



**İMİDAZOL TÜREVLERİNİN SENTEZİNDE SELÜLOZ İMMOBİLİZE
FOSFOTUNGSTİK ASİT KATALİZÖRÜNÜN ETKİSİ**

Kafiye Cansu ASİL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

TEMMUZ 2019

Kafiye Cansu ASİL tarafından hazırlanan “İMİDAZOL TÜREVLERİNİN SENTEZİNDE SELÜLOZ İMMOBİLİZE FOSFOTUNGSTİK ASİT KATALİZÖRÜNÜN ETKİSİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. H. Canan CABBAR

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Başkan: Doç. Dr. Suna ERTUNÇ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Ankara Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Prof. Dr. Özkan Murat DOĞAN

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Tez Savunma Tarihi: 31/07/2019

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Sena YAŞYERLİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Kafiye Cansu ASİL

31/07/2019

İMİDAZOL TÜREVLERİNİN SENTEZİNDE SELÜLOZ İMMOBİLİZE FOSFOTUNGSTİK ASİT KATALİZÖRÜNÜN ETKİSİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Kafiye Cansu ASİL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Temmuz 2019

ÖZET

İmidazol türevleri benzersiz optik özelliklere sahiptir. Bu bileşikler, kimyadaki fonksiyonel materyallerin hazırlanmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. İmidazol, azomisin, simetiditin ve metrodinazol gibi çok sayıda doğal veya sentetik ilaç molekülünde bulunur. Bu nedenle, imidazol türevleri, çok çeşitli biyolojik ve farmakolojik aktiviteler sergileyen önemli bileşiklerdir. Ayrıca, imidazol türevleri, demir, bakır, çinko ve bunların alaşımları gibi geçiş metalleri için potansiyel korozyon inhibitörleri olarak da kullanılır. Bu çalışmada, amino selüloz-PTA katalizörü, benzil, amonyum asetat, anilin ve çeşitli aromatik aldehytler kullanılarak imidazollerin elde edilmesi için sentezlendi. Katalizör sentezi için, selülozdan başlayarak ilk olarak tosil selüloz ve daha sonra amino selüloz elde edildi ve fosfotungstik asit (PTA) ile reaksiyona sokularak amino selüloz-PTA katalizörü üretildi. Üretilen katalizör elementel analiz, FTIR, XRD, katı ^{13}C NMR ve SEM ile tanımlandı. İmidazollerin üretimi sırasında reaksiyon ortamına farklı miktarlarda üretilen katalizörler eklendi ve 20 mg olarak eklenmesinin uygun olduğuna karar verildi. Reaksiyonlar hem çözücü hem de çözücü içermeyen ortamda test edildi ve çözücü içermeyen ortamda daha verimli sonuçların elde edildiği gözlemlendi. ^{13}C NMR ve ^1H NMR ile karakterize edilen imidazol türevleri arasında benzaldehit ve anilin ile sentezlenen 1,2,4,5-tetrafenil imidazol, %87 ile en yüksek verime sahip olan ürün olarak bulundu.

Bilim Kodu : 91213
Anahtar Kelimeler : Selüloz, amino selüloz, tosil selüloz, imidazol, fosfotungstik asit.
Sayfa Adedi : 71
Danışman : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

THE EFFECT OF CELLULOSE IMMOBILIZED PHOSPHOTUNGSTIC ACID
CATALYST ON IMIDAZOLE DERIVATIVES SYNTHESIS

(M. Sc. Thesis)

Kafiye Cansu ASİL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

July 2019

ABSTRACT

Imidazole derivatives have unique optical properties. These compounds play a very important role in the preparation of functionalized materials in chemistry. Imidazole exists in large numbers of natural or synthetic drug molecules such as azomycin, cimetidine and metronidazole. Therefore, imidazole derivatives are important compounds that exhibit a wide range of biological and pharmacological activities. Furthermore, imidazole derivatives are also used as potential corrosion inhibitors for transition metals such as iron, copper, zinc and their alloys. In this study, amino cellulose-PTA catalyst was synthesized in order to obtain imidazoles by using benzil, ammonium acetate, aniline and various aromatic aldehydes. Starting from cellulose first, tosyl cellulose and then amino cellulose was obtained and reacted with phosphotungstic acid (PTA). The produced catalyst was characterized by elemental analysis, FTIR, XRD, solid ^{13}C NMR and SEM. Different amounts of catalyst were added to the reaction medium during the production of the imidazoles and optimum amount of catalyst was founded as 20 mg. The reactions were tested in both solvent and solvent-free medium and it was observed that more efficient results were obtained in solvent-free environment. Among the imidazole derivatives those characterized by ^{13}C NMR and ^1H NMR, 1,2,4,5-tetraphenyl imidazole that synthesized with benzaldehyde and aniline was the found as one having the highest yield with 87%.

Science Code : 91213

Key Words : Cellulose, amino cellulose, tosyl cellulose, imidazole, phosphotungstic acid.

Page Number : 71

Supervisor : Prof. Dr. H. Canan CABBAR

TEŞEKKÜR

Bu yüksek lisans tez çalışmasının planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren ve karşılaştığım zorlukları kolayca aşmamı sağlayan, değerli bilgilerini benimle paylaşan ve her zaman yanımda olan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Habibe Canan CABBAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Erasmus Programı ile gittiğim Almanya Technische Universitat Kaiserslautern'deki danışmanım Prof. Dr. Werner THIEL ve Dr. Majid VAFAEEZADEH'e bana rehberlik ettikleri, laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağladıkları ve bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde destek oldukları için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen Prof. Dr. Muzaffer BALBAŞI ve Arş. Gör. Dr. Alpay ŞAHİN'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Bugüne kadar hayatımın her aşamasında yanımda olan, desteğini, ilgisini ve sevgisini esirgemeyen değerli aileme ve Alpkan ÖRS'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. SELÜLOZ	3
2.1. Selüloz Türevleri.....	7
2.1.1. Selüloz esterleri.....	7
2.1.2. Selüloz eterleri	8
3. KATALİZÖR	9
3.1. Heterojen Katalizör	10
3.2. Homojen Katalizör.....	11
4. İMİDAZOL VE TÜREVLERİ	13
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	15
6. DENEYSEL YÖNTEM.....	23
6.1. Kullanılan Cihazlar	23
6.2. Kullanılan Malzemeler.....	23
6.3. Deneyin Yapılışı	24
6.3.1. Sulu ortamda tosil selüloz sentezi.....	24
6.3.2. 6-deoksi-6- (ω-aminoetil) amino selüloz sentezi	25

	Sayfa
6.3.3. Amino selüloz-PTA (fosfotungstik asit) katalizörü sentezi.....	28
6.3.4. İmidazol türevlerinin sentezi için katalizör miktarının belirlenmesi	28
6.3.5. İmidazol türevlerinin sentezi için genel yöntem	29
6.3.6. Karakterizasyon teknikleri	30
7. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
7.1. Tosil Selüloz Sentezi ve Karakterizasyonu.....	33
7.2. 6-deoksi-6-(ω -aminoetil) Amino Selüloz Sentezi ve Karakterizasyonu.....	34
7.3. Amino Selüloz-PTA (Fosfotungstik Asit) Katalizörü Sentezi.....	35
7.4. İmidazol Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	39
8. SONUÇ.....	61
KAYNAKLAR	63
EKLER.....	67
EK-1. Tosil selüloz sentezi için hesaplamalar	68
EK-2. Amino selüloz sentezi için hesaplamalar	69
EK-3. Yer değiştirme (DS) sayısının hesaplanması	70
ÖZGEÇMİŞ	71

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Nanozelülozların adlandırılması	5
Çizelge 5.1. Kidwai ve arkadaşlarının kullandığı reaksiyon süreleri ve elde edilen verimleri	20
Çizelge 5.2. Patil ve arkadaşlarının 2,4,5-Triaril imidazol sentezi için kullandıkları çözücüler ve elde edilen verimler	21
Çizelge 5.3. Maleki ve arkadaşlarının kullandığı katalizör miktarları ve elde edilen verimler	21
Çizelge 6.1. Kullanılan kimyasalların fiziksel ve kimyasal özellikleri	24
Çizelge 6.2. İmidazol türevlerinin sentezi için reaksiyonun çözücü içermeyen ortamda katalizör miktarının belirlenmesi	29
Çizelge 6.3. İmidazol türevlerinin sentezi için reaksiyonun farklı çözücülerle gerçekleştirilmesi	29
Çizelge 6.4. İmidazol türevleri sentezinde kullanılan kimyasallar ve oluşan ürünler	30
Çizelge 7.1. İmidazol türevlerinin sentezi için reaksiyonun optimizasyonu	40
Çizelge 7.2. İmidazol türevlerinin sentez verimleri	41
Çizelge 7.3. 2,4,5-Trifenil imidazol ^{13}C NMR değerleri	47
Çizelge 7.4. 2,4,5-Trifenil imidazol ^1H NMR değerleri	49

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Selülozun yapısı.....	3
Şekil 2.2. Harici bir indirgeyici etkin madde kullanarak indirgeme.....	5
Şekil 2.3. Modifiye nanoselüloz yüzeyi ile indirgeme	6
Şekil 2.4. Nanoselüloz kullanarak indirgeme	6
Şekil 4.1. İmidazol formülü	13
Şekil 4.2. İmidazol rezonans yapıları	13
Şekil 5.1. Selülozun tosil klorür (Tos-Cl) ile reaksiyonu ve daha sonra tosil selülozun bir nükleofile (Nuc-) dönüştürülmesi	16
Şekil 5.2. p-toluensülfonil selüloz,6-deoksi-6-(ω-aminoetil) amino selüloz, 6-deoksi-6- azido slüloz ve 6-deoksi-6-tiyosülfat selüloz sentezi.....	18
Şekil 5.3. İmidazol türevleri sentezi	19
Şekil 7.1. Tosil selüloz FTIR spektrumu	34
Şekil 7.2. Amino selüloz FTIR spektrumu	35
Şekil 7.3. Amino selüloz-PTA katalizörü FTIR spektrumu	36
Şekil 7.4. Amino selüloz-PTA katalizörünün XRD diyagramı	37
Şekil 7.5. Amino selüloz-PTA katalizörü yapısı	38
Şekil 7.6. Amino selüloz-PTA katalizörünün katı ¹³ C NMR spektrumu.....	38
Şekil 7.7. 1,2,4,5-Tetrafenil imidazol ¹³ C NMR spektrumu	44
Şekil 7.8. 1,2,4,5-Tetrafenil imidazol ¹ H NMR spektrumu.....	45
Şekil 7.9. 2,4,5-Trifenil imidazol ¹³ C NMR spektrumu.....	46
Şekil 7.10. 2,4,5-Trifenil imidazolde karbon numaralandırma.....	46
Şekil 7.11. 2,4,5-Trifenil imidazol ¹ H NMR spektrumu	48
Şekil 7.12. 2,4,5-Trifenil imidazolde hidrojenlerin gösterimi	49
Şekil 7.13. 2-(Naftalen-1-il)-4,5-difenil imidazol ¹³ C NMR spektrumu	50
Şekil 7.14. 2-(Naftalen-1-il)-4,5-difenil imidazol ¹ H NMR spektrumu.....	51

Şekil	Sayfa
Şekil 7.15. 2-(4-Florofenil)-1,4,5-trifenil imidazol ^{13}C NMR spektrumu	52
Şekil 7.16. 2-(4-Florofenil)-1,4,5-trifenil imidazol ^1H NMR spektrumu.....	53
Şekil 7.17. 2-(4-Florofenil)-4,5-difenil imidazol ^{13}C NMR spektrumu.....	54
Şekil 7.18. 2-(4-Florofenil)-4,5-difenil imidazol ^1H NMR spektrumu	55
Şekil 7.19. 2-(4-Butoksifenil)-4,5-difenil imidazol ^{13}C NMR spektrumu.....	56
Şekil 7.20. 2-(4-Butoksifenil)-4,5-difenil imidazol ^1H NMR spektrumu.....	57
Şekil 7.21. 2-(2-Klorofenil)-4,5-difenil imidazol ^{13}C NMR spektrumu.....	58
Şekil 7.22. 2-(2-Klorofenil)-4,5-difenil imidazol ^1H NMR spektrumu.....	59

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 6.1. NaOH/selüloz dondurulmuş katısı.....	25
Resim 6.2. Amino selüloz eldesi için deney düzeneği.....	26
Resim 6.3. Çöktürme işleminden önce amino selüloz çözeltisi.....	26
Resim 6.4. Amino selülozun aseton içerisinde çöktürülmesi	27
Resim 6.5. Amino selüloz-PTA katalizörü	28
Resim 7.1. Amino selüloz-PTA katalizörü SEM analizi	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler Açıklamalar

cm	Santimetre
g	Gram

Kısaltmalar Açıklamalar

AGU	Anhidro glikoz birimi
AMIMCI	1-Alil-3-metilimidazolyum klorür
BMIMCI	1-Butil-3-metilimidazolyum klorür
CNC	Selüloz nanokristalleri
DMA	N, N-dimetilasetamit
DMF	N, N-dimetilformamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
DS	Yerdeğiştirme sayısı (derecesi)
Et₃N	Trietilamin
EtOH	Etanol
LiCl	Lityum klorür
MeOH	Metanol
NaCl	Sodyum klorür
NaN₃	Sodyum azit
NaOH	Sodyum hidroksit
THF	Tetrahidrofuran
TsCl	Tosil klorür

1. GİRİŞ

Selüloz, çevre dostu ürünler üretebilmek için dünyada en çok bulunan ve maliyeti de oldukça düşük bir biyopolimerdir. Selüloz ayrıca biyobozunabilir olması nedeniyle son yıllarda oldukça dikkat çekmiştir. Fakat selülozun yapısındaki güçlü hidrojen bağları nedeniyle çözünmemekte ve bundan dolayı selülozu işlemek ve türevlendirmek zor hale gelmektedir. Bu sınırlamalardan kaynaklı kimyasal ya da fiziksel modifikasyonlar uygulanmadıkça selülozun kullanımı kısıtlanmaktadır.

Selülozun türevlendirilmesi sonucu, dolgu maddeleri, yapı ve kaplama malzemeleri, tekstil ürünleri, optik filmler ve viskozite düzenleyicileri gibi uygulamalarda kullanılması mümkün olmaktadır. Selüloz türevlerinin hazırlanabilmesi için tosil selüloz çok önemli bir ara maddedir. Tosil selüloz, nükleofilik yerdeğiştirme (SN) reaksiyonlarıyla yeni polimer maddelerin sentezini kolaylaştırır. Bu reaksiyonların gerçekleştirilmesi ile araştırmacılar, 6-deoksi-amino selülozların ve 6-deoksi-6-azido selülozların sentezlenmesi konusunda daha detaylı çalışarak selülozun kullanım alanını genişletmişlerdir.

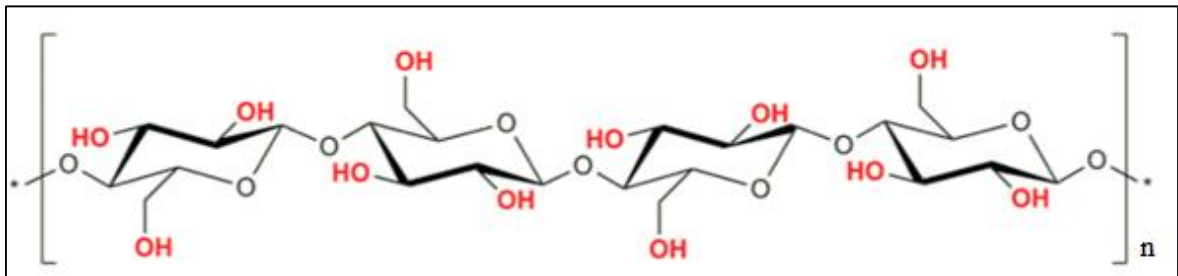
İmidazol türevleri kanseri ve iltihabı önleyici olarak çeşitli farmakolojik aktiviteler sergilediği için sağlıkta ve korozyon inhibitörleri olarak mühendislikte kullanıldığından son zamanlarda önem kazanmıştır. Çevreye zarar vermeyen selülozdan yola çıkılarak bir katalizör üretilmesi ve bu katalizörün imidazol türevleri sentezinde kullanılması bu sentezi daha da çekici kılmaktadır.

Bu çalışmada, selülozdan başlanarak önce tosil selüloz, sonra amino selüloz ve ardından da amino selüloz–fosfotungstik asit (PTA) katalizörü sentezlenmiştir. Elde edilen katalizörler çeşitli karakterizasyon teknikleriyle (FTIR, XRD, SEM) incelenmiştir. Üretilen katalizör imidazol türevleri eldesinde kullanılarak, katalizörün reaksiyon verimine etkisi ürünlerin nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) analizleri incelenerek belirlenmiştir.

2. SELÜLOZ

Selüloz; ahşap, pamuk, kenevir gibi bitki bazlı maddelerde var olan ve yeryüzünde en bol bulunan biyopolimerlerden biridir [1]. Selüloz, her bir glikoz molekülünün bir β -1,4-glikosidik bağı ile birleştiği bir glikoz dimeri olan sellobiyozun tekrar birimlerinden oluşur [2]. Bitkilerden veya organik canlılardan üretilen yenilenebilir bir kaynak olan selüloz, düşük yoğunluk (1.5-1.6 g/cm³), düşük termal genleşme, yüksek mekanik mukavemet (kristalli selüloz için 290-600 MPa ve yarı kristalli selüloz için 130–200 MPa) ve iyi film oluşturma performansına sahiptir. Bu eşsiz özellikler onu paketlenme, tıbbi cihazlar, elektronik, yangından korunma ve filtreleme alanlarında potansiyel bir alternatif haline getirmektedir [3]. Selüloz ve türevleri, biyouyumluluk ve biyobozunurluk gibi üstün özellikleri nedeniyle biyomedikal ve tedavi edici uygulamalar için de ümit vadeden malzemeler olarak dikkat çekmiştir [4]. Selüloz ve birçok selüloz ürünü çevreye zararsızdır, çünkü ayrıştırıcıların varlığında basit bir bozunma işlemi ile doğal karbon döngüsüne güvenle geri dönerler [5]. Selülozun çeşitli uygulamalarda yenilenebilir ve biyolojik olarak çözünebilir hammadde olarak kullanılması, çevre ve geri dönüşüm sorunları için endüstriyel zorluğa önerilen bir çözümdür.

Selüloz bol olmasına rağmen, çözünmez olması nedeniyle tamamen kullanılmamaktadır. Şekil 2.1’de görüldüğü gibi güçlü hidrojen bağları ve yüksek kristallenme derecesi, selülozun diğer bileşiklerle reaksiyona girmesini ve daha yüksek performanslı malzemeleri üretmesini engeller [6]. Kimyasal ya da fiziksel modifikasyonlar uygulanmadıkça selülozun kullanımları kısıtlanmaktadır.



Şekil 2.1. Selülozun yapısı

Selüloz ve selüloz türevleri oldukça ekolojik özelliklere sahiptir. Bu geri dönüşümlü katalizörlerin geliştirilmesi sonucunda, kâğıt, polimer, plastik, yumaklaştırıcılar, aerogeller,

hidrojeller, kozmetikler ve kataliz maddeleri gibi çok geniş bir alanda uygulanabilme imkânı söz konusudur. Özellikle nanoselülozların birçok uygulamasının yanısıra, bu tür geri dönüştürülebilir katalizörlerin geliştirilmesi için kullanımları, şu nedenlerden dolayı çekicidir:

- i Yüksek yüzey alanı, ısı kararlılık ve işlevselleştirilebilir yüzey,
- ii Çoğunlukla hidroksi ve sülfat ester gruplarından oluşan nanoselülozun doğal yüzey kimyası, yüksek kristal düzen ve kiral özellikleri, katalitik olaylara katılabilir olması,
- iii Sudaki nanoselüloz süspansiyonları çok kararlı olmaları ve kendileri tarafından desteklenen katalizörlere karşı daha fazla kararlılık sağlaması,
- iv Nanoselülozların biyolojik kaynaklı, biyolojik olarak parçalanabilir, toksik olmayan ve endüstriyel olarak büyük ölçekte bulunan maddeler olması [7].

Nanoselülozlar terimi, genel olarak bitkisel veya bakteriyel selülozdan elde edilen bir nanomalzemeler sınıfını tanımlamaktadır. Nanoselülozlar, genel olarak uzunluğu 50-1000 nm arasında ve genişliği 3-50 nm arasında değişen çubuk veya şerit benzeri malzemelerdir. Bunların yapısı büyük ölçüde üretilirken kullanılan selülozun kaynağına, asitin türü ve konsantrasyonuna, asit-selüloz oranına, reaksiyon süresi ve üretim sıcaklığına yani, hazırlama koşullarına bağlıdır. Nanoselülozlar ahşap, pamuk, bambu, bakteri, yosun, ladin kabuğu, soya kabuğu gibi çok çeşitli kaynaklardan üretilmektedirler.

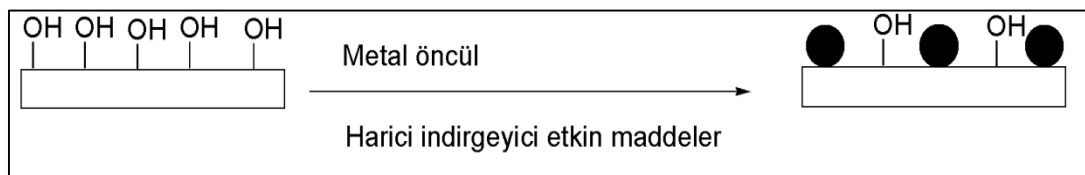
Nanoselülozların metal nano parçacık (NP) desteği olarak kullanılması son yıllarda büyük ilgi görmüştür. Geniş yüzey alanlarından, indirgeyici yüzey işlevsel gruplarından ve suda askıya alınabilirliklerinden dolayı, nanoselülozlar metal NP'ler için önemli desteklerdir [7]. Literatürde bu nanoselülozları kategorize etmek için kullanılan çok çeşitli sınıflandırmalar vardır. Selüloz nanokristalitleri (NCC'ler), nanokristalin selüloz (NCC'ler), selüloz nanokristalleri (CNC'ler), selüloz nanoipliksiler (CNW'ler), selüloz nanofiberleri (CNF), nanofibrile edilmiş selüloz (NFC'ler), nanofibröz selüloz (NFC'ler), bakteriyel selüloz, bakteriyel selüloz ve/veya bakteri nanoselülozu (BCN'ler) bu sınıflandırmaya örnek olarak verilebilir [7-8]. Ayrıca nanoselülozlar Çizelge 2.1'de temel olarak üç kategoride sınıflandırılabilir.

Çizelge 2.1. Nanoselülozların adlandırılması [7]

Adlandırma	Kısaltmalar	Hazırlanma yöntemi (kaynaklar)
a. Selüloz nanokristalleri, nanokristalin selüloz, selüloz nanokristalitleri, kristal selüloz, selüloz nanoipliksiler	CNCler, NCCler, CNXLler, XNLler, CNWler	Asit hidrolizi (odun, pamuk, pirinç, rami, sisal)
b. Selüloz nanofiberleri, nanofibrile edilmiş selüloz, nanofibröz selüloz	CNFler, NFCler	Mekanik muamele (odun, mikrokristal selüloz)
c. Bakteri selüloz, bakteriyel selüloz, bakteriyel nanoselüloz, bakteri nanofiber	Bakteri CNler, BNCler, BNFler	Bakteri

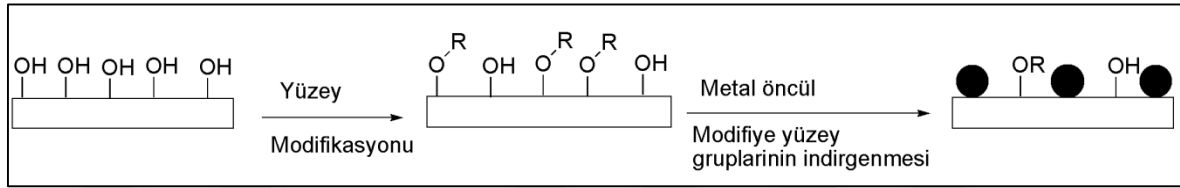
Nanoselülozlar ilk olarak metal nano parçacıkların sentezlenmesi için 2003 yılında model olarak kullanılmıştır. Metal nano parçacıklar termodinamik olarak kararsızdır ve yüksek yüzey alanına sahiplerdir. Yapılan bazı çalışmalardan sonra, metal nano parçacıklar hazırlamak için nanoselüloz kullanımı giderek artmıştır ve hazırlamada üç ana yaklaşım vardır. Bunlar:

1. Harici bir indirgeyici etkin madde kullanarak indirgeme: Nanoselülozların metal nano parçacık üretilmesinde kullanılan ilk ve en yaygın yaklaşımdır. Metal bir öncülü nanoselüloz yüzeyinde metal nano parçacığa indirgemek için harici bir indirgeyici etkin madde kullanmaktır (Şekil 2.2). Gümüş (Ag) nano parçacık, çeşitli türlerde nanoselülozlar üzerinde, gümüş nitratın (AgNO_3), sodyum borhidrür (NaBH_4) ile indirgenmesiyle sentezlenmiştir [7].



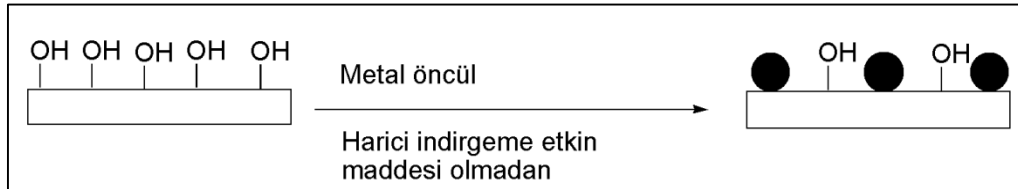
Şekil 2.2. Harici bir indirgeyici etkin madde kullanarak indirgeme

2. Modifiye nanoselüloz yüzeyi ile indirgeme: Nanoselülozu metal nano parçacık üretiminde biyo-şablonlar olarak kullanmak için bu yaklaşım, azaltıcı/koordine etme özelliklerine sahip kimyasal grupları birleştirerek bu modifiye edilmiş nanoselülozları herhangi bir harici indirgeyici madde kullanılmadan yüzeyini değiştirmektedir (Şekil 2.3). Altın (Au) nano parçacıklar, indirgenleri olarak yüzeyi değiştirilmiş nanoselülozlar kullanılarak metal tuzlarından sentezlenmiştir [7].



Şekil 2.3. Modifiye nanoselüloz yüzeyi ile indirgeme

3. Nanoselüloz kullanarak indirgeme: Şekil 2.4'te gösterilen yaklaşım en basit yöntemdir. Metal öncül maddelerini metal nano parçacıklarına indirmek için nanoselülozların yüzeyindeki yüzey hidroksil gruplarının kullanılmasıdır. Bu yöntemde nanoselülozlar nano parçacık üretimi için hem destek hem de indirgen madde olarak hareket eder [7].



Şekil 2.4. Nanoselüloz kullanarak indirgeme

Nano parçacık katalizörü, homojen ve heterojen katalitik sistemler arasında bir köprü oluşturdıkları için son yıllarda kullanımı önemli bir hız kazanmıştır. Katalizör olarak kullanımın yanı sıra, antibakteriyel uygulamalarda, aerogeller oluşturulmasında, DNA biyosensörleri olarak, protein adsorpsiyonu için ve ilaç kalıntılarının adsorpsiyonu için kullanılmaktadır [7].

2.1. Selüloz Türevleri

Selülozun kimyasal değişikliklere uğraması sonucu oluşturduğu ürünlere selüloz türevleri denir. Selüloz, türevlerine dönüşürken hidroksil grupları reaksiyona girer. Böylece inorganik ve organik asitlerle esterleri, bazı alkollerle eterleri, bazılar ile alkolatları ve asitlerle oksidasyon ürünlerini oluşturdukları gibi halojenürler, aminler ve bazı karmaşık yapılarla da reaksiyona girerler [9].

Endüstriyel olarak selülozun en önemli türevleri selüloz esterleri ve eterleridir. Selüloz esterleri ve eterleri meydana gelmeden önce alkali selüloz oluşturulması, uygulanması gereken bir başlangıç adımıdır. Selüloz sıradan çözücülerde çözünmediğinden türev oluşturmanın amacı, selüloz bileşiğinin genel çözeltiler içerisinde çözünmesini sağlamaktır. Böylece bu çözünürlük lif, film ve plastiklerin uygun bir teknoloji ile oluşumunu mümkün kılmaktadır [9].

2.1.1. Selüloz esterleri

En önemli selüloz esterleri selüloz asetat (CAc), selüloz asetat-propiyonat (CAP), selüloz nitrat (NC) ve selüloz asetat-bütirat (CAB). Bunların içinde en önemli selüloz türevi selüloz asetat organik asit kaynaklı olanıdır. Daha çok vernik, plastik malzemeler, film ve liflerin yapımında kullanılan selüloz asetat, selüloz nitratla karşılaştırıldığında tutuşma ve yanma özelliğinin oldukça düşük olmasıyla bilinir. Selüloz asetatın bilinen en önemli özellikleri, mekanik dayanıklılık, yüksek aşınma direnci, saydamlık, boyanabilme, işlenebilme çeşitliliği, kalıplanabilirliği ve yüksek dielektrik özelliğidir. Selüloz asetat-bütirat ve selüloz asetat-propiyonat ise düşük nem adsorpsiyonu, yüksek boyutsal kararlılık, çok üstün atmosfer dayanıklılığı, yüksek aşınma direnci ve boyanabilme gibi özelliklerinden dolayı normal selüloz asetatından daha büyük öneme sahiptirler [9].

Selüloz nitrat, selülozun değişik amaçlar için üretilen en önemli esterlerinden birisi olup, selülozun inorganik asitlerle reaksiyonu sonucu oluşan bir türevidir. Nitrik asit, sülfürik asit ve su karışımı ile selülozun nitratlanması sonucunda elde edilir. Selüloz nitrat; vernik, yapıştırıcı, plastik ve patlayıcı yapımında kullanılır. Bunun yanında ahşap kaplamalarda, boyalarda ve baskı mürekkeplerinde bağlayıcı madde olarak kullanılır [7]. Selüloz nitrat bu kullanım alanları dışında termoplastik özelliği açısından da iyi bir materyaldir. Isıtıldığında

kolayca eriyebilme özelliğinden dolayı kauçuktan farklılık gösterir. Kauçuktan farklı bir diğer yönü de selüloz nitratin elastik özelliğinin olmasıdır. Yani formunu kolaylıkla bozulma olmayacak şekilde muhafaza etmesidir [9].

2.1.2. Selüloz eterleri

Selüloz eterleri, etil selüloz (EC), metil selüloz (MC), karboksi metil selüloz (CMC), hidroksi etil selüloz (HEC), hidroksi propil metil selüloz (HPMC) ve benzil selüloz (BC) gibi türevlerle endüstriyel önem kazanır. Selüloz eterleri ticari olarak, alkali ortamda (genellikle NaOH) uygun bir alkolün sülfat veya klor tuzlarıyla reaksiyonu sonucu hazırlanır [9].

Metil selüloz (MC) en önemli ticari selüloz eteridir. Bu iyonik olmayan polimerin en önemli özellikleri, suda çözünürlüğü ve ısıya maruz kaldıklarında jelleşmeleridir. Suda çözünür olmasına rağmen, metil selülozdan yapılan filmler genellikle güçlerini korur. Metil selülozdan yapılmış polimer filmler oda sıcaklığında (23.9 °C) mükemmel bir kuvvete (60 - 70 MPa) ve düşük uzamaya (% 5 - 15) sahiptir, ancak artan sıcaklıkla kuvveti hızla düşer.

Etil selüloz (EC) bir başka önemli ticari selüloz eter türevidir. Bu polimer oda sıcaklığında mükemmel bir kuvvete sahiptir, ancak artan sıcaklıkla kuvveti hızla azalmaktadır. Eter grubu sayısı ne kadar düşükse, sertlik o kadar büyük ve çözünürlük de o kadar düşük olacaktır [10].

Etil selüloz, kağıtlar, vitamin ve tıbbi hapları kaplamak, kozmetiklerde ve endüstriyel işlemlerde koyulaştırıcılar için ince film kaplama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Ayrıca gıda katkı maddesi olarak da kullanılır [11].

3. KATALİZÖR

Bir reaksiyonun eğer aktivasyon enerjisi yüksekse, normal sıcaklıklarda moleküler çarpışmaların sadece küçük bir kısmı reaksiyon ile sonuçlanmaktadır. Katalizör bir reaksiyonu hızlandıran, ancak net kimyasal veya fiziksel değişime uğramayan maddedir.

Reaksiyon karışımı ile aynı fazda olan katalizöre homojen katalizör (örneğin, sulu bir çözeltiye eklenen bir asit gibi), farklı fazda olan katalizöre ise heterojen katalizör (örneğin, bir gaz fazı reaksiyonu için bir katı katalizör) denir [12].

Katalizörler özellikle kimyasal maddelerin üretildiği sanayilerde hem zamandan hem de maliyetten tasarruf etmek için çok tercih edilmektedir. Katalizörlerin genellikle çok küçük miktarları bile etkili olmaktadır, çünkü katalizör katalizlenmemiş mekanizmadan daha düşük bir aktifleşme enerjisine sahip alternatif bir reaksiyon yolu sağlar.

Katalizörler bir tepkimeyi başlatamazlar ve başlamış tepkimeyi durduramazlar, tepkimenin yönünü değiştiremezler ve ürün miktarına etki etmezler. Ancak tepkimenin aktifleşme enerjisini değiştirirler ve tepkimenin mekanizmasını değiştirebilirler. Aslında katalizörün detaylı mekanizması karmaşıktır. Katalizörler, bağları polarize etmek için reaktiflere bağlanabilir; karbonil bileşiklerinin reaksiyonları için asit katalizörler gibi doğal olarak üretilmeyen veya reaktiflerin katalitik hidrojenasyonda kimyasal olarak emilen hidrojen gibi reaktif yapılara ayrışmasına neden olan özgün ara maddeler oluşturur.

Kinetik olarak, katalitik reaksiyonlar karakteristik kimyasal reaksiyonlardır; yani reaksiyon hızı, hız belirleyici adımda tepkimeye giren maddelerin temas sıklığına bağlıdır. Genellikle, katalizör bu en yavaş adıma katılır ve hız katalizör miktarı ve etkinliği ile kısıtlıdır. Heterojen katalizde, reaktiflerin yüzeye difüzyonu ve ürünlerin yüzeyden difüzyonu hız belirleyici olabilmektedir. Nanomalzeme bazlı bir katalizör, heterojen bir katalizöre örnek olarak gösterilebilir. Substrat bağlanması ve ürün ayrışması ile bağlantılı benzer olaylar ise homojen katalizörlere uygulanır.

Katalizörler reaksiyonun kendisi tarafından tüketilmemesine rağmen, bazı işlemlerle devre dışı bırakılabilir veya yok edilebilir. Heterojen katalizde, karakteristik ikincil işlemler, katalizörün polimerik yan ürünler ile kaplandığı yerde koklaşmayı içerir. Buna ek olarak,

heterojen katalizörler, katı-sıvı bir sistemde çözelti içinde çözünebilir veya katı-gaz bir sistemde katıdan direk gaza geçebilir [13].

Katalizör araştırmaları, uygulamalı bilimde büyük bir alanı kapsar ve özellikle organometalik kimya ve malzeme bilimi olmak üzere birçok kimya alanını içermektedir. Katalizör çevre biliminin birçok yönüyle ilgi olduğundan, tüm reaktiflerin tüketildiği ve daha fazla yan ürünün üretildiği stokiyometrik reaksiyonların tersine, üretilen atık miktarının azalmasından dolayı çevre dostu yeşil kimyada katalitik reaksiyonlar tercih edilir. Katalizör üretiminde birçok geçiş metali ve geçiş metali kompleksi de kullanılmaktadır.

Katalizörlerin kimyasal yapısı, bazı genellemeler yapılabilmesine rağmen oldukça çeşitlidir. Proton asitleri, özellikle hidroliz ve bunun aksi de dahil olmak üzere su içeren birçok reaksiyon için en yaygın kullanılan katalizörlerdendir. Zeolitler, yüksek dereceli oksitler, grafit karbon, nanoparçacıklar, nanodotlar ve dökme malzemelerin yüzeyleri gibi çok fonksiyonlu katılar genellikle katalitik olarak aktiftir. Geçiş metalleri ise genellikle oksidasyon ve hidrojenasyon gibi redoks reaksiyonlarını katalize etmek için kullanılır. Birçok katalitik işlem, özellikle organik sentezde kullanılanlar, paladyum, platin, altın, rutenyum, rodyum veya iridyum gibi geçiş metallerini gerektirir [13].

3.1. Heterojen Katalizör

Heterojen katalizörler, tepkimeye giren maddelerden farklı bir fazdadır [14]. Heterojen katalizörlerin çoğu, bir sıvı veya gaz reaksiyon karışımındaki substratlar üzerine etki eden katı maddelerdir. Katı maddenin toplam yüzey alanı reaksiyon hızı üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir. Katalizörün parçacık boyutu ne kadar küçük olursa, belirli bir parçacık kütlesi için yüzey alanı da o kadar büyük olur [13].

Heterojen bir katalizör, reaksiyonun gerçekleştiği atom veya kristal yüzleri olan aktif bölgelere sahiptir. Heterojen katalizörler tipik olarak katalizörün etkinliğini artıran veya maliyetlerini en aza indiren ikinci bir malzeme üzerine dağıtıldığı anlamına gelir. Destekler, daha fazla yüzey alanı ortaya çıkaran küçük katalizör partiküllerinin kümeleşmesini ve sinterlenmesini önler veya azaltır, böylece katalizörler bir destek üzerinde daha yüksek bir özgün aktiviteye sahiptir. Bazen destek sadece yüzey alanını

arttırmak için katalizörün yayıldığı bir yüzey olabilir. Destek ve katalizör, katalitik reaksiyonu etkileyerek daha sık etkileşime girer. Destekler, nanoparçacık sentezinde, kimyasal olarak bağlamak üzere ayrı ayrı katalizör moleküllerine yer verilerek kullanılabilir. Destekler yüksek yüzey alanına sahip, genellikle alümina, zeolitler veya çeşitli aktif karbon türlerinden oluşan gözenekli malzemelerdir. Özel destekler arasında silikon dioksit, titanyum dioksit, kalsiyum karbonat ve baryum sülfat sayılabilir [13].

3.2. Homojen Katalizör

Homojen katalizör, katalizörün, tepkimeye giren maddelerle aynı fazda olduğu katalitik reaksiyonları belirtir. Geçiş metali kompleksleri kullanılarak homojen katalizörler, son yıllarda gittikçe büyüyen bir araştırma alanı olmuştur. Homojen katalizörlerin pek çok kullanım avantajı bulunmaktadır. Bunları kısaca vermek gerekirse,

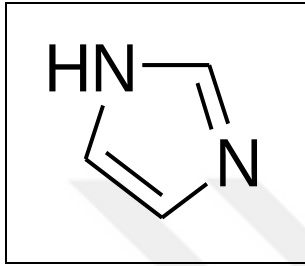
- i Homojen katalizörler, istenen ürünü üretmek için oldukça seçici olma konusunda etkilidir.
- ii Reaktifler homojen katalizöre kolayca ulaşabilir çünkü zaten çözeltinin içindedir. Bu da yüksek katalitik aktiviteyi teşvik eder.
- iii Çözeltideki türlerin karakterizasyonu, çeşitli spektroskopi teknikleriyle, katı bir yüzeye adsorbe edilen türlerden daha kolay olmaktadır [13].

Çözelti içinde çözülebilen bir katalizörün, tekrar kullanılabilmesi için geri dönüştürülmesi durumunda daha sonra ayrılması gerekmektedir fakat homojen katalizör tepkimeye giren diğer maddelerle karışmış olacağından ayrılma zorlaşır. Bu olay homojen katalizörün en büyük dezavantajıdır. Ayrıca, homojen katalizör ile yüksek sıcaklıklar genellikle daha hızlı reaksiyonlar sağlasa bile, katalizör içeren çözelti ve uçucu reaktiflerin buharlaşmasının istenmemesinden dolayı yüksek sıcaklıklarda sorunlar meydana gelebilmektedir [13].



4. İMİDAZOL VE TÜREVLERİ

İmidazol organik bir bileşiktir. $C_3N_2H_4$ formülüne sahiptir (Şekil 4.1). Suda bol miktarda çözünebilen, beyaz veya renksiz de olabilen bir katıdır. İmidazol ilk kez 1858 yılında Alman bilim adamı Heinrich Debus tarafından, amonyak, formaldehit ve glioksal kullanılarak sentezlenmiştir [15].

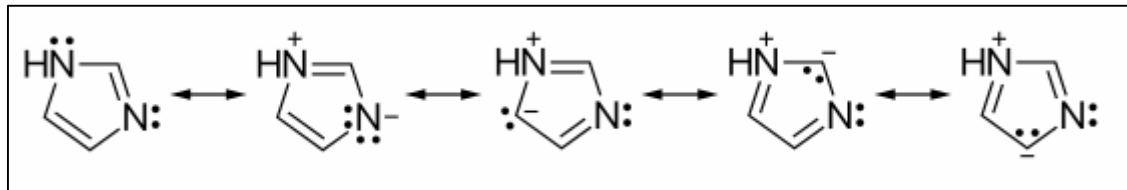


Şekil 4.1. İmidazol formülü

İmidazol heterosiklik ve aromatik bir bileşik olmakla beraber çeşitli fonksiyonel gruplarla modifiye edilmeye uygun bir kimyasal yapıya sahiptir [16]. Ayrıca imidazol amfoteriktir bu da hem asit hem de baz olarak işlev görebileceği anlamına gelir. Amfoterik doğası nedeniyle imidazol halkası, seçici ve etkili anyon ve/veya katyon ve nötr organik moleküller alıcı sistemi olarak görev yapabilir [17]. Bunun yanında insan vücudu içinde bazı yapılarda önemli bir rol oynamaktadır [18].

İmidazollerin kaynama noktası, yapısındaki hidrojen bağlarından dolayı oldukça yüksektir (256°C), erime noktası ise $89-91^{\circ}\text{C}$ dir [19].

Hidrojen atomu iki nitrojen atomunun herhangi birinin üzerine yerleştirilebilir olduğundan eşdeğer iki tautomerik yapıda bulunur. İmidazolün bazı rezonans yapıları Şekil 4.2’de gösterilmektedir.



Şekil 4.2. İmidazol rezonans yapıları [19].

İmidazol türevleri, endüstriyel ve teknolojik öneme sahip birçok bileşikte bulunmaktadır buna ek olarak optik ve katalitik özelliklerinden dolayı ilgi çekmektedir [19-20].

İmidazoller ve türevleri, bakır ve çinko ve bunların alaşımları gibi geçiş metalleri için korozyon önleyici olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [21]. Bakır korozyonunun önlenmesi, özellikle bakırın iletkenliğinin korozyon nedeniyle azaldığı sulu sistemlerde önemli olmaktadır. İmidazol türevleri endüstriyel kullanımlarda katalizör olarak ve asidik ortamda demir için de korozyon önleyicileri olarak kullanılmıştır. İmidazoller ayrıca zeolitleri sentezlemek için organik yapı yönlendirici etkin madde olarak da kullanılabilir [19]. Bunun yanı sıra fotoğrafçılıkta ışığa duyarlı bileşikler olarak kullanılır.

Ayrıca imidazoller tıbbi kimyada önemli bir rol oynar [22]. İmidazol türevleri, iltihap önleyici, mantar yok edici olarak, mikroba ve kansere karşı etkinlik sergilemiştir. Ayrıca imidazoller ve türevleri hastalık yapıcı mikropların yok edilmesine neden olmasından dolayı oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. İmidazol türevlerinin en önemli uygulamalarından biri de takma diş protezlerinin tedavisi için malzeme olarak kullanılmasıdır [23].

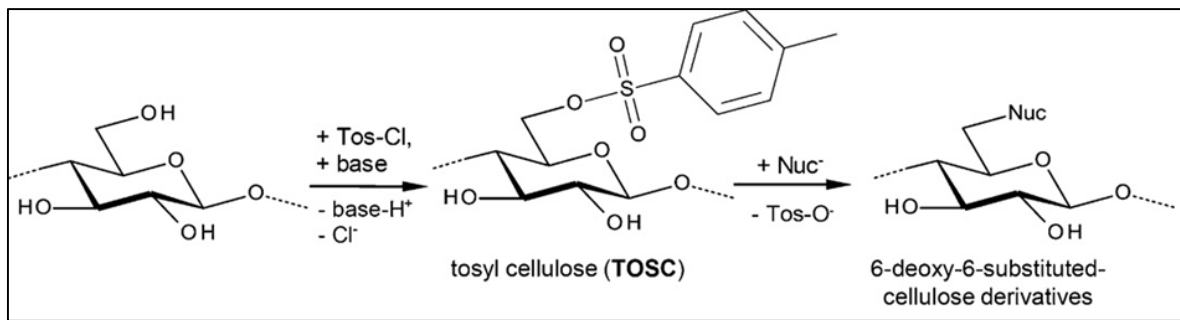
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Selüloz doğada en çok bulunan biyopolimer olmasına rağmen, yapısındaki güçlü hidrojen bağları sebebiyle çözünmez olmasından dolayı doğrudan kullanılamaz. Tosil selüloz ise nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonu ile yüksek kimyasal aktivitesine ek olarak, ortak organik solventlerde çözünür olma avantajlarını sağladığından dolayı çeşitli selüloz türevlerinin hazırlanmasında çok yönlü bir ara maddedir [24].

Heinze ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada iyonik sıvılardan yararlanarak tosil selüloz elde etmişlerdir. Bunun için 1-Butil-3-metilimidazolyum klorür (BMIMCl) ve selülozu 80°C’de ve 16 saat karıştırmışlardır. Daha sonra çözeltiyi 25°C’ye soğutup üzerine piridin eklemişlerdir. Ayrıca p-toluen sülfonil klorür (TsCl) bir miktar piridin içinde 15 dakika 25°C’de karıştırıp bu karışımı yavaş yavaş selüloz/BMIMCl/piridin çözeltisine 5 dakika içerisinde ekleyerek homojen bir çözelti elde etmişlerdir. Bu çözeltiyi 25°C’de 8 saat karıştırdıktan sonra 350 ml etanol (EtOH) içinde çöktürmüşlerdir. Ürünü süzerek ayırdıktan sonra su (H₂O) ve etanol ile üçer kez yıkamışlardır. Son olarak 60°C’de vakum altında kurutarak tosil selülozu elde etmişlerdir. Elde ettikleri tosil selülozun yerdeğiştirme sayısını DS_{tos} 0.79, klorürün yer değiştirme sayısını DS_{klor} 0.11 olarak bulmuşlardır. Bu şekilde sentezlenen tosil selülozu NMR, Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) ve elemental analiz cihazı ile karakterize etmişlerdir. Genel olarak klorlu organik bileşikler büyük ölçekli proseslerde, istenmeyen yan ürün oluşumu, zor olan atık bertarafı ve güvenlik sorunları sebebiyle istenmemektedir. Fakat elde edilen tosil selülozun elemental analizi sonucu klor oranı %1.39 ile oldukça düşük çıkmıştır ve ürün dimetil sülfoksit (DMSO), N,N-dimetilformamit (DMF), N,N-dimetilasetamit (DMA) ve piridinde çözünebilir olarak bulunmuştur. Heinze ve arkadaşları farklı bir yöntem olarak mikro kristalin selüloz (MC) kullanarak tosil selüloz elde etmeyi amaçlamışlardır. MC ile belli bir miktar 1-alil-3-metilimidazolyum klorürü (AMIMCl) yine 16 saat 80°C’de karıştırıp, bu kez 10°C’ye soğutmuşlardır. Ayrıca bir miktar TsCl piridinde çözülerek bu karışımı MC/AMIMCl çözeltisi üzerine 30 dakika içerisinde ekleyerek homojen olmayan bir karışım elde etmişlerdir. Bu karışımı da 48 saat boyunca 10°C’de karıştırdıktan sonra buzlu su üzerine dökmüşlerdir. Elde edilen çökeltiyi ayırıp su ve etanol ile yıkadıktan sonra 60°C’de vakum altında kurutmuşlardır. Ürün daha sonra DMSO ile karıştırılarak süzölmüştür. Çözünen kısım dondurarak kurutularak izole edilmiştir. DMSO’da çözünmeyen kısım etanol ile yıkanıp, 60° C’de vakum altında kurutulmuştur. DMSO’da

hem çözünen hem de çözünmeyen tosil selülozlara yapılan elemental analiz sonucu klor miktarını sırasıyla %0.43 ve %0.42 olarak bulmuşlardır. DMSO'da çözünen ürün için DS_{tos} sayısını 1.08, DS_{klor} sayısını 0.04 olarak; çözünmeyen ürün için ise tosil selüloz yerdeğiştirme sayısını 0.05 ve klor yerdeğiştirme sayısını 0.00 bulmuşlardır. Birincil hidroksil grubunun tosilasyonunu garantilemek için DS_{tos} sayılarının 0.8 ile 1 arasında olması istenir. DS_{klor} sayısı ne kadar yüksek olursa enerji tüketimi de o kadar fazla olacak ve polimer zinciri de bozulacaktır. Bu nedenle ikinci yöntemdeki DMSO'da çözünen ürün tosilasyon açısından daha uygun bulunmuştur. Tosilasyon işlemi sadece reaksiyon süresinden değil aynı zamanda bazın türünden de etkilenmiştir.

Heinze ve arkadaşları çalışmanın devamında selülozu, DMA içerisinde $130^{\circ}C$ 'de 2 saat karıştırmıştır. Karışım $100^{\circ}C$ 'ye soğutarak LiCl eklemişlerdir ve gece boyunca $25^{\circ}C$ 'ye soğumaya bırakmışlardır. Sonra çözeltiye trietilamin ve TsCl ekleyerek bir miktar DMA içinde çözmüşlerdir. 4, 8 ve 24 saat sonra karışımların bir kısmını etanol içerisinde çöktürmüşlerdir. Karışımları süzüp etanol ve su ile yıkadıktan sonra $60^{\circ}C$ 'de vakum altında kurutmuşlardır. 4, 8 ve 24 saat bekletilen karışımların DS_{tos} ve DS_{klor} sayılarını sırasıyla; 0.84 ve 0.04; 0.84 ve 0.07; 0.72 ve 0.18 bulmuşlardır. Güçlü bir baz olan trietilamin (Et_3N) kısa bir reaksiyon süresi içinde mükemmel sonuçlar verirken, orta dereceli olan piridin bazı kullanıldığında DMA/LiCl içinde $25^{\circ}C$ 'de tosillenmiş ürün elde edilememiştir [24]. Şekil 5.1'de, selülozun tosil selüloz ile reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 5.1. Selülozun tosil klorür (Tos-Cl) ile reaksiyonu ve daha sonra tosil selülozun bir nükleofile (Nuc^-) dönüştürülmesi [24].

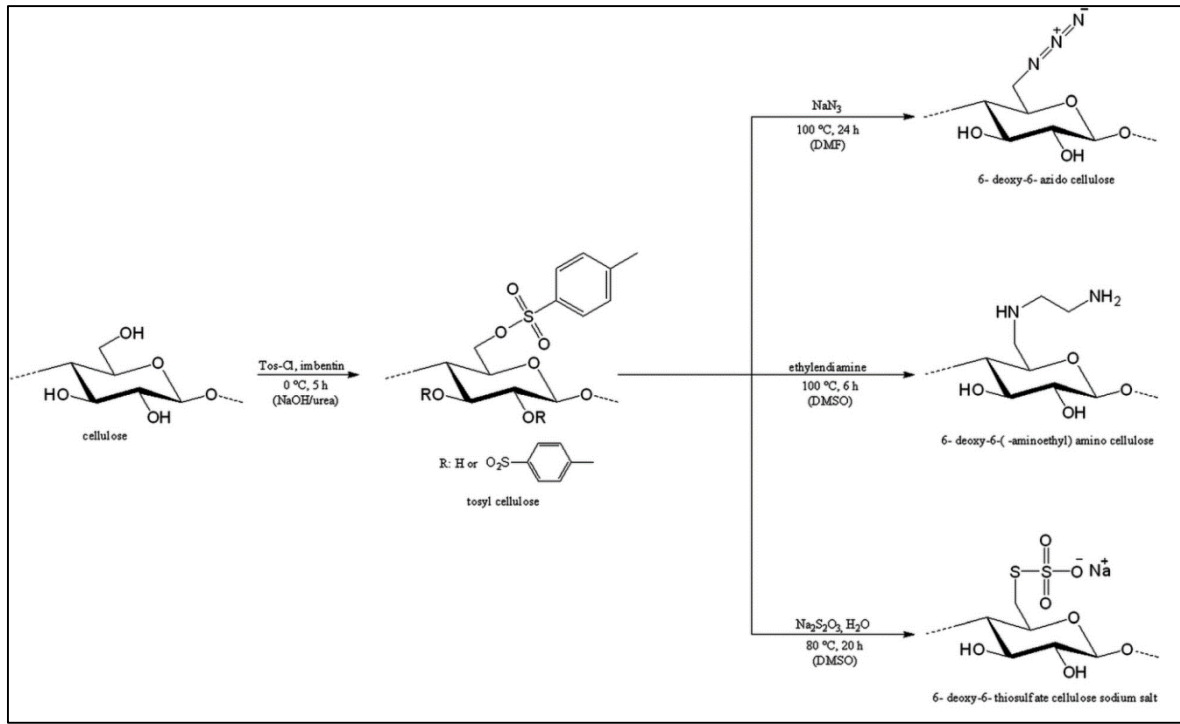
Saedi ve arkadaşları, N, N-dimetilasetamid (DMAc) içeren şişeye önceden kurutulmuş selüloz ekleyerek $120^{\circ}C$ 'de 2 saat boyunca karıştırmışlardır. Karışım $110^{\circ}C$ 'ye soğutulmuş ve kurutulmuş lityum klorür (LiCl) eklenmiştir. Viskoz bir karışım elde edebilmek için yavaş yavaş oda sıcaklığına gelinceye kadar soğutmuşlar ardından trietilamin ekleyerek

soğutmuşlardır. Karışıma TsCl ekleyerek 10 saat boyunca 0°C'de soğutmuşlardır. Bu sürenin sonunda karışımı buzlu su içine dökerek su ile yıkamışlardır. Ürünü metanolla yıkadıktan sonra oda sıcaklığında kurutmuşlardır. Bu şekilde elde edilen ürünün yer değiştirme sayısını ise 0.75 olarak tespit etmişlerdir [25].

Zerrouki ve arkadaşları tosil selülozu, iyonik sıvılar kullanmak yerine, selülozu N,N-Dimetilasetamit/lityum klorür (DMAc/LiCl) ile sulu ortamda reaksiyona sokarak hazırlamışlardır. TsCl miktarı, reaksiyon süresi, trietilamin varlığı ve miktarı, sodyum hidroksit (NaOH) veya sodyum klorür (NaCl) kullanımı gibi parametreleri incelemişlerdir. Selüloz ilk olarak metanol (MeOH) ile karıştırılıp süzöldükten sonra aynı şartlar altında DMAc ile de süspanse edilip tekrar süzölmüştür. Bu işlemlerin yanında LiCl, DMAc içinde 70°C'de çözünmüştür. LiCl çözöndükten sonra ön işlem uygulanmış selüloz 4 saat boyunca 70°C'de DMAc/LiCl içinde çözönmüştür. Tosilasyon işlemi DMAc/LiCl ve selüloz içerisine 0°C'de trietilamin ekleyip karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Karışım buzlu suya dökölerek oluşın çökelti süzölmüştür. Daha sonra sıcak saf su ve sıcak etanol ile yıkanarak 50°C'de vakum altında kurutulmuştur. Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda en yüksek DStos sayısına ve en yüksek verime, TsCl ve trietilamin eşdeğerlik olarak 12 alınmasıyla, NaOH/H₂O kullanılarak ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Kullanılan çözücüye göre (NaOH/H₂O veya NaCl/H₂O) tosil selölözün kristal yapısında değışiklik olduğı bulunmuştur. Ayrıca TsCl ve trietilamin molar oranları ayarlanarak DStos sayısının 0.1'den 1.72'ye kadar kontrol edilebileceğı gözlenmiştir [26].

Heinze ve arkadaşları tosil selölöz elde etmek için çevreye zarar vermeyen bir çözücü olan NaOH-üre içinde, iyonik olmayan yüzey etkin madde polietilen glikol alkil-(C11-C15) eter varlığında reaksiyon gerçekleştirmişlerdir. Şekil 5.2'de göröldüğü gibi reaksiyon süresi, sıcaklık ve molar oranın DStos sayısı üzerindeki etkisi çeşitli parametreler değıştirilerek incelenmiştir. NaOH, üre ve saf su belli oranlarda karıştırılarak berrak çözeltili elde etmişlerdir. Üzerine selölöz eklendikten sonra belli bir süre daha karıştırıp çözeltiliyi dondurmuşlardır. 1 saat sonra çözeltili oda sıcaklığına gelince karıştırarak berrak bir çözeltili elde etmişlerdir. Sonra bu çözeltiliye TsCl ve polietilen glikol alkil-(C11-C15) eter eklenerek 25°C'de 5 saat boyunca karıştırılmıştır. Belli bir miktar etanol içinde çökeltilen ürün süzölerek ayrıldıktan sonra üç kez etanol ile yıkanarak, 60°C'de vakum altında kurutulmuştur. Bu yöntemle elde edilen tosil selölözün DMSO, DMF ve DMA içerisinde iyi bir çözönlürlüğe sahip olduğunu gözlemlenmiştir. NMR ve FT-IR analizi ile

sentezlenen tosil selülozun oldukça düzgün bir yapıya sahip olduğunu, elemental analizle ise bileşikte klor bulunmadığını gözlemlemişlerdir. Molar oranın artmasıyla ve reaksiyon sıcaklığının azaltılmasıyla DS sayısında ciddi bir artış olduğunu bulmuşlardır. Bu aşamadan sonra çeşitli yöntemlerle, Şekil 5.2’de görüldüğü gibi tosil selülozdan 6-deoksi-6-(ω -aminoetil) amino selüloz, 6-deoksi-6-azido selüloz ve 6-deoksi-6-tiyosülfat selüloz sentezlemişlerdir [27].



Şekil 5.2. p-toluensülfonil selüloz, 6-deoksi-6-(ω -aminoetil) amino selüloz, 6-deoksi-6-azido selüloz ve 6-deoksi-6-tiyosülfat selüloz sentezi [27].

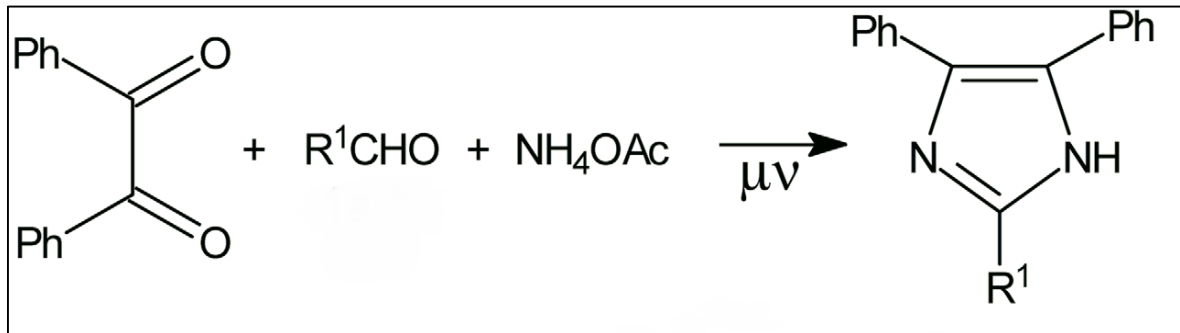
Heinze ve arkadaşları, tipik bir yöntem olarak, selülozu DMA içinde 160°C’de ve 1 saat karıştırmışlardır. Selüloza bağlı suyun yerine geçmesi için azot atmosferinde damıtma ile bir miktar DMA’nın uzaklaşması sağlanmıştır. Karışım soğumaya bırakıldıktan sonra LiCl eklenmiş ve karıştırıldıktan sonra üzerine yeniden belli oranlarda trietilamin ve DMA karışımı eklenmiştir. Soğuduktan sonra 30 dakika boyunca yavaş yavaş DMA ve TsCl karışımı eklenmiş ve 24 saat boyunca 8°C’de karıştırılmıştır. Sonrasında karışım buzlu su içerisinde çöktürülüp süzülerek etanol, aseton ve su ile süspanse edilip suda yeniden çöktürülüp süzülmüştür. Son olarak etanol ile yıkanıp 50°C’de kurutulmuştur. Elde edilen tosil selülozun DS_{tos} sayısı 1.39’dur ve DMSO, DMF, tetrahidrofuran (THF) ve dioksan içinde çözünür olduğu bulunmuştur. Çeşitli alifatik, aromatik, izosiyanatlar ve doymamış

asit anhidritleri kullanılarak tosil selülozlar sentezlenmiş, çözünürlükleri değişik çözücülerde test edilmiştir. DS_{tos} sayıları ve çözünürlükleri kullanılan bileşiğe göre farklılık göstermiştir. Aynı zamanda DS_{tos} sayısının kontrol edilebilir bir parametre olduğu bulunmuştur [28].

Argyropoulos ve arkadaşları tosil selüloz elde etmek için CNC'den yararlanmışlardır. Piridin ve CNC karıştırılarak $10^{\circ}C$ 'ye kadar soğutulmuştur. Daha sonra karışıma $TsCl$ eklenerek 2 gün boyunca oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Etanolde karışım çöktürülerek süzildükten sonra etanol ve saf su ile birkaç kez yıkanmıştır. Dondurarak kurutma yöntemini kullanarak kurutmuşlardır. Tosillenmiş selülozu dimetilformamitte (DMF) süspanse edip, sodyum azit (NaN_3) ekleyerek $100^{\circ}C$ 'de 24 saat karıştırdıktan sonra saf su ekleyerek çöktürmüşlerdir. Çöken ürünü, saf su ve etanol ile yıkadıktan sonra dondurarak kurutmuşlardır. Bu şekilde elde ettikleri tosil selülozun DS_{tos} sayısını ise 0.15 bulmuşlardır [29].

Heterosiklik organik moleküller, ilaçlar, pestisitler, renk endüstrileri, güneş enerjisi sistemleri ve lazer boyalar gibi alanlarda kullanılmalarından dolayı son zamanlarda büyük önem kazanmıştır [30]. İmidazoller ve türevleri heterosiklik organik moleküller grubunun önemli bir üyesidir ve ilaç üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır.

Kidwai ve arkadaşları, benzil, amonyum asetat ve aldehit alarak belli oranlarda karıştırmış ve mikrodalga ışına maruz bırakmışlardır. Reaksiyonun tamamlanmasının ardından yapışkan bir katı elde etmişlerdir. Bu katıya bir miktar metanol ekleyip öğütürerek hem kısa sürede hem de yüksek verimli imidazol türevleri sentezlemişlerdir. Reaksiyon şeması Şekil 5.3'te ve kullanılan maddeler ile verimler Çizelge 5.1'de verilmiştir [31].



Şekil 5.3. İmidazol türevleri sentezi

Çizelge 5.1. Kidwai ve arkadaşlarının kullandığı reaksiyon süreleri ve elde edilen verimleri [31]

Bileşik Numarası	R ¹	Zaman (dakika)	Verim (%)
1	Fenil	1.5	96
2	4-Cl-Fenil	1.8	94
3	Piperonil	2.1	93
4	2-kloro-3-kuinolil	2.8	90
5	4-OH-Fenil	2.5	91
6	İndolil	3.1	92
7	4-N(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄	2.6	95
8	Furil	2.3	90

Ziarani ve arkadaşları, SBA-15 (SBA-Pr-SO₃H) isimli nanogözenekli katı katalizör ile 2,4,5-trisüstitüe ve 1,2,4,5-tetrasüstitüe imidazolleri çözücü içermeyen ortamda sentezlemişlerdir. 2,4,5-trisüstitüe imidazol sentezi için, SBA-15 katalizörünü öncelikle 100°C’de vakum altında aktif hale getirmiş, oda sıcaklığına soğuttuktan sonra benzil, bezaldehit ve amonyum asetat eklemişlerdir. Karışım çözücüsüz bir şekilde 140°C’de ısıtılmış ve reaksiyonun tamamlanmasından sonra su ile yıkanıp sıcak etil asetat içerisinde çözünmesi sağlanmıştır. Daha sonra ürün süzülüp soğutulmuştur.

1,2,4,5-tetrasüstitüe imidazol sentezi için ise, yine SBA-15 100°C’de aktifleştirilerek sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Üzerine benzil, bezaldehit, anilin veya benzil amin ve amonyum asetat eklenmiştir. Karışım çözücü olmayan ortamda 140°C’de ısıtılmıştır. Sonrasında yine su ile yıkanıp, sıcak etil asetat içinde çözülmüştür ve süzülüp soğutulmuştur. Reaksiyonlarda kullanılan katalizör daha sonra seyreltilmiş asit çözeltisi, damıtılmış su ve daha sonra aseton ile yıkanmış, vakum altında kurutulmuş ve önemli bir aktivite kaybı olmadan birkaç kez tekrar kullanılmıştır. Bu durum katalizörün geri dönüştürülebilene, tekrar kullanılabilene ve yüksek verim elde edilmesini sağlayan bir katalizör olduğunu kanıtlamıştır. Ayrıca oldukça kısa olan reaksiyon süreleri de bu reaksiyonun bir avantajı olmuştur [32].

Patil ve arkadaşları, 2,4,5-Triaril imidazol elde etmek için susuz kurşun (II) klorür (PbCl₂), benzil, aromatik aldehit ve amonyum asetat karışımına çözücü olarak etanol ekleyerek oda sıcaklığında karıştırmışlardır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım kurşun (II) klorür

katalizörünü ayırabilmek için süzölmüş ve kalan kısım soğuk suya dökülerek çöktürölmüştür. Çöken katı toplanıp suyla yıkanarak ve sonrasında sıcak etanolde kristalleştirilerek daha saf bir ürün elde edilmiştir. Bu ürünün verimini farklı çözücüler kullanarak hesaplamışlardır (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.2. Patil ve arkadaşlarının 2,4,5-Triaril imidazol sentezi için kullandıkları çözücüler ve elde edilen verimler [33]

Deney	Katalizör	Çözücü	Zaman (dk)	Verim (%)
1	susuz PbCl ₂	CHCl ₃	65	52
2	susuz PbCl ₂	CH ₂ Cl ₂	50	58
3	susuz PbCl ₂	CH ₃ CN	45	62
4	susuz PbCl ₂	C ₂ H ₅ OH	15	91

Çözücü olarak kloroform (CHCl₃), diklorometan (CH₂Cl₂), asetonitril (CH₃CN) ve etanol (C₂H₅OH) kullanılan deneylerin sonucunda hem en kısa süreye hem de en yüksek verime etanol kullanarak ulaştıklarını görmüşlerdir [33].

Maleki ve arkadaşları, belli bir miktar manyetik nano parçacıklar-silisyum dioksit-üre (Fe₃O₄-SiO₂-üre) üzerine benzoin (1 mmol), 4-Kolorobenzaldehit (1 mmol) ve amonyum asetat (4 mmol) ekleyerek geri soğutucu altında ve etanol içerisinde karıştırmışlardır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra katalizör mıknatıs ile ayrılmış ve ürün süzölüp etanol ile saflaştırılarak elde edilmiştir [34]. Araştırmacılar, farklı katalizör miktarları deneyerek verimleri hesaplamışlardır. Reaksiyon sonucunda en yüksek verimi 0.0088 gram Fe₃O₄-SiO₂-üre katalizörü kullanarak sağladıklarını görmüşlerdir (Çizelge 5.3).

Çizelge 5.3. Maleki ve arkadaşlarının kullandığı katalizör miktarları ve elde edilen verimler [34]

Deney	Katalizör (g)	Zaman (dk)	Verim (%)
1	0.0017	150	70
2	0.0035	70	87
3	0.0088	50	95
4	0.0176	50	86

Singh ve arkadaşları, öncelikle 2,4,5-trisüstitüe edilmiş imidazoller sentezmişlerdir. Bunun için, 5 ml metanol içerisindeki molce %15 L-piroline, 1,2-diketon (1 mmol), aldehit (1 mmol) ve amonyum asetat (2 mmol) ekleyerek belirli sürelerde 60°C’de karıştırmışlardır. Reaksiyonun ilerlemesini ise ince tabaka kromatografisi (TLC) ile kontrol etmişlerdir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra su ile seyreltmışler ve etil asetat ile ekstrakte etmişlerdir. Organik kısmı susuz magnezyum sülfat ($MgSO_4$) üzerinde kurutmuşlar ve n-hekzan ile yıkamışlardır. Son olarak saf ürün elde edebilmek için etanolde kristalleştirmişlerdir. Bu reaksiyonları gerçekleştirirken ise çok çeşitli aromatik ve alifatik aldehit türevleri kullanarak verim hesabı yapmışlardır. En yüksek verime aromatik aldehit kullanarak ve 4,5-Difenil-2-p-tolil imidazol sentezleyerek ulaşmışlardır. Bu bileşiğin erime noktasını ise 233-235°C olarak hesaplamışlardır [35].

Singh ve arkadaşları ayrıca 1,2,4,5-tetrasüstitüe imidazoller sentezlemişlerdir. 1,2-diketon (1 mmol), aldehit (1 mmol), primer anilin (1 mmol) ve amonyum asetatı (1 mmol) 5 ml etanol içerisinde molce %15 L-piroline ekleyerek 60°C’de karıştırmışlar ve TLC ile reaksiyonu izlemişlerdir. Sonrasında karışım su ile seyreltilmiş ve etil asetat ile ekstrakte edilmiştir. Organik kısmı susuz $MgSO_4$ üzerinde kuruttuktan sonra indirgenmiş basınç altında yağlı bir tortu elde etmişlerdir. Bu yağlı tortuya etanol/su karışımı eklemiş ve bir katı oluşturmışlardır. Daha saf ürünler elde edebilmek için etanol ile kristalleştirmişlerdir. En yüksek verime %88 ile aromatik aldehit kullanarak 1-Benzil-4,5-difenil-2-p-tolil-1H-imidazol sentezleyerek ulaşmışlardır. Bileşiğin erime noktasını 167-168°C olarak hesaplamışlardır [35].

Bunev ve arkadaşları, oda sıcaklığında ve argon atmosferinde 15 ml tetrahidrofuran (THF) içerisindeki 5 mmol toluensülfonilmetil izosiyanit (TOSMIC) ve N-ariltrifloroasetimidoil klorürleri (5 mmol) 15 dakika boyunca kuru 10 ml tetrahidrofuran ve sodyum hidrit (5 mmol) süspansiyonuna eklemişlerdir. 2 boyunca karıştırdıktan sonra karışımı yavaş bir şekilde suya dökmüşler ve çökteliyi toplayıp toluen-hekzan yardımıyla yeniden kristalleştirmişlerdir. Çeşitli N-ariltrifloroasetimidoil klorürler kullanarak farklı imidazol türevleri elde etmişlerdir. Elde ettikleri ürünlerden 1-(4-Metoksifenil)-4-tosil-5-(triflorometil)-1H-imidazol %78 ile en yüksek verime sahiptir ve erime noktasını 202-203°C olarak hesaplamışlardır [36].

6. DENEYSEL YÖNTEM

Bu çalışmada selülozdan yola çıkılarak öncelikle tosil selüloz, ardından da amino selüloz sentezlenmiştir. Amino selüloza fosfotungstik asit (PTA) eklenerek reaksiyonda kullanılmak üzere katalizör elde edilmiştir. Daha sonra çeşitli imidazol türevleri sentezleyebilmek için üretilen katalizör, aldehit türevleriyle reaksiyona sokulmuştur. Gerek katalizör gerekse reaksiyonlardan elde edilen ürünler çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Yapılan deneysel çalışma ile ilgili ayrıntılı bilgi aşağıda yer almaktadır.

6.1. Kullanılan Cihazlar

^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları BRUKER Spectrospin Avance 400 spektrometrelerine kaydedilmiştir. ATR spektrumları, bir Perkin Elmer FT-ATR-IR spektrometresine kaydedilmiş ve XRD cihazı olarak Siemens / Bruker AXS Tip D 5005 kullanılmıştır. Katı hal NMR spektrumları, 500 MHz BRUKER Avance III spektrometresi ile ölçülmüştür.

6.2. Kullanılan Malzemeler

Deneyde kullanılan bazı kimyasallar aşağıda verilmiştir. Bu kimyasalların fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 6.1’de özetlenmiştir.

Selüloz: Sigma Aldrich

Sodyum hidroksit: Sigma Aldrich

Tosil klorür: Sigma Aldrich

Trietilamin: Sigma Aldrich (%99.5 saflıkta)

Etanol: Merck

Dimetil sülfoksit: VWR (Analytical Reagent)

Etilendiamin: Sigma Aldrich

Fosfotungstik asit: Sigma Aldrich

Benzaldehit: Merck

Benzil: Sigma Aldrich

Anilin: Merck.

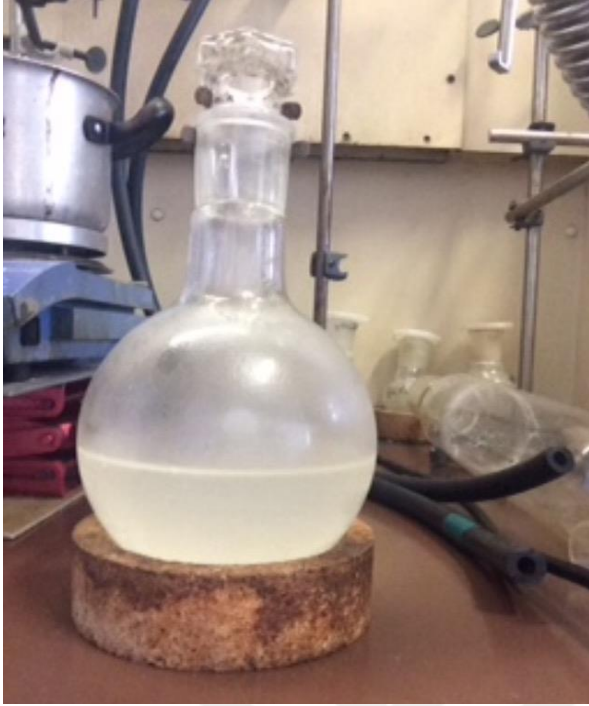
Çizelge 6.1. Kullanılan kimyasalların fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kullanılan kimyasallar	Kimyasal formül	Molekül kütlesi (g/mol)	Yoğunluk (g/ml)	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)
Selüloz	$(C_6H_{10}O_5)_n$	162.1406	1.5	260-270	-
Sodyum hidroksit	NaOH	40	2.13	318	1.388
Tosil klorür	$C_7H_7ClO_2S$	190.65	-	65-69	134
Trietilamin	$C_6H_{15}N$	101.193	0.7255	-114.70	88.6-89.8
Etanol	C_2H_6O	46.069	0.7593	-114.14	78.24
Dimetil sülfoksit	C_2H_6OS	76.13	1.1004	19	189
Etilendiamin	$C_2H_8N_2$	60.100	0.90	8	116
Fosfotungstik asit	$H_3PW_{12}O_{40}$	2880.2	-	89	-
Benzaldehit	C_7H_6O	106.124	1.044	-57.12	178.1
Benzil	$C_{14}H_{10}O_2$	210.232	1.23	94-96	346-348
Anilin	C_6H_7N	93.129	1.0297	-6.3	184.13

6.3. Deneyin Yapılışı

6.3.1. Sulu ortamda tosil selüloz sentezi

Öncelikle, 1 gram selülozun 26,9 ml saf su içinde dağılması sağlanmıştır, daha sonra 2,5 g katı NaOH ilave edilmiş ve karışım NaOH'i çözmek için oda sıcaklığında çalkalanmış ve selülozun %8,5'lik bir NaOH çözeltisi içinde süspansiyon haline getirilmesiyle sonuçlanmıştır. Süspansiyon, buzdolabında ve bir gün boyunca katı donmuş bir kütle haline gelinceye kadar $-18^{\circ}C$ 'de bekletilmiştir. Donmuş katı (Resim 6.1) daha sonra oda sıcaklığında erimeye bırakılmış ve jel benzeri bir kütleye dönüşmüştür. Jel benzeri malzemeye 20,6 ml saf su ilave edilmiş ve çalkalanarak berrak bir selüloz çözeltisi elde edilmiştir [26].



Resim 6.1. NaOH/selüloz dondurulmuş katısı

Elde edilen 47.2 ml sulu NaOH/selüloz çözeltisine 14.2 g tosil klorür ve 10.2 ml trietilamin ilave edilmiştir (EK 1). Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen katıyı ayırmak için karışım süzölmüş ve sıcak saf su (300 ml) ve iki kez sıcak etanol (her seferinde 150 ml) ile yıkanmıştır. Ürün, 1.5 saat boyunca 50°C'de kurutulmuştur [26].

6.3.2. 6-deoksi-6- (ω-aminoetil) amino selüloz sentezi

Bir önceki bölümde elde edilişi anlatılan tosil selülozdan 1 g (3.2 mmol) alınarak 20 ml DMSO içerisinde tamamen çözölmüştür. Daha sonra 100°C'ye ısıtılıp çözeltiye 5.4 ml etilendiamin (80.8 mmol) ilave edilmiş ve bu sıcaklıkta Resim 6.2'de göröldüğü gibi geri soğutucu kullanılarak 6 saat karıştırılmıştır.

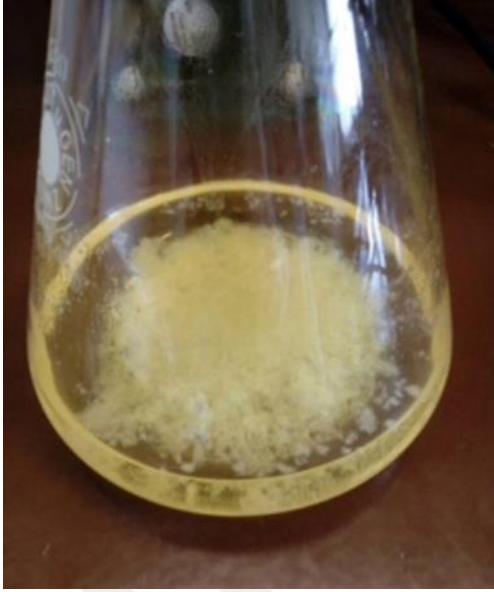


Resim 6.2. Amino selüloz eldesi için deney düzeneği

Çözeltinin oda sıcaklığına soğutulmasından sonra ürün (Resim 6.3), 300 ml aseton içerisinde çöktürülmüş (Resim 6.4) ve birkaç dakika karıştırılmış, ardından süzölmüş ve üç kez 150 ml aseton ile ve iki kez 150 ml etanol ile yıkanmıştır. Son ürün 60 °C'de kurutulmuştur [27].

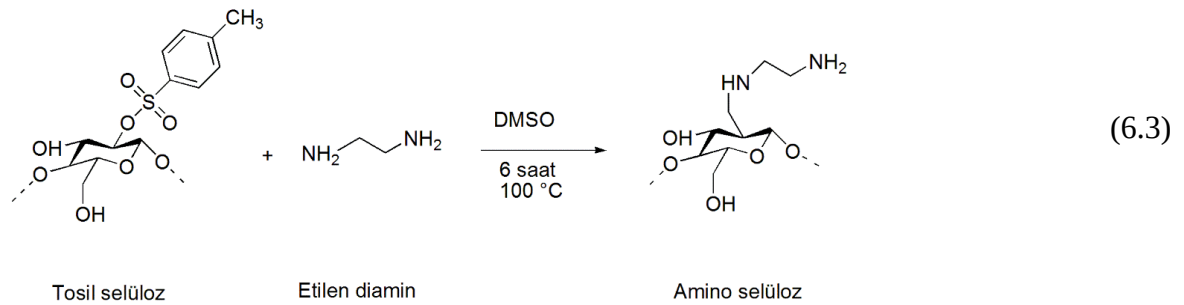
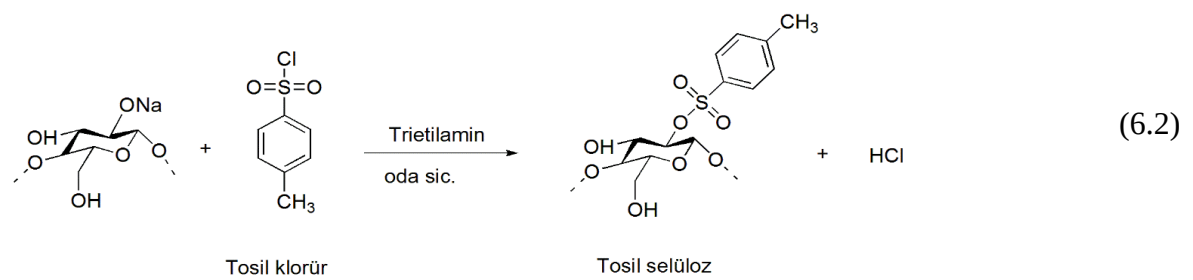
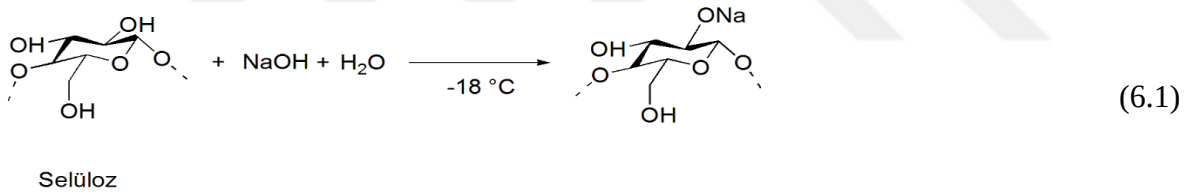


Resim 6.3. Çöktürme işleminden önce amino selüloz çözeltisi



Resim 6.4. Amino selülozun aseton içerisinde çöktürülmesi

Selülozdan tosil selüloz ve ardından amino selüloz sentez reaksiyon eşitlikleri (6.1), (6.2) ve (6.3) aşağıda gösterilmektedir.



Çizelge 6.2. İmidazol türevlerinin sentezi için reaksiyonun çözücü içermeyen ortamda katalizör miktarının belirlenmesi

Deney	Katalizör (mg)	Çözücü	Sıcaklık (°C)
1	10	-	120
2	20	-	120
3	30	-	120
4	40	-	120

Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra verimler hesaplanmıştır. Hesaplanan verimler arasında çok büyük farklılıklar olmadığından 20 mg katalizör uygun miktar olarak belirlenmiş ve bu kez reaksiyonlar çözücü içeren ortamda denenmiştir. Aynı şekilde 2 mmol benzil, 2 mmol benzaldehit, 2 mmol amonyum asetat, 20 mg katalizör alınarak 30 dakika karıştırıldıktan sonra her bir reaksiyon için ayrı ayrı etanol, su ve toluen çözücüleri eklenerek 30 dakika daha geri soğutucu altında karıştırılmıştır (Çizelge 6.3).

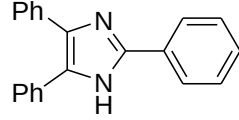
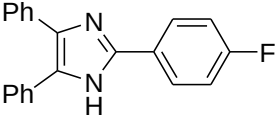
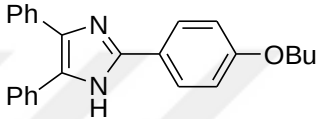
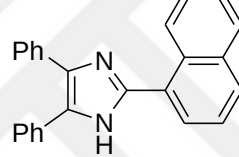
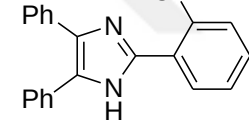
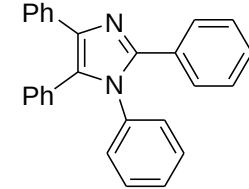
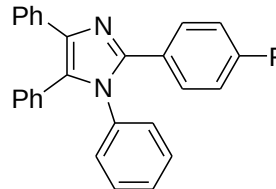
Çizelge 6.3. İmidazol türevlerinin sentezi için reaksiyonun farklı çözücülerle gerçekleştirilmesi

Deney	Katalizör (mg)	Çözücü	Sıcaklık (°C)
1	20	Etanol	80
2	20	H ₂ O	100
3	20	Toluen	120

6.3.5. İmidazol türevlerinin sentezi için genel yöntem

20 mg katalizör, 2 mmol aldehit (Benzaldehit, 4-Florobenzaldehit, 4-Butoksibenzaldehit, 1-Naftaldehit, 2-Klorobenzaldehit), 2 mmol benzil, 2 mmol amonyum asetat 120 °C'de ve 30 dakika karıştırılmıştır. Bu karışıma 3 ml toluen eklenerek çözücülü ortamda 30 dakika daha geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Daha sonra 20 mg katalizör, 2 mmol benzil, 2 mmol amonyum asetat, 2 mmol aldehit (sadece Benzaldehit ve 4-Florobenzaldehit kullanılarak) ve 2 mmol anilin ile 120 °C'de ve 30 dakika geri soğutucu altında karıştırılmıştır. Tüm reaksiyonların sonunda, karışım oda sıcaklığına soğutulmuş ve aseton içinde çözülmüştür. Katalizör süzülerek ayrılmış ve ham ürünler soğuk dietil eter ile yıkandıktan ve etanol içinde kristalleştirildikten sonra saf ürünler elde edilmiştir [32]. Sentezlenen ürünler ve isimleri Çizelge 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.4. İmidazol türevleri sentezinde kullanılan kimyasallar ve oluşan ürünler

Deney	Kullanılan kimyasallar	Kullanılan aldehit türü	Oluşan ürün	Ürün adı
1	Benzil Amonyum asetat Toluen	Benzaldehit		2,4,5-trifenil imidazol
2	Benzil Amonyum asetat Toluen	4-Florobenzaldehit		2-(4-florofenil)-4,5-difenil imidazol
3	Benzil Amonyum asetat Toluen	4-Butoksibenzaldehit		2-(4-bütoksifenil)-4,5-difenil imidazol
4	Benzil Amonyum asetat Toluen	1-Naftaldehit		2-(naftalen-1-il)-4,5-difenil imidazol
5	Benzil Amonyum asetat Toluen	2-Klorobenzaldehit		2-(2-klorofenil)-4,5-difenil imidazol
6	Benzil Amonyum asetat Anilin	Benzaldehit		1,2,4,5-tetrafenil imidazol
7	Benzil Amonyum asetat Anilin	4-Florobenzaldehit		2-(4-florofenil)-1,4,5-trifenil imidazol

6.3.6. Karakterizasyon teknikleri

Nükleer manyetik rezonans (NMR) analizi

NMR Spektroskopisi, kuvvetli bir manyetik alan içine yerleştirilen bir molekülde bulunan bazı atom çekirdeklerinin radyo frekansı alanındaki elektromanyetik ışınları absorblaması

üzerine kurulmuş ve yapı hakkında bilgi edinmeyi sağlamak için kullanılan bir yöntemdir. NMR analizi için, kuvvetli bir manyetik alan ve radyo dalgaları gerekmektedir.

NMR Spektroskopisinde absorpsiyon sonucu oluşan piklere karşı frekansların belirlenmesi ile elde edilen grafik "NMR spektrumu" olarak adlandırılmaktadır.

NMR Spektroskopisi, kimya alanında moleküllerin yapı analizinde kullanılan oldukça önemli bir tekniktir. Bu yöntemle, bir molekülde karbon ve hidrojen içeren grupların sayıları yanında, bu gruba komşu olan gruplar da tespit edilebilmektedir.

Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Taramalı elektron mikroskobu yüzey morfolojisini karakterize etmek için kullanılmıştır. Elde edilen ürünlerin iç yapılarını gözlemlemek amacıyla SEM ile fotoğrafları çekilmiştir.

X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını kırınım yöntemi, her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak malzemelerin faz yapısını belirlemek amacıyla kullanılır.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi katı, sıvı veya gazın kızılötesi absorpsiyon spektrumunu veya emisyonunu elde etmek için kullanılan bir tür titreşim spektroskopisidir. Kimyasalların yapı analizinin belirlenmesi için kullanılır.

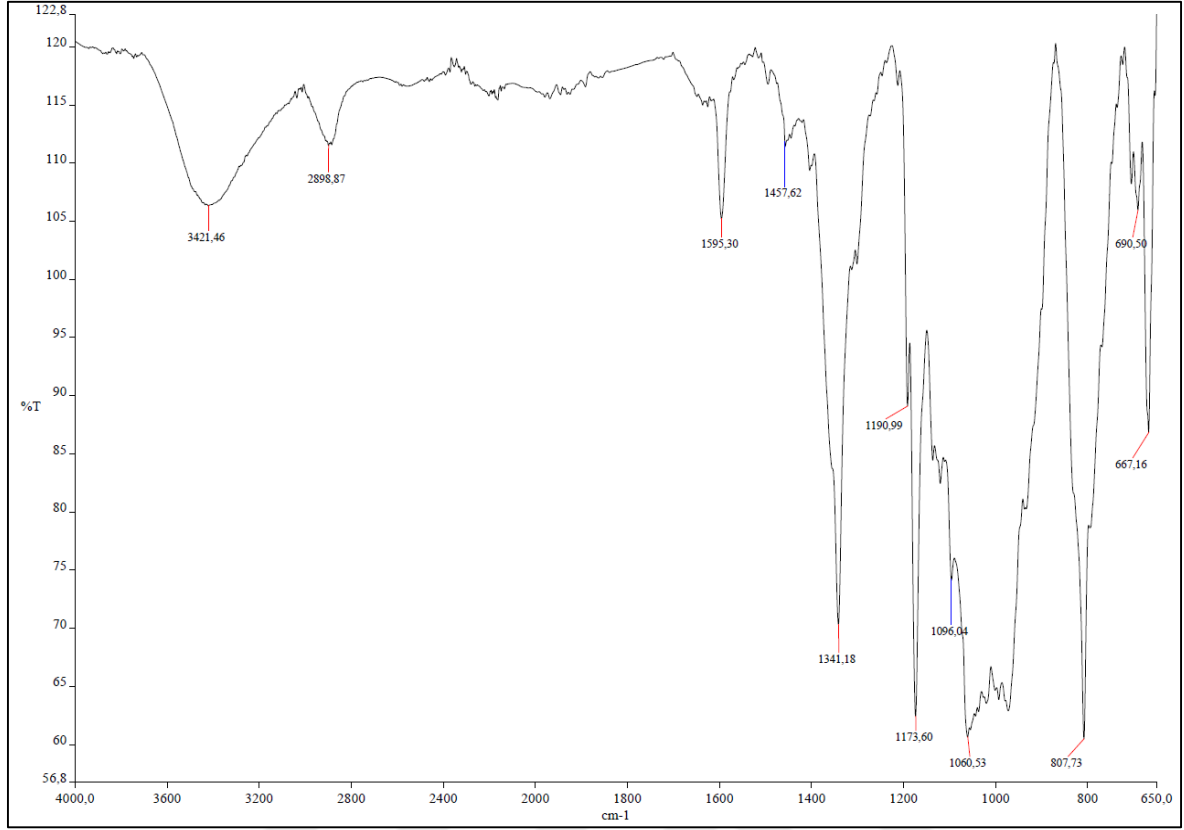


7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Tosil Selüloz Sentezi ve Karakterizasyonu

Selülozun su içerisinde süspansiyon halinde dağılması sağlandıktan sonra çözelti içine NaOH eklenip karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Karışım dondurulup 1 gün boyunca -18°C’de bekletildikten sonra oda sıcaklığına gelmesi sağlanmıştır. Üzerine su eklenerek karıştırılıp berrak bir çözelti elde edilmiştir. Çözelti üzerine trietilamin ve tosil klorür eklendikten sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmış, süzölmüş ardından etanol ve aseton ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Bu katalizör üretiminde DS sayısı önemli bir parametredir. Bir polimerin yer değiştirme sayısı (DS), birim başına veya monomerik birim başına bağlanan ortalama ikame grubu sayısı anlamına gelmektedir. Bu terim çoğunlukla selüloz kimyasında kullanılmaktadır. Detaylı olarak hesaplanma yöntemi EK 3’te verilmiş olup, üretilen tosil selülozun DS_{tos} sayısı 0.90 bulunmuştur. Genel olarak literatürde DS_{tos} sayısının 0.8 ile 1 arasında olması istenmektedir. Dolayısıyla bulunan değer literatürle uyumludur. Tosil selüloz için yapılan elemental analiz sonuçları şöyledir; C: %47.80, H: %5.27, S: %9.56, Cl: %0.0. Klor burada istenmeyen bir elementtir, çünkü eğer ortamda klor kalırsa başka maddelerle reaksiyona girerek istenmeyen yan ürünlerin oluşmasına neden olur. Ayrıca analiz sonucunda klora rastlanmaması yıkama işleminin oldukça iyi yapıldığını göstermektedir.

Elde edilen tosil selüloz için yapılan FTIR analizi Şekil 7.1’de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Tosil selüloz FTIR spektrumu

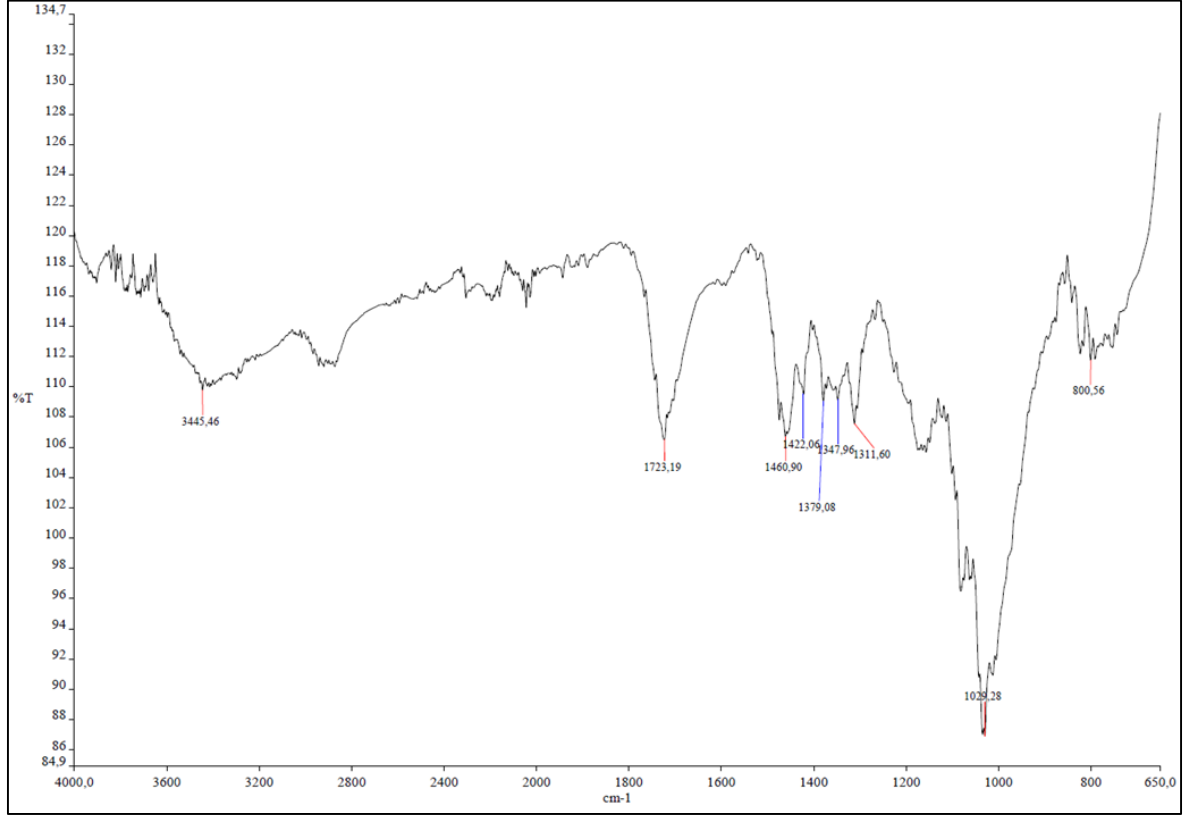
Tosil selüloz numuneleri, 1341 ve 1173 cm^{-1} 'de tosil fonksiyonunun karakteristik bantlarını gösterir. Aromatik karbonlu tosil selülozda, 2898 cm^{-1} 'de aromatik C-H bandının germe frekansları gözlenir. Tosil selüloz üzerindeki 3421 cm^{-1} 'de geniş bant, suyun varlığına yorumlanabilir. 1595 cm^{-1} 'deki bant, aromatik grubun C = C germe frekansına aittir. Tosil selülozda, 1173, 1190 ve 1341 cm^{-1} 'deki bantlar, O=S=O simetrik ve asimetric germe frekansına aittir. Tipik selüloz omurgası C-O-C absorpsiyon bandı 1060 cm^{-1} 'de gözlenir. 807 cm^{-1} 'deki bir spektrum, S-O-C bandını gösterir. Ek olarak, 690 cm^{-1} 'de gözlenen bant aromatik gruptaki C-H bükülmelerine aittir. Ayrıca tosil selülozların DMSO'da tamamen çözündüğü bulunmuştur. DMSO'da çözünür olması tosil selülozun başka maddelerle tepkimeye girmesinin yolunu açmaktadır.

7.2. 6-deoksi-6-(ω -aminoetil) Amino Selüloz Sentezi ve Karakterizasyonu

Tosil selüloz DMSO içinde tamamen çözülmüş ve daha sonra çözeltiye etilendiamin eklenmiştir. Karıştırıldıktan ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonra, ürün asetonda çöktürülüp süzildikten sonra yıkanmış ve kurutulmuştur. Yapılan analizler sonucu DS

sayıları $DS_{tos} = 0.06$ ve $DS_{amin} = 0.77$ olan amino selüloz elde edilmiştir (EK 3). Elemental analiz sonucunda ise; N: %5.18, C: %44.54, H: %6.74, S: %1.13 olduğu görülmüştür.

Elde edilen amino selüloz için yapılan FTIR analizi Şekil 7.2’de gösterilmektedir.



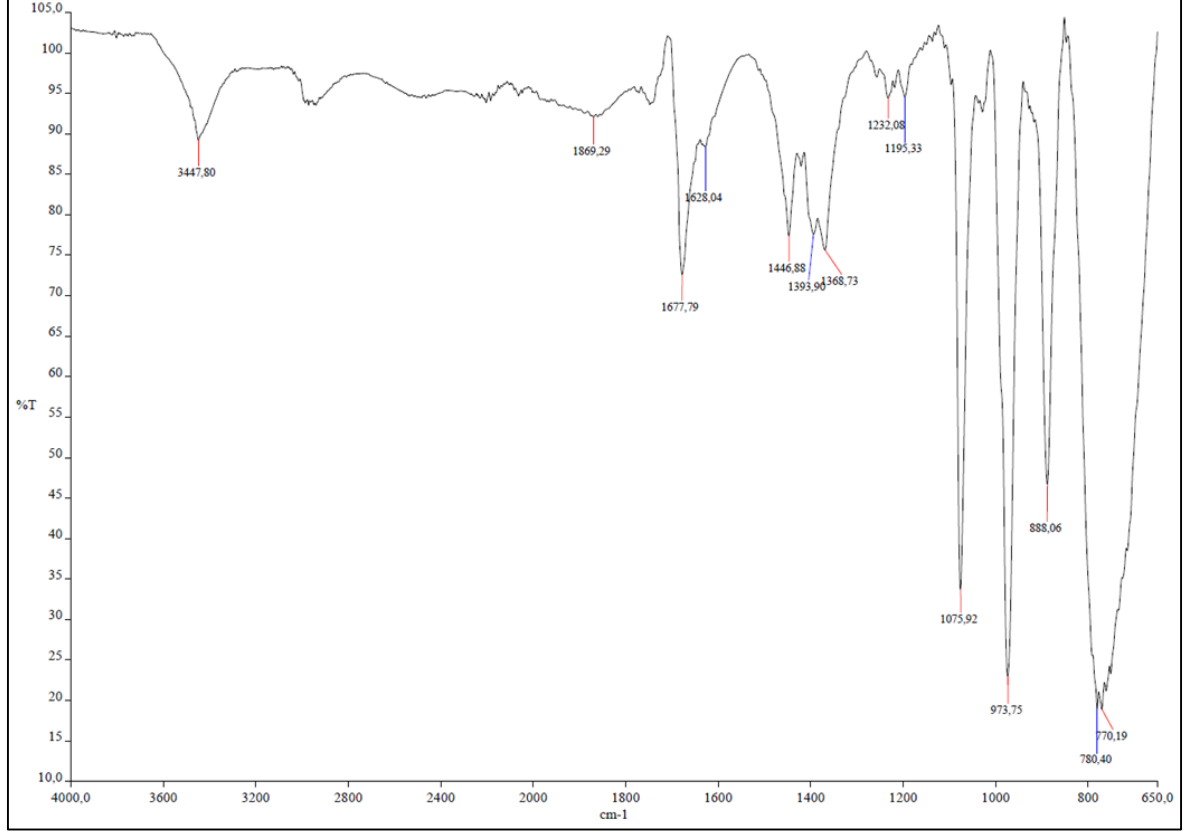
Şekil 7.2. Amino selüloz FTIR spektrumu

Şekil 7.2’de verilen amino selüloz numunesinin FTIR analizi incelendiğinde, karakteristik bandını 3445 cm⁻¹’de gösterdiği görülmektedir. Bu bant N-H germe frekanslarına aittir. 1460 ve 1422 cm⁻¹’deki bantlar NH₂ gerilmesini gösterir. C-C aromatik bandı, 1723 cm⁻¹’de gözlenir. Amino selülozdaki 1347, 1311 ve 1029 cm⁻¹ bantları ise tosil kısmından gelen SO₂ frekansını temsil eder.

7.3. Amino Selüloz-PTA (Fosfotungstik Asit) Katalizörü Sentezi

Amino selüloz, PTA ve etanol 4 saat boyunca 80°C’de karıştırılmıştır. Vakum altında birkaç saat kurutulduktan sonra amino selüloz-PTA katalizörü elde edilmiştir. Elemental analiz sonucunda ise; N: %1.00, C: %7.80, H: %1.65, S: %0.20 olduğu görülmüştür.

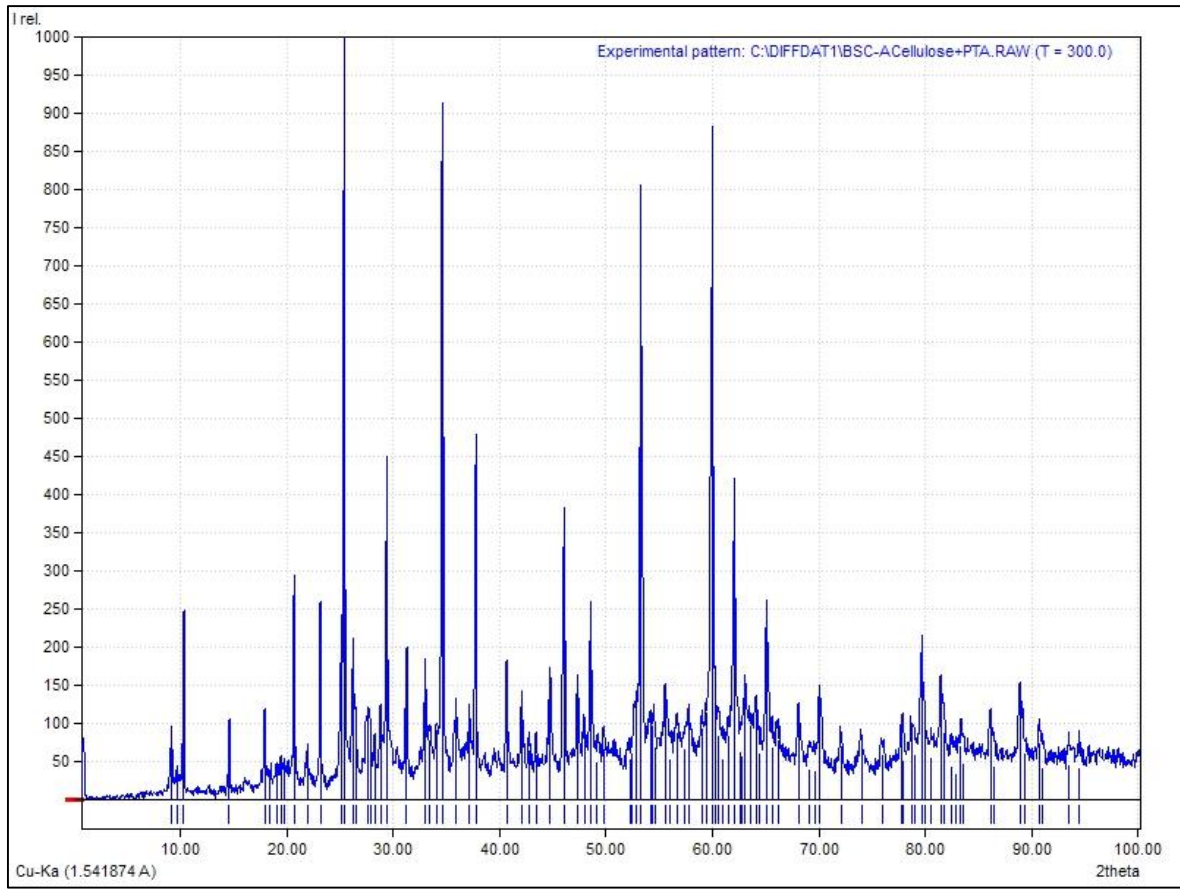
Elde edilen amino selüloz-PTA katalizörünün FTIR analizi sonuçları Şekil 7.3'te verilmiştir.



Şekil 7.3. Amino selüloz-PTA katalizörü FTIR spektrumu

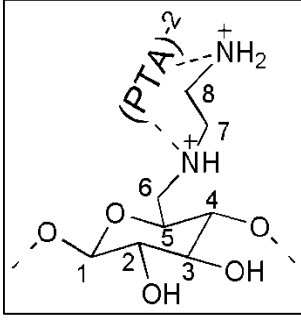
Şekil 7.3'teki katalizörün FTIR spektrumları 1075, 973, 888 ve 780 cm^{-1} 'de dört karakteristik bant göstermektedir, bunlar sırasıyla (P-Oa), (W-Od), (W-Ob-W) ve (W-Oc-W) şeklindedir. Fosfotungstik asitte (PTA) 3447 cm^{-1} 'deki geniş bir bant, O-H germe titreşimlerine karşılık gelir [37]. 1075 cm^{-1} 'de fosfor ve oksijen (P-O) arasındaki asimetrik titreşimleri, 973 cm^{-1} 'de tungsten ve oksijen (W = Od) arasında terminal asimetrik oksijen, köşe paylaşımlı asimetrik oksijen (W-Ob-W) 888 cm^{-1} 'de ve 780 cm^{-1} 'de kenar paylaşımlı oksijen (W-Oc-W) bandını gösterir. (Oa; heteroatomlara bağlı oksijen atomları, Ob; köşe paylaşımlı oksijen köprüleri, Oc; kenar paylaşımlı oksijen köprüleri, Od; terminal oksijen atomlarıdır). Amino selüloz-PTA katalizöründe 1628 cm^{-1} bandı N-H bükülmesini ve 1195 cm^{-1} 'deki bant C-N germe frekansını gösterir. 1446 cm^{-1} 'deki bant, O-H bükülmesine aittir. 1232 cm^{-1} 'deki diğer katalizör bandı ise P=O bandını gösterir.

Şekil 7.4'te, amino selüloz-PTA katalizörünün XRD diyagramı sunulmuştur. Fosfotungstik asitin 2 θ güçlü tepe noktası 10°, 15-22°, 24-30° ve 35°'de gözlenmiştir. Tipik selüloz açıları yaklaşık 14°, 16° ve 22°'de gözlenmiştir. Tosil selüloz karakteristik pik değerini 25°'de göstermiştir. Selülozun NaOH/H₂O ile ön işleme tabi tutulması sırasında, difraktogram ana pik noktasının düşük açılara (14° -16°) doğru kaydığını göstermiştir. Tipik amino selüloz piki ise yaklaşık 53°'de gözlemlenmiştir.

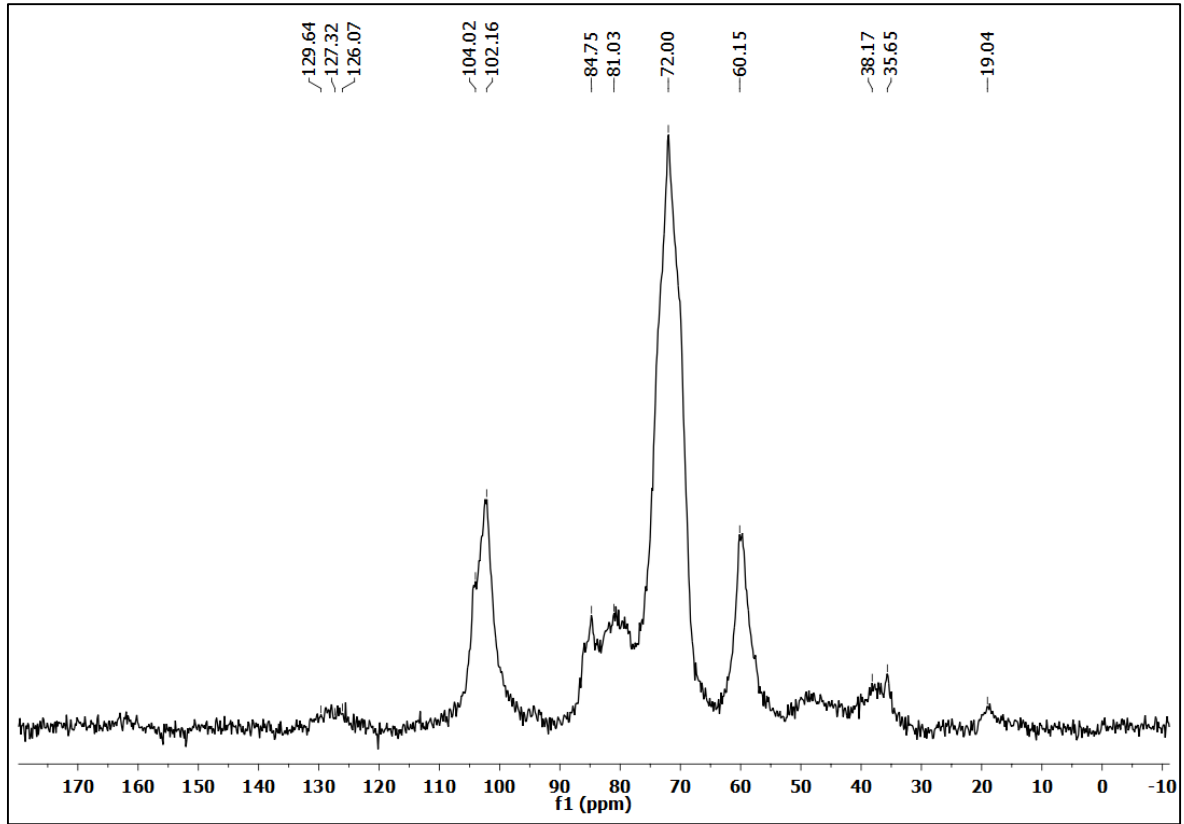


Şekil 7.4. Amino selüloz-PTA katalizörünün XRD diyagramı

Şekil 7.5'te amino selüloz-PTA katalizörünün yapısı ve karbon numaralandırması verilmiştir. Bu çalışmada elde edilen katalizörün katı ¹³C NMR spektrumu, Şekil 7.6'da gösterilmiştir. En büyük kaymaya sahip olan karbon, 104 ppm'de iki oksijen atomuna bağlanmış olan karbon 1 (C1) 'dir.



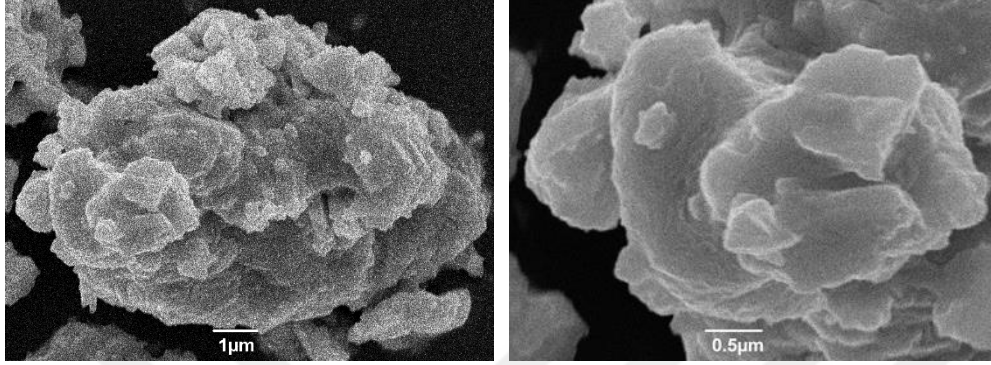
Şekil 7.5. Amino selüloz-PTA katalizörü yapısı



Şekil 7.6. Amino selüloz-PTA katalizörünün katı ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 7.6’da görülen spektrumda, benzer kimyasal ortamlara sahip ve Şekil 7.5’te görülen 2,3, ve 5 numaralı karbonlara atfedilen, hepsi $-\text{CH}$ ve hidroksil gruplarına bağlı olan ikincil karbonlar olduğu için 72 ppm’de kimyasal bir kayma meydana gelmiştir. 60 ppm’de bulunan C6 karbonu en düşük kimyasal kaymaya sahiptir, çünkü selülozda mevcut olan CH_2 ve bir hidroksile bağlı olan bir birincil karbondur. Sadece bir oksijen atomuna bağlı olan karbon 4’e (C4) atfedilen 84 ppm’de başka bir kayma gözlemlenmiştir. 38 ve 35 ppm’de genişleme piki vardır, çünkü bu kimyasal kayma karbon 6 (zaten selülozda mevcut olan) üç karbona ve etilendiaminden kaynaklanan karbon 7 ve 8’e karşılık gelir.

Resim 7.1’de amino selüloz-PTA katalizörünün SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde, katalizörün katmanlı bir morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir.



Resim 7.1. Amino selüloz-PTA katalizörü SEM analizi

7.4. İmidazol Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada; benzil, çeşitli aromatik aldehytler (Benzaldehit, 4-Florobenzaldehit, 4-Butoksibenzaldehit, 1-Naftaldehit, 2-Klorobenzaldehit) ve amonyum asetat arasındaki reaksiyonlarla, çözücü kullanılarak ve üretilen katalizörden (amino selüloz-PTA) farklı miktarlarda kullanılarak imidazollerin sentezi gerçekleştirilmiştir. Katalizör miktarları sırasıyla, 10, 20, 30 ve 40 mg olarak çalışılmıştır. En yüksek verim, 40 mg katalizör kullanıldığında elde edilmiştir, ancak verimler arasında çok büyük bir fark olmadığı için en uygun katalizör miktarı 20 mg olarak belirlenmiştir. 20 mg katalizör deneyde kullanılan reaktant miktarları için uygundur. Daha sonra reaksiyonlar, 20 mg katalizör kullanılarak hem çözücü (etanol, su ve toluen) ile hem de çözücüsüz ortamda reaksiyonlar test edilmiştir. Reaksiyon koşulları ve elde edilen verim değerleri Çizelge 7.1’de gösterilmiştir.

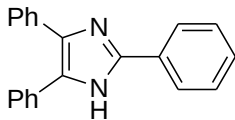
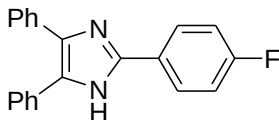
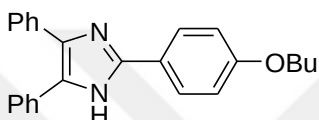
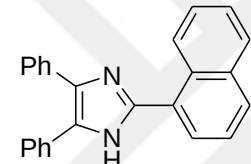
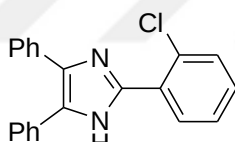
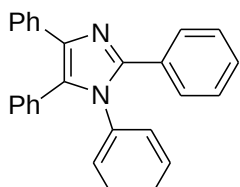
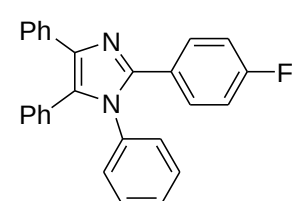
Çizelge 7.1. İmidazol türevlerinin sentezi için reaksiyonun optimizasyonu

Deney	Katalizör (mg)	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Verim (%) ^{a,b}
1	10	-	120	34
2	20	-	120	67
3	30	-	120	70
4	40	-	120	73
5	20	Etanol	80	42
6	20	H ₂ O	100	Tespit edilememiştir
7	20	Toluen	120	83 ^c

^aVerimler izole edilmiş saf ürünü ifade eder. ^b Reaksiyon şartı: 2 mmol benzaldehit, 2 mmol benzil, 2 mmol amonyum asetat ve 30 dakika. ^c Reaksiyon süresi ve sıcaklığı: 120 °C'de 30 dakika ve sonra 30 dakika daha tolue ile geri soğutucu altında karıştırılarak.

Reaksiyonlarda, benzil, amonyum asetat ve aldehit türevleri (Benzaldehit, 4-Florobenzaldehit, 4-Butoksibenzaldehit, 1-Naftaldehit, 2-Klorobenzaldehit) veya benzil, amonyum asetat, aldehit türevleri ve anilin kullanılarak çeşitli ve oldukça etkili imidazoller sentezlenmiştir. Sentezlenen ürünlerin isimleri ve verimleri Çizelge 7.2'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlardan, kısa reaksiyon sürelerinde, yüksek verimlerde imidazoller elde etmek için tüm reaksiyonların düzgün bir şekilde ilerlediği görülmüştür. Reaksiyonların tamamlanmasından sonra, katalizör üründen başarıyla ayrılmıştır. İstenmeyen yan ürünlerin oluşumunu önlemek için, malzemeler arasındaki orana dikkat edilmiştir.

Çizelge 7.2. İmidazol türevlerinin sentez verimleri

Deney	Ürün	İsim	Verim (%)
1		2,4,5-Trifenil imidazol	83 ^{a,b}
2		2-(4-Florofenil)-4,5-difenil imidazol	75 ^{a,b}
3		2-(4-Butoksifenil)-4,5-difenil imidazol	73 ^{a,b}
4		2-(Naftalen-1-il)-4,5-difenil imidazol	81 ^{a,b}
5		2-(2-Klorofenil)-4,5-difenil imidazol	68 ^{a,b}
6		1,2,4,5-Tetrafenil imidazol	87 ^{a,c}
7		2-(4-Florofenil)-1,4,5-trifenil imidazol	79 ^{a,c}

^aVerimler izole edilmiş saf ürünü ifade eder ve tatmin edici ¹H ve ¹³C NMR spektrumları verir. ^b Reaksiyon şartı: 20 mg katalizör, 2 mmol aldehit, 2 mmol benzil, 2 mmol amonyum asetat, 120 °C ve 30 dakika daha sonra 30 dakika boyunca toluen ile geri soğutucu altında. ^c Reaksiyon şartı: 20 mg katalizör, 2 mmol aldehit, 2 mmol benzil, 2 mmol amonyum asetat, 2 mmol anilin.

Üretilen tüm ürünlerin ¹³C ve ¹H NMR analizleri aşağıda verilmiştir.

2,4,5-Trifenil imidazol

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 145.47, 137.08, 135.53, 135.15, 131.07, 130.33, 129.58, 129.49, 128.65, 128.63, 128.44, 128.22, 128.16, 127.75, 127.04, 126.48, 125.16.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 12.74 (1H), 8.15-8.13 (2H), 7.61-7.26 (13H).

2-(4-Florofenil)-4,5-difenil imidazol

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 163.31, 160.87, 144.66, 137.03, 135.06, 131.00, 128.65, 128.38, 128.22, 128.17, 127.77, 127.33, 127.24, 127.02, 126.96, 126.51, 115.75, 115.53.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 12.72 (1H), 8.15-8.12 (2H), 7.57-7.21 (11H).

2-(4-Butoksifenil)-4,5-difenil imidazol

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 158.84, 145.62, 128.60, 128.30, 128.12, 127.57, 127.00, 126.65, 126.37, 122.93, 114.51, 67.19, 30.75, 18.72, 13.70.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 12.51 (1H), 8.02-7.44 (2H), 7.42-7.03 (11H).

2-(Naftalin-1-il)-4,5-difenil imidazol

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 164.36, 136.19, 133.48, 132.45, 130.78, 130.41, 128.50, 128.31, 127.81, 127.14, 126.77, 126.53, 126.19, 125.14, 124.83, 124.49.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 9.30-9.28 (1H), 8.17-7.16 (17H).

2-(2-Klorofenil)-4,5-difenil imidazol

^{13}C NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 143.37, 136.87, 135.09, 131.57, 131.51, 130.89, 130.18, 130.17, 130.02, 128.65, 128.18, 128.01, 127.71, 127.17, 127.14, 126.53.

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 12.66 (1H), 7.83-7.22 (14H).

1,2,4,5-Tetrafenil imidazol

^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 146.88, 138.07, 137.00, 134.16, 131.14, 130.88, 130.52, 130.24, 129.11, 129.04, 128.44, 128.39, 128.34, 128.20, 128.14, 128.05, 127.49, 126.73.

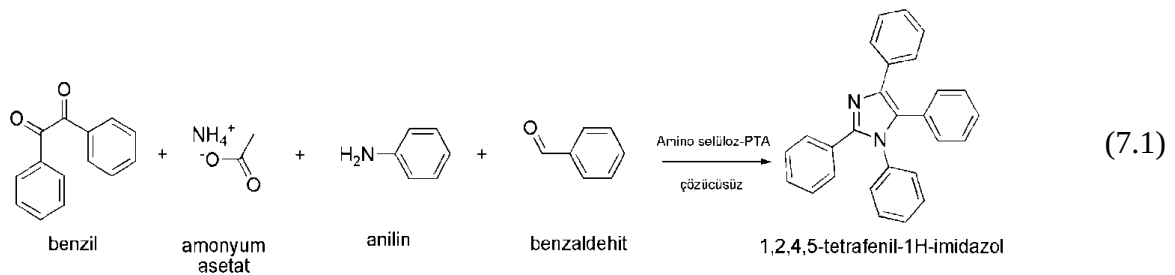
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.54-7.52 (2H), 7.37-7.35 (2H), 7.19-6.94 (16H).

2-(4-Florofenil)-1,4,5-trifenil imidazol

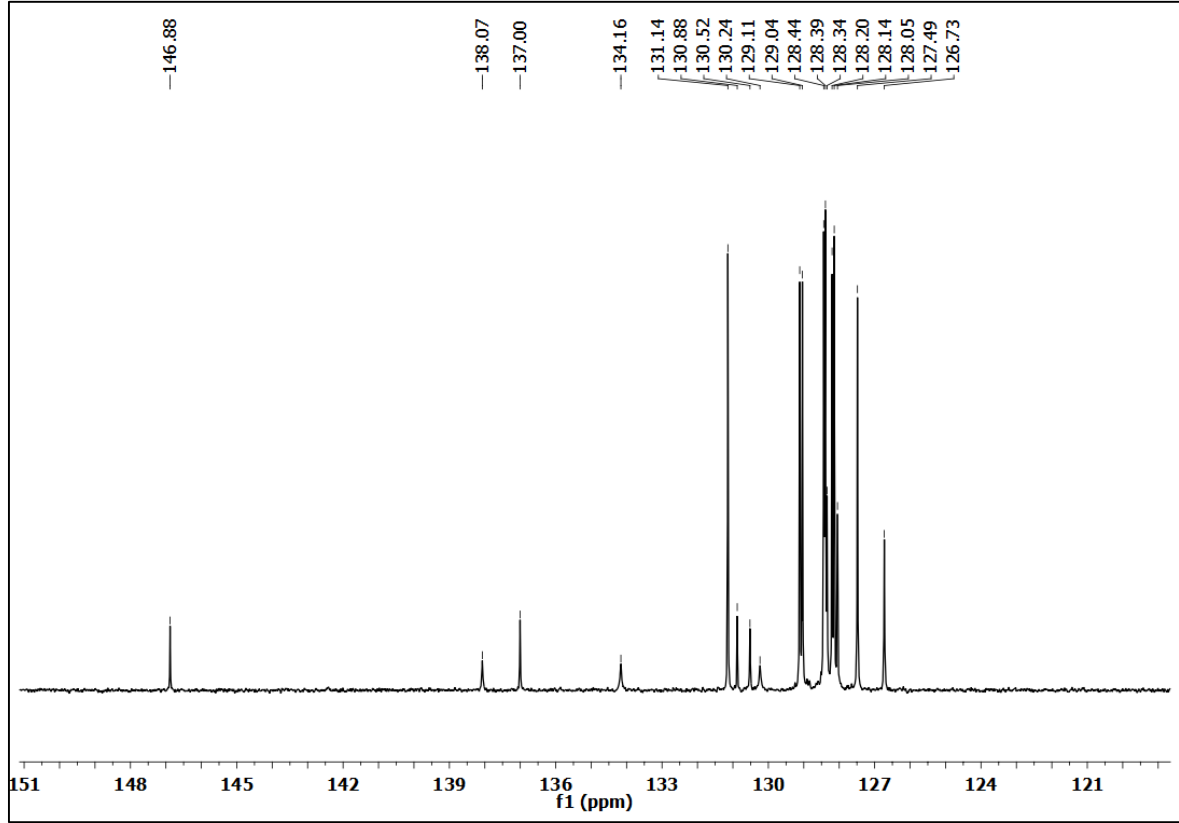
^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 163.98, 161.50, 146.00, 138.09, 136.87, 134.12, 131.11, 130.93, 130.89, 130.84, 130.43, 129.22, 128.47, 128.41, 128.22, 128.10, 127.42, 126.77, 126.56, 115.35, 115.13.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.52-7.50 (2H), 7.35-7.31 (2H), 7.20-7.19 (9H), 7.18-7.16 (4H), 7.15-6.83 (2H).

Yapılan hesaplamalar sonucunda en yüksek verime %87 ile benzaldehit ve anilin kullanılarak 1,2,4,5-Tetrafenil imidazol sentezlenerek ulaşıldığı görülmüştür. Bu reaksiyon aşağıda Eşitlik (7.1)'de verilmektedir.

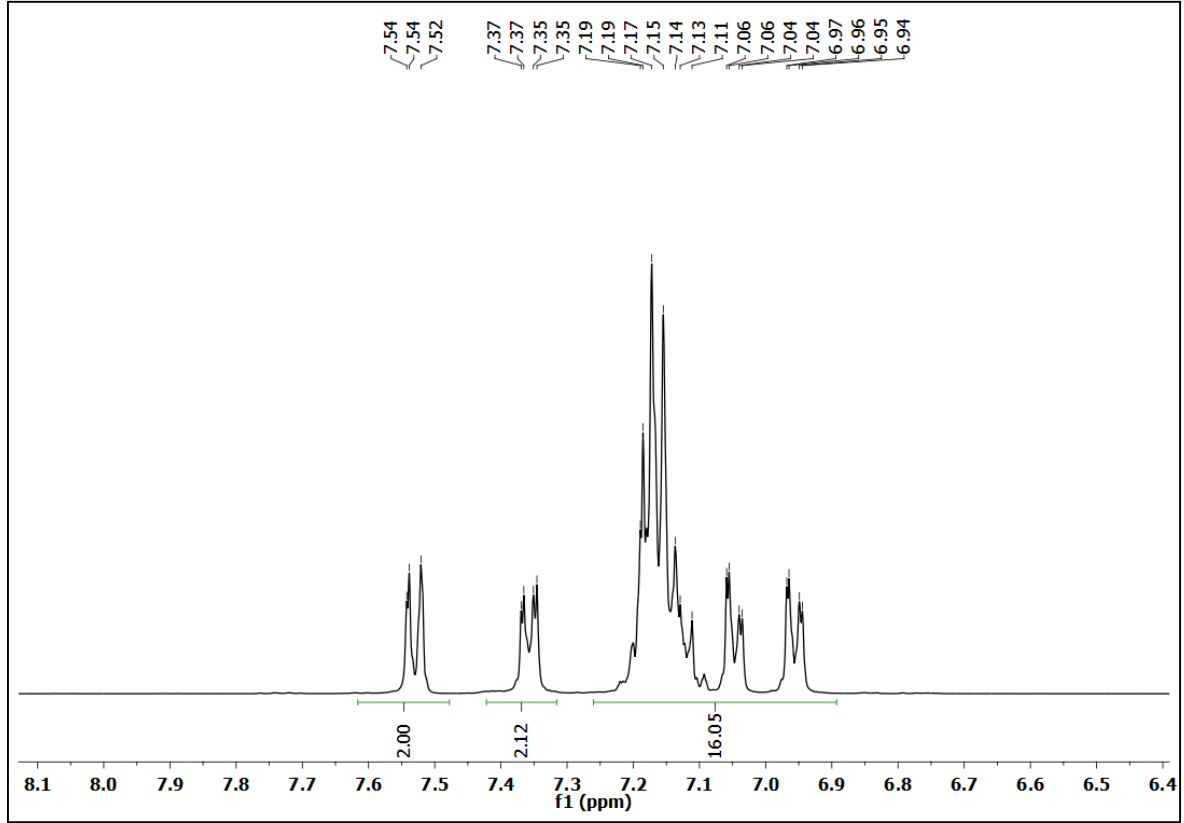


1,2,4,5-Tetrafenil imidazol ^{13}C NMR spektrumu Şekil 7.8'de sunulmuştur. Bu ürün tatmin edici ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları vermiştir.



Şekil 7.7. 1,2,4,5-Tetrafenil imidazol ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 7.8’de 1,2,4,5-Tetrafenil imidazol ^1H NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda altta kalan alanların toplamı hidrojen sayısını verir ve 1,2,4,5-Tetrafenil imidazolün 20 hidrojene sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 7.8. 1,2,4,5-Tetrafenil imidazol ^1H NMR spektrumu

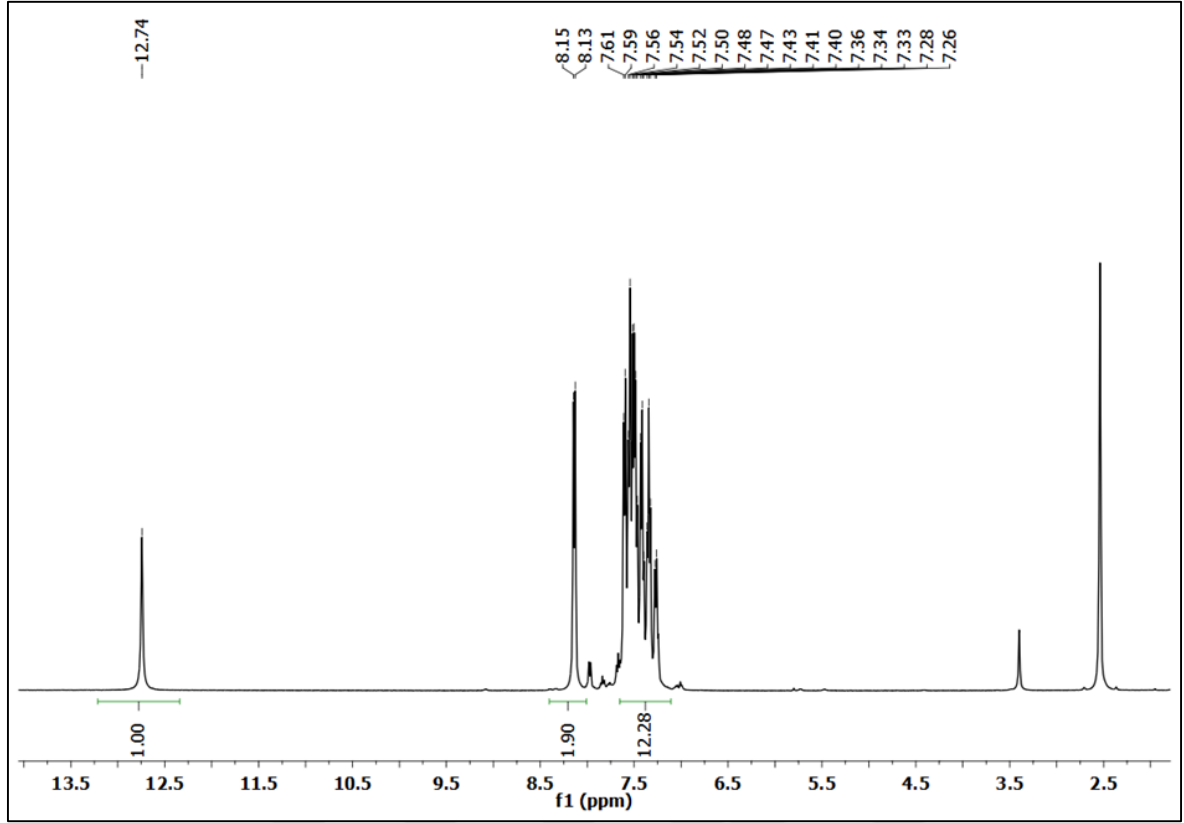
Şekil 7.9'da %83 verimle elde edilen 2,4,5-Trifenil imidazolün ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir.

Çizelge 7.3'te 2,4,5-Trifenil imidazol bileşiğindeki her bir aromatik karbona karşılık gelen ^{13}C NMR spektrum değerleri verilmiştir.

Çizelge 7.3. 2,4,5-Trifenil imidazol ^{13}C NMR değerleri

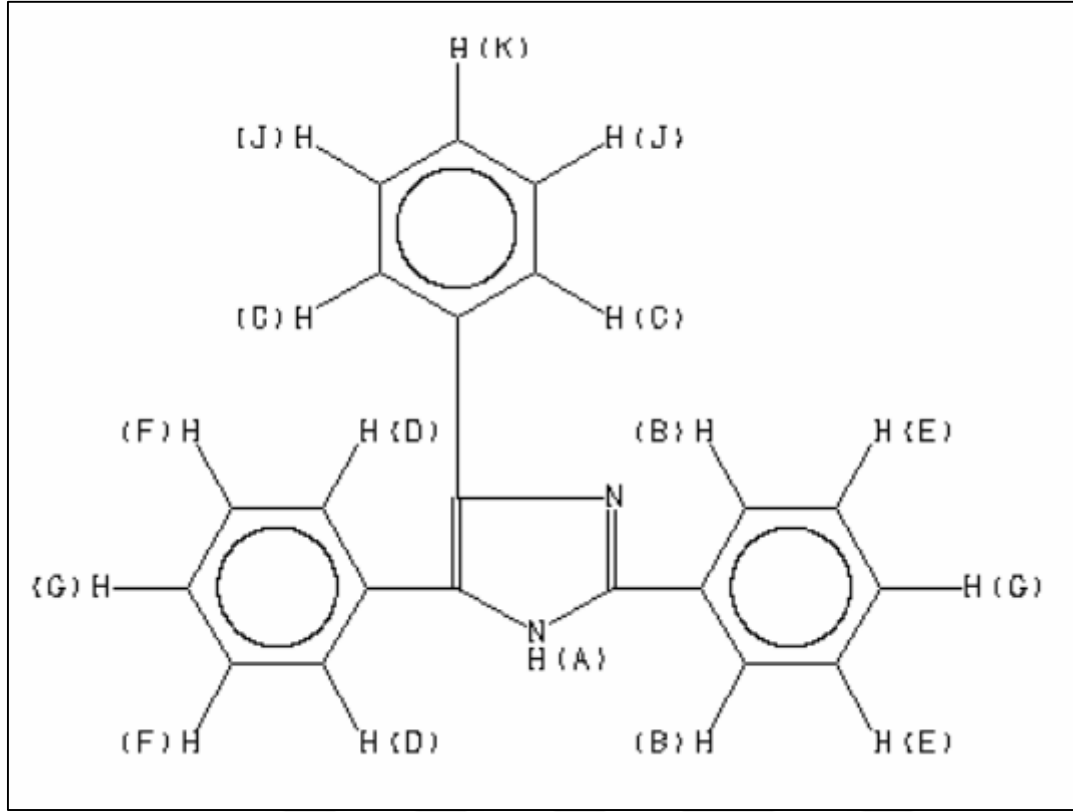
C1	145.47 ppm
C2	137.08 ppm
C3	135.15 ppm
C4	131.07 ppm
C5	130.33 ppm
C6	128.63 ppm
C7	128.63 ppm
C8	128.44 ppm
C9	128.22 ppm
C10	128.22 ppm
C11	128.16 ppm
C12	127.75 ppm
C13	127.04 ppm
C14	126.48 ppm
C15	125.16 ppm

Şekil 7.11'de 2,4,5-Trifenil imidazol bileşiğinin ^1H NMR spektrumu verilmiştir. Bileşiğin yapısında 16 adet hidrojen olması beklenir. Yapılan ^1H NMR analizi sonucunda da 16 adet hidrojen olduğu görülmüştür. Şekil 7.11'de 12.74 ppm'deki tekli sinyal imidazol yapısındaki hidrojene aittir.



Şekil 7.11. 2,4,5-Trifenil imidazol ^1H NMR spektrumu

Şekil 7.12’de 2,4,5-Trifenil imidazol bileşiğindeki hidrojenlerin harflerle gösterimi yer almaktadır.



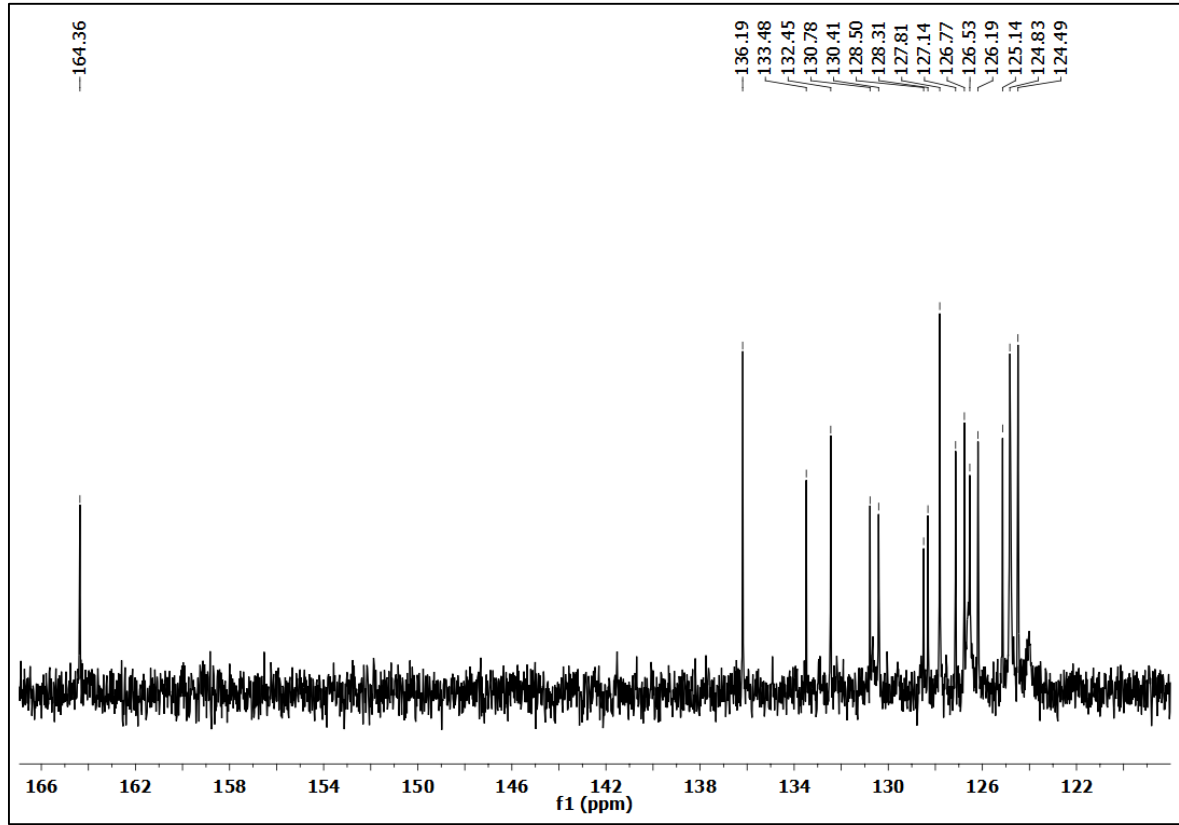
Şekil 7.12. 2,4,5-Trifenil imidazolde hidrojenlerin gösterimi [38]

Çizelge 7.4'te 2,4,5-Trifenil imidazol bileşiğinin ^1H NMR spektrumundaki hidrojenlere karşılık gelen pik değerleri verilmiştir.

Çizelge 7.4. 2,4,5-Trifenil imidazol ^1H NMR değerleri

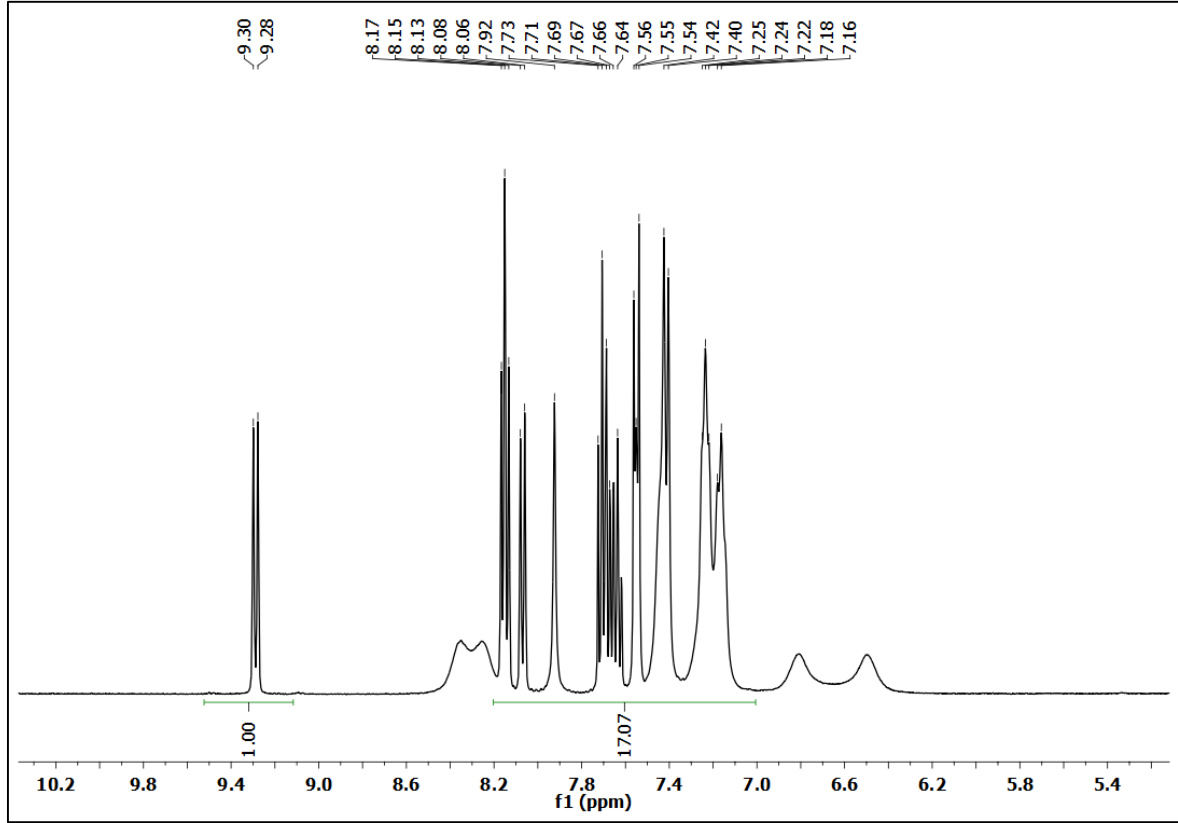
A	B	C	D	E	F	G	J	K
12.74	8.13	7.59	7.52	7.50	7.47	7.40	7.33	7.28

Şekil 7.13'te %81 verimle elde edilen 2-(Naftalen-1-il)-4,5-difenil imidazol bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir. Net bir spektrum gözlenemediğinden bileşikte bazı safsızlıklar olduğu anlaşılmaktadır.



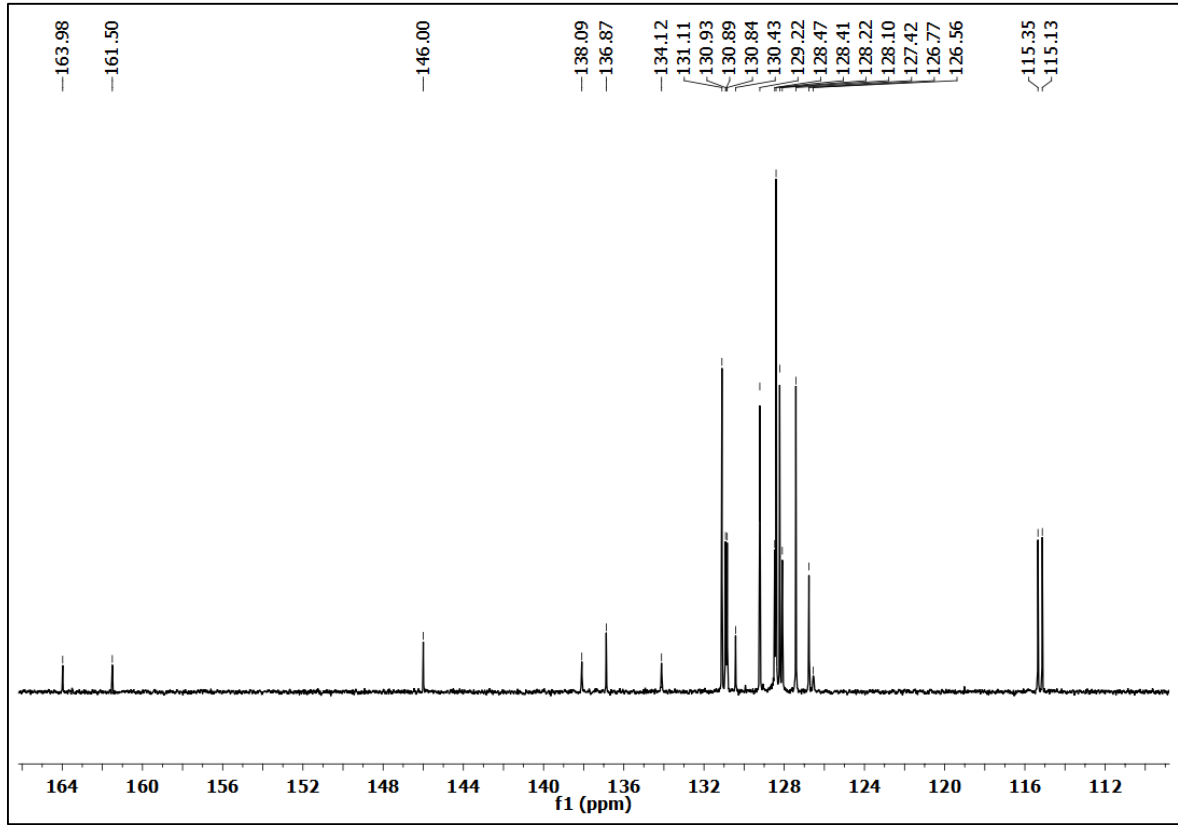
Şekil 7.13. 2-(Naftalen-1-il)-4,5-difenil imidazol ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 7.14'te 2-(Naftalen-1-il)-4,5-difenil imidazol bileşiğinin ^1H NMR spektrumu verilmiştir. Bileşikte teorik olarak 18 adet hidrojen bulunmaktadır. Spektrumda altta kalan alan incelendiğinde bileşikte 18 adet hidrojen olduğu doğrulanmaktadır.



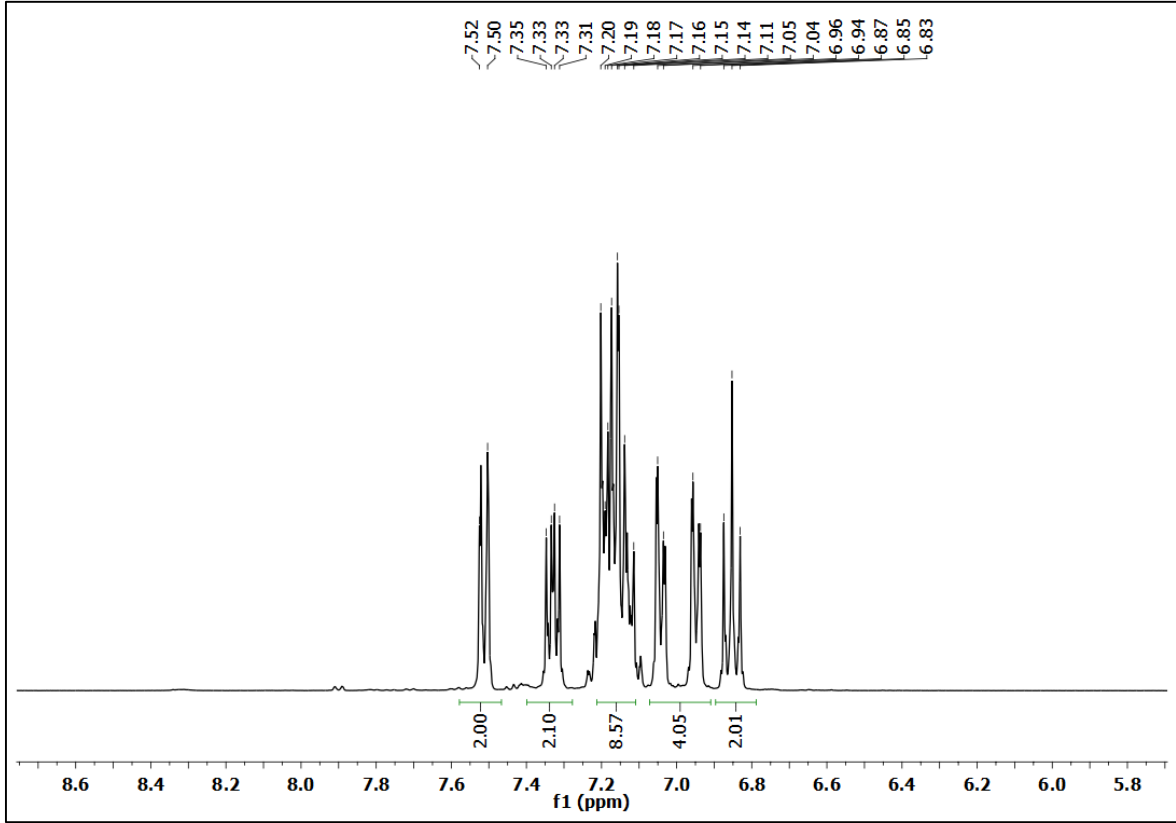
Şekil 7.14. 2-(Naftalen-1-il)-4,5-difenil imidazol ^1H NMR spektrumu

Şekil 7.15'te %79 verimle elde edilen 2-(4-Florofenil)-1,4,5-trifenil imidazol bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir.



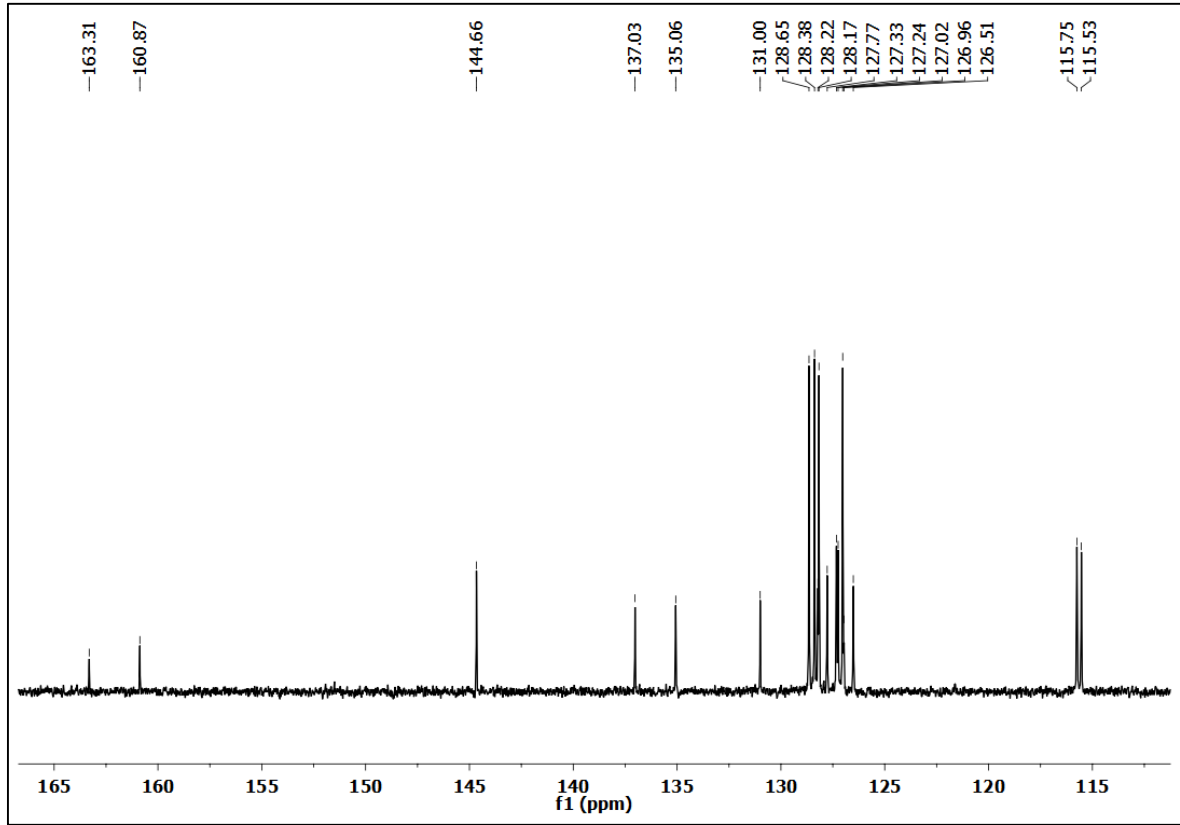
Şekil 7.15. 2-(4-Florofenil)-1,4,5-trifenil imidazol ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 7.16'da 2-(4-Florofenil)-1,4,5-trifenil imidazolün ^1H NMR spektrumu verilmiştir. Bileşikte, teoride olduğu gibi 19 adet hidrojen olduğu görülmektedir.



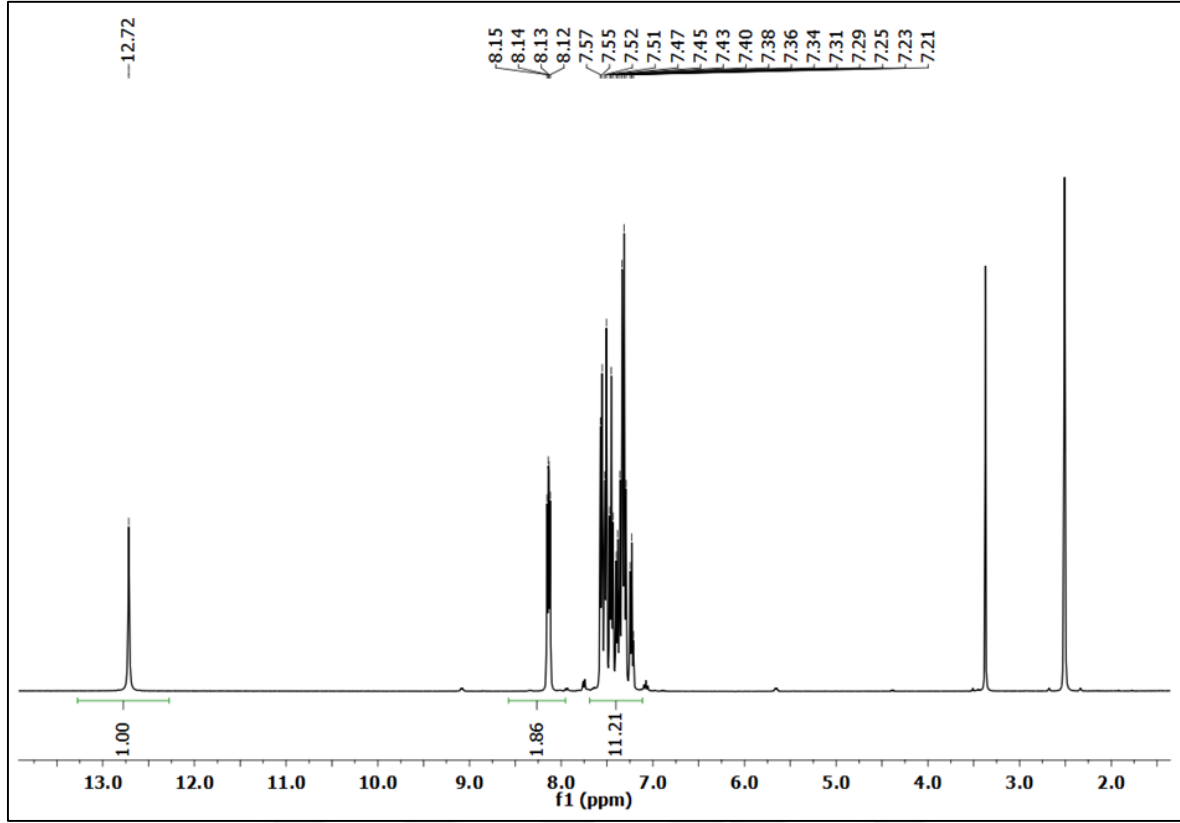
Şekil 7.16. 2-(4-Florofenil)-1,4,5-trifenil imidazol ^1H NMR spektrumu

Şekil 7.17’de %75 verimle sentezlenen 2-(4-Florofenil)-4,5-difenil imidazol bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir. Spektrumda net bir görüntü elde edilemediğinden safsızlıklar olduğu anlaşılmaktadır.



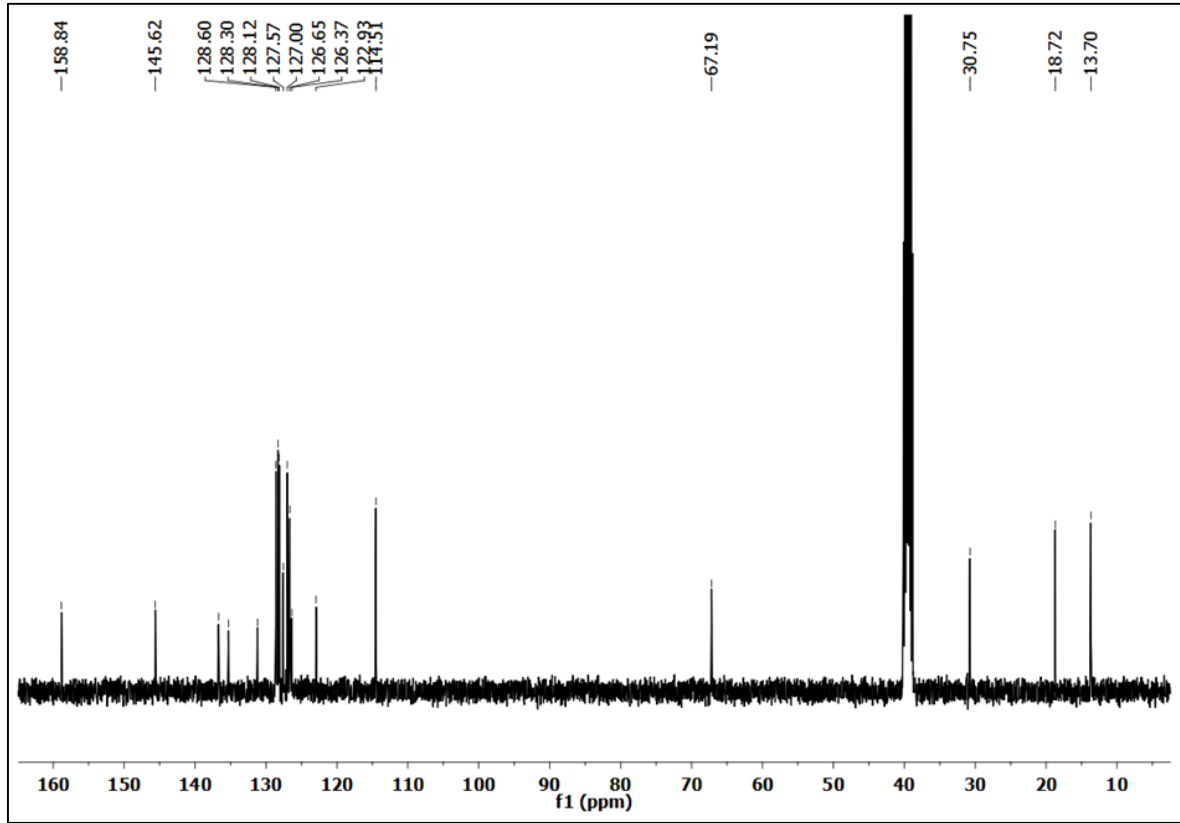
Şekil 7.17. 2-(4-Florofenil)-4,5-difenil imidazol ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 7.18’de bileşiğin ^1H NMR spektrumu verilmiştir. Spektrum incelendiğinde bileşiğin 15 adet hidrojene sahip olduğu görülmüştür.



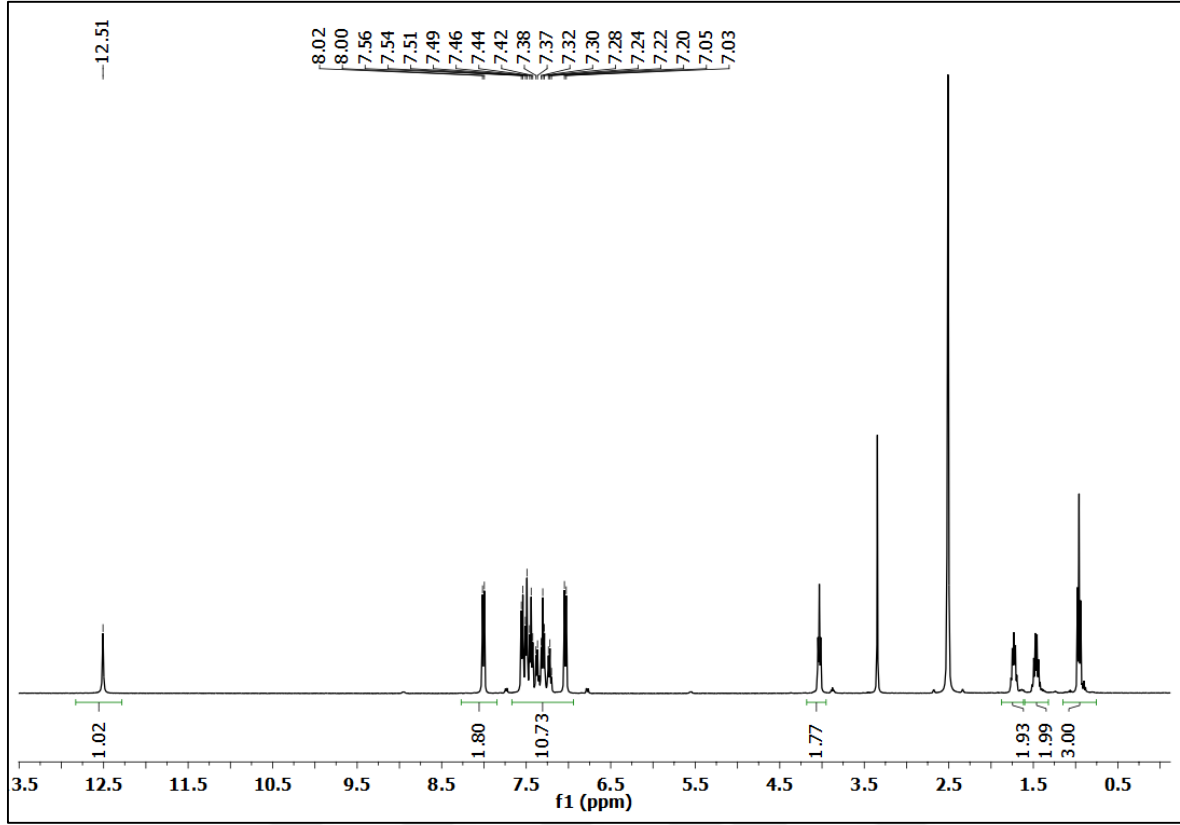
Şekil 7.18. 2-(4-Florofenil)-4,5-difenil imidazol ^1H NMR spektrumu

Şekil 7.19'da %73 verimle elde edilen 2-(4-Butoksifenil)-4,5-difenil imidazolün ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir.



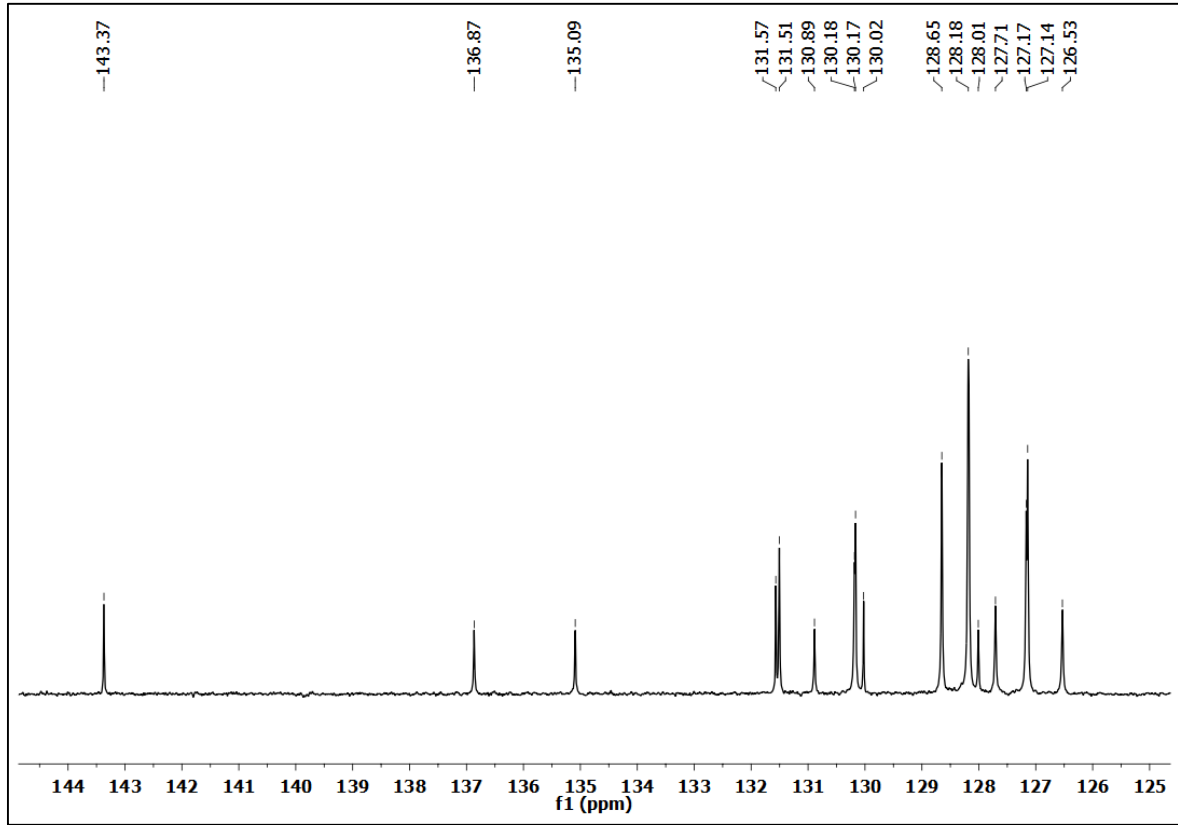
Şekil 7.19. 2-(4-Butoksifenil)-4,5-difenil imidazol ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 7.20’de 2-(4-Butoksifenil)-4,5-difenil imidazolün ^1H NMR spektrumu verilmiştir. Bileşikte 23 adet hidrojen gözlenmiştir.



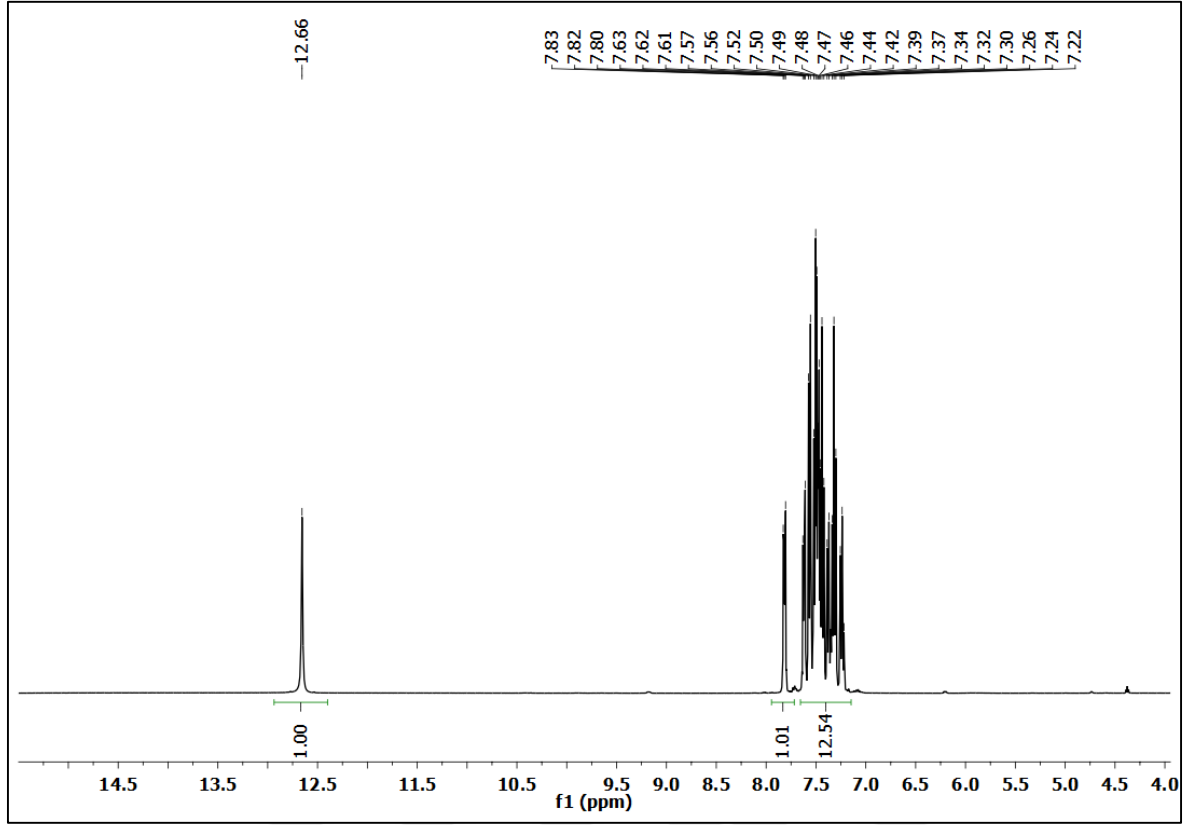
Şekil 7.20. 2-(4-Butoksifenil)-4,5-difenil imidazol ^1H NMR spektrumu

Şekil 7.21’de %68 verimle elde edilen 2-(2-Klorofenil)-4,5-difenil imidazol ^{13}C NMR spektrumu verilmiştir.



Şekil 7.21. 2-(2-Klorofenil)-4,5-difenil imidazol ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 7.22’de ise 2-(2-Klorofenil)-4,5-difenil imidazolün ^1H NMR spektrumu verilmiştir. Bileşiğin 15 adet hidrojene sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 7.22. 2-(2-Klorofenil)-4,5-difenil imidazol ^1H NMR spektrumu



8. SONUÇ

- Elde edilen tosil klorürün elemental analizi sonucunda içeriğinde klora rastlanmamış olması yıkamanın iyi yapıldığını gösterir, bu nedenle tosil klorürün buradan sonraki aşamalarda istenmeyen bir yan ürün oluşturmadığı kanısına varılmıştır.
- Yan ürünler oluşmamasındaki en büyük etkenlerden birisi de güçlü bir baz olan etilendiaminin kullanılmış olmasıdır.
- DS_{tos} sayısı 0.90 bulunmuştur.
- Tosil selülozun FTIR analizindeki karakteristik bantları 1341 ve 1173 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.
- Amino selüloz için hesaplanan DS_{amin} sayısı 0.77 bulunmuştur.
- Amino selüloz için tipik FTIR spektrumuna 3445 cm^{-1} 'de rastlanmıştır.
- Amino selüloz-PTA katalizörünün FTIR spektrumunda karakteristik banlar 1075, 973, 888 ve 780 cm^{-1} 'de görülmüştür.
- Amino selüloz-PTA için XRD analizinde amino selüloz için tipik değerler yaklaşık 53°'de, PTA için ise 10°, 15-22°, 24-30° ve 35°'de gözlenmiştir.
- İmidazol türevleri eldesi için en yüksek verime geri soğutucu altında anilin kullanılarak 120°C'de gerçekleşen reaksiyonla ulaşılmıştır.
- İmidazol türevleri içinde en yüksek verime sahip olanı %87 ile 1,2,4,5-Tetrafenil imidazol olmuştur.
- En yüksek verime sahip olan tetra ikameli imidazol olan 1,2,4,5-Tetrafenil imidazol ve 2,4,5-Trifenil imidazol, biyokimyasal işlemler ve ilaç sentezinde oldukça önemlidir. Bunlar mantar yok edici, iltihap önleyici, antibakteriyel ve antitümör aktivelerine sahiptir.
- Üretilen 2-(4-Florofenil)-4,5-difenil imidazol bileşiği yuvarlak solucan ve kıl kurtlarına karşı aktivite gösteren ilaçların yapısında bulunmaktadır.



KAYNAKLAR

1. Siro, I. and Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17, 459-494.
2. Heinze, T. and Liebert, T. (2012). Cellulose and polyoses/hemicelluloses. *Polymer science: a comprehensive reference*, 10, 83–152.
3. Deng, S., Huang, R., Zhou, M., Chen, F. and Fu, Q. (2016). Hydrophobic cellulose films with excellent strength and toughness via ball milling activated acylation of microfibrillated cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 154, 129–138.
4. El-Sayed, N. S., El-Sakhawy, M., Hesemann, P., Brun, N. and Kamel, S. (2018). Rational design of novel water-soluble ampholytic cellulose derivatives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 114, 363-372.
5. Suhas, Gupta, V. K., Carrott, P. J. M., Singh, R., Chaudhary, M. and Kushwaha, S. (2016). Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology*, 216, 1066–1076.
6. Meng, C., Lu, H., Cao, G. P., Yao, C. W., Liu, Y., Zhang, Q. M., Bai, Y. B. and Wang, H. (2015). Activation of Cellulose by Supercritical Tetrafluoroethane and Its Application in Synthesis of Cellulose Acetate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54, 12204–12213.
7. Kaushik, M. and Moores, A. (2016). Review: nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis. *Green Chemistry*, 18, 622-637.
8. Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N. E., Capadona, J. R., Rowan, S. J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A. N., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A. S., Bismarck, A., Berglund, L. A. and Peijs, T. (2009). Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 45, 1–33.
9. Kırıcı, H., Ateş, S. ve Akgül, M. (2001). Selüloz Türevleri ve Kullanım Yerleri. *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 4, 119-130.
10. İnternet: Polymer Properties Database “Cellulose and its Derivatives” URL: <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Cellulose%20type.html>, Son Erişim Tarihi: 15.02.2019.
11. İnternet: Wikipedia “Ethyl cellulose” URL: <http://www.wikizero.biz/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpak2kvRXRoeWxfY2VsbHVsb3Nl>, Son Erişim Tarihi: 03.03.2019.
12. Atkins, P.W. (1998). Physical Chemistry, (Sixth edition). England, Oxford University Press, 807.

13. İnternet: Wikipedia “Catalyst” URL: <http://www.wikizero.biz/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvQ2F0YWx5c2lz>, Son Erişim Tarihi: 05.04.2019.
14. Schlögl, R. (2015). Heterogeneous Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 3465–3520.
15. Debus, H. (1858). Ueber die einwirkung des ammoniaks auf glyoxal. *Annalen Der Chemie Und Pharmacie*, 107, 199-208.
16. Zhang, L., Chang, J. J., Zhang S. L., Damu, G. L. V., Geng, R. X. and Zhou, C. H. (2013). Synthesis and Bioactive Evaluation of Novel Hy Derivatibrids of Metronidazole and Berberine as New Type of Antimicrobial Agents and Their Transportation Behavior by Human Serum Albumin. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 21, 4158-4169.
17. Molina, P., Tarraga, A. and Oton, F. (2012). Imidazole derivatives: A comprehensive survey of their recognition properties. *Journal of Organic and Biomolecular Chemistry*, 10, 1711-1724.
18. Anderson, E. B. and Long, T. E. (2010). Imidazole and Imidazolium-Containig Polymers For Biology and Material Science Applications. *Polymer*, 51, 2447-2454.
19. İnternet Wikipedia “Imidazole” URL: <http://www.wikizero.biz/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvSW1pZGF6b2xl>, Son Erişim Tarihi: 19.04.2019.
20. Yabaş, E. (2011). *İmidazol Sübstitüye Ftalosiyeninlerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
21. Bhargava, G., Ramanarayanan, T. A., Gouzman, I., Abelev, E. and Bemasek, S. L. (2009). Inhibition of iron corrosion by imidazole: an electrochemical and surface science study. *Corrosion*, 65, 308–317.
22. Romero, D. H., Heredia, V. E. T., Barradas, O. G., Lopez, M. A. M. and Pavon, E. S. (2014). Synthesis of Imidazole Derivatives and Their Biological Activities. *Journal of Chemistry and Biochemistry*, 2, 45-83.
23. Gupta, P. and Gupta, J. K. (2015). Synthesis of Bioactive Imidazoles: A Review. *International Journal of Modern Chemistry*, 7, 60-80.
24. Gericke, M., Schaller, J., Liebert, T., Fardim, P., Meister, F. and Heinze, T. (2012). Studies on the tosylation of cellulose in mixtures of ionic liquids and a co-solvent. *Carbohydrate Polymers*, 89, 526– 536.
25. Saedi, S., Seidi, F., Moradi, F. and Xiang, X. (2016). Preparation and characterization of an amino-cellulose (AC) derivative for development of thin-film composite membrane for CO₂/CH₄ separation, *Starch/Stärke*, 68, 651–661.
26. Elchinger, P. H., Faugeras, P. A., Zerrouki, C., Montplaisir, D., Brouillette, F. and Zerrouki, R. (2012). Tosylcellulose synthesis in aqueous medium. *Green Chemistry*, 14, 3126-3131.

27. Schmidt, S., Liebert, T. and Heinze, T. (2014). Synthesis of soluble cellulose tosylates in an eco-friendly medium. *The Royal Society of Chemistry*, 16, 1941-1946.
28. Heinze, T., Rahn, K., Jaspers, M. and Berghmans, H. (1996). p-Toluenesulfonyl esters in cellulose modifications: acylation of remaining hydroxyl groups. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 197, 4207-4224.
29. Sadeghifar, H., Filpponen, I., Clarke, S. P., Dermot F. Brougham, D. F. and Argyropoulos, D. S. (2011). Production of cellulose nanocrystals using hydrobromic acid and click reactions on their surface, *Journal of Materials Science*, 46, 7344-7355.
30. Jayabharathi, J., Thanikachalam, V., Srinivasan, N. and Perumal M. V. (2012). Fluorescence spectral studies of some imidazole derivatives. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 90, 125-130.
31. Kidwai, M., Saxena, S., Rastogi, R. and Rastogi, S. (2005). An Efficient Synthesis of 2,4,5-Trisubstituted and 1,2,4,5-Tetrasubstituted-1H-imidazoles. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 26, 2051-2053.
32. Ziarani, G. M., Badieli, A., Lashgari, N. and Farahani, Z. (2016). Efficient one-pot synthesis of 2,4,5-trisubstituted and 1,2,4,5-tetrasubstituted imidazoles using SBA-Pr-SO₃H as a green nano catalyst, *Journal of Saudi Chemical Society*, 20, 419-427.
33. Patil, D. V., Sutar, R. N. and Patil, P. K. (2016). Synthesis of 2,4,5-Triaryl-1H-Imidazoles using anhydrous PbCl₂. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 8, 728-732.
34. Maleki, A., Alirezvani, Z. and Maleki, S. (2014). *A Highly Efficient Synthesis of 2,4,5-Trisubstituted Imidazoles Catalyzed by Composite Magnetic Nanoparticle Under Mild Reaction Conditions*, The 18th International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry, Catalysts and Organic Synthesis Research Laboratory, Department of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Iran.
35. Samai, S., Nandi, G. C., Singh, P. and Singh, M. S. (2009). L-Proline: an efficient catalyst for the one-pot synthesis of 2,4,5-trisubstituted and 1,2,4,5-tetrasubstituted imidazoles, *Tetrahedron*, 65, 10155-1016.
36. Bunev, S. A., Vasiliev, M. A., Statsyuk, V. E., Ostapenko, G. I. and Peregudov, A. S. (2014). Synthesis of 1-aryl-4-tosyl-5-(trifluoromethyl)-1H-imidazoles, *Journal of Fluorine Chemistry*, 163, 34-37.
37. Rachipudi, P. S., Kittur, A. A., Choudhari, S. K., Varghese, J. G. and Kariduraganavar, M. Y. (2009). Development of polyelectrolyte complexes of chitosan and phosphotungstic acid as pervaporation membranes for dehydration of isopropanol, *European Polymer Journal*, 45, 3116-3126.
38. İnternet: Spectral Database for Organic Compounds SDBS URL: https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi, Son Erişim Tarihi: 05.01.2019.

39. Rahn, K., Diamantoglou, M., Klemm, D., Berghmans, H. and Heinze, T. (1996). Homogeneous synthesis of cellulose p-toluenesulfonates in N,N-dimethylacetamide/LiCl solvent system, *Angewandte Chemie*, 238, 143-163.
40. Liesiene, J. and Kazlauskė, J. (2013). Functionalization of cellulose: Synthesis of water-soluble cationic cellulose derivatives. *Cellulose Chemistry and Technology*, 47, 515-525.





EKLER

EK-1. Tosil selüloz sentezi için hesaplamalar

$$n = \frac{M}{M_A}$$

n: mol

M: kütle (g)

M_A: molekül ağırlığı (g/mol)

1 gram selüloz;

$$n = \frac{1g}{162.1g / mol} = 6.2 \times 10^{-3} mol$$

$$6.2 \times 10^{-3} mol = 6.2 mmol \text{ 'dür.}$$

Eşdeğerlik sayısı 12 olarak alındığından;

$$6.2 \times 12 = 74.4 mmol \text{ TsCl olmalı.}$$

$$6.2 \times 12 = 74.4 mmol \text{ Et}_3\text{N olmalı.}$$

$$M_{\text{TsCl}} = 190.65 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Et}_3\text{N}} = 101.19 \text{ g/mol}$$

$$190.65 \frac{g}{mol} \times \frac{1mol}{1000mmol} \times 74.4 mmol = 14.2g \text{ TsCl kullanılmıştır.}$$

$$101.19 \frac{g}{mol} \times \frac{1mol}{1000mmol} \times 74.4 mmol = 7.53g \text{ Et}_3\text{N}$$

$$d_{\text{Et}_3\text{N}} = 0.726g / ml ; 7.53g \times \frac{1ml}{0.726g} = 10.4ml \text{ Et}_3\text{N kullanılmıştır.}$$

EK-2. Amino selüloz sentezi için hesaplamalar

Amino selüloz elemental analizi sonucu N : %5.18 bulunmuştur.

$$M_N = 14 \text{ g/mol}$$

$$\frac{5.18}{100} = 0.0518 \text{ gN / g amino selüloz}$$

$$\frac{0.0518 \text{ gN}}{14 \text{ g / mol}} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} = 3.7 \text{ mmol N 1 gram amino selülozda}$$

Bizim elimizde 2 adet amino grubu bulunduğundan ;

$$2 \text{ mmol N} = 1 \text{ mmol amin}$$

$$\frac{3.7}{2} = 1.85 \text{ mmol amin grup 1 gram amino selülozda}$$

Elde edilen amino selüloz 0.1630 gram olduğundan;

$$0.1630 \text{ g} \times \frac{1.85 \text{ mmolN}}{1 \text{ g}} = 0.30 \text{ mmol amin grup}$$

$$M_{\text{PTA}} = 2880.2 \text{ g/mol}$$

$$\text{Amin grup} = 0.30 \text{ mmol}$$

$$2880.2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 0.30 \text{ mmol} \times \frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} = 0.864 \text{ g PTA}$$

EK-3. Yer değiştirme (DS) sayısının hesaplanması

$$DS_S = \frac{M_{AGU} \times S\%}{M_S \times 100\% - M_{tos} \times S\%} \quad [39]$$

$$DS_{Amin} = \frac{M_{AGU} \times N\%}{M_N \times 100\% - MM_{grup} \times N\%} \quad [40]$$

$M_{AGU} = 162.1$ g/mol (deęiřtirilmemiř susuz glikoz biriminin molar kütlesi)

$M_S = 32.1$ g/mol (sülfür molar kütlesi)

$M_{tos} = 155.1$ g/mol (tosil parçasının molar kütlesi)

$M_N = 14$ g/mol (azot molar kütlesi)

$MM_{grup} = 60.1$ g/mol (amin parçasının molar kütlesi)

Tosil klorürün DS sayısının hesaplanması

$$DS_{tos} = \frac{162.1 \times 0.0956}{32.1 - (155.1 \times 0.0956)} = 0.90$$

Amino selülozun DS sayılarının hesaplanması

$$DS_{tos} = \frac{162.1 \times 0.0113}{32.1 - (155.1 \times 0.0113)} = 0.06$$

$$DS_{amin} = \frac{162.1 \times 0.0518}{14 - (60.1 \times 0.0518)} = 0.77$$

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ASİL, Kafiye Cansu
 Uyuğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 19.07.1991, Ankara
 Medeni hali : Bekar
 e-mail : cansuasil19@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	Devam Ediyor
Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya Mühendisliği	2015
Lise	Prof. Dr. Ş. Raşit Hatipoğlu Anadolu Lisesi	2009

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2019-Halen	Detech İmplant	Kimya Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce, Almanca

Yayınlar

1. Asil, K. C. (2019, 1 Mayıs). *İmidazol türevlerinin sentezinde selüloz immobilize fosfotungstik asit katalizörünün etkisi*, 1 Mayıs Sosyal Politikalar ve Bilimsel Araştırmalar Kongresi, Ankara, 330-331.

Hobiler

Yüzme, Voleybol, Masa Tenisi, Dans



GAZİ GELECEKTİR..