

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAM SÜLFAT TEREBENTİN ÜZERİNDEN SANDAL MYSORE
CORE BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ

ÖZLEM KELEŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. RAMAZAN ALTUNDAŞ

KASIM 2023

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HAM SÜLFAT TEREBENTİN ÜZERİNDEN SANDAL
MYSORE CORE BİLEŞİĞİNİN SENTEZİ

ÖZLEM KELEŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: PROF. DR. RAMAZAN ALTUNDAŞ
II. DANIŞMAN: DOÇ. DR. AKIN SAĞIRLI

KASIM 2023

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**SYNTHESIS OF SANDAL MYSORE CORE COMPOUND
FROM CRUDE SULFATE TURPENTINE**

ÖZLEM KELEŞ

**A THESIS OF MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

ADVISOR: PROF. DR. RAMAZAN ALTUNDAŞ
II. ADVISOR: DOÇ. DR. AKIN SAĞIRLI

NOVEMBER 2023



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/07/2023 tarih ve 2023/40 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 07/11/2023 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Özlem KELEŞ'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Ramazan ALTUNDAŞ

ÜYE

: Doç. Dr. Akın SAĞIRLI

ÜYE

: Prof. Dr. Ahmet Ceyhan GÖREN

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi İrem KULU

ÜYE

: Dr. Öğr. Üyesi Bilgesu Onur SUCU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Çalışmanın ilk bölümünde ham sülfat terebentin atığı içerisinde kötü kokuya sebep olan sülfür bileşiklerinin çeşitli oksitleme ajanlarıyla muamele edildikten sonra desülfüre terebentine dönüştürülerek fraksiyonlu distilasyon ile α -pinen, terebentinden ayrılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde, elde edilen α -pinen **OK1** üzerinden öncelikle oksitleme ajanı olan perasetik asit ile epoksidasyonu sonucunda α -pinen epoksit **OK2** daha sonra bir lewis asit (ZnCl_2) katalizörlüğünde sandal ağacı kokusu bileşiklerinin ana başlangıç bileşeni olan kamfolenal **OK3** hazırlanmıştır. Üçüncü bölümde ise, kamfolenal ile propanalin bazik ortamda aldol kondenzasyon ürünün sentezi **OK4** ve son olarak aldol ürününün seçici indirgenmesiyle hedef bileşik olan sandalmysore core sentezi **OK5** ve koku değerlendirmesi yapılmıştır. Ürünlerin yapısal aydınlatması, Wiley GC/MS Kütüphanesi ve "Parkim Fragrance House GC/MS Kütüphanesi"nden elde edilen GC-MS verileri, ^1H NMR ve ^{13}C NMR analizleri ile yapılmıştır.

Anahtar Kelime: Ham Sülfat Terebentin, α -Pinen, Desülfürizasyon, Kamfolenik Aldehit, Sandal Mysore Core.

ABSTRACT

In the first part of the study, sulfur compounds causing a bad odor in crude sulfate turpentine waste treated with various oxidizing agents to convert them into desulfurized turpentine. Fractional distillation was then performed to separate α -pinene from the turpentine. In the second part of the study, the obtained α -pinene was first subjected to epoxidation using peracetic acid as the oxidizing agent, resulting in α -pinene oxide (OK2). Subsequently, through a transformation reaction catalyzed by a Lewis acid (ZnCl_2), the main starting compound for sandalwood fragrance compounds, campholenal (OK3) was prepared. In the third part, the synthesis of the aldol condensation product between campholenal and propanal in a basic environment (OK4) was carried out. Finally, the target compound, sandalmysore core (OK5), was synthesized through the selective reduction of the aldol product, odor evaluation was made. The structural elucidation of the products was conducted using GC-MS data obtained from the Wiley GC/MS Library, "Parkim Fragrance House GC/MS Library," as well as ^1H NMR and ^{13}C NMR analyses.

Keywords: Crude Sulfate Turpentine, α -Pinene, Desulphurization, Campholenic Aldehyde, Sandal Mysore Core.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana alanımda yol gösteren, hedeflerime ulaşmamda yardımcı olan, bilgi ve tecrübelerini benimle koşulsuz paylaşan, nasıl bir bilim insanı olunması gerektiğini öğreten tez danışmanlarım saygıdeğer hocam Sayın Prof.Dr. Ramazan ALTUNDAŞ'a ve II. danışmanım Sayın Doç. Dr. Akın SAĞIRLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bana bu imkânı sunan, akademik eğitime her zaman önem ve destek veren Parkim Group ailesinin değerli Yönetici Direktörü İpek MÜSTECAPLIOĞLU'na

Tez çalışmalarım süresince devamlı yardımlarını gördüğüm, bilgi ve fikirlerinden her zaman destek aldığım kıymetli çalışma arkadaşım Kimyager Harun TAŞDEMİR'e ve laboratuvar çalışmalarımıdaki desteğinden dolayı Kimyager Fatma Yeşim ÇAT'a,

Her zaman yanımda olup bana güven veren, sevgi ve desteğini hep yanımda hissettiğim sevgili eşim Ahmet Furkan KELEŞ'e ve bu süreçte hayatımıza dahil olup neşe katan biricik oğlum Aybars'a,

Desteklerini daima arkamda hissettiğim canım annem Neslihan, babam İlker'e bana bu süreçte sunmuş oldukları tüm imkanlar ve sağladıkları kolaylıklar için en içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
1.2. İleri Dönüşüm	2
1.2.1. Atık ve Fire Türleri Nelerdir?	3
1.2.2. Endüstriyel Atık ve Fireler	5
1.2.3. Ham Sülfat Terebentin	5
1.2.4. Ham Sülfat Terebentinin Saflaştırılması	8
1.3. Terebentin	12
1.3.1. Çam Terebentin	14
1.3.2. Ağaç Terebentini	14
1.4. Terpenler	15
1.4.1. α -Pinen	17
1.5. α -Pinen Epoksit	19
1.6. Kamfolenik Aldehit	20
1.7. Sandal Mysore Core Sentezi	22
2. MATERYAL ve YÖNTEM	24
2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	24
2.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler	25
2.2.1. Gaz Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi (GC- MS) Analizi	25
2.2.2. Hafif Hidrokarbonlar, Kıvılcım Ateşlemeli Motor Yakıtı, Dizel Motor Yakıtı ve Motor Yağındaki Toplam Kükürtün Ultraviyole Floresan ile Belirlenmesine Yönelik Standart Test Yöntemi	26
2.3. Deneysel Çalışmalar ve Bulgular	26
2.3.1. Ham Sülfat Terebentin Tedariği ve İş Planı	26
2.3.2. Desülfürasyon Çalışmaları	27
2.3.2.1. Perasetik asit ile desülfürasyon çalışmaları	27
2.3.3. Fraksiyonel Distilasyon Çalışmaları α -Pinen (OK1) Eldesi	32
2.3.4. Sandal Mysore Core Sentez Çalışmaları	42
3. SONUÇLAR ve YORUMLAR	61
3.1. Perasetik Asit ile Desülfürasyon	61
3.2. Ozonlama ile desülfürasyon	62
3.2.1. Kolona yataklanmış inorganik katalizörler ile desülfürasyon çalışmaları	64
3.3. Fraksiyonel Distilasyon Çalışma Sonuçları	64
3.4. α -Pinen Epoksit Çalışma Sonuçları	64
3.5. Kamfolenik Aldehit Çalışma Sonuçları	65
3.6. Sandal Mysore Core Çalışma Sonuçları	66



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

DCM	: Diklorometan
DMF	: Dimetilformamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EA	: Etil Asetat
E.N.	: Erime noktası
FTIR	: Fourier transformu kırmızı ötesi spektroskopisi
Hek	: Hekzan
MHz	: Megahertz
mL	: Mililitre
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
TsCl	: p-toluensülfonil klorür

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1: OECD bölgesinde üretilen 2001 yılına ait toplam atık bileşimi.	4
Şekil 1.2: Terebentinin saflaştırma basamakları.	12
Şekil 1.3: İzopren birimi.	15
Şekil 1.4: Asiklik monoterpen hidrokarbonlar.	16
Şekil 1.5: Monosiklik monoterpen hidrokarbonlar.	16
Şekil 1.6: Bisiklik monoterpen hidrokarbonlar.	17
Şekil 1.7: α -Pinen enantiyomerleri.	17
Şekil 1.8: α -Pinen dönüşüm tepkimeleri.	18
Şekil 1.9: Hidrojen peroksit ile α -pinen epoksit sentezi.	19
Şekil 1.10 : α -Pinen oksidasyonundan elde edilen reaksiyon ürünleri: α -pinen epoksit (I), kamfolenik aldehit (II), verbenol(III), verbenon(IV), 1,2 pinanediol(V) ve trans sobrerol(VI).	20
Şekil 1.11: α -Pinen epoksit dönüşümleri.	20
Şekil 1.12: Kamfolenik aldehit sentezi.	21
Şekil 1.13 : Çinko bromür katalizörlüğünde kamfolenik aldehit sentezi.	21
Şekil 1.14: Çinko klorür katalizörlüğünde kamfolenik aldehit sentezi.	22
Şekil 1.15: Boron triflorür dietileterat katalizörlüğünde kamfolenik aldehit sentezi.	22
Şekil 1.16: Toluen ve çinko bromür ile kamfolenik aldehit sentezi.	22
Şekil 1.17: Kamfolenik aldehitten sandal mysore core sentezi.	23
Şekil 1.18: Sandal mysore core sentezi.	23
Şekil 2.1: Ham sülfat terebentininden başlayarak sandal mysore core sentezi.	26
Şekil 2.2: Vigroux kolon (150 cm'lik).	32
Şekil 2.3: FR1 kodlu çalışmanın GC analizi ve datası.	35
Şekil 2.4: FR2 kodlu çalışmanın GC-MS analizi ve datası.	36
Şekil 2.5: FR3 kodlu çalışmanın GC-MS analizi ve datası.	37
Şekil 2.6: FR4 kodlu çalışmanın GC-MS analizi ve datası.	38
Şekil 2.7: FR5 kodlu çalışmanın GC-MS analizi ve datası.	39
Şekil 2.8: FR6 kodlu çalışmanın GC-MS analizi ve datası.	40
Şekil 2.9: FR7 kodlu çalışmanın GC-MS analizi ve datası.	41
Şekil 2.10: OK2'nin sentezi.	42
Şekil 2.11: Sentezlenen OK2'nin ^1H NMR spektrumu.	43
Şekil 2.12: Sentezlenen OK2'nin ^{13}C NMR spektrumu.	44
Şekil 2.13: OK2'nin GC-MS analizi ve datası.	46
Şekil 2.14: OK3'ün sentezi.	47
Şekil 2.15: Sentezlenen OK3'ün ^1H NMR spektrumu.	48
Şekil 2.16: Sentezlenen OK3'ün ^{13}C NMR spektrumu.	49
Şekil 2.17: OK3'ün GC-MS analizi ve datası.	50
Şekil 2.18: OK4'ün sentezi.	51
Şekil 2.19: Sentezlenen OK4'ün ^1H NMR spektrumu.	52
Şekil 2.20: Sentezlenen OK4'ün ^{13}C NMR spektrumu.	53
Şekil 2.21: Sentezlenen OK4'ün IR spektrumu.	53
Şekil 2.22: OK4'ün GC-MS analizi ve datası.	55
Şekil 2.23: OK5 numaralı bileşik sentezi.	56
Şekil 2.24: Sentezlenen OK5'in ^1H NMR spektrumu.	57

Şekil 2.25: Sentezlenen OK5'in ^{13}C NMR spektrumu.	58
Şekil 2.26: Sentezlenen OK5'in IR spektrumu.	59
Şekil 2.27: Sentezlenen OK5'in GC-MS analizi ve datası.	60
Şekil 3.1: α -Pinen ozonolizinden iki Criegee ara ürününün oluşum mekanizması.	63
Şekil 3.2: Ozonlama sonrası terebentin GC-MS sonucu.	63
Şekil 3.3: α -Pinen epoksit üzerinden kamfolenik aldehit sentezi.	65



TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1: Kraft prosesinde koku verici maddelerin fiziksel özellikleri.	7
Tablo 1.2: Saflaştırmada elde edilen bulgular.	10
Tablo 1.3: Bazı ticari terebentinlerin bileşimleri (% olarak terpen bileşenleri).	13
Tablo 1.4: Bazı ticari terebentinlerin fiziksel özellikleri.	13
Tablo 1.5: Terebentinin yapısında bulunan monoterpen hidrokarbonların bazı fiziksel özellikleri.	17
Tablo 2.1: Deneylerde kullanılan kimyasallar.	24
Tablo 2.2: Oyka firmasından gelen ham sülfat terebentinin fiziksel özellikleri.	26
Tablo 2.3: Perasetik asit ile desülfürasyon çalışmaları.	27
Tablo 2.4: Ozonlama ile desülfürasyon çalışmalarına ait distilat miktarları.	28
Tablo 2.5: Kolona yataklanmış katalizörler ile desülfürasyon çalışmaları.	31
Tablo 2.6: Fraksiyon distilasyon sonuçları.	34
Tablo 3.1: Perasetik asit ile desülfürasyon çalışmalarına ait GC-MS analiz sonuçları.	62
Tablo 3.2: Alfa pinen epoksit çalışmaları.	65
Tablo 3.3: OK3'ün çalışmaları.	66

1. GİRİŞ

Atık malzemelerin yeniden kullanımı ve geri dönüşümü, tarihsel olarak ekonomik avantajları nedeniyle yaygın olarak gerçekleşen bir uygulamadır. Ancak, bu tür uygulamalar o dönemde çevre koruma amacıyla değil daha çok ekonomik faydaları nedeniyle gerçekleştiriliyordu. Geri dönüşümün modern anlamıyla çevresel koruma ve kaynak verimliliği amacıyla sistematik olarak uygulanmaya başlaması daha sonraları, özellikle 20. yüzyılın ortalarında ve sonlarında gelişti. Bu dönemde endüstriyel süreçlerde ve tüketim alışkanlıklarında büyük değişiklikler yaşandı ve çevre sorunları daha fazla önem kazandı. Bu nedenle, geri dönüşüm kavramı ve uygulaması, çevresel etkileri azaltmak ve sürdürülebilirlik sağlamak amacıyla daha bilinçli bir şekilde benimsenmeye başlandı [1]. Atık malzeme kapsamı içerisinde geri kazanım malzemelerinden birisi de üretim esnasında oluşan fire malzemelerdir. Üretim süreçlerinde oluşan fire malzemeler, atık yönetimi ve geri dönüşüm açısından önemli bir konudur. Fire malzemeler, üretim sırasında istenmeyen veya kullanılamaz hale gelen malzemeleri ifade eder. Bu malzemeler genellikle üretim tesislerinde oluşur ve çeşitli nedenlerle atık haline gelir.

Atık malzemelerin daha yüksek bir değere sahip ürünlere dönüştürülmesi olarak bilinen upcycling yöntemi malzemenin değeri tasarım ile daha yüksek bir noktaya taşınır. Fire malzemenin yeni bir ürünün girdisi olarak tasarıma dahil edilmesi ile bu atığın yeni bir ürüne dönüşümü sürdürülebilir bir şekilde mümkündür. Bunun bir örneği, bu tez çalışmasında yer verilen ve kâğıt prosesinde ortaya çıkan bir atığın değerlendirilmesidir.

Çam ağaçları, kâğıt üretimde yer alan Kraft prosesinde selüloz elde edilmesi öncesinde parçalanarak daha küçük boyutlar haline getirilmektedir. Sonrasında ise Kraft prosesinde bu parçalanıp ufalanmış ağaç kütesine, selüloz elde edilebilmesi için sodyum hidroksit ile alkali yapılmış havuz içerisinde sodyum sülfat ile muamele edilmektedir. Bu sırada lignine bağlı selüloz sistemden ayrılır, lignin ise sodyum ligno sülfonat formuna dönerek başka bir ara çıktıyı oluşturur. Fakat bu proses esnasında çam ağacında yüksek oranda yer alan sekonder metabolit terebentin yağı da sistemdeki lipofilik ortamda çözünebilen sülfürlü gruplar ile kontamine olarak ham sülfat

terebentin formuna döner ve bu şekilde istenmeyen yüksek kokulu bir yan atık olarak prosesten çıkar. Kraft prosesinde ortaya çıkan ham sülfat terebentinin yüksek miktarda terpen içermesi sebebiyle katma değerli esans maddelerini elde etmede kullanılan hammaddelerdendir [2], [3]. Ham sülfat terebentin içerisinde GC-MS verimi %78- 85 oranında yer alan α -pinen monoterpeninden yola çıkarak ticari değere sahip birçok esans hammaddesi bileşiği elde edilebilmektedir [4], [5].

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Bu çalışmada, kâğıt üretiminde atık olarak açığa çıkan ve fiyatı 10 \$/kg olan ham sülfat terebentininden yola çıkarak ticari değere sahip sandal ağacı kokusu bileşiklerinden biri olan sandalmysore core (33 \$/kg) bileşiğinin eldesi hedeflenmektedir. Ham sülfat terebentin içerisinde %78-85 oranında yer alan α -pinen monoterperninden, öncelikle α -pinen epoksit ve o ara üründen de kamfolenik aldehit kimyasalı elde edilmektedir. kamfolenik aldehit ise sentetik sandal ağacı kokusuna sahip olan hemen hemen tüm katma değerli esans hammaddelerinin elde edilmesinde kullanılan başlangıç metaryeli olma özelliği taşımaktadır.

Ticari olarak bakıldığında doğal sandal ağacı yağında bulunan sandal ağacı kokusundan sorumlu α -santalol ve β -santalol bileşiklerinin pahalı ve temini zor olduğu düşünüldüğünde, kamfolenik aldehit'ten türetilen sandal ağacı kokusuna sahip sentetik bileşikler (Sandalor, firsantol, ebanol, javanol, polisantol ve sandal mysore core), parfümeri ve kozmetik endüstrilerinde hammadde olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [6]. Bu çalışmanın yenilikçi yönü, yerli yan atık hammadde kullanımı ile değerli kimyasalların üretimi olarak öne çıkmaktadır. Yerli ve atık bir kaynağın kullanımının sağlanması ve ileri organik sentez bilgisini endüstriyel üretime aktarabilme açısından değerlendirildiğinde sürdürülebilirlik adına önemli çalışmalar gerçekleştirilme potansiyeli yüksektir.

1.2. İleri Dönüşüm

Günümüzde dünya genelinde toplam yılda 1.3 milyar tondan fazla atık ortaya çıkmaktadır, 2025'te bu rakamın 2.6 milyar ton/yıl a ulaşarak iki katına çıkması beklenmektedir [7].

Geri dönüşüm ve yeniden kullanım kavramlarının son yıllarda yaygınlaşması ve özellikle tasarımı içeren yeni bir anlayış ve sektörü doğurması, çevresel ve sürdürülebilirlik bilincinin artmasıyla ilişkilendirilebilir. İnsanlar ve işletmeler, atıkları sadece çöp olarak görmek yerine, bu malzemeleri yeni ürünlerin üretiminde kullanmanın yollarını aramaya başladılar. Bu yaklaşım, atıkların kaynak olarak görülmesini ve yeniden kullanım veya geri dönüşüm yoluyla değerlendirilmesini içerir.

Türkçe'de "upcycling" terimine karşılık olarak "ileri dönüşüm" ifadesi kullanılmıştır. Bu ifade, atık malzemelerin daha yüksek bir değere sahip ürünlere dönüştürülmesini vurgular. İleri dönüşüm, sadece malzemelerin değerlendirilmesini değil, aynı zamanda tasarımın ve yaratıcılığın önemli bir parçasıdır. Bugüne kadar yapılan upcycle çalışmalar sınırlı sayıda hayata geçirildi. Sınırlı kalmasının sebepleri aynı malzemenin sürekliliğinde yaşanan zorluklardır. Ordenez, Rexfelt ve Rahe'de From Industrial Waste to Product Design isimli makalelerinde aynı konuyu vurgulamışlardır [8]. Aşırı endüstrileşme sonucu ortaya çıkan fire malzemeler değerlendirilemeden kısa sürede hurda, çöp veya geri dönüşüme gönderilmektedir. Hurdacılık sayesinde değerlendirilebilir endüstrilere ulaşabilse de yine de çoğu zaman fiziksel işlem görüp ilk fire özelliklerini kaybederek yeniden kullanılmaktadır [8].

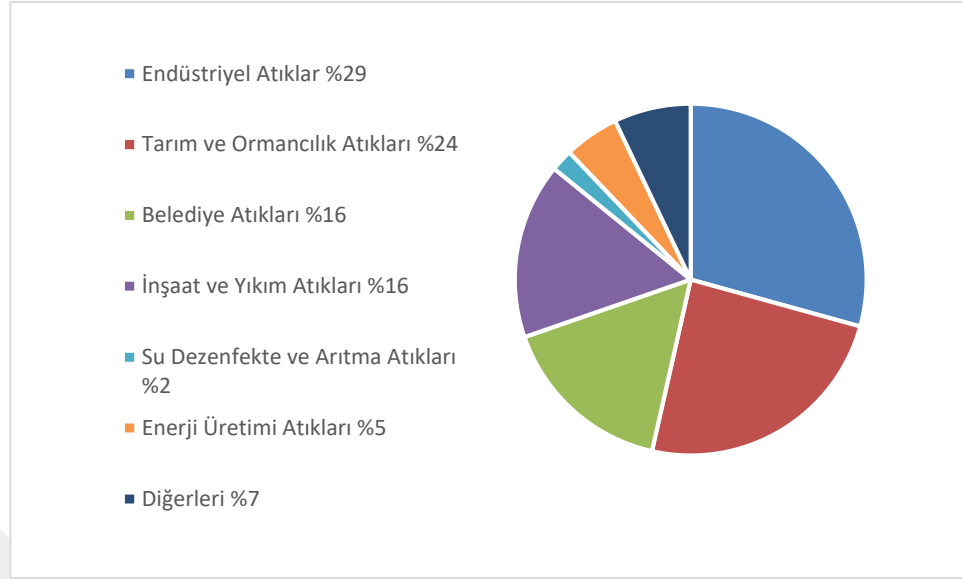
1.2.1. Atık ve Fire Türleri Nelerdir?

Atık, genellikle kaynağına, bileşimine ve kaynak türüne göre farklı kategorilere ayrılır. Bu kategoriler, atık yönetimi ve geri dönüşüm süreçlerini daha iyi anlamak ve ele almak için önemlidir. Atık türlerinin genel bir sınıflandırılması:

1. Endüstriyel atıklar
2. Tarım ve ormancılık atıkları
3. Belediye atıkları
4. İnşaat ve yıkım atıkları
5. Su dezenfekte ve arıtma atıkları
6. Enerji üretimi atıkları

Aşağıdaki şekilde OECD (Organisation for Economic Co-operation and

Development) ülkelerinden alınan verilere göre atıklar sınıflandırılmıştır [9].



Şekil 1.1: OECD bölgesinde üretilen 2001 yılına ait toplam atık bileşimi.

Fire malzemeleri Şekil 1.1’de gösterildiği gibi %29 oranında endüstriyel atıklar oluşturur. Bu malzemeler, üretim süreci sırasında oluşsa da kullanılmadan veya tüketiciye sunulmadan atık olarak kabul edilir. Ancak, bu malzemelerin değerlendirilmesi ve ileri dönüşümü, kaynak verimliliği açısından büyük önem taşır. Genellikle işletmelerin atık yönetimi süreçlerinin bir parçası olarak ele alınır ve geri dönüşüm veya ileri dönüşüm potansiyeli değerlendirilir. Bu malzemelerin endüstriyel atık sınıfında değerlendirilmesi, bu potansiyelin daha fazla önemsenmesine ve atık malzemelerin kaynak olarak yeniden kullanılmasının teşvik edilmesine yardımcıdır.

Fire malzemelerin kullanıma hazır bir hammadde olduğunu vurgulamak, bu malzemelerin sadece atık değil, aynı zamanda yeniden kullanılabilir kaynaklar olduğunu anlatmada önemli bir adım olur. Bu yaklaşım, sürdürülebilirlik ve kaynak yönetimi açısından olumlu bir etki yaratabilir. Fire malzemelerin daha fazla dikkate alınması ve değerlendirilmesi, atık miktarını azaltma ve kaynakları daha verimli bir şekilde kullanma yolunda önemli bir adımdır.

1.2.2. Endüstriyel Atık ve Fireler

Yapılan araştırmada atıkların sınıflandırılması için European Waste Codes (EWC) listesine bakılmıştır. EWC listesine göre atık kodları sınıflandırılmıştır. Ahşap işleme ve kâğıt, karton, kâğıt hamuru, panel (sunta) ve mobilya üretiminden kaynaklanan atıklar endüstriyel atıklara örnektir [10].

Bu çalışmada kâğıt hamuru prosesinde atık olarak meydana çıkan ham sülfat terebentinin ileri dönüşüm ile değerlendirilmesi ön plandadır.

1.2.3. Ham Sülfat Terebentin

Kâğıt üretimi sırasında çam ağaçları kesilir, yontulur ve NaOH ve Na₂SO₃ birlikte kullanılarak pişirilir. Bu proses, odunun selüloz dışındaki bileşenlerinin çözünmesini ve ayrışmasını sağlar, ardından buharlaştırılır. Terebentin ise bu ağaçların odunlarında bulunan yağlı reçinelerin içerisinde yer alır ve kâğıt hamuru üretiminde kullanılan çözücülerden kaynaklanan buharların yoğunlaştırılmasıyla elde edilir. Yoğunlaştırma işlemi sonucunda elde edilen sıvı üzerinde yüzen bir yağ bulunur ve bu yağın içeriğinde yaklaşık olarak %50-60 oranında terebentin ve %10-20 oranında çam yağı bulunur. Sülfat prosesi veya kraft prosesi, günümüzde kâğıt hamuru üretiminin büyük bir bölümünde kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde, odun hamuru kimyasal olarak ayrıştırılır ve daha sonra kâğıt hamuru üretiminde kullanılan selüloz elde edilir [11]. Kraft veya sülfat hamurunun üretim adımlarını aşağıdaki şekilde sıralamak mümkündür; [12].

1. Odun Hazırlığı: İşlem odunu kullanıma hazır hale getirmek için odunun kesilmesi, kabukların soyulması ve uygun boyutlara parçalanmasıyla başlar.

2. Pişirme : Odun parçaları, bir reaktörde kimyasal ayrışma işlemi için bir pişirme çözeltisi ile temas ettirilir. Bu çözelti genellikle (NaOH) ve (Na₂SO₄) içerir. Pişirme işlemi, odunun liflerini ayrıştırmak ve lignini çözmek için sıcaklık ve basınç kontrolü altında gerçekleştirilir [13].

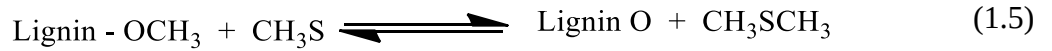
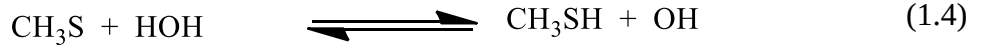
Pişirme çözeltisi içindeki sülfür iyonları (S²⁻) suyla reaksiyona girerek (1.1) hidrosülfür iyonları (HS⁻) oluşturabilir. Bu reaksiyon aşağıdaki dengeye göre gerçekleşir:



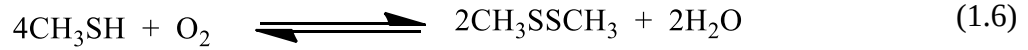
Piştirme çözeltisi içinde hem sülfür iyonları (S^{2-}) hem de hidrosülfür iyonları (HS^{-}) bulunur. Bu iyonlar, ligninin metoksi grupları ile (1.2) ve (1.3) reaksiyona girerek metillenmiş sülfür bileşiklerinin oluşumuna katkıda bulunur. Lignin, odunun yapısal bileşenlerinden biridir ve sülfat prosesi sırasında sodyum hidroksit ve sodyum sülfatın etkisiyle ayrıştırılır. Ligninin hidrolizi, bu süreçte gerçekleşen önemli bir kimyasal reaksiyondur. Hidroliz, su moleküllerinin lignin bağlarını parçalayarak daha küçük bileşenlere dönüşmesini sağlar [14].



(1.2) denklemindeki metil merkaptit iyonu ile su reaksiyona girerek (1.4) reaksiyonuna göre metil merkaptan oluşur.



Merkaptit aynı zamanda (1.5) denklemine göre dimetil sülfür oluşturur. Metil merkaptan (CH_3SH), zayıf asidik bir karaktere sahip olan bir bileşiktir ve alkali ortamda çözünür. Ancak, çözelti asidik hale getirildiğinde metil merkaptan serbest kalır. Alkali varlığında özellikle oksijen ile reaksiyona girerek dimetil disülfür (CH_3SSCH_3) olarak bilinen kirlilik kaynağı olan bir bileşiği oluşturur.



Dimetil sülfür, oldukça uçucu olduğundan ve alkali çözeltilerde çözünmez olduğundan büyük bir miktarı pişirme süresince çıkış gazlarıyla birlikte pişirme tankından ayrılır. Bu gazlar genellikle bir gaz temizleme sistemi aracılığıyla kontrol edilir ve çevresel etkilere neden olmamaları için uygun şekilde işlenir [14].

Oda sıcaklığında dimetil sülfür ve dimetil disülfür düşük kaynama noktasına sahip uçucu sıvılardır. Bu nedenle, normal atmosferik koşullarda bu bileşikler sıvı hâlde bulunurlar. Metil merkaptan (CH_3SH) ve hidrojen sülfür (H_2S) gaz hâlinedir ve oda sıcaklığında gaz formunda bulunurlar. Bu gazlar, düşük kaynama noktalarına sahip oldukları için hızla buharlaşır ve genellikle karakteristik kokuları nedeniyle kolaylıkla algılanabilirler [13].

Tablo 1.1: Kraft prosesinde koku verici maddelerin fiziksel özellikleri.

Bileşik Adı	Kaynama Nok. (°C)	Oda Sıcaklığında Koku Başlangıç Mik. (ppb)	Kabul Edilebilir Ntax.Kons. (ppm)
Hidrojen sülfür (H_2S)	- 61,8	0,4- 5	10
Metil merkaptan (MeSH)	5,8	2 -3	10
Dimetil sülfür (Me_2S)	38	1.0	-
Dimetildisülfür (MeSSMe)	118	-	-

3. Sıkıştırma ve Yıkama: Pişirme işleminden sonra, elde edilen hamur sıkıştırılır ve ardından yıkanır. Bu adım, hamurun içerisinde kalan kimyasal artıkların ve yan ürünlerin uzaklaştırılmasını sağlar.

4. Söndürme: Yıkanmış hamur, genellikle bir disk-söndürme sistemi kullanılarak asidik bir ortamda işlem görür. Bu adım, hamurun pH'nı ayarlar ve sülfat iyonlarını uzaklaştırır.

5. Ağartma: Söndürme işleminden sonra, hamur genellikle ağartma adımına tabi tutulur. Ağartma işlemi, hamurun beyazlatılması ve istenen saflık ve görünümün elde edilmesi için kimyasal ajanlar kullanılarak gerçekleştirilir.

6. Sıvılaştırma ve Yeniden Kazanım: Ağartma işleminden sonra, hamur genellikle büyük bir sıvılaştırma sistemi ile seyreltilir. Bu adım, hamurun yoğunluğunu azaltır ve selüloz liflerini daha kolay işlem yapılabilir hale getirir. Aynı zamanda, yan ürünlerin geri kazanımını ve enerji tasarrufunu sağlamak için kullanılan kimyasal maddelerin geri dönüşümünü içeren bir yeniden kazanım süreci de mevcuttur.

7. Selüloz Kurutma ve Kâğıt Üretimi: Sıvılaştırılmış hamur, genellikle kurutma silindirleri veya kurutma fırınları gibi ekipmanlar kullanılarak kurutulur. Kurutulmuş selüloz lifleri daha sonra kâğıt yapımı için kullanılır. Kâğıt üretimi adımları, selüloz liflerinin birleştirilmesini, şekillendirilmesini, kurutulmasını ve gerektiğinde işlenmesini içerir [12].

1.2.4. Ham Sülfat Terebentinin Saflaştırılması

Ham sülfat terebentini çözücü olarak kullanabilecek derecede saflaştırmak için kullanılan birçok proses vardır. Bu prosesler iki basamaktan oluşmaktadır.

1. Fraksiyonel veya buhar distilasyonu
2. Kimyasal uygulamalar

Kükürt içeren safsızlıkların giderilmesi için destilasyon yöntemi kullanılabilir. Kükürtlü bileşikler genellikle terebentinin içeriğinde bulunan diğer bileşenlerden daha düşük kaynama noktasına sahiptir, bu nedenle distilasyon sırasında bu bileşiklerin ayrılması mümkündür. Ancak, terebentinin istenmeyen kokulara ve renklere neden olan kükürtlü bileşiklerin tamamen uzaklaştırılması için bazen distilasyondan önce veya sonra kimyasal işlemler yapılması gerekebilir. Bu işlemler, kükürtlü bileşikleri indirgemek, oksitlemek veya başka kimyasal reaksiyonlarla dönüştürmek amacıyla gerçekleştirilebilir.

Kimyasal veya yarı kimyasal metotlar ham sülfat terebentinin saflaştırılmasında ikinci adım olarak kullanılmıştır.

- Sıcak veya soğuk hava geçirme

- Sulfat asiti ile muamele
- Oksidasyon ajanları ile muamele
- Etilen diamin ile muamele
- Alkali ile muamele
- Safsızlıkları çöktürmek için metal tuzları ile muamele
- Furan türevleri ile seçimli ekstraksiyon

Ham sulfat terebentinin düşük maliyetli ve tek bir işlem adımıyla çözücü olarak kullanılabilecek derecede saflaştırılması için geliştirilen düşük maliyetli bir başka proses vardır. Ham sulfat terebentinin saflaştırılmasında, hipoklorit çözeltisiyle dispersiyon işlemi ve saf su ile yıkama adımının kullanıldığı bir proses geliştirilmiştir. Ham sulfat terebentin ve hipoklorit çözeltisi karıştırıldığında iki ayrı faz oluşur: apolar faz ve polar faz. Apolar faz, ham sulfat terebentinin bulunduğu fazdır ve polar faz, hipoklorit çözeltisinin bulunduğu fazdır. Bu iki faz birbirleriyle karışmadan dururlar. Bu durumu aşmak için, dispersiyon işlemi sırasında mekanik karıştırma uygulanır. Mekanik karıştırma, iki farklı fazın daha iyi bir şekilde dağılmasını ve etkileşimini sağlar. Bu işlem, apolar ve polar bileşikler arasındaki teması artırır ve kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini kolaylaştırır. Böylece, hipoklorit çözeltisi ham sulfat terebentin içinde etkili bir şekilde dağılarak istenmeyen bileşiklerin oksidasyonunu gerçekleştirir. Oksidasyon işlemi, ham sulfat terebentin içinde bulunan kötü kokulu ve kükürtlü bileşiklerin suyla çözünebilir ürünlere dönüştürülmesini sağlar. Bu bileşikler, oksidasyon işlemi sonucunda daha kolay uzaklaştırılabilen sulfoksit ve sülfon formlarına dönüşür. Oksidasyon işleminden sonra, yıkama adımı gerçekleştirilir. Yıkama adımı, terebentinin içindeki artıkları, oksidasyon ürünlerini ve diğer istenmeyen bileşikleri uzaklaştırmak için kullanılır. Yıkama işlemi, temiz su veya uygun bir çözelti kullanılarak gerçekleştirilir. Yıkama işlemi, genellikle birden fazla kez tekrarlanır ve yıkama sayısı, istenen terebentin kalitesine bağlı olarak değişebilir. Yıkama işlemi sırasında kullanılan suyun pH değeri, önemli bir faktördür. Genellikle son atık yıkama suyunun pH değeri nötral hale gelene kadar yıkama yapılır. Bu, yıkama sürecinin etkili bir şekilde tamamlanması ve istenmeyen bileşiklerin

uzaklaştırılması için önemlidir. Bu şekilde, oksidasyon işlemi ve ardından yapılan yıkama adımlarıyla ham sülfat terebentinin kalitesi artırılır ve istenmeyen bileşiklerin uzaklaştırılması sağlanır. Yıkama adımları, terebentinin son kalitesine ve saflık seviyesine bağlı olarak değişebilir [15]. Hipoklorit çözeltisi ve CST karışım oranının 1:1 olarak alınması önerilmiştir. 0.1:1 ile 10:1 oranı arası denemeler yapılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır. En iyi sonuçların elde edilmesi için reaksiyon sıcaklığının 35-70 °C arasında olması ve kullanılan hipoklorit çözeltisi pH'ının 9,0 – 12,5 arasında olması önerilmiştir. Bu da hipoklorit çözeltisi klor içeriğinin yaklaşık 30-50 g/L olması demektir [15].

Tablo 1.2: Saflaştırmada elde edilen bulgular.

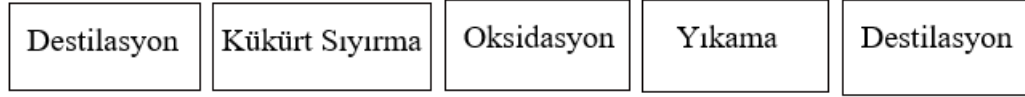
	ASTM değerleri	Ham Sülfat Terebentin	Elde Edilen Ağartılmış Terebentin
Yoğunluk (15.5 °C) g/cm ³	0,860 -0,875	0,865	0,866
Kırılma indisi (20 °C)	1,465 – 1,476	1,469	1,466
Kaynama Nok. (20 °C)	150 -160 °C	70	153
Renk (Saybolt)	11 ° - 19 °	Kahverengi	18 ° - 19 °
170°C altında destillenen	% 90	-	91,4
Kükürt içeriği (%ağ./hac.)	-	0,21 – 0,30	0,014
Klorür içeriği(%ağ./hac.)	-	0,003	0,092

Bir başka proseste terebentin buharlaştırılarak özel olarak hazırlanmış bir kolondan geçirilir. Kullanılan kolon, 20 cm iç çapında ve 2,5 m uzunluğunda molibden çeliğinden yapılmıştır. Kolonun etrafı, katalizörün ısıtılmasını sağlamak amacıyla elektrikli ısıtıcı birimler içeren bir kılıf ile kaplanmıştır. Kolonun içi ise aktive edilmiş ve granül veya pelet halde bulunan alümina katalizörü ile doldurulmuştur. Alümina katalizörü, terebentinin içerisinde bulunan istenmeyen bileşikleri ve kirlilikleri gidermek için kullanılır. Bu katalizör, terebentinin içerisinden geçerken kimyasal reaksiyonlara girerek istenmeyen bileşikleri ayrıştırır veya dönüştürür. Elektrikli ısıtıcı birimler, katalizörün etkin bir şekilde çalışabilmesi için kolonun içindeki sıcaklığın kontrol edilmesini sağlar. Isıtıcı birimler, kolonun etrafındaki kılıf aracılığıyla ısıyı transfer eder ve katalizörün optimum çalışma sıcaklığına ulaşmasını sağlar.

Bu sistem, terebentinin istenmeyen bileşiklerden arındırılmasını ve daha saf bir ürün

elde edilmesini sağlar. İşlem başladığında, kolon etrafındaki ısıtıcılar 220-320 °C sıcaklığa ayarlanır ve katalizör ısıtılır. Daha sonra, terebentinin bulunduğu basınçlı tank ısıtılır ve oluşan terebentin buharları katalizörün içinden geçirilir. Kolon çıkışında, işlem sonucunda elde edilen modifiye terebentin, bir yoğunlaştırıcıdan geçirilerek su dolu bir toplama tankında toplanır. Bu işlemle saatte 22-45 litre ürün elde edilir [16]. Yani sürecin verimliliği ve hızı, işlem koşullarına ve kullanılan ekipmana bağlı olarak değişebilir. İşlem sonucunda elde edilen modifiye terebentin, suyu uzaklaştırılmış ve istenilen kalitede bir üründür. Bu işlem, ham sülfat terebentinin saflaştırılmasını ve daha kullanışlı bir ürün elde edilmesini sağlar. CST ve onun destilasyon fraksiyonları, 5000 ppm (parts per million) ve daha yüksek miktarda kükürtlü bileşikler içerir. Bu kükürtlü bileşikler, genellikle organik sülfürler ve merkaptanlar olarak adlandırılan bileşiklerdir. α - pinen, β -pinen, kamfen ve karene gibi bileşikler, terebentinin temel bileşenleridir ve birçok endüstriyel uygulamada önemli rol oynarlar. Ancak, kükürtlü bileşiklerin varlığı, bu bileşiklerin kullanımını olumsuz etkiler [17].

Allen ve arkadaşının yapmış olduğu çalışmada ham terebentinin saflaştırılması için bir dizi işlem uygulanmış ve başlangıçta 5000 ppm olan kükürt içeriğinin 200-1000 ppm'ye düşürülmesi ve organik klorür içeriğinin de 250 ppm'nin altında olması hedeflenmiştir. Birinci destilasyon işleminde 10 mmHg vakum altında ve 200-250 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklık aralığında kaynayan bileşenler, destilasyon kolonu üzerinde bulunan soğutucudan geçirildikten sonra sıyırma kolonuna yönlendirilmiştir. Sıyırma işlemi, sürekli bir şekilde yapılacak şekilde tercih edilmiştir. Sıyırıcı gaz, kolona alttan verilerek atmosfer basıncında ve 250 °C sıcaklıkta yoğunlaşmayan uçucu kükürtlü bileşiklerin uzaklaştırılmasını sağlamıştır. Bu işlem, kükürt bileşiklerinin istenmeyen yan ürünler olarak kalmasını engellemek için önemlidir. Sıyırma kolonunda kalan çözelti, oksidasyon kazanında toplanır. Bu aşamada, çözeltiliye %10 klor içeren hipoklorit çözeltisi eklenerek şiddetli bir şekilde karıştırılır ve reaksiyona sokulur. Hipoklorit çözeltisi sürekli olarak eklenirken, alternatif olarak 5 dakika aralıklarla porsiyonlar halinde de ilave edilebilir. Oksidasyon işlemi sırasında sıcaklık 70 °C olarak kontrol edilir. Oksidasyon sonrasında, tankta bekletilen çözelti durulandıktan sonra sulu faz atılır. Oksidasyon sonucunda, istenmeyen bileşiklerden ayrıştırılmış olan rafine çözelti elde edilir. Dekante işlemiyle sulu faz çözeltiliden ayrılarak saflaştırılmış terebentin elde edilir [17].



Şekil 1.2: Terebentinin saflaştırma basamakları.

1.3. Terebentin

Terebentin, çoğunlukla kozalaklı ağaçlardan (genellikle çam ağaçlarından) elde edilen bir reçine olan terpenlerin uçucu hidrokarbonlar kısmını ifade eder. Terebentin ana bileşenleri arasında α -pinen, β -pinen, δ -3-karene, limonen ve bornil asetat bulunur. Bunlar, terebentinin karakteristik kokusunu, tat vericiliğini ve terapötik özelliklerini sağlar. Bu karışımda yer alan bileşikler arasında diğerlerine nazaran miktar olarak en önde gelen α -pinendir [18]. α -pinen üzerinden birçok kıymetli esans hammaddesi sentezlenebildiğinden, terebentin α -pinen eldesi için iyi bir hammadde kaynağı olarak göze çarpmaktadır. Uygulama alanlarına bakıldığında terebentin özellikle boya ve vernik incelticisi olarak kullanılmaktadır. Diğer taraftan, çözücü özellikleri sayesinde yağ, boya lekeleri ve yapışkanları çıkarmada etkilidir. Ahşap temizleyiciler, zemin temizleyicileri ve leke çıkarıcılar gibi ürünlerde bulunabilir. Ayrıca, parfüm, sabun, losyon ve diğer kişisel bakım ürünlerinde kullanılan bir bileşendir. Kokusu ve aromatik özellikleri nedeniyle parfüm ve kolonyalarda yaygın olarak tercih edilir. Sabun ve losyonlarda da kullanılarak hoş bir koku sağlar [19].

Terebentinin bileşimi, elde edildiği kaynağa bağlı olarak çeşitlilik gösterir (Tablo 1.1). Genel olarak, terebentin üç farklı tipi bulunmaktadır: çam terebentini, ağaç terebentini ve sülfat terebentini.

1. Çam Terebentini: Bu tür terebentin, çam ağaçlarından elde edilir. Genellikle kozalaklı ağaçların reçinelerinden damıtma veya sızdırma yöntemiyle elde edilir. Çam terebentini, doğal olarak çam yağı ve çam reçinesi içerir.

2. Ağaç Terebentini: Ağaç terebentini, kozalaklı ağaçlar dışındaki diğer ağaç türlerinden elde edilir. Örnek olarak, sedir, kavak veya huş gibi ağaçlardan elde edilen reçinelerin damıtılmasıyla elde edilir. Ağaç terebentini, çam terebentininden farklı bir bileşime sahip olabilir.

3. Sülfat Terebentini: Sülfat terebentini, kâğıt hamuru üretimi sırasında selülozun sülfatlama işlemi sonucunda ortaya çıkan yan üründen elde edilir. Bu tür terebentin, kimyasal bir işleme tabi tutulduğu için diğer terebentin tiplerinden farklı bir bileşime sahiptir.

Terebentinin bileşimini belirlemek için genellikle gaz kromatografisi gibi analitik teknikler kullanılır. Gaz kromatografisi, terebentinin içerdiği bileşikleri ayırtmak ve belirlemek için kullanılan bir yöntemdir. Bu sayede terebentinin hangi bileşikleri içerdiği ve hangi oranlarda bulunduğu belirlenebilir [18].

Tablo 1.3: Bazı ticari terebentinlerin bileşimleri (% olarak terpen bileşenleri).

Kaynağı	α - pinen	β - pinen	3-karen	Kamfen	Dipenten	p- simen	Diğer terpenler
Çam Terebentini							
A.B.D.	65,6	28,1	-	1,7	3,2	-	1,4
Fransa	71,9	23,8	-	1,2	1,6	-	1,5
Yunanistan	96,5	0,6	-	0,9	1,0	0,3	0,7
Portekiz	77,9	16,5	-	1,2	3,1		1,3
Rusya	59,8	4,1	24,1	1,4	3,7	2,8	4,1
Ham Sülfat Terebentin							
A.B.D.	65,5	20,4	1,8	1,4	8,2	0,4	2,3
Avusturya	64,3	13,5	14,5	1,1	2,8	-	3,8
Portekiz	76,7	15,4	-	1,2	3,5	-	3,2
İsveç	44,7	4,7	40,7	1,0	2,8	0,8	5,3
Rusya	61,9	2,3	15,5	3,7	7,1	1,5	9,0
Ağaç Terebentini							
A.B.D.	81,3	2,1	1,0	11,4	0,9	0,5	3,4

Tablo 1.4: Bazı ticari terebentinlerin fiziksel özellikleri.

Şehir veya Kasaba	Sp. ağırlık (20 °C)	Optik döndürme (20 °C)	Kırılma İndisi (20 °C)	Destilasyon %5	Aralığı °C %95
Çam Terebentini					
A.B.D.	0,8670	- 12,6	1,4714	155,5	174,0
Fransa	0,8625	-31,0	1,4702	154,5	168,0
Yunanistan	0,8610	39,9	1,4671	152,0	158,0
Portekiz	0,8650	-30,9	1,4708	154,5	178,0

Tablo 1.4: Devam.

Ham Sülfat Terebentin					
A.B.D.	0,8650	1,9	1,4714	154,5	181,5
Avusturya	0,8635	5,2	1,4704	154,5	180,0
Portekiz	0,8640	29,3	1,4704	152,0	190,0
İsveç	0,8670	17,9	1,4723	158,5	196,0
Ağaç Terebentini					
A.B.D.	0,8584	9,7	1,4660	157,0	164

1.3.1. Çam Terebentin

Çam terebentini, ticari olarak kullanılan en eski terebentin türlerinden biridir. Çam ağaçlarının yüzeylerinin sistematik olarak çizilmesi veya ince dilimlere ayrılmasıyla çam sakızının sızması sağlanır. Bu işlem genellikle "çam sakızı çıkarmak" olarak adlandırılır. Çam sakızının tamamı bir destilasyon kazanına alınır. Bu kazanda, terebentin suyla birlikte distile edilir ve birbirinden ayrılır çünkü terebentin ve su yoğunluk farkı nedeniyle ayrışır. Reçine, kazanda kalır ve erimiş halde dışarı alınır. Çalışma tamamlandığında, safsızlıklarla birlikte elde edilen ham reçine odun kıymıklarından ve kirlerden arındırılmak için sıcakta çözülür ve yıkanır. Daha sonra buhar distilasyonu ile saflaştırılır. Bu işlem, çam sakızının terebentin ve reçine bileşenlerini ayrıştırmak ve ham reçineyi saflaştırmak için kullanılan bir yöntemdir. Buhar distilasyonu, reçine içerisinde bulunan istenmeyen maddelerin uzaklaştırılmasına yardımcı olur ve sonunda daha saf ve kullanıma hazır reçine elde edilir [18].

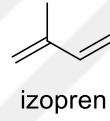
1.3.2. Ağaç Terebentini

Ağaçların özlerinde yağlı reçineler depolanmış halde bulunur. Ağaçlar kereste yapmak için kesildiğinde kökü yerde bırakılır. On yıl veya daha uzun bir süre sonra kalan kök genellikle odun kısmıdır ve yağlı reçineler açısından daha da zengindir. Uçucu yağlar, terebentin, monosiklik terpen hidrokarbonlar ve çam yağı elde edilmesi amacıyla rektifikasyon yöntemiyle ayrıştırılır. Uçucu yağların yalnızca %57'si terebentin iken, geri kalan kısım monosiklik terpen hidrokarbonlar ve çam yağı bileşenlerini içerir. Çözücünün önemli bir kısmı buharlaştırıcı cihazında terebentin, çam yağı ve reçine

arasından ayrılarak geri kazanılır. İlk buharlaştırıcıda kalan kısım ise ara buharlaştırıcıya yönlendirilir. Sonrasında, ara buharlaştırıcıdan çıkan buharlar sürekli fraksiyonlama kolonunun üst kısmına yönlendirilirken, geride kalan kısım ise son bitirme buharlaştırıcıya aktarılır. Sürekli fraksiyonlama kolonu, çam yağı ve terebentinden arta kalan çözücüyü ayrıştırarak uzaklaştırılır [19].

1.4. Terpenler

Terpenler, doğal olarak bitkilerde ve bazı mikroorganizmalarda bulunan geniş bir grup organik bileşiğin genel adıdır. Terpenler, izopren birimlerinin birleşmesiyle oluşan hidrokarbon bileşikleridir. İzopren, beş karbonlu bir yapıya sahip birimdir ve terpenlerin yapı taşı oluşturur. En basit terpen olan monoterpenler, izopren dimerlerinden oluşur [18].



Şekil 1.3: İzopren birimi.

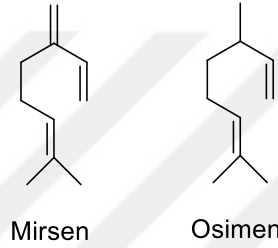
Terpenler, izopren birimlerinin tekrarlanmasıyla oluşan moleküllerdir. İzopren birimi 5 karbon atomu içerdiğinden, terpenlerdeki karbon atomu sayısı 5'in katları olarak değişir. Bu nedenle terpenler, hemiterpenler, monoterpenler, seskiterpenler, diterpenler, triterpenler gibi sınıflara ayrılır, karbon atomu sayılarına göre adlandırılır.

- Hemiterpenler: 5 karbon atomu içeren terpenlerdir. En basit terpenlerdendir.
- Monoterpenler: 10 karbon atomu içeren terpenlerdir. Monoterpenler bu gruba örnektir.
- Seskiterpenler: 15 karbon atomu içeren terpenlerdir. Farnesen seskiterpenlere bir örnektir.
- Diterpenler: 20 karbon atomu içeren terpenlerdir. Kampferol diterpenlere bir örnektir.
- Triterpenler: 30 karbon atomu içeren terpenlerdir. Skualen triterpenlere bir örnektir [20].

Bu sınıflandırma, terpenlerin yapısal özelliklerine ve izopren birimlerinin tekrarlanmasına dayanır. Karbon atomu sayısının değişmesi, terpenlerin farklı biyolojik rolleri ve işlevleri olmasını sağlar. Aynı zamanda, farklı karbon atomu sayılarına sahip terpenler farklı kimyasal ve fiziksel özelliklere de sahip olabilirler [20].

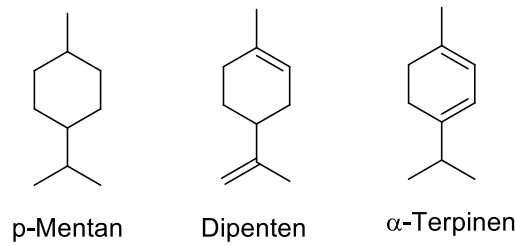
Terpenler, yapılarına bağlı olarak asiklik terpenler ve siklik terpenler olmak üzere iki gruba ayrılır.

- Asiklik Terpenler: Açık zincirli terpenlerdir. İzopren birimlerinin doğrusal olarak birleştiği yapıları içerirler. Örneğin, mirsen ve osimen asiklik bir terpendir.



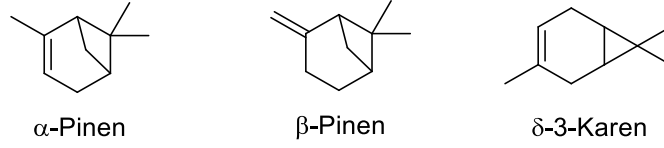
Şekil 1.4: Asiklik monotermen hidrokarbonlar.

- Siklik Terpenler: Halkalı yapıya sahip olan terpenlerdir. İzopren birimleri halkalar oluşturacak şekilde birleşir. Siklik terpenler, içerdikleri halka sayısına göre sınıflandırılır.
- Monosiklik Terpenler: Tek halka yapısına sahip terpenlerdir. Örneğin, p-mentan, dipenten ve α -terpinen monosiklik bir terpendir.



Şekil 1.5: Monosiklik monotermen hidrokarbonlar.

- Bisiklik Terpenler: İki halka yapısına sahip terpenlerdir. Örneğin, α -pinen, β -pinen ve 3-karen bisiklik bir terpenlere örnek olarak verilebilir [18].



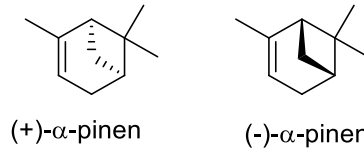
Şekil 1.6: Bisilik monotermen hidrokarbonlar.

Tablo 1.5: Terebentinin yapısında bulunan monotermen hidrokarbonların bazı fiziksel özellikleri.

	Kaynama Nok. (760 mmHg)	Yoğunluk (20°C)	Kırılma İnd. (20°C)	Erime Nok.	GC dk.
α - pinen	156	0,8595	1,4658	- 50	1,00
kamfen	158	—	—	+ 49	1,22
β - pinen	165	0,8722	1,4790	-50	1,58
limonen	176,5	0,8411	1,4730	-74	2,29
3- karen	170	0,8617	1,4742	—	1,82

1.4.1. α -Pinen

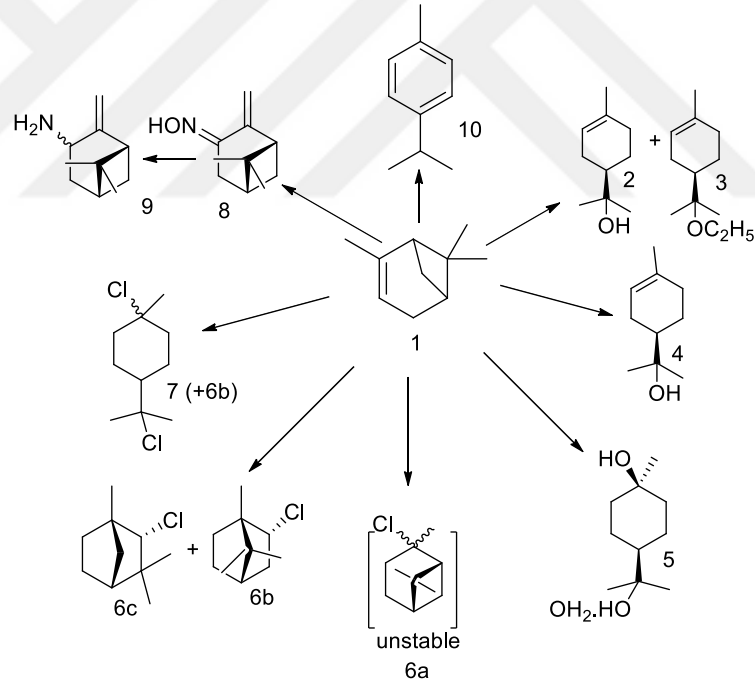
α -Pinen iki izomere sahip bir terpendir. Bir alken olup reaktif dört üyeli bir halka içerir. Başta çam olmak üzere birçok iğne yapraklı ağaç türünün yağlarında bulunur. Ayrıca biberiye (*Rosmarinus officinalis*) ve Satureja myrtifolia (bazı bölgelerde Zoufa olarak da bilinir) uçucu yağında da bulunur. Doğada her iki enantiyomer de bilinmektedir; (1S,5S)- veya (-)- α -pinen Avrupa çamlarında daha yaygınken, (1R,5R)- veya (+)- α -izomeri Kuzey Amerika'da daha yaygındır. Okaliptüs yağı ve portakal kabuğu yağı gibi bazı yağlarda rasemik karışım mevcuttur [18].



Şekil 1.7: α -Pinen enantiyomerleri.

α -Pinenin ticari olarak önemli türevleri linalool, geraniol, nerol, a-terpineol ve kamfen'dir [21]. Bir alkene bitişik dört üyeli halkanın varlığı nedeniyle reaktiftir. Bileşik, Wagner-Meerwein yeniden düzenlemesi gibi iskelet yeniden düzenlemelerine

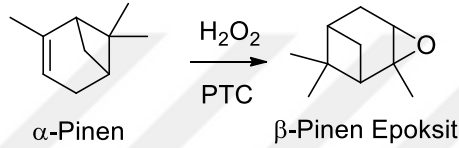
eğilimlidir. Asitler tipik olarak yeniden düzenlenmiş ürünlere yol açar. Konsantre sülfürik asit ve etanol ile başlıca ürünler terpineol 2 ve etil eteri 3 iken, buzlu asetik asit karşılık gelen asetatı 4 verir. Seyreltik asitlerle, terpin hidrat 5 ana ürün haline gelir. Bir molar eşdeğer susuz HCl ile basit ekleme ürünü 6a, dietil eter varlığında düşük sıcaklıkta oluşabilir, ancak çok kararsızdır. Normal sıcaklıklarda veya eter yoksa, ana ürün bornil klorür 6b ve az miktarda fensil klorür 6c'dir [22]. Uzun yıllar boyunca 6b ("yapay kafur" olarak da adlandırılır), kamfen'den yapılan bornil klorür ile aynı olduğu doğrulanana kadar "pinen hidroklorür" olarak adlandırılmıştır. Daha fazla HCl kullanılırsa, akiral 7 (dipenten hidroklorür) bir miktar 6b ile birlikte ana üründür. Nitrozil klorür ve ardından baz, "pinyamin" 9'a indirgenebilen oksim 8'e yol açar. Hem 8 hem de 9 sağlam bir dört üyeli halka içeren kararlı bileşiklerdir ve bu bileşikler pinen iskeletinin bu önemli bileşeninin tanımlanmasında büyük ölçüde yardımcı olmaktadır [23].



Şekil 1.8: α -Pinen dönüşüm tepkimeleri.

1.5. α -Pinen Epoksit

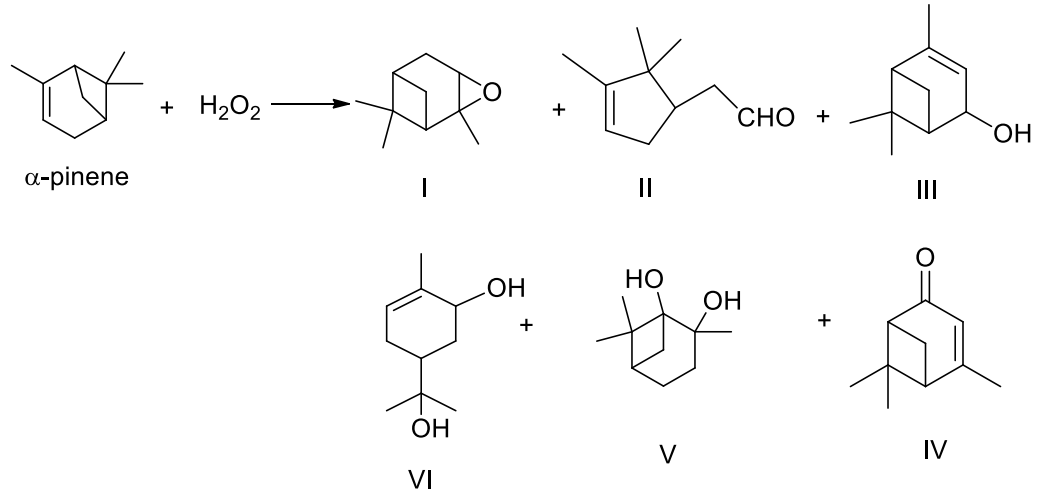
α -Pinenin epoksitleme tepkimesinde hidrojen peroksit, perasetik asit gibi oksitleme ajanları kullanıldığı bilinmektedir. Resul ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada α -pinenin oksitlenme sürecinde önemli bir gelişme raporu sunmaktadır. Çalışmada çevre dostu H_2O_2 kullanılarak yüksek atom ekonomisi (%93) ve α -pinen oksitine yüksek seçicilik (%100) sağlanmıştır. α -Pinenin H_2O_2 ile epoksitlenmesi, tungsten bazlı polioksometalatlar kullanılarak herhangi bir çözücüye ihtiyaç duyulmadan katalizlenmiştir [24].



Şekil 1.9: Hidrojen peroksit ile α -pinen epoksit sentezi.

Jiang Huanfeng ve arkadaşları, α -pinenin epoksitlenmesi için yapılan çalışmada α -pinen, etilik nitril, tert-bütanol, hidrojen karbonat ve hidrojen peroksit gibi belirli malzemelerin mol oranlarına göre karıştırılır. B alt grubunun metal tuzu kullanılarak çevrim gerçekleştirilir. Karışım, 4, 1.0-1.4 aralığında katalizör olarak kullanılarak normal sıcaklıkta 45-55 saat boyunca reaksiyon devam eder. Bu reaksiyon sonucunda oluşan tortu, filtrelendir. Filtrelenmiş ürünlerdeki organik madde çıkarılmakta ve ürün, yıkama ve kurutma işlemleriyle çözücülerden arındırıldıktan sonra elde edilir [25].

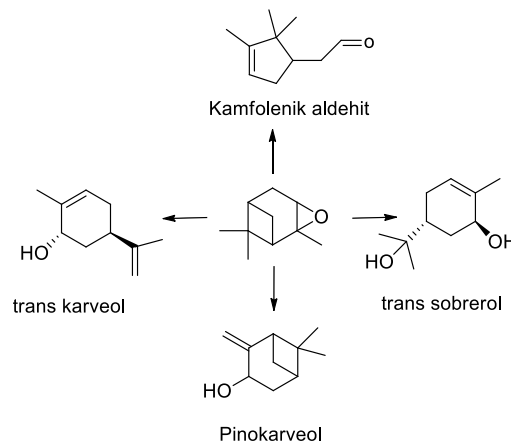
Cánepa, ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmada, hidrotermal sentezle hazırlanan ve ağırlıkça %1,12 Ti içeriğine sahip Ti-MCM-41 kullanılarak α -pinenden hidrojen peroksit ile oksidasyonun incelendiği belirtilmektedir. Bu çalışmada, gözlenen ana reaksiyon ürünleri α -pinen epoksit, verbenon, verbenol ve kamfolenik aldehit olup, bu bileşikler ilaç, parfüm ve kozmetik endüstrilerinde kullanılır. Araştırmada, reaktiflerin konsantrasyonu, katalizör ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin reaksiyon hızı üzerindeki etkileri incelendiğinde sonuç olarak, katalizör kaybı olmadan tekrar tekrar kullanılabilen aktivite veya seçicilik, reaksiyonun kesinlikle heterojen bir süreç olduğunu rapor eder [26].



Şekil 1.10 : α -Pinen oksidasyonundan elde edilen reaksiyon ürünleri: α -pinen epoksit (I), kamfolenik aldehit (II), verbenol(III), verbenon(IV), 1,2 pinanediol(V) ve trans sobrerol(VI).

1.6. Kamfolenik Aldehit

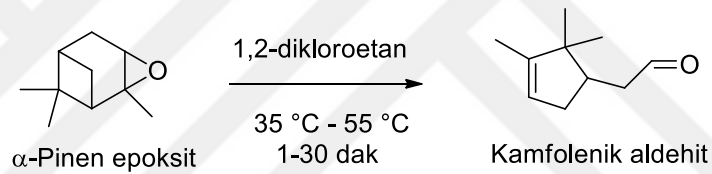
α -pinen epoksidin kamfolenik aldehite yeniden düzenlenme reaksiyonu stereospesifik bir reaksiyondur. α -Pinen oksitin çeşitli dönüşümleri arasında kamfolenik aldehit (CPA), trans-carveol, trans-sobrerol, pinocarveol bulunur. Kamfolenik aldehit, terebentin yağından izole edilen α -pinenin sentez süreciyle elde edilebilen değerli bir kimyasaldır. Bu nedenle, ekonomik ve çevreye zararsız bir sentez yöntemi olarak büyük önem taşır [27].



Şekil 1.11: α -Pinen epoksit dönüşümleri.

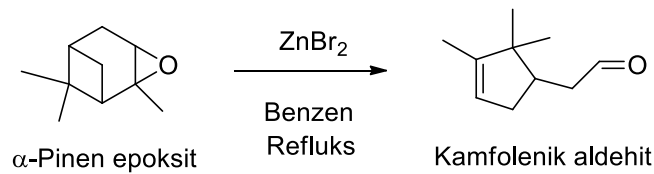
Özellikle kamfolenik aldehit (CPA), ticari sandal ağacı benzeri kokuların üretiminde kullanılır. Sandalor ve Javanol (Givaudan), Bacdanol (IFF), Brahmanol (Dragoso) ve Polisantol (Firmenich) gibi ticari olarak bilinen sandal ağacı kokularının ana yapısını oluşturur. CPA, parfümeri endüstrisinde koku özelliğinden dolayı hem hammadde hem de sentez başlatıcısı olarak kullanılır [28]. Browsted asitleri α -pinen epoksit kamfolenal dönüşümünde maksimum %55 seçicilik verirken, Lewis asitleri, özellikle çinko halojenürler, %85'e kadar yüksek seçicilik verir [29].

Kamfolenik aldehidin sentezinde seçici ve verimli bir katalitik yöntemin geliştirilmesine yönelik önemli bir çalışma olduğu rapor edilmiştir. İyi dağılmış Lewis asit varlığının, yüksek seçicilik sağlayarak kamfolenik aldehitin verimli bir şekilde sentezlenmesine katkıda bulunmuştur [28]. Sofia M. Bruno ve arkadaşlarının yapmış olduğu diğer çalışmada 1,2-dikloroetan çözücüsü kullanılarak 55 °C'de 1 dakika veya 35 °C'de 30 dakika içinde α -pinenden %68 verimle kamfolenik aldehit elde edilir [28].



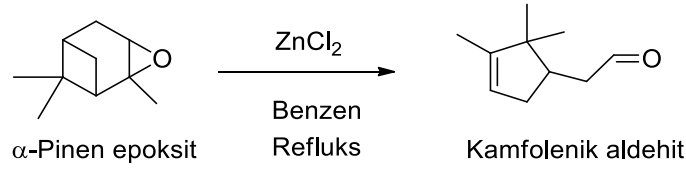
Şekil 1.12: Kamfolenik aldehit sentezi.

Yapılan başka bir çalışmada, α -pinen epoksit, yaklaşık %80 verimle kamfolenik aldehit verecek şekilde benzen içerisinde çinko bromür katalizliğünde ekzotermik olarak yeniden düzenlenmektedir.



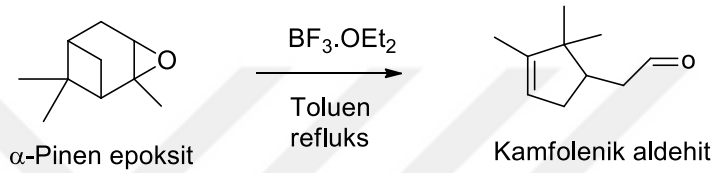
Şekil 1.13 : Çinko bromür katalizörlüğünde kamfolenik aldehit sentezi.

Bir diğer çalışmada ise katalizör olarak ZnCl₂ kullanıldığında kamfolenik aldehit eldesi (%70) ZnBr₂ e kıyasla daha düşük verimle gerçekleştiği görülmüştür [30].



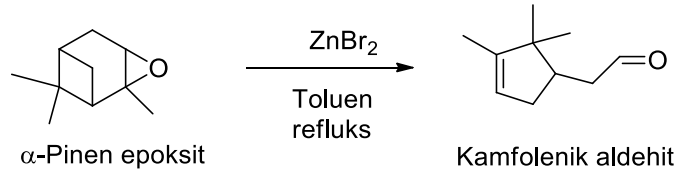
Şekil 1.14: Çinko klorür katalizörlüğünde kamfolenik aldehit sentezi.

Juan M. Castro ve arkadaşlarının rapor ettiği çalışmada ise α -pinen epoksit $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de toluen içinde BF_3OEt_2 katalizörlüğünde %73 verimle kamfolenik aldehit verdiği bildirilmiştir.[31].



Şekil 1.15: Boron triflorür dietileterat katalizörlüğünde kamfolenik aldehit sentezi.

Kane ve arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise toluen içindeki α -pinen epoksit in çinko bromür eşliğinde %75'lik bir kamfolenik aldehit verdiğini göstermiştir [6].



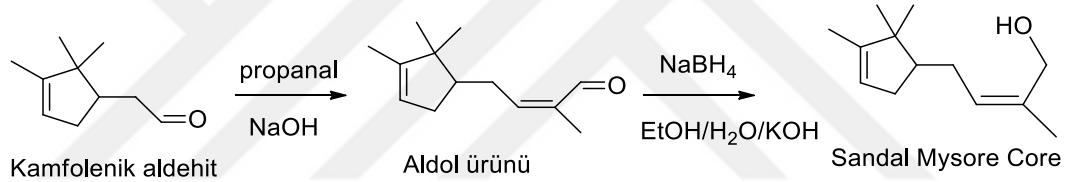
Şekil 1.16: Toluen ve çinko bromür ile kamfolenik aldehit sentezi.

1.7. Sandal Mysore Core Sentezi

Aldol reaksiyonu, karbon-karbon bağlarının oluşumu için önemli bir yöntemdir. Reaksiyon adını, aldehit ve alkol terimlerinin birleşiminden alır. Reaksiyon sonucunda oluşan bileşikler "aldoller" olarak adlandırılır. Aldol reaksiyonu ilk olarak Alexander Borodin (1869) ve Charles-Adolphe Wurtz (1872) tarafından keşfedilmiştir. Rus

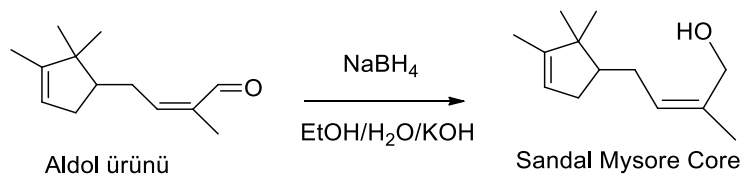
kimyager Alexander Borodin, bir dizi aldehitin ve ketonun alkol ile tepkimesini inceleyerek bu reaksiyon tanımlanır. Fransız kimyager Charles-Adolphe Wurtz ise benzer çalışmalar yürüterek bu reaksiyonu bağımsız olarak keşfetmiştir. Aldol reaksiyonu, organik sentezlerde önemli rol oynar. Bu reaksiyon, karmaşık organik moleküllerin yapısının oluşturulmasında ve karbon çerçevelerinin inşasındakullanılır. Aynı zamanda, ilaç endüstrisinde ve doğal ürün sentezinde de yaygın olarak uygulanır [32]. Sandal mysor core bileşiğinin sentezinde ise öncelikle kamfolenik aldehit ile propanalin aldol kondenzasyonu sonucunda ürün oluşur sonrasında aldol ürününün indirgenmesiyle hedef bileşiğe ulaşılır.

Pitinova ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, α -pinenin perasetik asit ile epoksidasyonu ile α -pinen epoksit elde edilir. Bir asit katalizörlüğünde kamfolenik aldehit elde edildikten sonra propanal ile aldol reaksiyonu ve ardından aldehit NaBH_4 ile indirgeme yapılarak sandal mysore core'a dönüştürülmüştür [26].



Şekil 1.17: Kamfolenik aldehitten sandal mysore core sentezi.

Philippe Dupau tarafından yapılan başka bir çalışmada ise aldol ürünü reaksiyon 15-25 °C arasında bazik sulu etanol ortamında gerçekleştirildiğinde % 96 verimle istenilen sandal mysore core elde edilir [28].



Şekil 1.18: Sandal mysore core sentezi.

2.MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

Tablo 2.1: Deneylerde kullanılan kimyasallar.

MADDE ADI	FİRMA ADI	KATALOG NO
Ham Sülfat Terebentin	Oyka	
Hekzan	Ayyıldız kimyevi	110-54-3
Benzen	Ayyıldız kimyevi	71-43-2
Toluen	Ayyıldız kimyevi	108-88-3
Propanal	Ayyıldız kimyevi	123-38-6
Sodyum Sülfat	Ayyıldız kimyevi	7757-82-6
Potasyum Hidroksit	Ayyıldız kimyevi	1310-58-3
Hidroklorik Asit	Ayyıldız kimyevi	7647-01-0
Sodyum Hidroksit	Ayyıldız kimyevi	1310-73-2
Sodyum Hipoklorit	Ayyıldız kimyevi	7681-52-9
Perasetik Asit	Ayyıldız kimyevi	79-21-0
Sodyum Bikarbonat	Ayyıldız kimyevi	
Sodyum borhidrür	Ayyıldız kimyevi	16940-66-2
Sülfürik asit	Ayyıldız kimyevi	7664-93-9
Metanol	Ayyıldız kimyevi	67-56-1
Etil asetat	Ayyıldız kimyevi	141-78-6
Etanol	Ayyıldız kimyevi	64-17-5
Çinko klorür	Ayyıldız kimyevi	7646-85-7
Hidrojen peroksit	Ayyıldız kimyevi	7722-84-1

2.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar ve Yardımcı Gereçler

Tez kapsamında hedeflenen bileşiklerin sentezlenmesi sırasında çözücüler "He1-Vap Heidolph Value G1" model evaporatör ile uzaklaştırıldı.

Tüm katı kimyasalların tartımı Radwag marka hassas terazide yapıldı.

Saflaştırma yöntemi kolon kromatografisinde gerçekleştirildi. Kolon kromatografisinde "Merck Silikajel 60" (230-400 mesh ASTM) kullanıldı.

Saflaştırma işleminin takibi TLC (İnce Tabaka Kromatografi) ile yapıldı. Floresans indikatörlü Sigma Aldrich TLC silika jel 60 F₂₅₄ tabakalar ile UV- lamba kullanıldı. TÜBİTAK-MAM'da kükürt analizi standart ASTM D5453-06 kodlu method ile yapıldı. Moleküllerin yapı karakterizasyonunda spektroskopik yöntemlerden yararlanıldı. Bileşiklerin infrared ölçümleri Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi'nde "FT-IR (Perkin Elmer Spectrum 100) spektrofotometresinde alındı. Nükleer magnetik rezonans spektrumları (¹H NMR ve ¹³C NMR) Balıkesir Üniversitesi'nde "Varian Inova 400 MHz " ve Ankara Üniversitesi'nde "Bruker Avance Neo 500 MHz" Spektrometresi, TMS içeren dötoro kloroform(CDCl₃) ile alındı. Bileşiklerin yapısal aydınlatması, Wiley GC/MS Kütüphanesi ve şirket içi "Parkim Fragrance House GC-MS Kütüphanesi "nden elde edilen GC-MS verileri aracılığıyla yapılmıştır.

2.2.1. Gaz Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi (GC- MS) Analizi

GC/MS analizi Agilent 5975 C GC/MS sistemi ile gerçekleştirilmiştir. 95 Dimethylpolysiloxane HP 5 MS kolon (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm film kalınlığı), taşıyıcı gaz olarak helyum (0,8 mL/dak) ile kullanılmıştır. GC fırın sıcaklığı 10 dakika boyunca 60 °C'de tutulmuş ve 4 °C/dakika hızında 130 °C'ye programlanmış ve 1 dakika boyunca 130 °C'de sabit tutulmuş ve ardından 1,5 °C/dakika hızında 170 °C'ye programlanmış ve ardından 20 °C/dakika hızında 270 °C'ye programlanmış ve 10 dakika boyunca sabit tutulmuştur. Bölme oranı 30:1 olarak ayarlanmıştır. Kütle aralığı m/z 35 ila 400 arasındadır.

2.2.2. Hafif Hidrokarbonlar, Kıvılcım Ateşlemeli Motor Yakıtı, Dizel Motor Yakıtı ve Motor Yağındaki Toplam Kükürtün Ultraviyole Floresan ile Belirlenmesine Yönelik Standart Test Yöntemi

Kükürt analizi standart ASTM D5453-06 kodlu method ile gerçekleştirilmiştir, Oda sıcaklığında yaklaşık 0,2 ila 20 cSt (mm²/S) arasında viskoziteye sahip, yaklaşık 25 °C ila 400 °C aralığında kaynayan 1,0 ila 8000 mg/kg toplam kükürt içeren sıvı hidrokarbonlardaki toplam kükürtün belirlenmesi için yerleşik bir test yöntemidir [33].

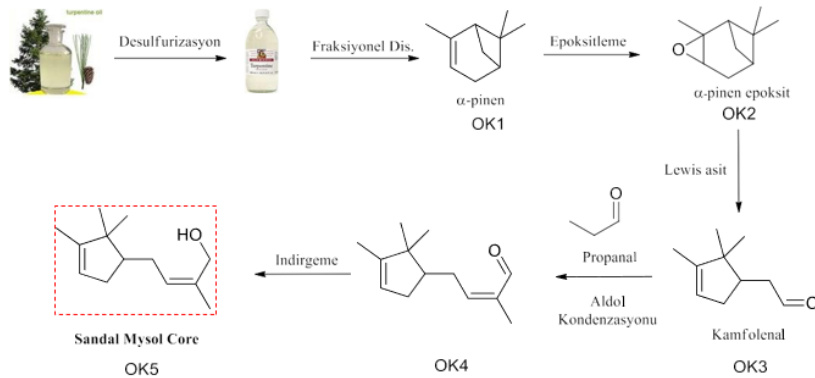
2.3. Deneyisel Çalışmalar ve Bulgular

2.3.1. Ham Sülfat Terebentin Tedariği ve İş Planı

Çalışmalarda ana hammadde olarak kullanılan ve ham sülfat terebentin tedarikleri gerçekleştirildi. Tedarik işlemi “Oyka firması” tarafından yapıldı. İçeriğinde toplamda yaklaşık olarak %2 oranında sülfürlü bileşikler olan hidrojen sülfür, metil merkaptan, dimetil sülfür ve dimetil disülfür GC-MS ile belirlendi.

Tablo 2.2: Oyka firmasından gelen ham sülfat terebentinin fiziksel özellikleri.

Fiziksel Özellikler	ASTM Değerleri	Oyka CST
Yoğunluk (20 °C) g/cm ³	0,860 – 0,875	0,8688
Kırılma indisi (20 °C)	1,465 – 1,476	1,4697
Kaynama Nok. (°C)	150 -160	155
Renk	-	Koyu sarıdan kahverengiye



Şekil 2.1: Ham sülfat terebentininden başlayarak sandal mysore core sentezi.

2.3.2. Desülfürasyon Çalışmaları

2.3.2.1. Perasetik asit ile desülfürasyon çalışmaları

Perasetik asit, iyi bir oksitleyici ve maliyet açısından da endüstriye uygulanabilir olduğundan dolayı CST desülfürasyon çalışmalarına başlandı. Yapılan çalışmalara ait genel prosedür aşağıdaki gibidir;

Genel Prosedür

CST yağı içerisine 1:1 oranda perasetik asit oda sıcaklığında dikkatlice eklendi ve 1 saat karıştırıldı. Karışım ayırma hunisine alındı ve CST yağı ayrıldı. Daha sonra CST yağı NaHCO_3 çözeltisi (1x200mL) ve su (3x200mL) ile ekstrakte edildi, ekstrakte edilen sulu fazın pH'sı nötral olana kadar yıkamaya devam edildi. Altta kalan su fazı atıldı ve yağ fazı doymuş tuzlu su (1x200mL) ile yıkandı. Suyu tamamen uzaklaştırmak için yağ fazı kuru Na_2SO_4 ile karıştırıldı ve sonrasında süzüldü. Desülfüre edilmiş CST elde edildi.

Tablo 2.3: Perasetikasit ile desülfürasyon çalışmaları.

Çalışma Kodu	Perasetik Asit (g)	CST (g)	NaOH %50 (mL)	Süre	Olfaktif Değerlendirme	Kükürt (mg/kg)
D1	20	100	Kullanılmadı	1 Saat	4	-
D2	50	100	-	1 Saat	1	80,4
D3	100	100	-	1 Saat	0	11,4
D4	20	100	Kullanılmadı	5 Saat	4	-
D5	50	100	Kullanılmadı	15 dk	3	-
D6	1000	1000	100	2 Saat	4	-

* Yapılan tüm çalışmalar Parkim Parfüm bünyesinde bulunan beş farklı parfümörden oluşan panelist ekip tarafından olfaktif olarak değerlendirildi. Panel test değerlendirilmesi özel koku kabinlerinde gerçekleştirildi. Değerlendirmeler 0-5 puan üzerinden yapıldı.

** 0 puan, kükürt kokusu alınmadı.

*** 5 puan, en yüksek kükürt kokusuna sahiptir.

Tüm karşılaştırmalı değerlendirmelerin ortalamalarına göre karar verildi.

* 0-2 puan arası ortalama, sonucu onaylanan çalışmalar.

** 3-5 puan arası ortalama, onaylanmayan çalışmalar.

Tablo 2.3’ te yapılan optimizasyon çalışmalarında ilk olarak, D1 kodlu çalışmada, perasetik asit ve CST 1:5 oranında 1 saat boyunca karıştırıldı. Bu çalışma sonucunda yapılan olfaktif değerlendirmede, oldukça fazla miktarda sülfür kokusu alındı. Bu çalışmanın sonrasında D4 kodlu çalışma aynı oranda yapılan çalışmada reaksiyon süresi 5 saate uzatıldı. Ancak yapılan olfaktif değerlendirmede sonucunda sülfür kokusu varlığı tespit edildi. Daha sonra, D2 kodlu çalışmada (1:2) oranda 1 saat karıştırıldı. Bu çalışmada sülfür kokusu daha az alındı ve kükürt analizine gönderildi. Kükürt analiz sonucu 80,4 mg/kg olarak rapor edildi. D3 kodlu çalışmada oran düşürülerek (1:1) oranda 1 saat karıştırıldı. Bu çalışmada D2 kodlu çalışmaya göre daha az sülfür kokusu alındı. Kükürt analizinden 11,4 mg/kg miktarında kükürt içerdiği sonucu elde edildi ve bu çalışma sülfür miktarı kabul edilebilir aralıkta olduğu için başarılı bulundu. Ardından, D5 kodlu çalışmada (1:2) oranda karıştırıldı ancak karıştırma süresi 15 dakikaya düşürüldü. Bu çalışma sonrasında yapılan olfaktif değerlendirme sonucunda sülfür kokusu alındı. Son olarak, D6 kodlu çalışmada (1:1) oranında karıştırıldı ve karışıma NaOH eklenilerek ortam bazik hale getirildi. Tepkime 2 saat boyunca karıştırıldıktan sonra yapılan olfaktif değerlendirme sonucunda sülfür kokusu alındı. İçlerinden en az sülfür kokusu gelen D3 ve D2 kodlu iki çalışma kükürt analizine gönderildi.

D3 kodlu, kükürt analizi sonucu: 11,4 mg/kg

D2 kodlu kükürt analizi sonucu: 80,4 mg/kg

2.3.2.2. Ozonlama ile desülfürasyon

Tablo 2.4: Ozonlama ile desülfürasyon çalışmalarına ait distilat miktarları.

Deney Kodu	CST (g)	LPM (m ³ /s)	Çözelti 100mL	Distilat (g)
E1	100	1	%5 HCl	90,6
E2	100	2	%5 HCl	90
E3	100	3	%5 HCl	93,2

Tablo 2.5: Devam.

E4	100	4	%5 HCl	86,7
E5	100	5	%5 HCl	84,9
F1	100	1	%10 HCl	90,6
F2	100	2	%10 HCl	88,7
F3	100	3	%10 HCl	86,7
F4	100	4	%10 HCl	85,1
F5	100	5	%10 HCl	82,8
G1	100	1	%20 HCl	85,5
G2	100	2	%20 HCl	80
G3	100	3	%20 HCl	84,6
G4	100	4	%20 HCl	83,9
G5	100	5	%20 HCl	81,6
H1	100	1	%5 NaOH	94,2
H2	100	2	%5 NaOH	90,9
H3	100	3	%5 NaOH	88,3
H4	100	4	%5 NaOH	87,4
H5	100	5	%5 NaOH	86,8
I1	100	1	%10 NaOH	94
I2	100	2	%10 NaOH	93,4
I3	100	3	%10 NaOH	90
I4	100	4	%10 NaOH	90
I5	100	5	%10 NaOH	84,7
K1	100	1	%20 NaOH	96
K2	100	2	%20 NaOH	92,5
K3	100	3	%20 NaOH	90,8
K4	100	4	%20 NaOH	89
K5	100	5	%20 NaOH	85,8

Ozon prosesi sonucunda elde edilen tüm çıktılar parfümörler tarafından değerlendirilerek %20 HCl, 5 LPM **G5** ile yapılan çalışmanın Sülfür analizi için gönderilmesi kararlaştırıldı. Yapılan tüm ozon proses çalışmaları Tablo 2.4'de detaylandırılmış ve her çalışma için distilat miktarı belirtildi. Tüm çalışmalar olfaktif olarak değerlendirilmiş olup G5 kodlu çalışmanın kükürt analizine gönderilmesi uygun görüldü.

G5 Kükürt analizi sonucu: 472 mg/kg sülfür miktarı kabul edilen değerden yüksek bulunduğundan çalışmaya bu yöntemle devam edilmedi.

2.3.2.3. Kolona yataklanmış katalizörler ile desülfürasyon çalışmaları

İnorganik kolon tipi katalizörler buhar fazında etkinlik gösterdikleri için, kolon dolgu malzemeleri olarak distilasyon kolonlarında kullanılmakta ve distilasyon sonrasında temiz terebentin elde edilir.

Denemeler kısa (30 cm), uzun (150 cm) kolon ve soxhlet sisteminde gerçekleştirildi. Ham sülfat terebentin mantolu ısıtıcı içerisine alınarak kolon yerleştirildi ve üst sıcaklık için termometre takıldı. Isıtıcı sıcaklığı ve vakum ayarlanarak desülfürasyon çalışmasına başlandı. Yapılan tüm çalışma parametreleri Tablo 2.5'te verildi.



Tablo 2.6: Kolona yataklanmış katalizörler ile desülfürasyon çalışmaları.

Çalışma Kodu	Kolon Tipi			CST (gr)	Kolon Dolgusu	Sıcaklık (°C)	Vakum (mbar)
	UZUN (150cm)	KISA (30cm)	SOXHLET				
OZ1	*			3000	Alüminyum Tel	150	-
OZ2		*		3000	Al + Cu	167	-
OZ3			*	3000	Aktif Karbon (500 g)	150	-
OZ4	*			3000	Aktif Karbon (500 g)	75	300



Şekil 2.2: Vigreux kolon (150 cm'lik).

Soxhlet aparatı kullanılarak yapılan çalışmada 500 g aktif karbon kolona doldurularak 200 °C'ye ayarlanmış sıcaklık ile 12 defa sifon yapılması sağlandı. Bu sistemde çift geri soğutucu kullanıldı ve dönüşümü 150 °C'de gözlemlendi. Olfaktif değerlendirmede hala kükürt kokusu alındığından sadece **OZ4** ile yapılan çalışmadan elde edilen numune kükürt analizine gönderildi.

OZ4 Kükürt analizi sonucu: 530 mg/kg

Sülfür miktarı kabul edilen değerden yüksek bulunduğundan çalışmaya bu yöntemle devam edilmedi.

2.3.3. Fraksiyonel Distilasyon Çalışmaları α -Pinen (OK1) Eldesi

3000 gr CST vigreux kolonunda vakum altında yapıldı. Toplanan fraksiyonların sıcaklıkları ve miktarları Tablo 2-6'da verildi. İlk elde edilen FR1 kodlu fraksiyon GC-MS verilerinde %88,3 kükürt görüldüğünden bu çalışma bertaraf edildi. α -

pinen oranı %89 çıkan FR2 kodlu fraksiyonlu çalışma referans alındı. FR2, FR3 ve FR4 fraksiyonlarının α -pinen oranları en yüksek miktarda geldiğinden ise birleştirildi. FR6 fraksiyonunda en yüksek miktarda β -pinen distillendi. FR5 fraksiyonunda ise α -pinen, β -pinen ve Limonen karışım halinde elde edildi. Son olarak FR7 fraksiyonunda limonen elde edildi. Elde edilen fraksiyonların toplam verimi %76,3 tir.

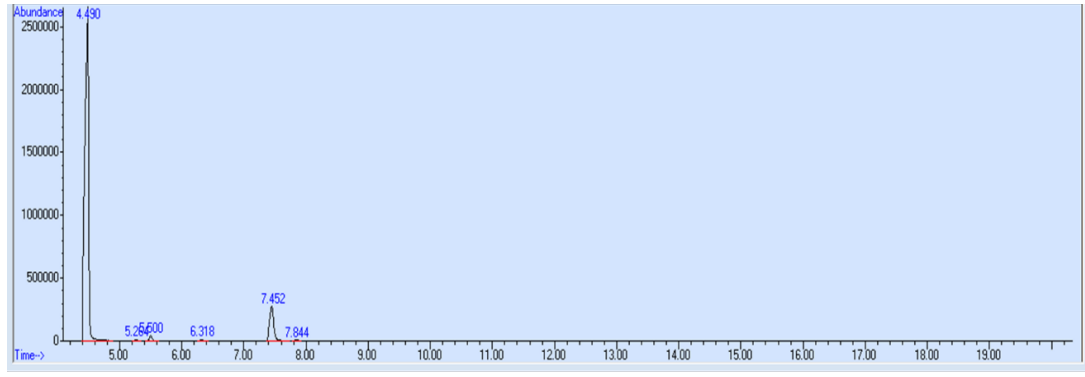


Tablo 2.7: Fraksiyon distilasyon sonuçları.

Çalışma Kodu	Uzun kolon (150cm)	CST(gr)	Dolgu Malzemesi	Sıcaklık (°)	Vakum (mbar)	α -GC-MS(%)	pinen β -GC-MS(%)	pinen MS	Limonen MS(%)	GC-	Alınan Miktar (%)	Kükürt GC-MS DMSO (%)	Alınan Kantitatif Miktar (g)
FR1	*	3000	İnce Tel	50	70	66,53	3,34	-	-	-	2,03	88,3	61
FR2				50	70	89,3	7,15	1,73	-	-	24	-	720
FR3				44	65	87,8	8,11	2,27	-	-	15,06	-	452
FR4				44	65	87	8,6	2,5	-	-	12,83	-	385
FR5				65	60	10,01	48,6	20,5	-	-	2,77	-	83
FR6				70	60	0,67	94,5	-	-	-	17,5	-	525
FR7				80	55	0,8	0,6	96,3	-	-	4,17	-	125

* FR1, FR2 ve FR3 fraksiyonlarının toplam α -pinen miktarı 1557 g (%52 elde verimidir).

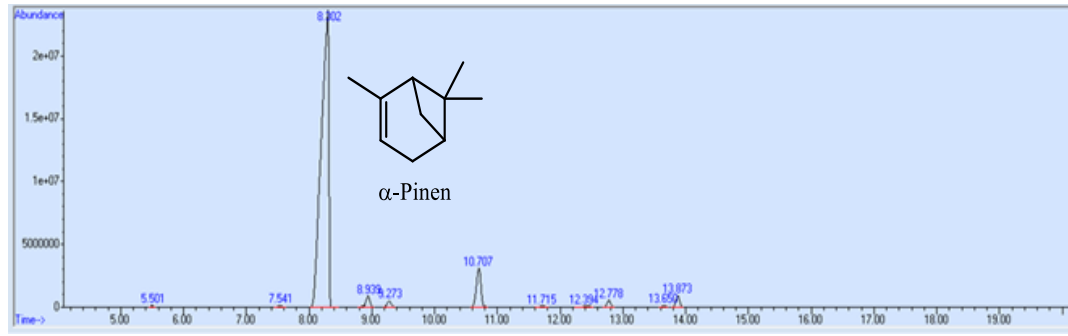
** F1 kodlu birinci fraksiyonu (Tablo 2-6: F1 GC-MS analizi) de gözlenen dimetil sülfoksit (DMSO) %88,3 değeri yüksek oranda gözlemlendiğinden bertaraf edilmiştir.



peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	4.490	71	94	192	H	2659250	113008000	100.00%	88.322%
2	5.264	259	275	298	M3	11592	351580	0.31%	0.182%
3	5.500	310	330	362	M2	42252	1371500	1.21%	0.920%
4	6.318	507	521	548	M2	9988	284948	0.25%	0.235%
5	7.452	766	786	856	H	276005	13283950	11.75%	10.122%
6	7.844	862	877	899	M3	8147	379348	0.34%	0.219%

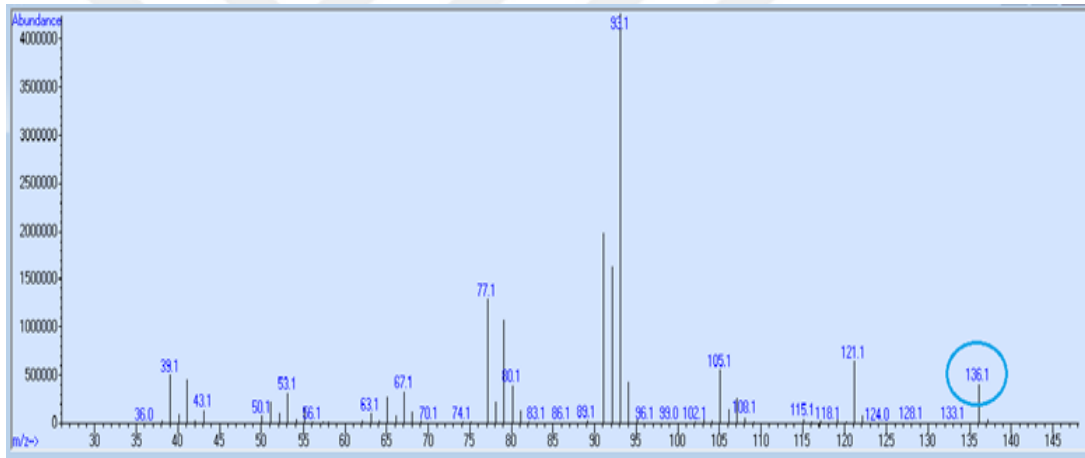
Sum of corrected areas: 128679422

Şekil 2.3: FR1 kodlu çalışmanın GC analizi ve datası.

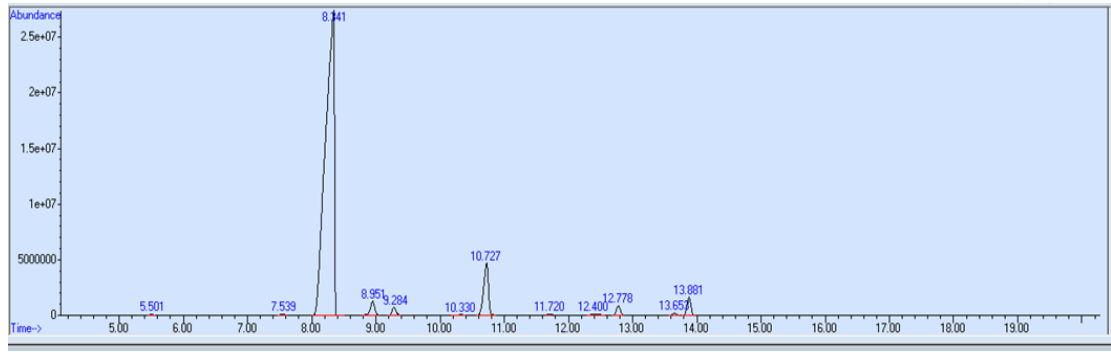


peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TV	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.501	317	330	346	H	127959	3938133	0.20%	0.175%
2	7.541	785	807	831	H4	98830	4271023	0.22%	0.190%
3	8.302	917	984	1025	H	23641771	194866199	100.00%	89.364%
4	8.939	1095	1133	1158	H3	856742	40848434	2.10%	1.815%
5	9.273	1189	1211	1237	H2	484716	22312249	1.15%	0.991%
6	10.707	1517	1546	1580	H2	3080203	155871453	8.00%	4.162%
7	11.715	1755	1781	1807	H6	69941	4007517	0.21%	0.178%
8	12.394	1902	1940	1975	H6	62417	5779226	0.30%	0.257%
9	12.778	2006	2030	2053	H2	524438	22554317	1.16%	1.002%
10	13.650	2216	2233	2251	H2	117500	4987945	0.25%	0.218%
11	13.873	2261	2285	2307	H2	921303	37768787	1.94%	1.678%

Sum of corrected areas: 2258925283

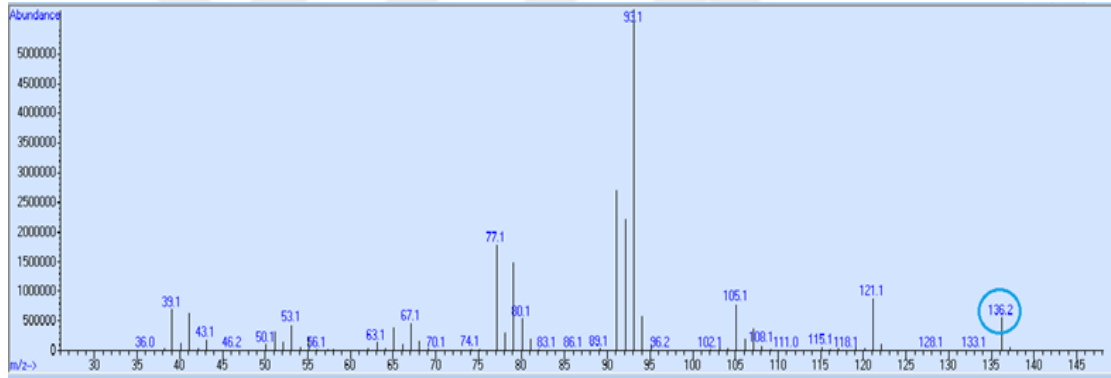


Şekil 2.4: FR2 kodlu çalışmanın GC-MS analizi ve datası.

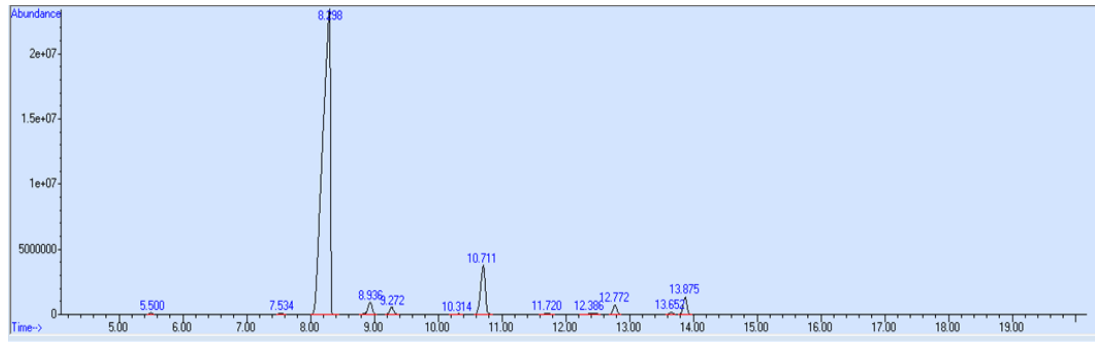


peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TV	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.501	318	330	345	H2	116658	3461914	0.13%	0.111%
2	7.539	790	806	825	H3	122721	5492538	0.21%	0.177%
3	8.341	916	994	1035	H	27473638	2629957001	100.00%	87.805%
4	8.951	1097	1136	1160	H2	1271661	60313410	2.29%	0.941%
5	9.284	1191	1214	1240	H2	731144	32718672	1.24%	1.053%
6	10.330	1422	1458	1477	H4	62059	3709004	0.14%	0.119%
7	10.727	1516	1551	1584	H2	4699733	243175713	9.25%	5.660%
8	11.720	1767	1783	1787	H7	108181	3997019	0.15%	0.129%
9	12.400	1916	1942	1982	H5	103818	9346975	0.36%	0.301%
10	12.778	2008	2030	2051	H3	878786	38312943	1.46%	1.233%
11	13.651	2212	2234	2254	H3	200485	8709477	0.33%	0.280%
12	13.881	2262	2287	2312	H2	1644644	68081401	2.59%	2.191%

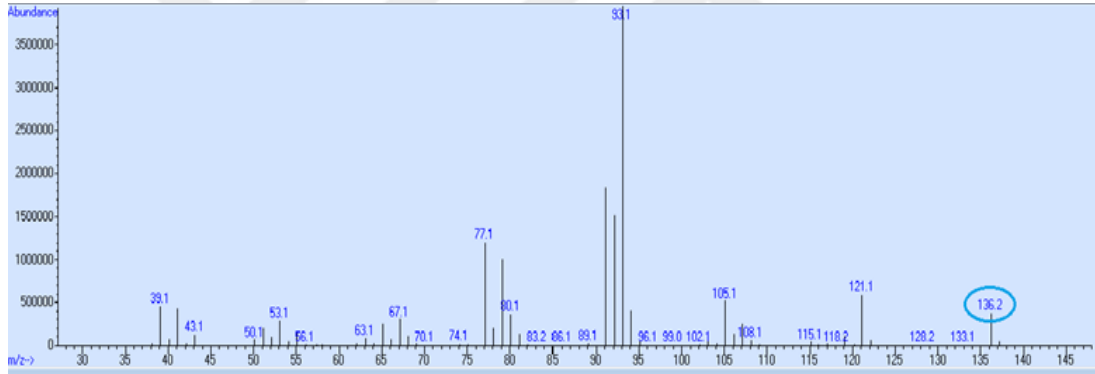
Sum of corrected areas: 3107276947



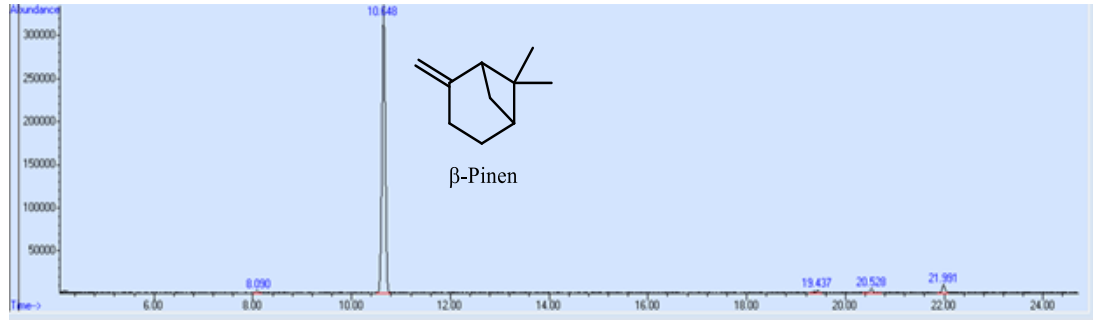
Şekil 2.5: FR3 kodlu çalışmanın GC-MS analizi ve datası.



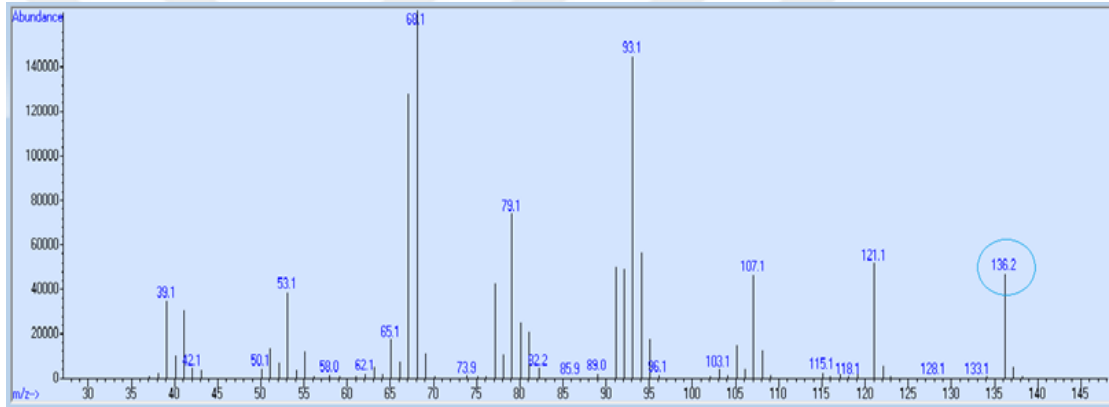
peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TV	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	5.500	317	330	344	M2	135403	4007136	0.21%	0.173%
2	7.534	790	805	826	M2	88049	3686949	0.19%	0.159%
3	8.298	916	983	1022	M	23455248	1937075904	100.00%	87.029%
4	8.936	1095	1132	1158	M2	945194	45109243	2.33%	0.948%
5	9.272	1188	1211	1242	M2	558109	25096224	1.30%	0.884%
6	10.314	1421	1454	1475	M4	47061	2776349	0.14%	0.120%
7	10.711	1514	1547	1583	M2	3763399	191779298	9.90%	8.628%
8	11.720	1751	1783	1812	M6	78768	4340767	0.22%	0.187%
9	12.386	1900	1938	1978	M5	85111	7707752	0.40%	0.333%
10	12.772	2007	2028	2052	M3	716624	30981802	1.60%	0.938%
11	13.652	2214	2234	2252	M2	165669	7027669	0.36%	0.304%
12	13.875	2262	2286	2313	M2	1349528	55764751	2.88%	0.808%



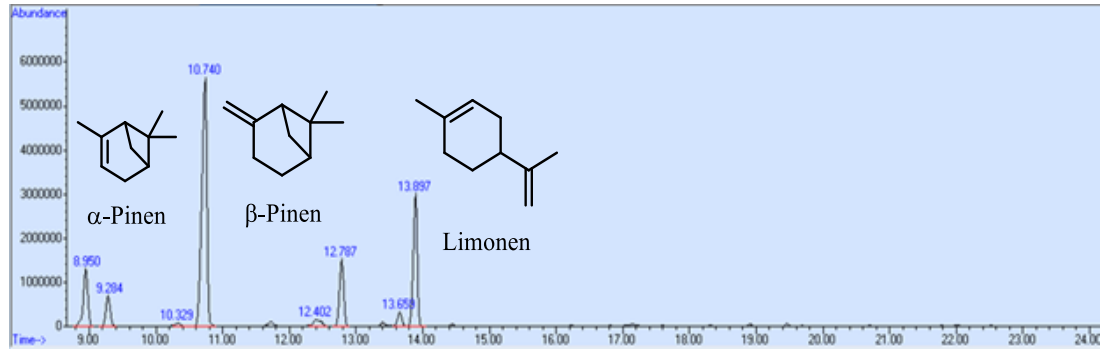
Şekil 2.6: FR4 kodlu çalışmanın GC-MS analizi ve datası.



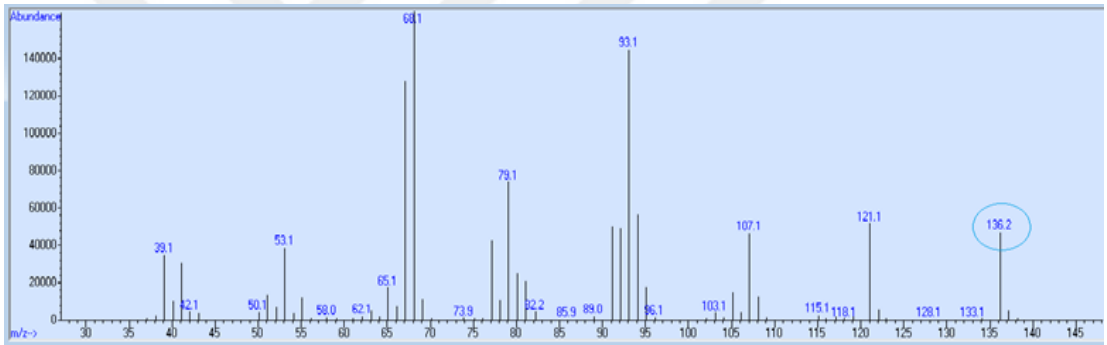
peak #	R.T. min	First scan	max scan	last scan	PK IV	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	8.090	917	935	955	H6	2980	110564	0.71%	0.669%
2	10.648	1498	1532	1568	UV 4	334401	15624526	100.00%	94.522%
3	19.437	3545	3585	3606	H7	3206	188899	1.21%	1.143%
4	20.528	3797	3840	3890	H7	5292	207086	1.33%	1.253%
5	21.991	4153	4181	4207	BU 10	9657	398987	2.55%	2.414%



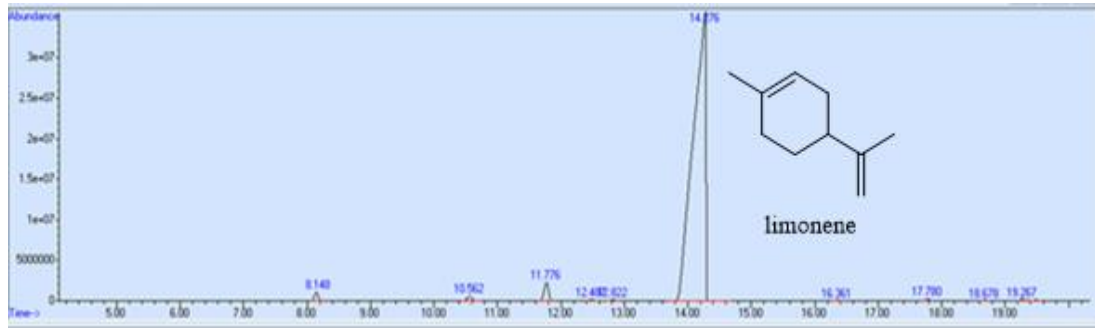
Şekil 2.7: FR5 kodlu çalışmanın GC-MS analizi ve datası.



peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	8.950	1092	1136	1166	UU 3	1306877	62009503	20.60%	10.011%
2	9.284	1182	1214	1246	BU	695029	31821538	10.57%	5.137%
3	10.740	1496	1554	1594	PU 2	5639036	300989741	100.00%	48.592%
4	12.787	2001	2032	2059	BU 2	1518184	66372298	22.05%	10.715%
5	13.659	2212	2235	2261	UU 3	325605	14527999	4.83%	2.345%
6	13.897	2261	2291	2331	UU 2	2994289	127065446	42.22%	20.513%

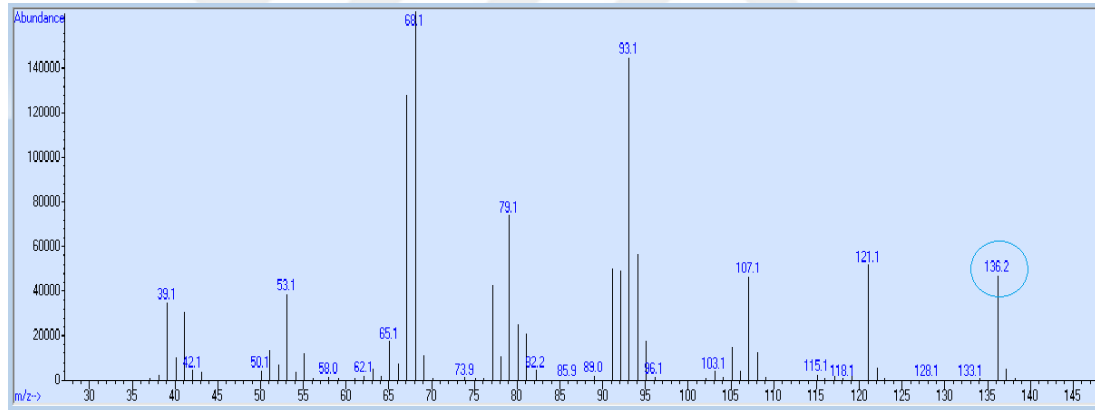


Şekil 2.8:FR6 kodlu çalışmanın GC-MS analizi ve datası.



Signal : TIC: LIMONENES.D\data.ms

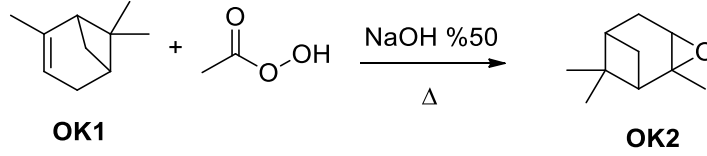
peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	8.148	929	949	971	H3	1090098	44876053	0.91%	0.472%
2	10.562	1483	1512	1557	H4	622399	31914857	0.65%	0.420%
3	11.776	1761	1796	1823	H	2330671	108697770	2.21%	2.159%
4	12.487	1943	1962	1985	H7	158262	7517162	0.15%	0.146%
5	12.822	2018	2040	2063	H4	152945	7041489	0.14%	0.037%
6	14.276	2242	2380	2478	H	35815932	4916415057	100.00%	96.324%
7	16.361	2851	2867	2883	H5	82045	3053051	0.06%	0.059%
8	17.780	3180	3198	3216	H4	274660	9387387	0.19%	0.182%
9	18.678	3392	3408	3424	H6	83747	2973236	0.06%	0.058%
10	19.267	3528	3545	3614	H7	237840	15545879	0.32%	0.202%



Şekil 2.9: FR7 kodlu çalışmanın GC-MS analizi ve datası.

2.3.4. Sandal Mysore Core Sentez Çalışmaları

2.3.4.1. α -pinen Epoksit Bileşiğinin Sentezlenmesi (OK2)



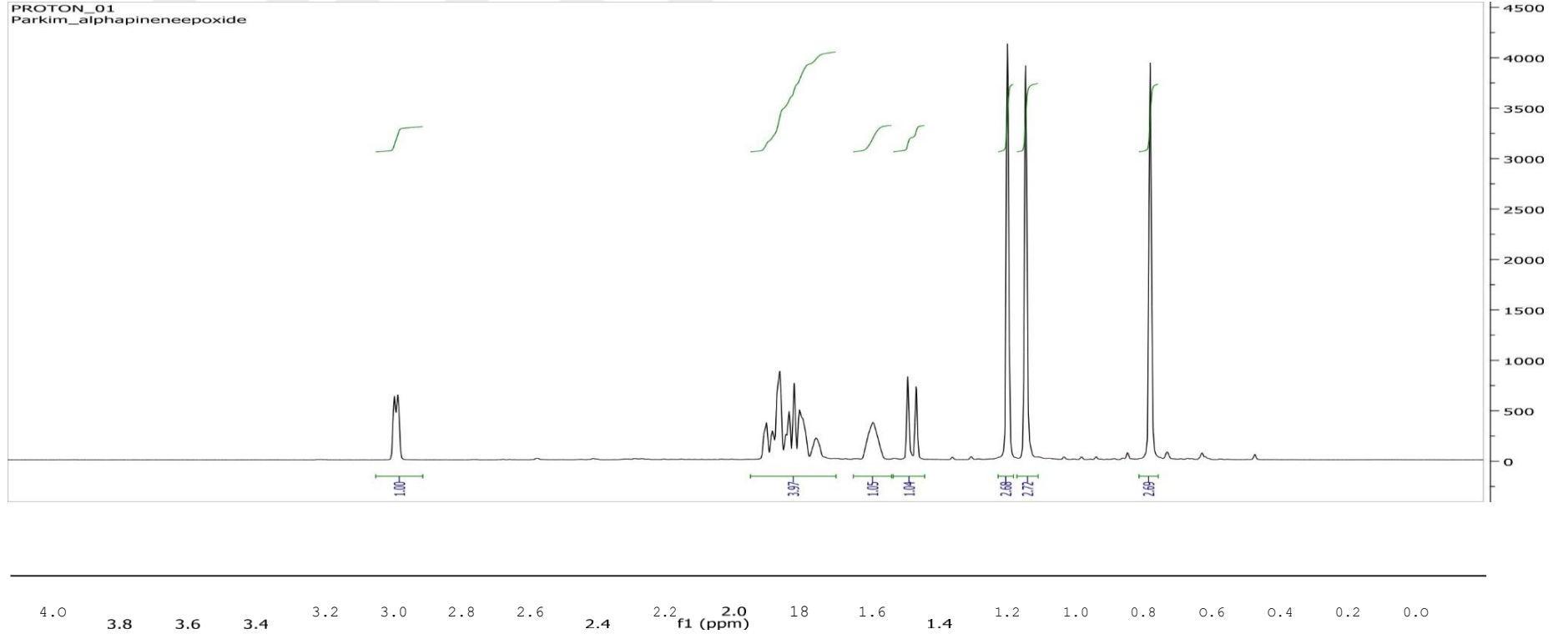
Şekil 2.10: OK2'nin sentezi.

200 g α -pinen **OK1** ve 400 g su 600 mL diklorometan (DCM) içerisinde reaktörde 0°C'de karıştırıldı. Karışımın üzerine bu sıcaklıkta 2000 mL %15'lik perasetik asit ve %50'lik sodyum hidroksit çözeltisi aynı anda sıcaklık 20 °C'yi geçmeyecek ve pH 6'da olacak şekilde damlatıldı. Ortalama 45 dakikada eklendi. Eklemeler tamamlandıktan sonra 1 saat bu sıcaklıkta reaksiyon devam ettirildi. Daha sonra reaktöre 2000 mL DCM eklendi ve organik faz 3 defa su ile yıkandı, kurutuldu ve 50 °C de 60 mbar vakum altında DCM uzaklaştırıldı. Daha sonra sıcaklık 70 °C de 15 mbar vakum altında ortamda kalan serbest α -pinen uzaklaştırıldı. 203 g **OK2** elde edildi. Elde edilen ürün saflığı %93 olarak GC-MS ile tayin edildi. Verim %91 olarak belirlendi.

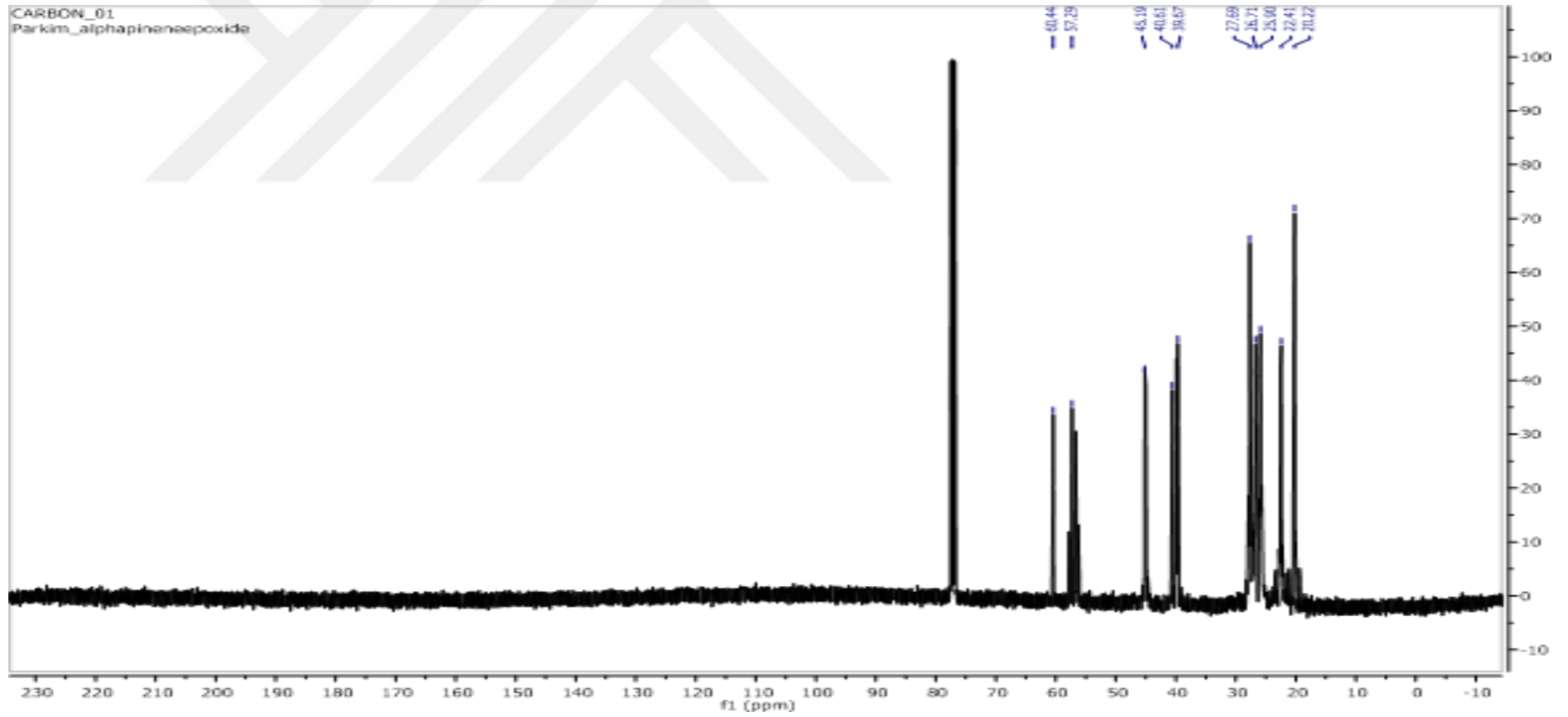
Resul ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada H₂O₂ kullanılarak yüksek atom ekonomisi (%93) ve α -pinen oksitine yüksek seçicilik (%100) sağlandı [24]. Yapı karakterizasyonunda, α -pinen epoksitin literatürce bilinen ¹H NMR spektrumu [34] ile sentez sonrasında alınan ¹H NMR spektrumu karşılaştırıldı. Her iki spektrumunda birbiri ile örtüştüğü görüldü.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.05 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 2.02 – 1.87 (m, 4H), 1.75 – 1.65 (m, 1H), 1.59 (d, J = 9.4 Hz, 1H), 1.32 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 0.92 (s, 3H).

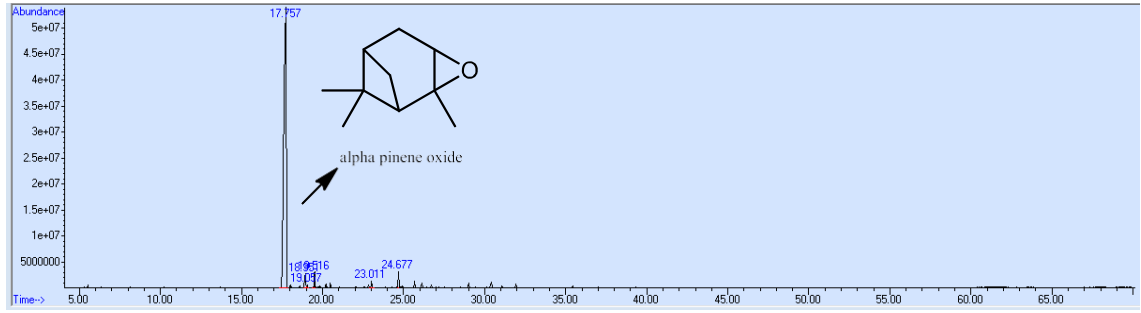
¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) 60.4, 57.3, 45.2, 40.6, 39.7, 27.7, 26.7, 25.9, 22.4, 20.



Şekil 2.11: Sentezlenen OK2'nin ^1H NMR spektrumu.

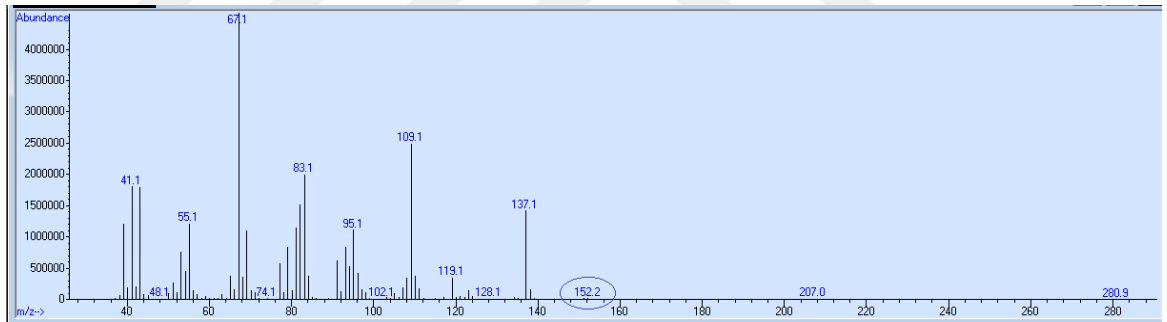


Şekil 2.12: Sentezlenen OK2'nin ^{13}C NMR spektrumu.



peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	17.757	3093	3193	3228	BV 2	53098452	5395668342	100.00%	93.451%
2	18.951	3443	3471	3488	BV 6	2646876	106843387	1.98%	1.850%
3	19.057	3488	3496	3530	VB 4	568638	19450738	0.36%	0.337%
4	19.516	3563	3603	3628	BV 2	3005246	109191562	2.02%	1.891%
5	23.011	4399	4420	4469	VB 2	1280240	41999334	0.78%	0.727%
6	24.677	4791	4809	4827	VB 0	3138219	100616494	1.86%	1.743%

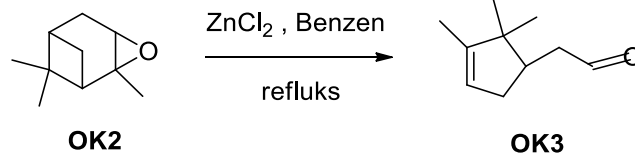
Sum of corrected areas: 5773769856



Şekil 2.13: OK2'nin GC-MS analizi ve datası.

Kütle: (GC-MS-FID (m/z) ($C_{10}H_{16}O$) $[M+H]^+$ Hesaplanan: 152,12; Bulunan: 152, 20)

2.3.4.2. Kamfolenal Bileşiğinin sentezi (OK3)



Şekil 2.14: OK3'ün sentezi.

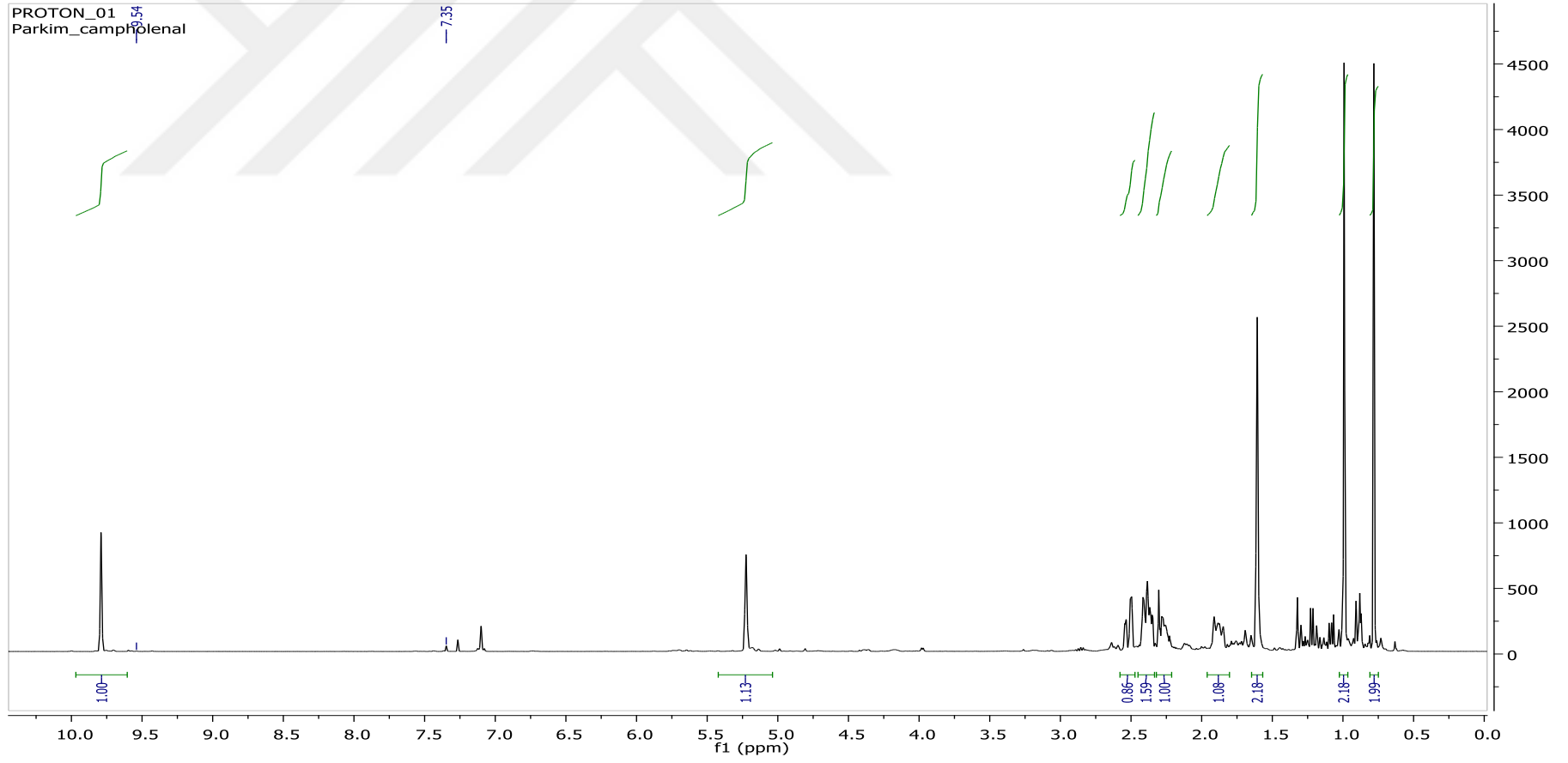
50g **OK2**, 100 mL benzen içerisinde hızlıca karışan 1 g ZnCl_2 üzerine damla damla eklendi. Daha sonra reaksiyon karışımı reflüks edildi. Reaksiyon karışımı amber kahverengi gibi bir renk aldığı anda reaksiyon durdurulup oda sıcaklığına getirildi, reaksiyon karışımı filtre edilip benzen evaporatörde uzaklaştırıldı. Ham ürün etil asetat ile çözülerek su ile yıkandı ve organik faz ayrıldı. Na_2SO_4 ile kurutulup süzildükten sonra evaporatörde konsantre edildi. 40,5 g **OK3** bileşiği elde edildi. Elde edilen ürün saflığı %78 olarak GC-MS tayin edildi. Verim %81 olarak belirlendi. Yapı karakterizasyonunda, kamfolenik aldehitin literatürce bilinen ^1H NMR spektrumu [35] ile sentez sonrasında alınan ^1H NMR spektrumu karşılaştırıldı. Her iki spektrumunda birbiri ile örtüştüğü belirlendi.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.79 (s, 1H, COH), 5.23 (s, 1H, C=CH), 2.57 – 2.48 (m, 1H), 2.45 – 2.33 (m, 2H), 2.32 – 2.22 (m, 1H),

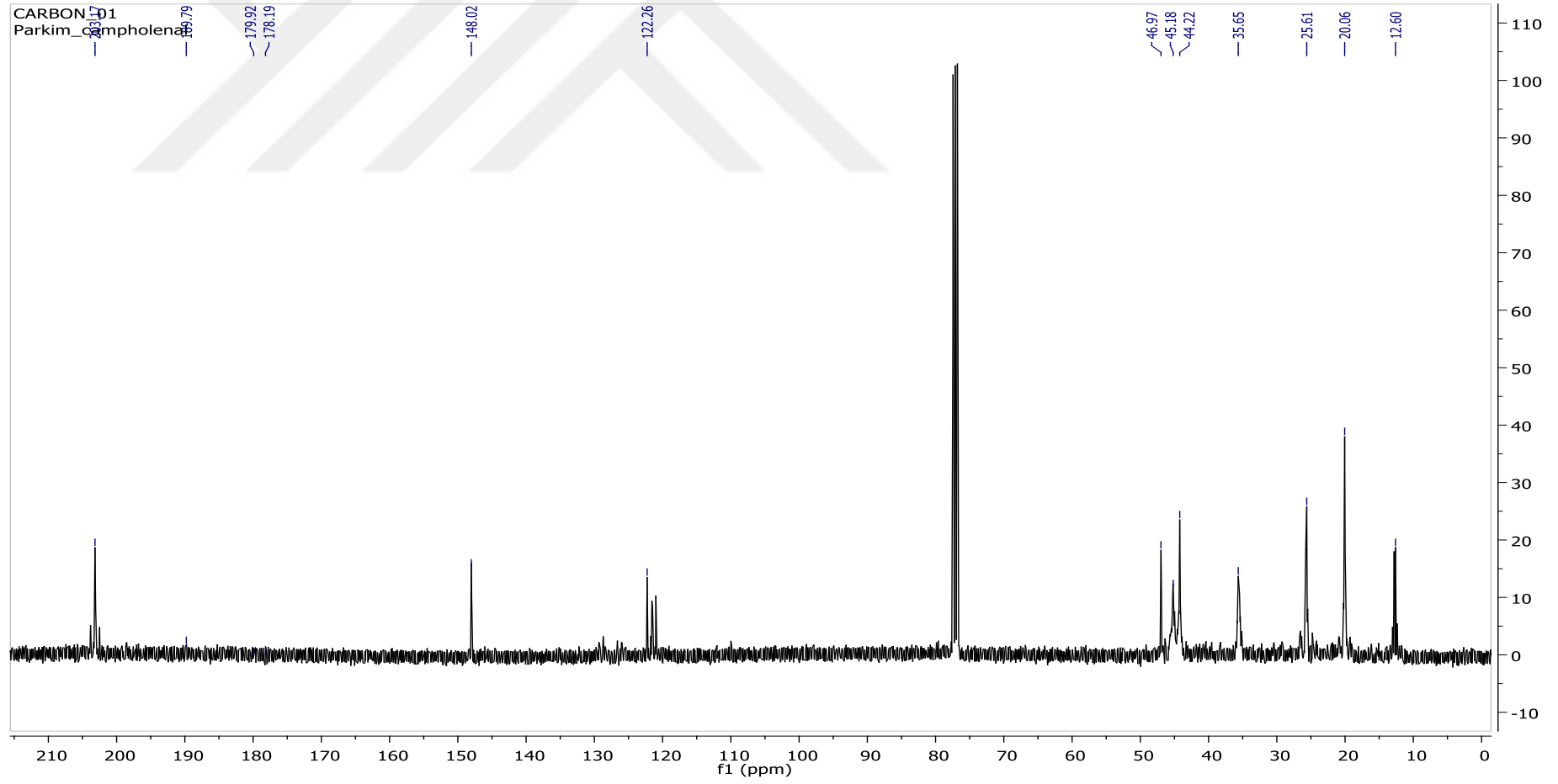
1.95 – 1.82 (m, 1H), 1.61 (s, 3H), 0.99 (s, 3H), 0.78 (s, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 203.2 (COH), 148.0(C=C),

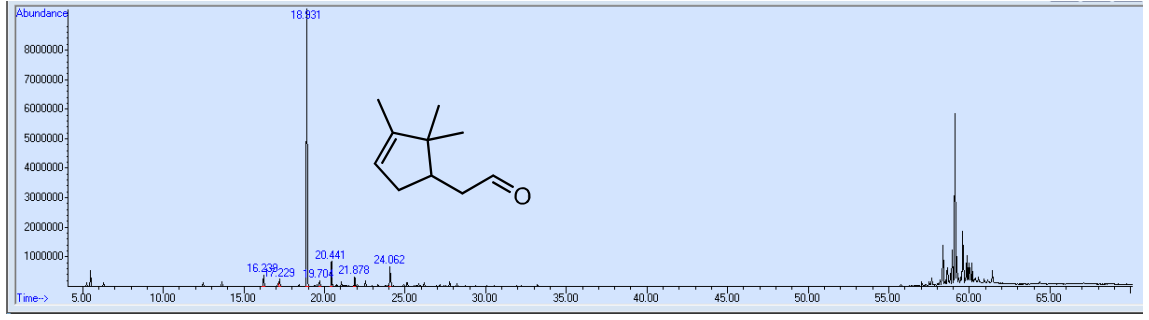
122.3 (C=C), 47.0, 45.2, 44.2, 35.7, 25.6, 20.1, 12.6.



Şekil 2.15: Sentezlenen OK3'ün ^1H NMR spektrumu.

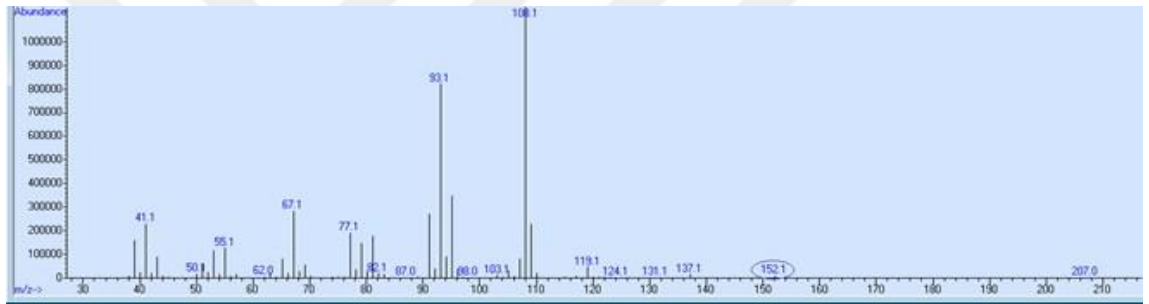


Şekil 2.16: Sentezlenen **OK3**'ün ^{13}C NMR spektrumu.



peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TY	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	16.239	2816	2838	2862	BB 3	386067	14211955	4.44%	3.470%
2	17.229	3058	3069	3090	UB 2	239442	8557701	2.68%	2.089%
3	18.931	3441	3467	3501	BB	9358963	319911418	100.00%	78.099%
4	19.704	3629	3647	3677	BB 4	193405	7282674	2.28%	1.778%
5	20.441	3797	3819	3841	BB 3	836370	28011790	8.76%	6.838%
6	21.878	4135	4155	4170	BU	315422	10136060	3.17%	2.474%
7	24.062	4647	4665	4686	BB 3	666195	21510568	6.72%	5.251%

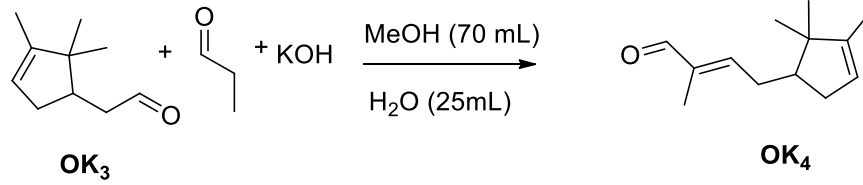
Sun of corrected areas: 409622166



Şekil 2.17: OK3'ün GC-MS analizi ve datası.

Kütle (MASS): (C₁₀H₁₆O); (GC-MS(m/z) [M+H]⁺ Hesaplanan: 152,12; Bulunan: 152,10)

2.3.4.3. Aldol Ürünü OK4 Nolu Bileşik Sentezi



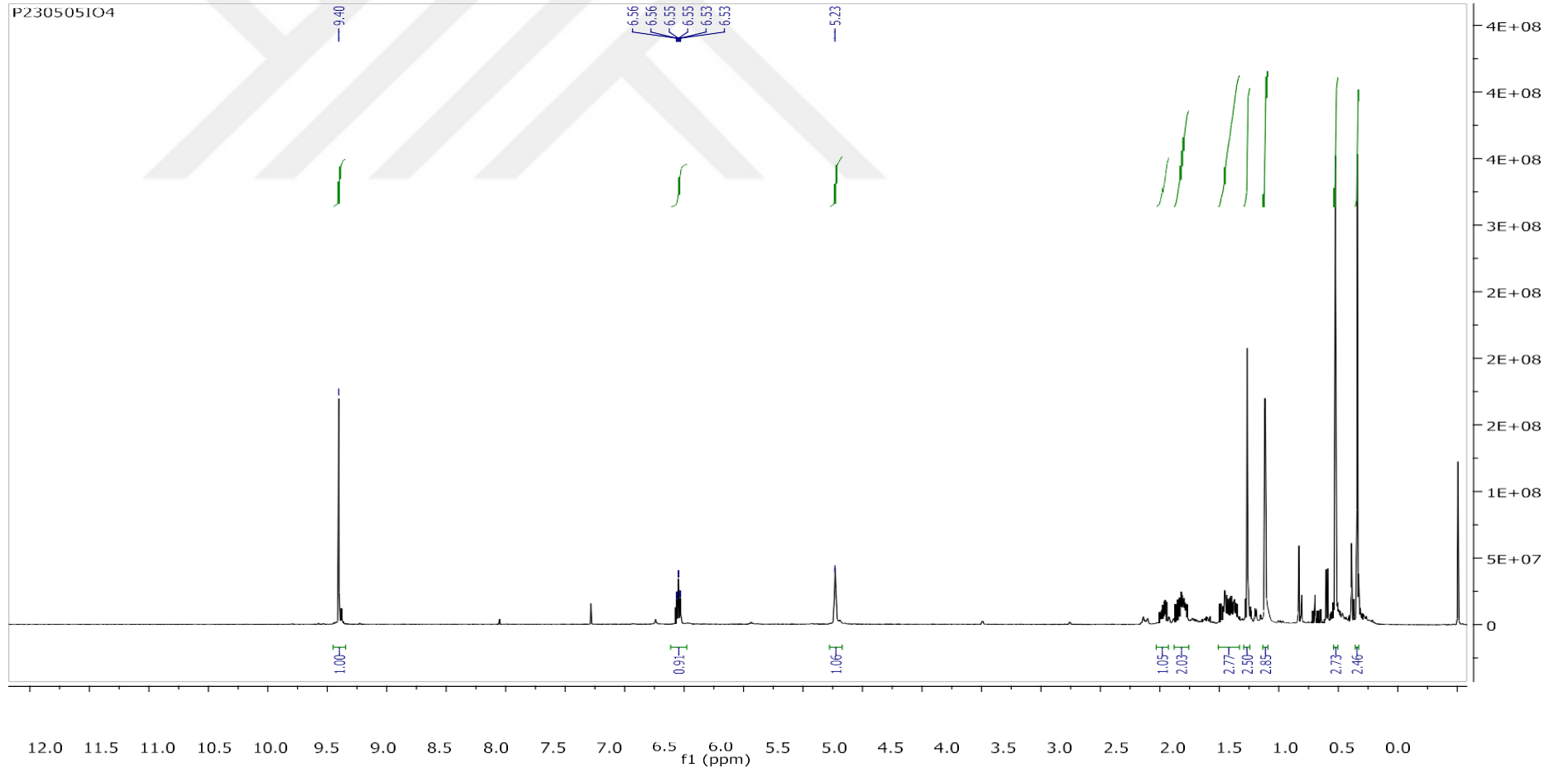
Şekil 2.18: OK4'ün sentezi.

50 mL MeOH içerisine 2 g KOH ve 25 g H₂O eklendi. Daha sonra üzerine 2 g propanal ilave edildi. Sıcaklık -5 ile -10 derece arasında getirildikten sonra 20 mL MeOH içerisinde çözünmüş 10 g **OK3**, 30 dakikayı geçecek şekilde damla damla eklendi. **OK3** eklenmesi tamamlandı ve -5 derecede 2 saat 10 dakika karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığında 1 gün boyunca karıştırıldıktan sonra nötralizasyon için 10 mL %63'lük sülfürik asit eklenildi. Asit eklemesinden sonra reaksiyon rengi açık sarıya döndü. Metanol ve fazla propanal düşük vakum altında uçuruldu. 100 mL su ve 100 mL hekzan ile ekstraksiyon yapıldı. Hekzan kısmı alınıp Na₂SO₄ eklenildi. Son olarak filtrelenip hekzan düşük vakumda uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. 8,84 g **OK4** elde edildi. Elde edilen ürün saflığı %75 olarak GC-MS tayin edildi. Verim %70 olarak belirlendi.

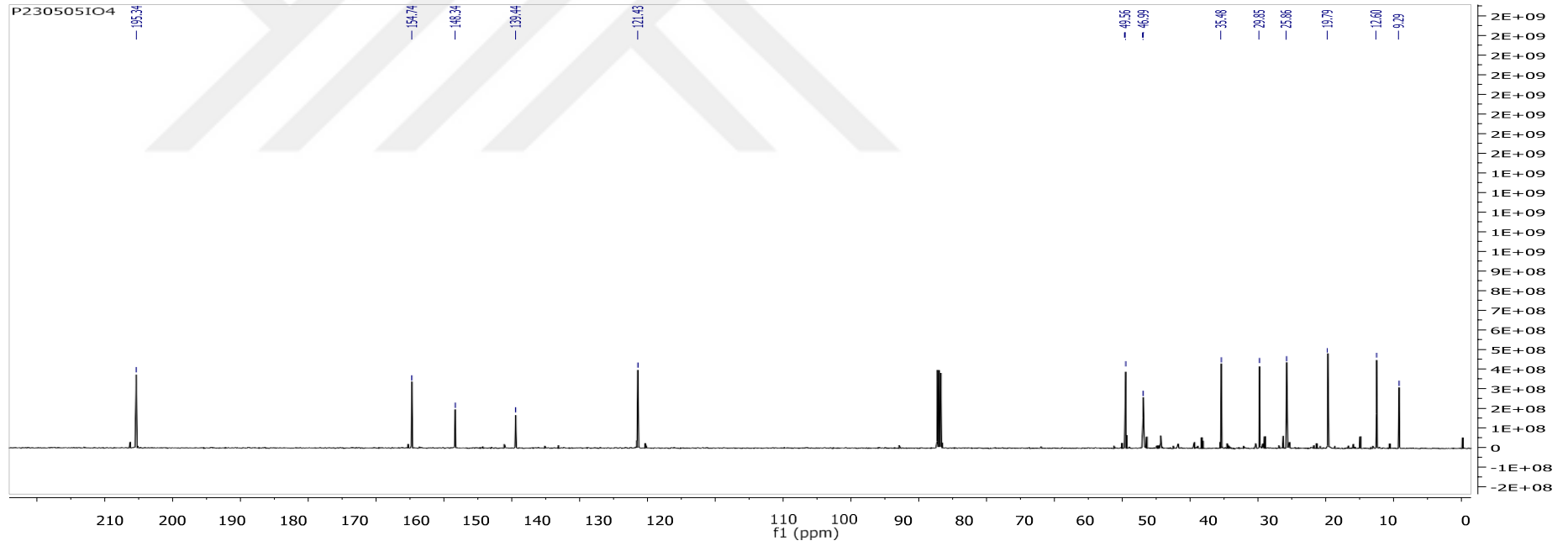
IR (ATR, cm⁻¹): 2954, 2927, 2866, 2708, 1685, 1644, 1461, 1359, 1203, 1013, 798, 435.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 9.40 (s, 1H), 6.55 (td, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H), 5.23 (s, 1H), 2.51 – 2.43 (m, 1H), 2.38 – 2.25 (m, 2H), 2.00 – 1.84 (m, 3H), 1.77 (d, *J* = 1.1 Hz, 2H), 1.62 (dt, *J* = 2.4, 1.6 Hz, 3H), 1.02 (s, 3H), 0.84 (s, 3H).

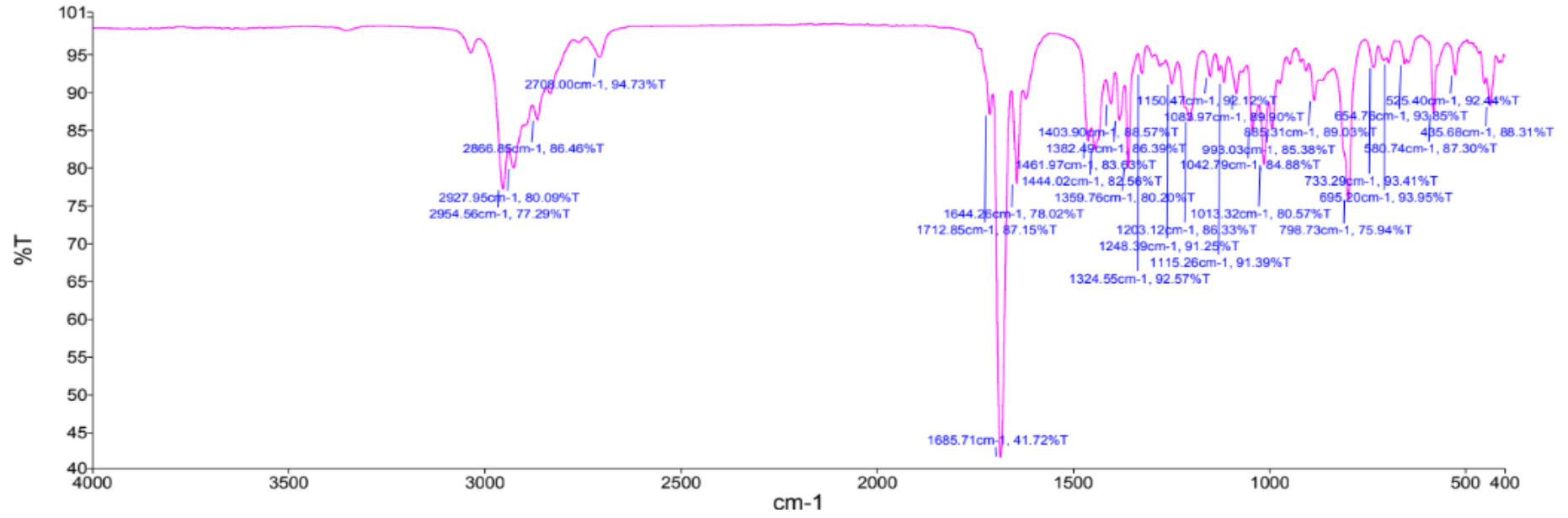
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 195.3, 154.8, 148.3, 139.4, 121.4, 49.6, 47.0, 35.5, 29.9, 25.9, 19.8, 12.6, 9.3.



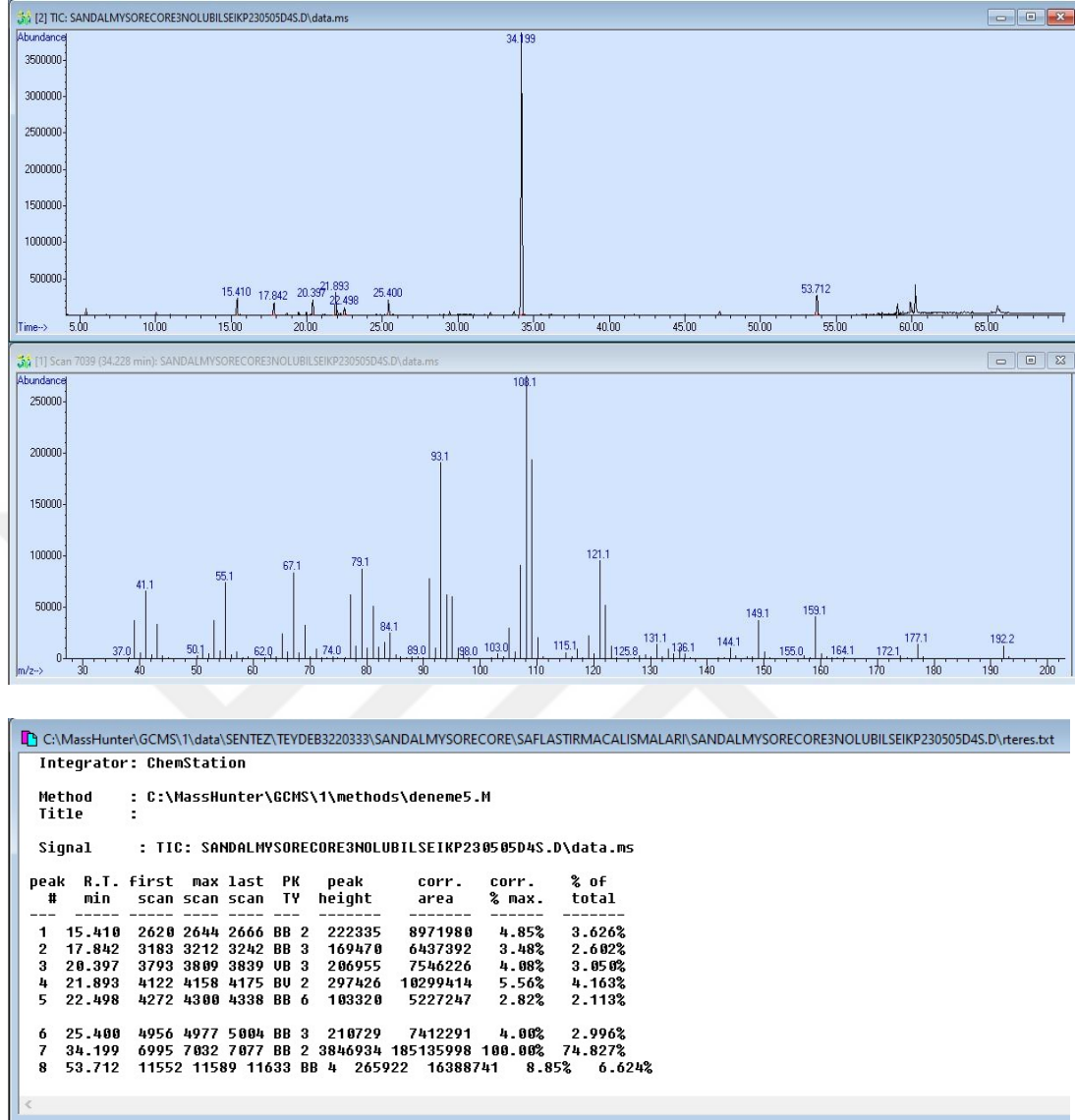
Şekil 2.19: Sentezlenen OK4'ün ^1H NMR spektrumu.



Şekil 2.20: Sentezlenen **OK4**'ün ^{13}C NMR spektrumu.



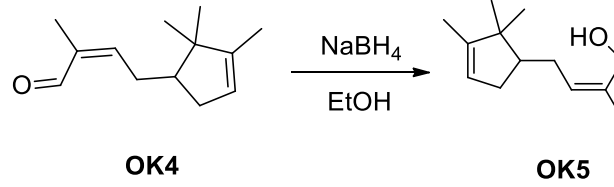
Şekil 2.21: Sentezlenen OK4'ün IR spektrumu.



Şekil 2.22: OK4'ün GC-MS analizi ve datası.

Kütle: (GC-MS(m/z) (C₁₃H₂₀O) [M+H]⁺ Hesaplanan: 192.2; Bulunan: 192.2)

2.3.4.4. Sandal Mysore Core OK5 nolu Bileşik Sentezi



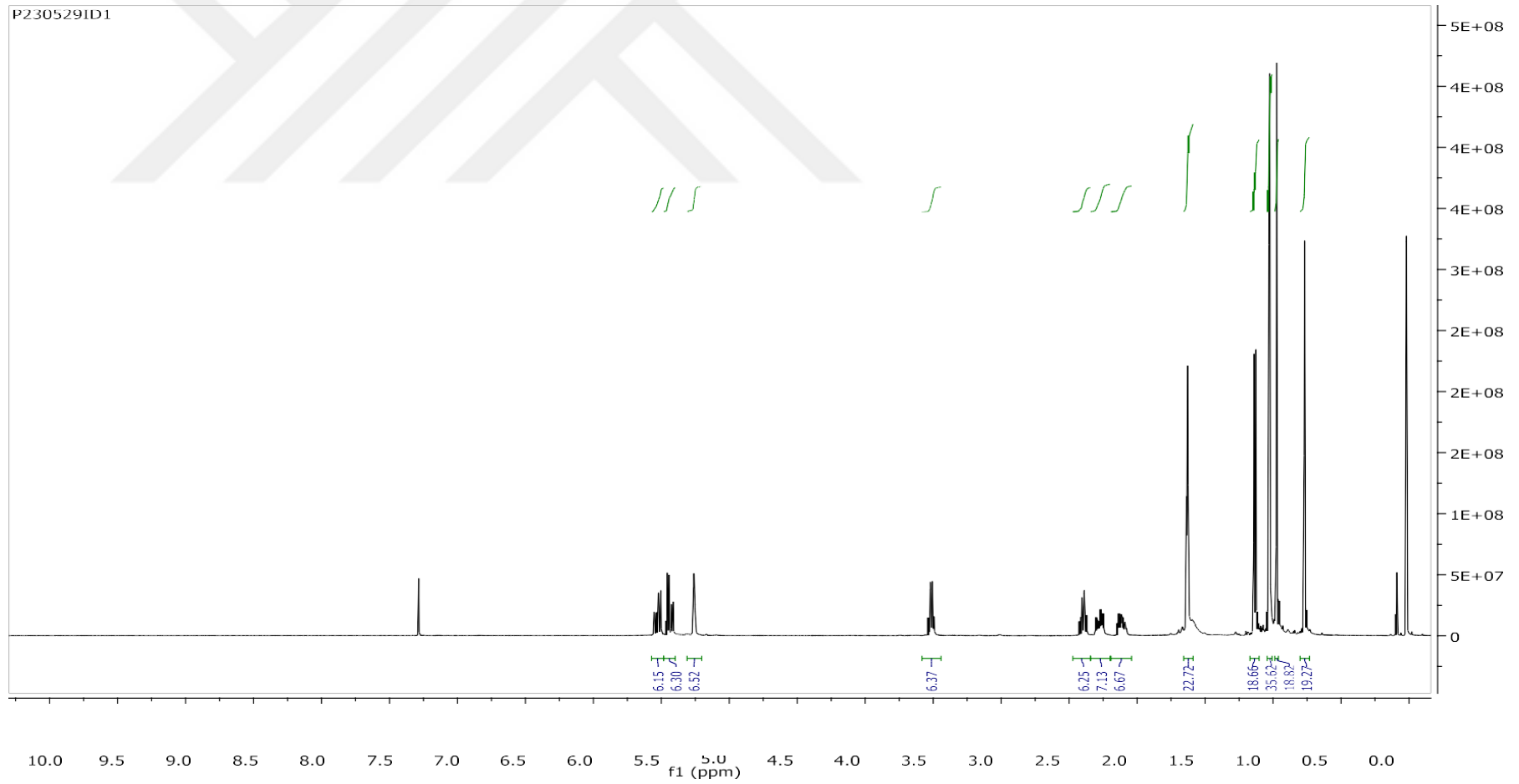
Şekil 2.23: OK5 numaralı bileşik sentezi.

7,56 mmol sodyum borohidürü 4 mL etanol içerisinde – 5 °C de süspanse edildi. Bu sıcaklıkta 2 mL etanol içerisindeki 1,32 g **OK4** nolu bileşik damla damla eklendi. Daha sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. İnce tabaka kromatografisi ile tepkime kontrol edildikten sonra sonlandırıldı. Ham ürün 1:20 EtAc: Hex karışımı ile kolon kromatografisinde saflaştırıldı. Sentezlenen **OK5** 1.17g elde edildi. Elde edilen ürün saflığı %96 olarak GC-MS ile tayin edildi. Verim %88 olarak belirlendi.

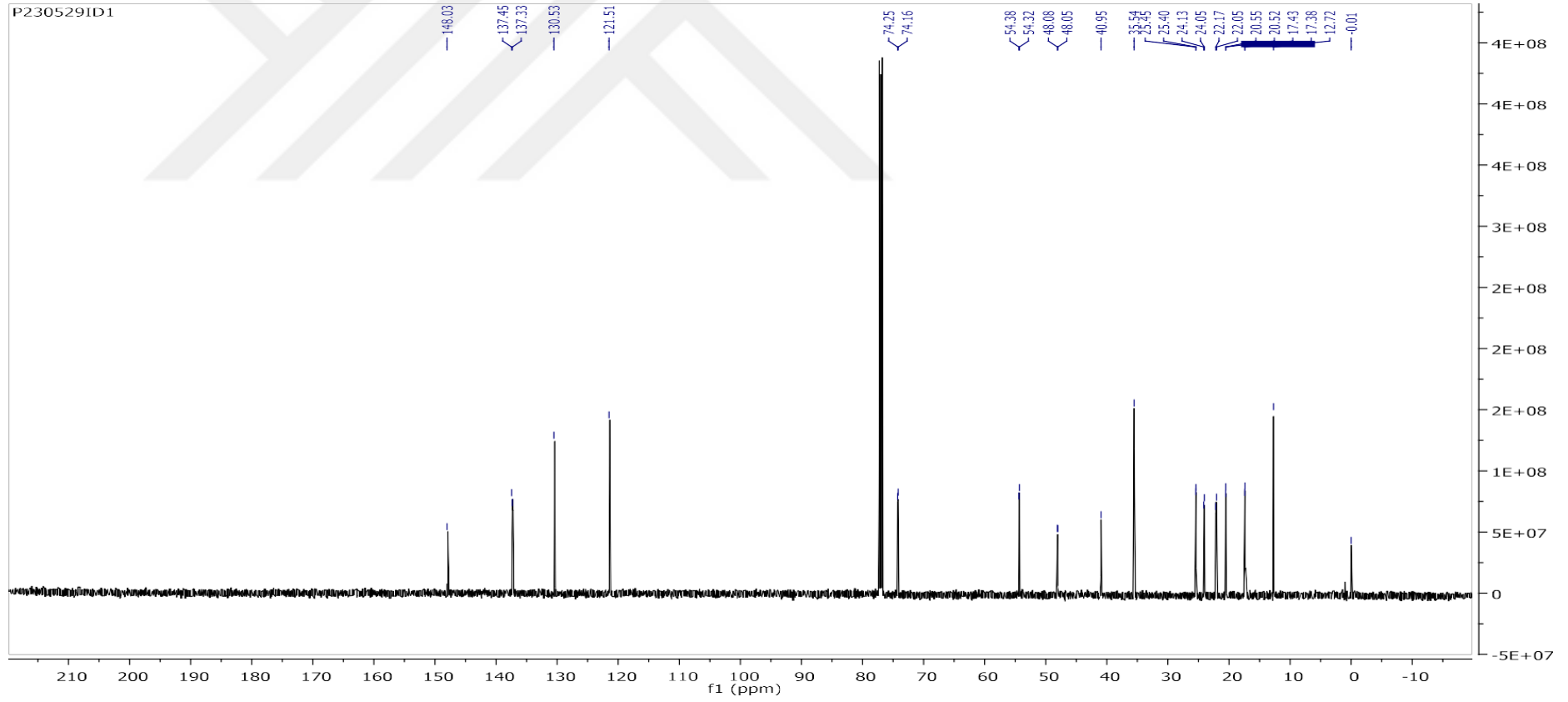
IR (ATR, cm⁻¹): 3306 (OH), 2952, 2863, 1443, 1381, 1358, 1220, 1066, 1009, 875, 797, 578

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 5.53 (ddd, *J* = 15.7, 8.3, 1.5 Hz, 1H), 5.43 (ddd, *J* = 15.7, 6.5, 0.5 Hz, 1H), 5.26 (dt, *J* = 2.8, 1.5 Hz, 1H), 3.51 (qd, *J* = 6.3, 0.9 Hz, 1H), 2.40 (dd, *J* = 17.0, 8.3 Hz, 1H), 2.30 – 2.25 (m, 1H), 2.14 – 2.08 (m, 1H), 1.63 (dt, *J* = 2.6, 1.6 Hz, 3H), 1.13 (dd, *J* = 6.4, 0.6 Hz, 2H), 1.03 (d, *J* = 2.9 Hz, 6H), 0.97 (s, 2H), 0.77 (d, *J* = 1.0 Hz, 2H).

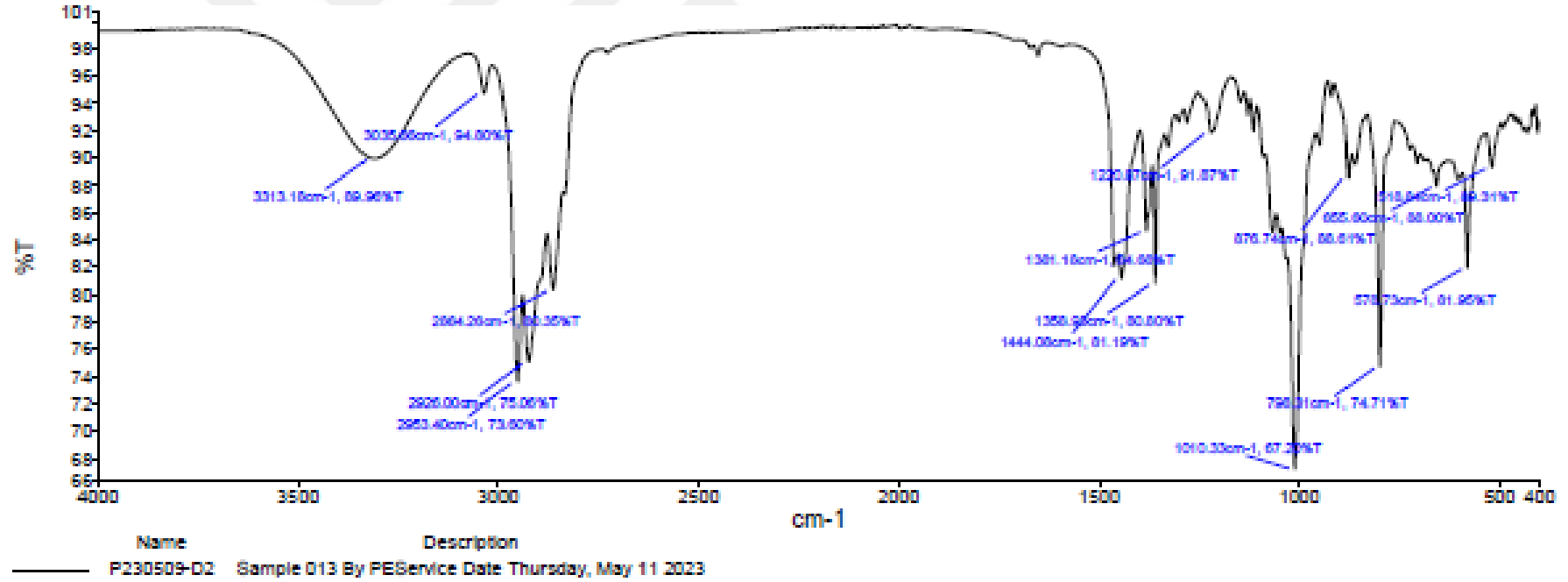
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 148.0, 137.5, 130.5, 121.5, 74.3, 54.3, 48.1, 41.0, 35.5, 25.4, 24.1, 22.1, 20.5, 17.4, 12.7.



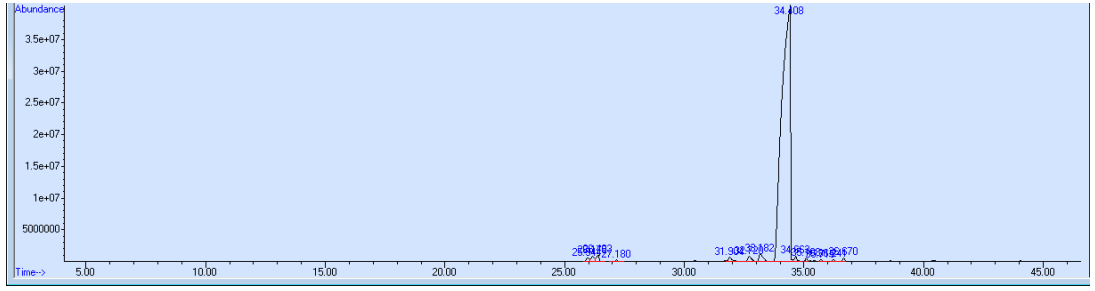
Şekil 2.24: Sentezlenen **OK5**'in ^1H NMR spektrumu.



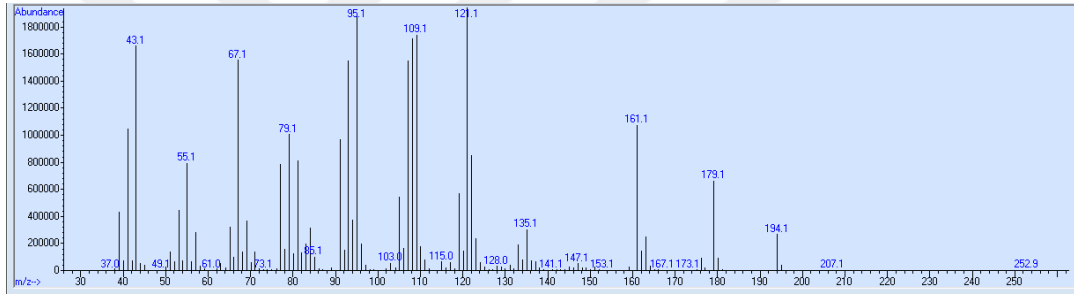
Şekil 2.25: Sentezlenen OK5'in ^{13}C NMR spektrumu.



Şekil 2.26: Sentezlenen OK5'in IR spektrumu.



peak #	R.T. min	first scan	max scan	last scan	PK TV	peak height	corr. area	corr. % max.	% of total
1	31.569	6396	6418	6423	UU 8	37323	1599174	0.02%	0.016%
2	31.701	6423	6449	6462	UU 8	105604	7396161	0.08%	0.072%
3	31.907	6462	6497	6591	UU 7	630235	66913596	0.68%	0.654%
4	32.718	6621	6686	6755	PU 7	768305	78845822	0.80%	0.771%
5	33.170	6755	6792	6796	UU 6	1076148	47079106	0.48%	0.460%
6	33.191	6796	6797	6912	UU 5	1082511	86435752	0.88%	0.845%
7	34.421	6927	7084	7101	M7	40390705	9857911743	100.00%	96.392%
8	34.663	7111	7141	7194	UU 4	826139	55178122	0.56%	0.540%
9	35.111	7220	7245	7266	UU 3	506489	25577542	0.26%	0.250%



Şekil 2.27: Sentezlenen OK5'in GC-MS analizi ve datası.

Kütle: (GC-MS (m/z) (C₁₀H₁₆O) [M+H]⁺ Hesaplanan: 194,17; Bulunan: 194,1)

3. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu tez çalışmasında kâğıt prosesinden açığa çıkan atık ham sülfat terebentinden başlanarak literatürde bilinen yöntemlerin optimizasyonu ile ticari değere sahip sandal ağacı kokusu bileşiklerinden biri olan sandalmysore core bileşiğinin eldesi laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirildi.

3.1. Perasetik Asit ile Desülfürasyon

Geleneksel kükürt giderme yöntemi, CST'yi kükürtten arındırmak ve kokusunu gidermek için damıtma ve rektifikasyondur. Damıtma işleminin en büyük dezavantajı, sadece saf terpenden daha düşük kaynama noktasına sahip olan kükürt bileşiklerini giderebilmesidir. Dolayısıyla, sülfür bileşiklerinin tamamen giderilmesi sağlanamamaktadır. Havalandırma, sülfürik asit, alkali, metal ve tuzlarla muamele ve ardından damıtma gibi birkaç kimyasal yöntem geliştirilmiştir, ancak bunların tümü çoğunlukla çok yüksek başlangıç kükürtlü hammadde için uygundur ve ultra derin kükürt giderme (başlangıç değeri yaklaşık 30 ppm ve gerekli son değeri 5 ppm'in altında olan hammaddenin işlenmesi) elde etmekte başarısız olur. Bundan dolayı, sodyum hipoklorit gibi bir oksitleyicinin varlığında düşük pH etkisinin daha verimli olduğu belirlendi. Buna ek olarak sıcaklık faktörü de incelendi. Ancak sodyum hipoklorit ile muamele sonrası uzman perfümörler tarafından yapılan olfaktif panel testte kükürt kokusunun yeterince giderilemediğine karar verildi.

Bu maksatla ham sülfat terebentinin desülfürasyonu diğer oksidantlara nazaran daha çevreci olması sebebiyle perasetik ile çalışmalara başlandı. Tablo 3-1'de yapılan optimizasyon çalışmalarına dayanarak, çalışmalarda kullanılan perasetik asit ve CST oranlarıyla birlikte karıştırma süresinin sülfür kokusu üzerinde etkili olduğu sonucuna varıldı. Daha yüksek oranlar ve uzun karıştırma süreleri sülfür kokusunu gidermezken, daha düşük oranlar ve daha uzun karıştırma süreleri sülfür kokusunu azalttığı belirlendi.

Yapılan çalışmalar sonrasındaki olfaktif incelemede D2 ve D3 kodlu çalışmalarda kükürt kokusunun minimum seviyede alınması üzerine kükürt tayin analizine

gönderildi. D3 kodlu çalışmanın kükürt analiz sonucu D2 kodlu çalışmaya göre daha düşük miktarda olduğu görüldü. Bundan dolayı çalışmalara D3 ile devam edildi.

Tablo 3.1: Perasetik asit ile desülfürasyon çalışmalarına ait GC-MS analiz sonuçları.

Çalışma Kodu	D1	D2	D3	D5
α -pinen	71,40	75,08	74,18	73,95
β -pinen	11,31	10,44	10,88	10,6
Kamfen	11,31	10,44	10,88	10,6
δ -3-karen	1,94	1,8	1,96	1,83
D-limonen	3,09	2,74	2,86	2,76
Mirsen	5,31	4,62	4,63	4,69
P-simen	1,08	0,9	0,89	0,93
Terpinolen	0,21	0,19	0,23	0,2
Tricyclen	0,51	0,21	0,13	0,23

Tablo 3.1’ de görüldüğü üzere D3 kodlu çalışmanın GC-MS analizlerinde %74,2 oranında α -pinen elde edildiği raporlandı.

3.2. Ozonlama ile desülfürasyon

Ozonlama ile metil merkaptan, hidrojen sülfür, dimetil sülfid ve dimetil disülfid gibi sülfürlü bileşiklerin yükseltgendiği bilinmektedir. CST (ham sülfat terebentin) içerisinden, sistem optimize edilmiş şartlarda iken ozon gazı geçirildi. Bu sayede yağda çözünmüş olan sülfid gruplarının yer aldığı maddeler yükseltgenerek suda çözünür formlarına dönüşmekte ve temiz son ürün elde edilmektedir. Daha sonra ise su ile ekstraksiyon ve distilasyon ile desülfürasyon prosesi tamamlandı.

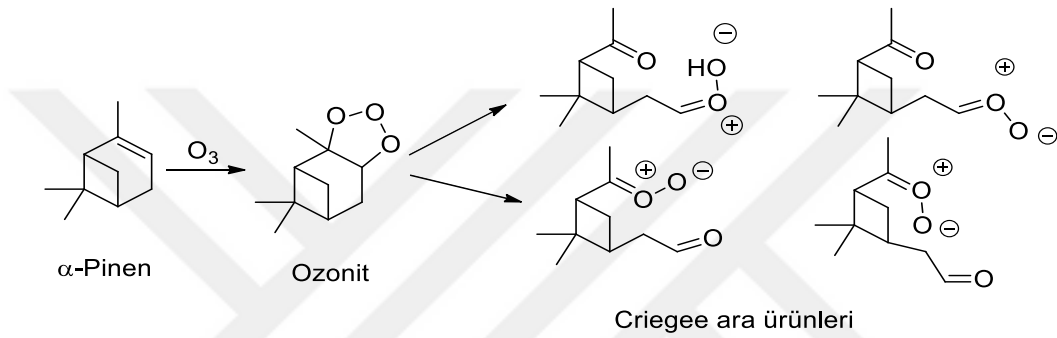
Ozon desülfürasyonunda kullanılan katalizörlerin kuvvetli bir asit olması çalışma açısından daha uygun bulundu. En iyi sonuç; sülfid gruplarını suda çözünen formlarına yükseltgeyerek çözünmesini sağlayan **G5** kodlu çalışmadan elde edildi.

Ozon prosesi sonucunda elde edilen tüm çıktılar parfümörler tarafından değerlendirilerek %20 HCl, 5 LPM **G5** ile yapılan çalışmanın kükürt analizi için gönderilmesi kararlaştırıldı. Tübitak analizi için miktarlar 1000 mL CST, 1000 mL HCl %20 olarak ayarlanmış ve aynı prosedür ile yapılarak gönderildi.

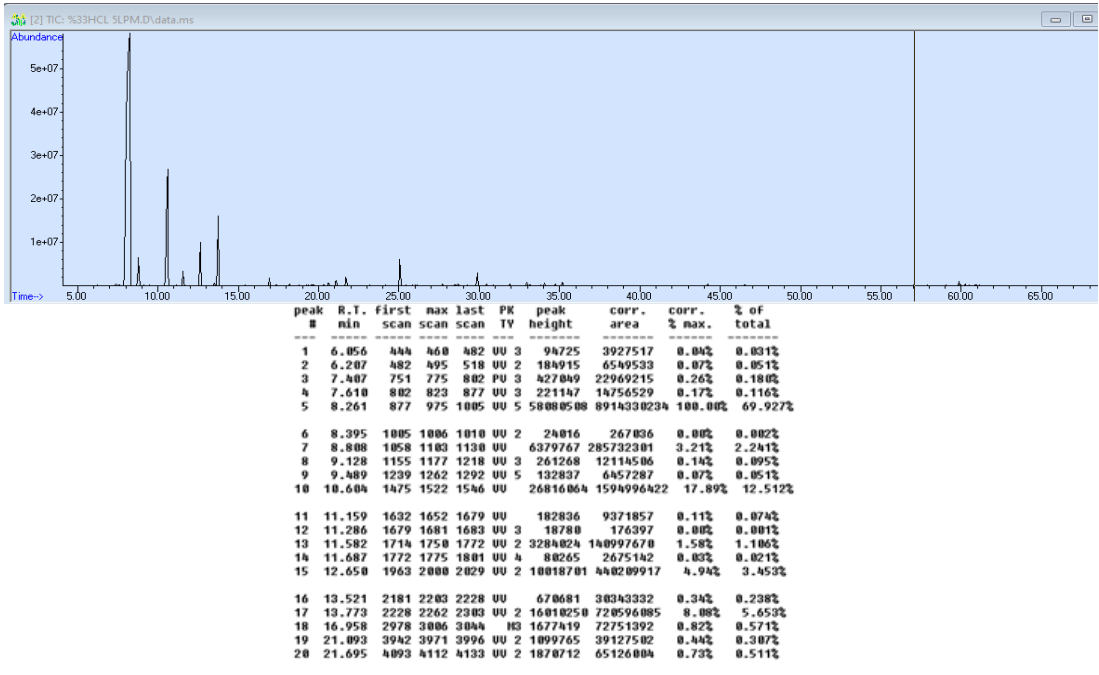
G5 Kükürt analizi sonucu: 472 mg/kg

Sonuç istenenden yüksek olduğundan çalışma iptal edildi.

Bu çalışmanın dezavantajı ham sülfat terebentin içerisinde bulunan α - pinen, β -pinen bisiklik monoterpenlerin çift bağlarının ($-\text{CH}=\text{CH}-$) yükseltgenerek ozonit oluşturduğu ve dolayısıyla özellikle hedeflediğimiz α -pinen bileşiğinin verimini azalttığı düşünülmektedir. Gerek kükürt miktarının istenilen seviyede olmaması gerekse desülfürizasyon sonucu elde edilen GC-MS verilerine göre α -pinen miktarının perasetik asit ile takip edilen yöntemle göre daha düşük çıkması ozonlama yöntemini elverişsiz kılmıştır [31].



Şekil 3.1: α -Pinen ozonolizinden iki Criegee ara ürününün oluşum mekanizması.



Şekil 3.2: Ozonlama sonrası terebentin GC-MS sonucu.

3.2.1. Kolona yataklanmış inorganik katalizörler ile desülfürasyon çalışmaları

Bir diğer desülfürasyon çalışmasında kolona yerleştirilmiş inorganik katalizörler ile denemeler gerçekleştirildi. Ham sülfat terebentinin aktif karbon, alüminyum ve bakır kolon dolgu malzemeleri içeren kolondan geçirildiğinde uzman parfümörler tarafından yapılan olfaktif değerlendirme sonucunda sülfür kokusunun giderilemediği anlaşıldı. Aynı zamanda bu katalizörleri birbiri içinde kıyaslandığında daha az maliyetli olan ve sülfür kokusunun en az alındığı aktif karbon dolgu içeren kolon çalışması (**OZ4**) kükürt tayini için analize gönderildi.

Tübitak kükürt analizi sonucu: 530 mg/kg

Elde edilen sonuca göre kükürt miktarı istenilenin çok üzerinde olduğundan mevcut yöntem CST nin desülfürasyonu için uygun görülmedi.

3.3. Fraksiyonel Distilasyon Çalışma Sonuçları

Tablo 2-6 da verilen fraksiyonlu distilasyon çalışmalarında α -pinen oranı %89 çıkan FR2 kodlu fraksiyonlu çalışma referans alınarak 3 kg'lık desülfüre edilmiş terebentin yağı fraksiyonlandı. FR kodlu laboratuvar ölçekli çalışmada Toplam 7 adet fraksiyon elde edildi. İlk fraksiyonlarda sülfür bileşiklerinin uçuculuğu CST içeriğindeki terpen bileşiklerine nazaran daha fazla olduğu için FR1 fraksiyonu beş parfümörün oluşturduğu panelist grubunun olfaktif değerlendirme sonucunda sülfür kokusu alındığından bertaraf edildi. FR2, FR3 ve FR4 fraksiyonları ise birleştirilerek 1557 g α -pinen, FR6 fraksiyonunda 525 g β -pinen distillendi. FR5 fraksiyonunda ise α -pinen, β -pinen ve Limonen karışım halinde 83 g elde edildi. Son olarak FR7 fraksiyonunda 125 g limonen elde edildi. Elde edilen fraksiyonların toplam verimi %76 olarak bulunmuştur. Elde edilen α -pinen verimi ise %52 olarak bulunmuştur.

3.4. α -Pinen Epoksit Çalışma Sonuçları

Resul ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada H_2O_2 kullanılarak yüksek atom ekonomisi (%93) ve α -pinen oksitine yüksek seçicilik (%100) sağlandığı bildirilmiştir. [24]. Bu tez çalışmasında takip edilen sentez yönteminde %15'lik perasetik asit ile

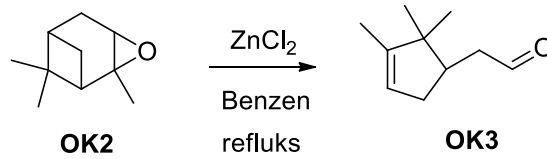
epoksidasyon tepkimesi gerçekleştirildi. Optimizasyon çalışmaları sonucunda sıcaklık ve pH değerinin α -pinen epoksit oluşumu üzerine etkisi gözlemlendi. Tepkime esnasında sıcaklığın 20 °C yi ve pH'ın 6 da sabit tutulması ürünün yüksek verimle oluşması için önem arz etmektedir. Yapılan α -pinen epoksit çalışmalarına öncelikle 1:4 oranında (OK1: perasetik asit) ile başlandı. GC-MS verilerinde düşük verim elde edildiği görüldüncce perasetik asit 8 katına çıkarıldı. Bu oranda verim %80 alınmıştır. 1:10 oranda ise ≥ 90 verim elde edildi. Çalışmaya PE3 kodlu oranlar ile devam edildi. Elde edilen ürünün saflığı %93 olarak GC-MS ile tayin edildi.

Tablo 3.2: Alfa pinen epoksit çalışmaları.

Deney Kodu	OK1 (g)	Su (g)	DCM (g)	Perasetik Asit (g)	OK2 (GC-MS%)
PE1	12,5	20	30	51	44
PE2	12,8	20	30	102	80
PE3	25,6	40	60	256	≥ 90

3.5. Kamfolenik Aldehit Çalışma Sonuçları

α -Pinen epoksitin lewis asit katalizörlüğünde yeniden düzenlenme tepkimeleri arasında selektif olarak kamfolenal oluşumunu veren sırasıyla $ZnBr_2$ ve $ZnCl_2$ katalizörleri olarak bilinmektedir. [29]. Her iki katalizör arasında daha ucuz ve kısmen yüksek verim vermesi sebebiyeti ile bu tez çalışmasında $ZnCl_2$ α -pinen epoksitin dönüşüm tepkimesinde katalizör olarak kullanıldı. Tepkime benzen içerisinde en yüksek verimi verdi.



Şekil 3.3: α -Pinen epoksit üzerinden kamfolenik aldehit sentezi.

OK3 sentez çalışmalarında benzen çözücüsünün toksik olmasından dolayı çözücü özelinde optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Bu çalışmalara Tablo 2.7’de de

görüldüğü üzere toluen ve hekzan ile başlandı. Reaksiyon sonuçlarında yüzde GC-MS verimi düşük çıktı. Benzen ile yapılan çalışmalarda 1:2 oranda %78 GC-MS verimi elde edildi. **OK3** sentezinde KA8 kodlu çalışma en optimize sonucu verdi.

Tablo 3.3: OK3'ün çalışmaları.

Deney Kodu	OK2 g	Katalizör	Çözücü	Sıcaklık	pH	OK3 %GC-MS
KA1	6,5	ZnCl ₂	Toluen 35mL		6	16
KA2	6,5	ZnCl ₂	Toluen 6,5mL		6	10
KA3	96	ZnCl ₂	Toluen 320mL		6	13
KA4	1,5	ZnCl ₂	Toluen 30mL, Hekzan 20mL		6	4
KA5	25	ZnCl ₂	DCM 100mL		6	34
KA6	8	ZnCl ₂	Benzen 1000mL		6	40
KA7	1	ZnCl ₂	Benzen 20mL		6	77,5
KA8	50	ZnCl₂	Benzen 100mL		6	≥77
KA9	100	ZnCl ₂	Benzen 2000mL		6	75

Yapı karakterizasyonu ¹H NMR analizi ile aydınlatıldı. Kamfolenalın literatürce bilinen ¹H NMR spektrumu [31] ile sentez sonrasında alınan ¹H NMR spektrumu karşılaştırıldı. Her iki spektrumunda birbiri ile örtüştüğü görüldü. Kamfolenal verimi GC-MS ile %78 olarak belirlendi.

3.6. Sandal Mysore Core Çalışma Sonuçları

Sandal mysore core bileşiğinin sentezi başarı ile tamamlandıktan sonra literatürde bilinen yöntem takip edilerek gerçekleştirildi [31], [32]. Sentezde öncelikle propanal ile kamfolenik aldehit üzerinden aldol kondenzasyonu tepkimesi ile ara ürün **OK4** eldesi gerçekleştirildi. GC-MS ve IR analizleri ile ara ürünün yapısı karakterize edilmiştir. İkinci basamakta, ara ürünün indirgeme tepkimesi ile hedef sandal mysore core elde edilmiştir.

Sentezi başarı ile gerçekleştirildikten sonra elde edilen sandal mysore core bileşiğinin olfaktif değerlendirmesi 5 farklı uzman Parfümör tarafından gerçekleştirildi. Yapılan değerlendirmede hammadde olarak kullanılan referans bileşik (sandal mysore core) a kıyasla **OK5** in aynı koku karakterini gösterdi. Ayrıca yapı karakterizasyonu referans ve **OK5** in GC-MS analizlerinin yanı sıra IR analiz sonuçları ile de desteklendi. Yapının oluşumuna dair en önemli belirteç pik OH titreşim bandı yaklaşık 3306 cm^{-1} de gözlemlendi.

Sonuç olarak, atık olarak kağıt üretimi prosesi sonrası açığa çıkan ham sülfat terebentinin ticari olarak kıymetli esans hammaddesi bileşiklerinden olan ve sandalağacı kokusuna sahip sandal mysore core bileşiğinin eldesi sağlandı. Çalışmaya 100 g ham sülfat terebentin ile başlandığında yaklaşık 33,5 g **OK5** elde edilebildiği gözlemlendi.

Ham sülfat terebentin yurtiçi ortalama fiyatı \$1,5/kg dır. Tüm bunların yanı sıra yurtdışından ithal edilen terebentin fiyatı ise \$10/kg dır. Terebentinden elde edilen ana temel kimyasallar olan α -pinen, β -pinen, d-limonen, kamfen ve p-simen hammaddelerine ait ithal maliyetler ise sırası ile kilogram başına \$10, \$10, \$7, \$15 ve \$10'a satılmaktadır. Sandal mysore core fiyatı ise \$31,8/kg'dır. Bu maliyetlere bakıldığı zaman terebentin hammaddesinin desülfüre edilmesi ve içeriğindeki değerli kimyasalların (α -pinen, β -pinen, d-limonen, kamfen ve p- simen) ayrıştırılması ülke ekonomisine büyük oranda katkı sağlayacaktır. Diğer taraftan, bu çalışmada sentezi başarı ile tamamlanan sandal mysore core bileşiği gibi katma değerli kimyasalların terebentin içeriğindeki bir hammaddeden yola çıkarak \$1,5/kg atık üründen \$31,8/kg değerinde değerli bir hammadde elde edilebilmesi ülkemizin ithalat hacmini azaltacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] Zimring C. A, (2009), "Cash for Your Trash: Scrap Recycling in America", Library of Congress Cataloging, UK, 1.
- [2] Jorayev P., Russo D., Tibbetts J. D., Schweidtmann A. M., Deutsch P., Bull S. D., Lapkin A. A., (2022), "Multi-objective Bayesian optimisation of a two- step synthesis of p-cymene from crude sulphate turpentine", Chemical Engineering Science, 247.
- [3] Ucar G., Balaban M., Atik C., (2000), "Composition of sulfate turpentine from Turkey", Holz Als Roh-Und Werkstoff, 58(4), 292–293.
- [4] Suh Y. W., Kim N. K., Ahn W. S., Rhee H. K., (2003), "One-pot synthesis of campholenic aldehyde from α -pinene over Ti-HMS catalyst II: Effects of reaction conditions", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 198(1–2), 309–316.
- [5] Wróblewska A., Tołpa J., Kłosin D., Miądlicki P., Koren Z. C., Michalkiewicz B., (2020), "The application of TS-1 materials with different titanium contents as catalysts for the autoxidation of α -pinene", Microporous and Mesoporous Materials, 305.
- [6] Kane B. J., Sanders G. P., Snow J. W., Erman M. B., (2001), "Process for obtaining alpha-campholenic aldehyde", U.S. Patent US 6, 515, 186.
- [7] Connett P., (2013), "The zero waste solution, chelsea green publishing", Vermont, 6-7, 82.
- [8] Ordonez I. ve Rahe U., (2012), "How design relates to waste: A categorization of concrete examples", 17th International Conference Sustainable Innovation, October 29– 30, Bonn, Almanya.
- [9] El-Haggar S., (2007), "Sustainable industrial design and waste management", Elsevier Academic Press, USA, 149.
- [10] <https://cevreonline.com/atik-kodlari-listesi/> Erişim Tarihi: 30.08.2023
- [11] Wang A., Wang W., (2009), "Superabsorbent materials", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- [12] Gülsoy S. K., (2012), "Kraft hamurunun verimini etkileyen faktörler", Bartın Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 74100, Bartın.
- [13] Üstün S., (1997), "Sülfat selülozu yan ürünü terebentinin araştırılması", İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Tez No 66300.

- [14] Drew J., Propst M., (1981), "Tall Oil: A book on the processing and use of tall oil, for chemists, engineers, managers, and producers", Amerika Birleşik Devletleri: Pulp Chemicals Association.
- [15] Prochazka O., Foy S., (1973), "Turpentine purification process", U.S. Patent 3,778,485.
- [16] Hamby C. B., Barrett C. W., Derfer J. M., (1972), "Process for removing sülfür fom crude sulfate turpenthne or distillate fraction there of", U.S. Patent 3,660,512.
- [17] Rooch A.T., Ohio C., Greenlaw C. E., (1951), "Method of deodorizing terpenes", U.S. Patent 2,574,498.
- [18] Wang A., Wang, W., (2009), "Superabsorbent materials", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition 20.
- [19] Shreve,R.N. Bring, J.A. & Çataltaş, A.İ., (1985), "Kimyasal proses endüstrileri", İnkılap Kitabevi.
- [20] Ün R., Kimya O., (1990), İstanbul Üniversitesi, 2.Baskı, İstanbul.
- [21] Devon T. K., Scott A. I., (1972), "The Terpenes", Academic Press, New York, 2.
- [22] Franch T., Anders Godskesen, M., Birkebaek Jensen K., (2010), "Bı-functınal complexes and methods for making and using such complexes", EP 3 540 059 A1.
- [23] Ruzicka L., Trebler, H., (1921), "On the science of pinene. III. Constitution of nitrosopinene and its transformation products", Helvetica Chimica Acta. 4: 566–574.
- [24] Mukhtar Gunam Resul M. F., Rehman A., López Fernández A. M., Eze V. C., Harvey A. P., (2021), "Development of rapid and selective epoxidation of α - pinene using single-step addition of H_2O_2 in an organic solvent-free process", RSC Advances, 11(52), 33027–33035.
- [25] Huanfeng J., Xiaoyue O., Weiqiang C., Gang Z., Yuping H., Xu Lin, Guoping L., Yan Z., (2003), "Epoxidizing method of alpha-pinene", U.S. Patent CN1438222A.
- [26] Cánepa A. L., Herrero E. R., Crivello M. E., Eimer G. A., Casuscelli S. G. (2011), " H_2O_2 based α -pinene oxidation over Ti-MCM-41. A kinetic study", Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 347(1–2), 1–7.
- [27] Pitinova-Stekrova, M., Eliášová P., Weissenberger T., Shamzhy M., Musilová Z., Čejka, J., (2018), "Highly selective synthesis of campholenic aldehyde over Ti-MWW catalysts by α -pinene oxide isomerization", Catalysis Science and Technology, 8(18), 4690–4701.
- [28] Bruno S. M., Gomes A. C., Gamelas C. A., Abrantes M., Oliveira M. C., Valente A. A., Almeida Paz F. A., Pillinger M., Romão C. C., Gonçalves S., (2014),

“Application of an indenyl molybdenum dicarbonyl complex in the isomerisation of α -pinene oxide to campholenic aldehyde”, *New Journal of Chemistry*, 38(7), 3172–3180.

[29] Kunkeler P. J., Van Der Waal J. C., Bremmer J., Zuurdeeg B. J., Downing R. S., Van Bekkum H., (1998), “Application of zeolite titanium Beta in the rearrangement of α -pinene oxide to campholenic aldehyde”, In *Catalysis Letters* (Vol. 53).

[30] Payne R. K., Geng F., Mertz G. J., (2014), “Organoleptic Compound”, U.S. Patent 8,772,533 B1.

[31] Castro J. M., Linares-Palomino P. J., Salido S., Altarejos J., Nogueras M., Sánchez A., (2005), “Enantiospecific synthesis, separation and olfactory evaluation of all diastereomers of a homologue of the sandalwood odorant Polysantol”, *Tetrahedron* 61 (2005) 11192–11203.

[32] Newland M, Rickard A, Sherwen T, Evans M, Vereecken L, Munoz A, Rodenas M, Bloss W., (2018), “The atmospheric impacts of monoterpene ozonolysis on global stabilised Criegee intermediate budgets and SO₂ oxidation: Experiment, theory and modelling”, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6095-6120, 18(8).

[33] <https://www.pacjp.com/tenants/pac/documents/an%20-%20astm%20d5453%20elements.pdf>. Erişim Tarihi: 14.08.2023

[34] https://www.researchgate.net/figure/Expanded-1-H-NMR-400-MHz-CDCl-3-of-a-pinene-epoxide_fig5_338312379. Erişim Tarihi: 17.10.2022

[35] <https://www.guidechem.com/dictionary/en/4501-58-0.html>. Erişim Tarihi: 02.08.2023

ÖZGEÇMİŞ

Özlem KELEŞ 2011 yılında başladığı Abant İzzet Baysal Üniversitesi Kimya Bölümünü 2017 yılında başarıyla tamamladı. Yüksek lisans eğitimine 2018 yılında Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında başladı. 2017 yılında çalışmaya başladığı Parkim Parfüm Plastik ve Kimya San. Ltd. Sti.'nde Kalite Kontrol Müdürü olarak görevine devam etmektedir.

