



**BİYOLOJİK VAKS MONO ESTERLERİN ETKİN VE
YEŞİL SENTEZİ**

Sebghatullah MUDABER



T.C.

BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOLOJİK VAKS MONO ESTERLERİN ETKİN VE YEŞİL SENTEZİ

Sebghatullah MUDABER

Doç. Dr. Ayhan YILDIRIM
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA - 2018

TEZ ONAYI

Sebghatullah MUDABER tarafından hazırlanan “ Biyolojik Vaks Mono Esterlerin Etkin ve Yeşil Sentezi ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEKLİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ayhan YILDIRIM

Başkan: Doç. Dr. Ayhan YILDIRIM
U.Ü. Fen-Ed. Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza

Üye: Prof. Dr. Gani KOZA
U.Ü. Fen-Ed. Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza

Üye: Doç. Dr. Gökhan GECE
B. T. Ü. Mühendislik ve
Doğa Bilimler Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ali BAYRAM Yerine
Enstitü Müdürü Vekili

.../.../... (Tarih)

26/09/2018

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada:

- tez içindeki bütün bilgi ve bilgileri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite ve ya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

05/09/2018

İmza

Sebghatullah MUDABER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOLOJİK VAKS MONO ESTERLERİN ETKİN VE YEŞİL SENTEZİ

Sebghatullah MUDABER

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç.Dr. Ayhan YILDIRIM

Biyolojik vaks mono ester bileşikleri çeşitli endüstriyel ve medikal alanlarda yaygın bir kullanım alanı bulan önemli ticari ürünlerdir. Bu değerli bileşiklerin, ispermeçet balinasından elde edilmesi yasaklanmış olup, bazı tropikal bitkisel kaynaklar bu esterlerin elde edilmesinde kullanılmaktadır. Öte yandan bu değerli bileşikler, bazı avantaj ve dezavantajlara sahip olan çeşitli kimyasal ve enzimatik prosesler üzerinden sentezlenebilmektedir. Bu çalışmada, kolayca elde edilebilen ve metal içermeyen yeni bir Brønsted asit katalizörü olan $[C_{16}ImSO_3H]Cl$ sentezlendi ve eşdeğer miktarlardaki uzun zincirli yağ asitlerinin veya yağ asitleri metil esterlerinin solventsiz ortamda yağ alkollerıyla esterifikasyon veya transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanıldı. Ester verimlerini etkileyebilecek farklı reaksiyon parametreleri optimize edildi, katalizörün tekrar kullanımı ve büyük ölçekli sentez çalışmaları yapıldı. Geliştirilen bu alternatif, pratik ve çevre dostu prosesle bir seri vaks esteri (17 örnek) çok iyi verimlerle sentezlendi. Doymamış yağ asitleri durumunda, istenmeyen *cis-trans* geometrik izomerleşmeye rastlanmadı. Sentezlenen katalizör ayrıca trigliseritleri de, doğrudan transesterifikasyon üzerinden ilgili vaks esterlerine dönüştürmektedir.

Anahtar Kelimeler: Biyolojik vaks mono esterler, solventsiz sentez, yeşil kimya, organokataliz

2018, X + 74 sayfa.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

EFFICIENT AND GREEN SYNTHESIS OF BIOLOGICAL WAX MONO ESTERS

Sebghatullah MUDABER

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Adviser: Assoc. Prof. Dr. Ayhan YILDIRIM

Biological wax monoesters are important commercial products used in various industrial and medicinal fields. Obtaining these valuable compounds from sperm whale is prohibited, and some tropical plant sources are used to obtain these esters. Therefore, these valuable compounds can be synthesized *via* several chemical and enzymatic reactions which have some advantages and more disadvantages. In the present study easily accessible $[C_{16}ImSO_3H]Cl$ was screened as a Brønsted acid metal free catalyst for the chemical esterification or transesterification of equimolar amounts of long chained fatty acids or fatty acid methyl esters respectively with fatty alcohols in solventless medium. The various parameters affecting the yield of the wax ester were optimized, catalyst reuse and large scale synthesis was also carried out. According to this alternative practical and green process, a series of wax esters (17 examples) were produced readily in good to excellent yields. There was no undesirable geometric *cis-trans* isomerization in unsaturated fatty acids under the reaction conditions used. The catalyst is also quite effective when triglycerides are converted directly to the wax esters via transesterification reaction.

Key Words: Biological wax mono esters, solvent free synthesis, green chemistry, organocatalysis

2018, X + 74 pages.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yüksek lisans tez konusu olarak seçilmesinde, yürütülmesinde ve sonuçlandırılmasında ve yüksek lisans süresince her konuda, her zaman benden desteğini, bilgisini, hoş görüsünü, değerli zamanını ve tecrübesini esirgemeyen, beraber çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ayhan YILDIRIM'a, çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan, bilgisini, tecrübesini ve değerli zamanını esirgemeyen değerli hocam Dr. Serkan ÖZTÜRK'e, deneysel çalışmaların yürütülmesi ve analizlerin ölçülmesi için gerekli maddi desteği sağlayan (OUAP)F 2018/3 No'lu proje ile BAP birimine, çalışmalarım boyunca ilgi ve desteklerini gördüğüm Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine, hayatım boyunca yanımda olan, verdikleri maddi ve manevi destekleriyle yetişmemde en büyük katkıyı sağlayan, arkamda büyük bir güç olduklarını hissettiğim; anneme, babama, eniştem Gulbuddin RASIKH ve tüm akraba ve arkadaşlarıma sonsuz saygı ve sevgimle teşekkür ederim.

Sebghatullah MUDABER

05/09/2018

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER ve KISATMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Vaks Mono Esterler	3
2.2. Vaks Esterlerin Doğal Kaynakları	4
2.3. Kullanım Alanları	8
2.4. Vaks Esterlerinin Sentezlenmesi	9
2.4.1. Esterifikasyon Yöntemleri	9
2.4.1.1. Aktif açıl bileşikler üzerinden esterifikasyon yöntemleri	9
2.4.1.2. Lewis asit veya baz katalizli esterifikasyon ve transesterifikasyon yöntemleri	11
2.4.1.3. İndirgen esterifikasyon yöntemleri	15
2.4.1.4. Oksidatif esterifikasyon yöntemleri	16
2.4.1.5. Enzimatik esterifikasyon ve transesterifikasyon yöntemleri	20
3. MATERYAL ve YÖNTEM	22
3.1. Çalışmada kullanılan cihazlar	22
3.1.1. NMR Spektrometresi	22
3.1.2. Erime noktası tayin cihazı	22
3.1.3. Elektrikli ısıtıcı ve elektronik termometre	22
3.1.4. Analitik terazi	22
3.1.5. Evaporatör	22
3.1.6. TLC	22
3.2. Çalışmada kullanılan reaktifler ve çözücüler	23

3.3. Yöntem	24
3.3.1. Katalizör sentezi	24
3.3.2. Vaks mono esterlerin esterifikasyon ve transesterifikasyon sentez yöntemleri...	24
3.3.2.1. Vaks mono esterlerinin esterifikasyon reaksiyonu üzerinden genel sentez prosedürü	24
3.3.2.2. Vaks mono esterlerinin transesterifikasyon reaksiyonu üzerinden genel sentez prosedürü	25
3.3.2.3. Lauril laurat (1a)	25
3.3.2.4. Miristil laurat (1b)	25
3.3.2.5. Stearil laurat (1c)	26
3.3.2.6. Lauril miristat (1d)	26
3.3.2.7. Miristil miristat (1e)	27
3.3.2.8. Stearil miristat (1f)	27
3.3.2.9. Lauril palmitat (1g)	28
3.3.2.10. Miristil palmitat (1h)	38
3.3.2.11. Stearil palmitat (1i)	29
3.3.2.12. Lauril stearat (1j)	29
3.3.2.13. Miristil stearat (1k)	30
3.3.2.14. Stearil stearat (1l)	30
3.3.2.15. Lauril behenat (1m)	31
3.3.2.16. Miristil behenat (1n)	31
3.3.2.17. Stearil behenat (1o)	32
3.3.2.18. Stearil margarar (1p)	32
3.3.2.19. Miristil oleat (1r)	33
3.3.2.20. 1-Hekzadesil-3-sulfo-1H-imidazol-3-ium klorür, $[C_{16}ImSO_3H]Cl$	33
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	34
5. SONUÇ	49
KAYNAKLAR	50
EKLER	56

EK1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT FT-IR, ¹ H NMR ve ¹³ C NMR SPEKTRUMLARI	56
ÖZGEÇMİŞ.....	74



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

v_{\max}
 δ

Açıklama

kızılötesi gerilme frekansı
kimyasal kayma

Kısaltmalar

TLC

FDM

DBSA

S-PPR

BTMA

PCC

NBS

P-TSA

THF

MeOH

GC

MCM-48

SBA-15

Açıklama

Thin Layer Chromatography (İnce Tabaka Kromatografisi)

Faz Değiştirici Maddeler

Dodesilbenzensülfonik asit

Sülfonlanmış Polipropilen

Benziltrimetilamonyum

Piridinyumklorkromat

N-Bromsüksinimid

p-Toluensülfonik asit

Tetrahidrofur

Metil alkol

Gas Chromatography (Gaz Kromatografisi)

Mesoporous Silica Material

Santa Barbara Amorphous-15

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Balmumunda bulunan uzun zincirli alkol (C30) ve yağ asidi (C16) ana esterinin şematik gösterimi	4
Şekil 2.2. <i>Sperm</i> balinaları	4
Şekil 2.3. <i>Jojoba</i> bitkisi	5
Şekil 2.4. Tipik <i>jojoba</i> ester molekülü	6
Şekil 2.5. <i>Carnauba</i> vaksı	7
Şekil 2.6. Faz değişim sürecinin şematik gösterimi	8
Şekil 2.7. Uzun zincirli yağ asitlerinin SOCl_2 varlığında yağ alkollerini ile esterifikasyon reaksiyonu	9
Şekil 2.8. Karboksilik asitlerin açıl bromür ile katalize edilen esterifikasyon reaksiyonun mekanizması	10
Şekil 2.9. Açıl klorür veya disikloheksilkarbodiimit varlığında oleil oleat'ın sentez reaksiyonu	10
Şekil 2.10. Suda DBSA ile katalize edilen esterifikasyon reaksiyonu	11
Şekil 2.11. İyot katalizörü beraberinde karboksilik asitlerin esterifikasyon ve tranesterifikasyonun genel reaksiyonu	12
Şekil 2.12. Polimer destekli sülfonimid katalizörü	12
Şekil 2.13. Kolin klorür 2ZnCl_2 ile katalize edilen vaks esterlerinin sentez yöntemi... ..	13
Şekil 2.14. Uzun zincirli alifatik yağ asitlerin yağ alkollerini ile esterifikasyon reaksiyonu	14
Şekil 2.15. Diarilamonyum <i>-p-</i> dodesilbensülfonat katalizörü beraberinde uzun zincirli yağ asitlerin yağ alkollerini ile esterifikasyon reaksiyonu	14
Şekil 2.16. (S-PPR) katalizörün beraberinde dodesil dodekanoat sentez yöntemi	15
Şekil 2.17. Staudinger fosfazen bileşiği ve mikrodalga eşliğinde lauril laurat'ın sentez yöntemi	15
Şekil 2.18. $\text{InBr}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ katalizörü beraberinde desil dekanonun sentez yöntemi	16
Şekil 2.19 ve 2.20. Karboksilik asitlerin indirgen esterifikasyon reaksiyonu	16
Şekil 2.21. Lauril laurat'ın oksidatif esterifikasyon reaksiyonu	17
Şekil 2.22. Karboksilik asitlerin $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{O}_2$ ile katalize edilen oksidatif reaksiyonu	17
Şekil 2.23. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HBr}$ katalizörü beraberinde simetrik vaks esterlerinin sentezi	18

Şekil 2.24. Lauril laurat'ın PCC-Al ₂ O ₃ beraberinde oksidatif esterifikasyon reaksiyonu	18
Şekil 2.25. Lauril laurat'ın iridyum kompleksleriyle oksidatif dimerizasyon reaksiyonu	18
Şekil 2.26. Prolin katalizörü ile alifatik alkollerin dimerik esterifikasyonu	19
Şekil 2.27. Lauril laurat'ın Pd katalizli selektif oksidatif esterifikasyonu	19
Şekil 2.28. TEMPO / CaCl ₂ / Oxone varlığında simetrik esterlerin sentez reaksiyonu	19
Şekil 2.29. Au/ZrO ₂ ile katalize edilen vaks esterlerin oksidatif esterifikasyonu	20
Şekil 2.30. Vaks esterlerin dehidrojenatif eşleşme reaksiyonlarının mekanizması	20
Şekil 2.31. Oktadesil dekanoat reaksiyonunun enzimatik sentez yöntemi	21
Şekil 4.1. Palmitik asidin setil alkol ile esterifikasyonu	37
Şekil 4.2. Esterifikasyon reaksiyonu	39
Şekil 4.3. Transesterifikasyon reaksiyonu	39
Şekil 4.4. Esterifikasyon reaksiyonun mekanizması	39
Şekil 4.5. İmidazolyum katalizör [C ₁₆ ImSO ₃ H]Cl sentezi	40
Şekil 4.6 a) Esterifikasyon reaksiyonunda ters fazlı miselin katalitik etkisi	41
Şekil 4.6 b) Transesterifikasyon reaksiyonunda ters fazlı miselin katalitik etkisi	41
Şekil 4.7. Miristil oleatın ikili bağında geometrik izomerizasyon	43
Şekil 4.8. Tristearin transesterifikasyon reaksiyonu	43
Şekil.4.9. Esterifikasyon reaksiyonunda katalizörün tekrar kullanılabilirliği.....	45
Şekil 4.10. Benzer reaksiyon koşulları altında vaks esterlerinin küçük ve büyük ölçekte sentezi	45

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1. Vaks esterlerin hazırlanmasında bazı enzimatik esterifikasyon yöntemlerine ait reaksiyon koşulları	35
Çizelge 4.2. Esterifikasyon reaksiyonu için koşulların optimizasyonu	40
Çizelge 4.3. Transesterifikasyon reaksiyonu için koşulların optimizasyonu	42
Çizelge 4.4. Tristearin transesterifikasyon reaksiyonu için koşulların optimizasyonu	44
Çizelge 4.5. Esterifikasyon veya transesterifikasyon prosedürleri ile elde edilen vaks esterleri	46
Çizelge 4.6. Vaks esterlerin sentezi için literatür metotları	47

1. GİRİŞ

Farklı bitkisel ve hayvansal organizmaların yüzey kısımlarında bulunan vaks esterleri önemli biyolojik fonksiyonları yerine getirirler. Bilindiği gibi bu bileşikler, uzun zincirli yağ asidi ve alkollerin oluşturduğu esterlerdir. İlaç, gıda, kozmetik ve daha pek çok farklı endüstriyel alanda çeşitli amaçlarla kullanılırlar. Örneğin biyo-bozunur lubrikant, tekstil ve gıda sektöründe emülsiyon yapıcı, ilaç salınım sistemlerinde ve gıda sektöründe mikroenkapsülasyon amaçlı, plastikleştirici, faz değiştirici madde olarak ve daha pek çok amaç için kullanılan değerli endüstriyel maddelerdir.

Bu vaks esterlerin başlıca doğal kaynakları *sperm* balinası ve *jojoba* bitkisidir. Ancak günümüzde soylarının tükenme tehlikesi nedeniyle balinaların avlanması yasaklanmıştır. *Jojoba* bitkisinin Avrupa ülkelerinde yetiştirilmesi iklim açısından uygun değildir. Ayrıca bitkinin dikiminden ancak 5 yıl sonra tohumlar elde edilir. Dolayısı ile bu değerli ester bileşiklerinin elde edilebilmesi için, farklı doğal bitkisel kaynaklar yaygın bir araştırma konusu olmaktadır.

Vaks esterlerinin alternatif bir başka kaynağı da, bu maddelerin ucuz, bol bulunan, toksik olmayan, biyobozunur ve yenilenebilir çıkış maddelerinden hazırlanmasıdır. Bu amaçla çeşitli bitkisel yağları kullanan enzimatik veya kimyasal prosesler araştırma konusudur. Enzimatik prosesler günümüzde hala geliştirilmektedir ve çok az şirket bu prosesle ilgilenmektedir. Dolayısı ile bu maddelerin, homojen veya heterojen katalizli kimyasal sentez yöntemleri (esterifikasyon, transesterifikasyon, alkoliz gibi) popülaritesini korumaktadır. Ancak literatürde mevcut kimyasal sentez yöntemlerinin pek çok dezavantajları vardır. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir; yüksek verim için reaktiflerden birinin miktarlarının aşırı kullanılması, toksik solventlerin kullanılması, pahalı ayrıca metal kirliliği yaratabilen bazı katalizörlerin kullanılması, ürün izolasyonunun zor olması ve çok zahmetli saflaştırma tekniklerinin (kolon kromatografisi vb.) gerekli olması.

Kimyanın yeni bir uygulama alanı olan yeşil kimya, günümüzde insanlığın karşı karşıya kaldığı iklim değişiklikleri, sürdürülebilir tarım, enerji, toksik kimyasallar, doğal kaynakların yok olması gibi evrensel sorunlara, zararlı maddelerin üretimi ve kullanımını içermeyen çevre dostu prosesler dizayn ederek çözüm üretmektedir.

Yeşil kimya tehlikeli kimyasalların oluşumunu önleyecek veya azaltacak şekilde ürün ve süreçlerin tasarımı olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle, yeşil kimya yaklaşımında, atık oluşumu enerji ve doğal kaynak kullanımının azaltılması gibi birçok konuda çaba sarf edilmesi gerekmektedir. İki kimyasal sürecin hangisinin çevresel olarak daha yeşil olduğunu değerlendirmek için tüm akademik çevreler ve endüstri tarafından kabul gören 12 temel ilke vardır. Bu ilkeleri şöyle sıralayabiliriz: önleme, atom ekonomisi, tehlikeli kimyasalların azaltılması, güvenli kimyasalların tasarımı, güvenli solventler ve yardımcı maddeler kullanımı, enerji tasarrufu, yenilenebilir hammadde kaynaklarının kullanımı, yan ürünlerin azaltılması, uygun katalizörler, bozunmanın tasarımı, kirliliği önlemenin izlenmesi ve çözümlenmesi, kazaların önlenmesi için daha güvenli kimya.

Bu tez çalışmasında, mevcut kimyasal proseslere kıyasla, daha çevreci, ekonomik ve etkin bir kimyasal sentez prosesi geliştirildi. Bu amaçla; eşdeğer oranlarda (1:1) uzun zincirli yağ asitleri ve yağ alkolleri solventsiz ortamda esterleşme, eşdeğer oranlarda (1:1) uzun zincirli yağ asitleri metil esterleri ve yağ alkolleri solventsiz ortamda transesterleşme ayrıca tristearin doğrudan yağ alkolü ile (1:3) oranında transesterleşme reaksiyonlarına alındı.

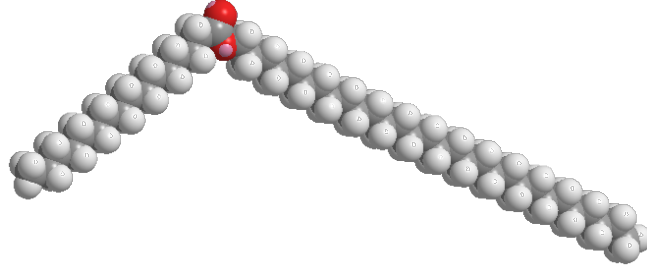
Katalizör olarak, yeni sentezlenen ve metal içermeyen iyonik sıvı özelliğinde bir Bronsted asidi kullanıldı. Ayrıca büyük ölçekli sentez çalışmaları ve katalizörün tekrar kullanım çalışmaları yapıldı. Reaksiyonların sonunda vaks esterleri kristallendirme gibi basit bir teknikle kolayca saflaştırıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Vaks Mono Esterler

Vaks esterleri, uzun zincirli yağ asitleri ve alkollerinin oluşturduğu esterlerdir (Kalscheuer ve ark. 2006). Bu bileşikler doğada yaygın olarak bitkilerde, hayvanlarda ve mikroorganizmalarda bulunur. Bu esterler önemli biyolojik fonksiyonları yerine getirir (Patel ve ark. 2001). Örneğin; karbon deposu olarak iş görür, bitkileri su kaybına, radyasyona ve patojenlerin saldırısına karşı korur, deniz canlılarında bazı olayların regülasyonundan sorumludurlar, balinalarda ses iletim dokusunun bir bileşenidir, memelilerde ve kuşlarda bez salgı maddelerinin bir bileşenidirler (Iven ve ark. 2013). Vaks esterleri ayrıca zooplanktonları tüketen deniz kuşlarının besinlerinin önemli bileşenleri arasında yer almaktadırlar (Patel ve ark. 2001).

Doğal vakslar esterlerin bir karışımı olup genellikle hidrokarbonları da içerirler. Farklı potansiyel biyo-lubrikantlara göre vaks esterlerinin mükemmel performans özellikleri vardır. Öte yandan vaks esterleri yüksek oksidasyon stabiliteleri ve hidrolize karşı dayanıklılıkları nedeniyle, sıradan bitkisel yağlara göre lubrikant özellikleri çok daha iyidir ve oda sıcaklığında katı, daha yüksek sıcaklıklarda sıvı halde bulunurlar (Bart ve ark. 2013). Ester moleküllerinin yüksek orandaki lineer yapısı onlara pas ve köpük önleyici gibi spesifik özellikler kazandırır. Bu özellikler vaks esterlerinin yüksek sıcaklık ve basınç lubrikantlarının yanı sıra, hidrolik sıvıların da üretiminde mükemmel hammadde olmalarını sağlar. Vaks esterlerinin çeşitli kullanım alanlarına ilişkin bazı örnekler şöyledir; cila, plastikleştirici (Hallberg ve ark. 1999), kozmetik formülasyonlarında (temizleyiciler, kremler ve nemlendiriciler), ilaçlarda (penisilin üretiminde köpük önleyici bir madde olarak) (Gunawan, ve ark. 2005), tıp ve gıda endüstrisinde, yağlayıcılar (Kalscheuer ve ark. 2006), sabunlar, deterjanlar, tatlandırıcı bileşikler (Steen ve ark. 2010), boyalar, ahşap kaplamaları ve parfümeri ürünlerinde temel bileşenler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar (Sunitha ve ark. 2007). Aşağıdaki şekilde balmumunda bulunan bir vaks mono esteri olan triakontil palmitatın uzay dolgu modeli gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Balmumunda bulunan uzun zincirli alkol (C30) ve yağ asidi (C16) ana esterinin şematik gösterimi. Alkol ile yağlı asit zincirleri arasındaki açı yaklaşık 90° dir

2.2. Vaks Esterlerin Doğal Kaynakları

Doğal vaks esterleri, balmumu, *sperm* balinası, *jojoba* tohumları, koyun yünü, deniz kuşlarının tüyleri vb. olmak üzere çeşitli hayvansal ve bitkisel materyallerden ekstrakte edilebilirler. Bunların arasında endüstriyel önemi büyük olan *sperm* balinaları (*Physepher macrocephalus*) (Şekil 2.2) ve *jojoba* bitkisidir (Şekil 2.3). Ancak balinaların soylarının tükenme tehlikesiyle karşı karşıya kalınması ve avlanılmalarının yasaklanması nedeniyle, daha çok bitkisel kaynaklara yönelme olmuştur (Phukan 2016). Öte yandan fosforlanmış domuz yağı ve sülfürize edilmiş poliizobütilden yeterli verim alınamamıştır. Vaks esterlerin doğal kaynaklardan eldesi çok maliyetli olup, kozmetik sektöründe ve spesifik lubrikant amaçlı olarak sadece bazı alanlarda sınırlı miktarlarda kullanılırlar (Bart ve ark. 2013).



Şekil 2.2. *Sperm* balinaları

Kaynak: <http://tonywu.photoshelter.com/image/I0000vPRXwY1fcjs>

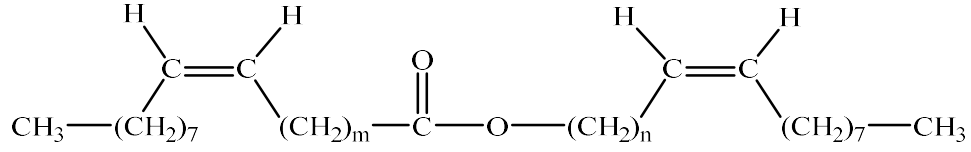


Şekil 2.3. *Jojoba* bitkisi. (Güvenç 2004)

Jojoba bitkisi (*Simmondsia chinensis* L. Schneider), Meksikanın Sonora çölünde ve güney batı ABD’de doğal olarak yetişmektedir. *Jojoba* bitkisinin ticari yetiştiriciliği dünya genelinde (Arjantin, Avustralya, Şili, Mısır, İsrail, Meksika, Peru ve Amerika Birleşik Devletleri) 8000 hektarlık alanda yapılmaktadır. Bitkinin ekilmesinden itibaren 4-5 yıla kadar ekonomik olarak yararlı bir verim elde edilemez (Güvenç 2004). *Jojoba* bitkisinin tohumlarındaki vaks esterler enerji depolama materyalleri olarak işlev görmektedir. Kuru tohumlardan % 50 oranında elde edilen açık sarı renkli yağ, % 97 oranında vaks esterlerinden (başlıca C₄₀-C₄₂) oluşur ve diğer bitkisel ve hayvansal yağlardan farklı olarak triaçilgliseroller içermez. Bunlar kokusuz mono ester vakslardır (Bart ve ark. 2013).

Jojoba yağı, % 5,4 C₃₈, % 24,1 C₄₀, % 55,1 C₄₂, % 13,1 C₄₄ ve % 2,0 C₄₆ vaks esterlerden oluşmaktadır. *Jojoba* bitkisinin yetiştiriciliğinin yaygınlaştırılması ile doğal vaks esterlerinin üretimi artırılabilir ancak Avrupa’da bu türün yetiştiriciliği iklim açısından uygun değildir. Dolayısı ile alternatif vaks esterleri kaynakları araştırılmalıdır. Bir kaynak, çeşitli bitkisel yağlardan katalitik kimyasal veya enzimatik proseslerle vaks esterleri üretimidir (Bart ve ark. 2013).

Vaks esterlerin zincir uzunluğu viskozite ve erime noktası gibi özelliklerini etkiler. (Şekil 2.4). Erime noktası yaklaşık 10 °C olan *jojoba* yağı çeşitli uygulamalar için lubrikant olarak kullanıldığında, diğer yağlardan daha üstündür ve bu vakslar, mekanik uygulamalarda, özellikle yüksek basınçta mükemmel bir lubrikant olduğunu kanıtlanmıştır (Bart ve ark. 2013).



$$m = 7-13, n = 8-14$$

Şekil 2.4. Tipik *jojoba* ester molekülü

Sperm balinalarının kafasının üst bölgesinde bulunan vaks esterleri; beyaz renkli, yarı şeffaf, yumuşak, inci parlaklığında, çok hafif kokulu, hafif bir tada sahiptirler (Warth 1956). *Sperm* balina yağı, % 15-25 trigliseridlerden ve % 75-85 vaks esterlerinden oluşan eşsiz bir karışımdır. Bu balinalarda vaks esterlerinin karbon zincir uzunlukları (C₂₄-C₄₄) arasında değişmektedir (Perlstein ve ark. 1974).

Öte yandan *Carnauba* vaks esterleri, dopal olarak yetişen ağaçların (*copericia cerifera*) yapraklarından elde edilmektedir. Bu bitki Brezilya'nın kuzey doğusundaki Ceara bölgesinde ve Arjantin'in kuzeyinde yetişir (Warth 1956). *Carnauba* palmyesi, yüzey lipidinde % 85'e kadar vaks esteri biriktirir (Cheng 2013). Bu vaks esterlerin erime noktası yaklaşık 84 °C olup, sert ve kırılğandır. İlaç ve gıda sektöründe çeşitli uygulamalarda (sakızlarda, meyvelerin koruma amaçlı olarak kaplanması vb.) kullanılmaktadır (Endlein ve Peleikis 2011).

Candelilla vaksı kuzey Meksika çölünde yetişen yabancı bir bitki türü olan *euphorbia cerifera*'da bulunur. Vaks esterleri bitkinin toprak üstünde kalan kısımlarından elde edilmektedir. *Candelilla* vaksı yüksek bir sertliğe sahiptir ancak kristal özelliği düşüktür. Erime noktası yaklaşık 72 °C olup, bu değer balmumu ile *carnauba* vaksı arasındadır. Gıda ve eczacılıkta farklı amaçlarla kullanılmaktadır (Endlein ve Peleikis 2011).



Şekil 2.5 *Carnauba* vaksı, (Endlein ve Peleikis 2011)

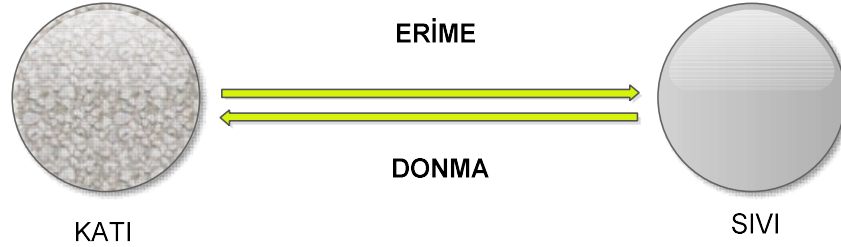
Vaks esterleri böceklerde yüzey vaksları olarak bulunur. Örneğin, kırmızı hasat karıncasında (*Pogonomyrmex barbatus*) bulunan vaks esterlerinin zincir uzunlukları, C_{19} - C_{31} arasında olup tek ve çift sayıda karbon atomu içeren uzun zincirli alkollerden oluşurlar. Bu alkollerin bir kısmı dallanmış yapıya sahiptir. Bal arısının (*Apis mellifera*) ürettiği kütikuler vaksın % 55'den fazlası hidrokarbonlardan ve yaklaşık % 23 de vaks esterlerinden oluşur. Bu arıların ürettiği esterlerin zincir uzunluğu C_{36} - C_{50} arası değişir. Bu esterleri oluşturan başlıca yağ asitleri C_{16} ve C_{18} , primer yağ alkollerini de C_{22} - C_{32} 'dir. Bakteriler de depo lipid olarak vaks esterlerini yüksek oranda hücrelerin iç kısmında biriktirirler. Özellikle *Acinetobacter* cinsindeki bakteriler, doymuş ve tekli doymamış yağlı asit ve yağ alkol kısımlarından oluşan C_{30} ila C_{36} mono esterleri olarak hücre kuru ağırlığının % 14'üne kadar vaks esterleri depolar (Carlsson 2006).

Doğal olarak oluşan vaks esterleri pahalı olduğundan ve erişimi sınırlı olduğundan, bu bileşiklerin sentezlenmesine olan ihtiyaç artmıştır (Gunawan ve ark. 2005). Günümüzde vaks esterleri ucuz ve bol bulunan kaynaklardan, çoğunlukla kimyasal yöntemlerle veya immobilize edilmiş lipaz katalizörlüğünde biyoteknolojik prosesler üzerinden üretilmektedir (Kalscheuer ve ark. 2006).

2.3. Kullanım Alanları

Mısırlılar M.Ö.4200’lerde, balmumunu çok çeşitli amaçlar için kullanmışlardır. Örneğin, mumyaları korumak, küp şeklinde mum yazı tabletleri ve daha çeşitli amaçlar için kullandıkları bilinmektedir (Warth 1956). Vaks esterlerinin yıllık kullanım miktarları kozmetik endüstrisinde yaklaşık 2.000 ton, ilaç sektöründe ise 100 ton kadardır (Gunawan ve Suhendra 2008).

Vaks esterleri hayatın birçok alanında kullanılmaktadır. Örneğin elektrik ve ısı yalıtım malzemeleri olarak (Kulkarni ve Sawant 2002), lubrikant olarak (Sunitha ve ark. 2007), tekstilde, yüzey aktif maddelerde, boya ve mürekkep katkıları olarak (Mantri ve ark. 2007), setillenmiş yağ asitleri başta *arterit* (mafsal iltihabı) hastalığı olmak üzere tıbbi alanda uygulama bulmaktadır ayrıca nanoyapılı lipid taşıyıcıların hazırlanmasında (Guncheva ve ark. 2011), köpük kontrol maddelerinde, plastikleştiricilerde yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Bouzidi ve ark. 2012). Vaks esterleri, termal enerji depolanmasında faz değiştirici maddeler (FDM) ve yüzen canlılarda yoğunluk düzenleyici gibi önemli fonksiyonel özelliklere sahiptirler (Carlsson 2006). Şekil 2.6’da faz değişim süreci şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Faz değişim sürecinin şematik gösterimi

Setil alkol yağ asitleri esterlerinin erime sıcaklıkları 29 - 60 °C arasında olup faz değişim entalpisi 185 kJ/kg’dan daha büyüktür (Aydın ve Aydın 2012). FDM’nin potansiyel kullanım alanları ve ısı kullanım veriminin bu maddeler yardımı ile arttırılabileceği yerler aşağıda özetlenmiştir (Aydın 2010).

- ❖ Soğutma: kurulu gücü azaltılması
- ❖ Gıda, şarap ve süt ürünlerinin soğuk tutulması
- ❖ Motorların soğutulması: elektrikli ve içten yanmalı motorlar

- ❖ Isınma ve kullanma sıcak suyu
- ❖ Tıbbi uygulamalar: kan, ilaç, vb. taşınması
- ❖ Binalarda pasif ısı depolama
- ❖ Yaşam ortamlarında sıcaklığın sabit tutulması
- ❖ Kimyasal reaksiyonlarda ekzotermik piklerin etkisinin azaltılması
- ❖ Güneş enerjisinin termal depolanması
- ❖ Arabalarda termal konfor
- ❖ Elektrikli aletlerin termal korunması
- ❖ Uzay mekiği termal uygulamaları
- ❖ Sıcak ve soğuk iklim kıyafetleri

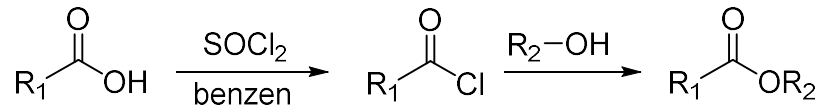
2.4. Vaks Esterlerinin Sentezlenmesi

2.4.1. Esterifikasyon yöntemleri

2.4.1.1. Aktif açıl bileşikleri üzerinden esterifikasyon yöntemleri

Iyengar ve Schlenk, okzalil klorür kullanarak hazırladıkları yağ asidi açıl klorürlerini yağ alkolleri ile etkileştirerek ilgili vaks esterlerini sentezlemişlerdir (Iyengar ve Schlenk 1969).

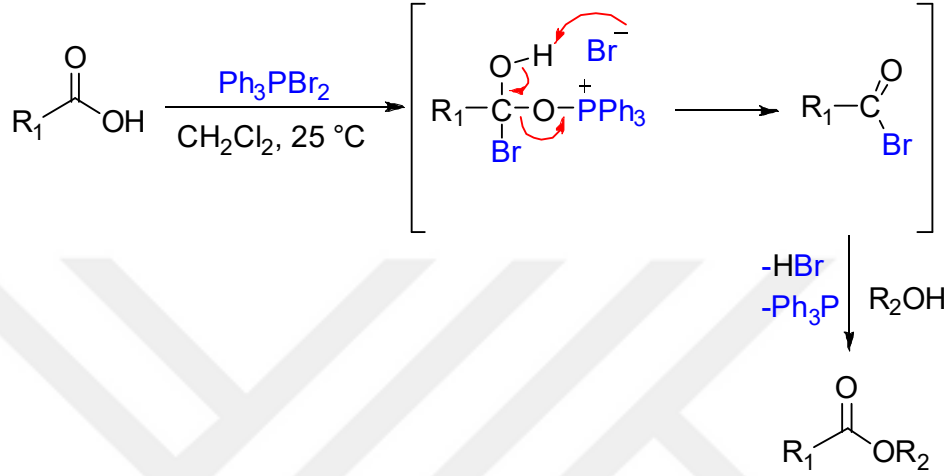
Prabhudesai ve Viswanathan, öncelikle uzun zincirli yağ asitlerini benzen içinde SOCl_2 beraberinde aktif açıl klorürlerine dönüştürmüşler ve daha sonra bu ara ürünleri yağ alkolleri ile etkileştirerek ilgili vaks esterlerini sentezlemişlerdir (Prabhudesai ve Viswanathan 1978).



Şekil 2.7. Uzun zincirli yağ asitlerinin SOCl_2 varlığında yağ alkolleri ile esterifikasyon reaksiyonu

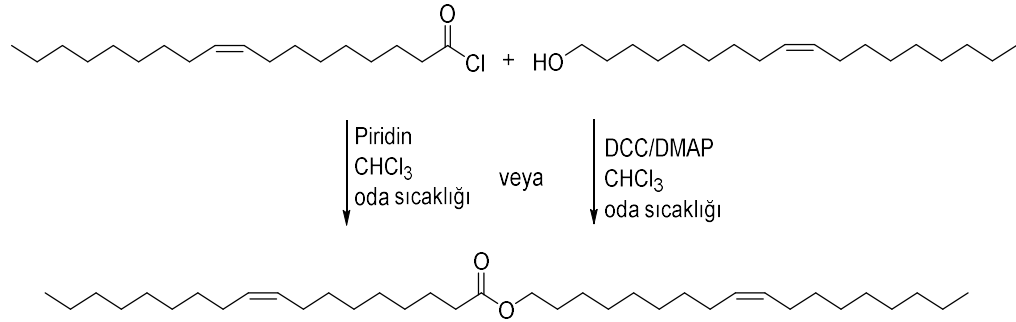
Saroja ve Kaimal, reaksiyon ortamında oluşturulan açıl bromürler üzerinden yağ asitlerini farklı türden alkollerle esterleşme reaksiyonuna almışlardır. Bu amaçla diklormetan içinde çözülmüş olan yağ asidinin üzerine, trifenil fosfin + Br_2 +

diklormetan çözültisi ilave edilmiştir. Oldukça zahmetli olan izolasyon çalışmaları sonunda setil palmitat esteri % 88 verimle elde edilmiştir (Saroja ve Kaimal 1986). Bu çalışmada önerilen olası reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir:



Şekil 2.8. Karboksilik asitlerin açıl bromür ile katalize edilen esterifikasyon reaksiyonun mekanizması

Bouzidi ve ark., uzun zincirli doymamış yağ asitleri ve yağ alkollerinden aktif açıl klorürler veya disikloheksilkarbodiimit ile oluşturulan aktif türevler üzerinden ilgili vaks esterlerini sentezlemişlerdir (Bouzidi ve ark. 2012).



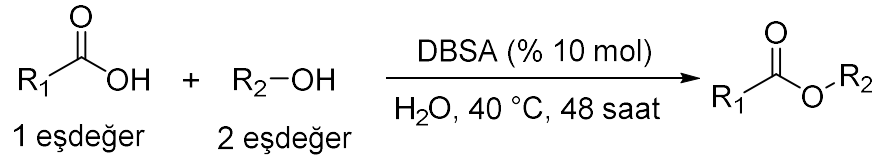
Şekil 2.9. Açıl klorür veya disikloheksilkarbodiimit varlığında oleil oleat'ın sentez reaksiyonu

2.4.1.2. Lewis asit veya baz katalizli esterifikasyon ve transesterifikasyon yöntemleri

Phillips ve Viswanathan bazı uzun zincirli yağ asidi metil esterlerini ve yağ alkollerini, NaOCH₃ beraberinde, solventsiz ortamda ısıtarak ilgili vaks esterlerini sentezlemişlerdir (Phillips ve Viswanathan 1967).

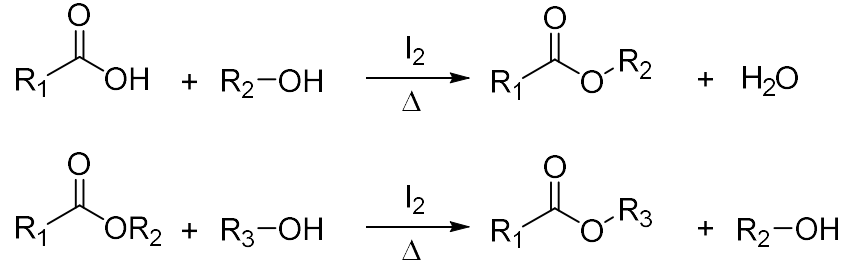
Perlstein ve ark., hazırlamış oldukları yağ asitleri ve yağ alkollerinden tolüen içinde ve *p*-tolüensülfonik asit (*p*-TsOH) katalizörlüğünde ayrıca oluşan suyun azeotropik olarak ayrılması ile ilgili vaks esterlerini sentezlemişlerdir (Perlstein ve ark. 1974). Loupy ve ark., modifiye edilmemiş mutfak tipi mikrodalga fırın kullanarak, solventsiz ortamda mineral katı destek maddelerine tutturulmuş olan reagentlerle veya organik solvent içermeyen ortamda faz transfer katalizörü kullanarak asit katalizli esterifikasyon ve baz katalizli transesterifikasyon reaksiyonlarını gerçekleştirmişlerdir (Loupy ve ark. 1993).

Manabe ve ark., karboksilik asitler ve alkollerden (2 kat fazlası) sulu emülsiyon sisteminde ve surfaktan türü Brønsted asit katalizörü olan dodesilbenzen sülfonik asit (DBSA) katalizörlüğünde ilgili esterleri sentezlemişlerdir (Manabe ve ark. 2001).



Şekil 2.10. Suda DBSA ile Katalize edilen esterifikasyon reaksiyonu

Ramalinga ve ark., yağ asitleri ve esterlerini de içeren farklı karboksilik asit ve esterleri kullanarak, farklı alkollerle (aşırı miktarda) ve Lewis asit katalizörü olarak I₂(k) beraberinde, esterleşme ve transesterleşme reaksiyonları üzerinden ilgili esterleri sentezlemişlerdir (Ramalinga ve ark. 2002).

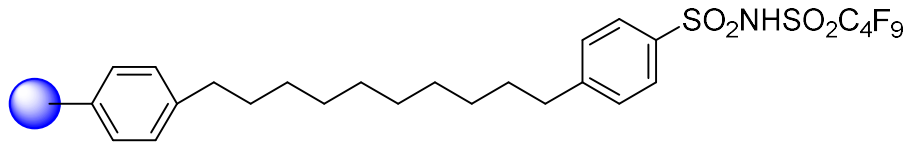


Şekil 2.11. İyot katalizörü beraberinde karboksilik asitlerin esterifikasyon ve tranesterifikasyonun genel reaksiyonu

Mantri ve ark., stokiyometrik oranlarda uzun zincirli alifatik yağ asitlerini ve yağ alkollerini, Dean-Stark aparatı (reaksiyonda oluşan suyun azeotropik olarak ayrılmasını sağlar) kullanarak, farklı toksik aromatik solventler içinde ve $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ katalizörlüğünde esterleştirmişlerdir. Zirkonyum katalizörü mezoporöz silika (MCM-41) üzerine tutturulursa ester verimlerinin arttığı görülmüştür. Araştırmacılara göre mezoporöz silikanın hidrofobik özellikleri esterleşme reaksiyonu sırasında suyun ayrılmasını hızlandırmaktadır. Bu çalışmada reaksiyon süreleri oldukça uzun tutulmuş ve ürün izolasyonunda kolon kromatografisi kullanılmıştır. (Mantri ve ark. 2005).

Bartoli ve ark., stokiyometrik orandaki bazı karboksilik asit ve alkollerini solventsiz ortamda, $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ katalizörlüğünde esterifikasyon reaksiyonuna almışlardır. (Bartoli ve ark. 2005).

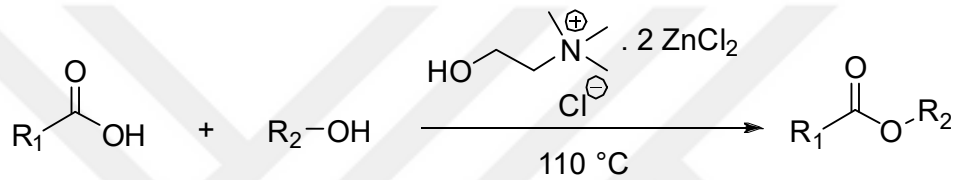
Zhang ve ark., Brønsted asit katalizörü olarak yapısı aşağıda verilen polimer destekli sülfonimidi kullanarak eşdeğer miktarlarda karboksilik asit ve alkollerini esterifikasyon reaksiyonuna almışlardır. Ancak bu çalışmada, reaksiyon süresi (48 saat) oldukça uzundur ve özellikle hidrokarbon zincirleri uzadıkça ester verimleri (% 44,5) azalmaktadır (Zhang ve ark. 2007).



Şekil 2.12. Polimer destekli sülfonimid katalizörü

Bir başka çalışmada, Mantri ve ark., çeşitli metal tuzların katalizörlüğünde, stokiyometrik oranlardaki yağ alkollerini ve yağ asitlerini, mesitilen içinde 24 saat süre ile 162 °C'de ısıtmışlardır ve yüksek verimlerle ilgili vaks esterleri sentezlemişlerdir (Mantri ve ark. 2007).

Sunitha ve ark., Lewis asidi karakterli iyonik sıvı kolin·ZnCl₂ katalizörlüğünde (eşdeğer oranda kullanılmış), yağ asitleriyle yağ alkollerinden sıvı-sıvı iki fazlı sentez yöntemini kullanarak ilgili vaks esterlerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir (Sunitha ve ark. 2007).



Şekil 2.13. Kolin klorür·2ZnCl₂ ile katalize edilen vaks esterlerinin sentez yöntemi

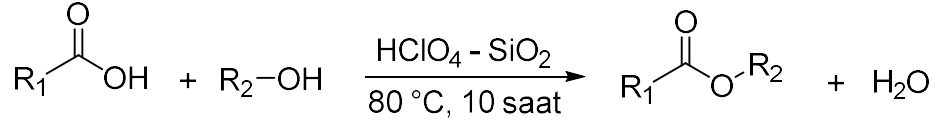
Cadwallader ve Jhaveri, farklı organik solvent ortamlarında, stokiyometrik oranda yağ alkollerini ve yağ asitlerini % 85 H₃PO₄ katalizörlüğünde esterleştirmişlerdir. Bu çalışmada yüksek ester verimleri için, tolüen veya ksilen gibi toksik aromatik solventler ve ayrıca uzun reaksiyon süreleri gereklidir (Cadwallader ve Jhaveri 2008).

Ieda ve ark., C₁₀ – C₁₈ yağ asitlerini eşdeğer miktarlarda yağ alkollerini ile, FeCl₃·6H₂O katalizörlüğünde, farklı toksik aromatik solventler içinde ve azeotropik koşullarda esterleşme reaksiyonuna almışlardır. Bu çalışmada ayrıca farklı metal tuzlarının katalitik etkileri araştırılmıştır (Ieda ve ark. 2008).

Sakthivel ve ark., uzun zincirli yağ asitlerini ve yağ alkollerini süperkritik CO₂ ortamında, ve 100 °C'de, tungstofosforik asit ve mezoporöz moleküler elek (MCM-48) destekli tungstofosforik asit katalizörlüğünde esterleştirmişlerdir. Ester verimleri ilgili bileşkinin zincir uzunluklarının büyümesi ile artmıştır (Sakthivel ve ark. 2008).

Vijayakumar ve ark., asit ile aktive edilmiş Hint bentoniti (asidik katalizör olarak) kullanarak, ksilen içinde azeotropik koşullarda veya mikrodalga yardımı ile esterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirmişlerdir (Vijayakumar ve ark. 2009).

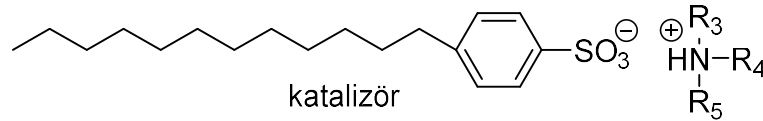
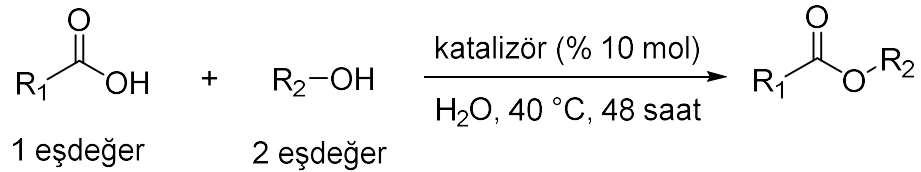
Chakraborti ve ark., bazı uzun zincirli alifatik yağ asitlerini ve yağ alkollerini (eşdeğer miktarlarda) kullanarak, silika jel üzerine immobilize edilmiş perklorik asit (HClO₄-SiO₂, % 1 mol) katalizörlüğünde ilgili esterleri sentezlemişlerdir (Chakraborti ve ark. 2009).



Şekil 2.14. Uzun zincirli alifatik yağ asitlerin yağ alkollerini ile esterifikasyon reaksiyonu

Khalkar ve ark., Dean-Stark aparatı kullanarak, *p*-TsOH katalizörlüğünde ve tolüen içinde, doymuş ve doymamış yağ asitleriyle yağ alkollerini esterleşme reaksiyonuna almışlardır. Bu çalışmada ürün verimleri hakkında bilgi verilmemiştir (Khalkar ve ark. 2012).

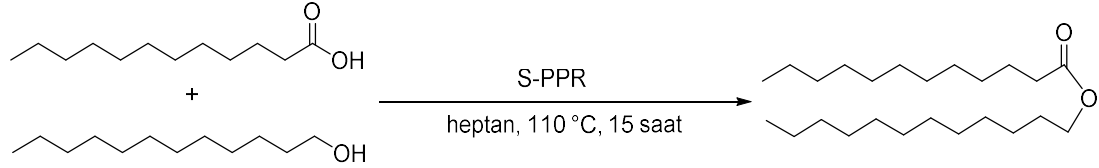
Igarashi ve ark., uzun zincirli karboksilik asitleri yine uzun zincirli yağ alkollerıyla, farklı diarilamonyum-*p*-dodesilbensensülfonat tuzlarının katalitik etkisi altında, H₂O içinde esterleştirmişlerdir (Igarashi ve ark. 2012).



Şekil 2.15. Diarilamonyum-*p*-dodesilbensensülfonat katalizörü beraberinde uzun zincirli yağ asitlerin yağ alkollerini ile esterifikasyon reaksiyonu

Mutlu ve Yılmaz, setil alkol ve palmitik asidi kullanarak WO₃/Zr-SBA-15 ve Zr-SBA-15 katalizörlüğünde setil palmitat vaks esterini sentezlemişlerdir (Mutlu ve ark. 2016).

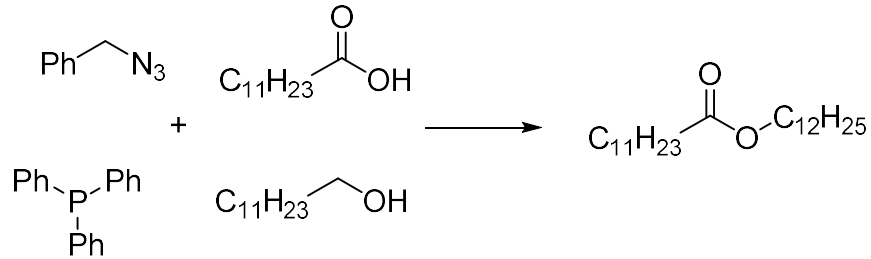
Tanemura ve Suzuki, stokiyometrik oranlarda alınan bazı yağ asitleri ve yağ alkollerinden ilgili vaks esterlerini solventli veya solventsiz ortamda, sülfonlanmış polipropilen (S-PPR) katalizörünü kullanarak sentezlemişlerdir. Bu çalışmada ayrıca transesterifikasyon reaksiyonları yapılmıştır (Tanemura ve Suzuki 2013).



Şekil 2.16. (S-PPR) katalizörün beraberinde dodesil dodekanoat sentez yöntemi

Tanemura ve Suzuki, bazı uzun zincirli yağ asitleri, yağ asidi metil esterleri ve alkollerinden solventsiz ortamda, *p*-TsOH ile etkileştirilmiş, difenilamin-tereftalaldehit reçineli *p*-tolüensülfonat katalizörlüğünde ilgili vaks esterlerini sentezlemişlerdir (Tanemura ve Suzuki 2016).

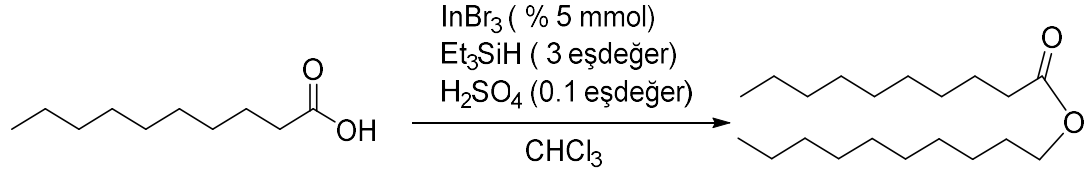
Dinesh ve ark., Staudinger fosfazen bileşiğini kullanarak ve mikrodalga eşliğinde, % 84 verimle lauril laurat esterini sentezlemişlerdir (Dinesh ve ark. 2016).



Şekil 2.17. Staudinger fosfazen bileşiği ve mikrodalga eşliğinde lauril laurat'ın sentez yöntemi

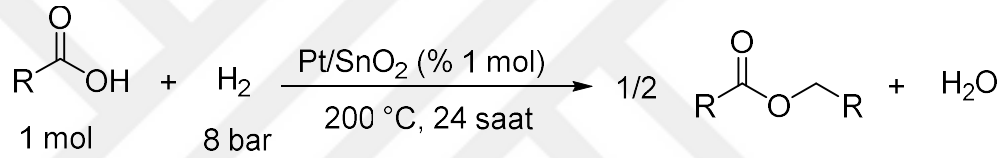
2.4.1.3. İndirgen esterifikasyon yöntemleri

Sakai ve ark., InBr₃-H₂SO₄ katalizör kombinasyonu ile, desil dekanolat esterini % 70 verimle dekanolik asidin redüktif dimerizasyonu üzerinden sentezlemişlerdir (Sakai ve ark.2011).

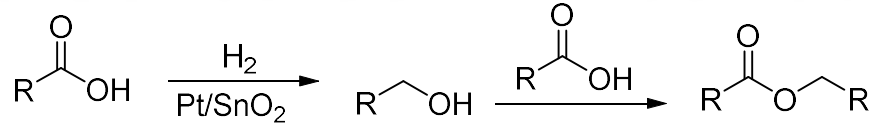


Şekil 2.18. InBr₃-H₂SO₄ katalizörü beraberinde desil dekanoyatın sentez yöntemi

Touchy ve ark., yağ asitlerini bir reaktör içinde solventli veya solventsiz ortamda, H₂(g) ve heterojen platin katalizörleri beraberinde indirgen esterifikasyona almışlardır. Bu çalışmada yağ asidinin C sayısı arttıkça ester verimleri azalmaktadır ve saflaştırma için kolon kromatografisi gerekmektedir (Touchy ve ark. 2015).



Şekil 2.19



Şekil 2.20

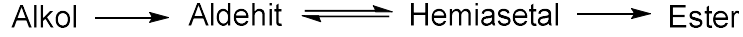
Şekil 2.19 ve 2.20. Karboksilik asitlerin indirgen esterifikasyon reaksiyonu

Bu çalışmada önerilen mekanizmaya göre karboksilik asit önce alkole indirgenmektedir ve devamında bu oluşan alkol karboksilik asit ile esterleşme reaksiyonuna girmektedir.

2.4.1.4. Oksidatif esterifikasyon yöntemleri

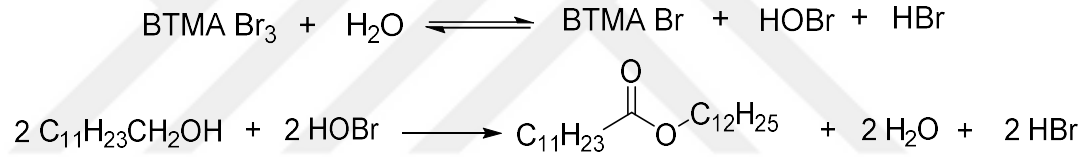
Koenig ve ark., yağ alkollerinden Cu-Zn, Cu-Zn-Cd veya Cu-Zn-Cd-Cr katalizörlüğünde, 200-300 °C gibi yüksek sıcaklık aralıklarında, yükseltgen esterifikasyon yöntemi ile simetrik vaks esterleri hazırlamışlardır. (Koenig ve ark. 1968).

Craig ve Horning, bazı uzun zincirli yağ alkollerini, hemiasetal oksidasyonu üzerinden ilgili simetrik esterlere dönüştürmüşlerdir. Ester verimleri genelde düşüktür. (Craig ve Horning 1960).



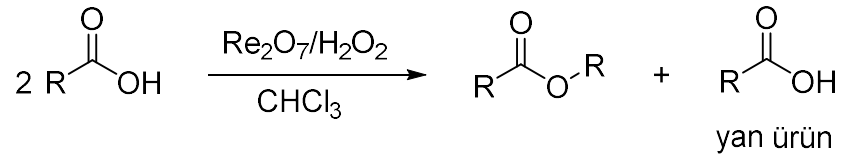
Kajigaeshi ve ark., bazı primer yağ alkollerini stokiometrik oranda benziltrimetilamonyum tribromür (BTMA Br₃) gibi kuarterner amonyum polihalojenürlerle, oksidatif esterifikasyon reaksiyonuna almışlardır. Kullanılan solventler CCl₄ ve H₂O'dur (Kajigaeshi ve ark. 1989).

Araştırmacılara göre burada oksidasyonu sağlayan tür, benziltrimetilamonyum tribromürün su ile aşağıda verilen tepkimesinden oluşan hipobromöz asittir.



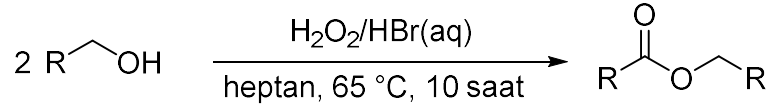
Şekil 2.21. Lauril laurat'ın oksidatif esterifikasyon reaksiyonu

Rüschgen ve ark., yağ alkollerinden CHCl₃ içinde, tek basamakta ve Re₂O₇ veya farklı Re bileşikleri/H₂O₂ homojen katalizörlüğünde ve reaksiyonda oluşan suyun azeotropik olarak ayrılması ile oksidatif esterifikasyon üzerinden C₁₄ – C₃₄ esterlerini hazırlamışlardır (Rüschgen ve ark. 1995).



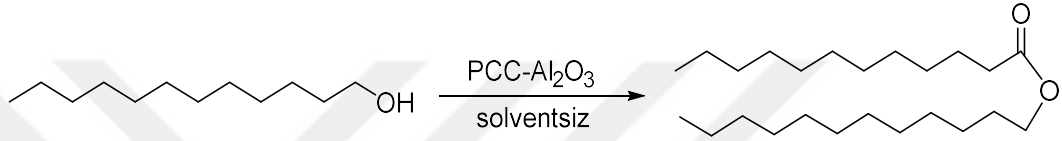
Şekil 2.22. Karboksilik asitlerin Re₂O₇/H₂O₂ ile katalize edilen oksidatif reaksiyonu

Kulkarni ve Sawant, C₁₄ – C₂₂ yağ alkollerinden simetrik vaks esterlerini ilgili alkollerin bir reaktörde ve solvent olarak heptan içinde, H₂O₂/HBr beraberinde oksidatif esterifikasyonundan sentezlemişlerdir (Kulkarni ve Sawant 2002).



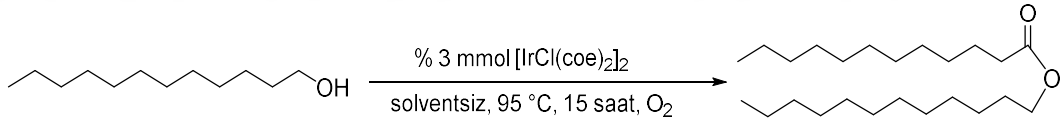
Şekil 2.23. H₂O₂/HBr katalizörü beraberinde simetrik vaks esterlerinin sentezi

Bhar ve Chaudhuri, lauril laurat vaks esterini solventsiz ortamda, lauril alkolün alümina (Al₂O₃) üzerine tutturulmuş piridinyum klor kromat (PCC) ile oksidasyonundan sentezlemişlerdir (Bhar ve Chaudhuri 2003).



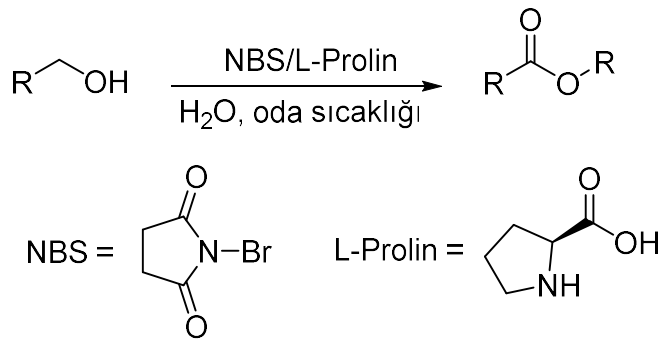
Şekil 2.24. Lauril laurat'ın PCC-Al₂O₃ beraberinde oksidatif esterifikasyon reaksiyonu

Izumi ve ark., hava atmosferinde ve solventsiz ortamda, primer alkollerden iridyum kompleksleriyle sağlanan oksidatif dimerizasyon üzerinden, % 91 verimle lauril laurat esterini sentezlemişlerdir (Izumi ve ark. 2006).



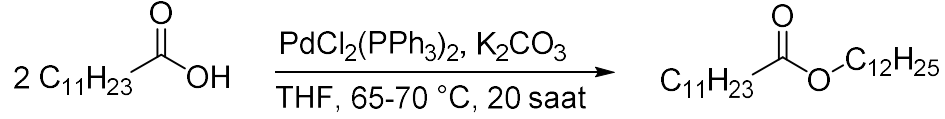
Şekil 2.25. Lauril laurat'ın iridyum kompleksleriyle oksidatif dimerizasyon reaksiyonu

Liu ve ark., primer alifatik alkollerini, N-bromsüksinimid (NBS)/L-Prolin katalizörlüğünde dimerik esterifikasyon ile ilgili esterlere dönüştürmüşlerdir (Liu ve ark. 2012).



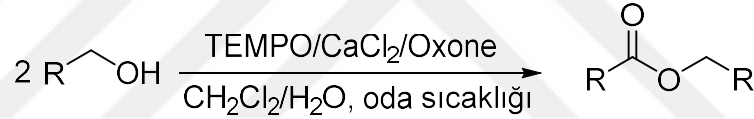
Şekil 2.26. Prolin katalizörü ile alifatik alkollerin dimerik esterifikasyonu

Liu ve ark., lauril laurat esterini, lauril alkol üzerinden Pd- katalizli selektif oksidatif esterifikasyon yöntemi ile sentezlemişlerdir (Liu ve ark. 2013).



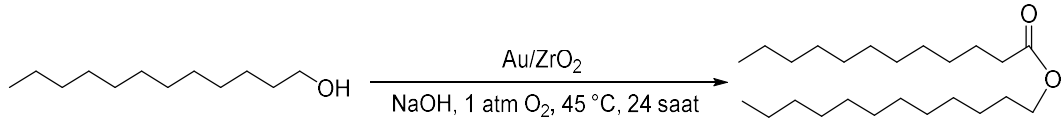
Şekil 2.27. Lauril laurat'ın Pd katalizli selektif oksidatif esterifikasyonu

Hackbusch ve Franz, primer alkollerini iki fazlı $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ solvent karışımı içinde, TEMPO/ CaCl_2 /Oxone beraberinde oksidatif esterifikasyon üzerinden ilgili simetrik esterlere dönüştürmüşlerdir. Ancak bu çalışmada yağ alkolü olarak sadece lauril alkol reaksiyona alınmış ve ilgili ester olan lauril laurat çok düşük verimle elde edilmiştir (% 29) (Hackbusch ve Franz 2016).



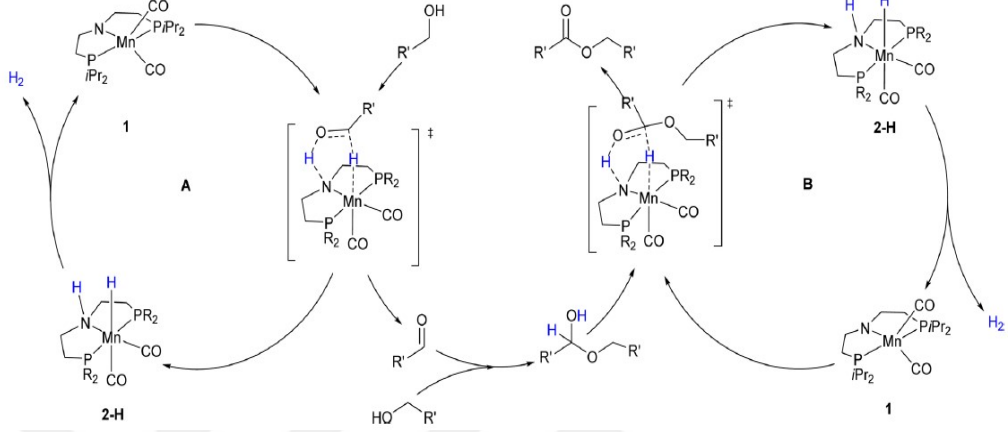
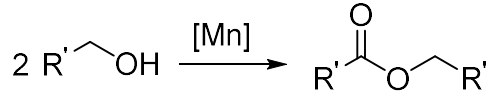
Şekil 2.28. TEMPO/ CaCl_2 /Oxone varlığında simetrik esterlerin sentez reaksiyonu

Wang ve ark., tarafından, bazı kısa zincirli alifatik yağ alkollerinden, destek üzerine tutturulmuş Au nanopartiküllerin katalizörlüğünde ve atmosferik O_2 'nin oksidatif etkisiyle ilgili esterler sentezlenmiştir (Wang ve ark. 2016).



Şekil 2.29. Au/ ZrO_2 ile katalize edilen vaks esterlerin oksidatif esterifikasyonu

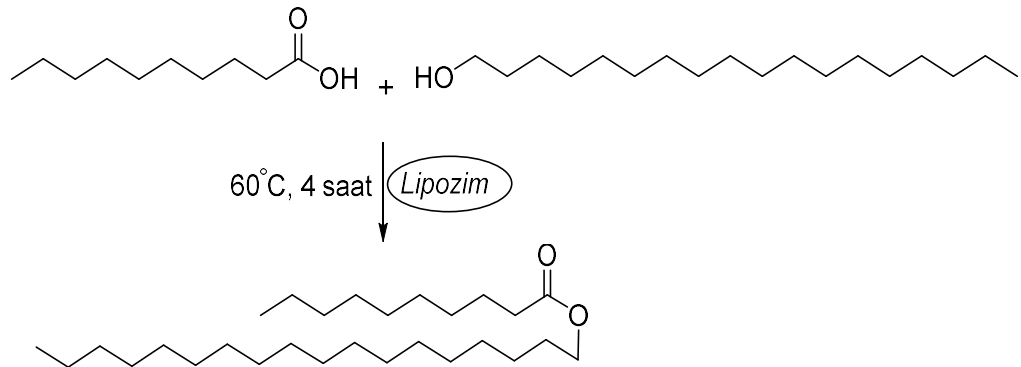
Nguyen ve ark., bazı uzun zincirli yağ alkollerinden dehidrojenatif eşleşme reaksiyonları üzerinden ilgili vaks esterlerini hazırlamışlardır. Araştırmacılar bu amaçla mangan Pincer komplekslerini kullanmışlardır ve önerdikleri olası reaksiyon mekanizması aşağıdaki gibidir (Nguyen ve ark. 2017).



Şekil 2.30. Vaks esterlerin dehidrojenatif eşleşme reaksiyonlarının mekanizması

2.4.1.5. Enzimatik esterifikasyon ve tranesterifikasyon yöntemleri

Ucciani ve ark., makro poröz anyon-değiştirici reçine üzerine immobilize edilmiş *Mucor miehei* lipazı kullanarak doymuş vaks mono esterleri % 80' den büyük, tekli doymamış vaks mono esterleri ise % 70 'den büyük verimlerle elde etmişlerdir. Bu çalışmada solvent olarak hekzan kullanılmış ve ürünler kolon kromatografisi ile saflaştırılmıştır (Ucciani ve ark. 1996).



Şekil 2.31. Oktadesil dekanolat reaksiyonunun enzimatik sentez yöntemi

Krmelj ve ark., tekli doymamış bileşikler olan oleik asit ve oleil alkolü süperkritik solventlerin (CO₂, n-bütan veya n-bütan - n-propan karışımı) içinde ve lipaz enzimi katalizörlüğünde, 20 veya 50 °C' de esterleştirmişlerdir (Krmelj ve ark. 1999).

Steinke ve ark., uzun zincirli vaks esterlerini enzimatik olarak sentezlemek için krambe ve kamelina yağlarını çeşitli yağ alkolleri ile *Novozym 435* (immobilize lipaz *B-Candida antarctica*), *Lipozyme IM* (immobilize lipaz-*Rhizomucor miehei*) ve *papaya* (*Carica papaya*) lateks lipaz enzimleri biyokatalizörlüğünde transesterifikasyona almışlardır. En yüksek verimler *Novozym 435* beraberinde elde edilmiştir (Steinke ve ark. 2000).

Petersson ve ark., az sayıda yağ asidi ve yağ alkollerinden, bir reaktör içinde ve solventsiz ortamda, immobilize lipaz katalizörlüğünde, bazı vaks esterlerin küçük ve büyük ölçekli sentezine ilişkin bir esterleşme prosesi geliştirmişlerdir (Petersson ve ark. 2005).

Guncheva ve Zhiryakova, 12 adet vaks esterini solventsiz ortamda, modifiye edilmiş *Candida rugosa* lipaz enzimi kullanarak sentezlemişlerdir (Guncheva ve Zhiryakova 2008).

Guncheva ve ark., yeni fosfor içeren poliüretanlar üzerine immobilize edilmiş *Candida rugosa* lipaz enzimi kullanarak setil palmitat vaks mono esterini sentezlemişlerdir (Guncheva ve ark. 2011).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

3.1.1. NMR Spektrometresi

Bu çalışmada, sentezlenen bileşiklerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları, A600a Agilent DD2 600 MHz (Santa Clara, California, USA) NMR spectrometresi ile alındı.

3.1.2. Erime noktası tayin cihazı

Bu çalışmada sentezlenen katı bileşiklerin erime noktaları, BÜCHİ B-540 marka erime noktası tayin cihazı ile kaydedildi.

3.1.3. Elektrikli ısıtıcı ve elektronik termometre

Bu çalışmada sentezler esnasında, Heidolph marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ve sıcaklık kontrolü için Heidolph marka elektronik termometre kullanıldı.

3.1.4. Analitik terazi

Bu çalışmada hassas tartımlar, METTLER TOLEDO marka analitik terazi ile yapıldı.

3.1.5. Evaporatör

Bu çalışmada reaksiyon sonunda çözücüler ortamdan, Heidolph 4000 markalı evaporatörde buharlaştırılarak uçuruldu.

3.1.6. TLC

Bu çalışmada reaksiyon takibi bir UV kabini ve TLC ile yapıldı ve (60 F₂₅₄, Merck, Darmstadt, Germany) marka plakalar kullanıldı.

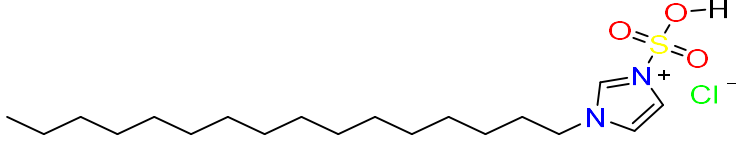
3.3. Çalışmada Kullanılan Reaktifler ve Çözücüler

<u>Katalog No:</u>	<u>Madde adı:</u>
100014	Aseton
822271	Diklormetan
111727	Etanol
104368	Hekzan
108114	Tetrahidrofüran
101775	Petrol eteri
108323	Tolüen
822283	Metanol
822286	Sodyum sülfat
106649	Sodyum karbonat
100731	Sülfürik asit (% 95-97)
105554	Silika gel 60 F ₂₅₄ (TLC için)
800220	Klorsülfonik asit
8142230	İmidazol
8043060	1-Bromoheksadekan
805333	Laurik asit
800399	Miristik asit
27734	Palmitik asit
800673	Stearik asit
11920	Behenik asit
803462	Lauril alkol
808146	Miristil alkol
74722	Stearil alkol
69498	Gliseril tristearat

3.2. Yöntem

3.3.1. Katalizör sentezi

1-hekzadesil-3-sulfo-1H-imidazol-3-ium klorür, [C₁₆ImSO₃H]Cl



İki boyunlu bir reaksiyon balonu içerisinde, 1-hekzadesil-1H-imidazol (Ma ve ark. 2003, Liu ve ark. 2011), (1,3 g, 4,44 mmol) 25 mL CH₂Cl₂ içinde çözüldü ve karışım buz banyosunda 0-5 °C 'de soğutuldu. Damlatma hunisi ile yan boyundan, 15 mL CH₂Cl₂ içerisinde çözülmüş ClSO₃H (0,3 mL, 4,51 mmol) 15 dakika süreyle damla damla ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırıldı. Sürenin sonunda, çözücü, evaporatörde buharlaştırılarak ayrıldı ve geriye kalan ham ürün, minimum miktarda aseton içinde çözüldü ve yeterince heksan ilave edilerek bej renkli ürün çöktürülerek vakum altında süzüldü. Verim 1,7 g, % 94, EN: 72-73 °C, (yüzey gerilimi) $\gamma = 38,53$ dyn / cm, 22 °C 'de H₂O, kapiler yükselme yöntemi.

3.3.2. Vaks mono esterlerinin esterifikasyon ve transesterifikasyon sentez yöntemleri

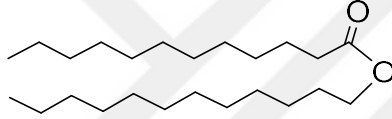
3.3.2.1. Vaks mono esterlerinin esterifikasyon reaksiyonu üzerinden genel sentez prosedürü

50 mL'lik reaksiyon balonuna eşdeğer mol oranında ilgili uzun zincirli yağ asidi ile uzun zincirli yağ alkolü konuldu ve üzerine kullanılan asit ile alkolün molünün (%5)' i mol oranında katalizör ilave edildi. Reaksiyon karışımı çözücüsüz ortamda geri soğutucu altında 110 °C'de ayarlanmış yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. TLC ile reaksiyon takibi yapıldı, 16 saat sonra çıkış maddelerinin bitiği ve reaksiyonun tamamlandığı gözlemlendi. Ele geçen ham ürün (THF/MeOH) sisteminden kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakuma altında süzülen saf ürün açık havada kurutuldu.

3.3.2.2. Vaks mono esterlerinin transesterifikasyon reaksiyonu üzerinden genel sentez prosedürü

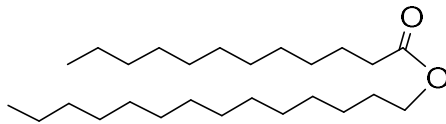
50 mL'lik reaksiyon balonuna eşdeğer mol oranında ilgili uzun zincirli yağ asidi metil esteri ile uzun zincirli yağ alkolü konuldu ve üzerine kullanılan metil esteri ile alkolün molünün % 2,5 mol oranında katalizör ilave edildi. Reaksiyon karışımı çözücüsüz ortamda 7 saat boyunca geri soğutucu altında 110 °C'de ayarlanmış yağ banyosu içerisinde ısıtıldı. TLC ile reaksiyon takibi yapıldı ve çıkış maddelerinin bitiği gözlemlendi. Ele geçen ham ürün (THF/MeOH) solvent karışımı ile kristallendirilerek saflaştırıldı ve vakuma altında süzülen saf ürün açık havada kurutuldu.

3.3.2.3. Lauril laurat (1a)



Beyaz kristal katı, verim % 90, EN: 29–30°C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2956, 2917, 2849, 1731, 1473, 1463, 1402, 1377, 1329, 1300, 1239, 1208, 1184, 1085, 1063, 1021, 960, 923, 890, 870, 775, 729, 719 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.61 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.38-1.22 (*m*, 34H, 17 x CH_2), 0.87 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.96, 64.36, 34.40, 31.89, 29.62, 29.61, 29.58, 29.55, 29.50, 29.45, 29.32, 29.31, 29.25, 29.23, 29.14, 25.92, 25.02, 22.66, 14.08; $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$ İçin hesaplanan (368.65): C 78.20, H 13.12. Bulunan: C 78.44, H 13.20.

3.3.2.4. Miristil laurat (1b)



Beyaz kristal katı, verim % 88, EN: 41–42°C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2956, 2916, 2849, 1729, 1473, 1463, 1397, 1374, 1348, 1327, 1300, 1238, 1208, 1183, 1085, 1038, 996, 961, 922, 892, 870, 776, 730, 719 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz,

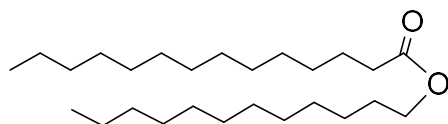
2H, $-\underline{\text{CH}}_2\text{O}$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\underline{\text{CH}}_2\text{CO}$), 1.61 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.37-1.21 (*m*, 38H, 19 x $\underline{\text{CH}}_2$), 0.87 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x $\underline{\text{CH}}_3$); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 173.98, 64.37, 34.40, 31.90, 31.89, 29.67, 29.65, 29.63, 29.58, 29.55, 29.51, 29.45, 29.33, 29.31, 29.25, 29.23, 29.14, 28.64, 25.92, 25.02, 22.66, 14.08; $\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2$ için hesaplanan (396.70): C 78.72, H 13.21. Bulunan: C 78.69, H 13.16.

3.3.2.5. Stearil laurat (1c)



Beyaz kristal katı, verim % 90, EN: 46-47°C; **IR (ATR):** ν_{max} 2955, 2916, 2849, 1736, 1472, 1463, 1377, 1328, 1299, 1270, 1238, 1205, 1173, 1084, 1055, 999, 960, 918, 890, 775, 729, 719 cm^{-1} ; ^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\underline{\text{CH}}_2\text{O}$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\underline{\text{CH}}_2\text{CO}$), 1.61 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.36-1.22 (*m*, 46H, 23 x $\underline{\text{CH}}_2$), 0.87 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x $\underline{\text{CH}}_3$); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 173.98, 64.37, 31.90, 31.89, 29.68, 29.65, 29.63, 29.63, 29.58, 29.56, 29.51, 29.45, 29.34, 29.31, 29.25, 29.24, 29.14, 28.64, 25.92, 25.02, 22.66, 14.08; $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ için hesaplanan (452.81): C 79.58, H 13.36. Bulunan: C 79.66, H 13.24.

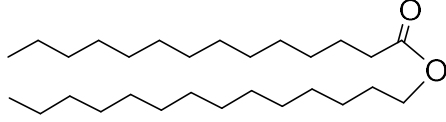
3.3.2.6. Lauril miristat (1d)



Beyaz kristal katı, verim % 99, EN: 38-39°C; **IR (ATR):** ν_{max} 2955, 2916, 2848, 1733, 1473, 1463, 1403, 1378, 1329, 1329, 1307, 1281, 1229, 1203, 1183, 1092, 1064, 1018, 958, 921, 729, 719 cm^{-1} ; ^1H NMR (600MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\underline{\text{CH}}_2\text{O}$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\underline{\text{CH}}_2\text{CO}$), 1.61 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\underline{\text{CH}}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.38-1.22 (*m*, 38H, 19 x $\underline{\text{CH}}_2$), 0.87 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x $\underline{\text{CH}}_3$); ^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ 173.97, 64.37, 31.90, 29.66, 29.63, 29.61, 29.58, 29.55,

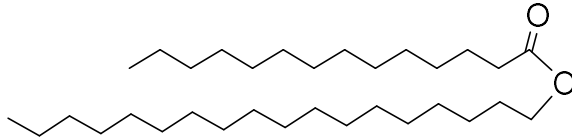
29.51, 29.45, 29.33, 29.33, 29.25, 29.23, 29.14, 28.64, 25.92, 25.02, 14.08; C₂₆H₅₂O₂ İçin hesaplanan (396.70): C 78.72, H 13.21. Bulunan: C 78.66, H 13.24.

3.3.2.7. Miristil miristat (1e)



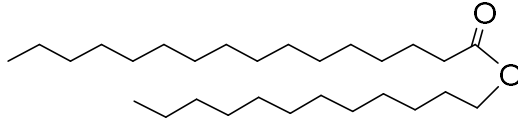
Beyaz kristal katı, verim % 94, EN: 44-45°C; **IR (ATR):** v_{\max} 2955, 2916, 2848, 1732, 1473, 1462, 1417, 1402, 1378, 1349, 1329, 1306, 1280, 1255, 1228, 1203, 1182, 1092, 1073, 1039, 1007, 959, 924, 816, 750, 729, 719 cm⁻¹; **¹H NMR** (600MHz, CDCl₃) δ 4.05 (*t*, *J* = 7.2 Hz, 2H, -CH₂O), 2.28 (*t*, *J* = 7.2 Hz, 2H, -CH₂CO), 1.61 (*quin*, *J* = 7.2 Hz, 4H, -CH₂CH₂O ve -CH₂CH₂CO), 1.37-1.22 (*m*, 42H, 21 x CH₂), 0.87 (*t*, *J* = 7.2 Hz, 6H, 2 x CH₃); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃) δ 173.98, 64.37, 34.41, 31.90, 29.67, 29.65, 29.63, 29.58, 29.55, 29.51, 29.45, 29.33, 29.25, 29.23, 29.14, 28.64, 25.92, 22.67, 14.09; C₂₈H₅₆O₂ İçin hesaplanan (424.75): C 79.18, H 13.29. Bulunan: C 79.09, H 13.26.

3.3.2.8. Stearil miristat (1f)



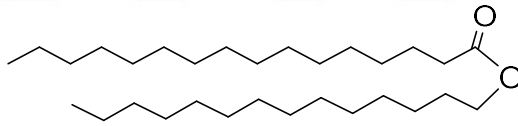
Beyaz kristal katı, verim % 99, EN: 53-54°C; **IR (ATR):** v_{\max} 2955, 2916, 2849, 1733, 1473, 1463, 1415, 1376, 1329, 1306, 1280, 1227, 1201, 1176, 1092, 1055, 958, 921, 751, 730, 719 cm⁻¹; **¹H NMR** (600MHz, CDCl₃) δ 4.05 (*t*, *J* = 7.2 Hz, 2H, -CH₂O), 2.28 (*t*, *J* = 7.2 Hz, 2H, -CH₂CO), 1.61 (*quin*, *J* = 7.2 Hz, 4H, -CH₂CH₂O ve -CH₂CH₂CO), 1.39-1.20 (*m*, 50H, 25 x CH₂), 0.87 (*t*, *J* = 7.2 Hz, 6H, 2 x CH₃); **¹³C NMR** (150 MHz, CDCl₃) δ 173.97, 64.37, 34.40, 31.90, 29.68, 29.63, 29.58, 29.56, 29.51, 29.45, 29.34, 29.26, 29.24, 29.14, 28.64, 25.92, 25.02, 22.67, 14.09; C₃₂H₆₄O₂ İçin hesaplanan (480.86): C 79.93, H 13.42. Bulunan: C 79.91, H 13.39.

3.3.2.9. Lauril palmitat (1g)



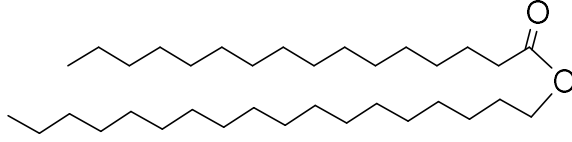
Beyaz kristal katı, verim % 91, EN: 44-45°C; **IR (ATR):** v_{\max} 2955, 2917, 2849, 1734, 1473, 1463, 1376, 1294, 1274, 1254, 1213, 1192, 1173, 1104, 1035, 1018, 959, 921, 816, 759, 730, 719 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.61 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.37-1.19 (*m*, 42H, 21 x CH_2), 0.87 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.97, 64.36, 34.40, 31.90, 31.89, 29.67, 29.67, 29.66, 29.63, 29.61, 29.58, 29.55, 29.51, 29.45, 29.34, 29.32, 29.25, 29.23, 29.14, 28.64, 25.92, 25.02, 22.66, 14.08; $\text{C}_{28}\text{H}_{56}\text{O}_2$ İçin hesaplanan (424.75): C 79.18, H 13.29. Bulunan: C 79.21, H 13.24.

3.3.2.10. Miristil palmitat (1h)



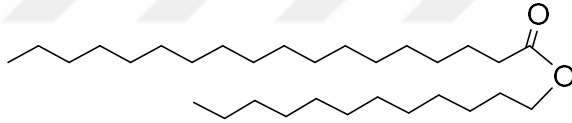
Beyaz kristal katı, verim % 98, EN: 52-53°C; **IR (ATR):** v_{\max} 2956, 2917, 2848, 1733, 1473, 1463, 1403, 1378, 1330, 1311, 1267, 1244, 1221, 1199, 1183, 1099, 1035, 958, 921, 730, 719 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.61 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.39-1.19 (*m*, 46H, 23 x CH_2), 0.87 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.97, 64.37, 34.40, 31.90, 29.67, 29.66, 29.63, 29.58, 29.55, 29.51, 29.45, 29.34, 29.25, 29.24, 29.14, 28.64, 25.92, 25.02, 22.67, 14.09; $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ İçin hesaplanan (452.81): C 79.58, H 13.36. Bulunan: C 79.56, H 13.34.

3.3.2.11. Stearil palmitat (1i)



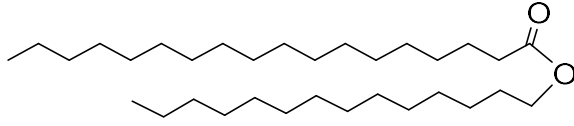
Beyaz kristal katı, verim % 99, EN: 61-62°C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2956, 2917, 2849, 1730, 1473, 1462, 1398, 1377, 1329, 1310, 1264, 1243, 1220, 1198, 1181, 1099, 1055, 1030, 1015, 959, 922, 730, 719 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.61 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.39-1.20 (*m*, 54H, 27 x CH_2), 0.88 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.97, 64.37, 34.40, 29.68, 29.66, 29.63, 29.59, 29.56, 29.51, 29.46, 29.34, 29.26, 29.24, 29.15, 28.64, 25.92, 25.02, 22.67, 14.09; $\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{O}_2$ İçin hesaplanan (508.92): C 80.24, H 13.47. Bulunan: C 80.16, H 13.44.

3.3.2.12. Lauril stearat (1j)



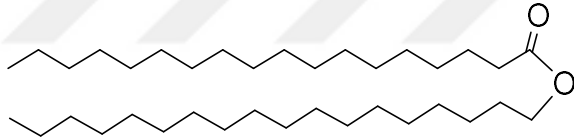
Beyaz kristal katı, verim % 93, EN: 46-48°C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2955, 2916, 2849, 1734, 1473, 1463, 1416, 1376, 1313, 1294, 1254, 1213, 1192, 1172, 1103, 1059, 1034, 1018, 960, 920, 759, 729, 719 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.61 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.39-1.19 (*m*, 46H, 23 x CH_2), 0.87 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.97, 64.37, 34.40, 31.90, 31.89, 29.68, 29.66, 29.63, 29.61, 29.58, 29.55, 29.51, 29.46, 29.34, 29.33, 29.25, 29.24, 29.14, 28.64, 25.92, 25.02, 22.67, 14.08; $\text{C}_{30}\text{H}_{60}\text{O}_2$ İçin hesaplanan (452.81): C 79.58, H 12.36. Bulunan: C 79.56, H 12.31.

3.3.2.13. Miristol stearat (1k)



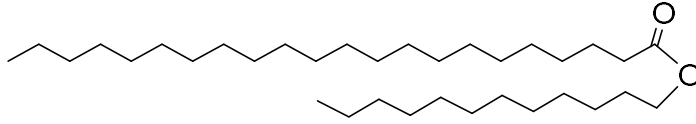
Beyaz kristal katı, verim % 97, EN: 54-55°C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2955, 2915, 2848, 1731, 1473, 1463, 1377, 1327, 1290, 1274, 1254, 1213, 1193, 1176, 1104, 1074, 1038, 964, 920, 759, 729, 719 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.61 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.39-1.20 (*m*, 50H, 25 x CH_2), 0.88 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.98, 64.37, 34.41, 31.90, 29.67, 29.66, 29.63, 29.59, 29.56, 29.51, 29.46, 29.34, 29.26, 29.24, 29.15, 28.64, 25.92, 25.02, 22.67, 14.09; $\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_2$ İçin hesaplanan (480.86): C 79.93, H 13.42. Bulunan: C 79.96, H 13.39.

3.3.2.14. Stearil stearat (1l)



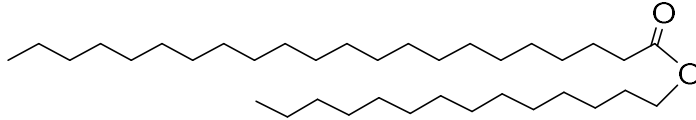
Beyaz kristal katı, verim % 100, EN: 63-64°C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2955, 2917, 2849, 1730, 1473, 1462, 1398, 1378, 1306, 1288, 1265, 1220, 1197, 1179, 1099, 1063, 1020, 963, 731, 719 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.61 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.40-1.18 (*m*, 58H, 29 x CH_2), 0.87 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.97, 64.37, 34.40, 31.91, 29.68, 29.66, 29.64, 29.59, 29.56, 29.51, 29.46, 29.34, 29.26, 29.24, 29.15, 28.64, 25.92, 25.02, 22.67, 14.09; $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{O}_2$ İçin hesaplanan (536.97): C 80.53, H 13.52. Bulunan: C 80.49, H 13.56.

3.3.2.15. Lauril behenat (1m)



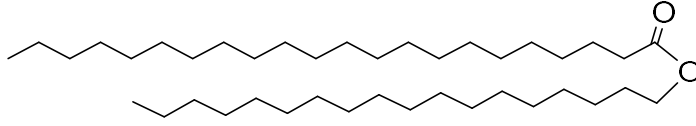
Beyaz kristal katı, verim % 99, EN: 54-55°C; **IR (ATR):** v_{\max} 2956, 2916, 2848, 1737, 1473, 1463, 1318, 1302, 1270, 1254, 1238, 1204, 1188, 1173, 1111, 1060, 1028, 993, 960, 919, 764, 730, 719 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.61 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.38-1.19 (*m*, 54H, 27 x CH_2), 0.87 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.98, 64.37, 34.41, 31.90, 29.68, 29.63, 29.61, 29.59, 29.55, 29.51, 29.46, 29.34, 29.33, 29.26, 29.23, 29.15, 28.64, 25.92, 25.02, 22.67, 14.09; $\text{C}_{34}\text{H}_{68}\text{O}_2$ İçin hesaplanan (508.92): C 80.24, H 13.47. Bulunan: C 80.29, H 13.50.

3.3.2.16. Miristil behenat (1n)



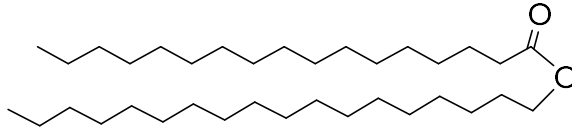
Beyaz kristal katı, verim % 96, EN: 58-59°C; **IR (ATR):** v_{\max} 2955, 2916, 2848, 1736, 1473, 1463, 1302, 1271, 1238, 1222, 1205, 1188, 1171, 1110, 1072, 1034, 959, 919, 730, 719 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600MHz, CDCl_3) δ 4.04 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.61 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.39-1.20 (*m*, 58H, 29 x CH_2), 0.87 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.97, 64.37, 34.47, 34.40, 31.98, 31.90, 29.68, 29.59, 29.55, 29.51, 29.46, 29.41, 29.34, 29.25, 29.23, 29.14, 28.71, 28.64, 25.99, 25.92, 25.09, 25.02, 22.74, 22.67, 14.08; $\text{C}_{36}\text{H}_{72}\text{O}_2$ İçin hesaplanan (536.97): C 80.53, H 13.52. Bulunan: C 80.49, H 13.50.

3.3.2.17. Stearil behenat (1o)



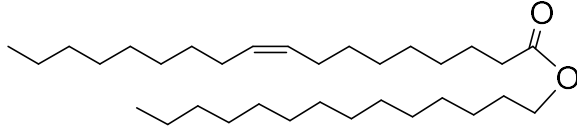
Beyaz kristal katı, verim % 97, EN: 68-69°C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2955, 2916, 2848, 1731, 1473, 1463, 1421, 1377, 1254, 1222, 1205, 1190, 1177, 1111, 1066, 1056, 962, 730, 719 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.61 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.37-1.21 (*m*, 66H, 33 x CH_2), 0.88 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.97, 64.37, 34.40, 31.91, 29.68, 29.64, 29.59, 29.56, 29.51, 29.46, 29.34, 29.26, 29.24, 29.15, 28.64, 25.92, 25.02, 22.67, 14.09; $\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{O}_2$ İçin hesaplanan (593.08): C 81.01, H 13.60. Bulunan: C 80.99, H 13.58.

3.3.2.18. Stearil margarat (1p) (Transesterifikasyon verimi)



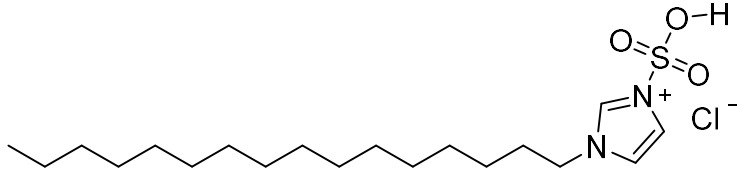
Beyaz kristal katı, verim % 84, EN: 60-61°C; **IR (ATR):** ν_{\max} 2963, 2918, 2849, 1729, 1473, 1461, 1377, 1299, 1280, 1260, 1240, 1219, 1199, 1182, 1101, 1056, 959, 731, 718 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600MHz, CDCl_3) δ 4.05 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.28 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 1.61 (*quin*, $J = 7.2$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.35-1.22 (*m*, 56H, 28 x CH_2), 0.87 (*t*, $J = 7.2$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 173.98, 64.37, 34.41, 31.91, 29.68, 29.66, 29.64, 29.59, 29.56, 29.51, 29.46, 29.34, 29.26, 29.24, 29.15, 28.64, 25.92, 25.02, 22.67, 14.09; $\text{C}_{35}\text{H}_{70}\text{O}_2$ İçin hesaplanan (522.94): C 80.39, H 13.49. Bulunan: C 80.41, H 13.50.

3.3.2.19. Miristil oleat (1r)



Sarı-turuncu yağimsı sıvı, verim % 69; **IR (ATR):** v_{\max} 3005, 2956, 2921, 2852, 1737, 1464, 1390, 1351, 1243, 1170, 1119, 1089, 722 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600 MHz, CDCl_3) δ 5.37-5.35 (m, 2H, HC=CH), 4.07 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{O}$), 2.30 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, $-\text{CH}_2\text{CO}$), 2.04-2.01 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$), 1.63 (quin, $J = 7.6$ Hz, 4H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$), 1.31-1.27 (m, 42H, 21 x CH_2), 0.89 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H, 2 x CH_3); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 174.00, 129.98, 129.74, 64.42, 34.40, 31.93, 29.78, 29.71, 29.67, 29.60, 29.55, 29.38, 29.34, 29.28, 29.19, 29.15, 29.12, 28.66, 27.23, 27.17, 25.95, 25.03, 22.17, 14.12; İçin hesaplanan $\text{C}_{32}\text{H}_{62}\text{O}_2$ (478.85): C 80.27, H 13.05. Bulunan: C 80.31, H 13.04.

3.3.2.20. 1-Hekzadesil-3-sulfo-1H-imidazol-3-ium klorür, $[\text{C}_{16}\text{ImSO}_3\text{H}]\text{Cl}$



Bej renkli katı madde, verim % 94, EN: 72–73 °C; (yüzey gerilimi) $\gamma = 38.53$ dyn/cm 22 °C'de, H_2O içinde (kapiler yükselme yöntemi); **IR (ATR):** v_{\max} 3147, 3072, 2952, 2918, 2846, 1577, 1549, 1459, 1406, 1242, 1147, 1106, 1061, 1031, 906, 857, 828, 750, 725, 638, 603, 570 cm^{-1} ; **$^1\text{H NMR}$** (600MHz, CDCl_3) δ 9.10 (s, 1H, $-\text{NCHN}-$), 7.76 (s, 1H, $-\text{N}^1\text{CHCH}-$), 7.65 (s, 1H, $-\text{CHCHN}^3-$), 4.16 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{N}^1\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.76 (quin, $J = 7.2$ Hz, 2H, $-\text{N}^1\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1.24-1.216 (m, 26H, 13 x $-\text{CH}_2$), 0.82 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$); **$^{13}\text{C NMR}$** (150 MHz, CDCl_3) δ 135.65, 122.41, 120.36, 48.94, 31.72, 29.90, 29.48, 29.44, 29.44, 29.38, 29.27, 29.13, 28.81, 25.98, 22.52, 14.36; ^{19}F $^{19}\text{F}_3\text{ClN}_2\text{O}_3\text{S}$ İçin hesaplanan (409.03): C 55.79, H 9.12, Cl 8.67, N 6.85, O 11.73, S 7.84. Bulunan: C 55.81, H 9.09, N 6.88, S 7.89.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Vaks mono esterleri sentezlemek için farklı yöntemler bulunmaktadır. Genel olarak bu yöntemler, enzimatik ve kimyasal sentez yöntemleri olmak üzere iki grupta toplanabilir. Bu esterlerin kimyasal sentez yöntemleri arasında, özellikle esterifikasyon ve transesterifikasyon yöntemleri yaygındır.

Enzimatik sentez yönteminde çeşitli bitkisel yağlar kullanılmakta ve günümüzde hala geliştirilmekte olan bu yöntem, bazı dezavantajlara sahip olduğu için çok az şirket bu prosesle ilgilenmektedir. Örneğin reaksiyon sırasında oluşan su, metanol, etanol ve gliserol gibi maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan enzimin aktivitesini kaybetme riski vardır. Öte yandan katalizör olarak kullanılan enzimin çabuk bozulabilmesi ve düşük sıcaklıkta muhafaza edilmesi, ekonomik açıdan enzim maliyetinin pahalı olması, ürünlerin kolayca katılaşması, dolgulu yataklı reaktörde işlemin karmaşık olması, aşırı lipaz kullanıldığında kütle transferini engelleyebilmesi ve reaksiyon hızının yavaşlaması, analiz için zor tekniklerin kullanılması gibi bazı dezavantajlar sayılabilir.

Su içermeyen bir reaksiyon ortamı enzim aktivitesini etkileyen önemli bir faktördür. Çok fazla su içeriği de, lipazın inaktivasyonuna neden olur ve vaks ester sentezini engellemektedir. Bununla birlikte, lipaz beraberinde substratların daha iyi çözünürlüğünü veya homojenizasyonunu sağlamak ve izolasyonu kolaylaştırmak için bazı çevreye zararlı çözücülerin kullanılması yeşil kimya açısından uygun değildir. Enzimatik yöntemle yapılan bazı sentez çalışmaları Çizelge 4.1'de özetlenmektedir.

Çizelge 4.1. Vaks esterlerin hazırlanmasında bazı enzimatik esterifikasyon yöntemlerine reaksiyon koşulları

	Solvent	Katalizör	Süre (saat)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)	Kaynak
1	Hekzan	Lipaz TM	3-48	37-60	60-100	Wagner ve ark. 1992
2	Hekzan	Lipaz TM	4	40-60	71-95	Ucciani ve ark. 1996
3	İzooktan	Lipozim	(20-40) ^a	80	83-90	Hallberg ve ark. 1999
4	Çözücüler ^b	Lipozim IM	4-24	60	30-50	Steinke ve ark. 2000
5	Hekzan	Lipozim IM	2,5-10	30-70	20-83	Gunawan ve ark. 2005
6	Solventsiz	CRL ^c	10	50	100	Guncheva ve Zhiryakova 2008
7	Solventsiz	Lipaz	10	40	91-94	Deng ve ark. 2011
8	Hekzan	Lipaz ^d	5	50	75,6	Hadzir ve ark. 2011

^a 20-40 dakika. ^b izohekzan, dietil eter, asetik asit. ^c *Candida rugosa* lipazı. ^d *Candida sp.* lipazı

Kimyasal esterifikasyonla sentez yönteminde genellikle, homojen veya heterojen katalizörler kullanılarak uzun zincirli yağ asitleri ve yağ alkolleri, uygun çözücü içinde reaksiyona alınır ve bu yöntem pek çok kişi tarafından araştırılmıştır. Esterifikasyonda yağ asidinin karbonil oksijeni protonu alır ve alkolün nükleofilik saldırısına açık hale gelir. Oluşan ara ürün esteri oluşturmak üzere bir su molekülünü ve protonunu kaybeder. Esterifikasyon reaksiyonunu bir katalizörün yokluğunda gerçekleşmesi son derece yavaştır. (Al-Arafı ve Salimon 2012).

Literatürdeki mevcut esterifikasyon yöntemlerinin çoğunda, çevreye ve insan sağlığına zararlı katalizörler ve solventlerin kullanılması veya yüksek miktarda verim elde etmek için reaktanların birinin aşırı kullanılması, ürün elde etmek için bazı sıkıcı çalışma prosedürleri, derişik sülfürik asit veya moleküler elekler gibi higroskopik dehidratasyon ajanlarının kullanılması, ürün saflaştırma ve etkin dönüştürme, reaksiyon sırasında oluşan suyun uzaklaştırılmasının zorluğu ve uzun reaksiyon süreleri gibi bazı dezavantajlara sahiptirler.

Prabhudesal ve Viswanathan, tarafından yapılan bir çalışmada, dekanol ve oktadekanoik asidin esterifikasyon reaksiyonunda solvent olarak kuru benzen kullanarak, 30-32 °C'

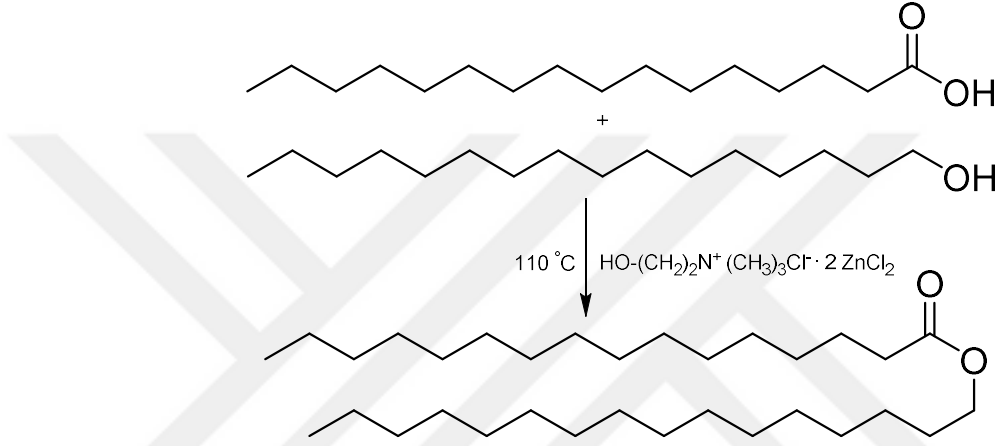
de, 16 saat süre ile ve SOCl_2 beraberinde reaksiyon gerçekleşmiştir. Ekstraksiyon ve saflaştırma işleminde silisik asit, petrol eteri, benzen kullanılarak, reaksiyon takibi TLC ile yapılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda % 95 verimle oktadesil oktadekanoat elde edilmiştir (Prabhudesai ve Viswanathan 1978). Bu çalışmada sıcaklık ve verim gibi parametreler uygun olmasına rağmen, kullanılan SOCl_2 toksik bir maddedir. Öte yandan kullanılan benzen gibi solventler çevreye ve insan sağlığına zararlı olduğu için yeşil kimya açısından uygun bir yöntem değildir.

Ramalinga ve ark. tarafından yapılan transesterifikasyon çalışmasında, solvent olarak dietil eter ve katalizör olarak iyot kullanılmıştır. Reaksiyon 15-20 saat süre içerisinde gerçekleşmiş ve % 56-94 aralığında verimlerle ester bileşikleri elde edilmiştir. Ürün izolasyonu için dietil eter ekstraksiyonu yapılmış ve saflaştırma için de kolon kromatografisi tekniği kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan iyot katalizörü, çevre kirletici bir maddedir. Öte yandan izolasyon ve saflaştırma aşamalarının zahmetli olması bu yöntemin bazı dezavantajlarıdır (Ramalinga ve ark. 2002).

Mantri ve ark. yaptıkları bir çalışmada katalizör olarak $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, solvent olarak mesitilen kullanarak $162\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, 24 saat süre ile ester sentez reaksiyonu gerçekleştirerek % 15-100 verim aralığında ürün elde etmişlerdir. Katalizör miktarı artırılınca verimin yükseldiği bulunmuştur. Öte yandan saflaştırma için kolon kromatografi tekniği kullanılmıştır. Dolayısı ile bu tür dezavantajlara sahip olduğu için pek çevre dostu bir yöntem değildir. (Mantri ve ark. 2005).

Mantri ve ark. yaptıkları başka bir çalışmada, katalizör olarak MCM-41 destekli $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, solvent olarak mesitilen kullanarak $162\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta, 24 saat süre içerisinde farklı zincir uzunluğuna sahip asitler ve alkollerin esterifikasyon reaksiyonunu gerçekleştirerek % 65,5–100 arasında verimlerle ilgili vaks esterleri elde etmişlerdir. Bu çalışmadaki katalizör olarak kullanılan metal tuz hidratları ve kullanılan solvent çevre kirletici ve insan sağlığına zararlı olarak sınıflandırılmış olan maddeler arasındadır. Öte yandan palmitik asidin esterifikasyonunda ester verimi alkollerin karbon sayısı arttıkça azalmıştır. Reaksiyonda yüksek verimlere ulaşmak için çalışma sıcaklığı $162\text{ }^\circ\text{C}$ olarak ayarlanmış ve optimum süre 24 saat olarak seçilmiştir (Mantri ve ark. 2007).

Sunitha ve ark. katalizör olarak iyonik sıvı olan kolin kolrür·2ZnCl₂ kullanarak (Şekil 4.1) bir seri vaks esterlerini sentezlemişler ancak maksimum verim için katalizör miktarını reagentlerle eşdeğer oranda kullanmışlar ve ürünü saflaştırmak için kolon kromatografisi tekniğinden faydalanmışlardır. Dolayısı ile bu çalışma da yeşil kimya açısından değerlendirilirse bazı dezavantajlara sahiptir (Sunitha ve ark. 2007).



Şekil 4.1. Palmitik asidin setil alkol ile esterifikasyonu (Sunitha ve ark. 2007)

Ieda ve ark. solvent olarak aromatik hidrokarbonlar kullanarak, 6-24 saat süre içerisinde FeCl₃·6H₂O katalizörü beraberinde vaks esterlerini % 84–100 verimle elde etmişlerdir. Ürün saflaştırmasında kolon kromatografisi tekniği kullanılmıştır. Bu çalışmada belirlenen bazı dezavantajlar şöyle sıralanabilir; katalizör olarak bir metal tuzunun kullanılması, reaksiyonun toksik aromatik hidrokarbonlar içinde gerçekleştirilmesi, reaksiyon süresinin nispeten uzun tutulması ve ürün saflaştırmasında zor tekniklerin kullanılması. (Ieda ve ark. 2008).

Sakthivel ve ark. uzun zincirli yağ asitleri ve alkollerini kullanarak bir esterifikasyon çalışmasını, MCM-48 destekli tungstosfosforik asit katalizörlüğünde ve süperkritik CO₂ içinde yapmışlardır. Ancak bu çalışmada, katalizör hazırlanmasının zorlukları ve reaksiyonun süperkritik CO₂ içinde yapılması gibi bazı zorluklarından dolayı pek pratik bir yöntem değildir (Sakthivel ve ark. 2008).

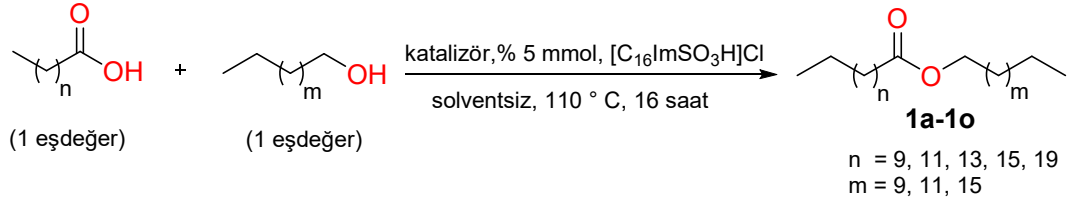
Al-Arafı ve Salimon solvent olarak etil asetat kullanılarak, 90 °C’de ve 5 saat süre içerisinde bir homojen katalizörün varlığında esterifikasyon reaksiyonları

gerçekleştirmişlerdir. Oleik asit ile oleil alkolün esterifikasyonunda katalizör olarak sülfürik asit kullanıldığında verim % 93, fosforik asit kullanıldığında % 52, perklorik asit kullanıldığında % 54, *p*-TsOH kullanıldığında % 70 olmuştur. Ancak buna benzer koşullar altında genellikle ikili bağlarda geometrik ve pozisyon izomerizasyonları gözlenebilmekte olup, çalışmada bundan söz edilmemektedir. (Al-Arafi ve Salimon 2012).

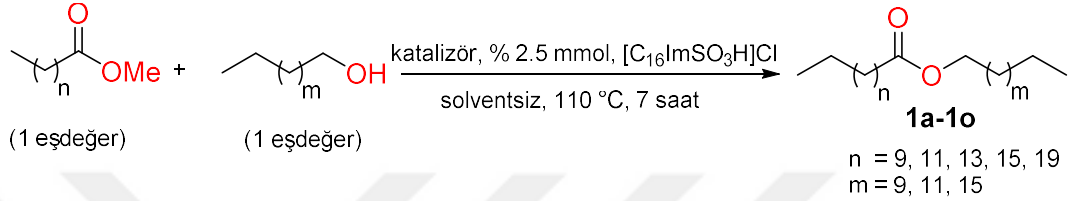
Touchy ve ark. indirgen esterifikasyon çalışmasında katalizör olarak (Pt/SnO₂) kullanarak, 200 °C gibi oldukça yüksek bir sıcaklıkta, solventsiz ortamda, 8 bar basınç altında ve 24 saat süre içerisinde dodesil dodekanoatı % 90 verimle elde etmişlerdir. Ürün saflaştırılması kolon kromatografisi ile yapılmıştır. Aynı koşullar altında solvent olarak su kullanıldığında verim % 41, *n*-oktan kullanıldığında % 79, mesitilen kullanıldığında % 83 olmuştur. Dolayısı ile bu çalışmada geliştirilen yöntem pek pratik değildir (Touchy ve ark. 2015).

Mutlu ve Yılmaz katalizör olarak WO₃/Zr-SBA-15 ve Zr-SBA-15 kullanarak, 6 saat süre ve 162 °C’de setil alkol ile palmitik asidi kullanarak Fischer esterifikasyon reaksiyonunu gerçekleştirmişler ve % 98 verimle ilgili esteri elde etmişlerdir. Katalizörün miktarı 0,4 mol alındığında verim % 41, 1,48 mol alındığında % 63, 3,75 mol alındığında % 98 olmuştur. Bu çalışmada, metal içerikli bir katalizörün kullanılması, yüksek sıcaklıklarda ancak iyi verimlere ulaşılabilmesi gibi dezavantajlar vardır (Mutlu ve Yılmaz 2016).

Bilindiği gibi yeşil kimyanın gerekliliklerinden birisi, atom ekonomisine dayalı sentez reaksiyonlarının kullanımı ve geliştirilmesidir (Anastas ve Warner 1998). Bununla birlikte, esterifikasyon bir denge reaksiyonu olduğundan, yüksek verim için genellikle reaktanlardan birisinin fazlasını kullanmak gereklidir. Yukarıda belirtilen literatürdeki mevcut çalışmaların dezavantajlarını önlemek, daha çevreci olan ve insan sağlığına zararlı etkileri minimize edilmiş, maliyet açısından uygun pratik esterifikasyon ve transesterifikasyon prosedürlerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir. Bu tez çalışmasında geliştirilen esterifikasyon ve transesterifikasyon prosedürlerinde, çıkış bileşikleri olarak kullanılan yağ asitleri, yağ asidi metil esterleri ve yağlı alkolleri eşdeğer miktarlarda kullanıldı (Şekil 4.2 ve 4.3).

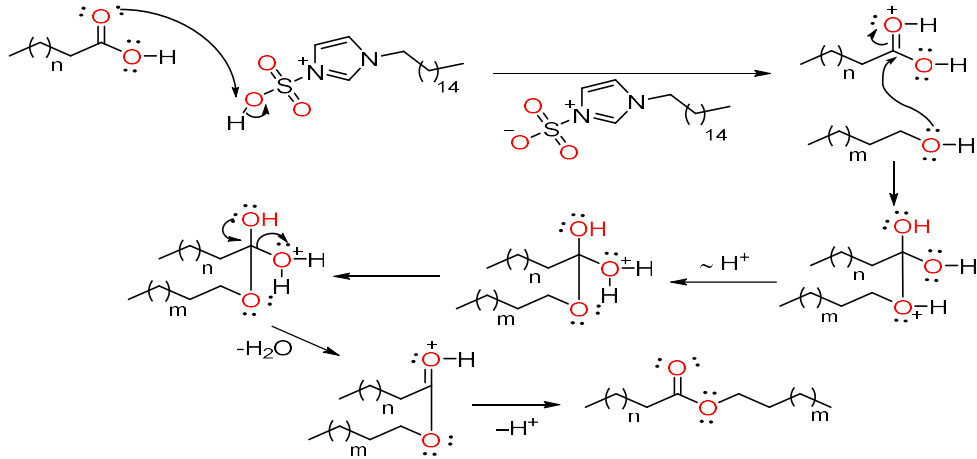


Şekil 4.2. Esterifikasyon reaksiyonu



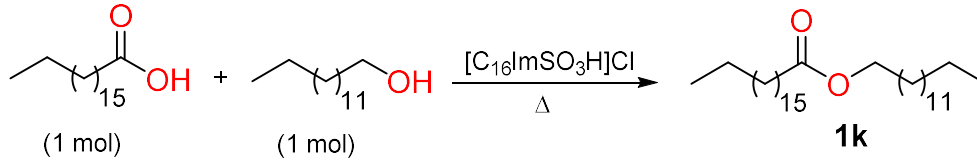
Şekil 4.3 Transesterifikasyon reaksiyonu

Bu reaksiyonlarda, derişik sülfürik asit veya moleküler elekler gibi higroskopik dehidratasyon ajanlarının kullanılmasına gerek yoktur ayrıca oluşmuş suyun azeotropik olarak reaksiyon ortamından uzaklaştırılmasına da ihtiyaç yoktur. Bilindiği gibi bunlar genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyonlar için gerekenlerdir. Uygulanan esterifikasyon prosedürü için optimum koşullar Çizelge 4.2’de verilmektedir. Satır 6’da verilen reaksiyon koşulları seçildi ve % 5 mmol katalizör (Şekil 4.2) eşliğinde, solventsiz ortamda, 110 °C’de 16 saat süre içerisinde ilgili yağ asitleri ve yağ alkollerini arasında esterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirildi. İnce tabaka kromatografisi ile yapılan reaksiyon takibinde, bu süre sonunda reaktanların tamamen tükendiği gözlemlendi.



Şekil 4.4. Esterifikasyon reaksiyonunun mekanizması

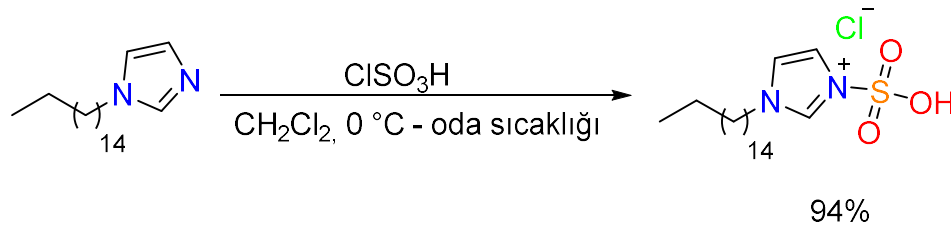
Çizelge 4.2. Esterifikasyon reaksiyonu için koşulların optimizasyonu



Deney	Solvent ^a	Katalizör	Süre (saat)	Verim (%)
1	Toluen	% 10 mmol	16	91
2	Toluen	% 10 mmol	8	77
3	Solventsiz	% 10 mmol	5	69
4	Solventsiz	% 10 mmol	16	99
5	Toluen	% 5 mmol	16	91
6	Solventsiz	% 5 mmol	16	99
7	Solventsiz	% 2,5 mmol	16	89

^a 5 mL toluen kullanıldı. ^b THF/MeOH içinde kristallendirme sonrası verim.

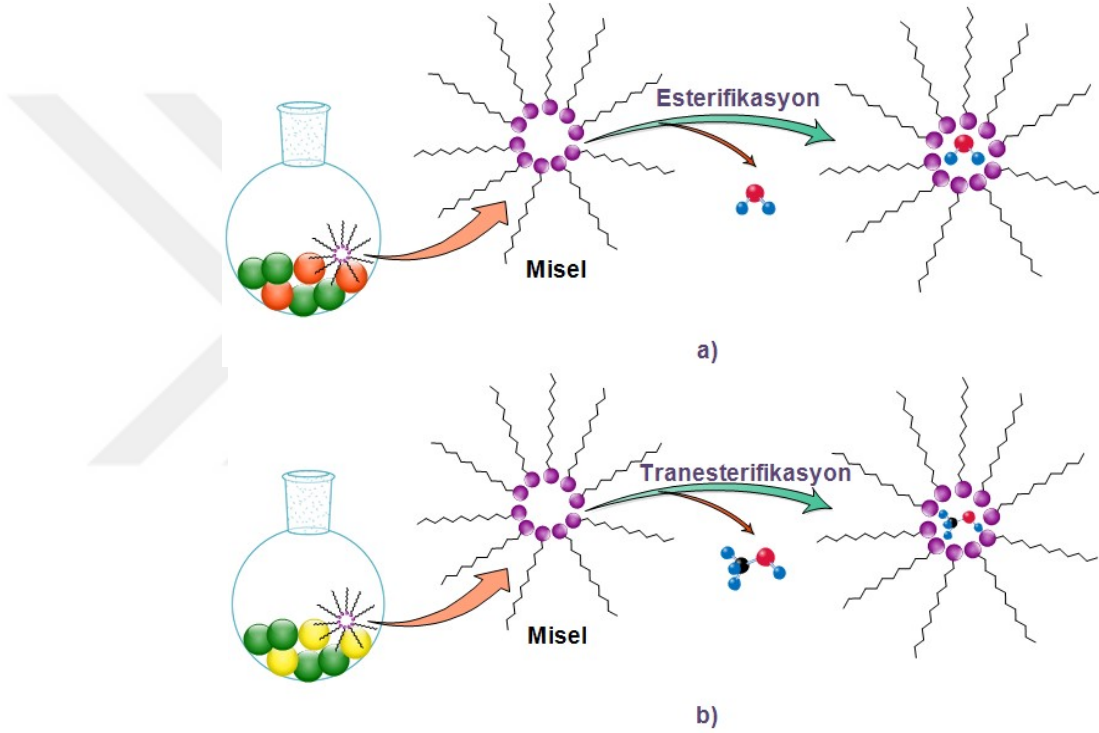
Bu çalışmada kullanılan katalizör, N-alkillenmiş imidazolün klorosülfonik asit ile reaksiyona sokulmasıyla kolaylıkla hazırlandı (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. İmidazolyum katalizör $[C_{16}ImSO_3H]Cl$ sentezi

Sentezlenen katalizör suda önemli oranda çözünürlüğe sahiptir ve katalitik etkisi aşağıdaki gibi açıklanabilir. Reaksiyon başladıktan sonra oluşan su molekülleri katalizörün uzun alkil zincirli katyonik iyonlarıyla mikroemülsiyon damlacıkları oluşturmaktadır. Böylece bu damlacıkların katalitik etkisiyle, yağ asidi ile yağ alkolü arasındaki reaksiyonun yönü, istenen vaks esterini oluşturmak üzere ürün yönüne kaymaktadır. Eser miktarda oluşan ters fazlı miseller, reaksiyon ilerlemesi sırasında

önemli rol oynayabilir (Şekil 4.6a). Şekilden görüleceği üzere, esterifikasyon reaksiyonunun yan ürünü olan su molekülleri, bu misellerin hidrofilik iç kısmında tutulmaktadır. Öte yandan, benzer bir ters fazlı misel mekanizması, transesterifikasyon reaksiyonları için de geçerli olabilir ve bu durumda metanol molekülleri miselin hidrofilik iç kısmında tutulmaktadır. (Şekil 4.6b).

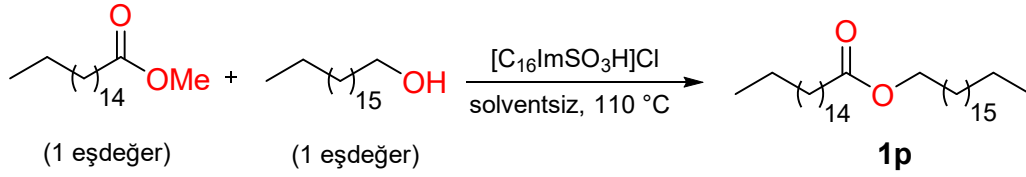


Şekil 4.6. a) Esterifikasyon reaksiyonunda ters fazlı miselin katalitik etkisi.

b) Transesterifikasyon reaksiyonunda ters fazlı miselin katalitik etkisi

Gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları için optimum reaksiyon koşulları Çizelge 4.3’de verildi. Çizelgeden görüldüğü gibi, satır 4’deki koşullarda vaks esterleri için maksimum verime ulaşıldı.

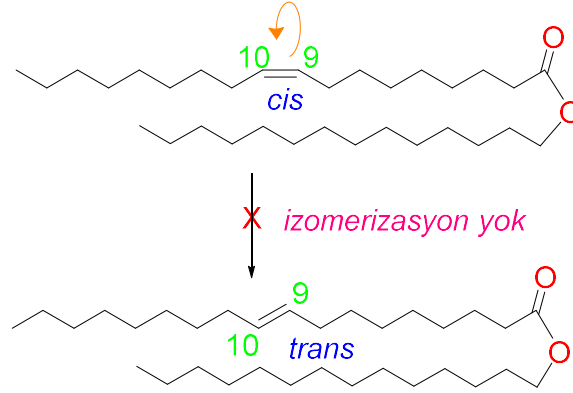
Çizelge 4.3. Transesterifikasyon reaksiyonu için koşulların optimizasyonu



Deney	Katalizör	Süre (saat)	Verim (%) ^a
1	% 5 mmol	16	67
2	% 2,5 mmol	16	74
3	% 10 mmol	7	77
4	% 2,5 mmol	7	84

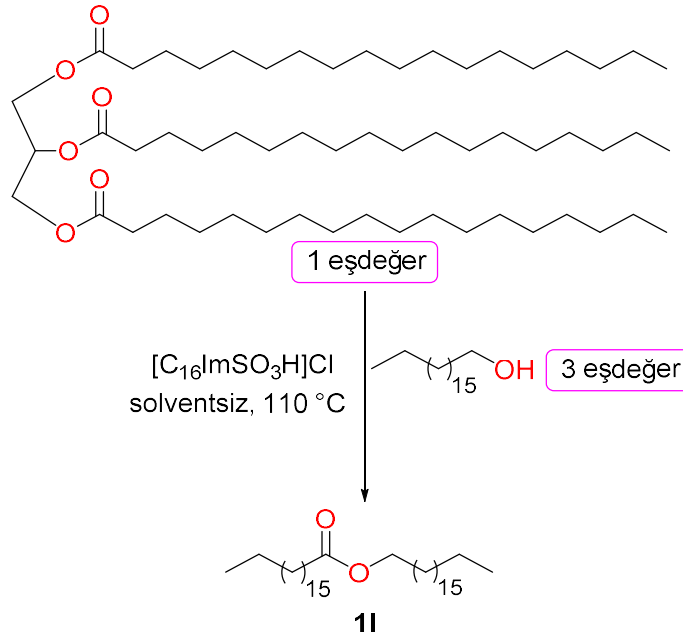
^a THF/MeOH içinde kristallendirme sonrası verim.

Analiz için yağ asidi metil esterlerinin hazırlanması sırasında karşılaşılan en büyük problemlerden biri, mono ve poli doymamış yağ asitlerinde geometrik veya pozisyon izomerizasyonlarının olabilmesidir. Bu dönüşümleri engellemek için genellikle, mineral asitleri olmayan bazı reaktifler ve katalizörler bilinmektedir. Bu çalışmada kullanılan esterifikasyon koşulları altında, miristil oleat sentezi sırasında geometrik *cis-trans* izomerleşmesine rastlanmadı. (Şekil 4.7). Miristil oleatın (**1r**) IR spektrumu alındı ve spektrumda ν_{\max} 966 cm^{-1} 'de ikili bağa ait karakteristik trans piki görüldü. Miristil oleatın ^1H NMR spektrumunda, olefinik protonlar için yaklaşık $5,36\text{ ppm}$ 'de bir multiplet görüldü ($J = 5,8\text{ Hz}$). ^{13}C NMR spektrumunda ise, olefinik karbon atomları için $129,98$ ve $129,74\text{ ppm}$ 'de iki adet pik görüldü ki bu kimyasal kayma değerleri ikili bağın *cis* konfigürasyonuna işaret etmektedir (Knothe ve Bagby. 1995).



Şekil 4.7. Miristol oleatın ikili bağında geometrik izomerizasyon

Bilindiği gibi, trigliseridler biyodizel üretiminde kullanılan değerli başlangıç bileşikleridir ve oldukça sterik engelli hacimli moleküllerdir. Bu çalışmada ayrıca, sentezlenen $[C_{16}ImSO_3H]Cl$ katalizörü ile benzer transesterifikasyon koşullarında trigliseridleri uzun zincirli yağ alkolleri ile doğrudan vaks esterlerine dönüştürebilme yeteneği araştırıldı (Şekil 4.8). Bu amaçla, tristearin (1 eşdeğer) stearyl alkol (3 eşdeğer) ile solventsiz ortamda reaksiyona sokuldu ve stearyl stearat vaks esteri (**II**) oldukça iyi bir verimle elde edildi (Çizelge 4.4).



Şekil 4.8. Tristearin transesterifikasyon reaksiyonu

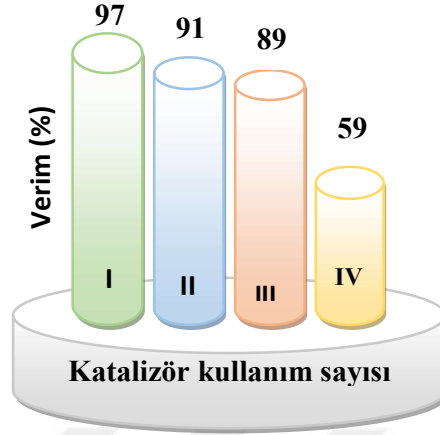
Çizelge 4.4. Tristearin transesterifikasyon reaksiyonu için koşulların optimizasyonu

Deney	Katalizör	Süre (saat)	Verim (%) ^a
1	% 5 mmol	8	78
2	% 5 mmol	23	82
3	% 10 mmol	8	88
4	% 10 mmol	23	88

^a THF/MeOH içinde kristallendirme sonrası verim.

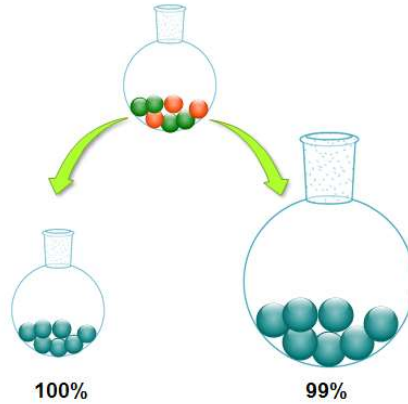
Katalizörün tekrar kullanılabilir olması, diğer organik sentez reaksiyonlarında olduğu gibi, esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarında da önemli bir avantajdır. Mevcut çalışmaların çok azında katalizörün tekrar kullanılabilmesi vardır ve bazı çalışmalarda katalizör tekrar kullanılabilmesine rağmen yüksek verim elde edilmemesi veya katalizörü reaksiyon ortamından ayırma yönteminin zor olması gibi bazı dezavantajları vardır.

Sentezlenen katalizörün tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için, stearik asit ve miristil alkol, Çizelge 4.2, deney 6'da verilen optimum esterifikasyon koşulları altında reaksiyona sokuldu. Reaksiyon sonucunda ham miristil stearat vaks esteri (**1k**), THF/MeOH ile kristallendirme sonrasında kantitatif verimle elde edildi. Saflaştırma sonucunda elde edilen süzüntü vakum altında deriştirildi ve kalıntı az miktarda eter içerisinde çözüldü ve daha sonra içerisine hekzan eklenerek katalizör çöktürüldü. Böylece katalizör her seferinde aynı şekilde saflaştırıldı ve aynı reaksiyon koşulları altında bir sonraki esterifikasyon prosedürü için kullanıldı. Katalizörün tekrar kullanımına ilişkin olarak elde edilen sonuçlar Şekil 4.9'de verilmiştir. Elde edilen verimlere (MeOH/THF'den kristallendirme sonrası elde edilen esterifikasyon verimleri) göre, katalizör maksimum performans ile üç defa kullanılması için uygun olduğu görülmektedir.



Şekil.4.9. Esterifikasyon reaksiyonunda katalizörün tekrar kullanılabilirliği

Öte yandan, sentezlenmiş olan katalizörün büyük ölçekli esterifikasyon reaksiyonları için uygun olup olmadığı da araştırıldı (Şekil 4.10). Bu amaçla, 10 g stearik asit, % 5 mmol oranında katalizör varlığında 9,5 g stearyl alkol ile reaksiyona alındı. Balondaki karışım, 110 °C’de 16 saat ısıtıldıktan sonra ilgili vaks esteri (II), % 99 verimle elde edildi. Buna göre, sentezlenen $[C_{16}ImSO_3]Cl$ bileşiği, büyük ölçekli esterifikasyon reaksiyonları için de uygun bir katalizördür.



Şekil 4.10. Benzer reaksiyon koşulları altında vaks esterlerinin küçük ve büyük ölçekte sentezi

Bu çalışmada yapılan esterifikasyon ve tranesterifikasyon reaksiyonlarında, elde edilen vaks esterlerinin verimleri Çizelge 4.5’te verilmiştir. Çizelgede görüldüğü gibi, her iki yöntemde de vaks esterleri yüksek verimlerle elde edildi. Ayrıca esterifikasyon

prosedüründe bazı vaks esterleri kantitatif verimlerle elde edildi. Öte yandan, literatürde mevcut olan vaks ester sentez yöntemleriyle, çalışmamızda seçilen reaksiyon koşulları Çizelge 4.6'da karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Burada karşılaştırılan bu yöntemlerin bazı avantajları ve dezavantajları vardır. Dezavantajlar arasında, yeşil kimya ilkelerine uyumsuzluklarının yanı sıra, en önemlileri ürün izolasyonunda ve saflaştırmada kullanılan zahmetli tekniklerdir. Ancak bu çalışmada, geliştirilen prosedürde ürünün saflaştırılması son derece kolay ve pratiktir.

Çizelge 4.5. Esterifikasyon veya transesterifikasyon prosedürleri ile elde edilen vaks Esterleri

Deney	Vaks ester	Adı	Verim (%) ^a	Verim (%) ^b
1	1a	Lauril laurat	90	79
2	1b	Miristil laurat	88	78
3	1c	Stearil laurat	90	73
4	1d	Lauril miristat	99	80
5	1e	Miristil miristat	94	73
6	1f	Stearil miristat	99	89
7	1g	Lauril palmitat	91	83
8	1h	Miristil palmitat	98	86
9	1i	Stearil palmitat	99	87
10	1j	Lauril stearat	93	88
11	1k	Miristil stearat	97	77
12	1l	Stearil stearat	100	89
13	1m	Lauril behenat	99	84
14	1n	Miristil behenat	96	80
15	1o	Stearil behenat	97	93
16	1p	Stearil margarar	-	84
17	1r	Miristil oleat ^{c,d}	69	-

^aMeOH/THF' ile kristallendirme sonrası elde edilen esterifikasyon verimleri. ^bMeOH/THF ile kristallendirme sonrası elde edilen transesterifikasyon verimleri. ^cPetrol eteri ilave edildi ve MeOH ile yıkandı. Solvent uçuruldu ve kalıntı, silika jel doldurulmuş kısa bir kolondan geçirilerek (PE/EtOAc) saflaştırıldı. ^dHam ürünün verim yüzdesi,% 89.

Çizelge 4.6. Vaks esterlerin sentezi için literatür metotları

	Sentez metodu	Katalizör	Solvent	Izolasyon metodu ^a	Süre (h)	Sıcaklık (°C)	Verim (%)	Ref.
1	Esterifikasyon	p-TsOH	Benzen	A	3	130-140	75	Catalina ve ark.1944.
2	Esterifikasyon	NaOCH ₃	Solventsiz	B	1	70	90	Phillips ve Viswanathan 1967.
3	Açıl klorür üzerinden	-	Benzen-eter	C	5	refluks	83	Iyengar ve Schlenk1969.
4	Açıl klorür üzerinden	-	Benzen	E	16	0-oda sıcaklığı	85	Prabhudesai ve Viswanathan 1978.
5	Esterifikasyon	Ph ₃ PBr ₂	CH ₂ Cl ₂	C	0,5	25	88	Saroja ve ark. 1986.
6	Esterifikasyon	Klorformat	H ₂ O-dioksan	A	1	0-60	99	Lalezari 1988.
7	Oksidatif esterifikasyon	Re ₂ O ₇ -H ₂ O ₂	CHCl ₃	F	20	refluks	87	Rüschgen ve ark. 1995.
8	Enzimatik esterifikasyon	Lipozim	Hekzan	C	4	60	95	Uccian ve ark.1996.
9	Esterifikasyon	DPAT	Toluen	C	48	80	96	Wakasugi ve ark. 2000.
10	Esterifikasyon	DBSA	H ₂ O	E	48	40	81	Manabe ve ark. 2001.
11	Esterifikasyon veya transesterifikasyon	I ₂	Solventsiz	E	10	refluks	89	Ramalinga ve ark. 2002.
12	Oksidatif esterifikasyon	H ₂ O ₂ -HBr	Heptan	H	10	65	98	Kulkarni ve Sawant 2002.
13	Esterifikasyon	ZrOCl ₂ .8H ₂ O	Aromatik solventler	C	24	162	99	Mantri ve ark. 2005.
14	Esterifikasyon	Kolin klorür.2ZnCl ₂	Solvent olarak katalizör	C	12	110	99	Sunitha ve ark. 2007.
15	Esterifikasyon	TiCl ₃ (OTf)	Solventsiz	G	<0,5	115	94	Firouzabadi ve ark. 2008.
16	Esterifikasyon	FeCl ₃ .6H ₂ O	Aromatik solventler	C	24	refluks	100	Ieda ve ark. 2008.

Çizelge 4.6. Vaks esterlerin sentezi için literatür metotları (devamı)

17	Esterifikasyon	85% H ₃ PO ₄	Farklı organik solventler	A	38	92	92	Cadwallader ve Jhaveri 2008.
18	Esterifikasyon	HPW veya MCM-48 destekli HPW	Süperkritik CO ₂	-	6	100	91	Sakthivel ve ark. 2008
19	Esterifikasyon	Asit veya MW	o-Ksilen	C	12 veya 2	refluks	98 veya 81	Vijayakumar ve ark. 2009.
20	Esterifikasyon	HClO ₄ -SiO ₂	Solventsiz	-	10	80	95	Chakraborti ve ark. 2009.
21	Esterifikasyon	p-TsOH	Toluen	A	6	120	-	Khalkar ve ark. 2012.
22	Esterifikasyon akış reaksiyon sistemi	Diaril amonyum p-dodesilbenzen sülfonat	H ₂ O	D	48	40	96	Igarashi ve ark. 2012.
23	Alkollerin dimerik esterifikasyonu	NBS-L-prolin	H ₂ O	G	3	oda sıcaklığı	99	Lin ve ark. 2012.
24	İndirgen esterifikasyon	Pt/SnO ₂	Hekzadekan	C	24	200	87	Touchy ve ark. 2015.
25	Esterifikasyon	WO ₃ /Zr-SBA-15	Mezitilen	-	6	162	63	Mutlu ve Yilmaz 2016.
26	Esterifikasyon veya transesterifikasyon	DTRT(H)	Heptan	C	48 veya 24	110	93 veya 98	Tanemura ve Suzuki 2016.
27	Esterifikasyon	Staudinger Fosfazen, MW	Solventsiz	G	<0.5	140	84	Dinesh ve ark. 2016.
28	Oksidatif esterifikasyon	Au/ZrO ₂ , 1 atm O ₂	α,α,α -Triflortoluen	-	24	45	99	Wang ve ark. 2016.
29	Oksidatif esterifikasyon	TEMPO/CaCl ₂ /Okson	CH ₂ Cl ₂	C	24	oda sıcaklığı	29	Hackbusch ve Franz 2016.
30	Esterifikasyon veya transesterifikasyon	[C ₁₆ ImSO ₃ H]Cl	Solventsiz	A	16 veya 7	110	100	Bu çalışma

^aA: Kristallendirme, B: TLC, C: Kolon kromatografisi, D: Ekstraksiyon, E: Ekstraksiyon + silika jel, F: Eterle çöktürme, G: Ekstraksiyon + kolon kromatografisi, H: Ağartma toprağı

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında, biyolojik vaks mono esterlerin sentezinde kullanılmak üzere, çok etkili bir katalizör olan ve Brønsted asit karakterli iyonik sıvı özelliği olan, $[C_{16}ImSO_3H]Cl$ bileşiği sentezlendi. Geliştirilen çevre dostu prosedürlerde, bu esterlerin hazırlanması için başlangıç bileşikleri olarak, yenilenebilir kaynaklar olan yağ asitleri, yağ asidi metil esterleri veya trigliseritler sorunsuzca kullanılabilir. Bu başlangıç bileşikleri, eşdeğer miktarda yağ alkollerini (tristearin için 3 eşdeğer kullanıldı) ile esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarına alındı. Gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda, yeşil kimyanın prensiplerine büyük ölçüde bağlı kalındı çünkü:

- Yenilenebilir reaktantlar eşdeğer miktarlarda kullanıldı
- Metal içermeyen bir katalizör çok az miktarlarda kullanıldı
- Reaksiyonlar solventsiz ortamda yapıldı
- Reaksiyon süreleri literatürde mevcut pek çok prosesten daha kısadır
- Ürün izolasyonu çok daha kolay ve pratiktir
- Esterler yüksek verimlerle elde edildi

Öte yandan, oleik asit gibi doymamış yağ asitleri ile yapılan sentezlerde, ikili bağda istenmeyen geometrik *cis-trans* izomerizasyonu olmadı. Bu tez çalışmasında geliştirilen sentez prosedürlerinin ayrıca, büyük ölçekli ester sentezleri için de uygun olduğu görüldü. Katalizör, sentezlerde etkinliğini önemli ölçüde kaybetmeden maksimum üç defa kullanılabilir, üçüncü kullanımdan sonra verim düşüşleri daha fazla olmaktadır. Ancak bu bir dezavantaj gibi görünmesine karşın yukarıda da söz edildiği gibi, katalizörün toksik bir metal içermemesi ve çok az miktarlarda kullanılması literatürde kullanılan katalizörlere büyük üstünlük kazandırmaktadır.

KAYNAKLAR

- Al-Arafi, N., Salimon, J. 2012.** Production of oleic acid based wax ester using acidic homogeneous catalysts. *Journal of Chemistry*, 9: 99–106.
- Anastas, P. T., Warner, J. C. 1998.** Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press: New York, p.30.
- Aydın, A. A. 2010.** Faz değişim malzemeleri ve ısı enerjisinin depolanması. İstanbul Sanayi Odası. İstanbul.
- Aydın, A. A., Aydın, A. 2012.** High-chain fatty acid esters of 1-hexadecanol for low temperature thermal energy storage with phase change materials. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 96: 93–100.
- Bart, J. C. J., Gucciardi, E., Cavallaro, S. 2013.** Biolubricants science and technology. Woodhead Publishing Limited, Philadelphia, p. 192–194.
- Bartoli, G., Boeglin, J., Bosco, M., Locatelli, M., Massaccesi, M., Melchiorre, P., Sambri, L. 2005.** Highly efficient solvent-free condensation of carboxylic acids with alcohols catalysed by zinc perchlorate hexahydrate, $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$. *Advanced Synthesis Catalysis*, 347: 33–38.
- Bhar, S., Chaudhuri, S. K. 2003.** Remarkable reactivity of pyridinium chlorochromate adsorbed on neutral alumina under solvent-free conditions. *Tetrahedron*, 59: 3493–3498.
- Bouzidi, L., Li, S., Di Biase, S., Q. Rizvi, S., S. Narine, S. 2012.** Lubricating and waxy esters, I. synthesis, crystallization, and melt behavior of linear monoesters. *Chemistry and Physics of Lipids*, 165: 38–50.
- Cadwallader, D., Jhaveri, P. 2008.** Synthesis of ester linked long chain alkyl moieties. US patent: 7,411,079 B2, Meracol Corporation Limited, Auckland.
- Carlsson, S. A., 2006.** Production of wax esters in crambe. outputs from the EPOBIO project November. 2006. CPL Press, Tall Gables, The Sydings, Speen, Newbury, Berks RG14 1RZ, UK.
- Cataline, E.L., Worrell, L., Jeffries, S.F., Aronson, S.A. 1944.** Water-in-oil emulsifying agents. II. Synthesis of some cholesteryl and cetyl esters. *Journal of the American Pharmaceutical Association*, 33:107–108.
- Chakraborti, A. K., Singh, B., Chankeshwara, S. V., Patel, A.R. 2009.** Protic acid immobilized on solid support as an extremely efficient recyclable catalyst system for a direct and atom economical esterification of carboxylic acids with alcohols. *Journal of Organic Chemistry*, 74: 5967–5974.
- Cheng, D. 2013.** Wax Ester Biosynthetic Pathway. Doktora Tezi, I. S. U, Biochemistry, Biophysics and Molecular Biology, Ames Iowa.
- Craig, J. C., Horning, E. C. 1960.** Preparation of esters by hemiacetal oxidation. *Journal of Organic Chemistry*, 25: 2098–2102.
- Deng, L., Wang, X., Nie, K., Wang, F., Liu, J., Wang, P., Tan, T. 2011.** Synthesis of wax esters by lipase-catalyzed esterification with immobilized lipase from candida sp. 99-125. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 19: 978–982.
- Dinesh, M., Ranganathan, R., Archana, S., Sathishkumar, M., Roshan Banu, M. S., Ponnuswamy, A. 2016.** Staudinger's phosphazene as an efficient esterifying reagent. *Synthetic Communications*, 46: 1454–1460.
- Endlein, E., Peleikis, K. H. 2011.** Natural waxes – properties, compositions and applications. *Sofw-Journal 4 2011*, 137: 2–8.

- Firouzabadi, H., Iranpoor, N., Farahi, S. 2008.** Solid trichlorotitanium(IV) trifluoromethanesulfonate $TiCl_3(OTf)$ catalyzed efficient acylation of $-OH$ and $-SH$: Direct esterification of alcohols with carboxylic acids and transesterification of alcohols with esters under neat condition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 289: 61–68.
- Gunawan, R.E., Basri, M., Abd. Rahman, M. B., Salleh, A. B., Abd. Rahman, R. N. Z. 2005.** Study on response surface methodology (RSM) of lipase-catalyzed synthesis of palm-based wax ester. *Enzyme and Microbial Technology*, 37: 739–744.
- Gunawan, R. E., Suhendra, D. 2008.** Wax esters production by alcoholysis of palm oil fractions. *Indonesian Journal Chemistry*, 8: 356–362.
- Guncheva, M. H., Zhiryakova, D. 2008.** High-yield synthesis of wax esters catalysed by modified candida rugosa lipase. *Biotechnology Letters*, 30: 509–512.
- Guncheva, M., Tashev, E., Zhiryakova, D., Tosheva, T., Tzokova, N. 2011.** Immobilization of lipase from *Candida rugosa* on novel phosphorous-containing polyurethanes: Application in wax ester synthesis. *Process Biochemistry*, 46: 923–930.
- Güvenç, A. 2004.** Oleyil oleatın süperkritik CO_2 ortamında enzimatik üretimi. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma 2001-07-05-059 nolu Proje kesin raporu Ankara, 2004.
- Hackbusch, S., Franz, A. H. 2016.** Oxidative esterification of primary alcohols with TEMPO/ $CaCl_2$ /Oxone under hydrous conditions. *Tetrahedron Letters*, 57: 2873–2876.
- Hallberg, L. M., Wang, D., Härröd, M. 1999.** Enzymatic synthesis of wax esters from rapeseed fatty acid methyl esters and a fatty alcohol. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 76: 183–187.
- Ieda, N., Mantri, K., Miyata, Y., Ozaki, A., Komura, K., Sugi Y. 2008.** Esterification of long-chain acids and alcohols catalyzed by ferric chloride hexahydrate. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 47: 8631–8638.
- Igarashi, T., Yagyu, D., Naito, T., Okumura, Y., Nakajo, T., Mori, Y., Kobayashi, S. 2012.** Dehydrative esterification of carboxylic acids with alcohols catalyzed by diarylammonium p-dodecylbenzenesulfonates in water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 119–120: 304–307.
- Iyengar, B. T. R., Schlenk, H. 1969.** Melting Points of Synthetic Wax Esters. *Lipids*, 4: 28–30.
- Iven, T., Herrfurth, C., Hornung, E., Heilmann, M., Hofvander, P., Stymne, S., Zhu, L. H., Feussner, L. 2013.** Wax ester profiling of seed oil by nano-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Plant Methods*, 9: 2–14.
- Izumi, A., Obora, Y., Sakaguchi, S., Ishii, Y. 2006.** Oxidative dimerization of primary alcohols to esters catalyzed by iridium complexes. *Tetrahedron Letters*, 47: 9199–9201.
- Kajigaeshi, S., Kawamukai H., Fujisaki S. 1989.** Oxidation using quaternary ammonium polyhalides. III. An effective oxidation of alcohols and ethers by the use of benzyltrimethylammonium tribromide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 62: 2585–2588.
- Kalscheuer, R., Stöveken, T., Luftmann, H., Malkus, U., Reichelt, R., Steinbüche, A. 2006.** Neutral lipid biosynthesis in engineered *escherichia coli*: Jojoba oil-like wax esters and fatty acid butyl esters. *Applied and Environmental Microbiology*, 72: 1373–1379.
- Khalkar, S., Bhowmick. D., Pratap, A. 2012.** Effect of wax esters as friction modifiers in petroleum base stock. *Journal of Oleo Science*, 61: 723–728.

- Knothe, G., Bagby, M. O. 1995.** ^{13}C NMR spectroscopy of unsaturated long-chain compounds: an evaluation of the unsaturated carbon signals as rational functions. *Journal of the Chemical Society*, 3: 615–620.
- Koenig, E., Konetzke, G., Pakleppa, G. 1968.** Waxy fatty acid esters. GB Patent: 1124842A, VEB Deutsches Hydrierwerk.
- Krmelj, V., Habulin, M., Znez, Z., Bauman, D. 1999.** Lipase catalyzed synthesis of oleyl oleate in pressurized and supercritical solvents. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 101: 34–38.
- Kulkarni, G. M., Sawant, B. S. 2002.** Some physical properties of symmetrical wax esters. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104: 387–393.
- Lalezari, I. 1988.** (Montefiore Medical Center), U. S. Patent 4,780,542.
- Liu, C., Tang, S., Lei, A. 2013.** Oxidant controlled Pd-catalysed selective oxidation of primary alcohols. *Chemical Communications*, 49: 1324–1326.
- Liu, G., Hou, M., Wu, T., Jiang, T., Fan, H., Yang, G., Han, B. 2011.** Pd(II) immobilized on mesoporous silica by N-heterocyclic carbene ionic liquids and catalysis for hydrogenation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13: 2062–2068.
- Liu, X., Wu, J., Shang, Z. 2012.** Efficient dimeric desterification of alcohols with NBS in water using L-proline as catalyst. *Synthetic Communications*, 42: 75–83.
- Loupy, A., Petit, A., Ramdanai, M., Yvanaeff, C. 1993.** The synthesis of esters under microwave irradiation using dry-media conditions. *Canadian Journal of Chemistry*, 71: 90–95.
- Ma, H. Y., Wan, X. H., Chen, X., Zhou, Q. F. 2003.** Design and synthesis of novel chiral ionic liquids and their application in free radical polymerization of methyl methacrylate. *Chinese Journal of Polymer Science*, 21: 265–270.
- Manabe, K., Sun, X., Kobayashi, S. 2001.** Dehydration reactions in water. Surfactant-type brønsted acid-catalyzed direct esterification of carboxylic acids with alcohols in an emulsion system. *Journal of the American Chemical Society*, 123: 10101–10102.
- Mat Hadzir, N., Basri, M., Abd Rahman, M. B., Abdul Razak, C. N., Abd Rahman, R. N. Z., Salleh, A. B. 2011.** Enzymatic alcoholysis of triolein to produce wax ester. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76: 511–515.
- Mantri, K., Komura, K., Sugi, Y. 2005.** Efficient esterification of long chain aliphatic carboxylic acids with alcohols over $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Catalyst. *Synthesis*, 12: 1939–1944.
- Mantri, K., Komura, K., Sugi, Y. 2005.** $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ catalysts for the esterification of long chain aliphatic carboxylic acids and alcohols. The enhancement of catalytic performance by supporting on ordered mesoporous silica. *Green Chemistry*, 7: 677–682.
- Mantri, K., Nakamura, R., Miyata, Y., Komura, K., Sugi, Y. 2007.** Multi-valent metal salt hydrates as catalysts for the esterification of fatty acids and alcohols. *Materials Science Forum*, 539-543: 2317–2322.
- Mutlu, V. N., Yilmaz, S. 2016.** Esterification of cetyl alcohol with palmitic acid over $\text{WO}_3/\text{Zr-SBA-15}$ and Zr-SBA-15 catalysts. *Applied catalysis A: General*, 522: 194–200.
- Nguyen, D. H., Trivelli, X., Capet, F., Paul, J. F., Dumeignil, F., M. Gauvin, R. 2017.** Manganese pincer complexes for the base-free, acceptorless dehydrogenative coupling of alcohols to esters: Development, scope, and understanding. *ACS Catalysis*, 7: 2022–2032.
- Patel, S., R. Nelson, D., G. Gibbs, A. 2001.** Chemical and physical analyzes of wax ester properties. *Journal of Insect Science*, 1: 1–7.

Perlstein, T., Eisner, A., Schmeltz, I. 1974. Synthesis of wax esters for use as possible sperm oil replacements. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 51: 335–339.

Petersson, E. V. A., M. Gustafsson, L., Nordblad, M., Börjesson, P., Mattiasson, B., Adlercreutz, P. 2005. Wax esters produced by solvent-free energy-efficient enzymatic synthesis and their applicability as wood coatings. *Green Chemistry*, 7: 837–843.

Phillips, F., Viswanathan, C.V. 1967. A Simple method of preparing alcohol acetates, wax esters, and cholesterol esters. *Lipids*, 2: 437–438.

Phukan, P. 2016. Vegetable oils as a source of wax ester: Extraction and transesterification. *Research Journal of Chemical Sciences*, 6: 69–72.

Prabhudesai, A.V., Viswanathan, C.V. 1978. Preparation and purification of wax esters- a different approach. *Chemistry and Physics of Lipids*, 22: 83–86.

Ramalinga, K., Vijayalakshmi, P., Kaimal, T. N. B. 2002. A mild and efficient method for esterification and transesterification catalyzed by iodine. *Tetrahedron Letters*, 43: 879–882.

Rüschgen, M., Klaas, N., Warwel, S. 1995. Symmetrical wax esters by one step Re_2O_7 catalyzed oxidation of fatty alcohols with hydrogen peroxide. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 97: 250–252.

Sakai, N., Usui, Y., Ikeda, R., Konakahara, T. 2011. Iridium catalyzed reductive esterification of a carboxylic acid: Sequential preparation of an ester and symmetrical ether. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 353: 3397–3401.

Sakthivel, A., Komura, K., Sugi, Y. 2008. MCM-48 supported tungstophosphoric acid: an efficient catalyst for the esterification of long-chain fatty acids and alcohols in supercritical carbon dioxide. *Industrial. Engineering. Chemistry Research*, 47: 2538–2544.

Saroja, M., Kaimal, T. N.B. 1986. A Convenient method of esterification of fatty acids. Preparation of alkyl esters, sterol esters, wax esters and triacylglycerols. *Synthetic Communications*, 16: 1423–1430.

Steen, J. E., Kang, Y., Bokinsky, G., Hu, Z., Schirmer, A., McClure, A., B. del Cardayre, S., D. Keasling, J. 2010. Microbial production of fatty-acid-derived fuels and chemicals from plant biomass. *Nature*, 463: 559–562.

Steinke, G., Kirchoff, R., D. Mukherjee, K. 2000. Lipase-catalyzed alcoholysis of crambe oil and camelina oil for the preparation of long-chain esters. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 77: 361–368.

Sunitha, S., Kanjilal, S., Reddy, P. S., B. N. Prasad, R. 2007. Liquid–liquid biphasic synthesis of long chain wax esters using the Lewis acidic ionic liquid choline chloride/2ZnCl₂. *Tetrahedron Letters*, 48: 6962–6965.

Tanemura, K., Suzuki, T. 2013. Sulfonated polypyrene (S-PPR) as efficient catalyst for esterification of carboxylic acids with equimolar amounts of alcohols without removing water. *Tetrahedron Letters*, 54: 1972–1975.

Tanemura, K., Suzuki, T. 2016. Diphenylamine-terephthalaldehyde resin p-toluenesulfonate (DTRT) as an efficient catalyst for tetrahydropyranlation, deprotection of tetrahydropyranyl and silyl ethers, esterification, and transesterification. *Organic Preparations and Procedures International*, 48: 72–80.

Touchy, S. A., Kon, K., Onodera, W., Shimizu, K. 2015. Unprecedented reductive esterification of carboxylic acids under hydrogen by reusable heterogeneous platinum catalysts. *Advanced Synthesis Catalysis*, 357: 1499–1506.

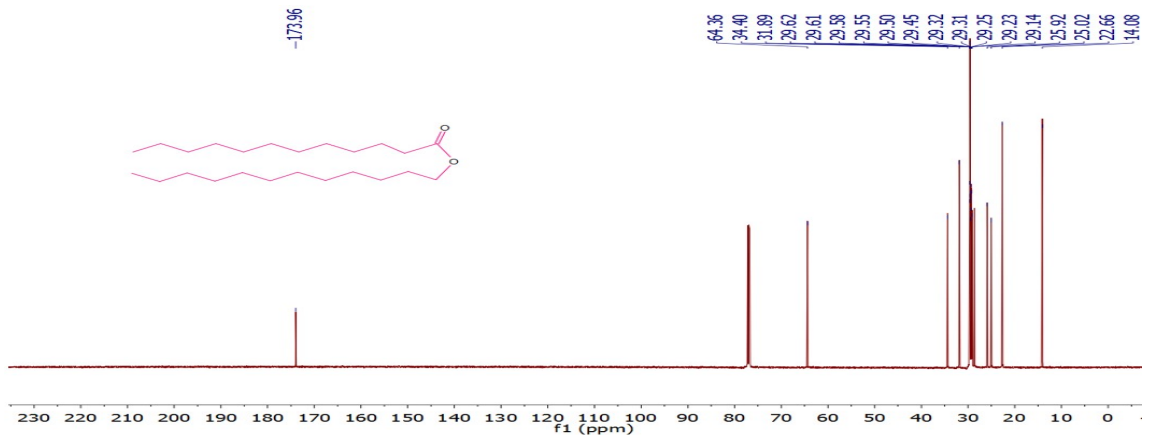
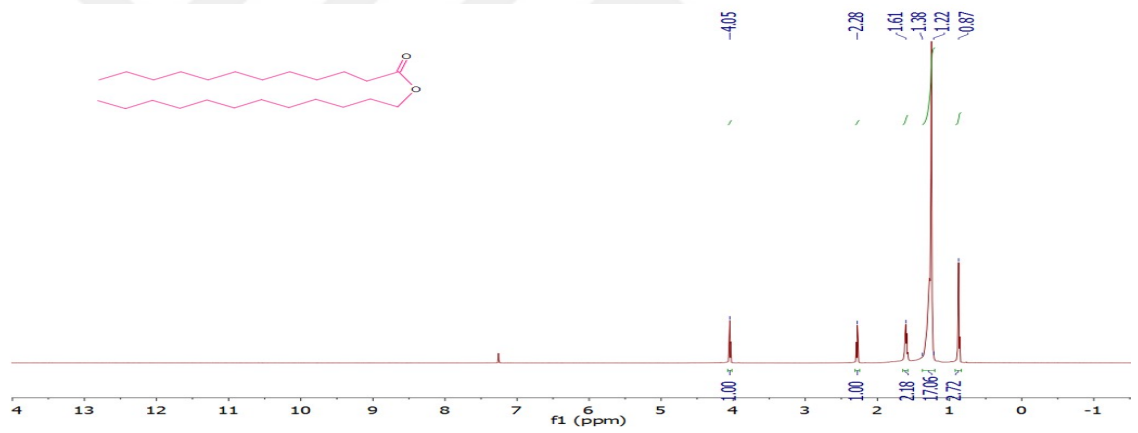
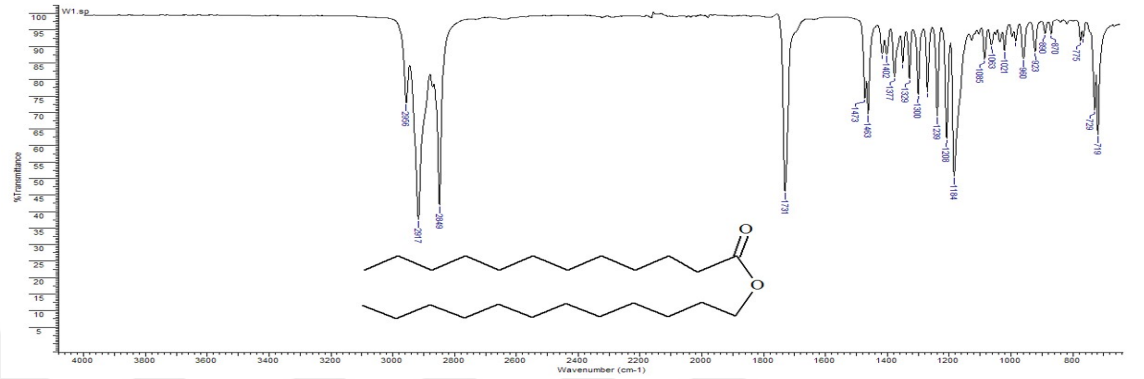
- Ucciani, E., Schmitt-Rozieres, M., Debal, A., Comeau, L. C. 1996.** Enzymatic synthesis of some wax-esters. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 98: 206–210.
- Vijayakumar, B., Gopalpur, N., Jai Prakash, B. S. 2009.** Synthesis of ester components of spermaceti and a jojoba oil analogue catalysed by acid activated Indian bentonite under microwave irradiation. *Indian Journal of Chemical Technology*, 16: 377–381.
- Wagner, F., Kleppe, F., Lokotsch, W., Ziemann, A., Lang, S. 1992.** Synthesis of uncommon wax esters with immobilized lipases. *Annals New York Academy of Sciences*, 672: 484–491.
- Wakasugi, K., Misaki, T., Yamada, K., Tanabe, Y. 2000.** Diphenylammonium triflate (DPAT): efficient catalyst for esterification of carboxylic acids and for transesterification of carboxylic esters with nearly equimolar amounts of alcohols *Tetrahedron Letters*, 41: 5249–5252.
- Wang, F., Xiao, Q., Han, P., Sarina, S., Zhu, H. 2016.** Highly efficient self-esterification of aliphatic alcohols using supported gold nanoparticles under mild conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 423: 61–69.
- Warth, A. 1956.** The chemistry and technology of waxes. Reinhold publishing corporation, New York, p 1, 141, 156.
- Zhang, Z., Zhou, S., Nie, J. 2007.** Polymer-supported sulfonimide as a novel water-tolerant Brønsted acid catalyst for esterification of equimolar carboxylic acids and alcohols. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 265: 9–14.

EKLER

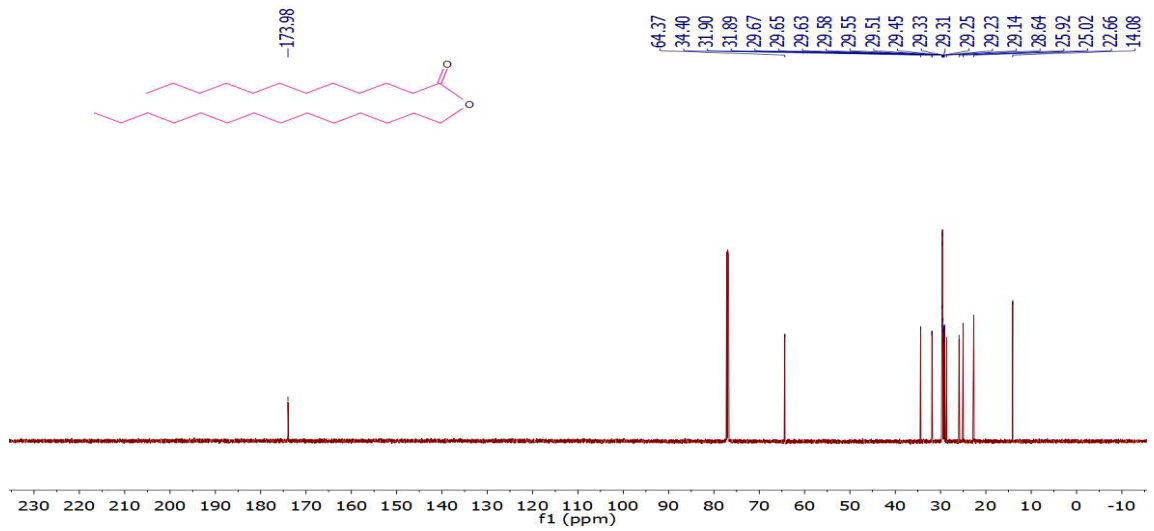
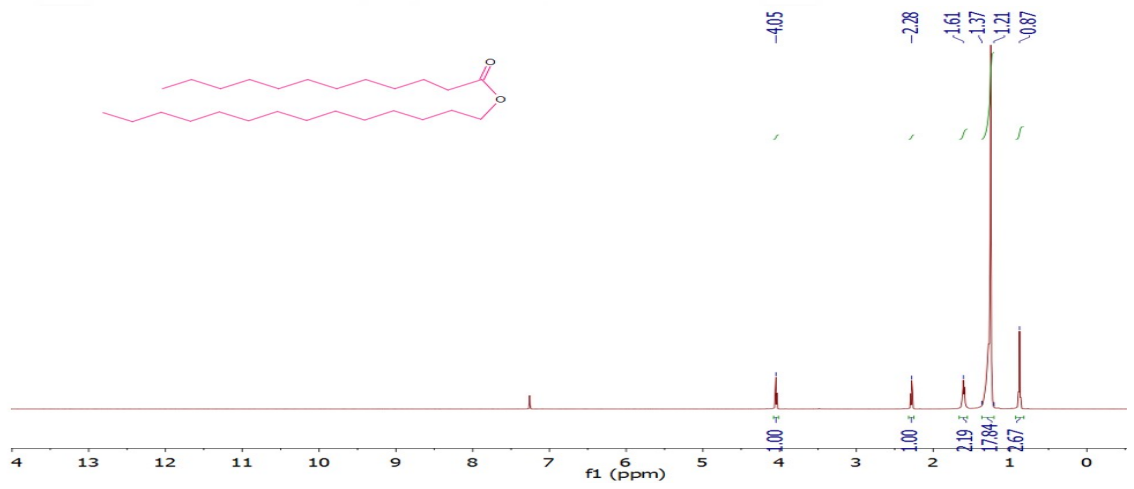
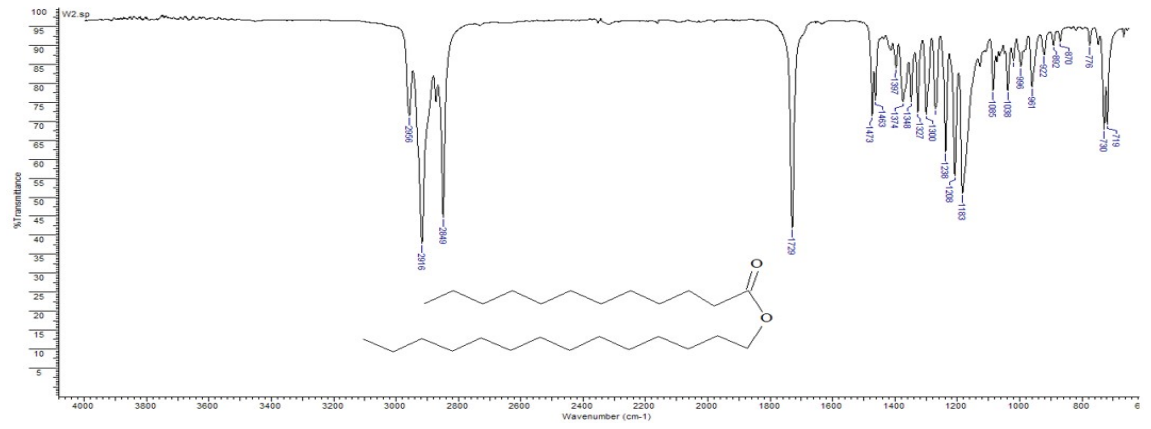
EK1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR SPEKTRUMLARI



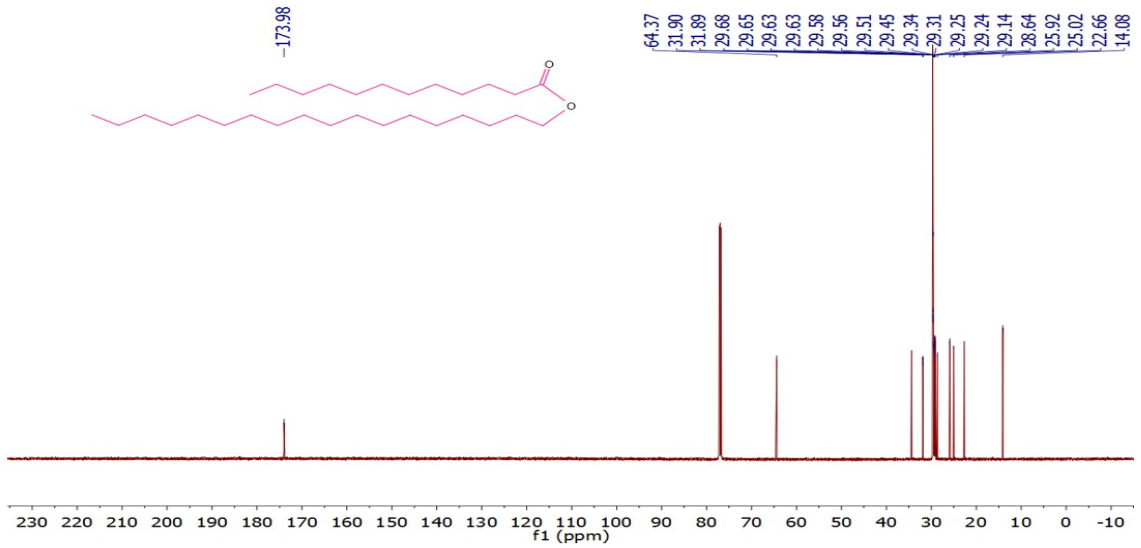
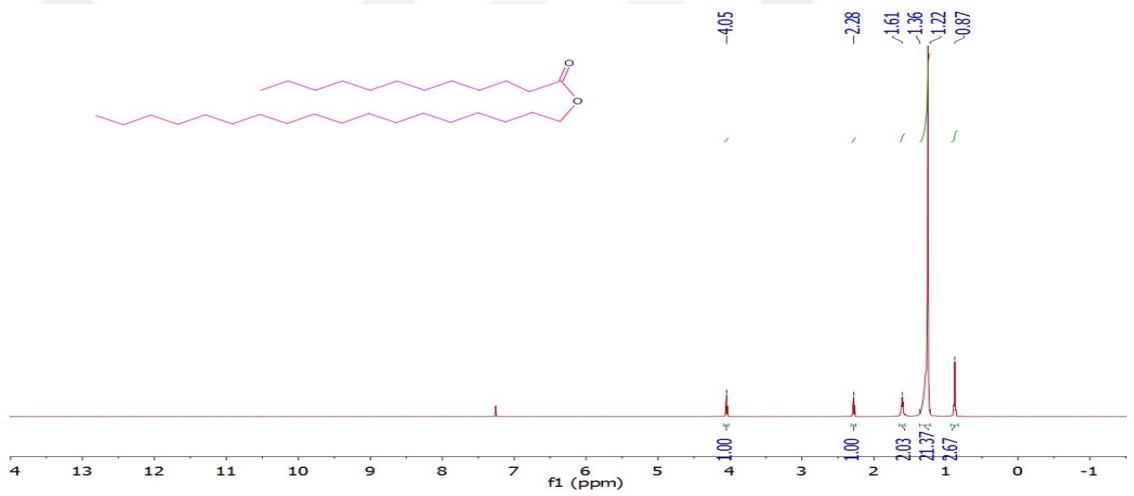
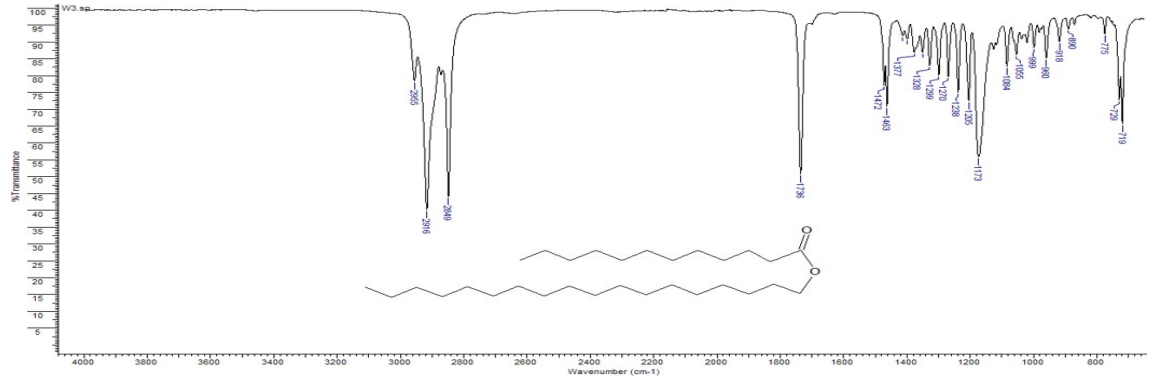
EK1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERE AİT FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR SPEKTRUMLARI



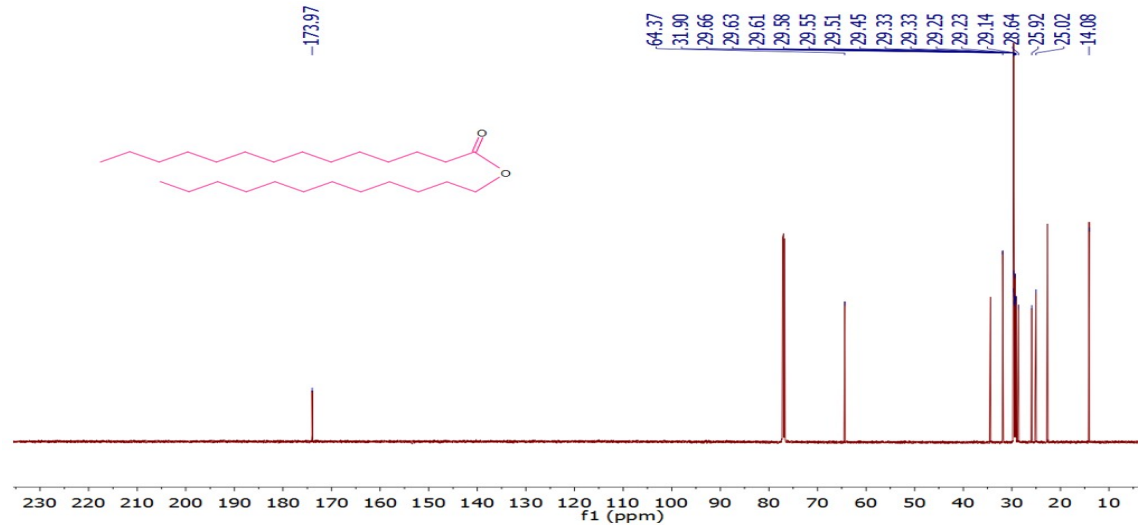
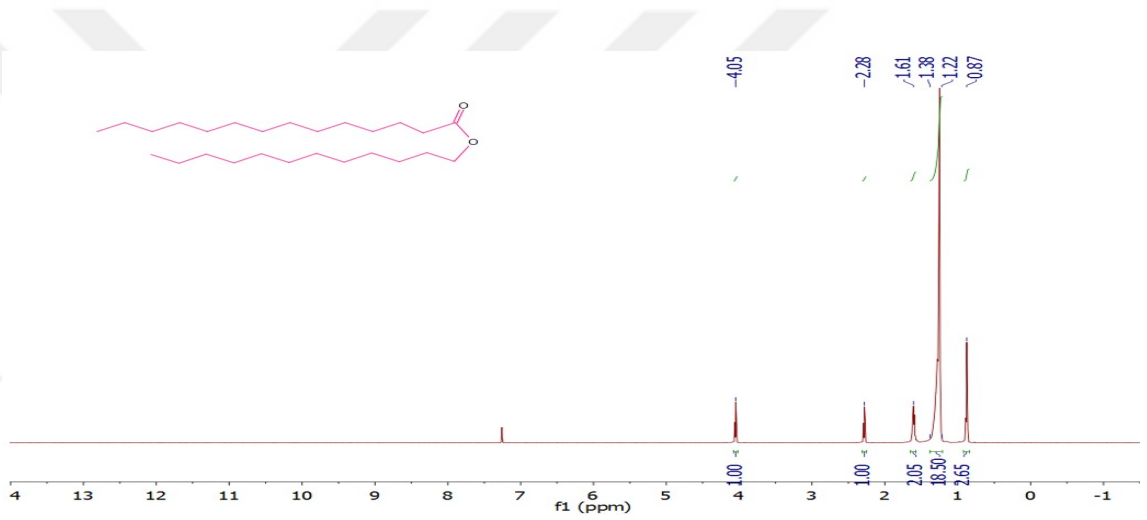
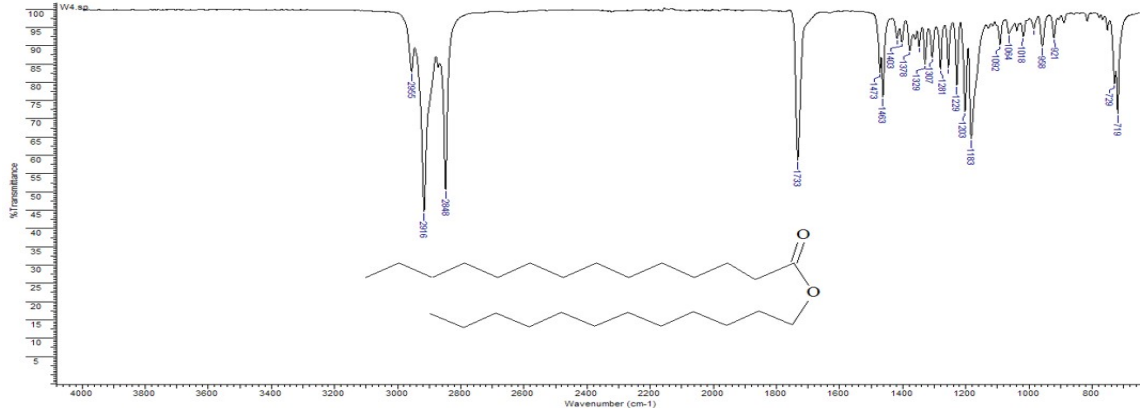
Ek. Şekil 1.1. FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR 1 (1a)



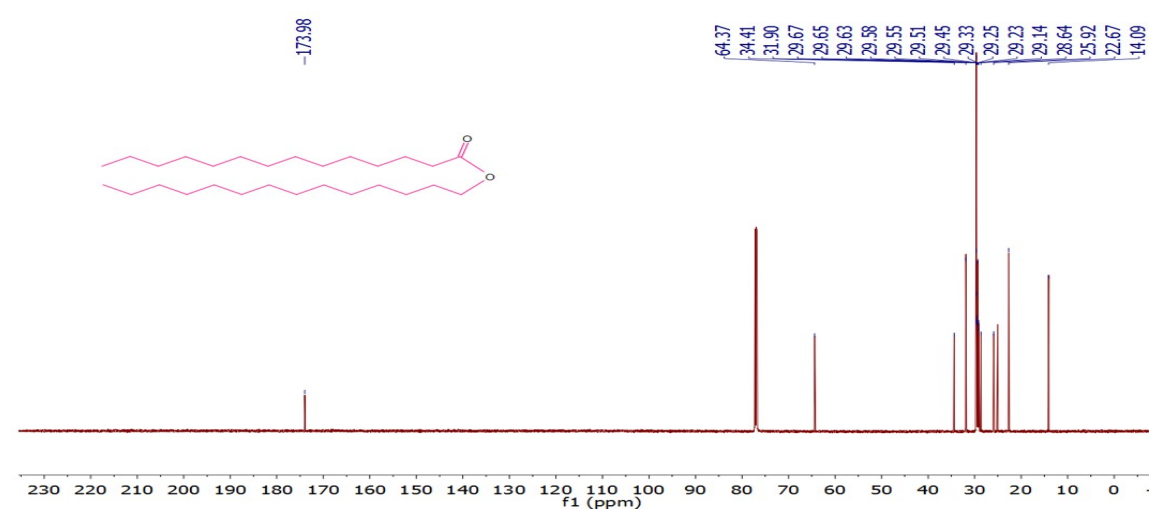
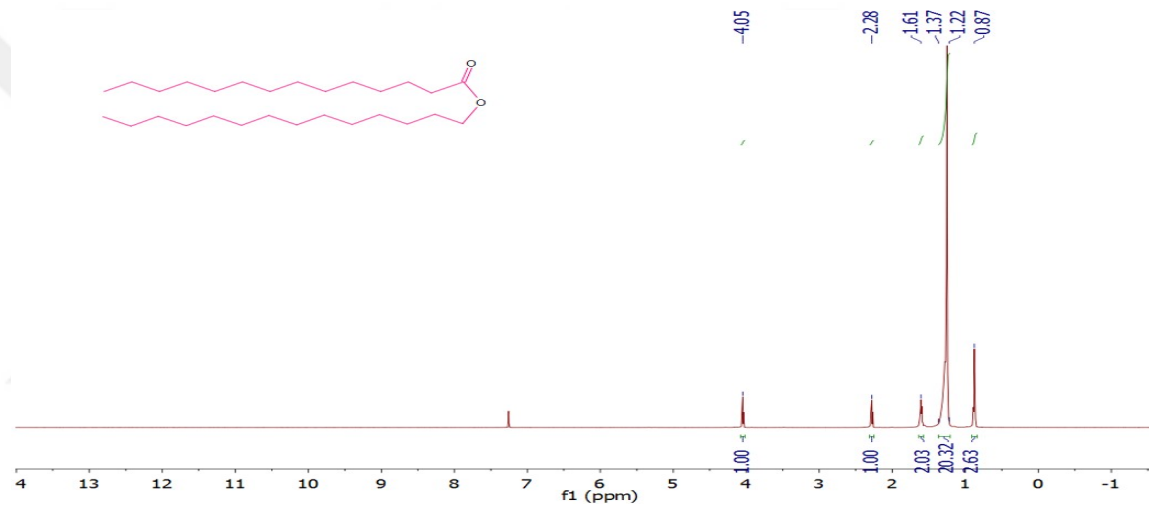
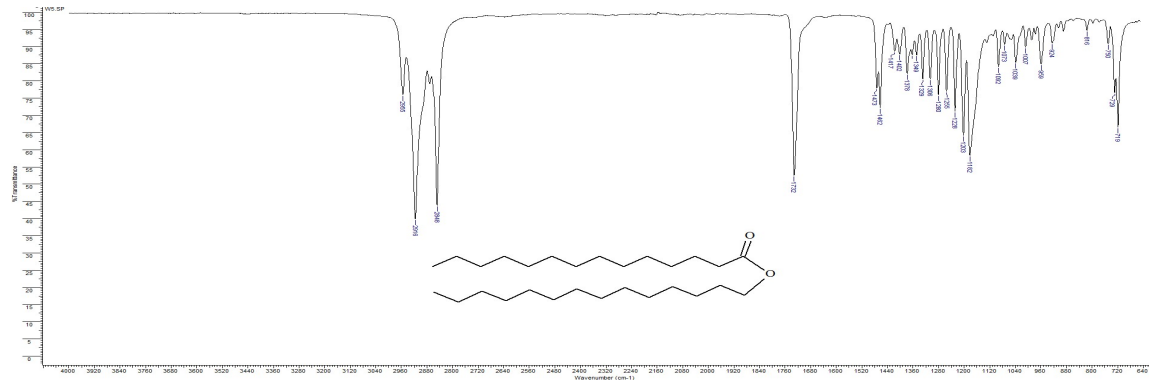
Ek Şekil 1.2. FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR (1b)



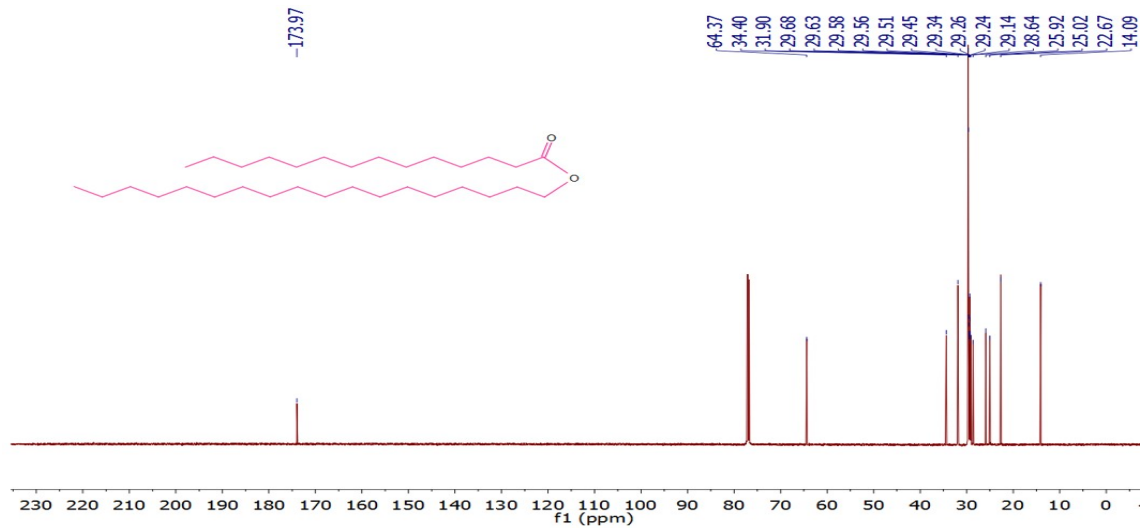
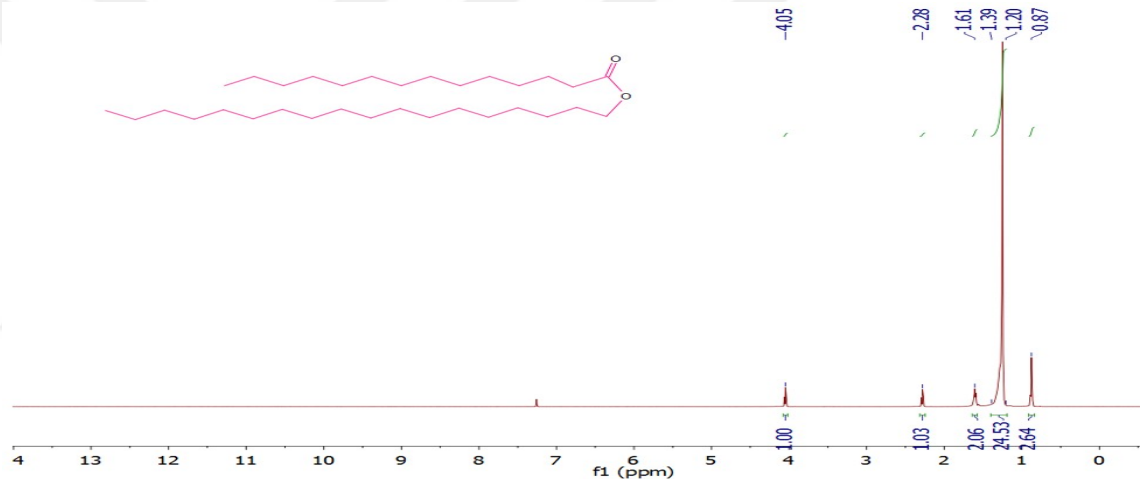
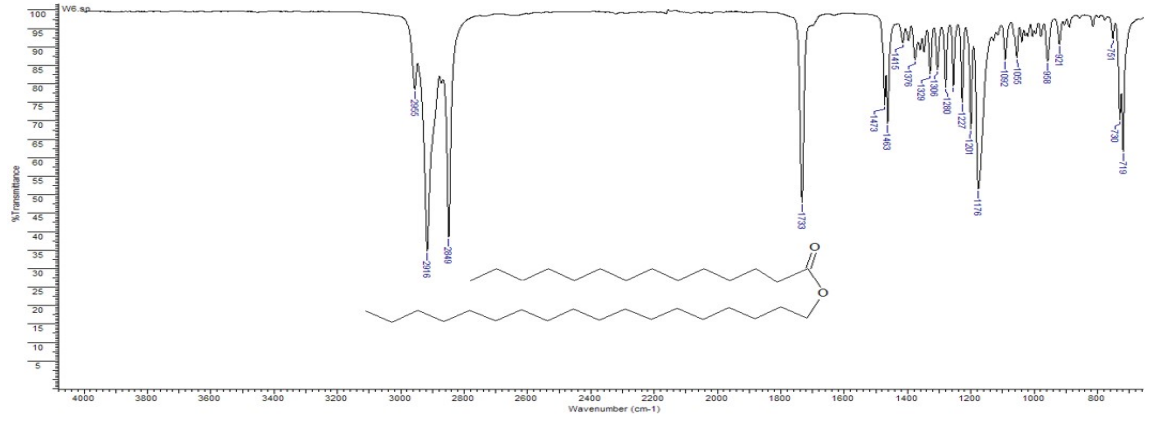
Ek Şekil 1.3. FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR (1c)



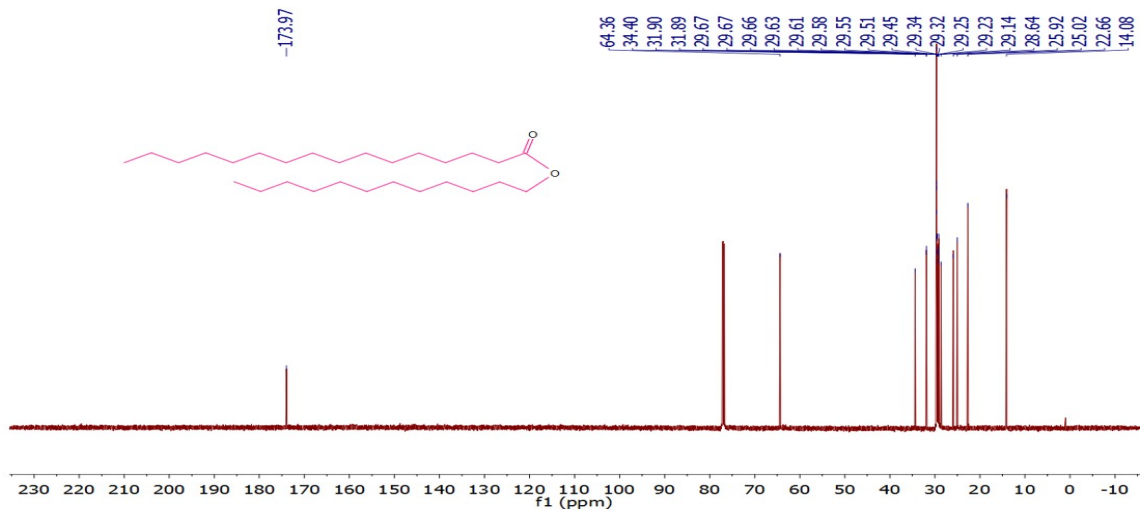
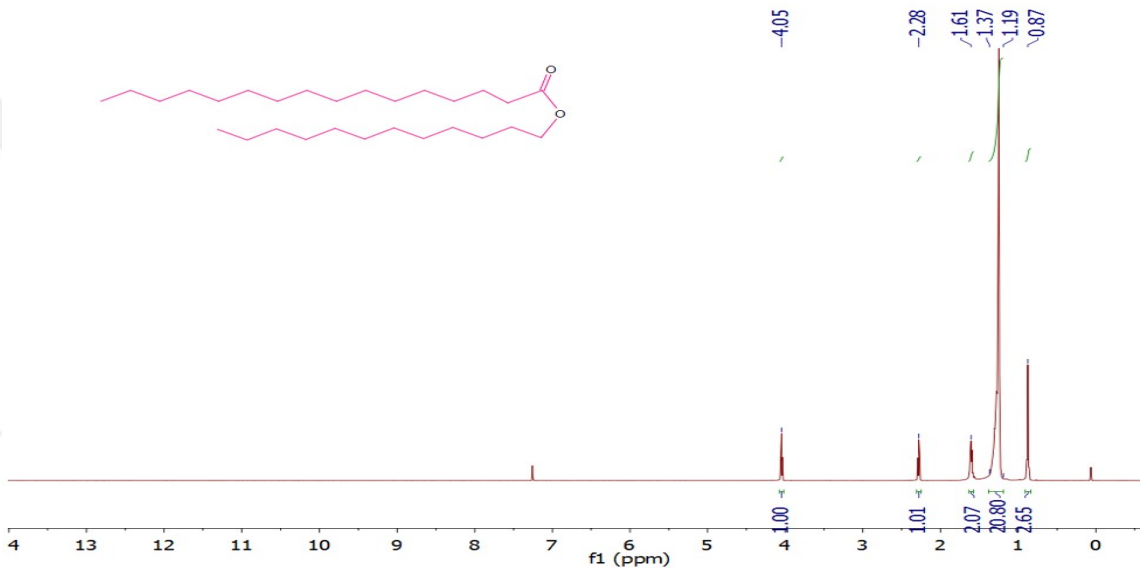
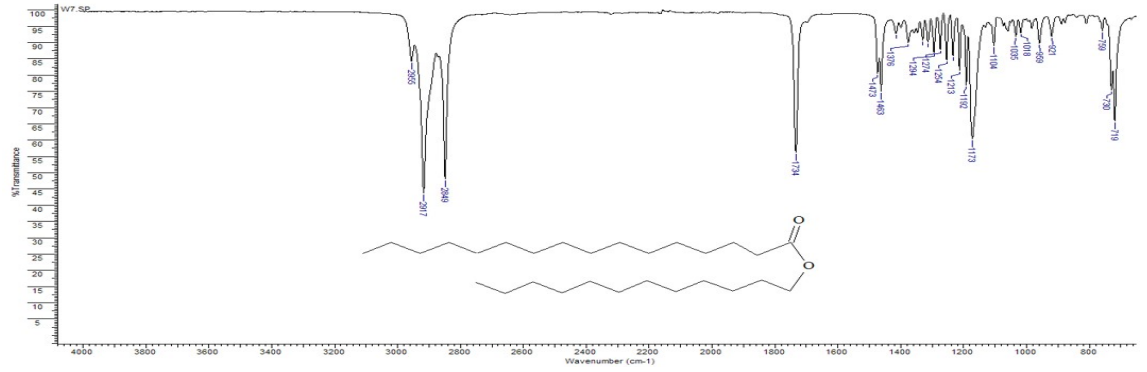
Ek Şekil 1.4. FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR (1d)



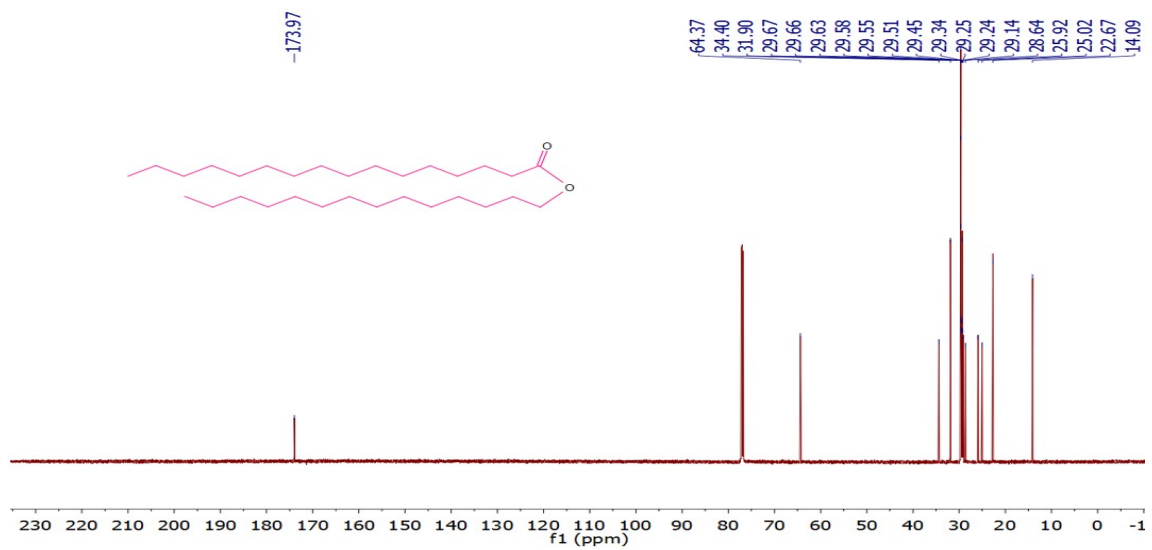
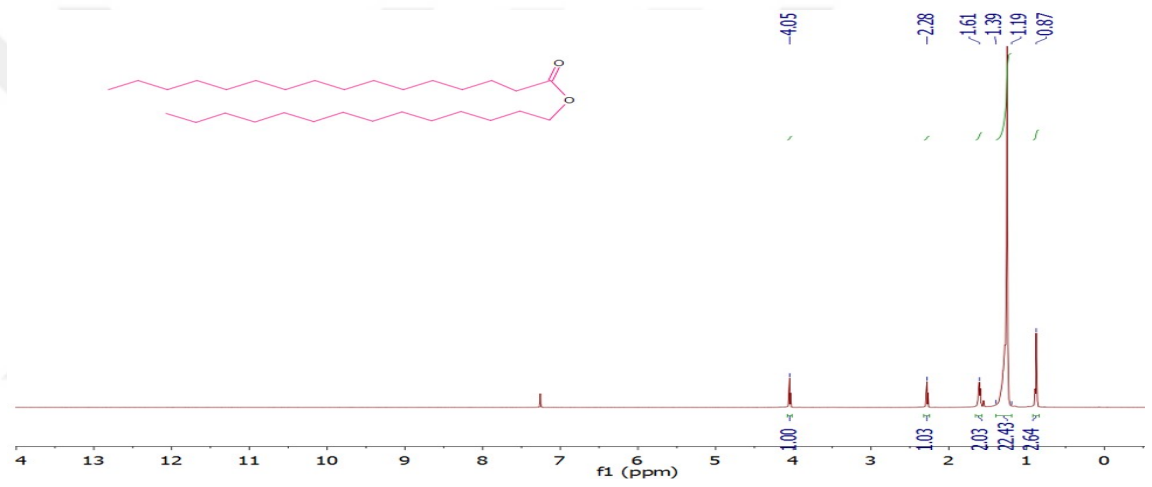
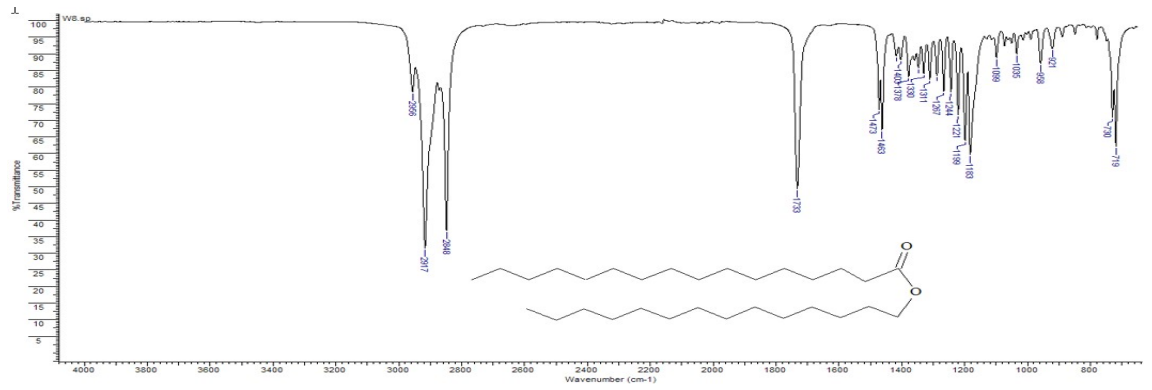
Ek Şekil 1.5. FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR (1e)



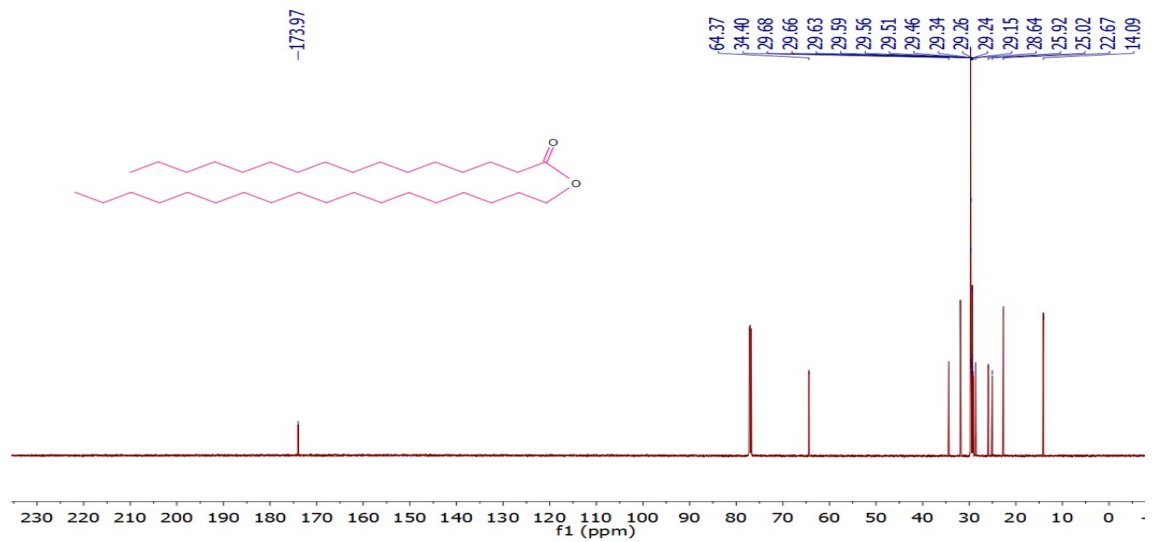
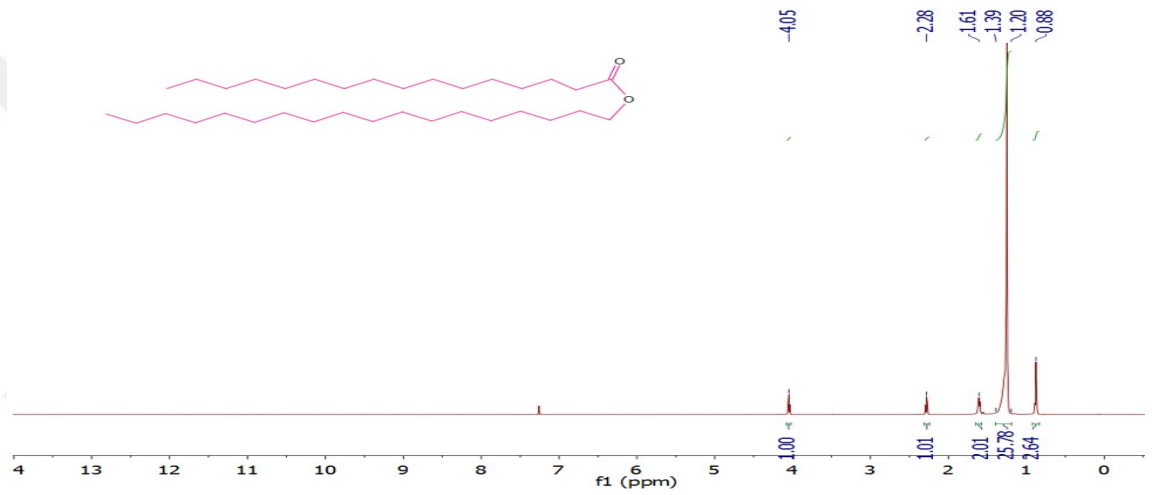
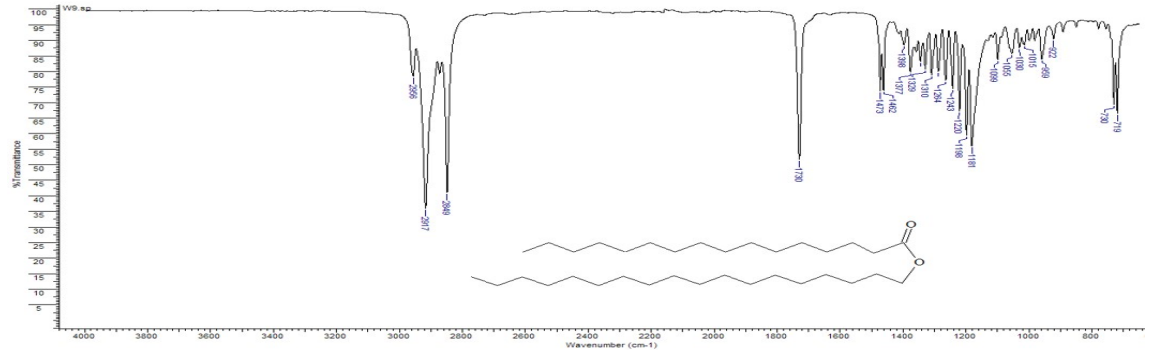
Ek Şekil 1.6. FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR (1f)



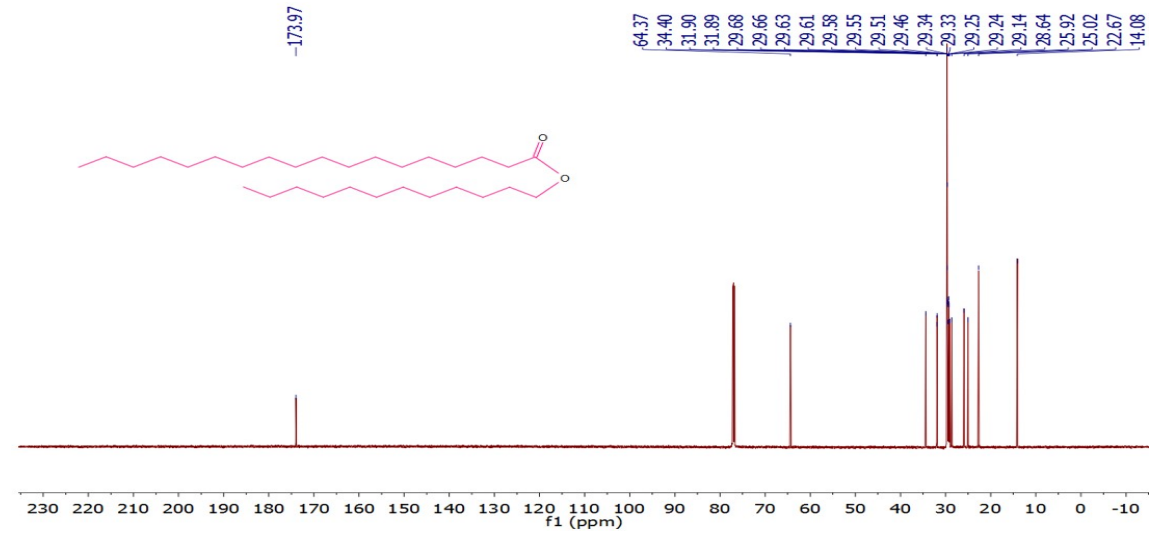
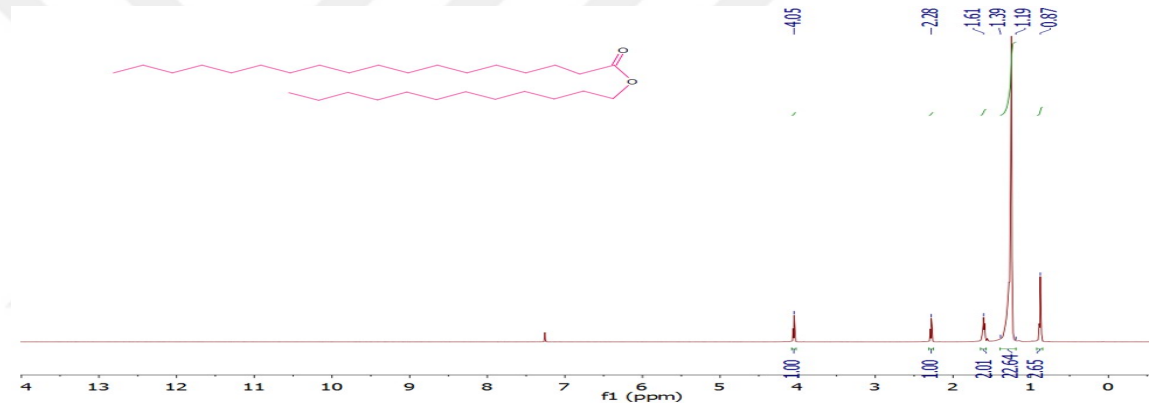
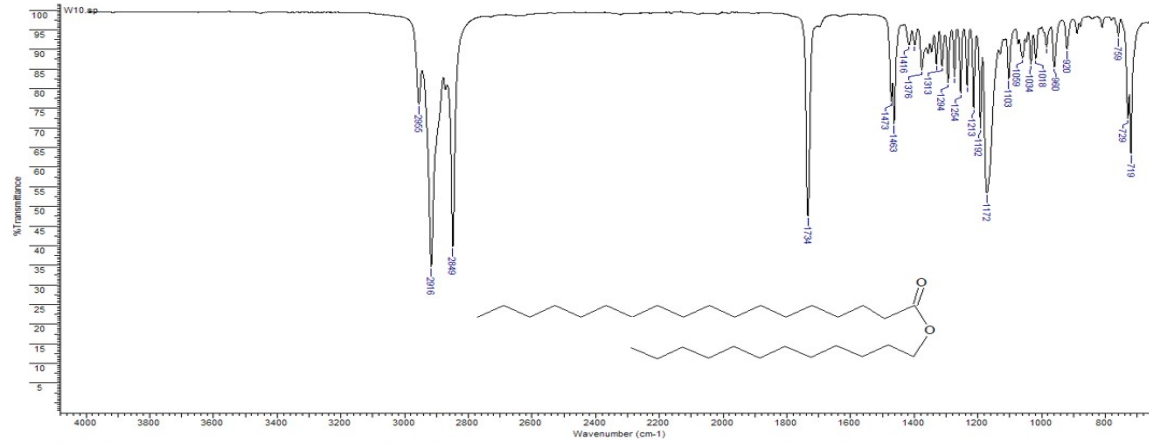
Ek Şekil 1.7. FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR (1g)



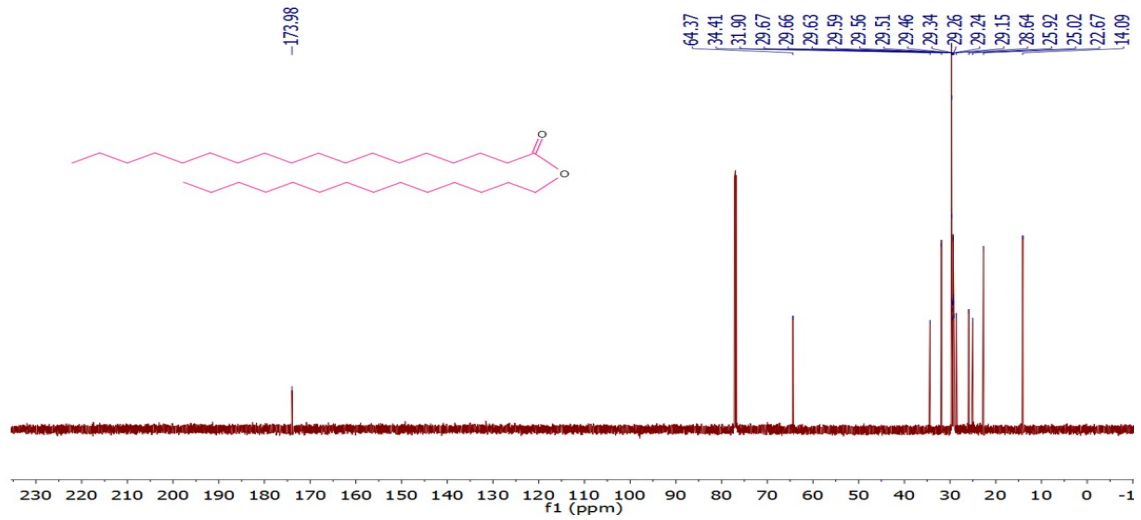
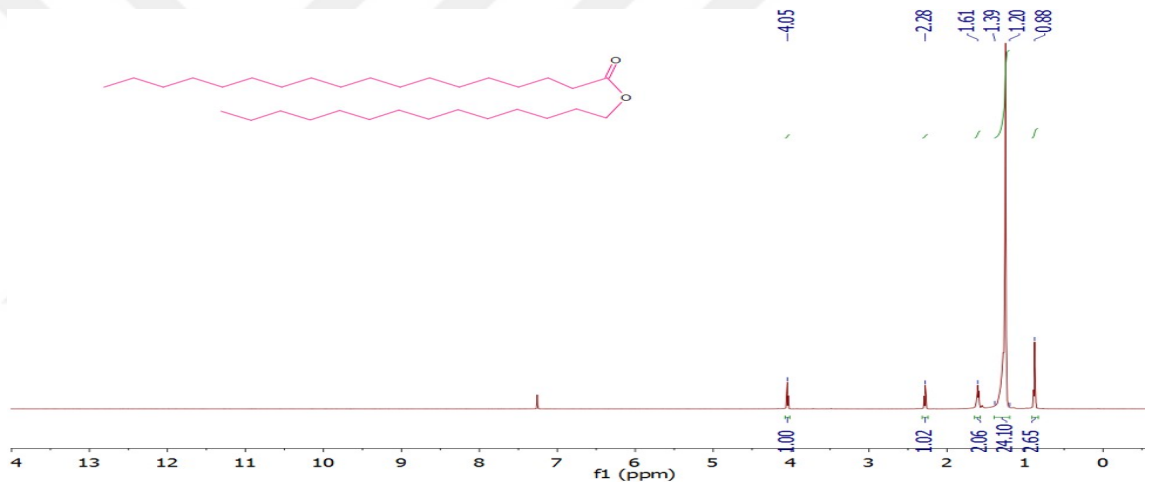
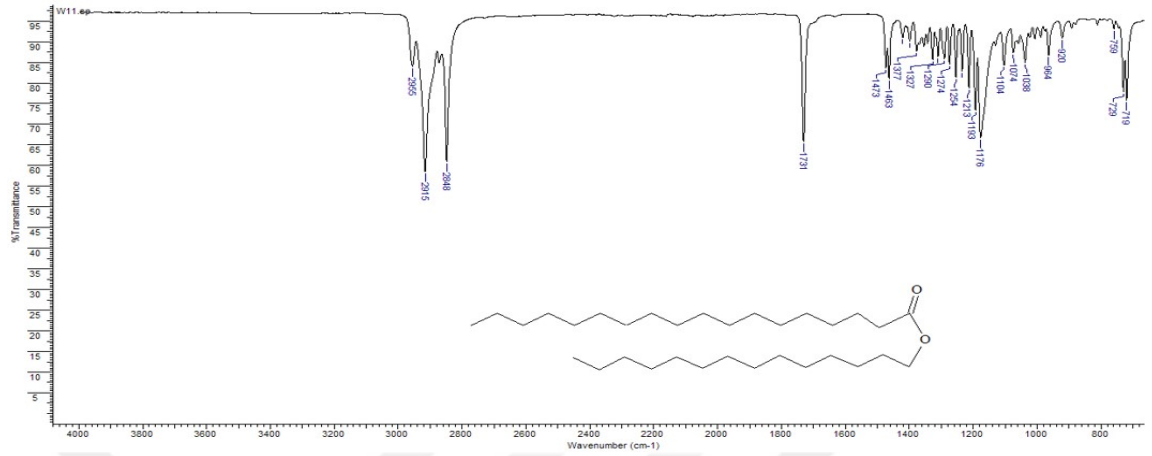
Ek Şekil 1.8. FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR (1h)



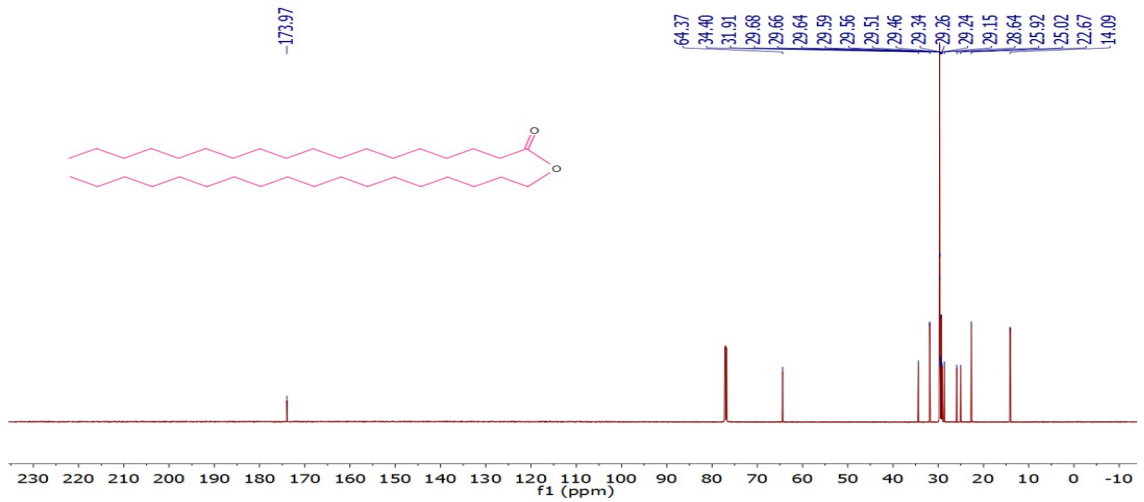
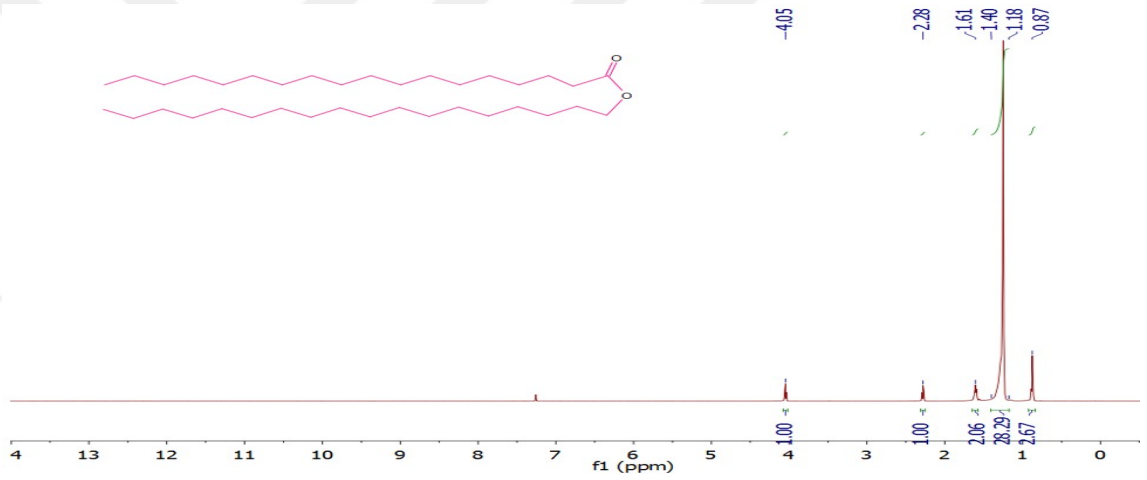
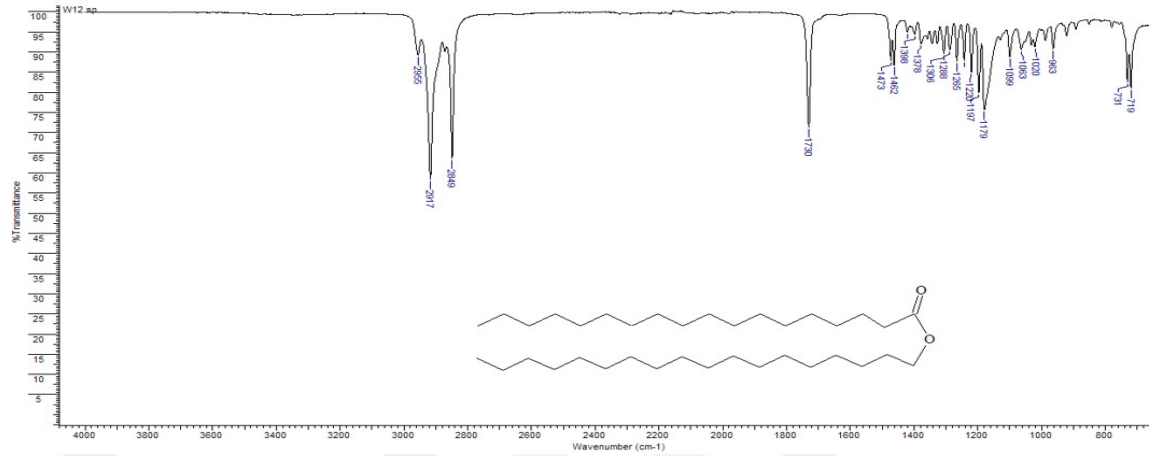
Ek Şekil 1.9. FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR (Ii)



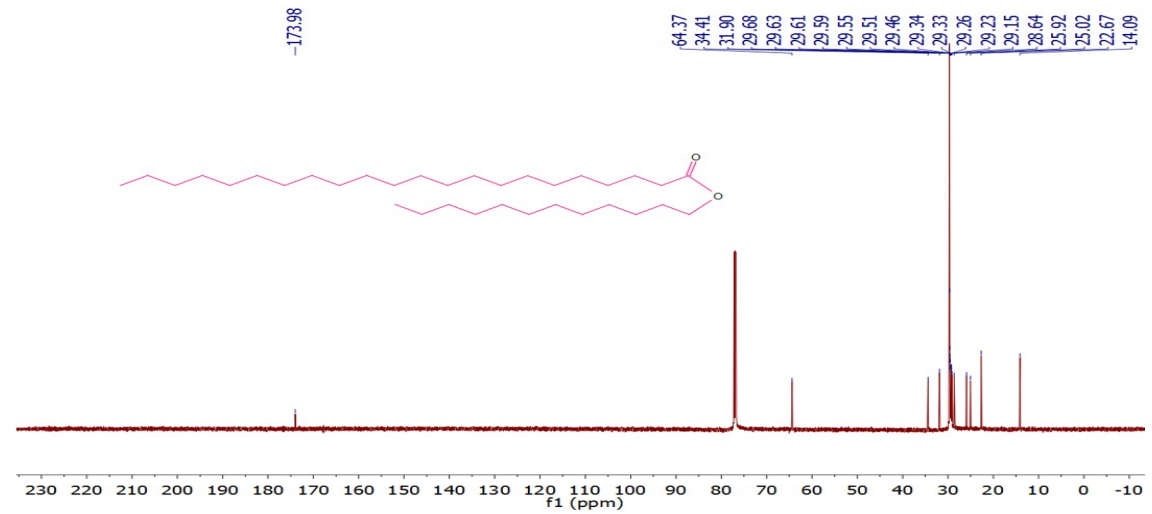
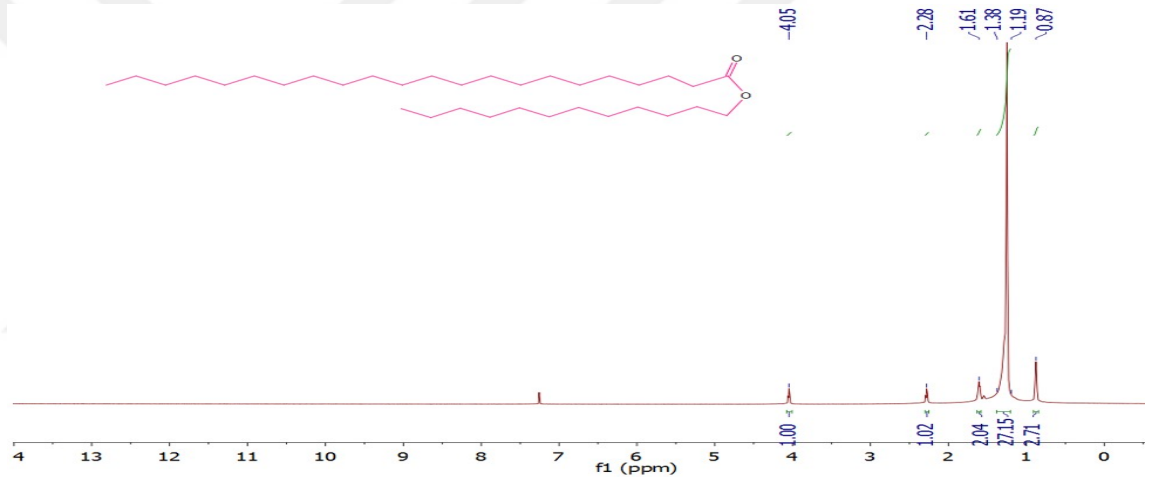
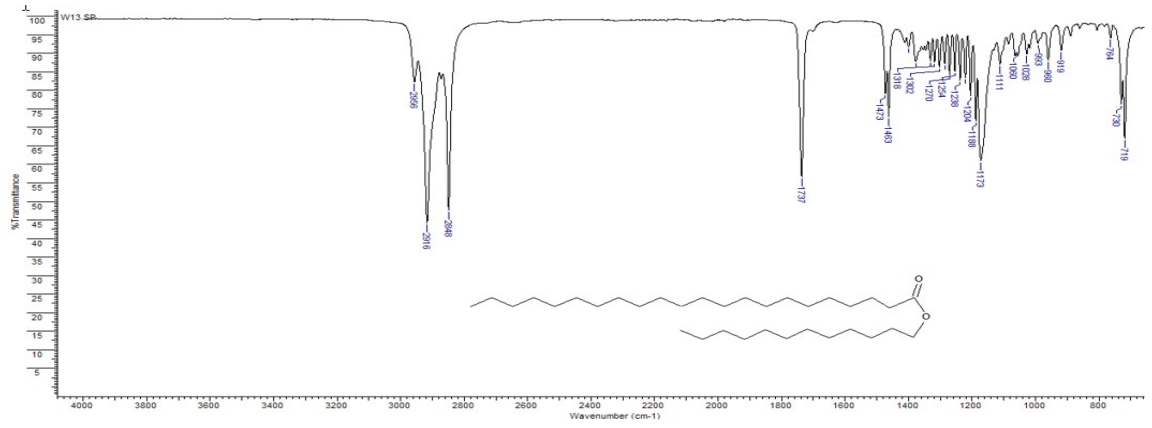
Ek Şekil 1.10. FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR (1j)



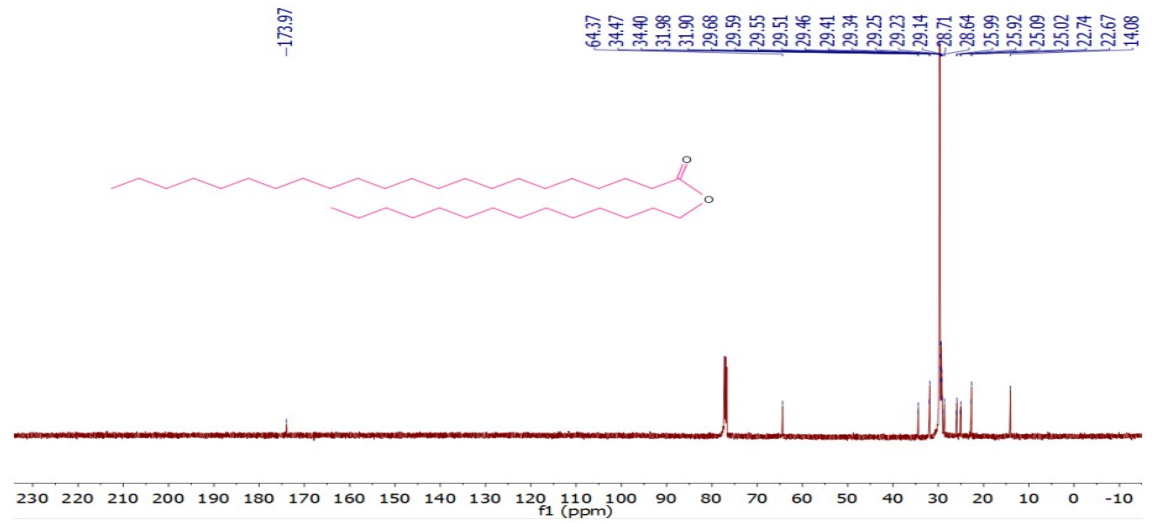
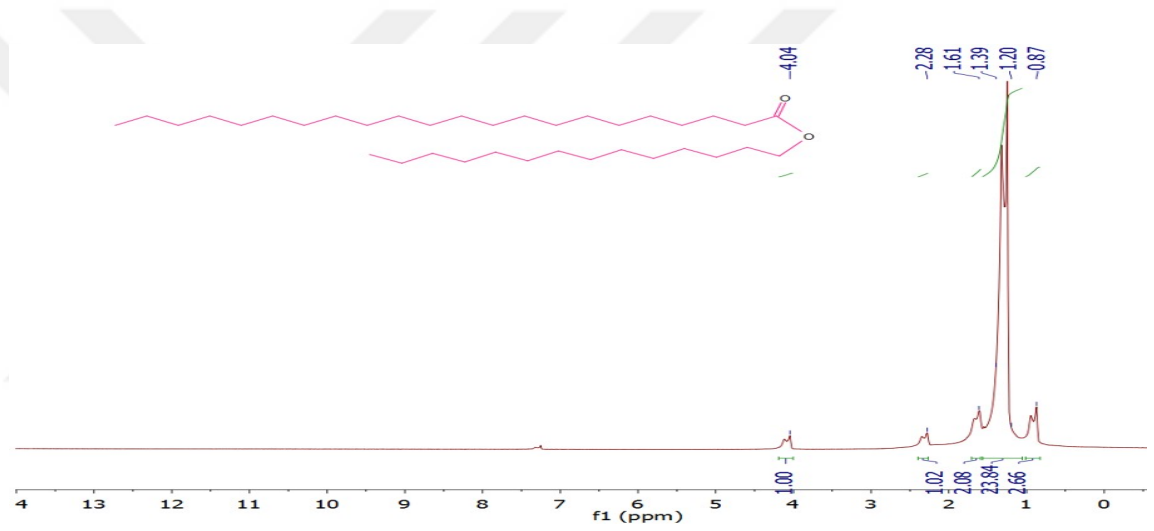
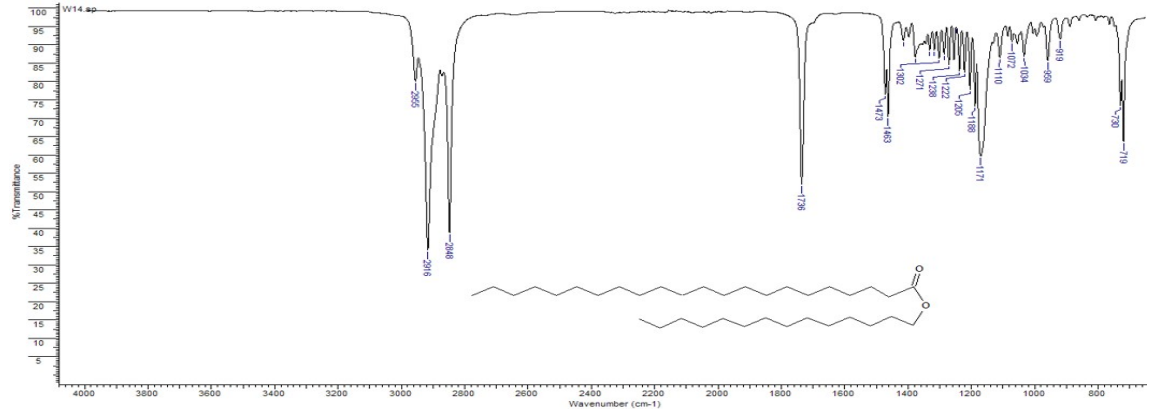
Ek Şekil 1.11. FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR (1k)



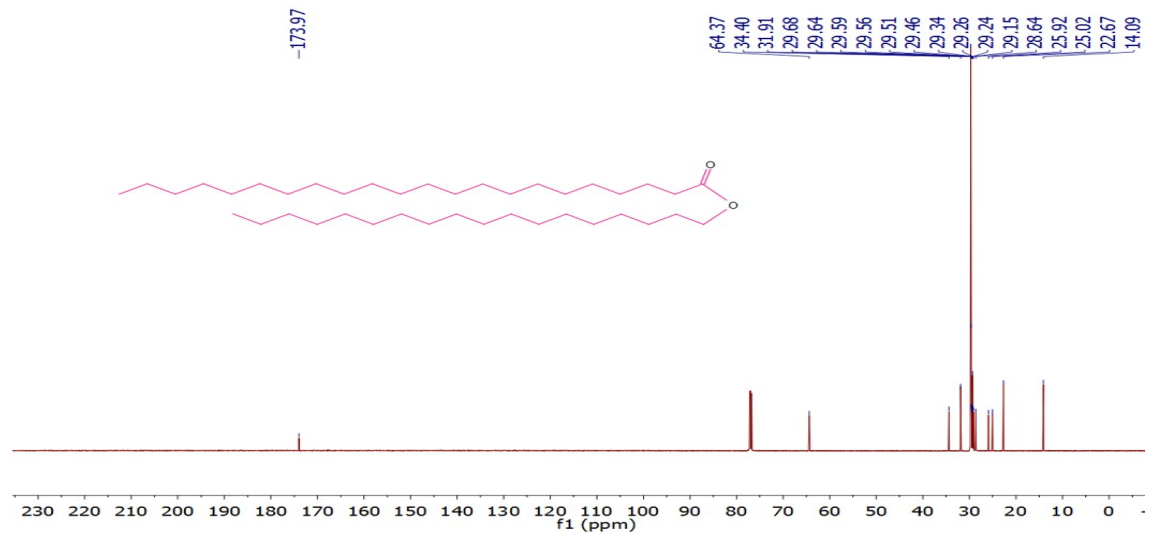
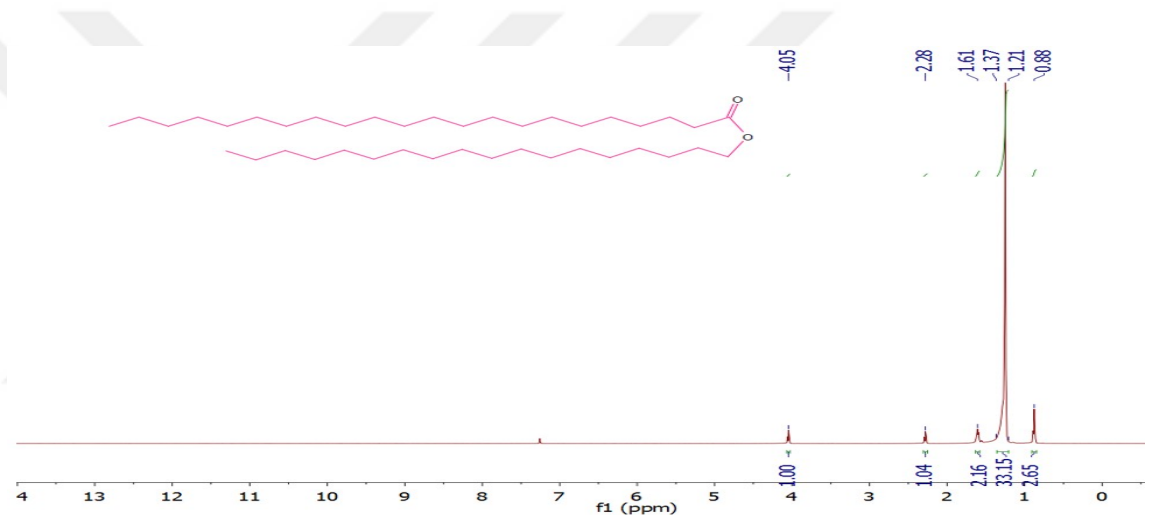
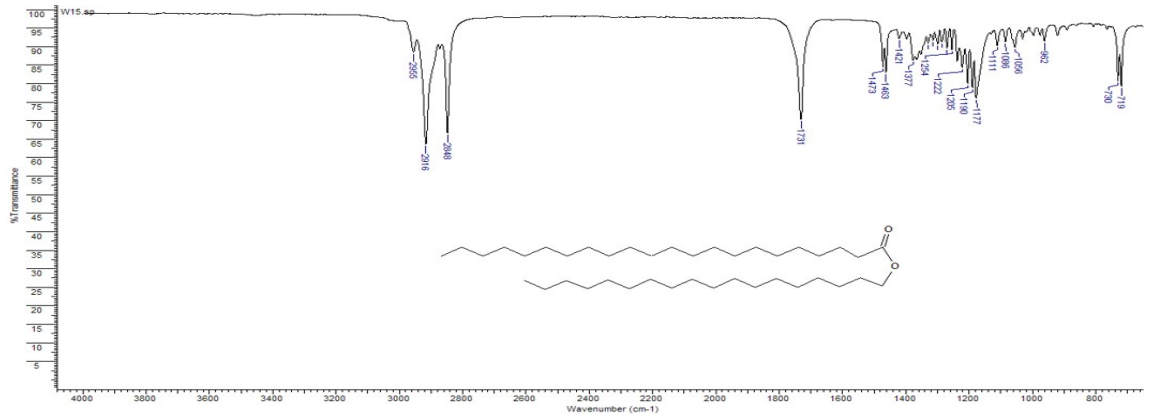
Ek Şekil 1.12. FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR (11)



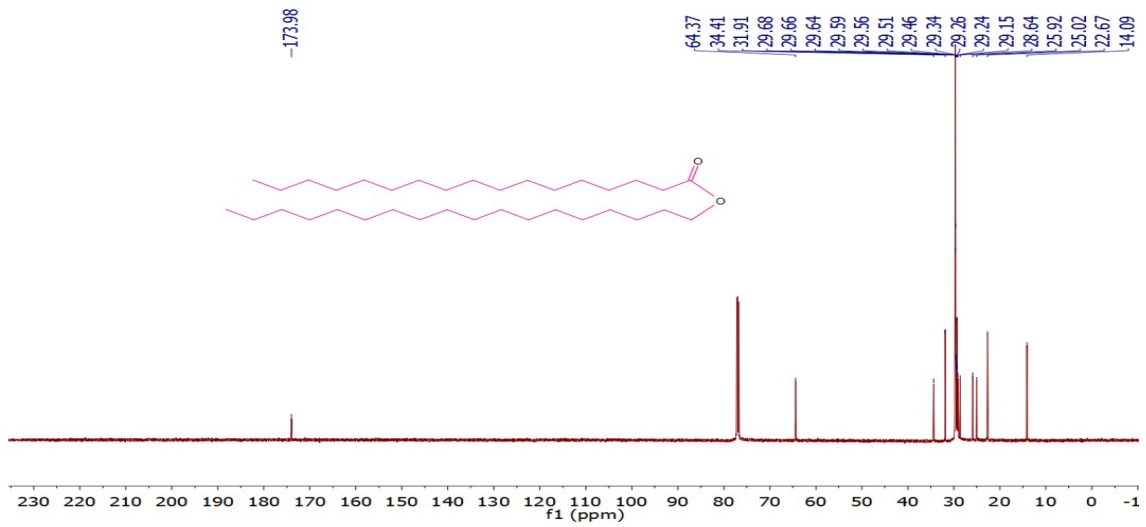
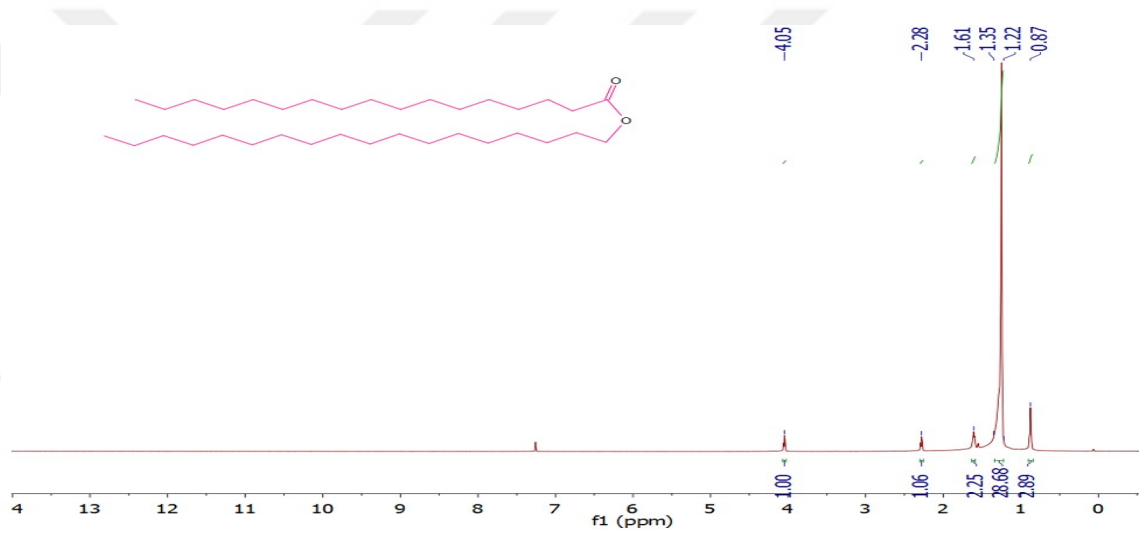
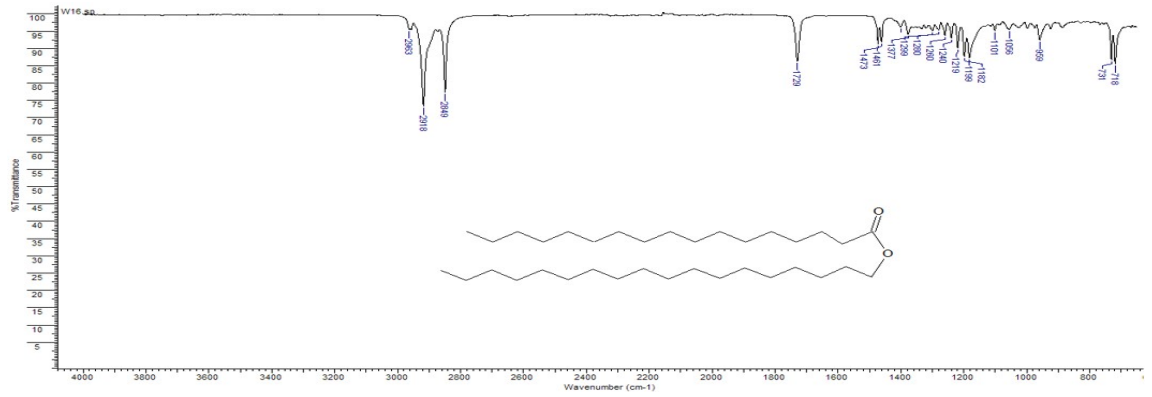
Ek Şekil 1.13. FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR (1m)



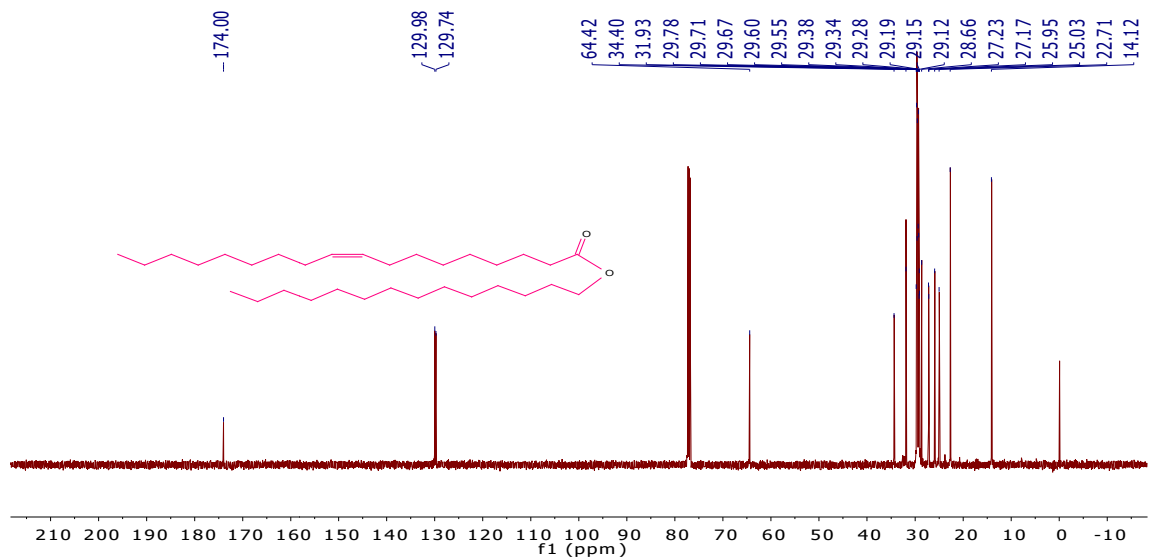
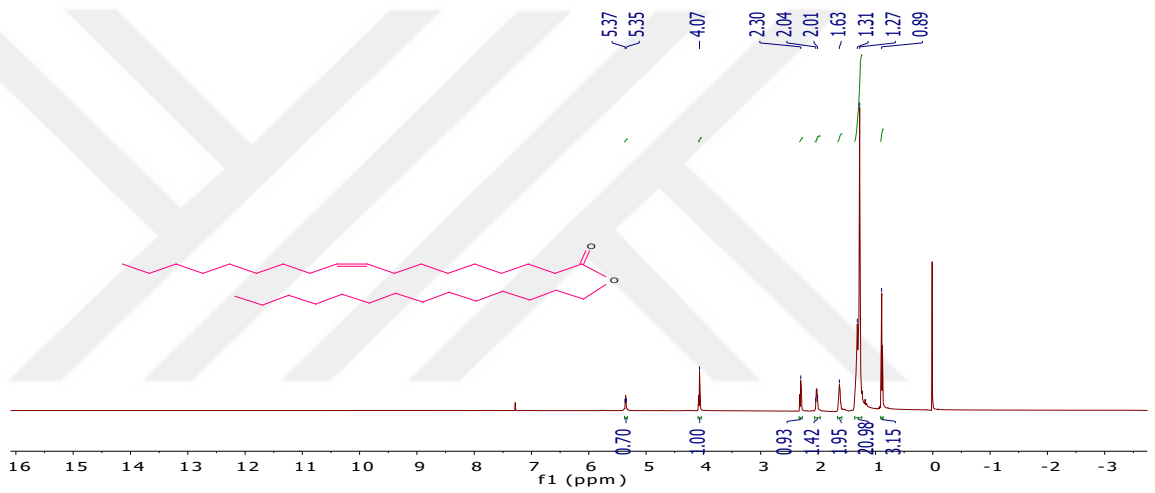
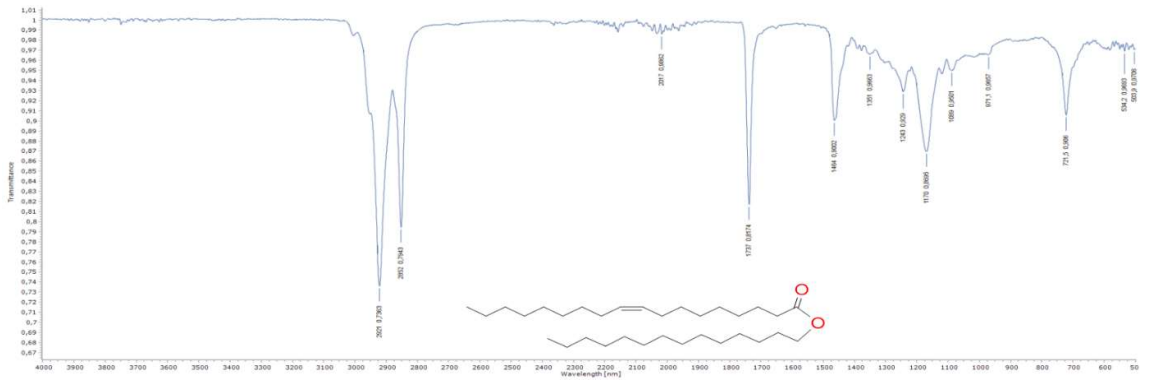
Ek Şekil 1.14. FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR (1n)



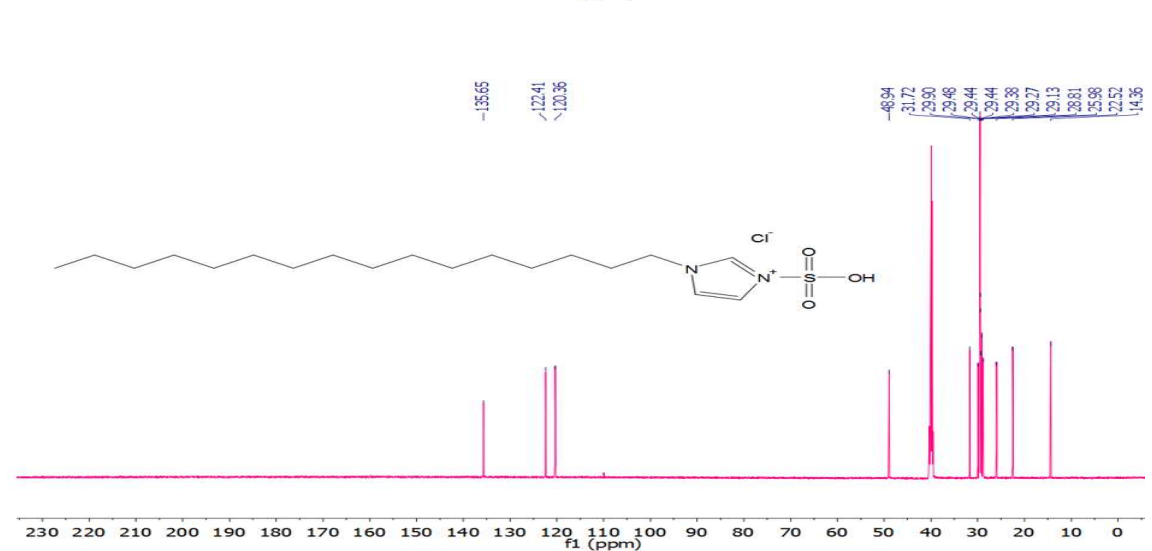
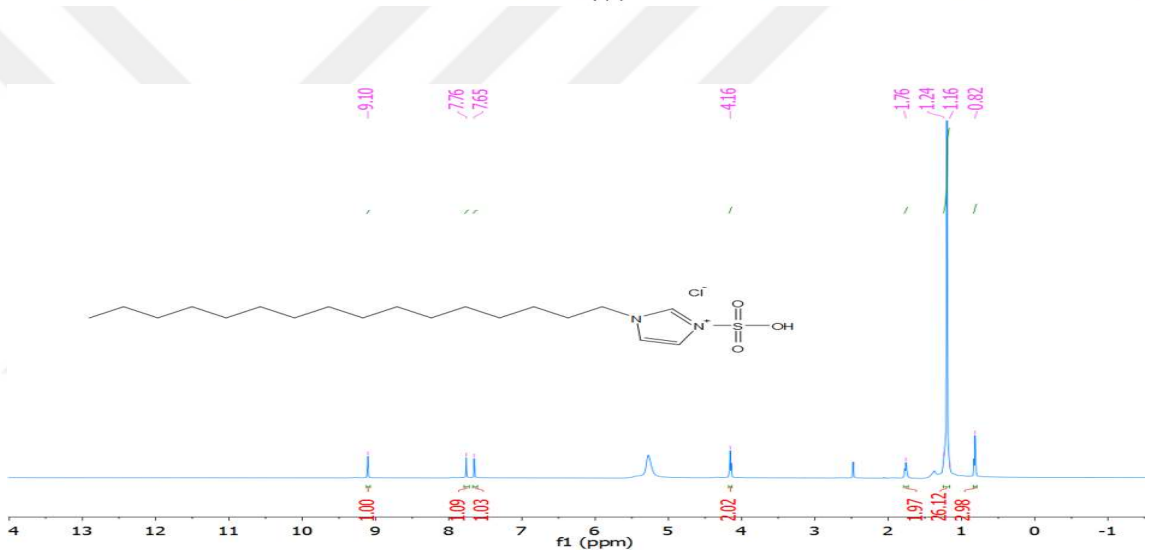
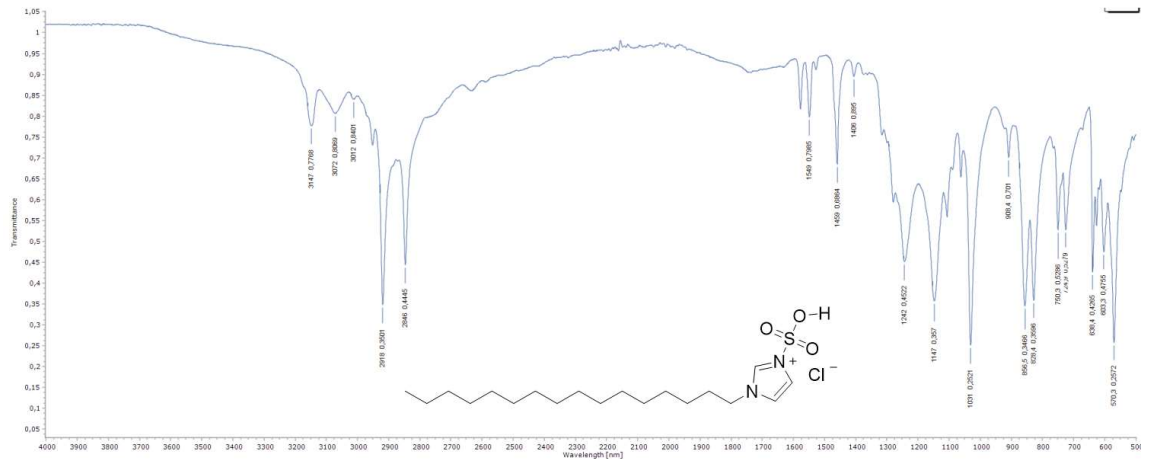
Ek Şekil 1.15. FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR (10)



Ek Şekil 1.16. FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR (1p)



Ek Şekil 1.17. FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR (1r)



Ek Şekil 1.18. FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR, [C₁₆ImSO₃H]Cl

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Sebghatullah MUDABER
Doğum Yeri ve Tarihi : Takhar / Afganistan 24.09.1992
Yabancı Dili : Farsça, İngilizce, Türkçe

Eğitim Durumu (Kurum ve yıl)

Lise : Dr. S. Hüseyin şehit lisesi. 2010 / Afganistan
Lisans : Kunduz Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Bölümü, 2014. / Afganistan
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2016 - 2018.

İletişim (e-posta) : s.mudaber.19@gmail.com

Yayınlar* : Öztürk, S., Mudaber, S., Yıldırım. A. 2018. Synthesis of 2,3-Dihydroxypropyl-Sulfanyl Derivative Nonionic Surfactants and Their Inhibition Activities Against Carbon Steel Corrosion in Acidic Media. *Journal Of the Turkish Chemical Society A* , 5(2): 333–346.