1'de verilmiştir.

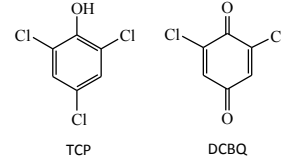


Şekil 1. [FeTSPP] ile katalizlenmiş Bu^tOOH ile TCP oksidasyon reaksiyon karışımının GC kromatogramı.

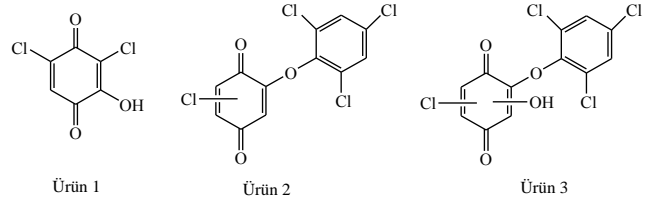
Reaksiyona ait kromatogramdan TCP oksidasyonu sonucu 4 temel ürün oluşumu belirlenmiştir. Bu ürünleri belirlemek amacıyla reaksiyon karışımının GC-MS analizi yapılmış ve analiz sonucu GC kromatogramında alıkonma zamanı 4,89 dk olan ürünün 2,6-dikloro-1,4-benzokininon (DCBQ, Şekil 2) olduğu belirlenmiştir. DCBQ: MS, m/z 176 (molekül iyon piki, ayrıca yapıdaki iki klor atomundan kaynaklı izotopik pikler gözlenmiştir), 141, 120, 88, 79, 60, 53, 37. Fe-Porfirin temelli katalizörler varlığında TCP oksidasyonunda DCBQ oluşumu literatürde kaydedilmiştir (Labat et al. 1990; Sorokin and Meunier 1996; Lente and Espenson 2004a; Fukushima and Shigematsu 2008; Diaz-Diaz et al. 2010; Christoforidis et al. 2011).

Reaksiyon karışımına uygulanan çeşitli ayırma yöntemlerine rağmen reaksiyon sonucu oluşan diğer üç ürünün izolasyonu yapılamamış, bu nedenle de bu ürünlerin yapı analizleri tam olarak gerçekleştirilememiştir. Ancak kütle spektrumları göz önünde bulundurularak önerilen olası yapılar Şekil 3'te verilmiştir. Ürün 1: MS, m/z 192 (molekül iyon piki, ayrıca yapıdaki iki klor atomundan kaynaklı izotopik pikler gözlenmiştir), 187, 177, 163, 141, 129, 113, 99, 85, 75, 60, 53, 39. Literatürdeki bazı çalışmalarda Ürün 1 oluşumu rapor edilmiştir (Sorokin and Meunier 1996; Christoforidis et al. 2011; Franzen et al. 2012). Ayrıca literatürde TCP oksidasyonu sonucu klorlu kenetlenmiş ürünlerin oluştuğu da ifade edilmiştir (Sorokin and Meunier 1996; Sanchez et al. 2001; Fukushima and Shigematsu 2008; Diaz-Diaz et al. 2010; Christoforidis et al. 2011). Ürün 2: MS, m/z 336 (molekül iyon piki, ayrıca yapıdaki dört klor atomundan kaynaklı izotopik pikler gözlenmiştir), 301, 273, 253, 233, 217, 207, 182, 163, 143, 130, 113, 97, 73, 69, 53, 37. Bazı araştırmacılar bu çalışmada Ürün 2 olarak adlandırılan oksidatif kenetlenme ürününün oluşumunu rapor etmişlerdir (Hemmert et al. 1999; Fukushima and Shigematsu 2008; Diaz-Diaz 2010). Ürün 3: MS, m/z 352 (molekül iyon piki, ayrıca yapıdaki dört klor atomundan kaynaklı izotopik pikler gözlenmiştir), 341, 325, 316, 295, 281, 267, 239, 228, 221, 207, 187, 180, 159, 147, 129, 113, 109, 86, 73, 69, 53, 39. H₂O₂ ile TCP oksidasyonu için oksidant olarak Bu⁺OOH kullanıldığında elde edilen

kromatogram ile benzer kromatogram ve aynı temel ürünler elde edilmiştir.



Şekil 2. TCP ve DCBQ'nun kimyasal yapıları.



Şekil 3. Ürün 1, Ürün 2 ve Ürün 3 için önerilen bileşiklerin kimyasal yapıları.

3.2. TCP'nin [FeTSP] katalizörlüğünde oksidasyonuna pH etkisi

[FeTSP]/Bu⁺OOH veya H₂O₂ katalizör-oksidant sistemiyle TCP'nin oksidasyonunun pH ile nasıl etkilendiği araştırılmış ve her deney için ürün dağılımı belirlenmiştir. 1 saatlik reaksiyonlardan sonra elde edilen TCP dönüşümleri ve oluşan ürün dağılımları Tablo 1'de verilmiştir. Bu⁺OOH varlığında ortamın asitliğinin TCP'nin dönüşümündeki etkisine bakıldığı zaman, pH 3,41-8,02 aralığında TCP dönüşümü pek değişmezken (Tablo 1, reaksiyon 2,3,4) bu pH değerlerinden daha asidik veya bazik reaksiyon ortamlarında dönüşümün azaldığı gözlenmiştir (Tablo 1, reaksiyon 1,5,6). pH taramaları sonucunda ortamın pH'sının değiştirilmesiyle dönüşümün olumlu etkilenmediği belirlendiğinden reaksiyon ortamının kendi pH'sı olan 3,41 optimum pH olarak seçilmiştir. H₂O₂ varlığında ortamın asitliğinin TCP'nin dönüşümündeki etkisine bakıldığı zaman ise, pH 1,29-6,44 aralığında TCP dönüşümünün ortamın asitlik değerinden pek etkilenmediği gözlenmiştir (Tablo 1, reaksiyon 7-10). Nötr reaksiyon ortamında ise dönüşümün %3'lere düşüp oldukça azaldığı görülmüştür (Tablo 1, reaksiyon 11). Bu nedenlerle reaksiyon ortamının kendi pH'sı olan 3,33 optimum pH olarak seçilmiştir.

Phenol ve fenoksit anyonu arasındaki denge pH a bağlı olduğundan, bu bileşiklerin kimyasal dönüşümleri de pH'a bağlıdır. Nötr ve bazik çözelti ortamında klorofenollerin iyonlaşmış formlarının önemli katkısından dolayı substratların daha fazla katalitik dönüşümü oluşur. Bu durumda asidik

metanol-su ortamında yüksek dönüşümler elde etmek ilginç olsa da, bu durum klorofenollerin çözünürlüğünün organik çözücü varlığından artması ile açıklanabilir.

Tablo 1.[FeTSPP] katalizörlüğünde TCP oksidasyonu^a: TCP dönüşümü ve ürün bileşimine pH etkisi

Reaksiyon	Oksidant Türü	pH	TCP Dönüşümü ^b	DCBQ ^b	Ürün 1 ^b	Ürün 2 ^b	Ürün 3 ^b	TON ^c	TOF ^d (sa ⁻¹)
1	Bu ^t OOH	1,17	51,4	14,1	21,7	9,3	1,0	51,4	51,4
2 ^e	Bu ^t OOH	3,41	79,3	15,1	19,0	24,6	10,1	79,3	79,3
3	Bu ^t OOH	4,91	77,1	14,4	17,9	26,8	9,8	77,1	77,1
4	Bu ^t OOH	8,02	83,6	15,9	10,0	20,4	27,4	83,6	83,6
5	Bu ^t OOH	10,81	32,0	15,2	–	–	5,5	32,0	32,0
6	Bu ^t OOH	12,31	0,0	–	–	–	–	0,0	0,0
7	H ₂ O ₂	1,29	53,0	25,0	14,3	13,2	–	265,0	265,0
8	H ₂ O ₂	2,60	63,3	23,0	16,5	23,2	0,6	316,5	316,5
9 ^e	H ₂ O ₂	3,33	58,3	19,0	17,3	20,7	0,9	291,5	291,5
10	H ₂ O ₂	6,44	60,0	18,3	15,7	24,0	1,0	300,0	300,0
11	H ₂ O ₂	7,16	3,0	–	–	–	2,3	15,0	15,0

^a Reaksiyon koşulları: 0,100 mmol TCP, 0,200 mmol Bu^tOOH, $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [FeTSPP] ve 0,500 mmol TCP, 0,300 mmol H₂O₂, $1,0 \times 10^{-3}$ mmol [FeTSPP], V=4,5 mL 8:1 metanol-su karışımı, oda sıcaklığı, t=1 saat.

^b %Pik alanı

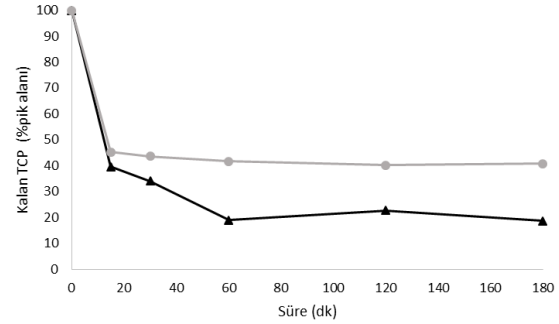
^c (Substrat mol sayısı / katalizör mol sayısı) × %dönüşüm

^d TON/süre (saat)

^e Reaksiyon ortamının kendi pH'sı

3.3. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde oksidasyonuna süre etkisi

[FeTSPP] ile katalizlenmiş TCP'nin Bu^tOOH ve H₂O₂ ile oksidasyonunda reaksiyon ortamında kalan TCP %pik alanlarının zamana göre değişimi katalizör:substrat:oksidant mol oranları Bu^tOOH için 1:100:200 ve H₂O₂ için 1:500:300 olan reaksiyon için Şekil 4'te verilmiştir. Bu^tOOH varlığında TCP'nin ürünlere dönüşümünün reaksiyonun ilk 60 dakikasında %80'lere ulaştığı daha sonra reaksiyon hızının zamanla azalması nedeniyle dönüşümün pek fazla değişmediği görülmüştür. H₂O₂ varlığında TCP'nin ürünlere dönüşümünün reaksiyonun ilk 15 dakikasında %55'lere ulaştığı, daha sonra reaksiyon hızının zamanla azalması nedeniyle dönüşümün değişmediği görülmüştür.



Şekil 4. [FeTSPP] (1×10^{-3} mmol) katalizörlüğünde TCP oksidasyonunda reaksiyona girmeden kalan TCP % pik alanlarının zamana bağlılığı. Hacim 4,5 mL, 8:1 (v/v) metanol-su, oda sıcaklığı.

(▲) Bu^tOOH (0,200 mmol) ve [TCP]_{Başlangıç} = 0,100 mmol
(●) H₂O₂ (0,300 mmol) [TCP]_{Başlangıç} = 0,500 mmol

3.4. TCP'nin [FeTSPP] katalizörlüğünde oksidasyonuna katalizör, substrat ve oksidant miktarının etkisi

[FeTSPP]/Bu^tOOH veya H₂O₂ katalizör-oksidant sistemiyle TCP'nin oksidasyonunun substrat, katalizör ve oksidant derişimleri ile nasıl etkilendiği araştırılmış ve her deney için ürün dağılımı belirlenmiştir. 1 saatlik reaksiyonlardan sonra

dönüşen TCP miktarları ve oluşan ürün dağılımları Tablo 2’de verilmiştir. Bu^tOOH varlığında sabit substrat ve oksidant derişimlerinde [FeTSPP] miktarının TCP’nin dönüşümüne etkisi incelenmiş ve TCP dönüşümünün, DCBQ ve Ürün 1-2 verimlerinin katalizör derişiminin azalmasıyla azaldığı, Ürün 3 derişiminin ise değişmediği gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 4,5). [FeTSPP] miktarının artmasıyla ise TCP dönüşümü ve Ürün 2 verimi artarken, diğer ürünlerin miktarında pek değişiklik olmamıştır. Substrat miktarının TCP’nin dönüşümündeki etkisine bakıldığı zaman ise, artan TCP miktarlarında dönüşümün azaldığı, azalan TCP miktarında ise aynı zaman dilimi için dönüşümün artarak %94’e ulaştığı gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 6,7). Ayrıca substrat miktarındaki azalmanın diğer ürünlerin verimini pek etkilemez iken Ürün 3’ün verimini artırdığı belirlenmiştir. Oksidant derişiminin TCP oksidasyonuna etkisine bakıldığında, azalan Bu^tOOH miktarıyla dönüşümün azaldığı, artan Bu^tOOH miktarı varlığında ise TCP dönüşümünün arttığı gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 1,3). Hasan ve Sublette yapmış oldukları çalışmada Fe⁺³ protoporfirin IX (Fe-pro-Ph), Fe⁺³-meso-tetra(o-diklorofenil) porfirin sülfonat (Fe-diCl-Ph), and Fe⁺³-meso-tetra(o-diflorofenil) porfirin sülfonat (Fe-diF-Ph) katalizörlüğünde TCP oksidasyonunu araştırmışlardır. Fe-pro-Ph katalizörlüğünde %35, Fe-diCl-Ph katalizörlüğünde ise %100 TCP dönüşümü elde ettiklerini rapor etmişlerdir (Hasan and Sublette 1997). Bu çalışma süstitüe grupların katalitik aktivite üzerinde rol aldığını göstermektedir. Literatürden meso konumlarında elektron çekici grupları içeren porfirin yapılarının daha iyi oksitleyici tür oluşturdukları, daha büyük grupları içeren porfirinlerin ise aktif olmayan katalitik tür oluşumlarını veya porfirinin kendi kendine oksidatif bozunmasının engellediği bilinmektedir (Dolphin and Traylor 1997). Bu çalışma sonuçları ile karşılaştırıldığında literatür ile uyumlu olarak [FeTSPP]’nin hiç süstitüent içermeyen Fe-pro-Ph yapısından daha aktif, sülfonat grupları yanında

klor süstitüentini içeren Fe-diCl-Ph yapısından daha düşük aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. [FeTSPP]/H₂O₂ katalizör-oksidant sistemiyle TCP’nin oksidasyonunda Ürün 3’ün ya oluşmadığı ya da miktarının çok az olduğu görülmüştür. Sabit substrat ve oksidant derişimlerinde [FeTSPP] miktarının TCP’nin dönüşümüne etkisi incelenmiş ve TCP dönüşümü, DCBQ ve Ürün 1 verimlerinin katalizör derişiminin azalmasıyla azaldığı, Ürün 2 veriminin ise değişmediği gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 13,14). Substrat miktarının TCP’nin dönüşümündeki etkisine bakıldığı zaman ise, artan TCP miktarlarında dönüşümün azaldığı, azalan TCP miktarında ise aynı zaman dilimi için dönüşümün artarak %81’e ulaştığı gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 15,16). Oksidant derişiminin TCP oksidasyonuna etkisine bakıldığında, azalan H₂O₂ miktarıyla dönüşümün azaldığı, artan H₂O₂ miktarı varlığında ise TCP dönüşümünün arttığı gözlenmiştir (Tablo 2, reaksiyon 10,12). Chaliha ve arkadaşları demir, kobalt ve nikel katkıladıkları mezogözenekli MCM-41 katalizörlüğünde H₂O₂ varlığında TCP oksidasyonunu incelemişler ve 0,2 MPa yüksek basınç altında 80°C’de gerçekleştirdikleri reaksiyonda 5 saat sonundasirasıyla % 59, %50 ve 65TCP dönüşümü elde ettiklerini rapor etmişlerdir (Chaliha et. al. 2008). Chaliha ve arkadaşlarının sonuçları ile demir merkez metal iyonunu içeren porfirin sonuçları karşılaştırıldığında [FeTSPP] ile TCP oksidasyonunun daha kısa sürede daha etkili olarak katalizlenebildiği görülmüştür. Hadash ve arkadaşları yaptıkları çalışmada porfirin yapılarına oldukça benzer olan demir ftalosiyenin tetrasülfonat [FePcTS] katalizörlüğünde 1 saat sonuna H₂O₂’i damla damla ilave ettiklerinde %100 TCP dönüşümü aynı miktar H₂O₂’i tek seferde eklediklerinde %38 TCP dönüşümü elde etmişlerdir (Hadash et. al. 19998). Bu çalışmada ayrıca TCP oksidasyonu hem sadece oksidant ile hem de sadece katalizör varlığında her iki oksidant için de incelenmiş ve her iki durumda da TCP dönüşümünün gerçekleşmediği görülmüştür (Tablo 2, 8-9, 17-18).

Tablo 2. [FeTSP] katalizörlüğünde TCP oksidasyonu^a: ürün bileşimine katalizör, substrat ve oksidant miktarının etkisi

Reaksiyon	Oksidant Türü	[FePTS] mmol	TCP mmol	Oksidant Miktarı mmol	TCP Dönüşümü ^b	DCBQ ^b	Ürün 1 ^b	Ürün 2 ^b	Ürün 3 ^b	TON ^c	TOF ^d (sa ⁻¹)
1	Bu ^f OOH	1,0×10 ⁻³	0,100	0,100	66,3	12,9	15,4	23,8	11,3	66,3	66,3
2^e	Bu^fOOH	1,0×10⁻³	0,100	0,200	79,3	15,1	19,0	24,6	10,1	79,3	79,3
3	Bu ^f OOH	1,0×10 ⁻³	0,100	0,400	85,7	13,4	18,7	28,5	7,6	85,7	85,7
4	Bu ^f OOH	2,0×10 ⁻³	0,100	0,200	92,8	15,3	20,1	34,2	10,8	46,4	46,4
5	Bu ^f OOH	5,0×10 ⁻⁴	0,100	0,200	54,5	10,8	12,0	17,6	10,1	109,0	109,0
6	Bu ^f OOH	1,0×10 ⁻³	0,050	0,200	93,5	14,3	17,6	25,6	21,1	46,7	46,7
7	Bu ^f OOH	1,0×10 ⁻³	0,200	0,200	50,4	9,9	13,1	19,6	5,5	100,8	100,8
8	Bu ^f OOH	-	0,100	0,200	0,0	-	-	-	-	-	-
9	Bu ^f OOH	1,0×10 ⁻³	0,100	-	0,0	-	-	-	-	-	-
10	H ₂ O ₂	1,0×10 ⁻³	0,500	0,150	33,7	8,3	8,8	13,9	2,2	168,5	168,5
11^e	H₂O₂	1,0×10⁻³	0,500	0,300	58,3	19,0	17,3	20,7	0,9	291,5	291,5
12	H ₂ O ₂	1,0×10 ⁻³	0,500	0,450	64,3	23,2	16,0	24,2	0,5	321,5	321,5
13	H ₂ O ₂	2,0×10 ⁻³	0,500	0,300	61,7	22,8	15,7	23,2	-	154,2	154,2
14	H ₂ O ₂	5,0×10 ⁻⁴	0,500	0,300	51,2	15,5	13,9	20,7	1,0	512,0	512,0
15	H ₂ O ₂	1,0×10 ⁻³	0,250	0,300	81,0	22,7	22,2	33,3	2,7	202,5	202,5
16	H ₂ O ₂	1,0×10 ⁻³	0,750	0,300	39,9	13,7	10,8	14,9	-	299,2	299,2
17	H ₂ O ₂	-	0,500	0,300	0,0	-	-	-	-	-	-
18	H ₂ O ₂	1,0×10 ⁻³	0,500	-	0,0	-	-	-	-	-	-

^a Reaksiyon koşulları: Bu^fOOH varlığında pH=3,41 ve H₂O₂ varlığında pH=3,33, V=4,5 mL 8:1 metanol-su karışımı, oda sıcaklığı, t=1 saat.

^b %Pik alanı

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

^d TON/süre (saat)

^e Reaksiyon ortamının kendi pH'sı

3.5. [MTSP] katalizörlerinin Bu^fOOH ve H₂O₂ ile TCP oksidasyonu

Metalporfirinlerin merkez metal iyon türünün katalitik aktiviteyi oldukça etkilediği bilindiğinden Bu^fOOH ve H₂O₂ oksidantları ile TCP oksidasyonu, demir yerine kobalt, nikel, paladyum ve bakır tetrafenilporfirin sülfonat varlığında incelenmiş, ancak bu metalleri içeren porfirin yapılarının TCP oksidasyonu için katalitik aktivite göstermediği belirlenmiştir (Tablo 3. 1-8). Agboola ve ark. kobalt, nikel, alüminyum ve bakır ftalosiyanın tetrasülfonat (MPcTS) katalizörlüğünde H₂O₂ varlığında TCP

oksidasyonunu araştırmış ve kobalt dışında diğer MPcTS'lerin ölçülebilir bir TCP oksidasyonu gerçekleştiremediklerini bildirmişlerdir (Agboola et. al. 2005). BakırınCuPcTS yapısında bir oksidasyon basamağının olmasınedeniyle yükseltgenememesi, gösterdiğikatalitik sonuçlar ile uyumludur. Nikel merkez metal iyonuna sahip [NiTSP] +2 den +3 e yükseltgenebilir, yani Ni(III)/Ni(II) redoks çiftine sahiptir. Ancak Malinski ve ark. tarafından bu redoks çiftinin elektrokimyasal çözeltilerde gözlenmediği rapor edilmiştir (Malinski et. al. 2000). [NiTSP]'nin TCP oksidasyonunda katalitik aktivite göstermemesi Ni(III)/Ni(II) çiftinin çözeltide bulunmamasından kaynaklı olabilir.

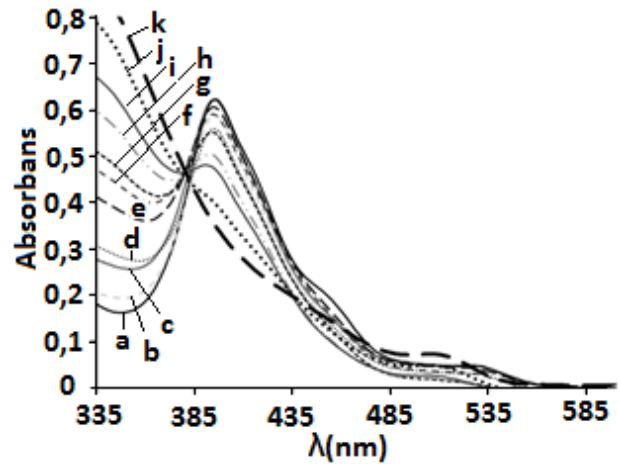
Tablo 3. Metal türününTCP oksidasyonuna etkisi^a

Reaksiyon	Katalizör Türü	Oksidant Türü	[MPTS] mmol	TCP mmol	Oksidant Miktarı mmol	Zaman (sa)	TCP Dönüşümü
1	[CoTSPP]	Bu ^t OOH	1,0×10 ⁻³	0,100	0,200	13	0
2 ^e		H ₂ O ₂	1,0×10 ⁻³	0,100	0,200	13	0
3	[CuTSPP]	Bu ^t OOH	1,0×10 ⁻³	0,100	0,200	18	0
4		H ₂ O ₂	1,0×10 ⁻³	0,100	0,200	18	0
5	[NiTSPP]	Bu ^t OOH	1,0×10 ⁻³	0,100	0,200	24	0
6		H ₂ O ₂	1,0×10 ⁻³	0,100	0,200	24	0
7	[PdTSPP]	Bu ^t OOH	1,0×10 ⁻³	0,100	0,200	24	0
8		H ₂ O ₂	1,0×10 ⁻³	0,100	0,200	24	0

^a Reaksiyon koşulları: V=4,5 mL 8:1 metanol-su karışımı, oda sıcaklığı

3.6. [FeTSPP] katalizörünün Bu^tOOH ve H₂O₂ ile TCP oksidasyonunda tekrar kullanılabilirliği ve bozunması

Bu^tOOH varlığında 4 kez tekrarlanan katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde ilk çevrimde %79,3 olarak belirlenen TCP dönüşüm miktarı diğer çevrimlerde oldukça azalmış ve 2. çevrimde %16,1, 3. çevrimde %1,8 olarak belirlenmiştir. 4. çevrimde ise katalizörün tamamen etkinliğini yitirdiği görülmüştür. H₂O₂ varlığında 3 kez tekrarlanan katalizörün tekrar kullanılabilirlik deneylerinde ilk çevrimde %58,3 olarak belirlenen TCP dönüşümü, 2. çevrimde %6,6 olarak belirlenmiştir. 3. çevrimde ise katalizörün tamamen etkinliğini yitirdiği görülmüştür. Şekil 5'te Bu^tOOH varlığında oksidasyon reaksiyonu süresince ortamda bulunan katalizörün absorpsiyon spektrumları verilmiştir. Absorpsiyon şiddetinde gözlenen azalmanın katalizörün oksidant tarafından parçalanması nedeniyle olduğu ve bu nedenle katalitik aktivitenin sürdürülemediği düşünülmüştür. Benzer spektrum H₂O₂ varlığında da elde edilmiştir.



Şekil 5. 2,0×10⁻³ mmol [FeTSPP]'nin 0,200 mmol TCP ve 0,400 mmol Bu^tOOH içeren 9,0 mL 8:1 (v/v) metanol-su karışımındaki görünür bölge spektrumu.

(a) Bu^tOOH eklenmeden önce ve (b) reaksiyon başlar başlamaz ve reaksiyon başlatıldıktan sonra (c) 1 dk (d) 2 dk, (e) 3 dk, (f) 4 dk, (g) 5 dk, (h) 10 dk, (i) 15 dk, (j) 30 dk, (k) 1 sa. (Spektrumlar 8:1 metanol-su çözeltisi ile 10 kez seyreltildikten sonra alınmıştır.)

3.7. TCP'nin [FeTSPP]-IRA katalizörlüğünde oksidasyonu

Hem reaksiyon ortamından katalizörün daha kolay ayrılması hem de homojen sistemde oksidant tarafından bozunması nedeniyle katalitik aktivitesini kaybeden katalizör bir desteğe bağlanarak oksidanta karşı dayanıklılığının ve böylece de tekrar kullanılabilirliğinin artırılması amacıyla TCP oksidasyonu hazırlanan [FeTSPP]-IRA varlığında yürütülmüştür. Öncelikle hazırlanan heterojen katalizörün TCP oksidasyonundaki

optimum pH'ını belirleme deneyleri yapılmıştır. Katalizör, substrat ve oksidant mol miktarları için ise homojen sistemde standart deney olarak kabul edilen deney şartları kullanılmıştır (Bu^tOOH için Tablo 2, reaksiyon 2; H₂O₂ için Tablo 2, reaksiyon 9). Bu^tOOH oksidantı varlığında [FeTSP]-IRA ile katalizlenen 24 saatlik pH taramaları sonucunda yaklaşık olarak %12-18,5 arasında substrat dönüşümü elde edilirken, pH'nın reaksiyon verimini çok fazla etkilemediği gözlenmiştir (Tablo 4, reaksiyon 1-5). Bu nedenle pH taramaları sonucunda ortamının kendi pH'sı olan pH 5,08 çalışma pH'sı olarak seçilmiş ve bu pH'da yürütülen zaman taramasında optimum süre 9 saat olarak saptanmıştır.

[FeTSP]-IRA ile katalizlenen, H₂O₂ oksidantı varlığında yürütülen pH taramaları varlığında ise 24 saatlik reaksiyonlar sonucunda substrat dönüşümü gözlenmemiştir (Tablo 4, reaksiyon 6-10). Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik deneyleri sadece Bu^tOOH oksidantı varlığında yürütülmüştür. Bu^tOOH varlığında 2 kez tekrarlanan tekrar kullanılabilirlik deneylerinde ilk çevrimde %10,3 TCP dönüşümü belirlenirken katalizörün 2. çevrimde aktivitesini kaybettiği görülmüştür. Heterojen sistemde her bir aktif türün serbest olmamasından dolayı beklenildiği gibi heterojen sistemin homojen sisteme göre oldukça yavaş olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4. [FeTSP]-IRA katalizörlüğünde TCP oksidasyonu^a: TCP dönüşümü ve ürün bileşimine pH etkisi

No	Oksidant Türü	pH	TCP Dönüşümü ^a	DCBQ ^b	Ürün 1 ^b	Ürün 2 ^b	Ürün 3 ^b	TON ^c	TOF ^d (sa ⁻¹)
1	Bu ^t OOH	1,21	11,9	3,5	–	1,1	–	11,9	0,5
2	Bu ^t OOH	3,38	16,2	2,6	–	5,2	–	16,2	0,7
3	Bu ^t OOH	5,08	15,9	2,4	–	4,1	–	15,9	0,7
4	Bu ^t OOH	6,90	17,6	1,8	–	4,4	1,8	17,6	0,7
5	Bu ^t OOH	8,10	18,4	–	–	6,4	–	18,4	0,8
6	H ₂ O ₂	1,34	0,0	–	–	–	–	0,0	0,0
7	H ₂ O ₂	3,41	0,0	–	–	–	–	0,0	0,0
8	H ₂ O ₂	4,43	0,0	–	–	–	–	0,0	0,0
9	H ₂ O ₂	6,45	0,0	–	–	–	–	0,0	0,0
10	H ₂ O ₂	7,22	0,0	–	–	–	–	0,0	0,0

^a Reaksiyon koşulları: V=4,5 mL 8:1 metanol-su karışımı, oda sıcaklığı, t=24 saat.

^b %Pik alanı

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

^d TON/süre (saat)

4. Sonuç

[FeTSPP] katalizörünün hacimce %10-15 su içeren metanol çözeltilerinde TCP oksidasyonunu her iki oksidant ile de etkin bir şekilde katalizlediği belirlenmiştir. [FeTSPP]'nin Bu¹OOH veya H₂O₂ ile TCP oksidasyonunda en yüksek TON ve TOF değerleri H₂O₂ ile elde edilmiştir (Tablo 2, reaksiyon 12). [CoTSPP], [CuTSPP], [NiTSPP] ve [PdTSPP]'nin ise hacimce %10-15 su içeren metanol çözeltilerinde TCP oksidasyonunda her iki oksidant ile de katalitik aktivite göstermediği görülmüştür.

Periyodik tabloda, günümüzdeki kataliz araştırmalarında çok yönlü merkez metallere biri olan olarak kabul edilen rutenyumun bir üstünde, d-bloğunun merkezinde bulunan demir, -II'den +VI'ya uzanan geniş bir aralıkta oksidasyon basamağına sahip olması ve demir(III)porfirin komplekslerinin oksidantlar tarafından yüksek değerlikli demir-okzo geçiş hallerine yükseltgenmesi ve sonrasında oluşan demir-okzo türlerinin substratı oksitlenmesinenedeniyle diğer metallere göre daha yüksek katalitik aktivite göstermiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No:1401F012). **Kaynaklar**

Adler, A.D., Longo, F.R., Finarelli, J.D., Goldmacher, J., Assour, J. and Korsakoff, L., 1967. A simplified synthesis for meso-tetraphenylporphine. *Journal of Organic Chemistry*, **32(2)**, 476-476.

Agboola, B., Ozoemena, K.I. Nyokong, T., 2005. Hydrogen peroxide oxidation of 2-chlorophenol and 2,4,5-trichlorophenol catalyzed by monomeric and aggregated cobalt tetrasulfophthalocyanine. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **227**, 209-216

Alexander, M., 1981. Biodegradation of chemicals of environmental concern. *Science*, **211(4478)**, 132-138.

Chaliha, S. and Bhattacharyya, K.S., 2008. Catalytic wet oxidation of 2-chlorophenol, 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol in water with Mn(II)-MCM41. *Chemical Engineering Journal*, **139**, 575-588.

Chaliha, S. and Bhattacharyya, K.G., 2008. Wet oxidative method for removal of 2,4,6-trichlorophenol in water using Fe(III), Co(II), Ni(II) supported MCM41

catalysts. *Journal of Hazardous Materials*, **150**, 728-736.

Christoforidis, K.C., Louloudi, M., Milaeva, E.R., Sanakis, Y. and Deligiannakis, Y., 2007. EPR study of a novel [Fe-porphyrin] catalyst. *Molecular Physics*, **105(15-16)**, 2185-2194.

Christoforidis, K.C., Louloudi, M., Milaeva, E.R. and Deligiannakis, Y., 2010a. Mechanism of catalytic decomposition of pentachlorophenol by a highly recyclable heterogeneous SiO₂-[Fe-porphyrin] catalyst. *Journal of Catalysis*, **270(1)**, 153-162.

Christoforidis, K.C., Louloudi, M. and Deligiannakis, Y., (2010b). Complete dechlorination of pentachlorophenol by a heterogeneous SiO₂-Fe-porphyrin catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **95(3)**, 297-302.

Christoforidis, K.C., Serestatidou, E., Louloudi, M., Konstantinou, I.K., Milaeva, E.R. and Deligiannakis, Y., 2011. Mechanism of catalytic degradation of 2,4,6-trichlorophenol by a Fe-porphyrin catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **101(3-4)**, 417-424.

Díaz-Díaz, G., Celis-García, M., Blanco-López, M.C., Lobo-Castañón, M.J., Miranda-Ordieres, A.J. and Tuñón-Blanco, P., 2010. Heterogeneous catalytic 2,4,6-trichlorophenol degradation at hemin-acrylic copolymer. *Applied Catalysis B: Environmental*, **96(1-2)**, 51-56.

Dolphin, D.; Traylor, T.G.; Xie, L.Y., 1997. Polyhaloporphyrins: Unusual Ligands for Metals and Metal-Catalyzed Oxidations. *Acc. Chem. Res.* **30**, 251-259.

Fleischer, E.B., Palmer, J.M., Srivastava, T.S. and Chatterjee, A., 1971. Thermodynamic and kinetic properties of an iron-porphyrin system. *Journal of the American Chemical Society*, **93 (13)**, 3162-3167.

Franzen, S., Sasan, K., Sturgeon, B.E., Lyon, B.J., Battenburg, B.J., Gracz, H., Dumariah, R. and Ghiladi, R., 2012. Nonphotochemical base-catalyzed hydroxylation of 2,6-dichloroquinone by H₂O₂ occurs by a radical mechanism. *The Journal of Physical Chemistry B*, **116(5)**, 1666-1676.

Fukushima, M., Sawada, A., Kawasaki, M., Ichikawa, H., Morimoto, K., Tatsumi, K. and Aoyama, M., 2003. Influence of humic substances on the removal of pentachlorophenol by a biomimetic catalytic system with a water-soluble iron(III)-porphyrin complex. *Environmental Science & Technology*, **37(5)**, 1031-1036.

- Fukushima, M. and Tatsumi, K., 2006. Complex formation of water-soluble iron(III)-porphyrin with humic acids and their effects on the catalytic oxidation of pentachlorophenol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **245(1–2)**, 178-184.
- Fukushima, M. and Shigematsu, S., 2008. Introduction of 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)-porphine iron(III) into humic acid via formaldehyde polycondensation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **293(1)**, 103-109.
- Görner, H. and von Sonntag, C., 2008. Photoprocesses of chloro-substituted *p*-benzoquinones. *The Journal of Physical Chemistry A*, **112(41)**, 10257-10263.
- Hadasch, A., Sorokin, A., Rabion A. and Meunier, B., 1998. Sequential addition of H pH and solvent effects as key factors in $2O_2$, the oxidation of 2,4,6-trichlorophenol catalyzed by iron tetrasulfophthalocyanine. *New Journal of Chemistry*, 45-51.
- Hemmert, C., Renz, M. and Meunier, B., 1999. Oxidative degradation of chlorinated phenols catalyzed by a non-heme iron(III) complex. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **137(1)**, 205-212.
- Labat, G., Seris, J.L. and Meunier, B., 1990. Oxidative degradation of aromatic pollutants by chemical models of ligninase based on porphyrin complexes. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **29(12)**, 1471-1473.
- Lente, G. and Espenson, J.H., 2004a. A kinetic study of the early steps in the oxidation of chlorophenols by hydrogen peroxide catalyzed by a water-soluble iron(III) porphyrin. *New Journal of Chemistry*, **28(7)**, 847-852.
- Lente, G. and Espenson, J.H., 2004b. Photoreduction of 2,6-dichloroquinone in aqueous solution: Use of a diode array spectrophotometer concurrently to drive and detect a photochemical reaction. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **163(1–2)**, 249-258.
- Malinski, T. in: Kadish, K.M., Smith, K.M., Guilard, R. (Eds.), 2000. *Porphyrin Handbook Applications: Past, Present and Future*, vol. 6, Academic Press, New York, p 231, Chapter 44.
- McKeown, N. B., 1998. *Phthalocyanine Materials; Synthesis, Structure and Function*. Cambridge University Press: Cambridge.
- Nakagaki, S., Ferreira, G.K.B., Ucoski, G.M. and Castro, K.A.D. de F., 2013. Chemical reactions catalyzed by metalloporphyrin-based metal-organic frameworks. *Molecules*, **18**, 7279-7308.
- Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M.A., Gimenez, J. and Esplugas, S., 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis. B: Environmental*, **47**, 219-256.
- Sanchez, M., Hadasch, A., Fell, R.T. and Meunier, B., 2001. Key role of the phosphate buffer in the H_2O_2 oxidation of aromatic pollutants catalyzed by iron tetrasulfophthalocyanine. *Journal of Catalysis*, **202(1)**, 177-186.
- Sorokin, A., Meunier, B. and Séris, J.L., 1995. Efficient oxidative dechlorination and aromatic ring cleavage of chlorinated phenols catalyzed by iron sulfophthalocyanine. *Science* **268(5214)**, 1163-1166.
- Sorokin, A., De Suzzoni-Dezard, S., Poullain, D., Noël, J.P. and Meunier, B., 1996. CO_2 as the ultimate degradation product in the H_2O_2 oxidation of 2,4,6-trichlorophenol catalyzed by iron tetrasulfophthalocyanine. *Journal of the American Chemical Society*, **118(31)**, 7410-7411.
- Sorokin, A. and Meunier, B., 1996. Oxidative degradation of polychlorinated phenols catalyzed by metallosulfophthalocyanines. *Chemistry—A European Journal*, **2(10)**, 1308-1317.