

**MANNİTOLÜN KAPRİLİK KAPRİK ASİDİYLE ESTERLEŞME
REAKSİYONLARI VE KOZMETİKTE KULLANIMI**

DENİZ ZENGİN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. HALİL İBRAHİM UĞRAŞ**

DÜZCE, 2024

T.C.
DÜZCE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

MANNİTOLÜN KAPRİLİK KAPRİK ASİDİYLE
ESTERLEŞME REAKSİYONLARI VE KOZMETİKTE
KULLANIMI

Deniz ZENGİN tarafından hazırlanan tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından Düzce Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ
Düzce Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ
Düzce Üniversitesi

Prof. Dr. Baki ÇİÇEK
Balıkesir Üniversitesi

Doç. Dr. Ersin ORHAN
Düzce Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 03/07/2024

BEYAN

Bu tez çalışmasının kendi çalışmam olduğunu, tezin planlanmasından yazımına kadar bütün aşamalarda etik dışı davranışımın olmadığını, bu tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar içinde elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları da kaynaklar listesine aldığımı, yine bu tezin çalışılması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

3 Temmuz 2024

Deniz ZENGİN

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimde, bu tezin hazırlanmasında ve çalışma hayatımda da her türlü destek ve yardımlarından dolayı, çok değerli hocam Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ'a en içten dileklerle teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca değerli katkılarını esirgemeyen AR-GE Müdürüm Dr. Ahmet İNCE, AR-GE Yöneticim Dr. Ertuğrul KAYA, çalışma arkadaşlarıma ve 3-S Mühendislik ve Müşavirlik San. ve Tic. A.Ş. firmasına teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olduğunu bildiğim, şartlar ne olursa olsun her zaman en büyük destekçim sevgili eşim Ahmet ZENGİN'e, hayatımı anlamlandıran ve bana güç katan kızım Defne ZENGİN'e sonsuz teşekkür ederim.

Beni bu günlere getiren, başarılarımın mimarları annem Emine COŞAR ve babam Mehdi COŞAR'a, her zaman yanımda olduğunu bildiğim annem Halime ZENGİN ve babam Muhammet ZENGİN'e ve tüm aileme teşekkür ederim. Ayrıca bu süreçte yanımda olan tüm arkadaşlarıma da teşekkürlerimi sunarım.

3 Temmuz 2024

Deniz ZENGİN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ŞEKİL LİSTESİ.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
KISALTMALAR.....	xii
SİMGELER	xiii
ÖZET	xiv
ABSTRACT	xv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. ESTERLERİN SENTEZİ.....	4
1.2. ESTERLEŞME REAKSİYONLARINDA KULLANILAN KATALİZÖRLER	7
1.2.1. Homojen Katalizörler	8
1.2.1.1. P-Toluen Sülfonik Asit.....	9
1.2.1.2. Metansülfonik Asit.....	9
1.2.2. Heterojen Katalizörler.....	10
1.3. ESTERLEŞME REAKSİYONLARINDA KULLANILAN YAĞ ASİTLERİ	10
1.3.1. Kaprilik Kaprik Asit.....	12
1.4. ESTERLEŞME REAKSİYONLARINDA KULLANILAN ALKOLLER ..	13
1.4.1. Şeker Alkolleri.....	13
1.4.2. Mannitol	15
1.5. KOZMETİK ÜRÜNLERİNDE ESTERLERİN KULLANIMI.....	16
1.6. LİTERATÜR TARAMASI.....	18
2. MATERYAL VE METOT.....	21
2.1. HAMMADDELER VE KULLANILAN CİHAZLAR.....	21
2.2. REAKSİYON SENTEZİNİN KURULUMU	21
2.3. ESTERLERİN SENTEZİ VE UYGULANAN TESTLER.....	23
2.3.1. Mannitol Dikaprilat/Kaprat Esterlerinin Sentezleri	23
2.3.1.1. Fosforik Asit Katalizörü ile Mannitol Dikaprilat/Kaprat Sentezi.....	23
2.3.1.2. PTSA Katalizörü ile Mannitol Dikaprilat/Kaprat Sentezi	24
2.3.1.3. MSA Katalizörü ile Mannitol Dikaprilat/Kaprat Sentezi	25
2.3.2. Mannitol Trikaprilat/Kaprat Esterlerinin Sentezleri.....	26
2.3.2.1. Fosforik Asit Katalizörü ile Mannitol Trikaprilat/Kaprat Sentezi.....	26
2.3.2.2. PTSA Katalizörü ile Mannitol Trikaprilat/Kaprat Sentezi	27
2.3.2.3. MSA Katalizörü ile Mannitol Trikaprilat/Kaprat Sentezi.....	28
2.4. SENTEZLENEN ÜRÜNLERE UYGULANAN TESTLER.....	29
2.4.1. Asit Numarası.....	29
2.4.2. Sabunlaşma Sayısı.....	30
2.4.3. Viskozite ve Viskozite İndeksi Testleri.....	31
2.4.4. Hidrofil-Lipofil Dengesi (HLB).....	32
2.4.5. Renk (Gardner)	33
2.4.6. FTIR	34
2.4.7. GC Analizleri.....	35

2.4.7.1. GC/FID Analizi	35
2.4.7.2. GC/MSD Analizi.....	35
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37
3.1. ASİT NUMARALARI SONUÇLARI.....	37
3.1.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat Esterlerinin Asit Numarası Sonuçları.....	37
3.1.2. Mannitol Trikaprilat/kaprat Esterlerinin Asit Numarası Sonuçları	38
3.2. SABUNLAŞMA SAYISI SONUÇLARI.....	39
3.2.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat Esterlerinin Sabunlaşma Sayısı Sonuçları.	39
3.2.2. Mannitol Dikaprilat/kaprat Esterlerinin Sabunlaşma Sayısı Sonuçları.	39
3.3. VİSKOZİTE VE İNDEKSLERİN SONUÇLARI	40
3.3.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat Esterleri Viskozite ve Viskozite İndeksi Sonuçları	40
3.3.2. Mannitol Trikaprilat/kaprat Esterleri Viskozite ve Viskozite İndeksi Sonuçları	41
3.4. HLB DEĞERLERİNİN SONUÇLARI	42
3.4.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat Esterleri HLB Değerlerinin Sonuçları	42
3.4.2. Mannitol Trikaprilat/kaprat Esterleri HLB Değerlerinin Sonuçları.....	42
3.5. REAKSİYON VERİM VE SÜRELERİNİN SONUÇLARI.....	43
3.5.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat Esterleri Reaksiyon Verim ve Sürelerinin Sonuçları	43
3.5.2. Mannitol Trikaprilat/kaprat Esterleri Reaksiyon Verim ve Sürelerinin Sonuçları	43
3.6. ÜRÜN RENKLERİNİN SONUÇLARI	44
3.7. FTIR SPEKTRUMLARININ SONUÇLARI.....	46
3.7.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat Esterlerinin FTIR Spektrum Sonuçları.....	47
3.7.1.1. Fosforik Asit ile Sentezlenen Esterin FTIR Spektrum Sonuçları	48
3.7.1.2. PTSA ile Sentezlenen Esterin FTIR Spektrum Sonuçları.....	48
3.7.1.3. MSA ile Sentezlenen Esterin FTIR Spektrum Sonuçları	49
3.7.2. Mannitol Trikaprilat/kaprat Esterlerinin FTIR Spektrum Sonuçları ..	49
3.7.2.1. Fosforik asit ile Sentezlenen Esterin FTIR Spektrum Sonuçları.....	50
3.7.2.2. PTSA ile Sentezlenen Esterin FTIR Spektrum Sonuçları.....	51
3.7.2.3. MSA ile Sentezlenen Esterin FTIR Spektrum Sonuçları	52
3.8. GC/FID/MSD SONUÇLARI	52
3.8.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat Esterleri GC/FID-MSD Sonuçları.....	54
3.8.1.1. Fosforik Asit ile Sentezlenen Esterin GC/FID-MSD Sonuçları.....	54
3.8.1.2. PTSA ile Sentezlenen Esterin GC/FID-MSD Sonuçları	56
3.8.1.3. MSA ile Sentezlenen Esterin GC/FID-MSD Sonuçları.....	57
3.8.2. Mannitol Trikaprilat/kaprat Esterleri GC/FID-MSD Sonuçları	60
3.8.2.1. Fosforik asit ile Sentezlenen Esterin GC/FID-MSD Sonuçları	60
3.8.2.2. PTSA ile Sentezlenen Esterin GC/FID-MSD Sonuçları	62
3.8.2.3. MSA ile Sentezlenen Esterin GC/FID-MSD Sonuçları.....	64
4.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	67
5. KAYNAKÇA	70
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. Kozmetik endüstrisinin alt ürün grupları.....	2
Şekil 1.2. Esterleşme reaksiyonları.....	5
Şekil 1.3. Esterleşme sentezleri reaksiyon mekanizması.....	6
Şekil 1.4. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırması.....	8
Şekil 1.5. Esterleşme reaksiyonların kullanılan yağ asitlerinin sınıflandırması.....	11
Şekil 2.1. Esterleşme reaksiyonlarının deney düzeneği.....	22
Şekil 2.2. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/Kaprat esteri reaksiyon mekanizması.....	23
Şekil 2.3. P-Toluen sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/Kaprat esteri reaksiyon mekanizması.....	24
Şekil 2.4. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/Kaprat esteri reaksiyon mekanizması.....	25
Şekil 2.5. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/Kaprat esteri reaksiyon mekanizması.....	26
Şekil 2.6. P-Toluen sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/Kaprat esteri reaksiyon mekanizması.....	27
Şekil 2.7. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/Kaprat esteri reaksiyon mekanizması.....	28
Şekil 2.8. Viskozite cihazı.....	32
Şekil 2.9. Gardner renk ölçüm cihazı.....	33
Şekil 2.10. FTIR cihazı.....	34
Şekil 2.11. GC/FID-MSD cihazı.....	36
Şekil 3.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat esteri farklı katalizörler ile zamana bağlı asit numarası değişim grafiği.....	38
Şekil 3.2. Mannitol Trikaprilat/kaprat esteri farklı katalizörler ile zamana bağlı asit numarası değişim grafiği.....	38
Şekil 3.3. Farklı katalizörle sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerinin sabunlaşma sayılarının sonuçları.....	39
Şekil 3.4. Farklı katalizörle sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerinin sabunlaşma sayılarının sonuçları.....	40
Şekil 3.5. Farklı katalizörlerle sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerinin farklı sıcaklıklardaki viskozite ve viskozite indeksi sonuçları.....	41
Şekil 3.6. Farklı katalizörlerle sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerinin farklı sıcaklıklardaki viskozite ve viskozite indeksi sonuçları.....	41
Şekil 3.7. Mannitol Dikaprilat/kaprat esterleri HLB değeri sonuçları.....	42
Şekil 3.8. Mannitol Trikaprilat/kaprat esterleri HLB değeri sonuçları.....	42
Şekil 3.9. Mannitol Dikaprilat/kaprat esterleri reaksiyon verim ve süreleri.....	43
Şekil 3.10. Mannitol Trikaprilat/kaprat esterleri reaksiyon verim ve süreleri.....	44
Şekil 3.11. Mannitol FTIR spektrumu.....	46
Şekil 3.12. Kaprilik kaprik asit FTIR spektrumu.....	46
Şekil 3.13. Mannitol Dikaprilat/kaprat sentezlerinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması.....	47
Şekil 3.14. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterinin FTIR spektrumunun mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumlarıyla karşılaştırılması.....	48

Şekil 3.15. p-Toluen sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterinin FTIR spektrumunun mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumlarıyla karşılaştırılması.	48
Şekil 3.16. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterinin FTIR spektrumunun mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumlarıyla karşılaştırılması.	49
Şekil 3.17. Mannitol Trikaprilat/kaprat sentezlerin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması.	50
Şekil 3.18. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterinin FTIR spektrumunun mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumlarıyla karşılaştırılması.	50
Şekil 3.19. p-Toluen sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterinin FTIR spektrumunun mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumlarıyla karşılaştırılması.	51
Şekil 3.20. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterinin FTIR spektrumunun mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumlarıyla karşılaştırılması.	52
Şekil 3.21. FAME örneğinde mono-, di-, trigliseritler ve serbest gliserolün belirlenmesi için bir kromatogram örneğinin gösterimi.....	53
Şekil 3.22. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı.	54
Şekil 3.23. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı.	55
Şekil 3.24. p-Toluen Sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı.	56
Şekil 3.25. p-Toluen sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı.	57
Şekil 3.26. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı.	58
Şekil 3.27. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı.	59
Şekil 3.28. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı.	60
Şekil 3.29. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı.	61
Şekil 3.30. p-Toluen Sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı.	62
Şekil 3.31. p-Toluen Sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı.	63
Şekil 3.32. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı.	64
Şekil 3.33. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı.	65

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Yaygın kullanılan yağ asitleri ve özellikleri.....	12
Çizelge 1.2. Kaprilik ve kaprik asitin fiziksel özellikleri.	12
Çizelge 1.3. Şeker alkollerinin genel özellikleri.....	15
Çizelge 1.4. Mannitolün fiziksel özellikleri.....	16
Çizelge 2.1. Mannitol Kaprilat/kaprat esterlerinin reaksiyon koşulları.....	22
Çizelge 2.2. Sentezlenen esterlerin asit numarası hesaplama verileri ve sonuçları.....	29
Çizelge 2.3. Sentezlenen esterlerin sabunlaşma sayıları hesaplama verileri ve sonuçları.....	31
Çizelge 2.4. HLB sayısına göre ürünlerin uygulama alanları.....	32
Çizelge 2.5. Sentezlenen esterlerin HLB değeri hesaplama verileri ve sonuçları.....	33
Çizelge 3.1. Sentezlenen esterlerin ürün renklerinin karşılaştırılması.....	45
Çizelge 3.2. FAME örneğinin ve ester ürünlerinin GC/FIS-MSD spektrum alıkonma sürelerine göre isimlendirmeleri.....	53
Çizelge 3.3. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı verileri.....	54
Çizelge 3.4. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı verileri.....	55
Çizelge 3.5. p-Toluen Sülfonik Asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı verileri.....	56
Çizelge 3.6. p-Toluen sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı verileri.....	57
Çizelge 3.7. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı verileri.....	58
Çizelge 3.8. Metansülfonik Asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı verileri.....	59
Çizelge 3.9. Fosforik Asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı verileri.....	60
Çizelge 3.10. Fosforik Asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı verileri.....	61
Çizelge 3.11. p-Toluen Sülfonik Asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı verileri.....	62
Çizelge 3.12. p-Toluen Sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı verileri.....	63
Çizelge 3.13. Metansülfonik Asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı verileri.....	64
Çizelge 3.14. Metansülfonik Asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı verileri.....	65

KISALTMALAR

A.N.	Asit numarası
FID	Alev iyonizasyon dedektörü
FTIR	Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi
GC	Gaz kromatografisi
HA	Hiyalüronik asit
HCl	Hidroklorik asit
HLB	Hidrofil-Lipofil dengesi
İ.D.	İyot değeri
KOH	Potasyum hidroksit
MA	Molekül ağırlığı
MS	Kütle spektroskopisi
MSA	Metansülfonik asit
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Sodyum tiyosülfat
PTSA	Para toluen sülfonik asit
S.S.	Sabunlaşma sayısı

SİMGELER

%	Yüzde
°C	Santigrad derecesi
cm	Santimetre
g	Gram
mg	Miligram
min	Dakika
ml	Mililitre
pA	Pikoamper
s	Saniye
V	Hacim

ÖZET

MANNİTOLÜN KAPRİLİK KAPRİK ASİDİYLE ESTERLEŞME REAKSİYONLARI VE KOZMETİKTE KULLANIMI

Deniz ZENGİN

Düzce Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ

Temmuz 2024, 73 sayfa

Kozmetik sektörü gün geçtikçe daha çok gelişmekte ve ürün çeşitliliği giderek artmaktadır. Eskiden kozmetik denildiğinde sadece makyaj ürünleri akla geliyorken günümüzde günlük kullanılan kişisel bakım ürünlerine kadar birçok üründe geniş bir kullanım alanı oluşturmaktadır. Kozmetik sektöründe artan bu ürün çeşitliliği, insanların ürün seçimlerinde daha hassas ve seçici davranmaya başlamasına da neden olmaktadır. Bu sebeple ürünlerin her birinin özellikle doğal olması ve kullanımında insan sağlığını ve çevreyi olumsuz etkileyen faktörlerin olmaması büyük önem kazanmıştır. İnsanların bu yöndeki eğilimleri, birçok sektörü yeni gelişen teknolojilerle doğal hammaddelerden oluşan ürünler elde etmeye yöneltmiştir. Bu doğrultuda hoş koku ve tada sahip olan esterlerin kullanımı kozmetik sektöründe de oldukça yaygınlaşmıştır. Esterlerin özellikle doğal yollarla elde edilebilir ve biyobozunur olması kozmetik sektöründe kullanılmasının en büyük avantajlarından biridir. Esterler, kozmetik sektöründe başlıca yumuşatıcı, kıvamlaştırıcı, emülgatör, yağlayıcı, nemlendirici ve koku giderici gibi birçok üründe farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Biyobozunur bir yağ asidi olan kaprilik kaprik asitin, bitkisel kaynaklı bir alkol olan mannitol ile esterifikasyonu sonucu oluşan esterler, biyo bazlı olup değerli kimyasallar kategorisinde, biyoyararlanırlığı yüksek ürünlerdir. Yapılan çalışmada mannitol ve kaprilik kaprik asitin farklı mol oranlarında esterleşme reaksiyonları yapılmıştır. Reaksiyonlarda fosforik asit, para toluen sülfonik asit (PTSA) ve metansülfonik asit (MSA) gibi farklı katalizörler kullanılmıştır ve bu katalizörlerin reaksiyona etkileri gözlemlenmiştir. Tüm esterleşme reaksiyonlarında optimum sıcaklık 180 °C olarak belirlenmiştir. Nihai ürünler asit numarası, viskozitesi, renk, iyot sayısı, HLB değerleri, sabunlaşma sayıları, reaksiyon verimi ve reaksiyon süresi gibi parametreler ile değerlendirilmiştir. Ayrıca oluşan ürünler FTIR, GC gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyobozunur, Ester, Kaprilik kaprik asit, Kozmetik, Mannitol.

ABSTRACT

ESTERIFICATION REACTIONS OF MANNITOL WITH CAPRILIC CAPRIC ACID AND ITS USE IN COSMETICS

Deniz ZENGİN

Düzce University

Graduate School, Department of Chemical

Masters Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Halil İbrahim UĞRAŞ

July 2024, 73 pages

The cosmetic industry is experiencing continuous growth, leading to a proliferation of product diversity. Whereas cosmetics have once primarily associated with makeup products, today, they encompass a wide range of daily personal care items. This expanding variety of products in the cosmetic industry has prompted consumers to become more discerning and selective in their product choices. Consequently, there is a growing emphasis on the naturalness of products and the absence of factors that may negatively impact human health and the environment. The trend towards natural ingredients has spurred many sectors to explore the use of products derived from natural sources through emerging technologies. In line with this trend, the usage of esters, which offer pleasant fragrances and tastes, has become increasingly prevalent in the cosmetic industry. Notably, the ability of esters to be obtained through natural means and their biodegradability are among their greatest advantages for use in the cosmetic sector. Esters serve various purposes in cosmetics, including softening, thickening, emulsifying, lubricating, moisturizing, and odor removal. Esters formed through the esterification of mannitol, a plant-derived alcohol, with caprylic capric acid, a biodegradable fatty acid, belong to the category of valuable chemicals with high bioavailability. This study investigates esterification reactions of mannitol and caprylic capric acid at different mole ratios. Various catalysts such as phosphoric acid, para toluene sulfonic acid (PTSA), and methane sulfonic acid (MSA) have been employed in the reactions, and the effects of these catalysts on the reaction have been observed. An optimum temperature of 180°C was determined for all esterification reactions. The resulting products have been evaluated based on parameters such as acid number, viscosity, color, iodine value, HLB values, saponification numbers, reaction yield, and reaction time. Additionally, the products have been characterized using spectroscopic methods such as FTIR, GC.

Keywords: Biodegradable, Caprylic capric acid, Cosmetics, Esters, Mannitol

1. GİRİŞ

Kozmetik sektörünün tarihi oldukça eskilere dayanmaktadır. Çeşitli coğrafyalarda yapılan arkeolojik kazılarda Eski Mısır'da milattan önce 4000'lerde, Eski Yunan'da milattan sonra 130-200'de ve de Galenos'un yazdığı Local Remedies isimli kitabında kozmetiğe ilişkin unsurlara rastlanılmıştır [1]. İnsanlar, tarih boyunca doğal kaynakları kullanarak sağlık ve güzellikle ilgili ritüeller geliştirmişlerdir. Bitki, su, çamur gibi doğal elementler, hastalıkları tedavi etmek, kötü ruhları kovmak, güzelliklerini artırmak ve bazen de tanrıları etkilemek amacıyla kullanılmıştır. Eski Mısır'da görülen bitkisel yağların tedavi amaçlı kullanımı ve parfüm yapımı, doğal kaynakların güzellik ve sağlık konularındaki önemini vurgulamaktadır. Özellikle doğu kültürü, esanslar ve özel kokular konusunda uzmanlaşarak parfüm sektörünün öncüsü olmuştur. Çamur, binlerce yıl boyunca toprak boyalarıyla vücut boyama ritüellerinden, doğrudan çamur banyolarına kadar birçok şekilde kullanılmıştır. Günümüzde ise çamurun içerdiği değerli maddeler, yağlı cilt bakım ürünleri ve vücut inceltici bakım ürünlerinde kullanılarak modern kozmetikte de yer bulmuştur. Güzellik standartları, 20. yüzyıla kadar kadınların beyaz cilt elde etmek adına yüzlerini şapkalar altında saklamaya çalıştıkları bir dönemden geçmiştir. Ancak, modacı Chanel'in bronzluğun güzelliğini kabul ettirerek güneş ürünleri sektörünü başlatması, güzellik algısında önemli bir değişimi tetiklemiştir. Bu, güneşin sağlıklı bir cilt için önemini vurgulayarak güzellik standartlarını değiştirmiştir [2].

Kozmetik sektörü genel olarak büyük ve dinamik bir sektördür. Piyasa durumu birçok faktöre bağlı değişiklik gösterebilmektedir. Kozmetik ürünleri çok geniş bir yelpazeye sahip olup toplumun her kesiminin kullandığı günlük yaşamla iç içe olan tüketim ürünleridir. Bu sebeple sürekli olarak değişmeye ve büyümeye açık olması gerekmektedir. 2023 yılında, kozmetik pazarının değeri yaklaşık olarak 625,7 milyar dolar olarak belirlenmiştir. Beş yıl içerisinde ise tahmin edilen bileşik büyümenin %3,3 olarak hesaplanmıştır. ABD, önemli bir kozmetik pazarı olarak kalmaya devam ederken, Güney Amerika, Doğu Avrupa ve Asya gibi gelişmekte olan bölgelere doğru yayılmaktadır [3]. Türkiye ise '5324 sayılı Kozmetik Kanunu ve Kozmetik Yönetmeliğini' 2005 yılında yürürlüğe alarak kozmetik ürünlerinin üretim fırsatlarına izin vermeye başlamıştır. Böylece 2005 yılından itibaren kozmetik sektöründe faaliyet

gösteren çok uluslu firmalarında Türkiye’de üretim ve pazarlama faaliyetleri yürütmeye başladığı görülmektedir. Türkiye’deki ekonomik gelişmeye bağlı olarak, kozmetik ve kişisel bakım ürünleri pazarı her yıl ortalama %10 büyümektedir [4].

5324 sayılı kozmetik kanununa göre de kozmetiğin tanımı ‘İnsan vücudunun epiderma, tırnaklar, kıllar, saçlar, dudaklar ve dış genital organlar gibi değişik dış kısımlarına, dişlere ve ağız mukozasına uygulanmak üzere hazırlanmış, tek veya temel amacı bu kısımları temizlemek, koku vermek, görünümünü değiştirmek ve/veya vücut kokularını düzeltmek ve/veya korumak veya iyi bir durumda tutmak olan bütün preparatları veya maddeleri kapsar.’ olarak belirtilmiştir [5].

Kozmetik endüstrisi genellikle sadece makyaj ürünlerini içeren bir sektör gibi düşünülse de aslında makyaj ürünleri genel kozmetik ürünlerinin sadece %18’ini oluşturmaktadır [3]. Şekil 1.1’de kozmetik endüstrisinin alt ürün grup sınıflandırılması yer almaktadır.



Şekil 1.1. Kozmetik endüstrisinin alt ürün grupları.

Doğal hammaddelerde; yeni doğal bileşenler, Avrupa’da 1960 yılı sonlarında başlayan ‘yeşil hareket’ ile kozmetik endüstrisinde önem kazanmış, bitkisel, deniz, mineral vb. kaynaklı ve hatta organik özellikteki kozmetik hammaddeler, karışımları ve bitmiş ürünler piyasada hızla yerini bulmuştur [1]. Biyobazlı ve toksik hammaddelerin kullanımı, çevre dostu ambalajlar ve içerik şeffaflığı gibi endüstrinin sürdürülebilirlik talepleri karşılanmaya çalışılmaktadır [4].

Esterler, biyobazlı özelliklerinden dolayı kozmetik endüstrisinde oldukça geniş bir kullanım alanına sahip ve alternatif kullanım olanağı sağlayan bileşikler olarak karşımıza çıkmaktadır. Kısa zincirli esterler, birçok meyveye özgü kokuları veren uçucu moleküllerdir. Örneğin, benzil asetat gibi kısa zincirli esterler genellikle parfümlerde tercih edilmektedir. Kozmetik endüstrisinde 15 ila 30 karbonlu esterler, yumuşatıcı olarak kullanılmakta ve kişisel bakım ürünlerinde birçok faydalı özellik sunmaktadır. Esterler, geleneksel yağlara kıyasla daha kuru bir his vererek formülasyonların yağlılık hissini azaltmaktadır. Organik UV filtrelerinin çözünmesi ve pigmentin ıslanması gibi konularda da etkili olmaktadır. Bu özellikler, esterlerin güneş koruyucu ve renkli kozmetiklerde önemli bir rol oynamasının yanı sıra cilt bakım ürünlerinin duyuşal özelliklerini de iyileştirmektedir. Uzun zincirli esterler ise 30 karbon veya daha fazlasına sahiptir ve kozmetikte emülsiyonları kalınlaştırmak ve stabilize etmek için kullanılabilir. Örneğin, setil palmitat adlı balmumu esteri yaygın olarak kullanılmaktadır [6].

İlk ester ürünü 1850 yılında bilim insanı Alexander William Williamson tarafından keşfedilmiştir [7]. O zamandan bu zamana esterler, çok yönlü olan kimyasal yapıları ve kullanım alanlarına göre, plastiklerden reçinelere, patlayıcılardan biyoyakıtlara, yağlayıcılardan kâğıda ve kozmetikten sağlığa, kişisel bakım endüstrisine kadar çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır [6]. Geleneksel olarak, esterlerin üretimi kimyasal yöntemlere dayanmaktadır. "Yeşil Kimya" prensiplerine uygun olarak ester bileşiğı sentezi de bu trendi takip etmiştir. Geleneksel karboksilik asitlerden, karboksilik asit türevlerinden ve alkollerden esterlere; yeni aldehitler ve alkollerden, aldehitler ve alkollerin doğrudan esterleri oluşturmaya kadar, reaksiyon giderek daha uygun hale gelmiştir. Geçiş metal katalizli aldehitler ve alkoller, alkoller ve alkollerin doğrudan esterleri oluşturmaya daha çevreci ve etkili bir hal almıştır [8]. Esterlerin de kullanım alanlarının bu kadar büyük olmasının ana nedenlerinden biri doğal hammaddelerden oluşma potansiyelleridir. Petrol kökenli esterlerinin kullanımı hem çevresel faktörler hem de artan petrol fiyatlarıyla birlikte artık tercih edilmemektedir [9].

Esterler, aynı uzunluktaki hidrokarbonlardan daha çok suda çözünebilmektedir. Fakat bağlandıkları hidrojen bağlarının yetersiz kalması durumunda hidrofobik özellikte göstermektedir. Esterler, kendi aralarında hidrojen bağı yapamamaları nedeniyle de aynı molekül ağırlıklı karboksilik asitlere kıyasla daha uçucu özellik sahip olmaktadır [10].

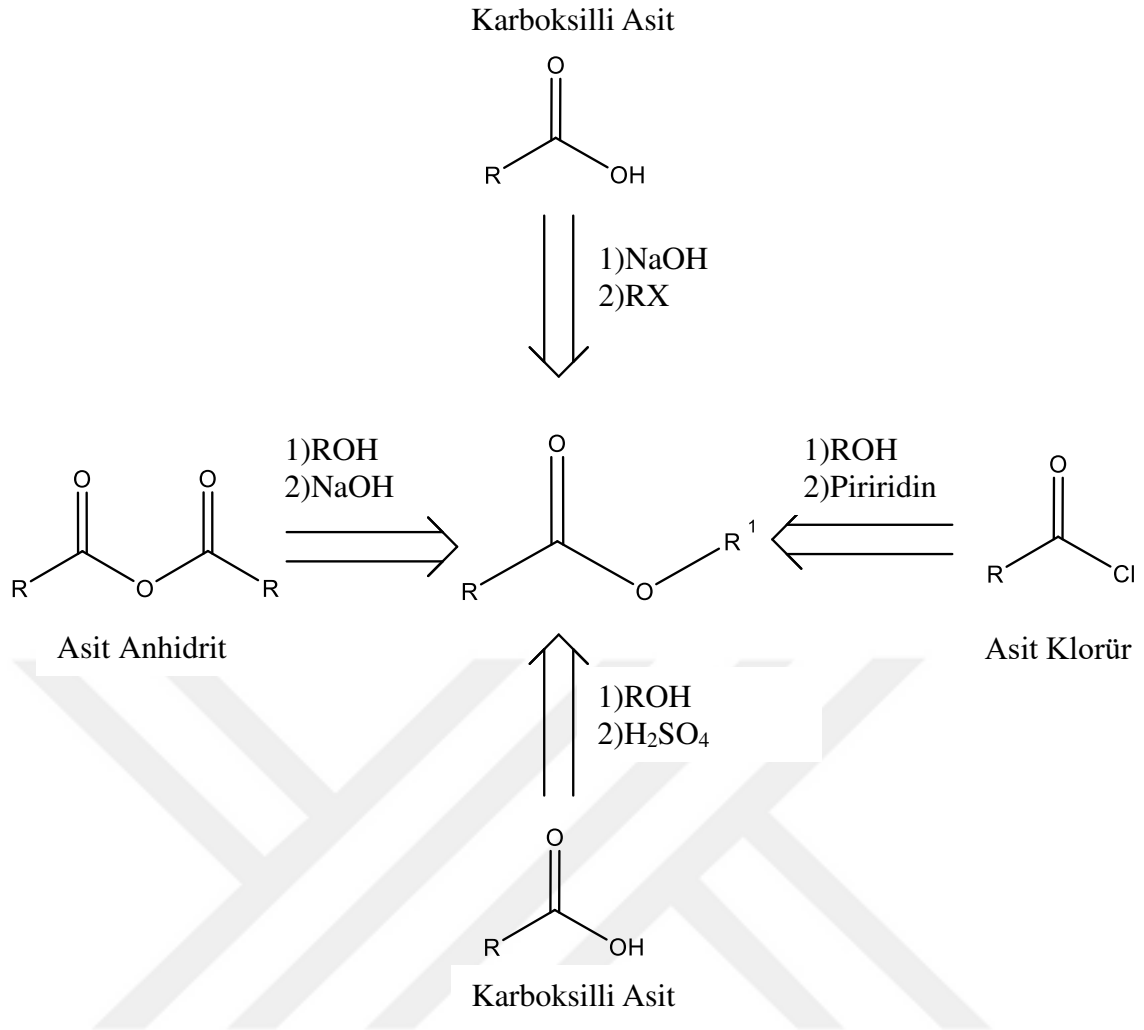
Bu çalışma, tamamen biyobazlı hammaddeler kullanılarak esterleşme reaksiyonlarının gerçekleştirildiği ve oluşan nihai ürünlerin karakter analizinin yapıldığı bir araştırmayı kapsamaktadır. Bu çalışmanın amacı, kozmetik pazarına biyobozunurluğu yüksek olan ve yüksek katma değer sunan ester ürünlerinin kazandırılmasıdır. Çalışmada mannitol gibi bir şeker alkolü ile bitkisel kaynaklı kaprilik kaprik asitin optimum koşullarda gerçekleştirilen reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin asit numarası, viskozite, viskozite indeksi, sabunlaşma sayısı, renk, iyot sayısı, hlb değeri, reaksiyon verimliliği ve süreleri gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Araştırmanın sonuçlarına göre elde edilen nihai ürünler, kozmetik sektöründe henüz kullanılmayan ancak yüksek katma değere sahip ester ürünleri olarak değerlendirilmekte olup, bu ürünlerin biyobozunurluğu yüksek olması da dikkate alınmıştır.

1.1. ESTERLERİN SENTEZİ

Ester sentezinde, çeşitli alkoller, karboksilik asitler, asit klorürleri, asit anhidritleri ve düşük esterlerin katılımıyla gerçekleşen reaksiyonlar önemli olmaktadır. Asit klorürleri tipik olarak asilasyon reaksiyonlarında kullanılan reaktiflerdir ancak nem duyarlıdır ve ticari olarak kolay bulunmazlar, ayrıca yüksek reaktiviteye sahiptirler, bu da karmaşık ürün karışımlarına neden olmaktadır.

Asit anhidritleri, benzer kimyasal özelliklere sahip olmalarına rağmen her zaman en uygun seçenek olmaya bilmektedir. Karboksilik asitlerle alkoller arasındaki reaksiyon genellikle bir kondensasyon reaksiyonudur ve bu reaksiyon, stokiometrik miktarlar ve sürekli dehidrasyon gerektirmektedir. Bu reaksiyonun etkin ilerlemesi ve karboksilik asitlerin düşük reaktivitesini telafi etmek için çeşitli organik veya inorganik katalizörler kullanılabilir.

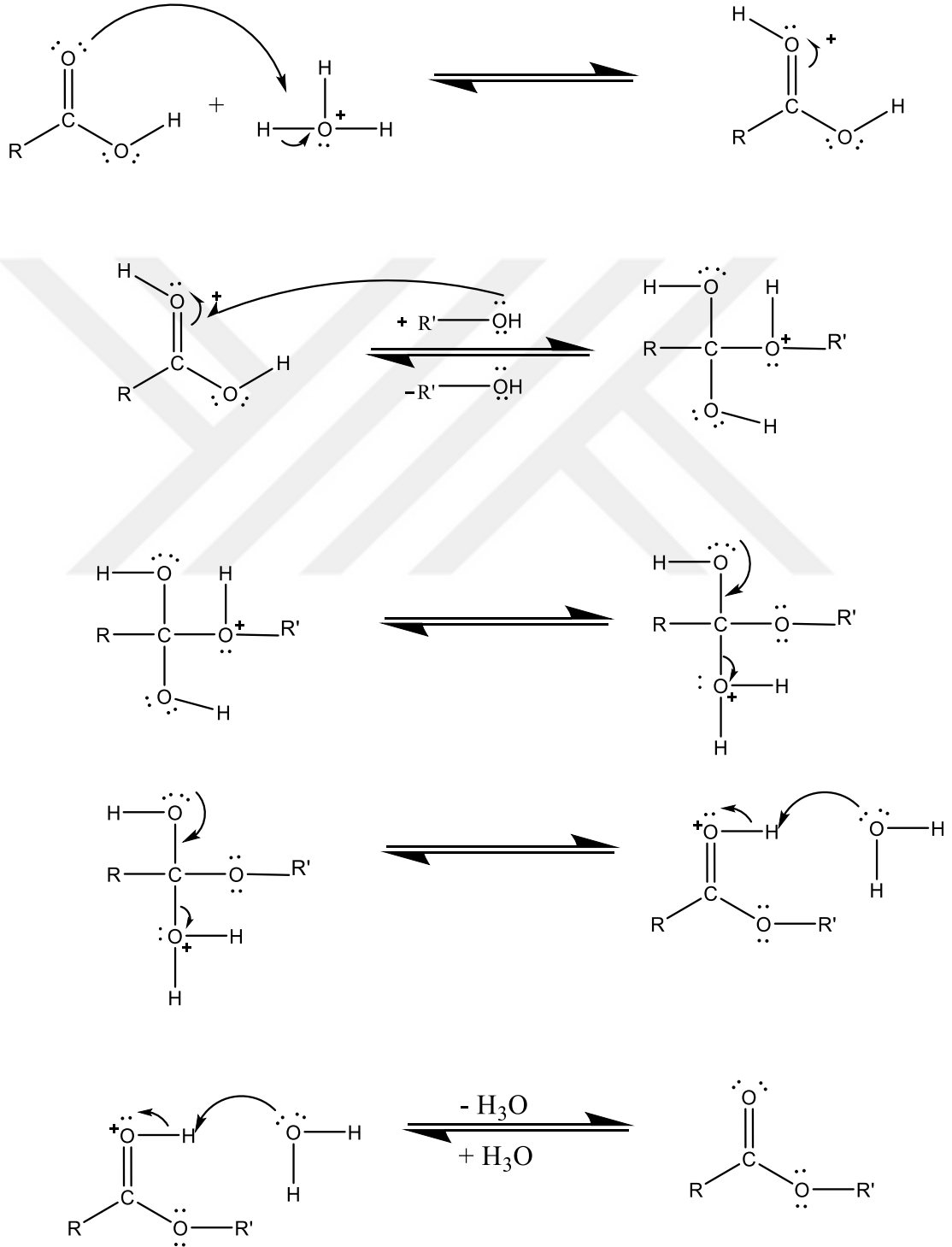
Bu katalizörler, reaksiyonu hızlandırarak çeşitli ester bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir. Bu reaksiyonun, asit klorürleri ve asit anhidritleri içeren diğer reaksiyon yollarına göre avantajlarını vurgulamak için nötr koşullar altında çalışma yeteneği, özellikle asit veya baz duyarlı fonksiyonellikleri koruma açısından önemlidir [11]. Şekil 1.2.'de ester oluşumunda rol oynayan karboksilik asit, asit klorürlerin ve asit anhidritlerin başlıca oluşum reaksiyonları yer almaktadır.



Şekil 1.2. Esterleşme reaksiyonları.

Fischer esterleşmesi ester sentezinin en yaygın olarak uygulanan esterleşme reaksiyonu olarak görülmektedir. Tipik Fischer esterleşmesi reaksiyonu, bir karboksilik asit ve tercih edilen alkolün, katalizörün varlığında ısıtılmasıyla gerçekleşmektedir [6]. Reaksiyon belirli bir süre sonra dengeye ulaşmayı gerektirmektedir. Reaksiyon tersinir olduğundan dengeyi ileri yönde kaydırmak için bir hammaddenin fazla miktarda eklenmesi veya çözücüyle birlikte sürekli su çıkarımını gerektirmektedir. Fazla miktarda hammadde eklenmesi istenmeyen bir durumdur. Çünkü ürün karışımından ayrılması gereken bir kalıntı bırakmaktadır. Diğer taraftan, suyun tamamen uzaklaştırılmasında kolay olmamaktadır, farklı dehidrasyon yöntemleri de uygulanmaktadır. Ayrıca reaksiyonun, ürün veriminin düşük olması ve uzun reaksiyon süreleri gibi sorunlar oluşturmaktadır. Bu sebeple, reaksiyon ilerlemesi ve karboksilli asitlerin reaktivitesini artırmak amaçlı uygun organik veya inorganik katalizörler kullanılmaktadır. Katalizörler reaksiyon hızına etki ederek daha kısa sürede bitmesine katkı sağlamaktadır.

Reaksiyonlarda kullanılacak katalizörler, sentezlenmesi düşünülen ester ürününe göre değişmekte olup farklı katalizör çeşitleri ve etkileri bulunmaktadır. İdeal katalizörün, yüksek sıcaklıklarda çalışabilme, işleme kolaylığı, son üründen kolaylıkla ayrılabilme ve minimum atık üretimini sağlaması beklenmektedir [11],[12].

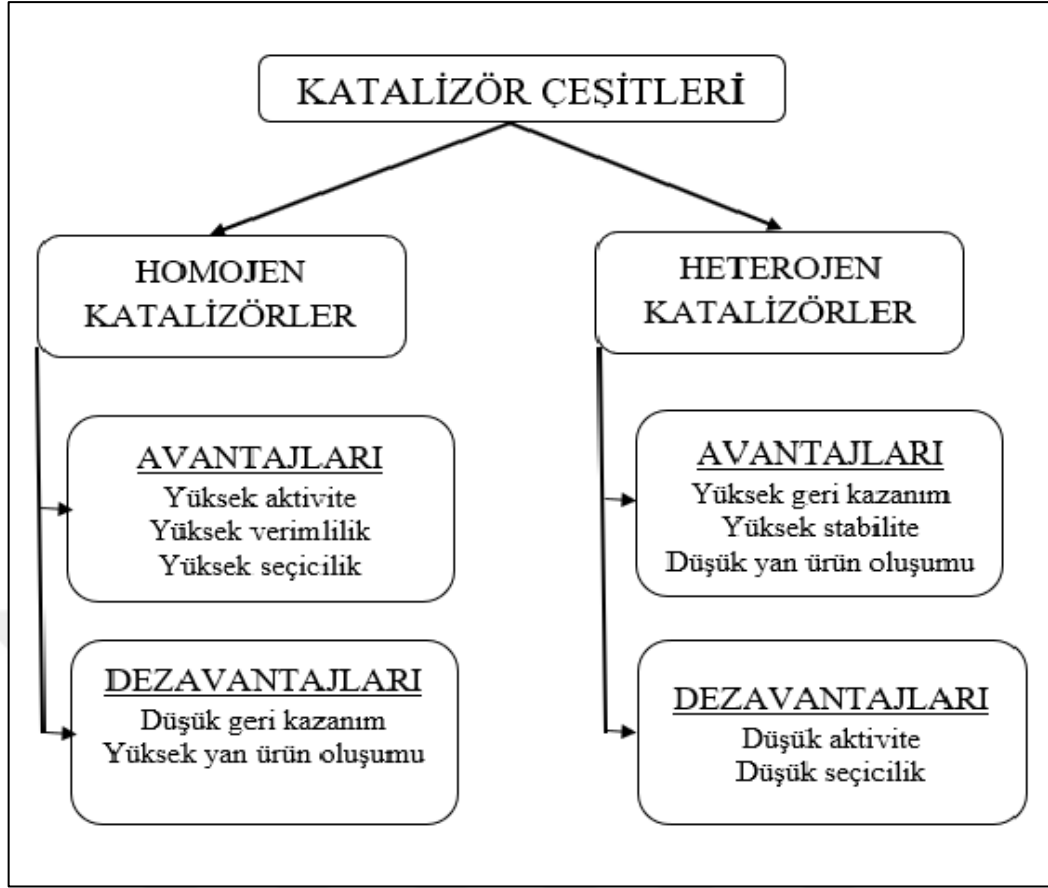


Şekil 1.3. Esterleşme sentezleri reaksiyon mekanizması.

Şekil 1.3.'de esterleşme reaksiyon mekanizmasının nasıl gerçekleştiği yer almaktadır. İlk adım, karboksilik asidin asit katalizörü tarafından protonlanmasını ifade etmektedir. Bu, karboksilik asidin hidrojen iyonu (proton) alarak protonlanmış bir yapı oluşturmasını sağlamaktadır. Protonlanmış karboksilik asit, daha sonra alkolün hidroksil grubu ile reaksiyona girmektedir. İkinci adımda, alkol molekülü, protonlanmış karboksilik asidin protonlanmış oksijen atomuna saldırarak ester oluşturacak bir ara yapı oluşturmaktadır. Bu ara yapı, dört köşeli bir yapıya benzeyen bir tür geçiş durumudur. Üçüncü adımda, bir proton (H^+) bir oksijen atomundan ayrılarak başka bir oksijen atomuna bağlanmaktadır. Bu, ara yapıyı daha istikrarlı bir hale getirir. Dördüncü adımda, bir su molekülü oluşur ve ara yapıdan ayrılmaktadır. Bu adım, esterleşme reaksiyonunun son aşamalarından biridir. Son olarak, bir proton (H^+), ester oluşumunu sağlayan karboksil grubundan ayrılmaktadır. Bu proton, genellikle çözültide bulunan bir baz tarafından alınmaktadır. Bu adım, esterleşme reaksiyonunun tamamlanmasına ve esterin oluşmasına yol açmaktadır. Bu aşamaların birbirini takip etmesi sonucunda, karboksilik asit ve alkol arasında esterleşme reaksiyonu gerçekleşmekte ve ester ile su oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar, biyolojik sistemlerde lipidlerin ve yağların sentezinde, parfüm ve esansların üretiminde, gıda endüstrisinde ve birçok diğer kimyasal süreçte önemli bir rol oynamaktadır.

1.2. ESTERLEŞME REAKSİYONLARINDA KULLANILAN KATALİZÖRLER

Katalizörler, akademik araştırmalardan laboratuvar düzeyine kadar kimya endüstrisinin çeşitli seviyelerinde merkezi bir rol oynamaktadır. Kullanıldığı sentezlerde, bir dönüşümün sıcaklığını düşürebilir, hammadde kaynaklı atığı azaltabilir, reaksiyonun seçiciliğini artırabilir ve istenmeyen yan reaksiyonların oluşumunu engelleyebilmektedir. 1998 yılında, Anastas ve Warner tarafından önerilen Yeşil Kimya felsefesi, çevresel etkileri olan kimyasalları ve kimyasal süreçleri azaltmak veya ortadan kaldırmak amacıyla on iki ilke sunmuştur. Bu ilkelerden biri de ideal katalizörleri tasarlamak ve geliştirmektir. Bu ilke doğrultusunda, sentezlerde kullanılan hammaddeler aşırı miktarda kullanılıp yalnızca bir defa çalışırken, katalizörlerin küçük miktarlarda birçok reaksiyonda kullanılabileceği öngörülmüştür. Katalizörler, istenen malzemelerin ticari olarak üretilmesini sağlayarak kimyasal dönüşümleri gerçekleştirmektedir. Bu sayede, daha ekonomik, yeşil ve sürdürülebilir üretimler mümkün olmaktadır. [13]. Katalizör çeşitlerinin sınıflandırılması Şekil 1.4.'te verilmiştir.



Şekil 1.4. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırması.

1.2.1. Homojen Katalizörler

Esterleşme reaksiyonlarında en çok bilinen ve kullanımı yaygın olan katalizör çeşididir. Endüstriyel bir bakış açısından, esterleşme reaksiyonunu gerçekleştirmek için en yaygın homojen katalizörler, fosforik, sülfürik, metan sülfonik asit ve p-Toluen sülfonik asit gibi çok güçlü çözünür asitlerdir [11],[14]. Sıvı-sıvı reaksiyonda kullanımlarında ortamdaki serbest protonların daha iyi kullanılabilirliğini ve sıvı-katı karışımı reaksiyonlarda kullanımına göre daha hızlı gerçekleşmesini sağlamaktadır. Fakat kullanılan katalizörlerin özellikle de mineral asitlerin daha sonrasında ortamdaki uzaklaşma ve atıkların güvenli bir şekilde bertaraf edilme maliyetleri fazla olduğu büyük bir dezavantaj olarak ortaya çıkmaktadır [11].

Homojen katalizörler ucuz ve yüksek dönüşüm sağlamalarına rağmen, toksik atık üretimi, çevresel risk taşıması ve maliyet etkinliği, işleme, aşındırıcılık, zor ayrılma gibi durumlardan dolayı alternatif çözüm yolları araştırılmaktadır [15].

1.2.1.1. P-Toluen Sülfonik Asit

Kolay temin edilebilir ve toksik olmamasından dolayı, p-toluen sülfonik asidin (PTSA) kullanımı, çeşitli organik reaksiyonlar için elverişli olmaktadır [16].

Yapılan bir araştırmada, çeşitli alkollerle karboksilik asitlerin kondensasyonunu araştırılmıştır ve katalizör olarak PTSA kullanılmıştır. Sonuçlarda hem aromatik hem de alifatik alkollerin PTSA tarafından teşvik edilen karboksilik asitlerle orta ila yüksek verimlerde etkili bir şekilde reaksiyona girdiğini göstermiştir. Aynı şekilde transesterifikasyon reaksiyonlarında da PTSA denemesi yapılmış yüksek verimler elde edilmiştir [16].

Bir başka çalışma da esterleşme reaksiyonları için farklı katalizörler denenmiştir. P-toluen sülfonik asit, fosfortungstik asit, titanyum sülfat, silikotungstik asit, fosfomolibdenik asit, sülfürik asit, kalay klorür ve amino benzen sülfonik asitin reaksiyonlar üzerinde verime etkisini incelemiş ve en yüksek verimin PTSA olduğunu gözlemlemiştir [17].

1.2.1.2. Metansülfonik Asit

Konsantre sülfürik asit ekonomik, kolay bulunabilir ve aktif olan en uygun asidik katalizörlerdendir. Fakat ortamda su varsa korozyon etkisi yapabilir, depolama sorunları oluşturabilir ve ortamdaki çiftli bağlarla reaksiyona girebilmektedir. Bununla birlikte bitmiş ürün rengini de olumsuz etkilemektedir. Bu sebeple sülfürik asit alternatifleri p-toluen sülfonik asit ve metansülfonik asit olmaktadır. Sülfonik asitler, daha düşük aktiviteye sahip olsalardı işlenebilirlikleri kolay ve nihai renge etkileri daha azdır [18].

Metansülfonik asit, güçlü bir asittir ve organik bileşikler oksitleme eğilimleri düşüktür. Mineral asitler gibi koroziv veya toksik değildir. Polimer çözücüler, elektro kaplama ve elektrokimya endüstrisinde olduğu gibi, birçok uygulama bulmuş bir alkan sülfonik asittir. Biyobozunur özelliğinden dolayı da tamamen çevre dostu bir katalizördür [19],[20].

Yapılan bir çalışma da metan sülfonik asit (MSA), 1-dodeken gibi uzun zincirli olefinlerin benzene eklenmesinde katalizör olarak kullanıldı. Farklı MSA oranlarının reaksiyona etkisi araştırıldı. 80 °C'de 3 saatlik bir reaksiyon süresinden sonra, dodekenin %98 dönüşümünde %90'dan fazla bir seçicilikle fenildodekanlara ulaşıldığı görülmüştür. Reaksiyon boyunca MSA, su ve diklorometan ile en az beş kez geri dönüştürülebilmiş ve kolay ayrıştırabilmiştir [19].

1.2.2. Heterojen Katalizörler

Homojen katalizörlere alternatif olarak zeolitler, heteropoliasitler, iyon değişim reçineleri, destekli klorürler gibi heterojen asit katalizatörleri, esterleşme sürecine çevre dostu bir seçenek olarak araştırılmaktadır [11],[15]. Heterojen katalizörler, kimyasal süreçlerde atığın azaltılmasına ve sürdürülebilirliğin artırılmasına katkıda bulunmaktadır. Heterojen katalizörler, kimyasal, yakıt ve ilaç üretimi de dahil olmak üzere çeşitli endüstriyel süreçlerde yaygın olarak kullanılır. Metal oksitler, desteklenmiş metal katalizatörler ve zeolitler gibi yaygın örnekler, çeşitli reaksiyon koşulları altında yüksek stabilite ve aktivite sergilemektedir.

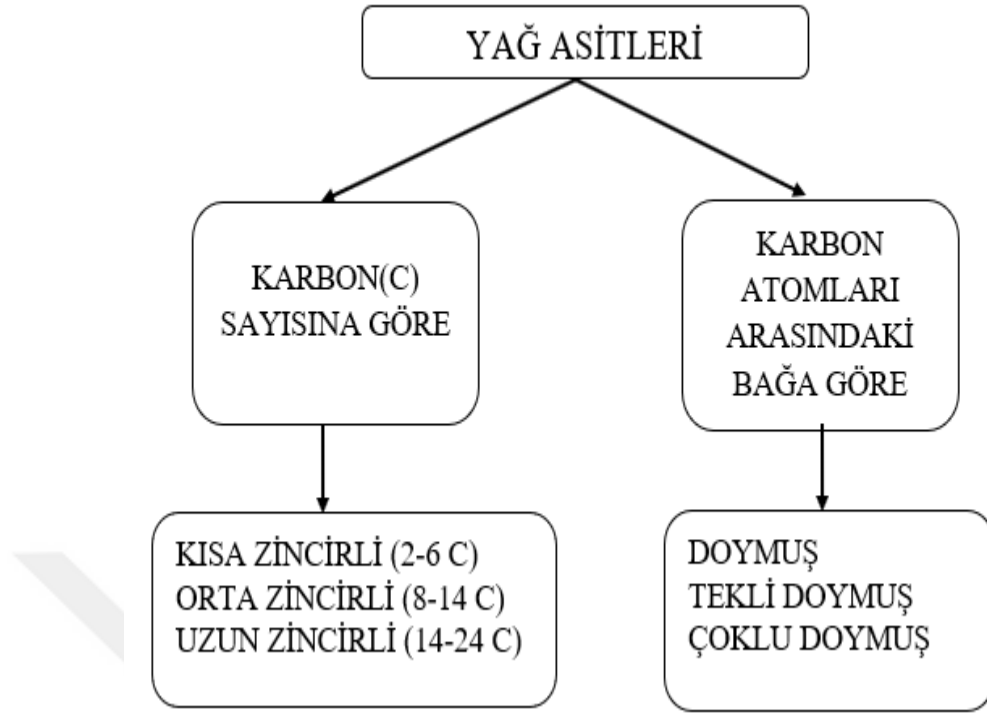
Heterojen katalizörün stratejik önemi, seçici reaksiyonları kolaylaştırma, reaksiyon hızlarını artırma ve genel süreç verimliliğini artırma yeteneğinde yatmaktadır. Sürdürülebilir ve çevre dostu kimyasal süreçlere olan talep arttıkça, heterojen katalizatörün bu hedeflere ulaşmada kilit bir rol oynamaya devam etmektedir [21].

Yine de katı asit katalizatörler, sıvı asit katalizatörlere kıyasla çevre dostlu, düşük ayrılma maliyeti ve geri dönüşebilirlik gibi bazı belirgin avantajlar sunsa da birtakım dezavantajlar da içermektedir. Genellikle pahalıdırlar ve düşük ürün verimleri sağlamaktadır. Bazı katalizörlerde, stearik engel nedeniyle katalizatör gözeneklerindeki serbest asitlere erişmekte zorlanmaktadır, bu da düşük verime neden olmaktadır.

Katalizatörün yeniden üretilmesi, aralıklarla değişim yapılması ve zamanla ısı direncini kaybetme gibi bazı sorunlarda heterojen katalizatörlerin dezavantajları arasındadır [11],[15]. Bunun için düşük maliyetli ve çevre dostu tasarıma sahip katalizatörler oluşturmak için hala araştırmalar devam etmektedir.

1.3. ESTERLEŞME REAKSİYONLARINDA KULLANILAN YAĞ ASİTLERİ

Yağ asitleri, genel formülü $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ olan zincirli karboksilik asitlerdir. Karbon sayıları genellikle 2 ila 28 arasında değişmektedir ve her zaman çift bir sayıya sahiptir. Doğada 70'ten fazla yağ asidi tanımlanmıştır. Genellikle dallanmamışlardır ve karbon-karbon çift bağlarının varlığına ve sayısına göre sınıflandırılmaktadır (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Esterleşme reaksiyonların kullanılan yağ asitlerinin sınıflandırması.

Şekil 1.5. 'de de görüldüğü gibi yağ asitleri karbon- karbon çift bağlarının varlığına göre doymuş ve doymamış yağlar olarak ayrılmaktadır. Doymuş yağlar, karbon zincirlerinin tamamen karbon-karbon tek bağlarından oluştuğu trigliseritlerden oluşan bir yağdır. Bu nedenle, karbon zincirleri mümkün olan en fazla sayıda hidrojen atomu ile doygun durum olmaktadır [22]. Doymuş yağ asitlerinin kristallenmesine dağılma kuvvetleri etkileşimleri de büyük olduğundan dolayı erime noktaları yüksektir. Molekül ağırlığı arttıkça da erime noktası artmaktadır [23]. Doymamış yağlar ise, karbon zincirlerinin bir veya daha fazla karbon-karbon çift bağını içerdiği trigliseritlerden oluşan bir yağdır. Bir çift bağ içeren yağa tek doymamış, birden fazla çift bağ içeren yağa ise çoklu doymamış yağ denilmektedir [22]. Doymamış yağların içeriğinde bulunan çiftli bağların yapılarından dolayı kristal yapıyı etkileyerek bükülme meydana gelmektedir ve dağılma kuvvetleri etkileşimleri de azalmasına neden olmaktadır. Bu sebeple erime noktaları da düşük çıkmaktadır [23]. Yaygın kullanılan doymuş ve doymamış yağlar Çizelge 1.1. 'de detaylı bir şekilde verilmiştir.

Çizelge 1.1. Yaygın kullanılan yağ asitleri ve özellikleri.

YAYGIN KULLANILAN YAĞ ASİTLERİ ve ÖZELLİKLERİ					
YAĞ ASİTLERİ		SİSTEMATİK ADI	MOLEKÜL FORMÜLÜ	KARBON SAYISI	ERİME NOKTASI
DOYMUŞ Y.A.	Bütirik Asit	Bütanoik Asit	$C_4H_8O_2$	C-4:0	-8
	Kaproik Asit	Hekzanoik Asit	$C_6H_{12}O_2$	C-6:0	-3
	Kaprilik Asit	Oktanoik Asit	$C_8H_{16}O_2$	C-8:0	16
	Kaprik Asit	Dekanoik Asit	$C_{10}H_{20}O_2$	C-10:0	31
	Laurik Asit	Dodekanoik Asit	$C_{12}H_{24}O_2$	C-12:0	44
	Miristik Asit	Tetradekanoik Asit	$C_{14}H_{28}O_2$	C-14:0	54
	Palmitik Asit	Hekzadekanoik Asit	$C_{16}H_{32}O_2$	C-16:0	63
	Stearik Asit	Oktadekanoik Asit	$C_{18}H_{36}O_2$	C-18:0	70
DOYMAMIŞ Y.A.	Palmitoleik Asit	Hekzadek-9-enoik Asit	$C_{16}H_{30}O_2$	C-16:1	-0,1
	Oleik Asit	9-Oktadekadienoik Asit	$C_{18}H_{34}O_2$	C-18:1	14
	Linoleik Asit	9,12-Oktadekadienoik Asit	$C_{18}H_{32}O_2$	C-18:2	-5
	Linolenik Asit	Oktadekatrienoik Asit	$C_{18}H_{30}O_2$	C-18:3	-11

1.3.1. Kaprilik Kaprik Asit

Kaprilik /Kaprik yağ asidi, C_8 - C_{10} karbon sayısına sahip, orta zincirli, doymuş ve çoğunlukla Hindistan cevizinden ve palm yağından elde edilen, tamamen biyobazlı, kaprilik asit ve kaprik asitin karışımından oluşan biyobazlı bir yağ asididir. Özellikle kozmetik sektöründe sonrasında gıda endüstrisinde tatlandırıcı ve koku verici olarak kullanılmaktadır. Antimikrobiyal özelliğinden dolayı sağlık sektöründe de kullanımı bulunmaktadır. Aşağıdaki Çizelge 1.2’de kaprilik ve kaprik asidin ayrı ayrı fiziksel özellikleri verilmiştir. Çalışmalar boyunca kaprilik kaprik asit karışım olarak kullanıldığı için moleküler ağırlık ortalama moleküler ağırlık 158, g/mol olarak alınmış ve hesaplamalar bu değere göre yapılmıştır.

Çizelge 1.2. Kaprilik ve kaprik asitin fiziksel özellikleri.

İSİM	SİSTEMATİK İSİM	MOLEKÜL FORMÜLÜ	MOLEKÜLER AĞIRLIK	ERİME NOKTASI	KAYNAMA NOKTASI
KAPRİLİK ASİT	Oktanoik Asit	$C_8H_{16}O_2$	144,22 g/mol	15-17 °C	239,7 °C
KAPRİK ASİT	Dekanoik Asit	$C_{10}H_{20}O_2$	172,27 g/mol	27-32 °C	268,7 °C

1.4. ESTERLEŞME REAKSİYONLARINDA KULLANILAN ALKOLLER

Esterleşme sentezlerinde kullanılacak olan alkol, reaksiyon koşullarına doğrudan etki ettiği için doğru bir seçim oldukça önemlidir. Uzun zincirli alkoller genellikle daha büyük ve karmaşıktır, bu da esterleşme reaksiyonlarını genellikle yavaşlatmakla birlikte reaktivitelerinin de düşük olmasına neden olmaktadır. Ayrıca, oluşan esterlerin saflaştırılmasının zor olmaktadır. Diğer yandan, fazla hidroksil grubuna sahip dallı bir alkolün kullanımı esterleşme reaksiyonlarını hızlandırabilmektedir. Hidroksil grupları, asidin esterleşme reaksiyonunu hızlandırarak ürün verimini artırabilmektedir. Bu durum, daha fazla ester ürününün oluşmasına ve daha etkili bir reaksiyonun gerçekleşmesine yol açabilmektedir.

Fazla hidroksil grupları, oluşan esterin fiziksel ve kimyasal özelliklerini de etkileyebilmektedir. Özellikle, çözünürlük ve reaktivite gibi özellikler hidroksil gruplarının varlığına bağlı olarak değişebilir. Ayrıca, fazla hidroksil grupları içeren alkoller genellikle daha büyük moleküler ağırlığa sahip olabilir, bu da saflaştırma sürecini karmaşıktırabilir. Bu nedenle, esterleşme reaksiyonlarında kullanılacak alkolün özellikleri dikkate alınmalı ve uygun bir seçim yapılmalıdır. Bu seçim, reaksiyonun hızı, verimliliği ve son ürünün özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilmektedir.

1.4.1. Şeker Alkolleri

Şeker alkolleri, şeker moleküllerinin karbonil grubunun birincil veya ikincil hidroksil gruplarına indirgenerek oluşturduğu düşük sindirilebilir poliol sınıfına dahil edilirler. Bu alkoller, şekerlerle benzer özelliklere sahip olmalarıyla birlikte, düşük kalorili içerikleri, çürütmeyen özellikleri, düşük glisemik indeksleri ve insülin tepkileri gibi sağlık yararları sağlamaktadırlar. Ayrıca, yüksek çözünme entalpisi ve reaktif karbonillerin eksikliği gibi özelliklere sahiptirler. Gıda katkı maddesi olarak kullanıldıkları gibi, farmasötik, kimyasal üretim, ağız ve kişisel bakım ve hayvan beslenmesi gibi alanlarda da çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar. Bu polioller, doğal olarak meyvelerde, bazı sebzelerde ve mantarlarda küçük miktarlarda bulunmaktadır. Endüstriyel olarak, şekerlerin katalitik hidrojenasyonu ile yüksek basınç ve sıcaklık altında üretilirler. Ancak, mevcut kimyasal süreçler genellikle zor koşullara ve yüksek maliyetlere neden olduğundan, farklı biyoteknolojik üretim yöntemleri üzerinde çalışmalar devam etmektedir.

Şeker alkollerinde sorbitol, mannitol gibi hidrojenlenmiş monosakkaritler; izomalt, maltitol, laktitol gibi hidrojenlenmiş disakkaritler ve hidrojenlenmiş nişasta hidrolizatları gibi hidrojenlenmiş mono-di ve/veya oligosakkarit karışımları yer almaktadır. Tatlılık seviyeleri genellikle monosakkaritin tatlılığından daha düşüktür, bu nedenle genellikle hacim bazında kullanılmakta ve toplu tatlandırıcılar olarak bilinmektedirler. İstenen tatlılık ve lezzet seviyesine ulaşmak için genellikle diğer tatlandırıcılarla birlikte kullanılmaktadırlar. Sadece tatlı lezzet için değil, aynı zamanda ürün dokusu, korunması, doldurulması, nem tutma ve ağızda serinlik hissi için de kullanılmaktadırlar [24].

Şeker alkollerinin kullanım alanları, fiziksel, kimyasal, işleme ve duyuşal özelliklerine bağılı olmaktadır. Bu bileşiklerin en uygun poliöl seçiminde dikkate alınması gereken birçok ortak özellikleri bulunmaktadır:

- Tatlılık: Şeker alkollerinin tatlılık derecesi, sükrözün tatlılığına göre ölçülmektedir. Tatlılık dereceleri, yarı tatlıdan eşit tatlıya kadar değişebilmektedir.
- Çözünürlük: Şekerlerin ve poliollerin suda çözünürlüğü, genellikle sıcaklık derecesi tarafından etkilenmektedir. Bazı polioller, örneğin ksilitol, su içinde çok çözünürken, diğerleri, örneğin mannitol, daha az çözünmektedir. Ancak bu, gıda uygulamalarında kullanılmalarını sınırlamamaktadır.
- Higroskopik: Malzemelerin çevreden veya atmosferden nem alımına olan eğilimini ifade etmektedir. Yüksek su çözünürlüğüne sahip polioller genellikle çok higroskopiktir, bu da depolama ve üretim sırasında önemli bir faktör olmaktadır.
- Moleküler Ağırlık: Poliollerin moleküler ağırlığı, koligatif özelliklerin etkilenmemesini sağlamak için önemlidir. Moleküler ağırlık, viskozite, osmotik basınç, donma özellikleri ve kristalleşme gibi özellikleri etkileyebilmektedir.

Çizelge 1.3.'de anlatılan bu özelliklere göre yaygın olarak kullanılan şeker alkollerinin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 1.3. Şeker alkollerinin genel özellikleri.

ŞEKER ALKOLÜ	MOLEKÜLER AĞIRLIĞI	MOLEKÜL FORMÜLÜ	ERİME NOKTASI	HİDROSKOPİK	TATLILIK DERECEŚİ
ERİTRİTOL	122,12	C ₄ H ₁₀ O ₄	121 °C	Çok Düşük	0,6-0,8
KSİLİTOL	152,14	C ₅ H ₁₂ O ₅	94 °C	Orta	1
SORBITOL	182,17	C ₆ H ₁₄ O ₆	97 °C	Yüksek	0,5-0,7
MANNİTOL	182,172	C ₆ H ₁₄ O ₆	165 °C	Düşük	0,5-0,7
MALTİTOL	344,313	C ₁₂ H ₂₄ O ₁₁	150 °C	Orta	0,9
LAKTİTOL	344,313	C ₁₂ H ₂₄ O ₁₁	94 °C	Çok Düşük	0,3-0,4
İZOMALT	688,62	C ₁₂ H ₂₄ O ₁₁	167 °C	Düşük	0,45-0,65

1.4.2. Mannitol

Mannitol, doğal olarak oluşan altı karbonlu bir şeker alkolüdür ve gıda ve ilaç ve kozmetik endüstrisinde geniş uygulamalara sahiptir. Doğal bir tatlandırıcı olması, düşük metabolizması ve glisemik indeksi olmaması gibi birçok özelliği bulunmaktadır.

Mannitol, mannit veya mannitolum olarak da adlandırılır ve kimyasal yapısı sorbitole benzer, ancak C-2 pozisyonundaki hidroksil gruplarının yönelimi farklılık gösterdiğinden dolayı farklı kimyasal özelliklere sahiptir (Çizelge 1.4). Moleküler formülü C₆H₁₄O₆ ve molekül ağırlığı ise sırasıyla 182.17 g/mol 'dür. Sakarozun %50-70'i kadar tatlılık seviyesine sahip olan mannitol, erime ve kaynama noktaları sırasıyla 165-168 °C ve 290-295 °C'dir, 1.99 kcal/g kalori değerine ve 1.49 (25 °C) göreceli yoğunluğa sahiptir. Mannitol, seyreltik asit/alkali çözeltilerinde iyi bir stabiliteye sahiptir ve havayla temas halinde kolayca oksitlenmemektedir. Ayrıca, mannitol gliserin, piridin ve anilinde çözünebilir ve etanol ve metanolde hafifçe çözünmekte, ancak eterler, ketonlar ve hidrokarbonlar gibi maddelerde neredeyse çözünmemektedir [25],[26].

Çizelge 1.4. Mannitolün fiziksel özellikleri.

Formül	$C_6H_{14}O_6$
Molekül Ağırlığı	$182.172 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Erime Sıcaklığı	$165-168 \text{ }^{\circ}\text{C}$
Kaynama noktası	$290 -295 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Mannitol, birçok tüketilen sebze ve meyvede doğal olarak bulunan altı karbonlu bir şeker alkoldür. Özellikle, mannitol kabak, kereviz, havuç, ananas ve deniz yosunları gibi birçok bitkide küçük miktarlarda bulunmaktadır [25],[26]. Mannitol ilk kez 1806'da Proust tarafından bal ödüllü ağaçtan izole edilmiş ve tanımlanmıştır ve adının kaynağı da buradan gelmektedir. Mannitolün içeriği bulunduğu türün kimliğine bağlı olarak değişebilmektedir. Örneğin, fotosentez yoluyla, kahverengi algler gibi deniz yosunları %10-20 arasında mannitol üretebilmektedir. Mannitolün bol miktarda bulunduğu başka bir kaynak ise manna'dan elde edilir; Fraxinus ornus ağacının kabuğu ısıtıldıktan sonra yaklaşık %30-50 mannitol elde edilmiş ve bu yöntem 1920'lere kadar ticari mannitolün hazırlanmasında kullanılmıştır. Ayrıca, bazı durumlarda mannitol içeriği, yüksek bitkilerde oynadığı rolle yakından ilişkilendirilmektedir. Dahası, bakteriler, mayalar, mantarlar, deniz yosunları, likenler ve diğer mikroorganizmalar da mannitol üretebilen organizmalardandır [26].

1.5. KOZMETİK ÜRÜNLERİNDE ESTERLERİN KULLANIMI

Kozmetik ürünlerin formülasyonları oluşturulurken ester seçiminde bazı önemli noktaları göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Bu faktörler, esterin ve nihai ürünün ciltte nasıl bir his bırakabileceğini etkileyebilmektedir. İstenilen uygulamaya bağlı olarak farklı özellikte esterler tercih edilmelidir. Örneğin, hafif, hızlı kuruyan bir uygulama için kısa zincirli veya dallı esterler uygun olabilirken; daha uzun bir alkolle sentezlenmiş bir ester, nemlendirici gibi daha önemli bir ürün için uygun olabilmektedir. Çok ağır yumuşatıcılar ise cildi nemli bırakabilir ancak uygulamada hoş olmayabilir, hafif yumuşatıcılar ise aşırı kuru bir cilt hissine neden olabilmektedir. Bu nedenle, kozmetik ürün formülasyonların da esterlerin özellikleri ve farklı kombinasyonları göz önünde bulundurulmalıdır. Esterlerin ortamın asit veya baz koşullarında mı gerçekleştiğine, esterlerin hidroliz hızına, molekül ağırlıklarına veya molekül yapısına göre formülasyonlara etkileri olmaktadır [6].

Esterlerin asit veya baz özelliği taşıyan ürüne göre kullanımında hidroliz hızı değişmektedir. Hidroliz su ile parçalanmayı ifade etmektedir ve esterlerin alkole ve karboksilik asitlere ayrışmasına yol açmaktadır. Formülasyonu yapılacak ürünün pH değeri önerilen aralığın dışına çıktıkça ester hidrolizi daha hızlı gerçekleşebilmektedir. Özellikle pH değerleri 5'in altına veya 10'un üzerine çıktığında bu durum sorun oluşturmaktadır. Bu durum, kişisel bakım ürünlerinde ester kullanımını sınırlayabilir çünkü birçok uygulama ya çok yüksek ya da düşük bir pH gerektirmektedir. Örneğin, bazı saç işlemleri ve epilasyon ürünleri yüksek bir pH'a sahipken, AHA ürünleri ve kimyasal yüz maskeleri düşük bir pH gerektirmektedir [6].

Hidrolik kararlılıkta ise molekülün elektronik ve stearik özellikleri belirleyici faktör olmaktadır. Elektronik özellik polariteyle ilgilidir ve yüksek bir polarite, ürünü suya daha yatkın ve çözünür hale getirmektedir. Bu da hidrolitik kararlılığının düşük olmasına neden olmaktadır. Esterlerin zincir uzunluğu polariteyi azaltarak daha stabil bir hidrolitik denge sağlarken, hidroksil gibi gruplar ise polariteyi artırmaktadır. Dallanmış esterler ise stearik engel oluşturarak suyu uzaklaştırmaktadır, böylece yapı hidrolik olarak stabil hale gelmektedir. Formülasyonda eğer hidrolitik stabilite önemliyse düşük polariteli veya dallanmış esterler tercih sebebi olmalıdır [6].

Kullanılan esterlerin molekül ağırlığı arttıkça ciltte daha yoğun bir his oluşturmaya beklenmektedir. Moleküler ağırlık arttıkça moleküller arası çekim kuvveti de artacağından moleküllerin oluşmasında daha fazla enerji harcanması gerekir ve ürünün sürülebilirliğini azaltmaktadır. Fakat dallanmış esterlerde bu durum söz konusu olmayabilir. Dallanmış esterlerde moleküller arasındaki etkileşim azalır ve daha hafif bir cilt hissine neden olmaktadır. Örneğin ester oluşumunda çoklu alkollerin kullanılması onları büyük molekül yapar ama ciltte hafif bir his bırakmaktadır [6].

Esterlerde doymamışlık derecesinde cilt üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilmektedir. Doymuş bileşiklerde, her bağ 360° serbest dönüş yapabilir, bu da materyalin son derece esnek olmasına ve enerji açısından en uygun konuma kolayca geçebilmesine izin vermektedir. Ancak çift bağa sahip doymamış bileşiklerde, bu serbest dönüş özelliğine sahip değildir ve molekülü belirli bir konformasyonda sabitlemektedir. Bu durum, onları daha az esnek hale getirir ve daha hafif bir cilt hissine neden olabilmektedir [6].

1.6. LİTERATÜR TARAMASI

Literatürde Mannitol Kaprilat/kaprat sentezi olarak geçen bir ürün bulunmamaktadır. Genellikle kaprilik/kaprik asit ayrı ayrı isimlendirilmiştir. Literatürde yer alan çalışmalar ise daha çok emülgatör olarak petrol sanayinde arıtma alanında kullanılmıştır. Genel olarak mannitol ve mannitol esterlerinin literatürde yer alan etkileri, klinik çalışmaları ve saha araştırmaları aşağıda yer almaktadır.

Mannitolün kapsaisin tabanlı ağrıyı hafifletmedeki etkilerini değerlendirmek için klinik bir çalışma yapılmıştır. Çalışmada belirlenen kişilere üst dudaklarına 10 dakika boyunca kontrol ve mannitol bazlı krem sürülmüştür. Hastalardan iki krem içinde ağrı eşiklerini derecelendirmeleri istenmiştir. Belirlenen süre sonunda ağrı eşiğinin zamanla azaldığını fakat ağrı derecesinin mannitol bazlı kremde daha düşük olduğu görülmüştür [27].

Başka bir çalışmada mannitol ve sorbitol farklı yağ asitleriyle esterleşme sentezleri gerçekleştirilmiştir. Çalışma da sorbitol ve mannitolün stearik, palmitik ve oleik asitle sırasıyla 1-3-6 mol oranında esterleşme reaksiyonlarını incelemek ve yağ benzeri bileşikler elde ederek, bunları diyet yağı ve yağ yerine kullanılabilecek şekilde geliştirmek amaçlanmıştır. Mannitol sentez ürünlerinin çoğunda sert bir ürün elde edilmiş olup sadece oleik asit sentezinde sıvı bir ürün elde edilmiştir. Bütün sentezlerde optimum sıcaklık 190 °C olarak belirlenmiştir [28].

Dört farklı mannitol–yağ asidi esteri, termal enerji depolama uygulamaları için yeni organik faz değişim malzemeleri olarak sentezlenmiştir. Sentezlenen mannitol hekzastearat, mannitol hekzapalmitat, mannitol hekzamidistat ve mannitol hekzalaurat örneklerinin yapısal karakterizasyonu yapılmış ve sonuçlar doğrultusunda sentezlenen organik faz değişim malzemelerinin, güneş enerjisi depolama uygulamaları için umut vadeden katı-sıvı organik faz değişim ürünleri olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [29].

Başka bir araştırma, mannitol dioktanoatın sentezi, saflaştırılması ve yapılandırılmış yenilebilir yağın hazırlanmasında organojel olarak kullanılmasıyla ilgili veriler sunmuştur. Oktanoik asit ile mannitol oranı 3:1 olarak belirlenmiştir ve katalizör olarak Novozyme 435 kullanılmıştır. Daha sonra, karışım su/n-heksan ekstraksiyonu ile fraksiyonlaştırılmış ve saflık %90'a ulaşmıştır. Organojellerin reolojik ölçümleri, 2 hafta sonunda kararlı bir yapı haline geldiğini göstermiştir [30].

Trehaloz ve mannitol esaslı türevlerin çevre dostu bir sentetik üretimi, karakterizasyonu, jel oluşturma yetenekleri ve yüzey aktivitesi karşılaştırılmıştır. Bu çalışmada, bu jelatörler, kozmetik ve gıda endüstrilerinde mumların ve mikrojel partiküllerinin yerine geçmek için potansiyel uygulamaları için incelenmiştir. Trehaloz esaslı türevlerin sentezi, katı Novozyme 435 lipazı, trehaloz, vinil ester ve kurutulmuş asetonan oluşturulmuştur. Mannitol dioktanoat'ın sentezi için katı Novozyme 435 lipazı, D-mannitol, vinil oktanat ve kurutulmuş aseton karışımına elde edilmiştir. Biyobazlı katalizör kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon ürünleri, farklı trehaloz türevleri ve mannitol dioktanoat'ın sentezinde başarıyla sonuçlanmıştır. Her jelatörlerin saflığı, ¹H ve ¹³C NMR ve FT-IR karakterizasyon teknikleriyle doğrulanmıştır. Genel olarak, elde edilen ürünlerin saflıkları gerçekleştirilen tekniklerle belirlenmiş ve çalışmanın amacı başarıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen nihai ürünlerin, mumların ve mikrojel partiküllerinin yerine kullanılmak için kozmetik formülasyonlarda ve gıda endüstrisinde doğrudan uygulama potansiyellerinin yüksek olduğu görülmüştür [31].

Yapılan klinik bir çalışmada, yaşlanan ciltlerin mezoterapi tedavisi, mineral, vitamin, amino asit ve hiyalüronik asit (HA) gibi tükenen bileşenlerin seviyelerinin yenilenmesi için hiyalüronik asit ve 0.9% mannitol (HA+mannitol)'ün etkinliği araştırılmıştır. 34 kadın katılımcıdan 27'sine Alt Grup 1(depot tekniği) yöntemi, 7'sine ise Alt Grup 2 (picotage) yöntemi uygulanmıştır. Alt Grup 1'de, nemlendirme, anizotropi ve cilt pürüzlülüğünde önemli bir iyileşme görülürken, Alt Grup 2'de anlamlı bir iyileşme gözlenmediği görülmüştür. Tedaviden memnuniyet oranı %95'ti ve %85'i tekrar tedavi olmayı ve arkadaşlarına tedaviyi önermeyi tercih ettiği kaydedilmiştir. Sonuç olarak, HA+mannitol, depot tekniği kullanılarak tedavi edildiğinde cildin nemlendirilmesi, anizotropi ve pürüzlülüğü için etkili olduğu klinik çalışmalarda desteklenmiştir [32].

İki farklı oksidatif stres modeli kullanarak mannitolün hiyalüronik asit (HA) bozulmasını azalttığına dair bir çalışma yapılmıştır. İlk olarak, hidroksil radikalleri oluşturan ksantin + ksantin oksidazın eklenmesiyle oluşturulan bir oksidatif stres tarafından bir hidraluronan çözeltisi ve aynı HA içeren mannitolün PBS tamponunda çözeltisi bir oksidatif strese maruz bırakılmıştır. Farklı enzim konsantrasyonlarıyla birlikte HA özellikleri oda sıcaklığında 24 saat temas sonrasında incelenmiştir. Çözeltinin viskozite azalmaları reometri (viskoz ve elastik modül) ile değerlendirilmiştir ve HA molekül ağırlığı stearik dışlama kromatografisi ile belirlenmiştir. Reolojik davranış, hidrojen peroksit eklenmesiyle uygulanan başka bir oksidatif stres modeline maruz kalan aynı HA

2. MATERYAL VE METOT

2.1. HAMMADDELER VE KULLANILAN CİHAZLAR

Esterleşme reaksiyonlarında kullanılan hammaddelerden Mannitol, Shandong Tianli Pharmaceutical Co. Ltd. firmasından ve Kaprilik/kaprik asit Musim Mas firmasından tedarik edilmiştir. Kullanılan Fosforik asit, Tetra n-Bütil Titanat (TNBT), Monobütil Tin Oksit (MBTO), Metan Sülfonik Asit (MSA) ve p-Toluen Sülfonik Asit (PTSA) ise Ataman Kimya'dan temin edilmiştir.

Esterleşme reaksiyonları sonrası oluşan ürünlerin analizleri için kullanılan cihazlar;

Viskozite: Biolab Viscol-10A cihazı,

FTIR spektrumları: PerkinElmer Spectrum Two 4000-400 cm^{-1} ATR cihazı kullanılmıştır.

Gaz kromatografisi /FID Dedektör: Agilent 8889 GC sistem GC/MSD cihazı kullanılmıştır. FID'de gerçekleşen mono-, di-, tri- içerik analizinde Agilent marka CP-88 Sil kolonu kullanılmıştır.

Gaz kromatografisi /MS Dedektör: Agilent 5977B GC sistem GC/MSD cihazı kullanılmıştır. MS'de gerçekleşen mono-, di-, tri- içerik analizinde Quadrex marka CW-30W-3.0F Carbowax kolonu kullanılmıştır.

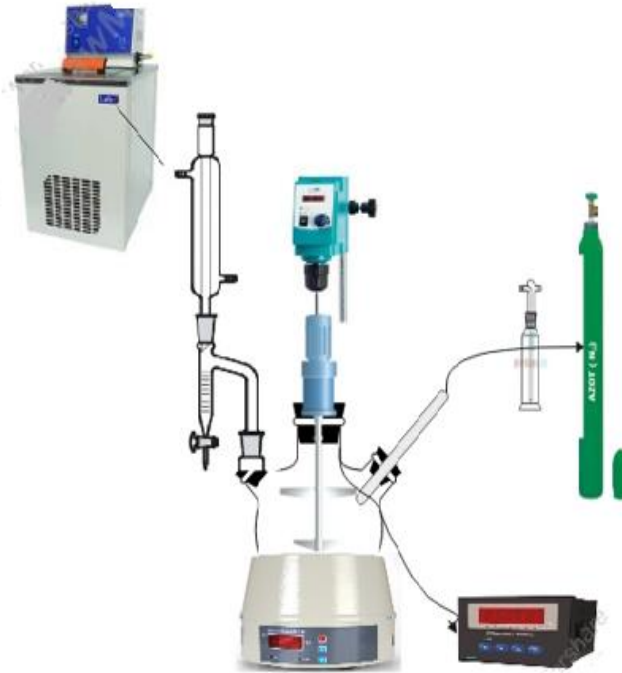
Gardner: Lovibond Gardner

2.2. REAKSİYON SENTEZİNİN KURULUMU

Mannitol Kaprilat/kaprat ester sentezinin kurulumunda üç farklı katalizör çeşidi kullanılmış ve optimum sıcaklık 180 °C'de, farklı mol oranlarında sentezler gerçekleştirilmiştir. Sentezlerde kullanılan katalizörler, miktarları ve diğer deney parametreleri Çizelge 2.1.'de, esterleşme reaksiyonunun şematik gösterimi ise Şekil 2.1.'de verilmiştir. Reaksiyon takibi sentez sırasında alınan numunelerin belirli periyotlarda asit numarasına bakılarak sağlanmıştır. İstenilen asit numarası değer aralıklarına gelindiğinde reaksiyon vakuma alınarak sentezler sonlandırılmıştır.

Çizelge 2.1. Mannitol Kaprilat/kaprat esterlerinin reaksiyon koşulları.

REAKSİYON KOŞULLARI	
HAMMADDELER	Mannitol
	Kaprilik/Kaprik Asit
KATALİZÖR	Fosforik Asit
	Metan Sülfonik Asit (MSA)
	p-Toluen Sülfonik Asit (PTSA)
KATALİZÖR MİKTARI	%0,05 w/wt
REAKSİYON SICAKLIĞI	180 °C
MOL ORANLARI	1:2 (Mannitol/Kaprilik Kaprik Asit)
	1:3 (Mannitol/Kaprilik Kaprik Asit)

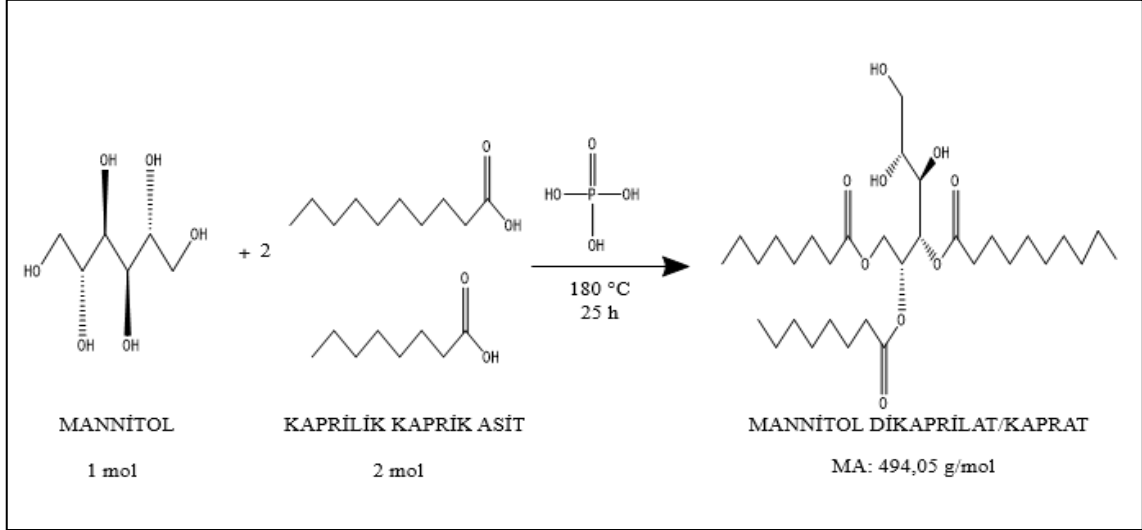


Şekil 2.1. Esterleşme reaksiyonlarının deney düzeneği.

2.3. ESTERLERİN SENTEZİ VE UYGULANAN TESTLER

2.3.1. Mannitol Dikaprilat/Kaprat Esterlerinin Sentezleri

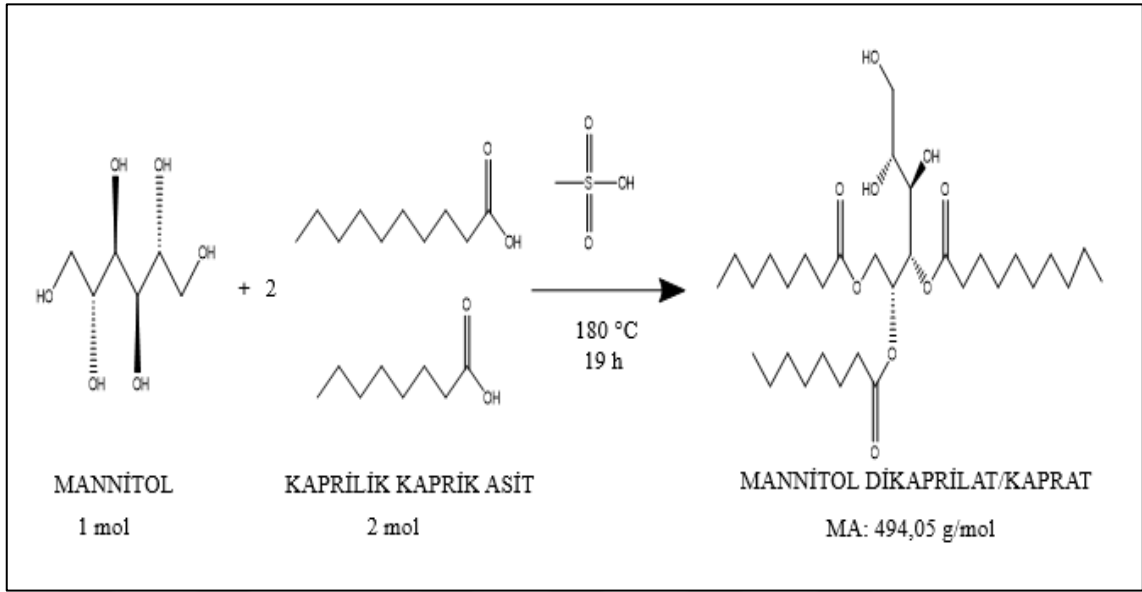
2.3.1.1. Fosforik Asit Katalizörü ile Sentezlenen Mannitol Dikaprilat/Kaprat Sentezi



Şekil 2.2. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/Kaprat esteri reaksiyon mekanizması

182 g (1 mol) mannitol, 316 g (2 mol) kaprılık kaprik asit ve 0,25 g (%0,05 w/w_t) fosforik asit, dört boyunlu bir cam balona tartılarak eklenmiştir. Cam balon ısıtıcıya yerleştirdi. Karıştırıcı, termostat çubuğu ve azot çubuğu cam balonun ilgili bölmelerine yerleştirildi. Daha sonra dean stark aparatı da yerleştirilerek çözücü ilave edildi. Dean starka geri soğutucu aparatı da takılarak reaksiyon başlatıldı. Geri soğutucunun soğutma işlemi chiller cihazıyla yapıldı. Sıcaklık 180 °C'ye ayarlandı. Sıcaklık 170 °C'ye geldiğinde mannitol erimeye başladı. Reaksiyon başladıktan 1 saat sonra ortamdan su çıkışı gözlemlendi ve çözücü ile reflux sağlandı. 2 saatin sonunda belirli aralıklarla reaksiyondan numune alınarak asit numarası bakıldı ve sonuçlar kaydedildi. Reaksiyon sırasında alınan numunelerinde miktarı kaydedilerek verim hesabı için alınan ürün miktarına ilave edildi. Reaksiyonun 25. Saatinde alınan numune de asit numarası 7,1 olduğu hesaplandıktan sonra ortama verilen azot gazı kesilerek, reaksiyon vakuma alındı. 1 saat kadar vakum ortamında çözücü ortamdan uzaklaştırıldı ve reaksiyon soğutmaya alındı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün miktarı 428,8 g olarak tartıldı. Daha sonra elde edilen ester yapısını ve analizleri yapılarak sonuçlar bölümünde verilmiştir.

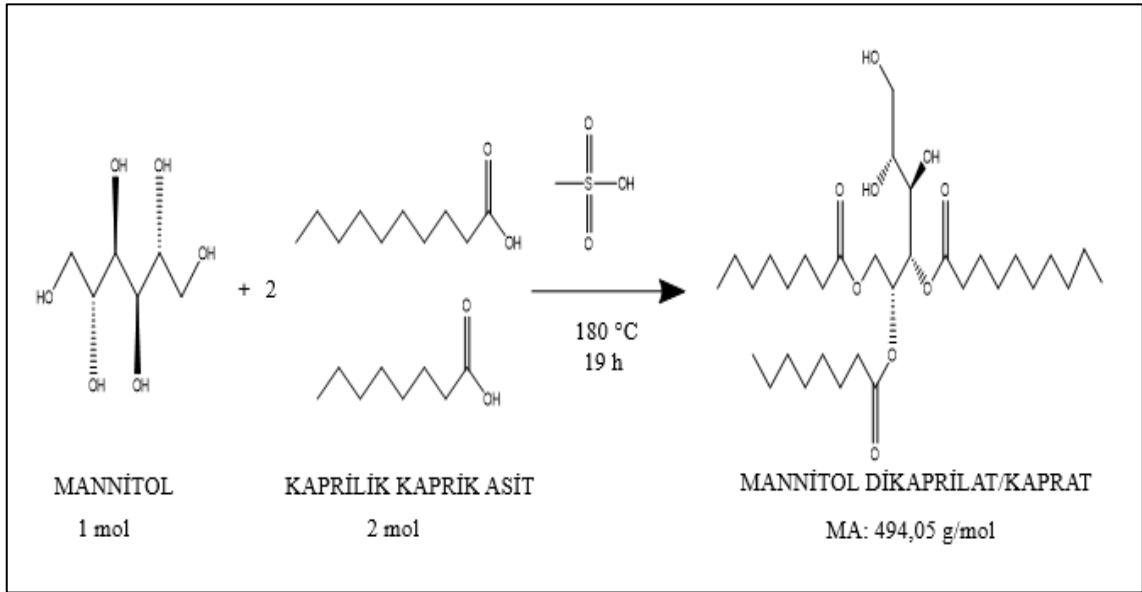
2.3.1.2. PTSA Katalizörü ile Sentezlenen Mannitol Dikaprilat/Kaprat Sentezi



Şekil 2.3. P-Toluen sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/Kaprat ester reaksiyon mekanizması

182 g (1 mol) mannitol, 316 g (2 mol) kaprilik kaprik asit ve 0,25 g (%0,05 w/w_t) p-toluen sülfonik asit, dört boyunlu bir cam balona tartılarak eklenmiştir. Cam balon ısıtıcıya yerleştirdi. Karıştırıcı, termostat çubuğu ve azot çubuğu cam balonun ilgili bölmelerine yerleştirildi. Daha sonra dean stark aparatı da yerleştirilerek çözücü ilave edildi. Dean starka geri soğutucu aparatı da takılarak reaksiyon başlatıldı. Geri soğutucunun soğutma işlemi chiller cihazıyla yapıldı. Sıcaklık 180 °C'ye ayarlandı. Reaksiyon başladıktan sonra belirli aralıklarla reaksiyondan numune alınarak asit numarası bakıldı ve sonuçlar kaydedildi. Reaksiyon sırasında alınan numunelerinde miktarı kaydedilerek verim hesabı için alınan ürün miktarına ilave edildi. Reaksiyonun 13. Saatinde alınan numune de asit numarası 5,4 olduğu hesaplandıktan sonra ortama verilen azot gazı kesilerek, reaksiyon vakuma alındı. 1 saat kadar vakum ortamında çözücü ortamdan uzaklaştırıldı ve reaksiyon soğutmaya alındı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün miktarı 408,36 g olarak tartıldı. Daha sonra elde edilen ester yapısı tayini ve analizleri yapılarak sonuçlar bölümünde verilmiştir.

2.3.1.3. MSA Katalizörü ile Sentezlenen Mannitol Dikaprilat/Kaprat Sentezi

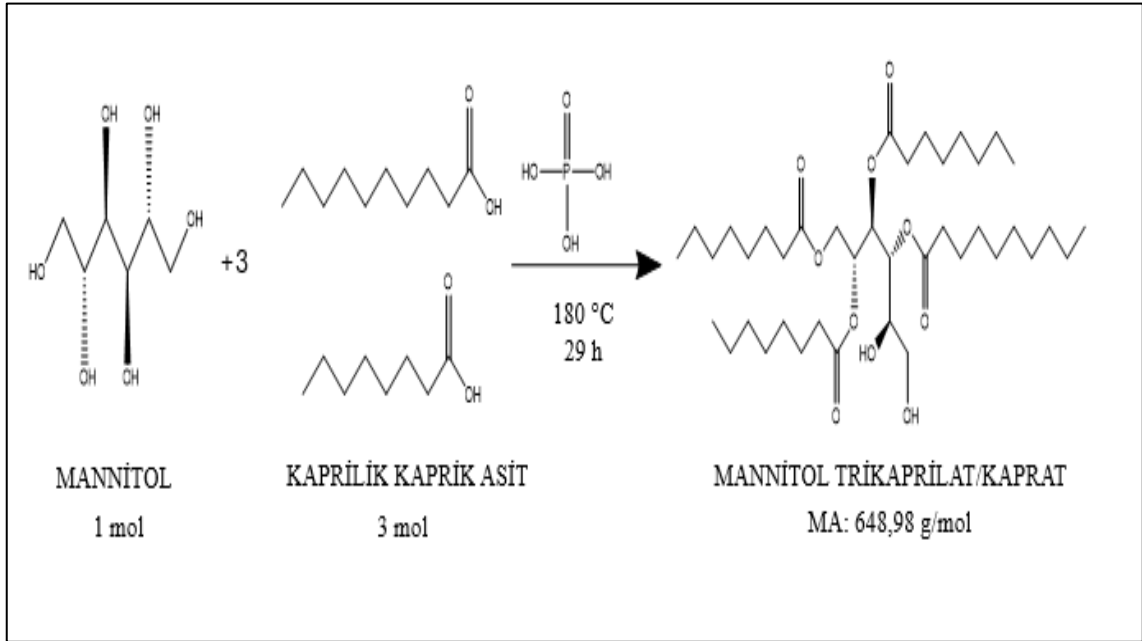


Şekil 2.4. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/Kaprat ester reaksiyon mekanizması

182 g (1 mol) mannitol, 316 g (2 mol) kaprılık kaprik asit ve 0,25 g (%0,05 w/w_t) metansülfonik asit, dört boyunlu bir cam balona tartılarak eklenmiştir. Cam balon ısıtıcıya yerleştirdi. Karıştırıcı, termostat çubuğu ve azot çubuğu cam balonun ilgili bölmelerine yerleştirildi. Daha sonra dean stark aparatı da yerleştirilerek çözücü ilave edildi. Dean starka geri soğutucu aparatı da takılarak reaksiyon başlatıldı. Geri soğutucunun soğutma işlemi chiller cihazıyla yapıldı. Sıcaklık 180 °C'ye ayarlandı. Reaksiyon başladıktan sonra belirli aralıklarla reaksiyondan numune alınarak asit numarası bakıldı ve sonuçlar kaydedildi. Reaksiyon sırasında alınan numunelerinde miktarı kaydedilerek verim hesabı için alınan ürün miktarına ilave edildi. Reaksiyonun 19. Saatinde alınan numune de asit numarası 6,3 olduğu hesaplandıktan sonra ortama verilen azot gazı kesilerek, reaksiyon vakuma alındı. 1 saat kadar vakum ortamında çözücü ortamdan uzaklaştırıldı ve reaksiyon soğutmaya alındı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün miktarı 418,32 g olarak tartıldı. Daha sonra elde edilen ester yapısı tayini ve analizleri yapılarak sonuçlar bölümünde verilmiştir.

2.3.2. Mannitol Trikaprilat/Kaprat Esterlerinin Sentezleri

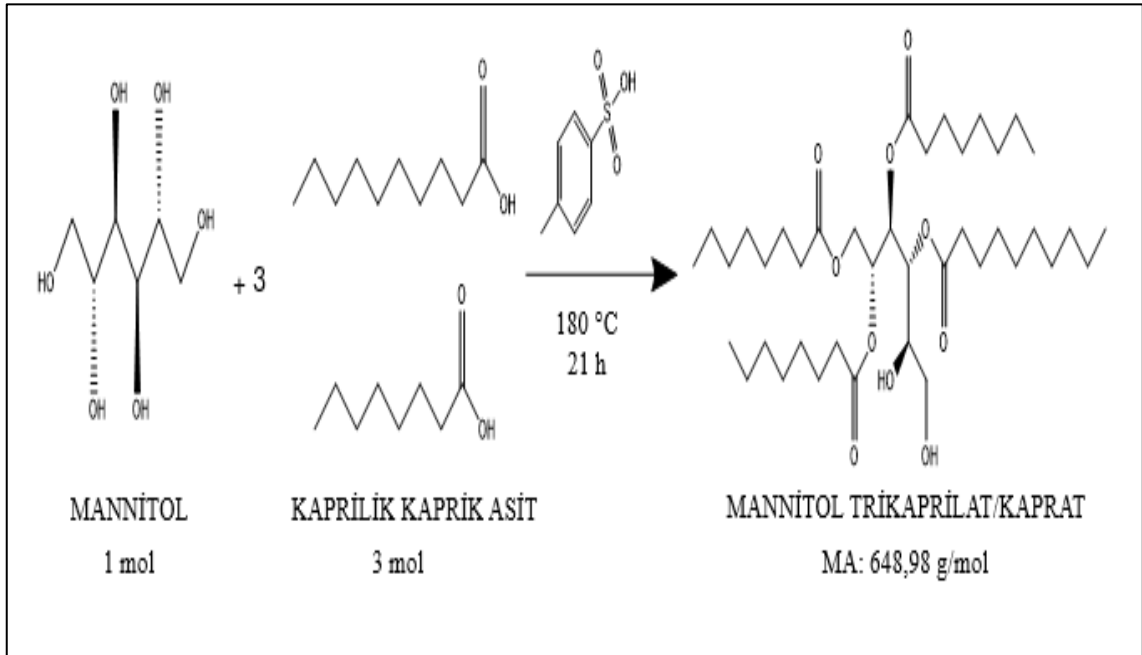
2.3.2.1. Fosforik Asit Katalizörü ile Sentezlenen Mannitol Trikaprilat/Kaprat Sentezi



Şekil 2.5. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/Kaprat ester reaksiyon mekanizması

182 g (1 mol) mannitol, 474 g (3 mol) kaprılık kaprik asit ve 0,33 g (%0,05 w/w_t) fosforik asit, dört boyunlu bir cam balona tartılarak eklenmiştir. Cam balon ısıtıcıya yerleştirdi. Karıştırıcı, termostat çubuğu ve azot çubuğu cam balonun ilgili bölmelerine yerleştirildi. Daha sonra dean stark aparatı da yerleştirilerek çözücü ilave edildi. Dean starka geri soğutucu aparatı da takılarak reaksiyon başlatıldı. Geri soğutucunun soğutma işlemi chiller cihazıyla yapıldı. Sıcaklık 180 °C'ye ayarlandı. Sıcaklık 180 °C'ye ayarlandı. Reaksiyon başladıktan sonra belirli aralıklarla reaksiyondan numune alınarak asit numarası bakıldı ve sonuçlar kaydedildi. Reaksiyon sırasında alınan numunelerinde miktarı kaydedilerek verim hesabı için alınan ürün miktarına ilave edildi. Reaksiyonun 29. Saatinde alınan numune de asit numarası 7,5 olduğu hesaplandıktan sonra ortama verilen azot gazı kesilerek, reaksiyon vakuma alındı. 1 saat kadar vakum ortamında çözücü ortamdan uzaklaştırıldı ve reaksiyon soğutmaya alındı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün miktarı 537,92 g olarak tartıldı. Daha sonra elde edilen ester yapısal tayini ve analizleri yapılarak sonuçlar bölümünde verilmiştir.

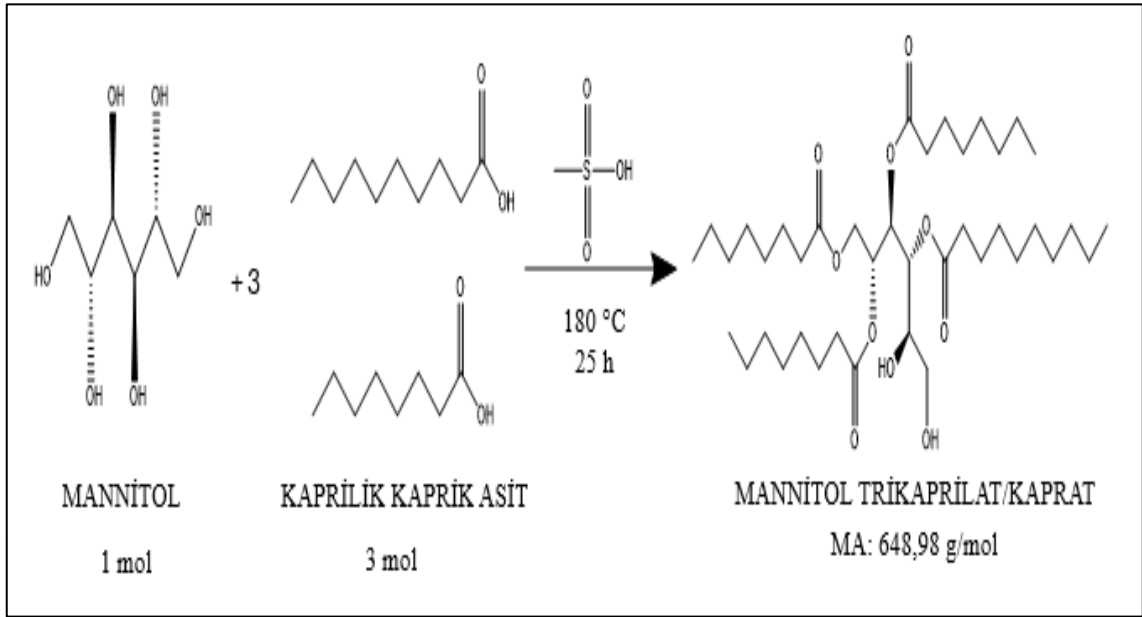
2.3.2.2. PTSA Katalizörü ile Sentezlenen Mannitol Trikaprilat/Kaprat Sentezi



Şekil 2.6. P-Toluen sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/Kaprat esteri reaksiyon mekanizması

182 g (1 mol) mannitol, 474 g (3 mol) kaprılık kaprik asit ve 0,33 g (%0,05 w/w_t) p-toluen sülfonik asit, dört boyunlu bir cam balona tartılarak eklenmiştir. Cam balon ısıtıcıya yerleştirdi. Karıştırıcı, termostat çubuğu ve azot çubuğu cam balonun ilgili bölmelerine yerleştirildi. Daha sonra dean stark aparatı da yerleştirilerek çözücü ilave edildi. Dean starka geri soğutucu aparatı da takılarak reaksiyon başlatıldı. Geri soğutucunun soğutma işlemi chiller cihazıyla yapıldı. Sıcaklık 180 °C'ye ayarlandı. Sıcaklık 180 °C'ye ayarlandı. Reaksiyon başladıktan sonra belirli aralıklarla reaksiyondan numune alınarak asit numarası bakıldı ve sonuçlar kaydedildi. Reaksiyon sırasında alınan numunelerinde miktarı kaydedilerek verim hesabı için alınan ürün miktarına ilave edildi. Reaksiyonun 21. Saatinde alınan numune de asit numarası 5,7 olduğu hesaplandıktan sonra ortama verilen azot gazı kesilerek, reaksiyon vakuma alındı. 1 saat kadar vakum ortamında çözücü ortamdan uzaklaştırıldı ve reaksiyon soğutmaya alındı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün miktarı 511,68 g olarak tartıldı. Daha sonra elde edilen esterin yapısal tayini ve analizleri yapılarak sonuçlar bölümünde verilmiştir.

2.3.2.3. MSA Katalizörü ile Sentezlenen Mannitol Trikaprilat/Kaprat Sentezi



Şekil 2.7. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/Kaprat ester reaksiyon mekanizması.

182 g (1 mol) mannitol, 474 g (3 mol) kaprılık kaprik asit ve 0,33 g (%0,05 w/w_t) metansülfonik asit, dört boyunlu bir cam balona tartılarak eklenmiştir. Cam balon ısıtıcıya yerleştirdi. Karıştırıcı, termostat çubuğu ve azot çubuğu cam balonun ilgili bölmelerine yerleştirildi. Daha sonra dean stark aparatı da yerleştirilerek çözücü ilave edildi. Dean starka geri soğutucu aparatı da takılarak reaksiyon başlatıldı. Geri soğutucunun soğutma işlemi chiller cihazıyla yapıldı. Sıcaklık 180 °C'ye ayarlandı. Sıcaklık 180 °C'ye ayarlandı. Reaksiyon başladıktan sonra belirli aralıklarla reaksiyondan numune alınarak asit numarası bakıldı ve sonuçlar kaydedildi. Reaksiyon sırasında alınan numunelerinde miktarı kaydedilerek verim hesabı için alınan ürün miktarına ilave edildi. Reaksiyonun 25. Saatinde alınan numune de asit numarası 6,2 olduğu hesaplandıktan sonra ortama verilen azot gazı kesilerek, reaksiyon vakuma alındı. 1 saat kadar vakum ortamında çözücü ortamdan uzaklaştırıldı ve reaksiyon soğutmaya alındı. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün miktarı 524,8 g olarak tartıldı. Daha sonra elde edilen esterin yapısal tayini ve analizleri yapılarak sonuçlar bölümünde verilmiştir.

2.4. SENTEZLENEN ÜRÜNLERE UYGULANAN TESTLER

2.4.1. Asit Numarası

Asit değeri, bir kimyasal maddenin içinde bulunan karboksilik asit gruplarının miktarını ölçen bir değerdir. Bir gram kimyasal maddeyi nötralize etmek için gereken potasyum hidroksit (KOH) miktarı miligram cinsinden ifade edilmektedir. Bu özellik özellikle yağ asidi gibi asidik bileşenler içeren maddelerin analizinde önemlidir [34]. Asit numarası, ürün stabilitesini doğrudan etkilemektedir. Yüksek asit numaralarında, fazla hidroksil grupları zamanla diğer reaktantlarla tepkimeye girerek bozunma meydana getirebilmektedir.

Sentezlenen üründen yaklaşık 10 g numune tartımı yapıldıktan sonra bir miktar organik bir asit çözeltisi numunenin üzerine ilave edilip, 3 damla fenolftalein indikatörü damlatılmakta ve renk değişimi olana kadar 0,5 N KOH ile titre edilmektedir. Titrasyonda harcanan KOH sarfiyatı kaydedilerek aşağıdaki Eşitlik 2.1.'de verilen denkleme göre asit numarası hesaplanmaktadır.

$$A. N. = \frac{V(ml) \times MA \left(\frac{g}{mol} \right) \times 0,5}{m(g)} \quad (2.1)$$

A.N.: Asit Numarası

V(ml): Numunenin titrasyonunda harcanan 0,5 N KOH çözeltisi

MA: Titrasyonda kullanılan KOH molekül ağırlığı

m: Alınan numune miktarı

Sentezlenen esterlerin son ürün asit numaralarının hesaplama verileri Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Sentezlenen esterlerin asit numarası hesaplama verileri ve sonuçları.

MOL ORANLARI	KATALİZÖR	ALINAN NUMUNE MİKTARI (g)	SARF MİKTARI (ml)	ASİT NUMARASI (mgKOH/g)
1:2	FOSFORİK A.	10,05	2,55	7,1
	PTSA	10,13	1,95	5,4
	MSA	10,35	2,32	6,3
1:3	FOSFORİK A.	10,2	2,75	7,5
	PTSA	10,8	2,2	5,7
	MSA	10,09	2,04	6,2

2.4.2. Sabunlaşma Sayısı

Esterlerde sabunlaşma sayısı, bir ester molekülünde kaç tane ester bağının bulunduğunu belirlemektedir. Sabunlaşma, kısaca bir ester molekülünün hidrolizi süreci olarak tanımlanmaktadır. Bu süreçte, ester bağları su ve bir baz (genellikle bir alkali) ile reaksiyona girerek karboksilik asit tuzu (sabun) ve alkole dönüşmektedir. Bir ester molekülünde kaç tane ester bağının bulunduğu, bu hidroliz sürecinin kaç kez gerçekleşebileceğini belirlemektedir.

Esterlerin sabunlaşma sayılarının belirlenmesi için sentezlenen nihai üründen hassas terazide cam erlene 2 g numune tartılır. Tartılan numunenin üzerine 25 ml potasyum hidroksit (KOH) ilave edilir ve kaynama taşı konularak geri soğutucu altında 200 °C’de 3 saat süren bir reaksiyon başlatılmaktadır. Aynı şekilde başka bir cam erlene 25 ml KOH ilave edilip kaynama taşı konularak geri soğutucu altında yaklaşık 200 °C ‘de 3 saat süren bir reaksiyon başlatılmaktadır (Kör numune). Süre sonunda her iki numuneye 25 ml izopropil alkol ilave edilerek yarım saat soğumaya bırakılmaktadır. Numuneler soğuduktan sonra üzerine 3 damla fenolftalein damlatılır ve oluşan mor renk kaybolana kadar 0,5 N hidroklorik asit (HCl) ile titre edilmektedir. Kör numune için harcanan HCl sarfiyatı (V_2), sentezlenen ürün için harcanan HCl sarfiyatı (V_1) üzerinden Eşitlik 2.2.’de göre işlemler yapılarak sabunlaşma sayısı hesaplanmaktadır.

$$S. S. = \frac{(V_2 - V_1) \times MA \times N}{m(g)} \quad (2.2.)$$

S.S.: Sabunlaşma Sayısı

V_2 : Kör numune için titrasyonda harcanan HCl miktarı (ml)

V_1 : Numunenin titrasyonunda harcanan HCl miktarı (ml)

MA: Titrasyonda kullanılan KOH molekül ağırlığı (56,11 g/mol)

m: Alınan numune miktarı (g)

N: HCl çözeltisinin normalite değeri (0,5 mol/ml)

Sentezlenen esterlerin son ürün sabunlaşma sayıları hesaplama verileri Çizelge 2.3.’de verilmiştir.

Çizelge 2.3. Sentezlenen esterlerin sabunlaşma sayıları hesaplama verileri ve sonuçları.

Mol Oranları	KATALİZÖR	ALINAN MİKTAR (g)	HARCANAN HCl ml-V ₁)	KÖR ÇÖZELTİ (ml-V ₂)	SABUNLAŞMA SAYISI (mgKOH/g)
1:2	FOSFORİK A.	2,1032	2,76	23,16	272,01
	MSA	2,0701	2,61	22,56	270,37
	PTSA	2,0261	2,67	22,56	275,13
1:3	FOSFORİK A.	2,0671	1,47	23,16	294,39
	MSA	2,0548	1,74	23,16	292,45
	PTSA	2,1235	0,81	23,31	297,26

2.4.3. Viskozite ve Viskozite İndeksi Testleri

Esterlerde viskozite, bir sıvının iç sürtünme direncini ve akışkanlık derecesini belirtmektedir. Yüksek viskoziteli bir sıvı, daha fazla iç sürtünme direncine sahip olup daha yavaş akış göstermektedir. Diğer yandan, düşük viskoziteli bir sıvı daha az sürtünme direncine sahip olup daha hızlı akmaktadır. Viskozite indeksi, bir yağın sıcaklık değişimine bağlı olarak viskozitesinin değişkenliğini belirten bir ölçüdür. Düşük viskozite indeksine sahip bir yağ, sıcaklık arttığında viskozitesinde daha fazla düşüş yaşar, bu da yüksek sıcaklıklarda koruma sağlamada zayıflık gösterebilmektedir. Yüksek viskozite indeksine sahip bir yağ ise sıcaklık değişimine karşı daha stabil ve genellikle daha geniş bir sıcaklık aralığında etkili olmaktadır. Bu nedenle, yüksek bir viskozite indeksi, yağın çeşitli sıcaklık koşullarında daha dengeli bir performans göstereceğini belirtirken, düşük bir viskozite indeksi, yağın sıcaklık değişimine daha duyarlı olduğunu göstermektedir. Çalışma da esterlerin 40 °C ve 100 °C viskozite değerlerine otomatik viskozite ölçüm cihazıyla (Şekil 2.8.) yapılmıştır. Elde edilen esterlerin 40 °C ve 100 °C viskozite değerlerine göre viskozite indeksi belirlenmiştir.



Şekil 2.8. Viskozite cihazı.

2.4.4. Hidrofil-Lipofil Dengesi (HLB)

HLB (Hidrofil-Lipofil Dengesi) değeri, bir yüzey aktif madde molekülünün hidrofilik ve lipofilik bileşenlerinin dengesini ifade etmektedir. Hidrofilik kısmın (su seven) ve lipofilik kısmın (yağ seven) boyutu ve gücü arasındaki dengeyi göstermektedir. Belirli bir yüzey aktif maddenin suda veya yağda çözünme derecesini belirlemek için kullanılmaktadır. HLB ölçeği 0 ile 20 arasında değer alır. Değerlerin 3,5 ile 6,0 arasında olması durumunda, yüzey aktif maddeler genellikle su içeren yağ emülsiyonlarında daha uygun olabilmektedir. HLB değeri 8 ile 18 arasında olan yüzey aktif maddeler ise genellikle yağ içeren su emülsiyonlarında en yaygın olarak kullanılmaktadır [35]. Düşük HLB sayıları, daha iyi yağ (polar olmayan) çözünürlüğünü gösterirken, yüksek HLB sayıları ise daha iyi su (polar) çözünürlüğünü ifade etmektedir. Çizelge 2.4.'de HLB değer aralıklarına göre formülasyonlarda uygulama alanlarına yer verilmiştir.

Çizelge 2.4. HLB sayısına göre ürünlerin uygulama alanları.

HLB SAYISI	UYGULAMALAR
0-3	Stabilizatör
4-6	Yağ içinde su oluşturan emülgatörler
7-15	Islatma Ajanı
8-18	Su içinde yağ oluşturma emülgatörü
10-15	Deterjanlar
10-18	Çözündürücüler

HLB değerleri aşağıda yer alan eşitlik 2.3.'deki formülasyonla hesaplanmaktadır.

$$HLB = 20 \left[1 - \left(\frac{S.S.}{A.N.} \right) \right] \quad (2.3.)$$

S.S.: Esterin sabunlaşma sayısı (mgKOH/g)

A.N.: Yağ asidinin asit sayısı (Kaprilik/kaprik Asit:384,38 mgKOH/g)

Sentezlenen esterlerin son ürün HLB değerleri hesaplama verileri Çizelge 2.5.'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Sentezlenen esterlerin HLB değeri hesaplama verileri ve sonuçları.

Mol Oranı	KATALİZÖR	SABUNLAŞMA SAYISI (mgKOH/g)	YAĞ ASİDİ ASİT NUMARASI (mgKOH/g)	HLB DEĞERİ
1:2	FOSFORİK A.	272,01	384,38	5,85
	MSA	270,37	384,38	5,93
	PTSA	275,13	384,38	5,68
1:3	FOSFORİK A.	294,39	384,38	4,68
	MSA	292,45	384,38	4,78
	PTSA	297,26	384,38	4,53

2.4.5. Renk (Gardner)

Gardner renk ölçümü, bir maddenin veya sıvının renk özelliklerini değerlendirmek için kullanılan bir yöntemdir. Özellikle sıvı ürünlerin renk kalitesini kontrol etmek amacıyla endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılmaktadır.



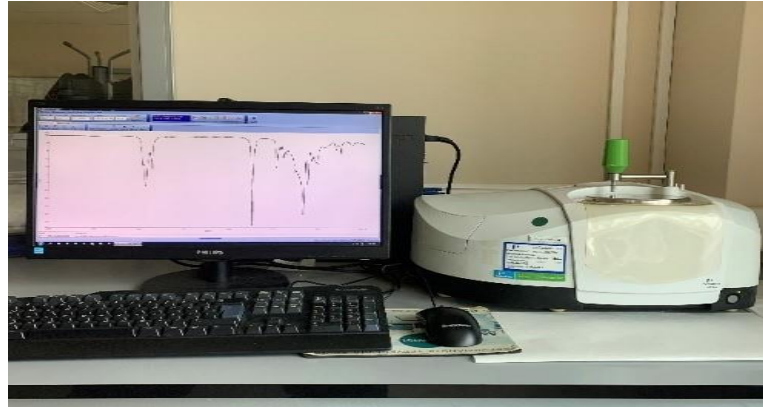
Şekil 2.9. Gardner renk ölçüm cihazı.

Bu çalışmadaki ester sentez ürünleri Lovibond Gardner cihazıyla ölçülmüştür (Şekil 2.9.). Esterlerin renk kalitesini ölçmek için kullanılan bir ölçü birimi olan genellikle 1 ila 18 arasında değişen Gardner Renk Parametresi, bir örneğin renk yoğunluğunu ve berraklığını değerlendirmek için kullanılmaktadır. Düşük sayılar daha açık, daha temiz ve daha berrak renkleri temsil ederken, yüksek sayılar daha koyu, daha kirli ve daha bulanık renkleri ifade etmektedir.

2.4.6. FTIR

FTIR (Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi) karakterizasyonu, esterleşme reaksiyonundan önce ve sonra meydana gelen fonksiyonel gruplardaki değişiklikleri belirlemek için kullanılmaktadır. Bu değişiklikler, belirli dalga sayılarında kayma veya yeni emilim piklerinin ortaya çıkmasıyla gözlemlenebilmektedir [37].

Esterlerin FTIR spektrumundaki karakteristik pikler, özellikle C=O ester grubu ve C-O ester grubu gibi bantlar, bileşiğin varlığını ve kimliğini tespit etmeye yardımcı olmaktadır. Bu pikler, örneklerin doğruluğunu ve saflığını değerlendirmek için önemlidir. Ayrıca, esterlerin FTIR spektrumundaki pikler, kimyasal reaksiyonların izlenmesini sağlamaktadır.



Şekil 2.10. FTIR cihazı.

Gerçekleştirilen reaksiyonlar sırasında meydana gelen değişiklikler, FTIR spektrumunda yeni piklerin ortaya çıkmasına veya mevcut piklerin kaybolmasına neden olmaktadır. Bu değişiklikler, reaksiyonun ilerleyişini izlemek ve ürünlerin tanımlanmasına yardımcı olmak için kullanılmaktadır. Bu çalışmadaki ester sentez ürünleri Perkin Elmer Spektrum Two cihazıyla ölçülmüştür (Şekil 2.10.).

2.4.7. GC Analizleri

Gaz kromatografisi (GC), bilimsel araştırmalarda, kimya uygulamalarında, petrol teknolojisinde, çevre kirliliği kontrolünde ve modern biyoloji ile tıpta yaygın olarak kullanılan etkili bir fiziksel ayırma yöntemidir. GC'nin ana görevi, sisteme karışım olarak tanıtılan çeşitli kimyasal bileşikleri ayırmak ve bu bileşiklerin göreceli oranlarını nicel olarak belirlemektir. GC, bileşenlerin heterojen bir faz sisteminde ayrıldığı dinamik bir ayırma yöntemidir. Bu özellikleri sayesinde, GC, analitik kimyada hem nitel hem de nicel analizler için kritik bir araç olarak kabul edilmektedir [38].

2.4.7.1. GC/FID Analizi

Alev iyonizasyon dedektörü (FID), gaz kromatografisinde en yaygın kullanılan dedektörlerden biridir. Hava, su, karbondioksit, amonyak, hidrojen sülfür, kükürt dioksit ve çoğu GC taşıyıcı gazına duyarsızdır; ancak karbon ve hidrojen içeren bileşiklere karşı yüksek hassasiyet göstermektedir. GC kolonu çıkışında bulunan organik maddelerin buharları, hidrojen/hava alevinde yanarken katyonlar ve elektronlar üretmektedir. Oluşan iyonlar, bir toplama elektrodu ile toplanarak küçük bir elektrik akımı oluşturur. Alevin elektriksel iletkenliği, organik buharların varlığına karşı oldukça hassastır ve FID, kapiler GC kolonundan çıkan her bileşenin yaklaşık 20 pikogramına tepki verebilir. Bu özellikler, FID'nin organik bileşiklerin analizi için güçlü ve güvenilir bir dedektör olmasını sağlamaktadır [38]. Mannitol, doğada yaygın olarak bulunan bir şeker alkolüdür ve FID dedektörleri, belirleme için uygun olan geniş bir lineer aralığına ve yüksek duyarlılığa sahiptir [39].

2.4.7.2. GC/MS Analizi

Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC/MS), karmaşık karışımlarda bulunan organik molekülleri tespit etmek ve tanımlamak için gaz kromatografisinin ayırma yetenekleri ile kütle spektrometresinin tespit işlevini birleştiren bir tekniktir. [40] Kütle spektrometrisi (MS), bileşiklerin tanımlanması ve/veya miktarının belirlenmesi için moleküler kütleyi ve moleküler yapıyı açıklamaktadır. GC-MS, organik bileşiklerin saflığını ve stabilitesini niteliksel ve niceliksel olarak belirlemek ve bir karışımdaki bileşenleri tanımlamak için sıklıkla kullanılır.



Şekil 2.11. GC/FID-MSD cihazı.

Mannitol esterlerinin GC-MS spektrumlarının analizi, bu bileşiklerin kimyasal özelliklerini, sentezlerini doğrulamayı, farmasötik, gıda ve kozmetik ürünlerdeki kullanımını takip etmeyi ve biyolojik sistemlerdeki rollerini anlamayı sağlamak için son derece önemlidir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

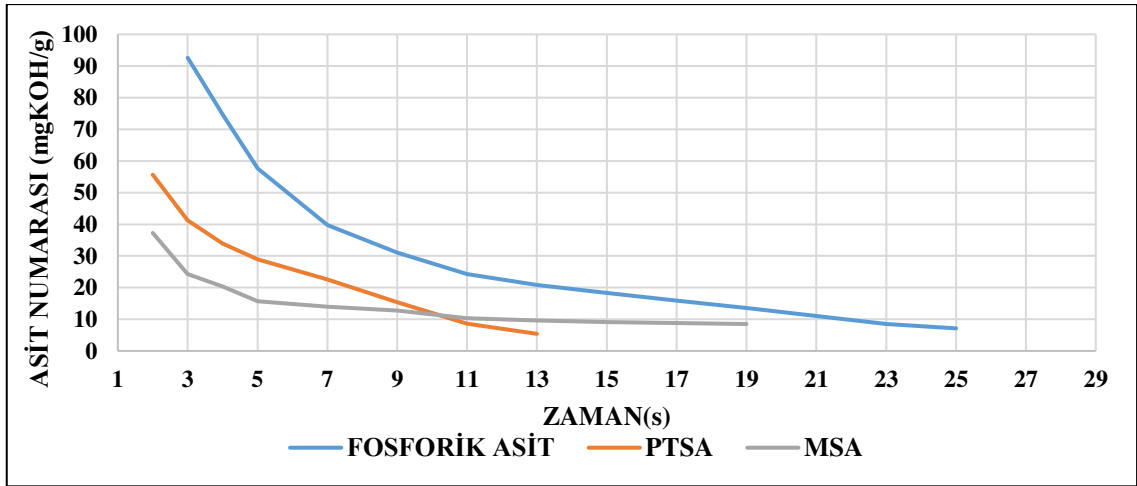
Mannitol ve kaprilik/kaprik asitin farklı mol oranlarında ve farklı katalizör ile sentezleri yapılmıştır. Optimum sıcaklık olarak 180 °C’ de çalışılmış ve reaksiyonlar azot altında gerçekleştirilmiştir.

3.1. ASİT NUMARALARI SONUÇLARI

Reaksiyon asit numaraları için belirli aralıklarla numune alınarak Çizelge 2.2.’de yer alan bilgilerle ve Eşitlik 2.1.’de formülasyonu kullanılarak asit numarası hesaplaması yapılmıştır. Mannitol Kaprilat/kaprat sentezlerinde asit numarası değerleri max. 8 olarak belirlenmiştir. Reaksiyonlar bu değerinin altına düştüğünde vakum işlemine geçilerek nihai ürünler elde edilmiştir.

3.1.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat Esterlerinin Asit Numarası Sonuçları

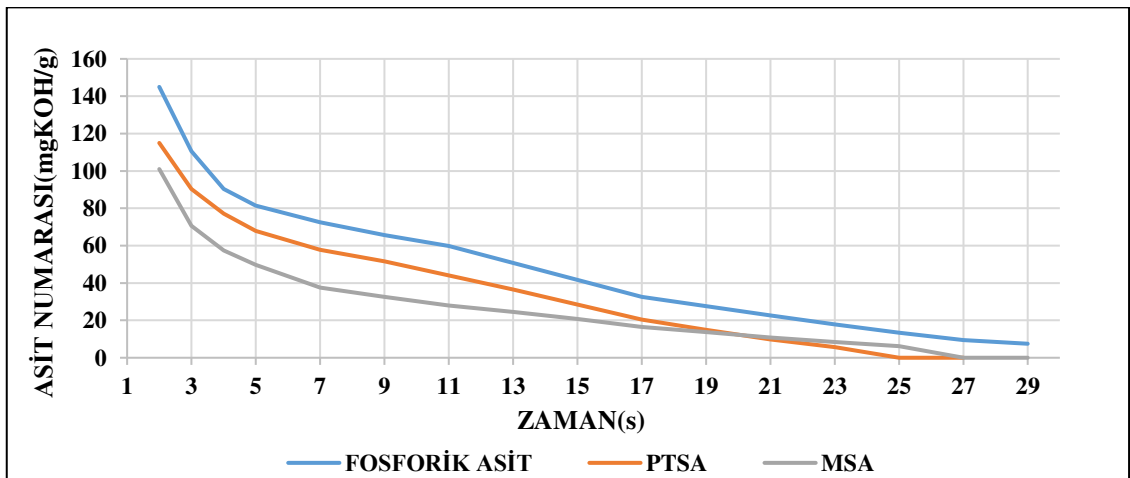
Farklı katalizörlerle sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerinin zamana bağlı asit numaralarındaki değişimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3.1.’de verilmiştir. Esterleşme reaksiyonu süresine bağlı asit numaralarındaki değişim sonuçlarından Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerinde PTSA kullanılarak yapılan sentezin en hızlı gerçekleşen reaksiyon olduğu görülmektedir. PTSA katalizörü ile sentezlenen ürün 13. saatte 5,4 mgKOH/g asit numarası sonucu verirken ve reaksiyonu tamamlarken, aynı saatlerde MSA’daki ürünün asit numarası 9,6 mgKOH/g, fosforik asitteki ürünün asit numarası ise 21 mgKOH/g olarak hesaplanmıştır. Fosforik asit ile reaksiyon süresi diğer katalizörlere göre daha uzun sürdüğü görülmüştür.



Şekil 3.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat esterleri farklı katalizörler ile zamana bağlı asit numarası değişim grafiği.

3.1.2. Mannitol Trikaprilat/kaprat Esterlerinin Asit Numarası Sonuçları

Farklı katalizörlerle sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerinin zamana bağlı asit numaralarındaki değişimleri karşılaştırmalı olarak Şekil 3.2.'de verilmiştir. Esterleşme reaksiyonu süresine bağlı asit numaralarındaki değişim sonuçlarından Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerinde reaksiyonun en hızlı ilerlediği katalizörün PTSA ile yapılan sentez olduğu görülmektedir. PTSA katalizörü ile sentezlenen ürün 23. saatte 5,7 mgKOH/g asit numarası sonucu verirken ve reaksiyonu tamamlarken aynı saatlerde MSA'daki ürünün asit numarası 8,4 mgKOH/g, fosforik asitteki ürünün asit numaranın 17 mgKOH/g olarak hesaplanmıştır. Fosforik asit ile reaksiyon süresi diğer katalizöre göre daha uzun sürmüştür.



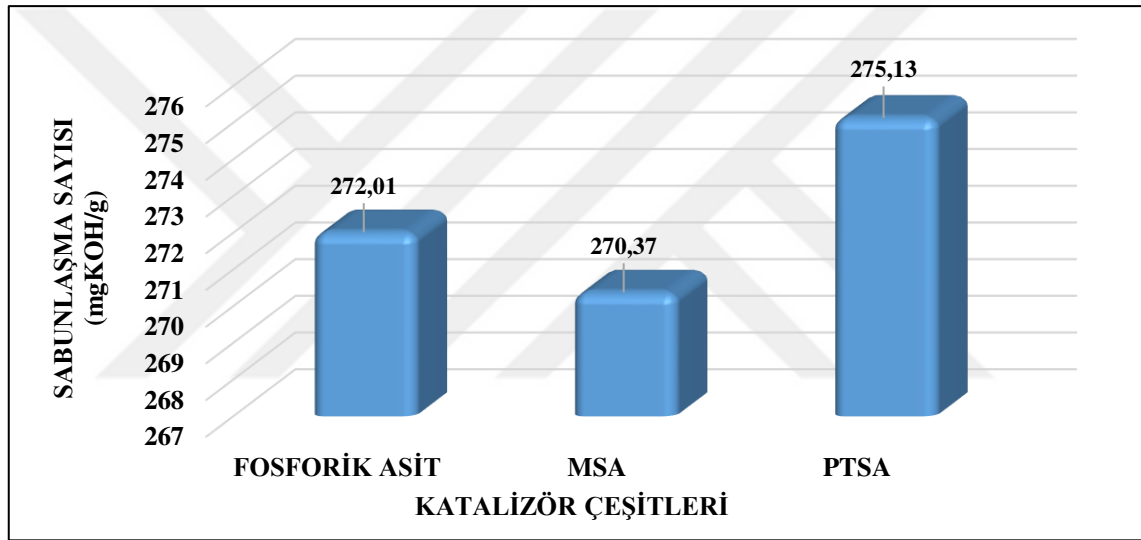
Şekil 3.2. Mannitol Trikaprilat/kaprat esterleri farklı katalizörler ile zamana bağlı asit numarası değişim grafiği.

3.2. SABUNLAŞMA SAYISI SONUÇLARI

Sentezlenen ürünlerin sabunlaşma sayıları, Çizelge 2.3.'de yer alan bilgiler doğrultusunda Eşitlik 2.2. 'deki denkleme göre hesaplanmıştır.

3.2.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat Esterlerinin Sabunlaşma Sayısı Sonuçları

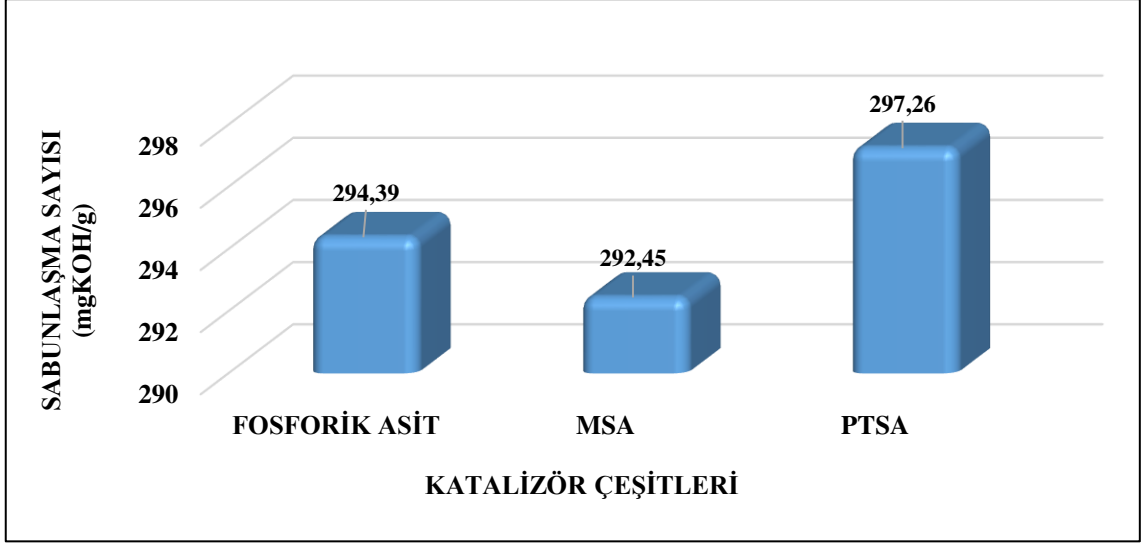
Şekil 3.3.'de Mannitol Dikaprilat/kaprat sentezlerinde üç farklı katalizörde de sonuçlar yaklaşık olarak 270-275 mgKOH/g aralıklarında bulunmuştur. 270,37 mgKOH/g değeri ile en düşük sabunlaşma MSA katalizörü ile olmuş olup, 275,13 mgKOH/g değeri ile PTSA ile sentezlenen ürün en yüksek sabunlaşma değerine sahip olmuştur. Bu sonuçlar doğrultusunda katalizörlerin sabunlaşma değerlerine bir etkisi olmadığı görülmüştür.



Şekil 3.3. Farklı katalizörle sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerinin sabunlaşma sayılarının sonuçları.

3.2.2. Mannitol Trikaprilat/kaprat Esterlerinin Sabunlaşma Sayısı Sonuçları

Şekil 3.4.'de Mannitol Trikaprilat/kaprat sentezlerinde de sabunlaşma değerleri 292-297 mgKOH/g aralığındadır. 292,45 mgKOH/g MSA katalizörü ile sentezlenen ürünün sonucu en düşük sabunlaşma sayısına, PTSA katalizörü ile sentezlenen ürün ise 297,26 mgKOH/g değeri ile en yüksek sabunlaşma sayısına sahip olmuştur. Bu sonuçlar doğrultusunda katalizörlerin sabunlaşma değerlerine bir etkisi olmadığı görülmektedir.



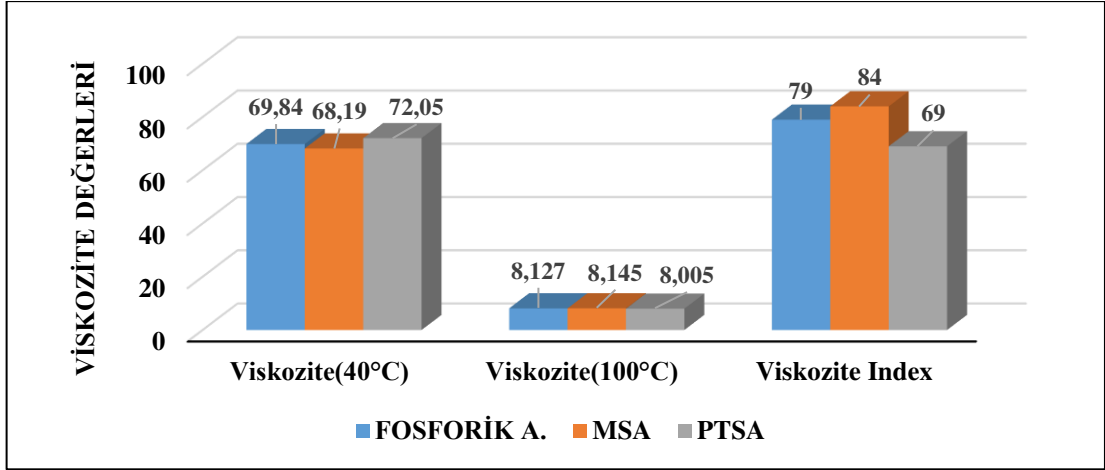
Şekil 3.4. Farklı katalizörle sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerinin sabunlaşma sayılarının sonuçları.

3.3. VİSKOZİTE VE İNDEKSLERİN SONUÇLARI

Mannitol Kaprilat/kaprat sentezlerinde 40 °C ve 100 °C’de viskozite değerlerine bakılmıştır ve bu değerler üzerinden viskozite indeksi hesaplanmıştır.

3.3.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat Esterleri Viskozite ve Viskozite İndeksi Sonuçları

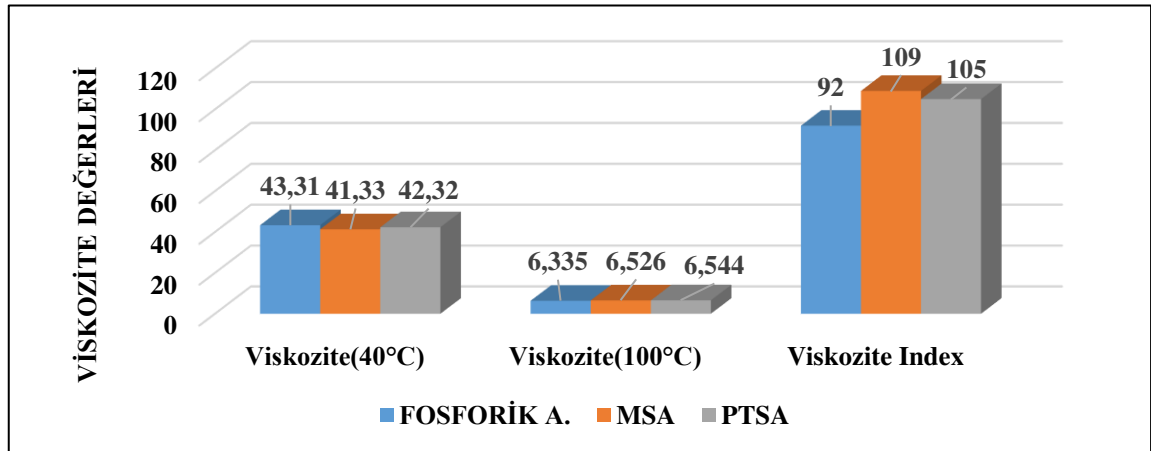
Şekil 3.5.’de Mannitol Dikaprilat/kaprat sentezlerinde 40 °C’deki viskozitelerde 72,05 cst ile PTSA katalizörü ile sentezlenen ürün en yüksek viskoziteye sahip olmuştur. Bununla birlikte fosforik asit ve MSA ile sentezlenen ürünlerde 69,84 cst ve 68,19 cst sonuçları ile birbirlerine yakın sonuçlar görülmüştür. 100 °C’deki viskozite sonuçlarında ise MSA ve PTSA ile sentezlenen ürünlerde 8,145 ve 8,127 cst sonuçları elde edilmiştir ve fosforik asit ile sentezlenen ürüne göre daha yüksek fakat yakın değerlere sahiptirler. Viskozite indeksi sonuçlarında ise MSA katalizörü kullanıldığında 84, Fosforik asit ile 79 ve PTSA ile 69 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.5. Farklı katalizörlerle sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerinin farklı sıcaklıklardaki viskozite ve viskozite indeksi sonuçları.

3.3.2. Mannitol Trikaprilat/kaprat Esterleri Viskozite ve Viskozite İndeksi Sonuçları

Şekil 3.6.'de Mannitol Trikaprilat/kaprat sentezlerinde 40 °C'deki viskozitelerde 43,31 cst sonucu ile fosforik asit katalizörü kullanılarak sentezlenen ürün en yüksek viskoziteye sahip olmuştur. Bununla birlikte PTSA ve MSA ile sentezlenen ürünlerde 42,32 ve 41,33 sonuçları ile birbirlerine yakın sonuçlar görülmüştür. 100 °C'deki viskozite sonuçlarında ise MSA ve PTSA ile sentezlenen ürünlerde 6,526 ve 6,544 cst sonuçları elde edilmiştir ve fosforik asit ile sentezlenen ürüne göre daha yüksek fakat yakın değerlere sahiptirler. Viskozite indeksi sonuçlarında ise MSA katalizörü kullanıldığında 109, PTSA ile 105, fosforik asit ile 92 olarak görülmüştür.



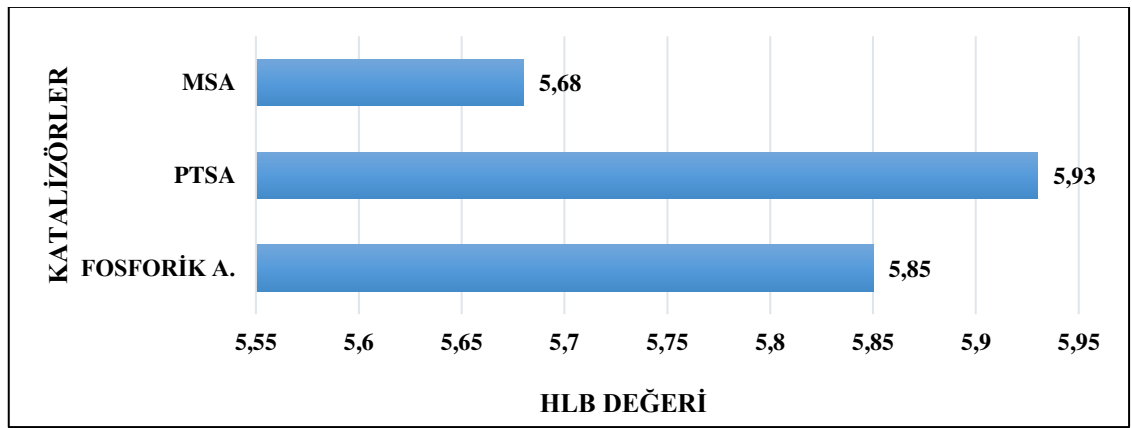
Şekil 3.6. Farklı katalizörlerle sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerinin farklı sıcaklıklardaki viskozite ve viskozite indeksi sonuçları.

3.4. HLB DEĞERLERİNİN SONUÇLARI

Sentezlenen ürünlerin HLB değerleri Çizelge 2.5. 'de verilen bilgiler ile Eşitlik 2.3.'de yer alan denkleme göre hesaplanmıştır.

3.4.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat Esterleri HLB Değerlerinin Sonuçları

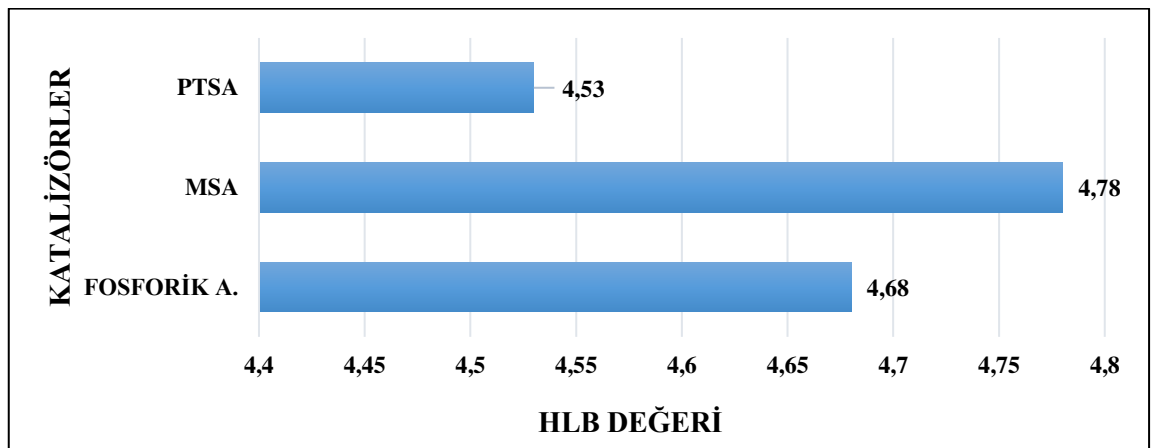
Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerine ait hesaplanmış HLB değerlerinde birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Değerler 5,68-5,93 arasında olup, en düşük HLB değeri PTSA katalizöründe, en yüksek sonuç 5,93 ile MSA katalizörüyle sentezlenen ürünlerde olmuştur.



Şekil 3.7. Mannitol Dikaprilat/kaprat esterleri HLB değeri sonuçları

3.4.2. Mannitol Trikaprilat/kaprat Esterleri HLB Değerlerinin Sonuçları

Mannitol Trikaprilat/kaprat sentezlerinde ise HLB değerleri 4,53 ve 4,78 arasında değişmektedir. Mannitol Dikaprilat/kaprat sentezlerinde görüldüğü gibi burada da en düşük değer PTSA katalizörüyle en yüksek değer MSA katalizörüyle gerçekleşmiştir.



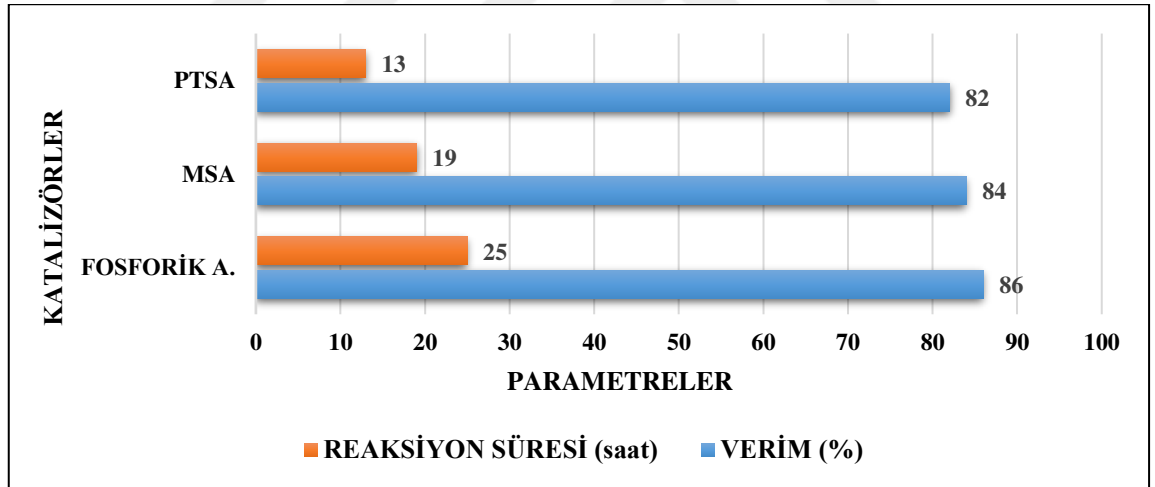
Şekil 3.8. Mannitol Trikaprilat/kaprat esterleri HLB değeri sonuçları

3.5. REAKSİYON VERİM VE SÜRELERİNİN SONUÇLARI

Reaksiyon süresi ve reaksiyon verimi, gerçekleştirilen reaksiyonun etkinliğini ve maliyet olarak sürdürülebilirliğini değerlendirmek açısından önemlidir. Uzun süren reaksiyonlar veya düşük verimli reaksiyonlar, yan ürünlerin oluşma olasılığını artırabilmektedir. Aynı zamanda maliyeti ve endüstriyel ölçekli üretimlere uygulanabilirliğe de etki etmektedir. Bu durum, ürün kalitesini düşürebilmektedir. Hızlı ve verimli reaksiyonlar genellikle daha çok tercih edilmektedirler.

3.5.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat Esterleri Reaksiyon Verim ve Sürelerinin Sonuçları

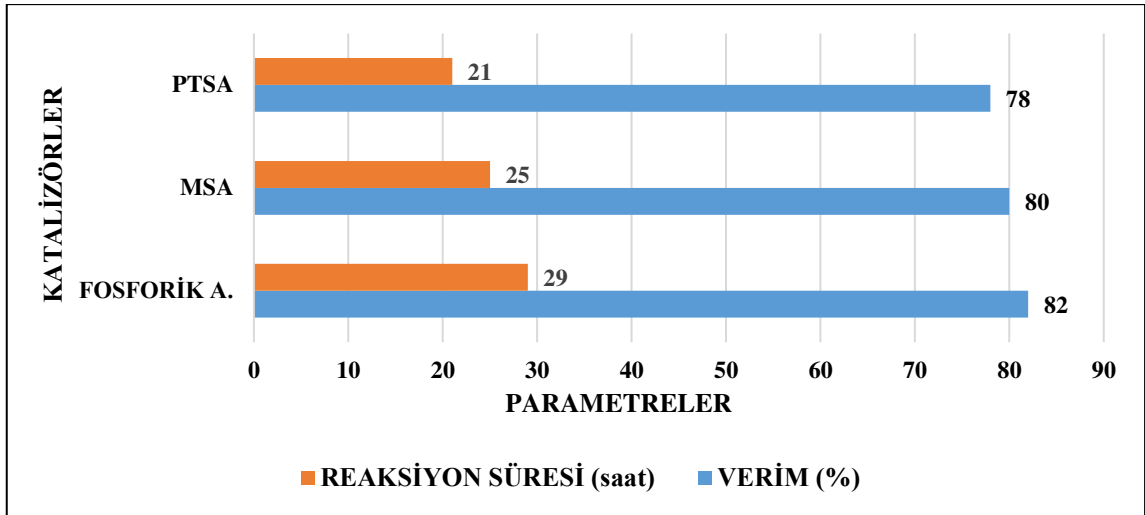
Şekil 3.9’da Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerinde reaksiyon süresi 13 saat ile PTSA katalizörü ile sentezlenen ürün daha kısa sürede bitmiştir. Fakat verim olarak en düşük çalışma olmuştur. MSA ile sentezlenen ürün 19 saat ve %84 verim, fosforik asit ile gerçekleştirilen reaksiyon ise 25 saat boyunca sürmüştür ve %86 ile en yüksek verim elde edilmiştir.



Şekil 3.9. Mannitol Dikaprilat/kaprat esterleri reaksiyon verim ve süreleri.

3.5.2. Mannitol Trikaprilat/kaprat Esterleri Reaksiyon Verim ve Sürelerinin Sonuçları

Şekil 3.10’da Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerinde reaksiyon süresi 21 saat ile PTSA katalizörü ile sentezlenen ürün daha kısa sürede bitmiştir. Fakat verim olarak en düşük çalışma olmuştur. MSA katalizörü ile 25 saat ve %80 verim, fosforik asit ile gerçekleştirilen reaksiyon ise 29 saat boyunca sürmüştür ve %82 ile en yüksek verim elde edilmiştir.



Şekil 3.10. Mannitol Trikaprilat/kaprat esterleri reaksiyon verim ve süreleri.

3.6. ÜRÜN RENKLERİNİN SONUÇLARI

Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerinde en iyi ürün rengine sahip ester uzun süren reaksiyon süresine rağmen fosforik asit ile sentezlenen üründe olmuştur. Fosforik asitle sentezlenen ürün rengi 4,7 gardner ile çok iyi bir sonuç elde edilmiştir. PTSA ve MSA ile sentezlenen ürün renkleri sırasıyla 9,1 ile 11,3 gardner olarak birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Mannitol Trikaprilat/kaprat sentezlerinde de aynı şekilde fosforik asitle sentezlenen ürün rengi 6,5 gardner değeriyle daha iyi sonuç vermiştir. PTSA ile ürün rengi 10,3, MSA katalizörüyle ile de 11,9 gardner ile en koyu renk elde edilmiştir. Çizelge 3.1.'de Mannitol Dikaprilat ve Mannitol Trikaprilat esterlerinin farklı katalizörlerle sentezlenen ürün gardner cinsinden değerleri ve görselleri yer almaktadır.

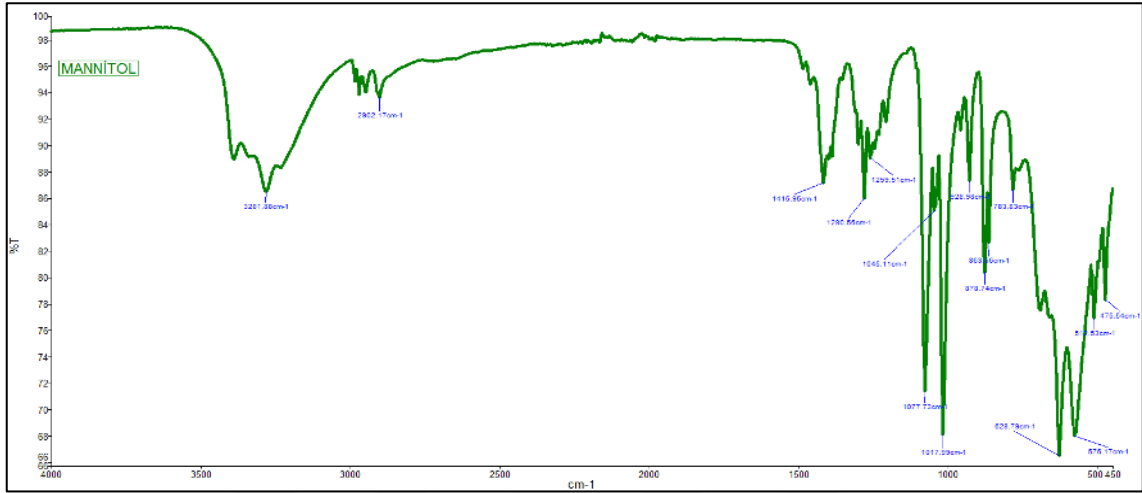
Sonuç olarak, uzun süren reaksiyonlara rağmen renk stabilitesini koruyarak fosforik asit ile sentezlenen reaksiyonlarda en iyi renge sahip ürünler elde edilmiştir. PTSA ve MSA ile sentezlenen ürün renkleri birbirlerine yakın sonuçlar vermiş olup PTSA ile olan ürünlerin rengi daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. 1:2 mol oranı 1:3 mol oranıyla karşılaştırıldığında ise Mannitol Dikaprilat/kaprat ürünlerinin renklerinin daha iyi olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen esterlerin ürün renklerinin karşılaştırılması.

Mol Oranları	KATALİZÖR	RENK(GARDNER)	ÜRÜN GÖRSELİ
1:2	FOSFORİK ASİT	4,7	
	PTSA	9,1	
	MSA	11,3	
1:3	FOSFORİK ASİT	6,5	
	PTSA	10,3	
	MSA	11,9	

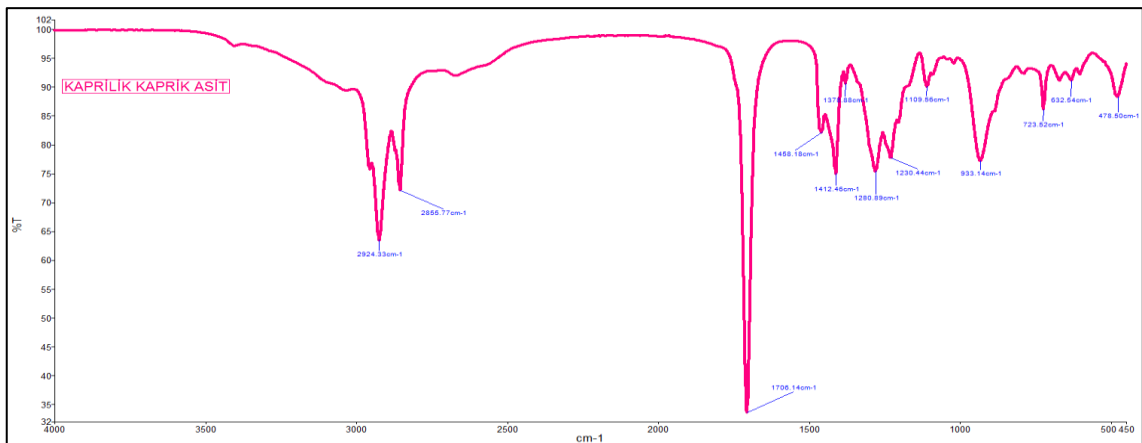
3.7. FTIR SPEKTRUMLARININ SONUÇLARI

Fosforik asit, PTSA ve MSA katalizörleri ile sentezlenen ürünlerin FTIR spektrum sonuçları aşağıda verilmiştir. Mannitol Kaprilat/kaprat esterlerinin ürünlerinin yapıları, FTIR spektroskopisi ile de doğrulanmıştır. Şekil 3.11. 'de mannitol ve Şekil 3.12.'de kaprilik kaprik asidin FTIR spektrumları verilmiştir.



Şekil 3.11. Mannitol FTIR spektrumu

Şekil 3.11.'de verilen mannitol FTIR spektrumunda 3281,88 cm⁻¹ değerinde mannitolün geniş bir hidroksil (OH) gruplarına sahip olduğu görülmüştür. C-H uzama titreşimleri ise 2902,17 cm⁻¹ bandında gelmiştir. 2902,17 cm⁻¹'de gelen pik mannitolün karbon iskeletinin varlığını ve bu iskeletin hidrojen atomları ile doymuş olduğunu göstermektedir.

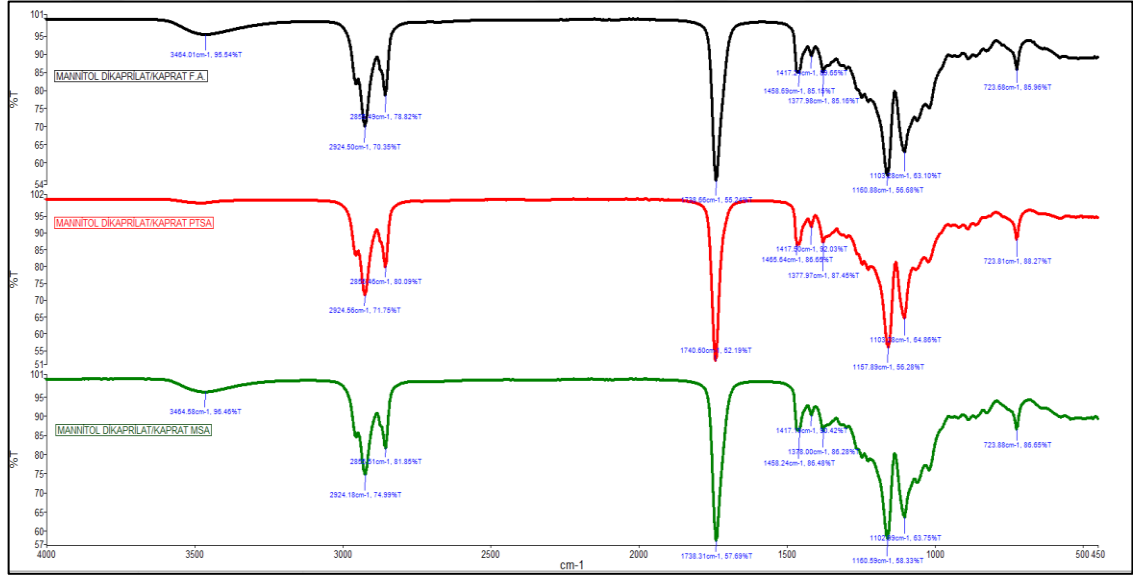


Şekil 3.12. Kaprilik kaprik asit FTIR spektrumu

Şekil 3.12.'de verilen kaprilik kaprik asit FTIR spektrumunda $2924,33\text{ cm}^{-1}$ ve $2855,77\text{ cm}^{-1}$ C-H uzama titreşimleri görülmüştür. Bu pikler, kaprilik ve kaprik asitlerin uzun alifatik zincirlerine sahip olduğunu ve bu zincirlerin birçok metilen grubunu içerdiğini göstermektedir. $1706,14\text{ cm}^{-1}$ 'de gelen C=O bandı ise karboksilli asitlerde karakteristik bir piktir. Bu pik, kaprilik kaprik asitin esterleşmemiş ve serbest karboksilik asit formlarında olduğunu göstermektedir. FTIR spektrumlarında $1735\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında gözüken keskin pikler esterleşme reaksiyonlarının gerçekleştiğini göstermektedir.

3.7.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat Esterlerinin FTIR Spektrum Sonuçları

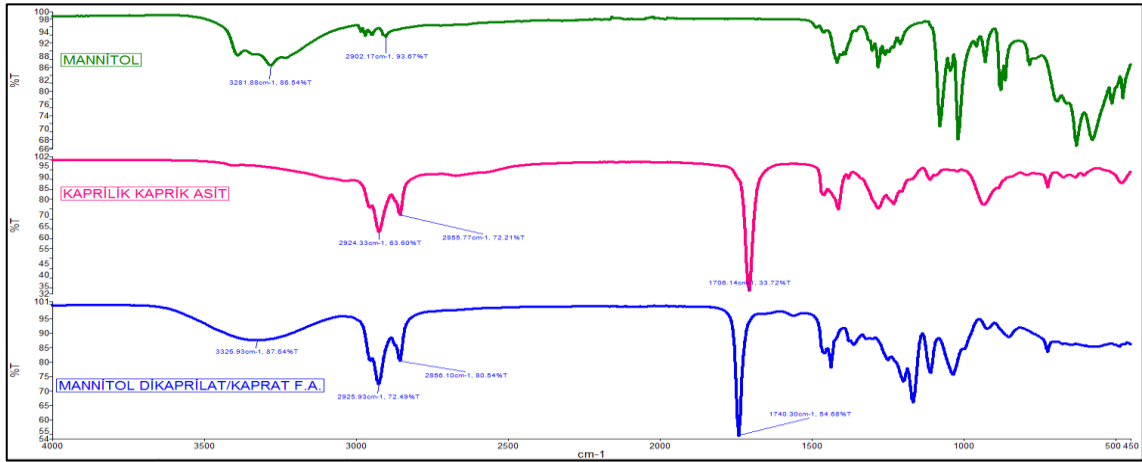
Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerinin karşılaştırılmalı FTIR spektrumları Şekil 3.13.'de verilmiştir. Elde edilen esterlerin FTIR spektrumları benzerlik göstermektedir.



Şekil 3.13. Mannitol Dikaprilat/kaprat sentezlerinin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması.

Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerinin FTIR spektrumunda, alkan grubunun C-H uzama titreşimleri $2924\text{--}2855\text{ cm}^{-1}$ arasında, ester gruplarının C=O uzama titreşimleri $1738\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ ve ester gruplarının C-O bağları $1157\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$ arasında FTIR spektrumlarında tüm sentezlenmiş esterlerde gözlemlenmiştir. Esterlerin mannitol ve kaprilik kaprik aside göre FTIR spektrumlarının değişimleri Şekil 3.14, Şekil 3.15. ve Şekil 3.16.'da ayrıntılı olarak verilmiştir.

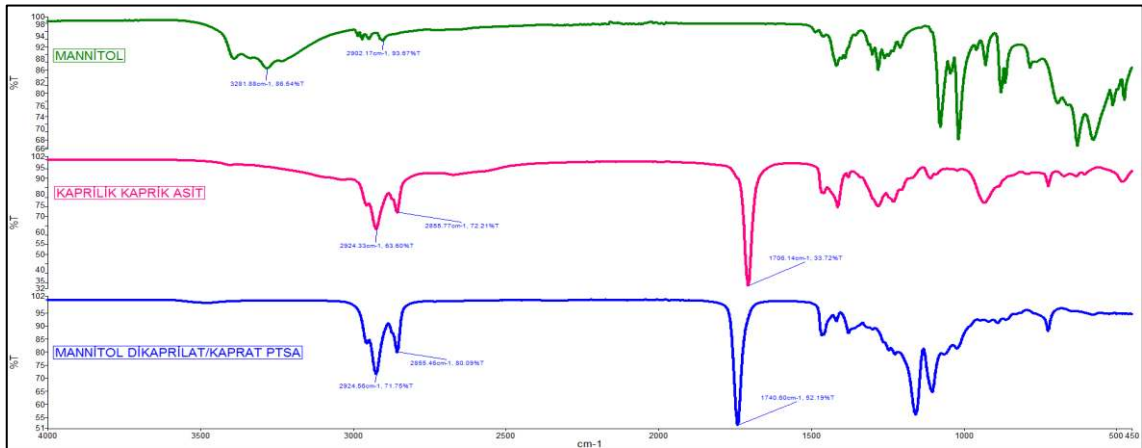
3.7.1.1. Fosforik Asit ile Sentezlenen Esterin FTIR Spektrum Sonuçları



Şekil 3.14. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterinin FTIR spektrumunun mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumlarıyla karşılaştırılması.

Şekil 3.14.'de fosforik asitle sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterinin FTIR spektrumunun, mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması verilmiştir. Mannitolün geniş OH piklerinin esterleşme reaksiyonundan sonra azaldığı görülmüştür. 2925,93 cm⁻¹ ve 2856,10 cm⁻¹ pikleri ise kaprilik kaprik asitten gelen karakteristik piklerdir. Ester FTIR spektrumunda, 1740,30 cm⁻¹'de görülen pik ise esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir.

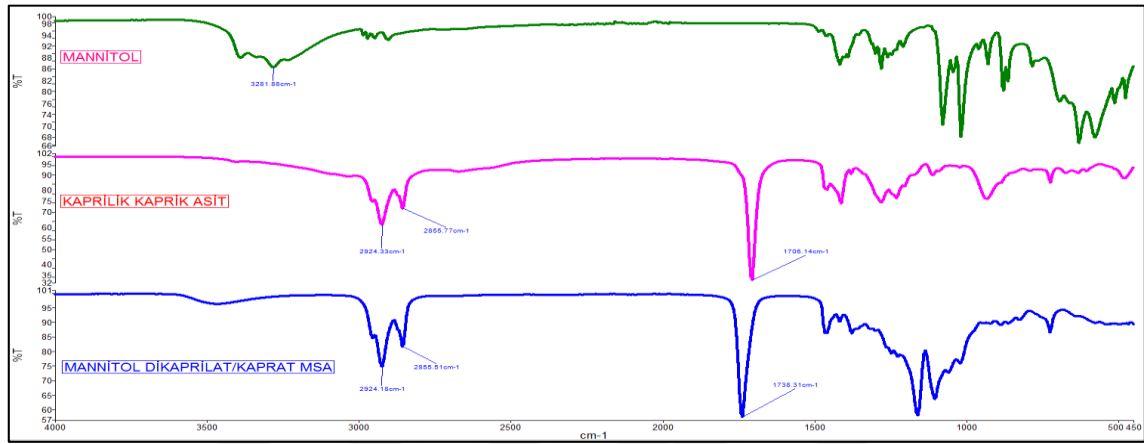
3.7.1.2. PTSA ile Sentezlenen Esterin FTIR Spektrum Sonuçları



Şekil 3.15. p-Toluen sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterinin FTIR spektrumunun mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumlarıyla karşılaştırılması.

Şekil 3.15.'de p-Toluen sülfonik asitle sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esteri FTIR spektrumunun, mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumları ile karşılaştırılması verilmiştir. Mannitolün geniş OH piklerinin esterleşme reaksiyonundan sonra kaybolduğu görülmüştür. 2924,56 cm^{-1} ve 2855,46 cm^{-1} pikleri ise kaprilik kaprik asitten gelen karakteristik piklerdir. Ester FTIR spektrumunda, 1740,60 cm^{-1} 'de görülen pik ise esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir.

3.7.1.3. MSA ile Sentezlenen Esterin FTIR Spektrum Sonuçları

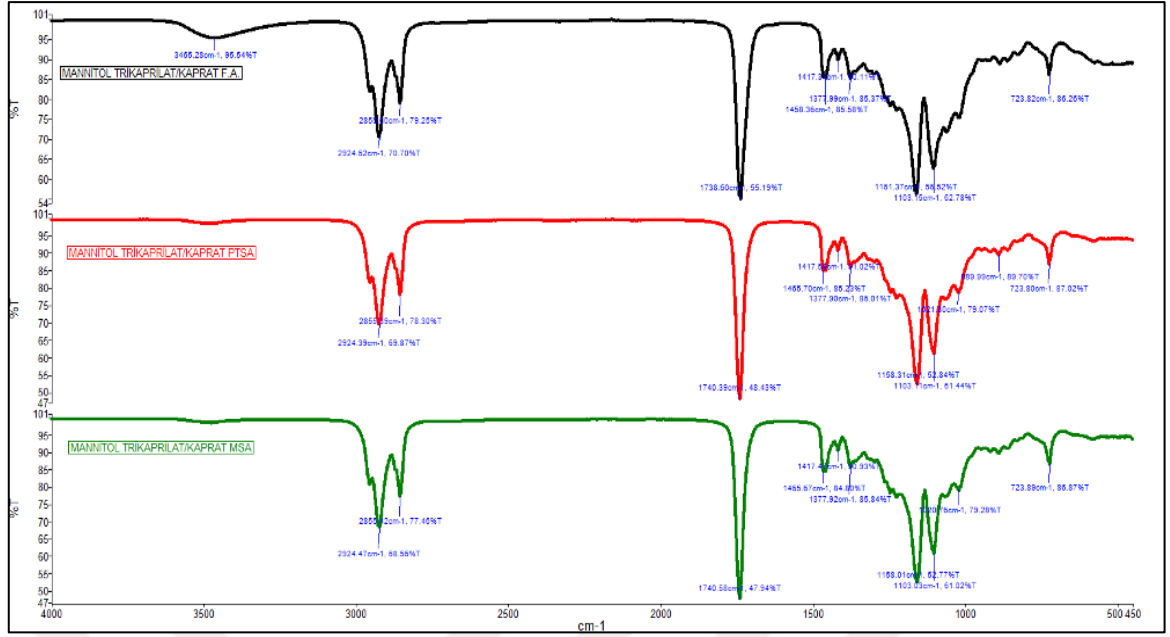


Şekil 3.16. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterinin FTIR spektrumunun mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumlarıyla karşılaştırılması.

Şekil 3.16.'da Metansülfonik asit sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esteri FTIR spektrumunun, mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumları ile karşılaştırılması verilmiştir. Mannitolün geniş OH piklerinin esterleşme reaksiyonundan sonra azaldığı görülmüştür. 2924,18 cm^{-1} ve 2855,51 cm^{-1} pikleri ise kaprilik kaprik asitten gelen karakteristik piklerdir. Ester FTIR spektrumunda, 1738,31 cm^{-1} 'de görülen pik ise esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir.

3.7.2. Mannitol Trikaprilat/kaprat Esterlerinin FTIR Spektrumları Sonuçları

Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerinin karşılaştırılmalı FTIR spektrumları Şekil 3.17.'de verilmiştir. Elde edilen esterlerin FTIR spektrumları benzerlik göstermektedir.



Şekil 3.17. Mannitol Trikaprilat/kaprat sentezlerin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması.

Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerinin FTIR spektrumlarında, alkan grubunun C–H uzama titreşimleri $2924\text{--}2855\text{ cm}^{-1}$ arasında, ester gruplarının C=O uzama titreşimleri $1738\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$ ve ester gruplarının C–O bağları $1158\text{--}1161\text{ cm}^{-1}$ arasında FT-IR spektrumlarında tüm sentezlenmiş esterlerde gözlemlenmiştir.

3.7.2.1. Fosforik Asit ile Sentezlenen Esterin FTIR Spektrum Sonuçları



Şekil 3.18. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterinin FTIR spektrumunun mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumlarıyla karşılaştırılması.

Şekil 3.18’de fosforik asitle sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esteri FTIR spektrumunun, mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumlarının karşılaştırılması verilmiştir. Mannitolün geniş OH piklerinin esterleşme reaksiyonundan sonra azaldığı görülmüştür. 2924,62 cm^{-1} ve 2855,60 cm^{-1} pikleri ise kaprilik kaprik asitten gelen karakteristik piklerdir. Ester FTIR spektrumunda, 1738,60 cm^{-1} ’de görülen pik ise esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir.

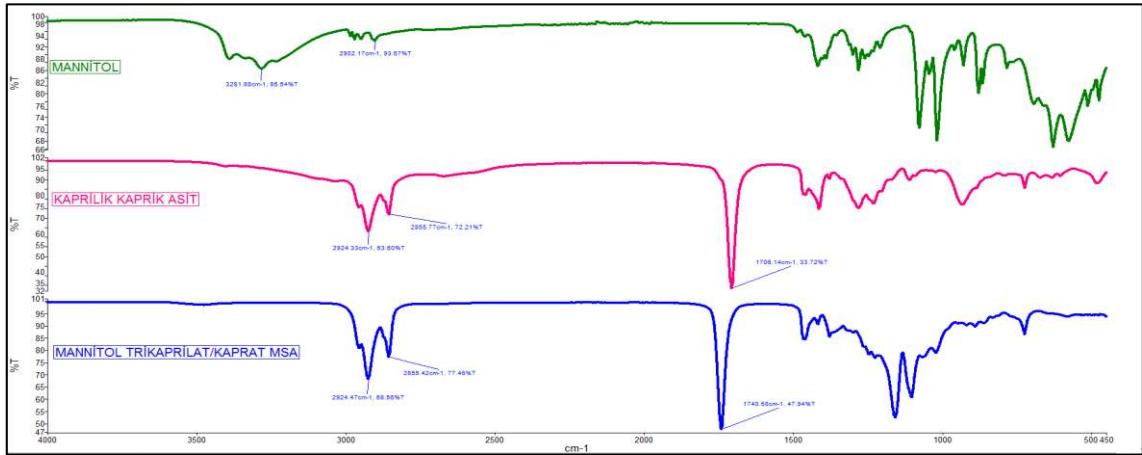
3.7.2.2. PTSA ile Sentezlenen Esterin FTIR Spektrum Sonuçları



Şekil 3.19. p-Toluen sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterinin FTIR spektrumunun mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumlarıyla karşılaştırılması.

Şekil 3.19.’da p-Toluen sülfonik asitle sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esteri FTIR spektrumunun, mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumları ile karşılaştırılması verilmiştir. Mannitolün geniş OH piklerinin esterleşme reaksiyonundan sonra kaybolduğu görülmüştür. 2924,39 cm^{-1} ve 2855,39 cm^{-1} pikleri ise kaprilik kaprik asitten gelen karakteristik piklerdir. Ester FTIR spektrumunda, 1740,39 cm^{-1} ’de görülen pik ise esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir.

3.7.2.3. MSA ile Sentezlenen Esterin FTIR Spektrum Sonuçları

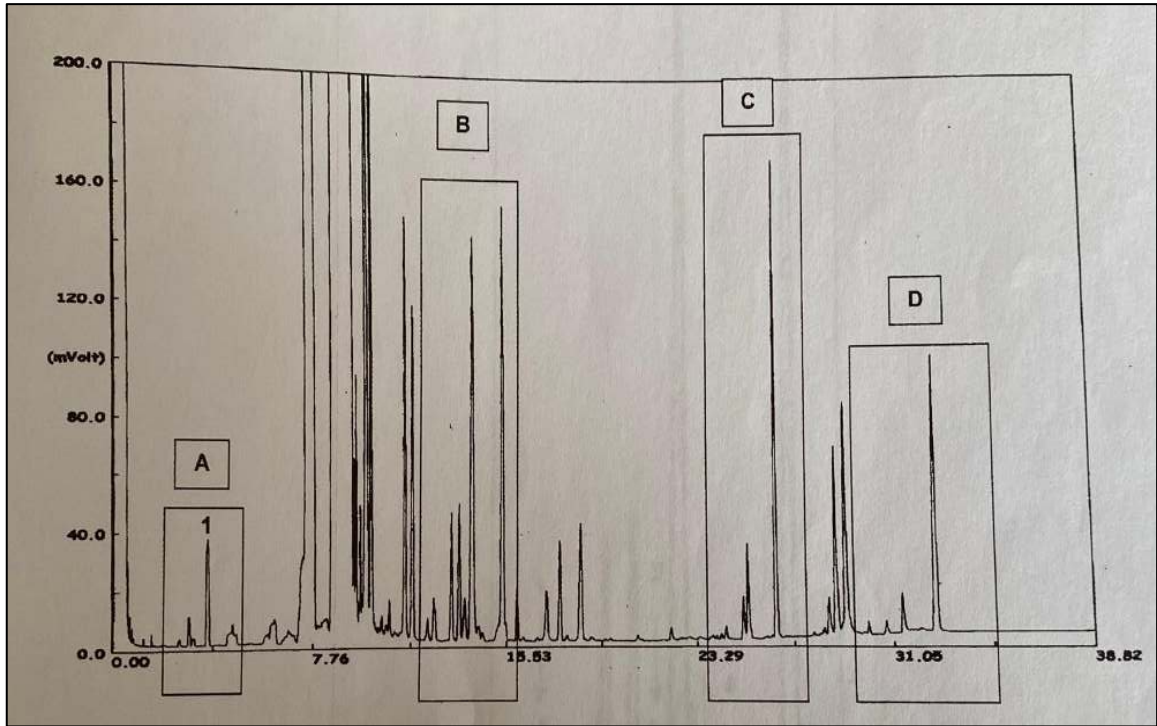


Şekil 3.20. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterinin FTIR spektrumunun mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumlarıyla karşılaştırılması.

Şekil 3.20.'de Metansülfonik asit sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esteri FTIR spektrumunun, mannitol ve kaprilik kaprik asitin FTIR spektrumları ile karşılaştırılması verilmiştir. Mannitolün geniş OH piklerinin esterleşme reaksiyonundan sonra azaldığı görülmüştür. 2924,47 cm⁻¹ ve 2855,42 cm⁻¹ pikleri ise kaprilik kaprik asitten gelen karakteristik piklerdir. Ester FTIR spektrumunda, 1740,58 cm⁻¹'de görülen pik ise esterleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermiştir.

3.8. GC/FID/MSD SONUÇLARI

Farklı katalizörlerle sentezlenen Mannitol Kaprilat/kaprat ester ürünlerinin GC spektrumlarına bakılmıştır. GC kolon dedektörü olarak FID kolonu kullanılmıştır. Ester ürünlerinin mono, di- ve tri- oluşumlarıyla ilgili yorumlar Türk Standartları TS EN 14105:2011 'Hayvansal ve Bitkisel Yağ Türevleri – Yağ asidi Metil Esterleri-Serbest ve Toplam Gliserol Muhtevası ile Mono, Di ve Trigliserit Muhtevasının Tayini' adlı prosedürlerine göre yapılmıştır. İlgili belgeye ait bilgiler Şekil 3.21'de ve Çizelge 3.2.'de verilmiştir. Şekil 3.21'te alıkonma süresi 38.82 aralığına kadar verilmiş olup çalışmalar sonucunda elde edilen ester ürünlerinin spektrum alıkonma süreleri test bitiş sürelerine göre belirlenmiştir.



Şekil 3.21. FAME örneğinde mono-, di-, trigliseritler ve serbest gliserolün belirlenmesi için bir kromatogram örneğinin gösterimi.

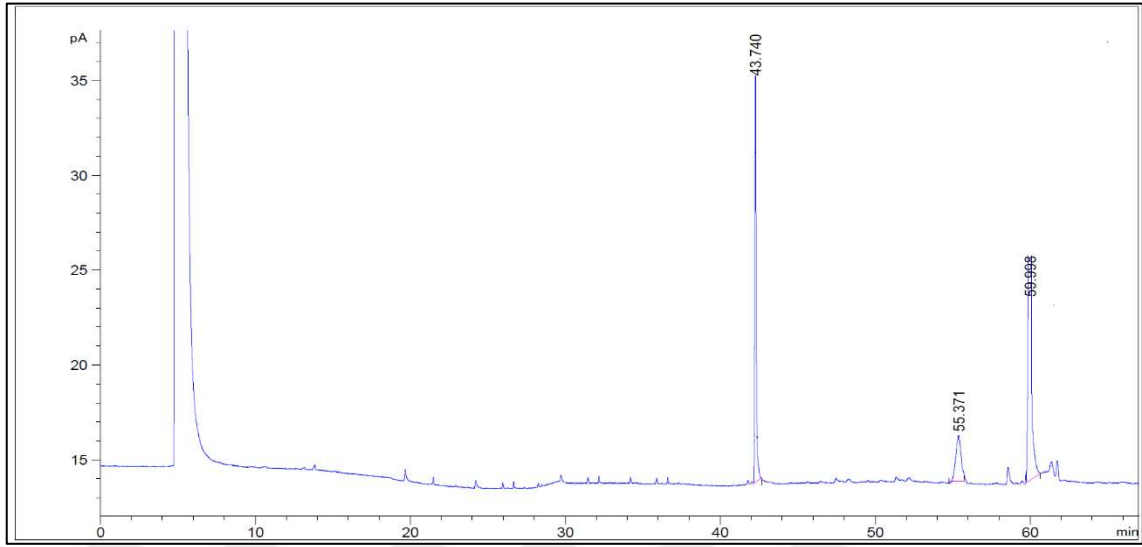
Çizelge 3.2. FAME örneğinin ve ester ürünlerinin GC/FIS-MSD spektrum alıkonna sürelerine göre isimlendirmeleri

	ÖRNEK	GC/FID	GC/MSD	BÖLGE ADI
A	0-10	0-20	0-10	Serbest Bölge
B	10-15	20-30	10-20	Mono Bölgesi
C	15-25	30-50	20-30	Di Bölgesi
D	25-35	50-66	30-44	Tri Bölgesi

Şekil 3.21.'de ve Çizelge 3.2. örneğinde belirtildiği üzere ester ürünlerinin GC/FID sonuçlarında kromatogramın 20-30 değer aralığı mono, 30-50 değer aralığı di- ve 50-70 değer aralıklarını da tri- oluşumu olarak yorumlanmıştır. Aynı şekilde GC/MSD sonuçlarında kromatogramın 10-20 değer aralığı mono, 20-30 değer aralığı -di ve 30-44 değer aralıkları da -tri oluşumu olarak belirlenmiştir.

3.8.1. Mannitol Dikaprilat/kaprat Esterleri GC/FID-MSD Sonuçları

3.8.1.1. Fosforik Asit ile Sentezlenen Esterin GC/FID-MSD Sonuçları

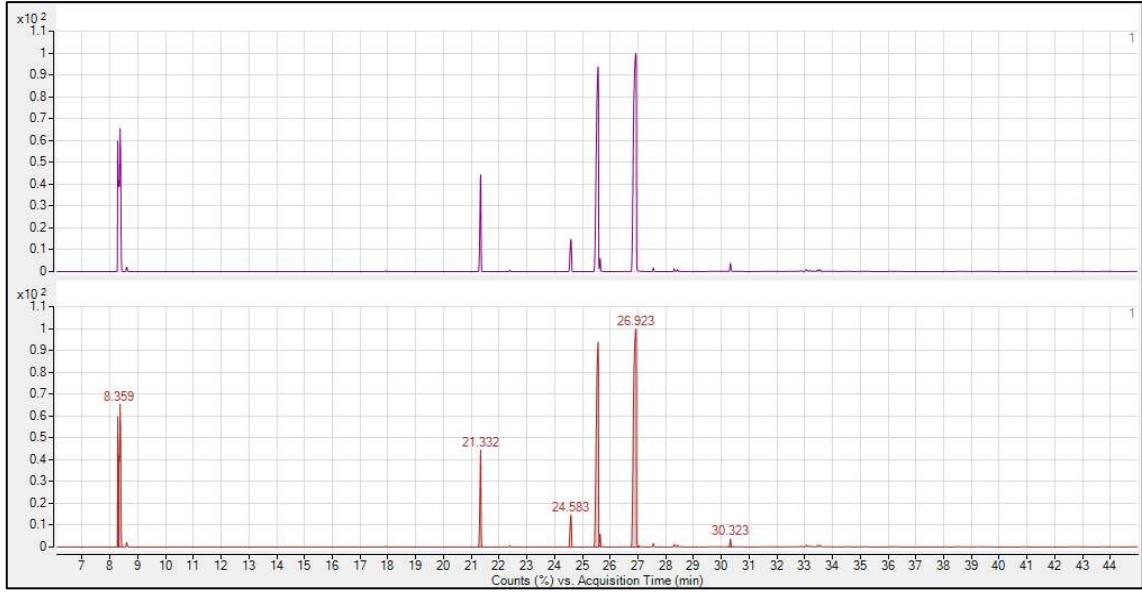


Şekil 3.22. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı.

Çizelge 3.3. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı verileri.

Pik	ALIKONMA SÜRESİ (min.)	GENİŞLİK (min)	ALAN (pA*s)	ALAN %	İSİM
1	43,74	0,1647	892,77081	60,4266	Mannitol Dikaprilat/kaprat
2	55,371	0,396	57,52182	3,8933	Mannitol Trikaprilat/kaprat
3	59,998	1,2516	527,15277	35,6800	Mannitol Trikaprilat/kaprat

Fosforik asitle sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterinin GC kromatogramında 43,74; 55,371 ve 59,998 alıkonma sürelerinde, belirgin üç pik olduğu görülmektedir. Bu piklerden 43,74 ‘deki pik esterleşmenin en yüksek olduğu bileşeni göstermektedir. Bu kromatograma göre ve Çizelge 3.3.’te belirtilen verilere göre %60,4266 oranıyla Mannitol Dikaprilat/kaprat oluşumu gerçekleşmiştir. Di- oluşumlarının yanında toplamda %39,5733 kadar da Mannitol Trikaprilat/kaprat oluşumu da görülmüştür.



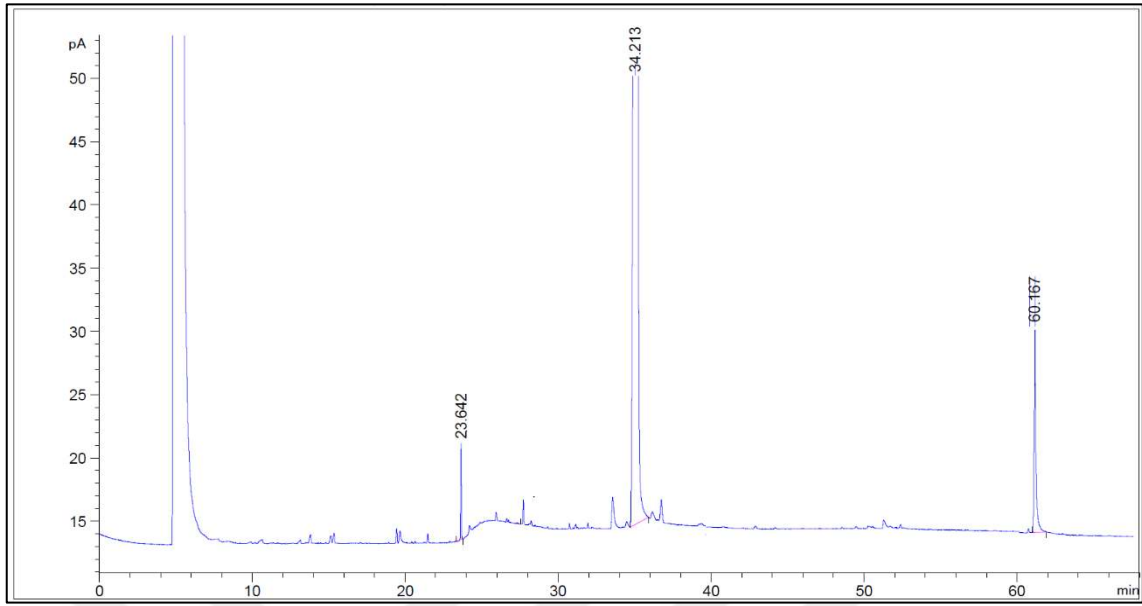
Şekil 3.23. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı.

Çizelge 3.4. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı verileri.

Pik	ALIKONMA SÜRESİ (min.)	ALAN %	KÜTÜPHANE TANIMI	İSİM
3	25,496	8,62	1,4:3,6-Dianhidro- D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat
4	26,923	39,08	1,4:3,6-Dianhidro- D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat
5	30,323	6,52	1,4:3,6-Dianhidro- D-Mannitol tricaprylate	Mannitol Trikaprilat/kaprat

Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterinin GC kromatogramında 26,923 'deki pik esterleşmenin en yüksek olduğu bileşeni göstermektedir. Bu kromatograma göre ve Çizelge 3.4.'de belirtilen verilere göre %93,48 oranıyla Mannitol Dikaprilat/kaprat oluşumu gerçekleştiği görülmüştür. %6,52'lik alanla kadar da Mannitol Trikaprilat/kaprat oluşumu görülmüştür.

3.8.1.2. PTSA ile Sentezlenen Esterin GC/FID-MSD Sonuçları

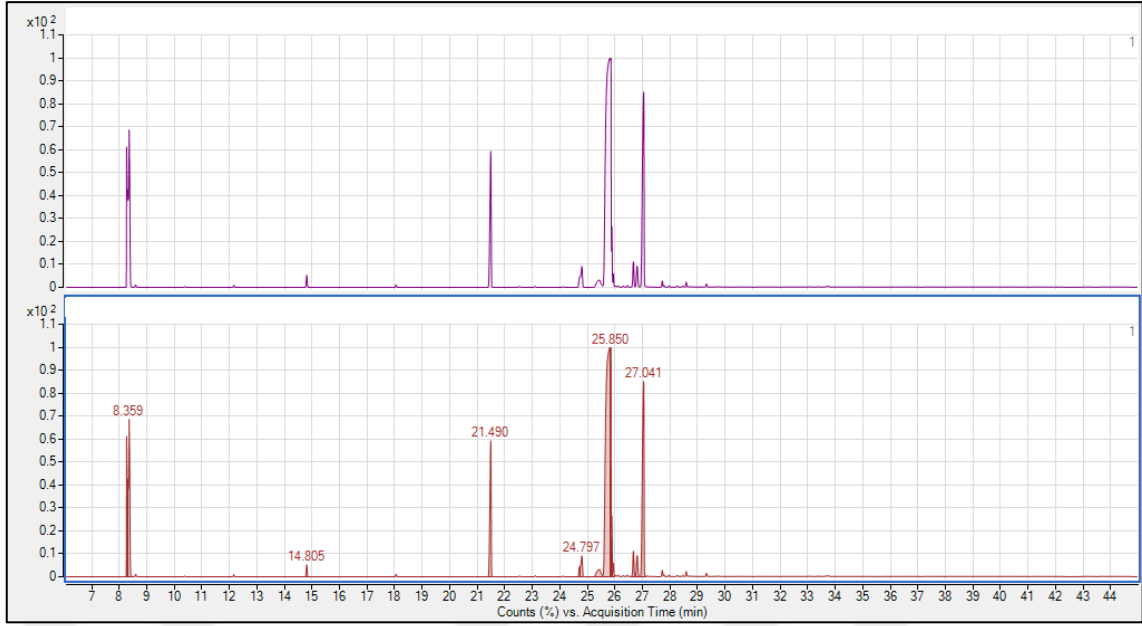


Şekil 3.24. p-Toluen Sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı.

Çizelge 3.5. p-Toluen Sülfonik Asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı verileri.

Pik	ALIKONMA SÜRESİ (min.)	GENİŞLİK (min)	ALAN (pA*s)	ALAN %	İSİM
1	23,642	0,0567	25,92239	0,75188	Mannitol Monokaprilat/kaprat
2	34,213	0,1873	3178,43042	92,19015	Mannitol Dikaprilat/kaprat
3	60,167	0,0936	236,37083	6,85592	Mannitol Trikaprilat/kaprat

p-Toluen sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterinin GC kromatogramında 23,642; 34,213 ve 60,167 alıkonma sürelerinde, belirgin üç pik olduğu görülmektedir. Bu piklerden 34,213 ‘deki pik esterleşmenin en yüksek olduğu bileşeni göstermektedir. Bu kromatograma göre ve Çizelge 3.5.’de belirtilen verilere göre %92,19015 oranıyla Mannitol Dikaprilat/kaprat oluşumu gerçekleşmiştir. Di-oluşumlarının yanında yaklaşık %6,85592 kadar da Mannitol Trikaprilat/kaprat ve %0,75188 kadar da Mannitol Monokaprilat/kaprat oluşumu görülmüştür.



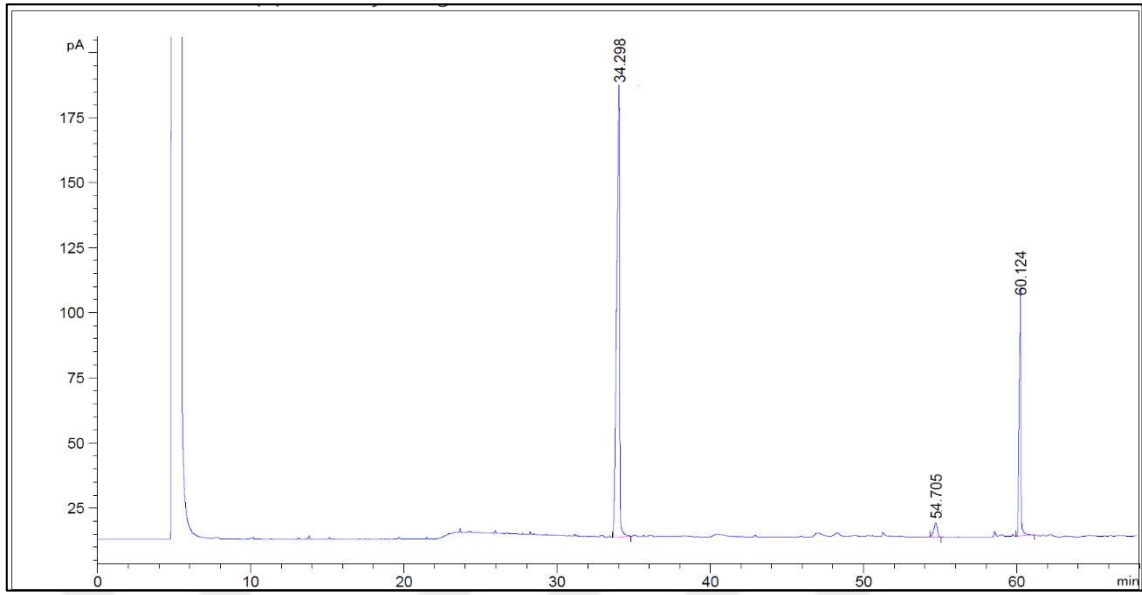
Şekil 3.25. p-Toluen sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı.

Çizelge 3.6. p-Toluen sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı verileri.

Pik	ALIKONMA SÜRESİ (min.)	ALAN %	KÜTÜPHANE TANIMI	İSİM
1	14,805	4,32	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol monocaprylate	Mannitol Monokaprilat/kaprat
2	21,490	18,74	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat
3	24,797	6,89	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat
4	25,850	39,50	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat
5	27,041	30,55	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat

p-Toluen sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterinin GC kromatogramında 25,850 'deki pik esterleşmenin en yüksek olduğu bileşeni göstermektedir. Bu kromatograma göre ve Çizelge 3.6.'da belirtilen verilere göre %95,68 oranıyla Mannitol Dikaprilat/kaprat oluşumu gerçekleşmiştir. Di- oluşumlarının yanında %4,32 kadar da Mannitol Monokaprilat/kaprat oluşumu görülmüştür.

3.8.1.3. MSA ile Sentezlenen Esterin GC/FID-MSD Sonuçları

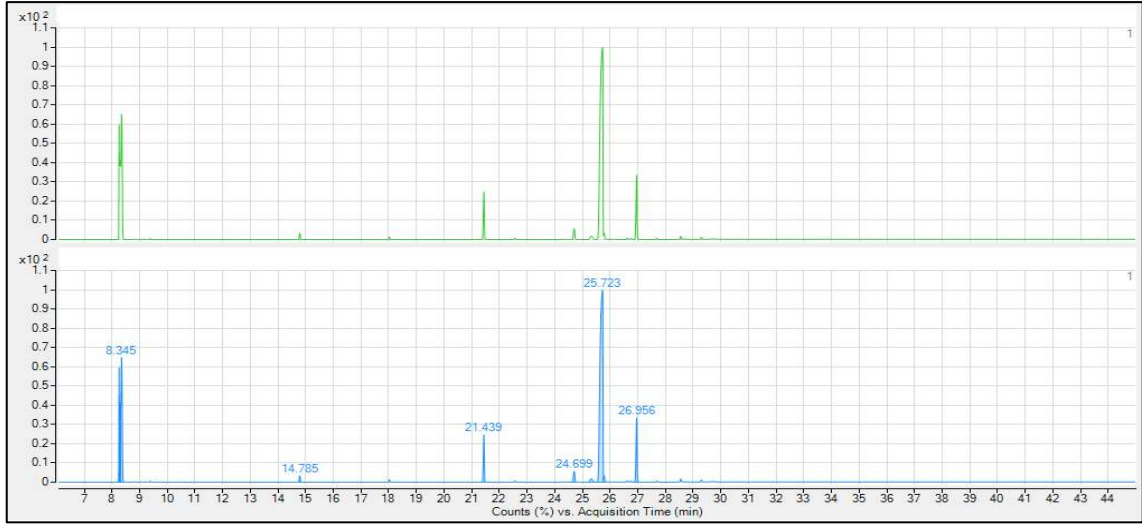


Şekil 3.26. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı.

Çizelge 3.7. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı verileri.

Pik	ALIKONMA SÜRESİ (min.)	GENİŞLİK (min)	ALAN (pA*s)	ALAN %	İSİM
1	34,298	0,1666	2.319,77856	73,3258	Mannitol Dikaprilat/kaprat
2	54,705	0,2647	86,33992	2,7291	Mannitol Trikaprilat/kaprat
3	60,124	0,1088	757,54065	23,9450	Mannitol Trikaprilat/kaprat

Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterinin GC kromatogramında 34,298; 54,705 ve 59,998 alikonma sürelerinde, belirgin üç pik olduğu görülmektedir. Bu piklerden 34,298 ‘deki pik esterleşmenin en yüksek olduğu bileşeni göstermektedir. Bu kromatograma göre ve Çizelge 3.7.’de belirtilen verilere göre %73,3258 oranıyla Mannitol Dikaprilat/kaprat oluşumu gerçekleşmiştir. Di-oluşumlarının yanında toplamda %26,6741 kadar da Mannitol Trikaprilat/kaprat oluşumu da görülmüştür.



Şekil 3.27. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı.

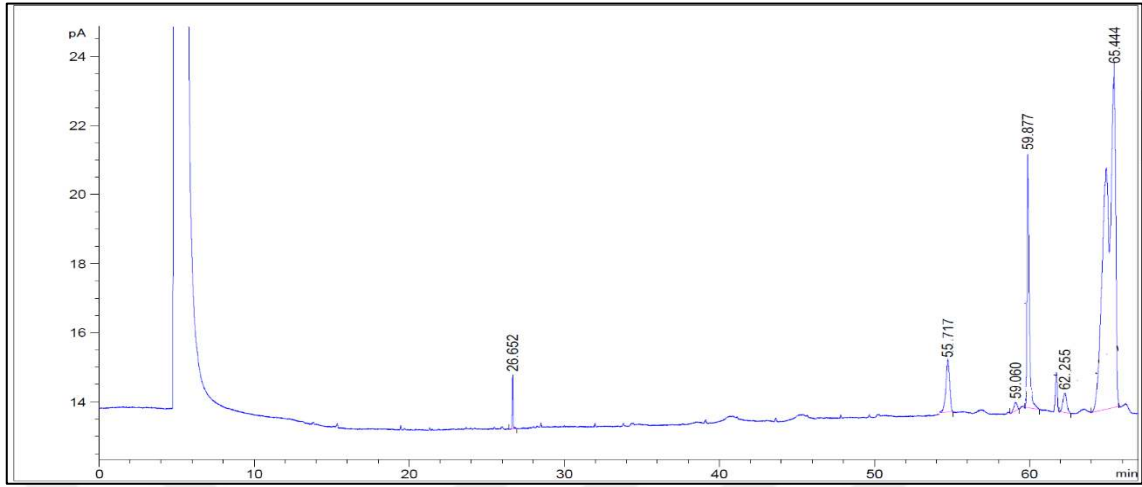
Çizelge 3.8. Metansülfonik Asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı verileri.

Pik	ALIKONMA SÜRESİ (min.)	ALAN %	KÜTÜPHANE TANIMI	İSİM
1	14,785	4,74	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol monocaprylate	Mannitol Monokaprilat/kaprat
2	21,439	11,65	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat
3	24,429	8,62	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat
4	25,723	60,56	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat
5	26,959	14,43	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat

Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Dikaprilat/kaprat esterinin GC/MSD kromatogramında 14,785; 21,439; 24,429; 25,723 ve 26,959 alıkonma sürelerinde, belirgin beş pik olduğu görülmektedir. Bu piklerden 25,723 ‘deki pik esterleşmenin en yüksek olduğu bileşeni göstermektedir. Bu kromatograma göre ve Çizelge 3.8’de belirtilen verilere göre %95,26 oranıyla Mannitol Dikaprilat/kaprat oluşumu gerçekleşmiştir. Di- oluşumlarının yanında toplamda %4,74 kadar da Mannitol Monokaprilat/kaprat oluşumu da görülmüştür.

3.8.2. Mannitol Trikaprilat/kaprat Esterleri GC/FID-MSD Sonuçları

3.8.2.1. Fosforik Asit ile Sentezlenen Esterin GC/FID-MSD Sonuçları

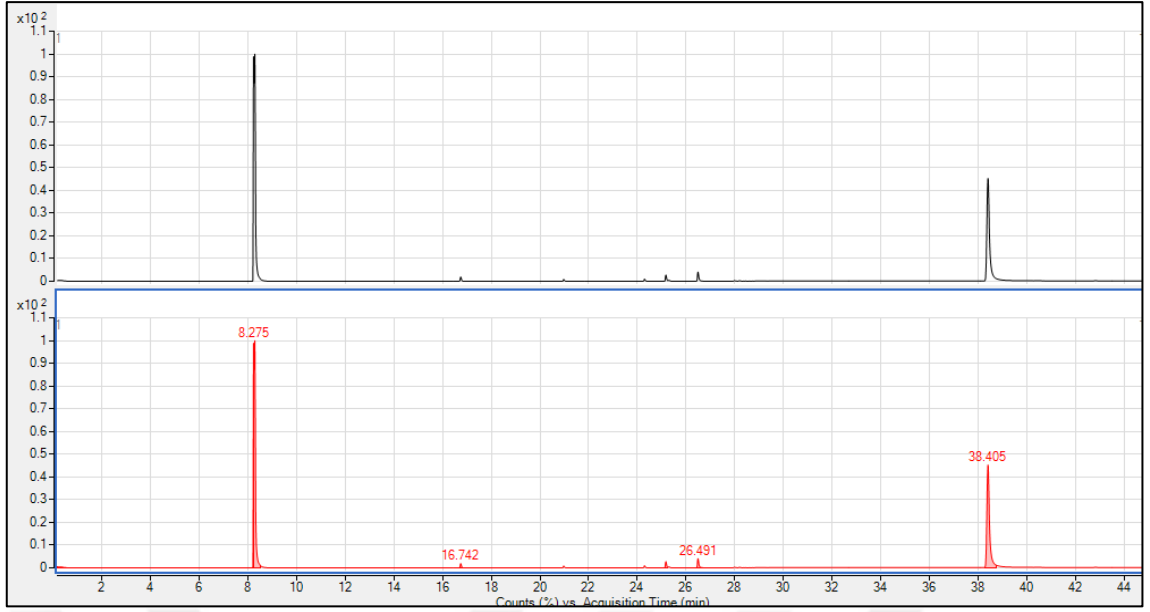


Şekil 3.28. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı.

Çizelge 3.9. Fosforik Asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı verileri.

Pik	ALIKONMA SÜRESİ (min.)	GENİŞLİK (min.)	ALAN (pA*s)	ALAN %	İSİM
1	26,652	0,0589	5,56152	1,0552	Mannitol Monokaprilat/kaprat
2	55,717	0,2732	25,32036	4,8042	Mannitol Trikaprilat/kaprat
3	59,06	0,2323	3,58635	0,6804	Mannitol Trikaprilat/kaprat
4	59,877	0,1629	71,80450	13,6241	Mannitol Trikaprilat/kaprat
5	62,245	0,2889	9,77947	1,8555	Mannitol Trikaprilat/kaprat
6	65,444	0,6872	410,98740	77,9803	Mannitol Trikaprilat/kaprat

Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterinin GC kromatogramında birden fazla belirgin pik olduğu görülmüştür. Bu piklerden 26,652 ‘deki pik ortamda %1,0552 kadar Mannitol Monokaprilat/kaprat oluşumu olduğunu göstermiştir. Diğer pikler ise Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerinin oluştuğunu göstermiştir. Özellikle 65,444 alıkonma süresinde görülen pik %77,9803’lük bir alanla en belirgin tri-oluşumunun görüldüğü pik olmuştur.



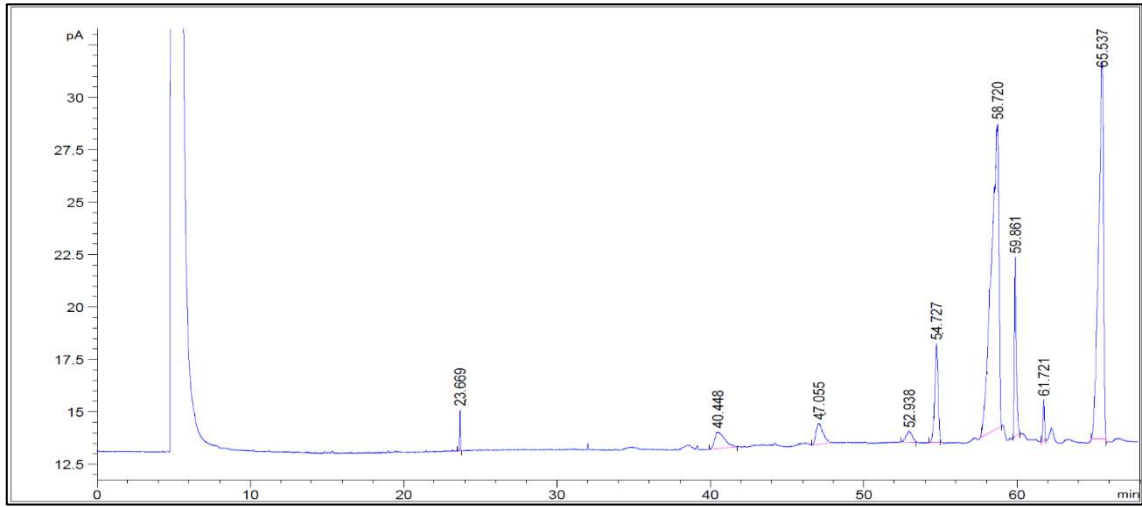
Şekil 3.29. Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı.

Çizelge 3.10. Fosforik Asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı verileri.

Pik	ALIKONMA SÜRESİ (min.)	ALAN %	KÜTÜPHANE TANIMI	İSİM
1	16,742	2,24	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol monocaprylate	Mannitol Monokaprilat/kaprat
2	26,491	4,25	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat
3	38,405	93,51	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol tricaprylate	Mannitol Trikaprilat/kaprat

Fosforik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterinin GC kromatogramında birden fazla belirgin pik olduğu görülmüştür. Bu piklerden 38,405'deki pik ortamda %93,51 kadar Mannitol Trikaprilat/kaprat oluşumu olduğunu göstermiştir. Diğer pikler ise %2,24 Mannitol Monokaprilat/kaprat ve %4,25 Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerinin oluştuğunu görülmüştür.

3.8.2.2. PTSA ile Sentezlenen Esterin GC/FID-MSD Sonuçları

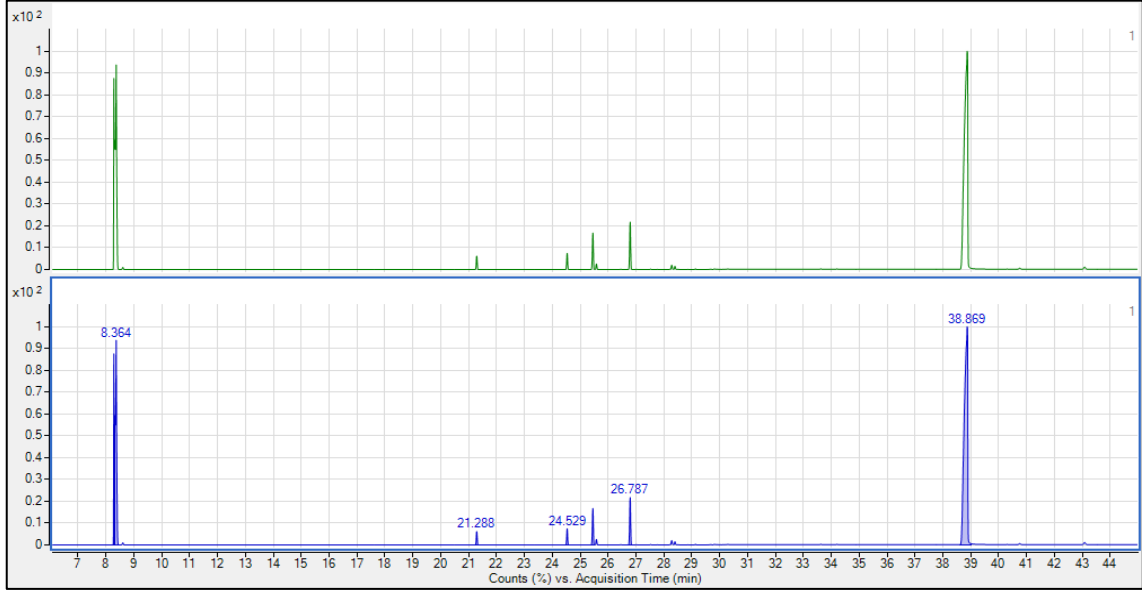


Şekil 3.30. p-Toluen Sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı.

Çizelge 3.11. p-Toluen Sülfonik Asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı verileri.

Pik	ALIKONMA SÜRESİ (min.)	GENİŞLİK (min.)	ALAN (pA*s)	ALAN %	İSİM
1	23,669	0,0580	6,78853	0,5825	Mannitol Monokaprilat/kaprat
2	40,448	0,7419	35,50808	3,0473	Mannitol Dikaprilat/kaprat
3	47,055	0,5235	31,28787	2,6851	Mannitol Dikaprilat/kaprat
4	52,938	0,4518	14,61228	1,2540	Mannitol Trikaprilat/kaprat
5	54,727	0,2621	74,15339	6,3639	Mannitol Trikaprilat/kaprat
6	58,72	0,5763	502,87149	43,1569	Mannitol Trikaprilat/kaprat
7	59,861	0,1506	77,34075	6,6374	Mannitol Trikaprilat/kaprat
8	61,721	0,1305	15,54267	1,3338	Mannitol Trikaprilat/kaprat
9	65,537	0,3780	407,11102	34,9386	Mannitol Trikaprilat/kaprat

p-Toluen sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterinin GC kromatogramında birden fazla pik olduğu görülmüştür. Bu piklerden 23,669 ‘deki pik %0,5825 alanla Mannitol Monokaprilat/kaprat 40,448 ve 47,055 ‘de görülen piklerde ortamda Mannitol Dikaprilat/kaprat oluşumu olduğunu göstermiştir. Diğer pikler ise Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerinin oluştuğunu göstermiştir. Özellikle 58,72 alıkonma süresinde görülen pik %43,1569’luk bir alanla en belirgin tri- oluşumunun görüldüğü pik olmuştur.



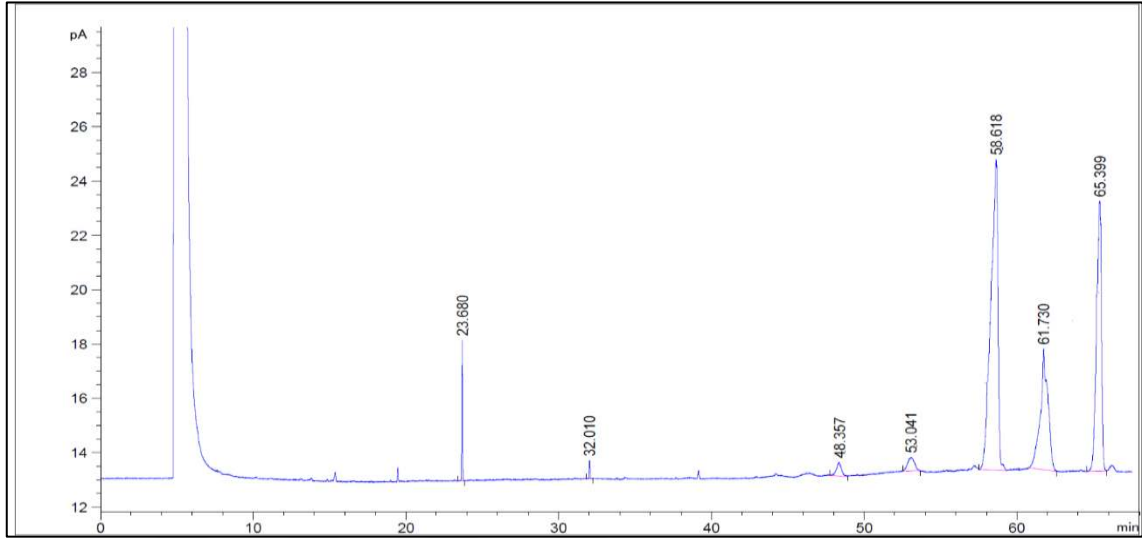
Şekil 3.31. p-Toluen Sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı.

Çizelge 3.12. p-Toluen Sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı verileri.

Pik	ALIKONMA SÜRESİ (min)	ALAN %	KÜTÜPHANE TANIMI	İSİM
1	21,288	3,21	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat
2	24,529	3,98	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat
3	26,787	8,45	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat
4	38,869	84,36	1,4:3,6-Dianhidro-D-Mannitol tricaprylate	Mannitol Trikaprilat/kaprat

p-Toluen Sülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterinin GC kromatogramında birden fazla belirgin pik olduğu görülmüştür. Bu piklerden %15,65 kadar Mannitol Dikaprilat/kaprat oluşumu olduğunu göstermiştir. 38,869 alıkonma süresinde görülen pik %84,36'lık bir alanla en belirgin tri- oluşumunun görüldüğü pik olmuştur.

3.8.2.3. MSA ile Sentezlenen Esterin GC/FID-MSD Sonuçları

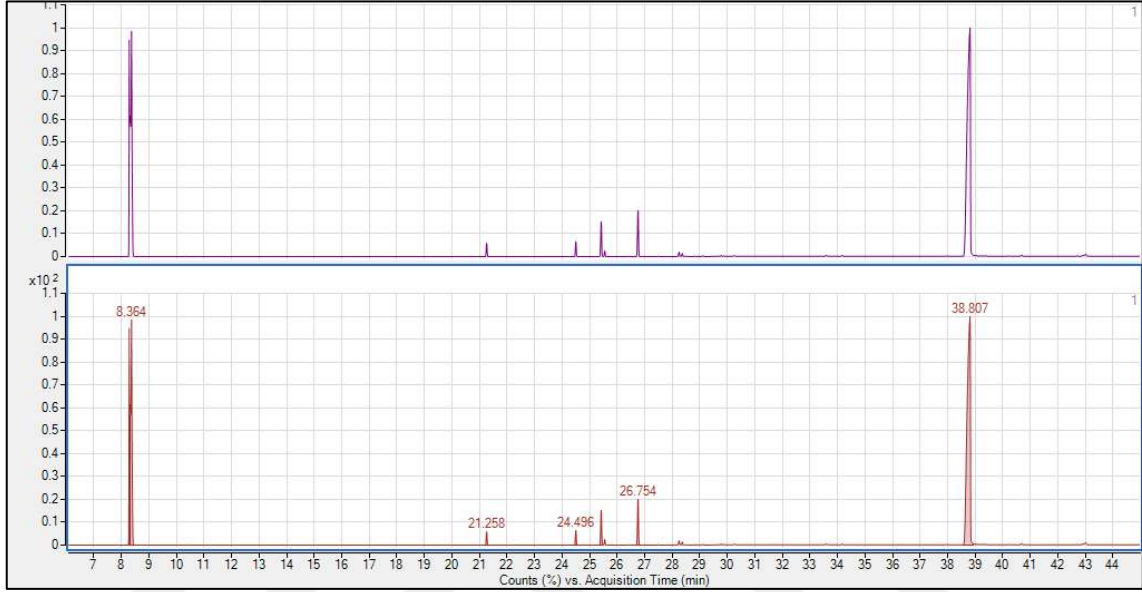


Şekil 3.32. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı.

Çizelge 3.13. Metansülfonik Asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/FID kromatogramı verileri.

Pik	ALIKONMA SÜRESİ (min.)	GENİŞLİK (min.)	ALAN (pA*s)	ALAN %	İSİM
1	23,680	0,0576	17,91487	2,2533	Mannitol Monokaprilat/kaprat
2	32,010	0,0655	2,64687	0,3329	Mannitol Dikaprilat/kaprat
3	48,357	0,3667	11,34926	1,4275	Mannitol Dikaprilat/kaprat
4	53,041	0,5061	15,55718	1,9567	Mannitol Trikaprilat/kaprat
5	58,618	0,539	370,61288	46,6154	Mannitol Trikaprilat/kaprat
6	61,73	0,5743	153,72313	19,3352	Mannitol Trikaprilat/kaprat
7	65,399	0,3741	223,23819	28,0787	Mannitol Trikaprilat/kaprat

Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterinin GC kromatogramında birden fazla belirgin pik olduğu görülmüştür. Bu piklerden 23,680 ‘deki pik ortamda %2,2533 kadar Mannitol Monokaprilat/kaprat oluşumu olduğunu göstermiştir. Diğer pikler ise Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerinin oluştuğunu göstermiştir. Özellikle 58,618 alıkonma süresinde görülen pik %46,6154’lük bir alanla en belirgin tri- oluşumunun görüldüğü pik olmuştur.



Şekil 3.33. Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı.

Çizelge 3.14. Metansülfonik Asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat ürününe ait GC/MSD kromatogramı verileri.

Pik	ALIKONMA SÜRESİ (min.)	ALAN %	KÜTÜPHANE TANIMI	İSİM
1	21,258	2,42	1,4:3,6-Dianhidro- D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat
2	24,496	3,21	1,4:3,6-Dianhidro- D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat
3	26,754	6,94	1,4:3,6-Dianhidro- D-Mannitol dicaprylate	Mannitol Dikaprilat/kaprat
4	38,807	87,43	1,4:3,6-Dianhidro- D-Mannitol tricaprylate	Mannitol Trikaprilat/kaprat

Metansülfonik asit ile sentezlenen Mannitol Trikaprilat/kaprat esterinin GC kromatogramında birden fazla belirgin pik olduğu görölmüştür. Bu piklerden 38,807'deki pik ortamda %87,43 kadar Mannitol Trikaprilat/kaprat oluşumu olduğunu göstermiştir. Diğer pikler ise %12,57 Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerinin oluştuğunu görölmüştür.



4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Çalışmalar boyunca fosforik asit, metansülfonik asit ve p-toluen sülfonik asit ile 1:2 ve 1:3 mol oranlarında esterleşme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Ester ürünleri, asit numarası, sabunlaşma sayısı, renk, HLB değeri, viskozite, viskozite indeksi, FTIR ve GC/FID-MS spektrumları, reaksiyon süresi ve verimliliği olarak farklı parametreler ile değerlendirilmiştir. Sonuç değerlendirmeleri, farklı katalizörler ile elde edilen sentezlerin ester oluşumuna etkisi ve farklı mol oranlarının ester oluşumuna etkisi olarak ele alınmıştır.

Esterleşme reaksiyonlarında kullanılan katalizör çeşitlerine göre sonuçlar değerlendirildiğinde;

- Fosforik asit ile sentezlenen ürünlerin reaksiyon verimlerinin daha iyi olduğu görülmüştür fakat reaksiyon süresi olarak ele alındığında ise en uzun süren reaksiyonlar yine fosforik asit ile olan sentezler olmuştur. Bu sonuçtan, fosforik asit ile sentezlenen reaksiyonlar da süre uzamış olsa da zamanla ortamda yan ürün oluşumuna neden olmadığı, oksidasyona dayanıklılığı daha çok artırarak ürünlerde renk kaybına neden olmadığı görülmüştür. Fosforik asit, proton (H^+) veren bir asittir ve esterleşme reaksiyonunda karbonil grubunun nükleofilik atağını katalize etmektedir. Fosforik asit ester bağının oluşmasını sağlamaktadır ve genellikle istenmeyen yan reaksiyonları düşük düzeyde kalmaktadır.
- Reaksiyon süresi en az olan PTSA katalizörü ile olan ürünler olmuştur fakat kısa süreye rağmen oksidasyon direncinin daha düşük olduğu ve ürün renginin fosforik asit ile yapılan ürünlere oranla daha koyu olduğu görülmüştür. PTSA katalizöründe reaksiyon veriminin de diğer katalizörlere göre düşük olması yan ürün oluşuma daha yatkın olduğunu da göstermiştir. P-toluen sülfonik asit güçlü bir asittir ve bazı durumlarda esterleşme reaksiyonlarına katılmayarak yan ürün oluşumuna neden olabildiği sonucuna varılmıştır.
- MSA katalizörü ile sentezlenen ürünlerde ise en koyu Gardner rengine sahip olduğu görülürken reaksiyon verimi PTSA katalizörüne göre daha iyi, reaksiyon süresi olarak da fosforik asit katalizörüne göre daha iyi olduğu görülmüştür.

- Farklı katalizörlerle sentezlenen ürünlerde asit numarası, sabunlaşma sayısı, HLB değeri, viskozite ve viskozite indeksi gibi parametrelerde yakın sonuçlar elde edilmiş olup, katalizörlerin bu parametreler üzerine fazla bir etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır.

Aynı hammaddelere sahip esterleşme reaksiyonlarında hammadde mol oranları değişimine göre sonuçlar değerlendirildiğinde;

- Daha yüksek mol oranları reaksiyon hızının daha hızlı gerçekleşmesi gerektiğini düşündürse de ortamda fazla reaktantın bulunması yan reaksiyon ürünlerini artırarak, reaksiyon süresine ve hızına olumsuz etki yaptığı görülmüştür. Uzun süreli reaksiyonlar, istenmeyen yan reaksiyonlara neden olup, verimi düşürmüştür. Diğer taraftan, kısa ve etkili reaksiyon süreleri, genellikle daha yüksek verimlilikle sonuçlanmıştır, çünkü istenilen ürünün oluşumu maksimize edilip, istenmeyen yan reaksiyonların oluşma olasılığı azaltılmıştır. Bu sebeple Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerinin, Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerine göre daha kısa süre de bittiği ve daha yüksek verimlilikle gerçekleştiği görülmüştür.
- Mol oranları arttıkça moleküler ağırlık artacağı için ortamda daha fazla ester oluşumundan söz etmek mümkün olmaktadır. Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerinin, Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerine göre sabunlaşma sayılarının ve daha yüksek olması ortamda bulunan fazla alkil grupları içeren alkollerin, daha fazla ester grubu ile reaksiyona girdiğini göstermiştir.
- Esterlerin HLB değerleri karşılaştırıldığında ise 1:2 mol oranlarında 5,85, 5,93 ve 5,68 değerleri, 1:3 mol oranlarında 4,68, 4,78 ve 4,53 değerleri elde edilmiştir. HLB değerlerinde bu oranlar yağ içinde çözünebilen emülgatörler olarak kullanılabileceğini göstermiştir.
- Ürünlerin FTIR spektrumu alınarak yapıları karakterize edilmiştir. FTIR spektrumlarında mannitole ait geniş OH piklerinin zamanla azaldığı görülmüştür. Kaprilik kaprik asitten gelen $1706,14\text{ cm}^{-1}$ 'de pik veren C=O bandı karakteristik yapının esterleşme reaksiyonu sonrasında $1738-1740\text{ cm}^{-1}$ 'lere kaydığı görülmüş ve esterleşme reaksiyonlarının gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Tüm katalizörlerle ve mol oranlarıyla yapılan ürünlerde başarılı bir şekilde esterleşme reaksiyonlarının gerçekleştiği görülmüştür.
- Ürünlerin GC/FID ve GC/MS cihazında karakterizasyonları yapılmıştır. GC/FID ve GC/MS spektrumlarında ise Mannitol Dikaprilat/kaprat esterlerinde -di

oluşumlarının, Mannitol trikaprilat/kaprat esterlerinde ise -tri oluşum oranlarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Mannitol Dikaprilat/kaprat ve Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerine ait GC kromatogramları karşılaştırıldığında ise 1:2 mol oranlarında en yüksek di- oluşumu %92 (FID) ve %95,68 (MSD) bir alanla PTSA katalizörüyle sentezlenen ürün olduğu görülmüştür. Bununla birlikte %60 (FID) ve %93,43 (MSD) alan ile de fosforik asit ile sentezlenen esterin en düşük Mannitol Dikaprilat/kaprat oranına sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Fakat 1:3 mol oranında bu durum tersine bir etki gösterdiği görülmüştür. %98,9 (FID) ve %93,51 (MSD) alanla fosforik asit en yüksek tri- oluşumuna sahipken %95 (FID) ve %84,36 (MSD) ile PTSA katalizatörü en düşük tri- oluşumuna sahip olduğu görülmüştür. Bununla birlikte hem Mannitol Dikaprilat/kaprat hem de Mannitol Trikaprilat/kaprat esterlerinin başarılı bir şekilde sentezlendiği gözlemlenmiştir. GC-MSD ve GC-FID karakterizasyon sonuçlarının aralarında korelasyon olduğu görülmüştür.

- Esterleşme reaksiyonları sonucu oluşan esterler kozmetik sektöründe çok yönlü bir kullanım alanına sahip olacağını göstermektedir. Ürünlerin HLB değerlerinin 4-6 arasında olması, yağ bazlı formülasyonlarda stabiliteyi artırmak ve ürünün ciltte kolayca yayılmasını sağlamak amaçlı kullanılabilceğini göstermiştir. Ürünlerin sahip olduğu özelliklere göre nemlendiricilerde, güneş kremlerinde, fondötenlerde, vücut yağlarında, bakım kremlerinde ve saç bakım ürünleri gibi yağ bazlı formülasyonlara kullanılabilir potansiyele sahip olduğu öngörülmektedir. Ürünlerde kullanılan yağ asidinin de orta zincirli bir yağ asidi olması, ürünlerin oksidasyon ve hidrolitik kararlılığının daha yüksek olmasını sağlamakla birlikte ürün raf ömürlerini de uzatabileceği düşünülmektedir.
- Bu tez çalışmasında sentezlenen esterlerin başarılı kozmetik uygulamalara ve diğer sektörlerdeki uygulamalarına ulaşılması için özel bilgi ve disiplinler arası yaklaşımlar gerekmektedir. Bu ürünlerin geliştirilmesi sürecinde organik kimya, analitik kimya, formülasyon bilgisi, kimya mühendisliği ve diğer ilgili uzmanlar arasında sıkı bir işbirliği ve iletişim önemlidir. Bu nedenle, başarılı bir şekilde sentezlerin yapılması ve formülasyonlarda kullanılabilmesi için özel bilgiye, deneyime ve titizlikle yürütülen disiplinler arası çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

5. KAYNAKÇA

- [1] E. Aşın Yapar & S. Tuncay Tanrıverdi, ‘Yaşlanma Karşıtı Kozmetik Yaklaşımlar ve Ürün Bileşenleri, *Balıkesir Sağlık Bilimleri Dergisi* ,5 (2), 99-109, 2016.
- [2] Millî Eğitim Bakanlığı, ‘Güzellik ve Saç Bakım Hizmetleri: Temel Kozmetik’, 2016. [Online].Erişim:https://megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Cilt%20Bak%C4%B1m%C4%B1%20Kozmetikleri.pdf.
- [3] F. Rico, A. Mazabel, G. Egurrola, J. Pulido, N, Barrios & R. Marquez, ‘Meta-Analysis and Analytical Methods in Cosmetics Formulation: A Review’, *Cosmetics*,11, 1, 2023.
- [4] T.C. Ekonomi Bakanlığı, ‘Kozmetik Sektörü Raporları’,2023.[Online]. Erişim: <https://ticaret.gov.tr/data/5b87000813b8761450e18d7b/Kozmetik%202023.pdf>.
- [5] Kozmetik Kanunu, T.C. Resmî Gazete, Sayı 25771, 30 Mart 2005.
- [6] F. Wilson & D. Laghran, ‘The link between function and structure of esters’, *Personal Care Europe*, (57-60), Aston Chemicals, UK, 2017.
- [7] J. Wisniak, ‘Alexander William Williamson’, *Education Quimica*, c. 20, ss. 360-368,2009.
- [8] S. Feng, ‘Research Progress in the Synthesis of Esters’, *IOP Conferences Series: Earth and Environmental Science*, 440, 022019,2020.
- [9] S. Ortega-Requena, C. Montiel, F. Máximo, M. Gómez, M. Dolores Murcia & J. Bastida, ‘Review Esters in the Food and Cosmetic Industries: An Overview of the Reactors Used in Their Biocatalytic Synthesis’, *Materials* 2024, 17, 268,2024.
- [10] E. Yiğitalp, ‘Fenolik Yapıdaki Bazı Bileşiklerin Değişik Asit Klorürlerle Esterleşme Tepkimeleri ve Oluşan Esterlerin Elektronik Özelliklerinin İncelenmesi’, Yüksek Lisans Tezi, Batman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,2014.

- [11] Z. Khan, F. Javed, Z. Shamair, A. Hafeez, T. Fazal, A. Aslam, W.B. Zimmerman & F. Rehman, 'Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters', *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, c. 103, ss. 80-101, 2021.
- [12] J. Otera, 'In Search of Practical Esterification', *Angewandte International Edition Chemie*, c. 40, ss. 2044-2045, 2001.
- [13] S.B. Singh & P.K. Tandon, 'Catalysis: A Brief Review on Nano-Catalyst', *Journal of Energy and Chemical Engineering*, c. 2, ss. 106-115, 2014.
- [14] H. Jabbari & N.N. Pesyan, 'Synthesis of polyol esters by p-toluenesulfonic acid catalyst as synthetic lubricant oils', *Asian Journal of Green Chemistry*, 41-45, 2017.
- [15] R. Rajkumar Sirsam, D. Hansora & G.A. Usmani, 'A Mini-Review on Solid Acid Catalysts for Esterification Reactions', *Journal of The Institution of Engineers (India): Series E*, c. 97, ss. 167-181, 2016.
- [16] Y-M. Ren, Z-C. Wu, R-C. Yang, T-X. Tao, J-J. Shao, Y-G. Gao, S. Zhang & L. Li, 'A Simple Procedure for the Esterification and Transesterification Using p-Toluene Sulfonic Acid as Catalyst', *Advanced Materials Research*, c. 781-784, ss. 259-262, 2013.
- [17] G. Zhang, S. Zhu, W. Zhang & Y. Wang, 'p-toluene Sulfonic Acid Catalyst in Synthesis of Ethylene Glycol Butyl Ether Acetate', *Advances in Engineering Research*, c. 5, ss. 1557-1560, 2014.
- [18] P. Bondioli, 'The preparation of fatty acid esters by means of catalytic reactions', *Topics in catalysis*, c. 27, ss. 77-82, 2004.
- [19] B.X. Luong, A.L. Petre, W.F. Hoelderich, A. Commarieu, J-A. Laffitte, M. Espeillac & J-E. Souchet, 'Use of methanesulfonic acid as catalyst for the production of linear alkylbenzenes', *Journal of Catalysis*, c. 226, ss. 301-307, 2004.
- [20] P. Kulkarni, 'Methane Sulphonic Acid is Green Catalyst in Organic Synthesis', *Oriental Journal of Chemistry*, 31(1):447-451, 2015.
- [21] M.B. Gawande, P.S. Branco & R.S. Varma, 'Nano-Magnetite (Fe₃O₄) as a Support for Recyclable Catalysts in the Development of Sustainable Methodologies', *Chemical Society Reviews*, 42, 3371-3393, 2013.

- [22] L. Morsch & S. Farmer, 'Organic Chemistry', *Libratexts Chemistry*, s.s. 21.6.3. [online]. Erişim: https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry.
- [23] T.W.G. Solomons, C.B. Fryhle & S.A. Snyder, 'Organik Kimya' (Çev. C. Uyanık), 11. baskı. v.11, s.s.789-793.
- [24] R.A. Mahian & V. Hakimzadeh, 'Sugar alcohols: A review', *International Journal of PharmTech Research*, c. 9, 7, ss. 407-413, 2016.
- [25] N.Z. Msomi, O.L. Erukainure & S. Islam, 'Suitability of sugar alcohols as antidiabetic supplements: A review', *Journal of Food and Drug Analysis*, 29(1): 1–14, 2021.
- [26] M. Chen, W. Zhang, H. Wu¹, C. Guang & W. Mu, 'Mannitol: physiological functionalities, determination methods, biotechnological production, and applications', *Applied Microbiology and Biotechnology*, 104(16):6941-6951, 2020.
- [27] H. Bertrand, M. Kyriazis, K.D. Reeves, J. Lyftogt & D. Rabago, 'Topical Mannitol Reduces Capsaicin-Induced Pain: Results of a Pilot-Level, Double-Blind, Randomized Controlled Trial', *PubMed, PM&R*, 7,1111-1117, 2015.
- [28] G.S. Grigoryan, Z.G. Grigoryan & A.Ts. Malkhasyan, 'Obtaining Esters of Mannitol and Sorbitol Using Stearic, Palmitic and Oleic Acids', *Chemistry and Bio logy*, ss. 13–16, 2016.
- [29] A. Sari, 'Thermal energy storage properties of mannitol–fatty acid esters as novel organic solid–liquid phase change materials', *Energy Conversion and Management*, c. 64, ss. 68-78, 2012.
- [30] X. Zhang, C. Yang, J. Li, Q. Meng, H. Raza & L. Zhang, 'Enzymatic Synthesis of Mannitol Dioctanoate and Its Utilisation in the Preparation of Structured Edible Oil', *International Journal of Food Science & Technology*, 51(3), 2015.
- [31] P. Tsupko, 'Sugar-Derived Oleogels in Cosmetics and Food Applications: a Case Study of Trehalose- and Mannitol-Based Gelators', A Master's Thesis Submitted to the Graduate Faculty in Chemistry in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Science, The City University of New York, 2020.
- [32] M. Taieb, C. Gay, S. Sebban & P. Secnazi, 'Hyaluronic Acid Plus Mannitol Treatment For Improved Skin Hydration and Elasticity', *Journal of Cosmetic Dermatology*, c.11, ss.87-92, 2012.

- [33] M. Rinaudo, B. Lardy, L. Grange & T. Conrozier, 'Effect of Mannitol on Hyaluronic Acid Stability in Two *In Vitro* Models of Oxidative Stress', *Polymers*, 6(7), ss.1948-1957, 2014.
- [34] N.K. Patel & S.N. Shah, 'Biodiesel from Plant Oils', *Food, Energy, and Water*, ss. 277-307, 2015.
- [35] Y. Zheng, M. Zheng, Z. Ma, B. Xin, R. Guo & X. Xu, 'Sugar Fatty Acid Esters', *Biology, Chemistry, and Technology*, ss. 215-243, 2015.
- [36] J.C.J. Bart, N. Palmeri & S. Cavallaro' Biodiesel Science and Technology', *Emerging New Energy Crops for Biodiesel Production*, ss. 226-284, 2010.
- [37] H.M.P. Manurung, J.Br. Tarigan & C.F. Zuhra, 'Study of Esterification between Oleic Acid and 2-Ethyl Hexanol by using the Microwave Method', *International Journal of Ecophysiology*, 5(2), 34-39, 2023.
- [38] R.A. Meyers, (Editor) 'Gas Chromatography, Encyclopedia of Physical Science and Technology', Tarzanai California, U.S.A., Ramtech Limited. 3. Baskı, ss.455-472, 2003.
- [39] A. Shrivastava, S. Sharma, M. Kaurav, A. Sharma, 'Characteristics and Analytical Methods of Mannitol: An Update', *International Journal of Applied Pharmaceutics*, c.13, ss. 20-32, 2021.
- [40] K. Olsson-Francis, N. K. Ramkissoon, A. B. Price, D.J. Slade, M. C. Macey, V. K. Pearson,' The Study Of Microbial Survival In Extraterrestrial Environments Using Low Earth Orbit and Ground-Based Experiments', *Methods in Microbiology*, c. 45, ss. 27-65, 2018.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : DENİZ ZENGİN

Yabancı Dili : İNGİLİZCE

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya	Düzce Üniversitesi	2024
Lisans	Kimya Mühendisliği	Eskişehir Anadolu Üniversitesi	2018
Lise	Fen Bilimleri	Düzce Cumhuriyet Anadolu Lisesi	2012

YAYINLAR

Tezden Çıkan Yayın

D. Zengin & H. İ. Uğraş ‘Kozmetik Sektöründe Kullanılan Mannitol Kaprilat/Kaprat Esterlerinin Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu’, *International Congress Of New Horizons in Sciences*, s.s. 61-70, 2023.

Diğer Yayınlar

D. Zengin.; A. İnce & E. Kaya, ‘Mannitol Oleat Ester Sentezi ve Yapısal Karakterizasyonu’, 5. *Uluslararası Mühendislik Araştırmaları Sempozyumu*, s.s.115, ISBN: 978-625-6330-04-7, 2024.

G. Çelik, E. Kaya, M. Özdiğer, T. Şimşek D. Zengin & A. İnce, ‘Doğal Kaynak Olarak Fındık Yağı Esterinin Sentezi ve Korozyon İnhibitör Etkinliğinin Araştırılması’, 5. *Uluslararası Mühendislik Araştırmaları Sempozyumu*, s.s.53, ISBN: 978-625-6330-04-7, 2024.

M. Özdiğer, E. Kaya, G. Çelik, D. Zengin, T. Şimşek & A. İnce, 'Yüksek Oksidasyon Direncine Sahip Zincir Yağı Formülasyonlarında Kullanılan Trimellitate Esterinin Sentezi ve Uygulaması', 5. *Uluslararası Mühendislik Araştırmaları Sempozyumu*, s.s.171, ISBN: 978-625-6330-04-7, 2024.

T. Şimşek, E. Kaya, M. Özdiğer, G. Çelik, D. Zengin & A. İnce, 'Petrokimya Endüstrisinde Korozyon İnhibitörü: Naftenik Asit İçeren İmidazolin Sentezi, 5. *Uluslararası Mühendislik Araştırmaları Sempozyumu*, s.s.137, ISBN: 978-625-6330-04-7, 2024.

