

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FARKLI YAĞ ASİTLERİNİN TRİETANOLAMİN İLE
OLUŞTURDUKLARI ÜRÜNLERİN İNCELENMESİ**

MURAT BOZKURT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ FEN FAKÜLTESİ
KİMYA BÖLÜMÜ**

Danışman: Yrd. Doç. Dr. HAKAN KOLANCILAR

EDİRNE-2011

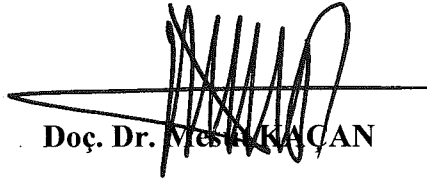
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

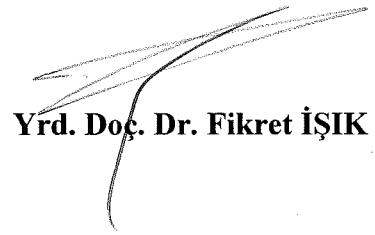
**FARKLI YAĞ ASİTLERİNİN TRİETANOLAMİN İLE OLUŞTURDUKLARI
ÜRÜNLERİN İNCELENMESİ**

MURAT BOZKURT

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 17 / 03 / 2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Mustafa KACAN


Yrd. Doç. Dr. Fikret İŞİK


Yrd. Doç. Dr. Hakan KOLANCILAR

Danışman

ÖZET

Katyonic surfaktanların bir sınıfı olan kuaterner amonyum bileşikleri, kumaşa antistatik ve yumuşatma etkisi sağladığından dolayı günümüzde oldukça önem kazanmaktadır. Kumaş yumuşatma formülasyonlarında ilk olarak dialkil dimetil amonyum klorür bileşikleri kullanılmaktaydı. Dialkil dimetil amonyum klorür bileşikleri mükemmel kumaş yumuşatma performansına sahip olmasına rağmen, kötü biyoparçalanabilirlik-lerinden dolayı ticari kullanımını sınırlamıştır. Böylece, çevre sorunlarından dolayı dialkil dimetil amonyum klorür bileşikleri yerine esterkuatlar kullanılmaya başlanmıştır. En az bir ester grubu içeren bu bileşikler mükemmel bioparçalanabilirliğe sahiptirler. Bu çalışmada, stearik, oleik, palmitic ve miristic asidler ve trietanolaminin esterleşmesi ve ardından dimetilsülfat kullanarak kuaternizasyon reaksiyonu ile sentezlenen esterkuatların iplik kumaş yumuşatma özellikleri araştırıldı. Sentezlenen bileşikler fourier transform infrared spektroskopisi ve ^1H nükleer magnetik rezonans spektroskopisi ile tam olarak aydınlatıldı.

ABSTRACT

The quaternary ammonium compounds which are a class of cationic surfactants have started gaining importance in nowadays because of providing anti-static and softening effect. Dialkyl dimethyl ammonium chloride compounds first have used in the fabric softening formulation. Although the conventional distearyl dimethyl ammonium compounds possess excellent softening performance, their poor biodegradability limits their commercial usefulness. Thus, esterquats have been replaced by dialkyl dimethyl ammonium chloride compounds due to environmental problems. These compounds containing at least one ester group have excellent biodegradability. In this study, the fabric softening properties of the synthesized esterquats by esterification of stearic, oleic, palmitic and myristic acids and triethanolamine followed by a quaternization reaction using dimethyl sulphate were examined. The synthesized compounds were fully characterized by using fourier transform infrared spectroscopy and ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Distearildimetil amonyum klorür bileşiği	1
Şekil 1.2. Stearik asit trietanolamin esterkuat bileşiği	2
Şekil 2.3. Bazı anyonik surfaktantların formülleri	4
Şekil 2.4. Polioksi etilenin formülü	5
Şekil 2.5. Bazı amfoterik surfaktantların formülleri	5
Şekil 2.6. Zelan bileşiği	7
Şekil 2.7. Bazı aminlerin formülleri	9
Şekil 2.8. N-Alkil trimetilendiaminin formülü	9
Şekil 2.9. Alkil anilinin formülü	10
Şekil 2.10. Alkil oksazolin ve imidazolinin formülü	10
Şekil 2.11. Ara bağ olarak ester grubu içeren esteraminin formülü	11
Şekil 2.12. Ara bağ olarak amid grubu içeren esteramidin formülü	12
Şekil 2.13. 2-(alkiloksi)-N,N-dimetil etilenaminin formülü	12
Şekil 2.14. 2-(dodesiltiyo)-N,N-dimetil etilenamin bileşiği	13
Şekil 2.15. N-(alkil)-N,N-dimetil etilen-1,2-diaminin formülü	13
Şekil 2.16. 2- amino piridinin formülü	13
Şekil 2.17. Ara bağ olarak amino grubu içeren diamin bileşiği	13
Şekil 2.18. Sekonder aminin alkil halojenür ile reaksiyonu	14
Şekil 2.19. Dialkil dimetil amonyum klorürün formülü	15
Şekil 2.20. 2- kloroetil alkiloatın tersiyer amin ile reaksiyonu	16
Şekil 2.21. Betain esterkuatın formülü	17
Şekil 2.22. Alkil dimetilamino benzoatın dimetilsülfat ile reaksiyonu	17
Şekil 2.23. Yağ asitlerin trietanolamin ile reaksiyonu	18
Şekil 2.24. Trialkil glikozil amonyumun formülü	19
Şekil 2.25. Betain esterkuatın formülü	19
Şekil 2.26. Farklı iki ester bağına sahip esterkuatın formülü	20
Şekil 2.27. 1-(2-hidroksietil) piperazin esterkuatın formülü	20

Şekil 2.28. Kolin esterkuatın formülü	21
Şekil 2.29. Amit arabağı içeren kватerner amonyum bileşigi	21
Şekil 2.30. Eter arabağı içeren kватerner bileşiklerinin sentezi	22
Şekil 2.31. Sülfür arabağı içeren kватerner amonyum bileşiklerinin sentezi	23
Şekil 2.32. Dialkil kuanidin, isotioure ve alkil isotürenin formülü	23
Şekil 2.33. N-dodesil-N, N-dimetil hidroksil amonyum hidroksit bileşigi	24
Şekil 2.34. Hegzadesil metil sülfürün etil bromür ile reaksiyonu	24
Şekil 2.35. Bazı esterkuatların formülü	25
Şekil 2.36. Esterkuatların antistatik ve yumuşatma etkileri	28
Şekil 2.37. Esterkuatların hidrolizi	31
Şekil 2.38. Bis-2-hidroksietilamonyum klorürün hidrolizi üzerindeki pH etkisi	34
Şekil 2.39. Alkollerin açıl halojenürler ile reaksiyonu	40
Şekil 2.40. Alkollerin alkil anhidritler ile reaksiyonu	41
Şekil 2.41. Fenolün asetik anhidrit ile reaksiyonu	41
Şekil 2.42. Esterlerin alkoller ile reaksiyonu	41
Şekil 2.43. Yağ asitlerinin alkoller ile reaksiyonu	42
Şekil 2.44. Nitrillerin alkoller ile reaksiyonu	43
Şekil 2.45. Yağ asit tuzlarının alkil halojenürler ile reaksiyonu	43
Şekil 2.46. Yağ asitlerinin PX_3 , PX_5 ve $SOCl_2$ ile reaksiyonu	44
Şekil 2.47. Yağ asitlerinin DMF varlığında tiyonil klorür ile reaksiyon mekanizması	45
Şekil 2.48. Yağ asitlerinin tiyonil klorür ile reaksiyon mekanizması	45
Şekil 4.1. Stearik asit klorür sentezi	49
Şekil 4.2. Oleik Asit Klorür Sentezi	50
Şekil 4.3. Palmitik Asit Klorür Sentezi	50
Şekil 4.4. Miristik Asit Klorür Sentezi	51
Şekil 4.5. Esteramin Sentezi	52
Şekil 4.6. Esterkuat Sentezi	54
Şekil 6.1. Stearik asit esteraminin 1H NMR spektrumu	61
Şekil 6.2. Stearik asit esterkuatın 1H NMR spektrumu	62
Şekil 6.3. Oleik asit esteraminin 1H NMR spektrumu	63
Şekil 6.4. Oleik asit esterkuatın 1H NMR spektrumu	64

Şekil 6.5. Palmitik asit esteraminin ^1H NMR spektrumu	65
Şekil 6.6. Palmitik asit esterkuatın ^1H NMR spektrumu	66
Şekil 6.7. Miristik asit esteraminin ^1H NMR spektrumu	67
Şekil 6.8. Miristik asit esterkuatın ^1H NMR spektrumu	68
Şekil 6.9. Stearik asidin FT-IR spektrumu	69
Şekil 6.10. Stearik asit klorürün FT-IR spektrumu	70
Şekil 6.11. Stearik asit esteraminin FT-IR spektrumu	71
Şekil 6.12. Stearik asit esterkuatın FT-IR spektrumu	72
Şekil 6.13. Oleik asidin FT-IR spektrumu	73
Şekil 6.14. Oleik asit klorürün FT-IR spektrumu	74
Şekil 6.15. Oleik asit esteraminin FT-IR spektrumu	75
Şekil 6.16. Oleik asit esterkuatın FT-IR spektrumu	76
Şekil 6.17. Palmitik asidin FT-IR spektrumu	77
Şekil 6.18. Palmitik asit klorürün FT-IR spektrumu	78
Şekil 6.19. Palmitik asit esteraminin FT-IR spektrumu	79
Şekil 6.20. Palmitik asit esterkuatın FT-IR spektrumu	80
Şekil 6.21. Miristik asidin FT-IR spektrumu	81
Şekil 6.22. Miristik asit klorürün FT-IR spektrumu	82
Şekil 6.23. Miristik asit esteraminin FT-IR spektrumu	83
Şekil 6.24. Miristik asit esterkuatın FT-IR spektrumu	84

TABLULAR DİZİNİ**Sayfa No**

Tablo 2.1. Esteraminlerin hazırlanmasında kullanılan alkanolaminler	37
Tablo 4.1. Esterkuat ve esteraminlerin $\mu\text{S}/\text{cm}$ cinsinden iletkenlik değerleri	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

DHTDMAC	Dihidrojene don yağı dimetilamonyum klorür
DMC	Dimetil karbonat
DMF	Dimetil formamit
DMS	Dimetil sülfat
DSDMAC	Distearil dimetil amonyum klorür
HLD	Hidrofil lipofil dengesi
MDEA	Donyağı metildietanolamin esterkuat
TEA	Trietanolamin

İÇİNDEKİLER

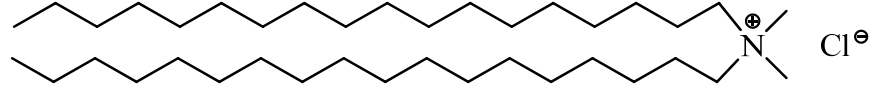
	Sayfa No
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR	3
2.1. Sürfaktantlar	3
2.1.1. Anyonik surfaktantlar	4
2.1.2. Noniyonik surfaktantlar	4
2.1.3. Amfoterik surfaktantlar	5
2.1.4. Katyonik surfaktantlar	6
A. Amin tuzları	8
1. Amino grubu doğrudan hidrofob gruba bağlananlar	9
a) Alifatik ve aromatik amino grupları içerenler	9
b) Heterosiklik bir kısmı olan amino grubu içerenler	10
2. Hidrofob grubun katyon aktif gruba ara bağ üzerinden bağlananlar	11
a) Ara bağ olarak ester grubu içerenler	11
b) Ara bağ olarak amid grubu içerenler	11
c) Ara bağ olarak eter grubu içerenler	12
d) Ara bağ olarak çeşitli gruplar içerenler	12
B. Kuaterner amonyum bileşikleri	14
1. Kuaterner amonyum azotu doğrudan hidrofob gruba bağlı olanlar	14
2. Hidrofob grubun katyon aktif gruba bir ara bağ ile bağlananlar	16
a) Ara bağ olarak ester grubu içerenler	16
a-1) Trietanolamin temelli esterkuatlar	18
a-2) Şeker türevli esterkuatlar	18
a-3) Aminokarboksilik asit türevli esterkuatlar	19
a-4) Aynı molekülde farklı ester bağına sahip esterkuatlar	19
a-5) Esteramitkuatlar	20
a-6) Kolin esterkuatlar	21
b) Ara bağ olarak amit grubu içerenler	21
c) Ara bağ olarak eter grubu içerenler	22

d) Ara bağ olarak çeşitli gruplar içerenler	22
C. Diğer azotlu bileşikler	23
1. Kuaterner Olmayan Bileşikler	23
2. Kuaterner Olan Bileşikler	23
D. Azot içermeyen katyon aktif bileşikler	24
1. Fosfonyum bileşikleri	24
2. Sulfonyum bileşikleri	24
2.2. Trietanolamin Temelli Esterkuatlar	25
2.2.1. Esterkuatların Bazı önemli zellikleri	27
2.1.1. Kumaş yumuşatma özelliği	27
2.1.2. Statik yük nötralizasyon özelliği	29
2.1.3. Biyoparçalanma zelliği	30
2.1.4. Toksisite zelliği	31
2.1.5. Köpürme zelliği	32
2.1.6. Islatma zelliği	32
2.1.7. Hidrolitik kararlılık özelliği	33
2.1.8. Antikırışıklık zelliği	34
2.1.9. Diğer zellikler	35
2.2.2. Esterkuatların Sentezi	36
2.3. Karboksillik Asit Esterlerinin Sentez Yöntemleri	39
2.3.1. Asit klorürlerinden esterleşme	40
2.3.2. Asit anhidritlerinden esterleşme	40
2.3.3. Esterlerden ve alkollerden esterleşme	41
2.3.4. Karboksillik asitlerden esterleşme	42
2.3.5. Nitrillerden esterleşme	43
2.3.6. Asit tuzlarından ve alkil halojenürlerden esterleşme	43
2.4. Karboksillik Yağ Asit Halojenürlerinin Sentezi	44
3. MATERYAL VE METOTLAR	47
3.1. Kullanılan Kimyasallar	47
3.2 Kullanılan Başlıca Alet ve Cihazlar	48

4. DENEYLER VE SONUÇLAR	49
4.1. Stearik Asit Klorür Sentezi	49
4.2. Oleik Asit Klorür Sentezi	50
4.3. Palmitik Asit Klorür Sentezi	50
4.4. Miristik Asit Klorür Sentezi	51
4.5. Stearik Asit Klorür ile Trietanolaminin Reaksiyonundan Esteramin Sentezi	52
4.6. Stearik Asit Esteraminin Kuaternizasyonu	54
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	57
6. EK A	61
KAYNAKLAR	85
TEŞEKKÜR	86
ÖZGEÇMİŞ	87

1. GİRİŞ

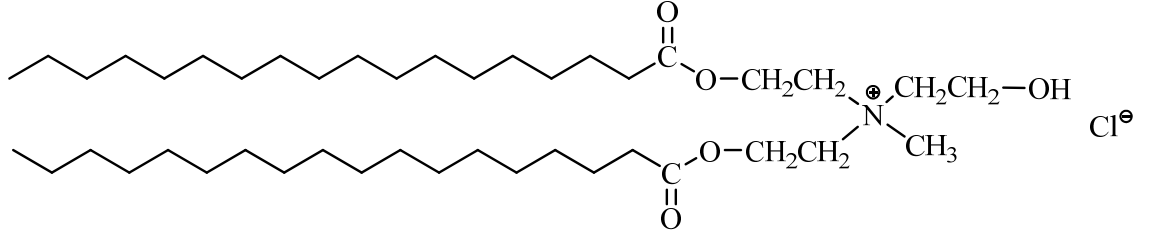
Katyonik surfaktanların bir sınıfı olan kuaterner amonyum bileşikleri, özellikle kumaşa antistatik ve yumuşatma etkisi sağladığından günümüzde oldukça önem kazanmaktadır. Kumaş yumuşatma formülasyonlarında ilk olarak dialkil dimetil amonyum klorür bileşikleri kullanılmıştır. Bu bileşikler, azot atomuna iki uzun alkil grubu ile iki metil grubunun bağlanmasıyla meydana gelen yapılardır. Bu bileşikler kısaca kuat olarak isimlendirilir. Dialkil dimetil amonyum klorür bileşiklerine örnek olarak distearildimetil amonyum klorür bileşiği verilebilir.



Şekil 1.1. Distearildimetil amonyum klorür bileşiği

Dialkil dimetil amonyum klorür bileşikleri mükemmel yumuşatma performansına sahip olmalarına rağmen, kötü biyoparçalanabilirliklerinden dolayı ticari kullanımını sınırlandırılmıştır. Böylece çevre sorunlarından dolayı dialkil dimetil amonyum klorür bileşikleri yerine esterkuatlar kullanılmaya başlanmıştır (Friedli vd, 2002).

Esterkuatlar, yağ asitleri ile alkanolaminlerin esterifikasyon reaksiyonundan sonra uygun alkilleme reaktifiyle alkilasyonundan elde edilen bileşiklerdir. Bu bileşikler ester bağı içerdiklerinden dolayı çok iyi biyoparçalanabilirlik özelliğine sahiptirler. Esterkuat'lara örnek olarak stearik asit trietanolamin esterkuat bileşiği verilebilir.



Şekil 1.2. Stearik asit trietanolamin esterkuat bileşiği

Esterkuatlar 1930 yıllarından beri bilinen bir surfaktanttır. Fakat kumaş yumuşatıcı formülasyonlarında 90'lı yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. 1970'li yıllarda yağ asit veya esterleri ile alkanolaminlerin esterleşmesini temel alan patentler alınmıştır (Mishra ve Tyagi, 2007). Yine aynı yıllarda BASF Veltoechst diester temelli kuarterner metildietanolamin (MDEA) maddesine patent alınmıştır. Fakat piyasada önem kazanması için 20 yılın geçmesi gerekti. Avrupa ülkelerinin biyoparçalanabilir ürünlere doğru kaymasıyla bu ürün önem kazanmaya başladı. Böylece onun kullanımı dünya çapında büyümeye başladı. Bu ürünün yumuşatma performansı mükemmel olmasına karşı formülasyon içinde dispers olması zordur. Bu yüzden son zamanlarda birçok patent, yeni formülasyon işlemleri ve kararlı ürünler elde etmek için alınmıştır (Patent, 1998). 1977 yılında ise TEA temelli esterkuatlar kumaş yumuşatıcıları piyasaya sürülmüştür (Bahmaei vd, 2010).

Esterkuatların ana kullanım alanı, iplik yumuşatıcısı olarak tekstil endüstrisidir. Ayrıca saç bakım kremlerinde, antistatik olarak polimerlerde, mikrop öldürücü ürünler gibi birçok çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler (Abdul Aziz vd,).

Bu çalışmadaki amaç, yağ asit trietanolamin temelli esterkuat bileşiklerini sentezlemek ve bu bileşiklerin kumaş yumuşatma üzerinde yağ asitlerinin etkisini incelemektir. Bu amaçla, stearik, oleik, palmitik ve miristik yağ asitlerden esterkuatlar sentezlenmiş ve yağ asitlerinin kumaş yumuşatmadaki etkileri incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR

2.1. Sürfaktantlar

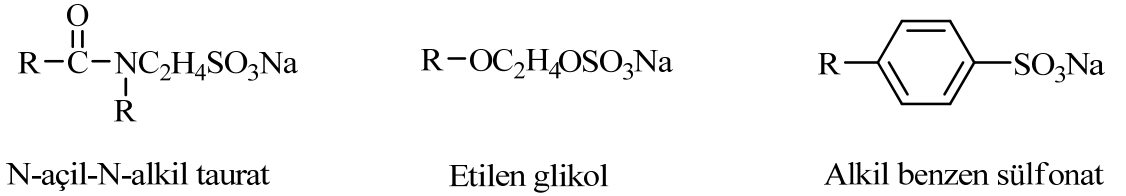
Sürfaktantlar; aynı molekülde iki ayrı gruba sahip bileşiklerdir. Bu bileşikler amfifilik maddeler ailesine aittir. Bir amfifilik madde, polar “baş” gruba örneğın hidroksil, sülfat, karboksilat iyonları ya da iyonik olmayan $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ (etilen oksit) birimli bileşim zincirleri ve polar olmayan “kuyruk” (genellikle bir hidrokarbon zinciri)’a sahiptir. Sürfaktantların en önemli karakteristik özelliğı uzun hidrokarbon zincirlerine ve polar gruplarına sahip olmalarıdır. Uzun hidrokarbon zinciri, moleküllerin yüzey aktif özellik göstermesini sağlarken, polar grup ise molekülün suda çözünmesini sağlamaktadır. Bu bileşiklerdeki uzun hidrokarbon zinciri, liyofilik ve polar kısmı ise liyofobik gruplardır. Polar çözücülerde ise bu iki grup hidrofobik ve hidrofilik olarak ifade edilirler.

Suda çözündüklerinde sıvı yüzeyini küçülten, yani yüzey gerilimini azaltan maddelere surfaktant denir. Yüzey aktif maddeler moleküllerin birincil ve ikincil etkileriyle ilgilendir. Moleküllerin birincil fiziksel etkileri; yüzey gerilim, yüzey viskozitesi ve fazlar arasındaki elektriksel potansiyel farklarında ölçülebilen değişikliklerdir. Moleküllerin ikincil etkileri; ıslatma, deterjan etkisi, yayılma, dağılma, hidrotropi, emülsiyonlaşma, köpüklenme özelliklerinden ileri gelen ve teknoloji bakımından önemli olan etkilerdir. Sıvı içerisinde çözünen yüzey aktif maddelerin çok az miktarı bile o sıvının yüzey enerjisini değiştirir. Bu değişim genellikle yüzey geriliminin azalması şeklinde kendini gösterir.

Sürfaktantlar, çözünen veya hidrofıl grupların yapısına göre sınıflandırılır. Burada surfaktantlar; anyonik, noniyonik, amfoterik ve katyonik olmak üzere 4 ana sınıfa ayrılır. Bu temel sınıflar da genel yapılarına göre çeşitli alt sınıflara ayrılırlar (Baykut ve Biran, 1986).

2.1.1. Anyonik surfaktantlar

Suda çözündüklerinde, hidrofil grubu anyon oluşturan surfaktantlara anyonik surfaktantlar denir. Anyonik surfaktantların en iyi bilinen hidrofil grupları; karboksil, sülfonik asit, sülfürik ester ve fosfat esterleri gibi iyon oluşturan gruplardır. En çok kullanılan anyonik surfaktantlar, hidrofob grubunda bir aromatik halka içeren surfaktantlardır. Aromatik halkanın boyutu ile sübstitüentlerin sayısı, boyutları ve kimyasal yapısı yüzey aktiflik özelliklerini etkiler. Ayrıca sülfonik asit gruplarının sayısı da önemlidir. Yan gruplar içermeyen benzen, naftalin, antrasen, difenil gibi aromatik hidrokarbon sülfonatlarının yüzey aktiflikleri azdır. Fakat halkadaki hidrojen atomlarının en az biri alifatik veya sikloalifatik gruplarla yer değiştirmesi bunlara daha fazla yüzey aktiflik kazandırır. Pratikte en çok kullanılan aromatik halkalar benzen, difenil ve naftalindir (Baykut ve Biran, 1986). Anyonik surfaktantlara örnek olarak aşağıdaki genel formüller verilebilir.



Şekil 2.3. Bazı anyonik surfaktantların formülleri

2.1.2. Noniyonik surfaktantlar

Suda çözündüklerinde, hidrofil grubu iyonlaşmayan surfaktantlara noniyonik surfaktantlar denir. Noniyonik surfaktantların hidrofil olup da iyonsal olmayan bazı grupları içermesi bu surfaktantların suda çözünmesini sağlar. Hidrofilik eğilimleri, su

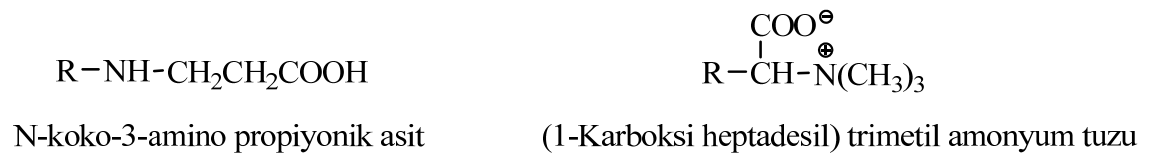
molekülleri ile hidrojen bağı yapma derecesine bağlı olarak değişir. Noniyonik surfaktantların en iyi bilinen hidrofil grupları; eter oksijeni, hidroksil oksijeni, karboksilik ester ve amid gibi gruplardır (Baykut ve Biran, 1986). Noniyonik surfaktantlara örnek olarak aşağıdaki genel formül verilebilir.



Şekil 2.4. Polioksi etilenin formülü

2.1.3. Amfoterik surfaktantlar

Suda çözündüklerinde, hidrofil grubu hem anyon hem de kation oluşturan surfaktantlara amfoterik surfaktantlar denir. Amfoterik surfaktantların özellikleri, ortamın pH'ına göre değişir. Amfoterik surfaktantların diğer surfaktantlardan farklı özellikler göstermeleri onlara ayrı bir önem kazandırır. Bu surfaktantlar, bütün yüzey aktif maddelerle birlikte kullanılabilirler. Özellikle sülfat veya sülfonat surfaktantları ile beraber kullanıldığında göz tahrişatını azaltmaları nedeniyle şampuanlarda, bileşenlerden biri olarak kullanılmaktadır. Amfoterik surfaktantların en iyi bilinen hidrofil grupları; karboksil, sülfonik asit, sülfürik ester, amino ve kuaterner azot gibi gruplardır (Baykut ve Biran, 1986). Amfoterik surfaktantlara örnek olarak aşağıdaki genel formüller verilebilir.



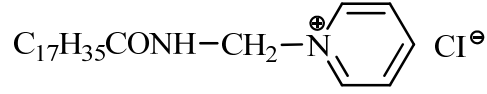
Şekil 2.5. Bazı amfoterik surfaktantların formülleri

2.1.4. Katyonik surfaktantlar

Suda çözündüklerinde, hidrofil grubu katyon oluşturan surfaktantlara katyonik surfaktantlar denir. Katyonik surfaktantlar, en çok amin ve kuaterner amonyum bileşiklerinin tuzlarını içerirler. Primer, sekonder ve tersiyer aminler suda ve alkali çözeltilerde çözünmelerine rağmen asidik çözeltilerde çözünürler. Fakat kuaterner amonyum bileşikleri, asidik çözeltilerde olduğu gibi bazik çözeltilerde de çözünürler. Katyonik surfaktantlarda, molekülleri iyonik hale getiren kükürt, fosfor ve azot atomları içinde pratik öneme sahip olan tek atom azot atomudur. Kuaterner amonyum bileşiklerindeki azot atomu, kovalent bağlı 4 organik grup içerir. Genellikle bu gruplardan biri uzun zincirli hidrofob grup olup diğerleri ise molekül ağırlığı küçük gruplardır. Bu grupların yapısı, molekülün özelliklerini bir bütün olarak etkilemektedir. Bu yüzden azota bağlı hidrojenin yerine çeşitli grupların kullanılması çok sayıda farklı özellikte katyonik yüzey aktif maddelerin üretilmesini sağlamaktadır. Ayrıca kuaterner amonyum bileşiklerinin anyonunu oluşturan halojenürler, sülfatlar, aril sülfonatlar ve düşük alkil sülfürik esterler gibi hidrofil grupların yapısı da yüzey aktif maddelerin çözünürlük ve aktiflik özelliklerini oldukça değiştirirler.

Anyonik yüzey aktif maddeler en çok ıslatma, temizleme, emülsiyonlaştırma özellikleri nedeni ile kullanılırlar. Fakat katyonik yüzey aktif maddeler ise bu amaçlar dışında başka amaçlarla da kullanılırlar. Bunlardan biri dezenfektan olarak kullanılmalarıdır. Fakat bu özelliğin; emülsiyonlaştırma, ıslatma, köpük verme ve yüzey gerilimi düşürme yetenekleri ile ilgili bir bağlantısı yoktur. Tipik bir hidrofob grubunun varlığı (uzun zincirli amonyum tuzları gibi) katyonik surfaktantları yüzey aktif madde sınıfına sokar. Katyonik surfaktantların en önemli kullanıma nedenlerinden biri de, yine yüzey aktiflik özelliklerinden bağımsız olarak, özellikle stearyl grubu içeren katyonik maddelerin dokumaları yumuşatmasıdır. Ayrıca tekstil elyafının katyonik bir bileşiği, ince bir tabaka halinde adsorplaması yüzeyler arasındaki sürtünmeyi azaltır.

Bir diğerkullanılma nedeni dokumalara su itici özellik kazandırmalarıdır. Zelan, bu özelliğien iyi gösteren katyonik yüzey aktif bir maddedir. Zelan suda çözünür ve sabun gibi köpüklü bir çözelti verir. Bir dokuma yüzeyine uygulandıktan sonra kurutulup ısıtıldığında, doku yüzeyinde parçalanır ve kumaşı su geçirmez hale getirir. Aşağıda zelanın formülü verilmiştir.



Şekil 2.6. Zelan bileşiğı

Katyonik surfaktantlar; amin tuzları, kuaterner amonyum bileşikleri, diğerkatyonik azotlu bazlar ve azot içermeyen katyon aktif bileşikler olmak üzere dört ana sınıfa ayrılır. Bu ana sınıflar da hidrofil ve hidrofob grupların bağlanış şekline göre alt sınıflara ayrılmaktadır (Baykut ve Biran, 1986). Aşağıda katyonik surfaktantların sınıflandırılması verilmiştir.

2.1.4. Katyonik Surfaktantlar

A. Amin tuzları

1. Amino grubu doğrudan hidrofob gruba bağlananlar

- a) Alifatik ve aromatik amino grupları içerenler
- b) Heterosiklik bir kısmı olan amino grupları içerenler

2. Hidrofob grubun katyon aktif gruba bir ara bağ üzerinden bağlananlar

- a) Ara bağ olarak ester grubu içerenler
- b) Ara bağ olarak amid grubu içerenler
- c) Ara bağ olarak eter grubu içerenler
- d) Ara bağ olarak çeşitli gruplar içerenler

B. Kuaterner amonyum tuzları

1. Kuaterner amonyum azotu doğrudan hidrofob gruba bağlı olanlar
2. Hidrofob grubun katyon aktif gruba bir ara bağ ile bağlananlar
 - a) Ara bağ olarak ester grubu içerenler
 - a-1) Trietanolamin temelli esterkuatlar
 - a-2) Şeker türevli esterkuatlar
 - a-3) Aminokarboksilik asit türevli esterkuatlar
 - a-4) Aynı molekülde iki farklı ester bağına sahip esterkuatlar
 - a-5) Esteramitkuatlar
 - a-6) Kolin esterkuatlar
 - b) Ara bağ olarak amit grubu içerenler
 - c) Ara bağ olarak eter grubu içerenler
 - d) Ara bağ olarak çeşitli gruplar içerenler
- C. Diğer azotlu bileşikler
- D. Azot içermeyen katyon aktif bileşikler

A. Amin tuzları

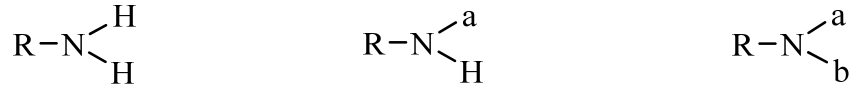
Primer, sekonder ve tersiyer aminler; ana atom olarak azot atomuna sahip olan fonksiyonel gruplu organik bileşiklerdir. Yapısal olarak amonyağa benzerler, amonyaktaki hidrojenlerden en az birinin alkil veya aril grupları ile yer değiştirmesi sonucu aminler elde edilir. Amonyak bileşiğindeki azot atomuna bir tane alkil veya aril grubu bağlı ise primer, iki tane bağlı ise sekonder ve üç tane bağlı ise tersiyer amin olarak adlandırılırlar. Aminler, azot atomuna bağlı alkil gruplarının bağlanma şekline ve sayısına göre sınıflandırılır (Baykut ve Biran, 1986).

1. Amino grubu doğrudan hidrofob gruba bağlananlar

Amino grubunun; alifatik, aromatik ve heterosiklik gibi hidrofob gruplara doğrudan bağlanması ile elde edilen bileşiklerdir (Baykut ve Biran, 1986). Bu bileşikler azot atomuna bağlı grupların yapısına göre iki alt sınıfa ayrılır.

a) Alifatik ve aromatik amino grupları içerenler

Alifatik ve aromatik amino grupları içeren bileşikler genellikle tersiyer aminlerdir. Bu bileşiklere örnek olarak aşağıdaki genel formüller verilebilir.



Şekil 2.7. Bazı aminlerin formülleri

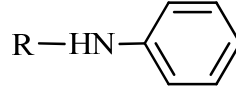
Bu genel formülde R, uzun bir alkil grubu, a ve b molekül ağırlıkları küçük olan grupları gösterir. Bu bileşikleri elde etmenin en önemli yöntemi yağ asidinin aminine dönüştürülmesidir. Bu işlem iki adımda gerçekleşir. Birincisi moleküle etkin olarak azot katılması, ikincisi karboksil grubun indirgenmesidir (Baykut ve Biran, 1986). Buna örnek olarak aşağıdaki genel formüle sahip bileşik verilebilir (Atıcı, 1991).



N-Alkil trimetilendiamin

Şekil 2.8. N-Alkil trimetilendiaminin formülü

Daha uzun alkil zincirine sahip aminler ise uzun zincirli aldehit ve ketonların amonyaklı ortamda hidrojenlenmesi ile elde edilirler. Örneğin; dodesil, heksadesil ve oktadesil anilinler, anilinin bu alkil halojenürler ile reaksiyonundan elde edilirler. Bu gruba örnek olarak, aşağıdaki genel formül verilebilir.

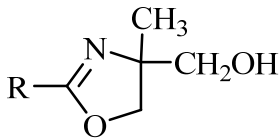


R= farklı uzunluklardaki çeşitli alkil guruplarıdır.

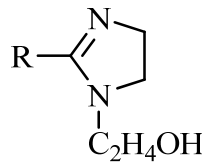
Şekil 2.9. Alkil anilinin formülü

b) Heterosiklik bir kısmı olan amino grubu içerenler

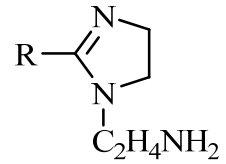
Buradaki halka yapısı, azot atomu içeren bir siklik sistemi gösterir. Bu bileşiklerdeki siklik sistemi genellikle, tersiyer azot atomu içeren ve aromatik olmayan beşli halkalardan oluşmaktadır. Bu heterosiklik halkalar azot atomu içermesinin yanında oksijen atomuda içerebilirler (Baykut ve Biran, 1986). Bu gruba örnek olarak, aşağıdaki genel formüller verilebilir.



Alkil oksazolin



Alkil hidroksietil imidazolin



Alkil aminoetil imidazolin

R= heptadekil, 8-heptadekenil veya karışık alkilerdir.

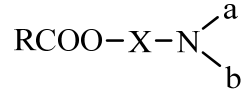
Şekil 2.10. Alkil oksazolin ve imidazolinin formülü

2. Hidrofob grubun katyon aktif gruba bir ara bağ üzerinden bağlananlar

Amino grubu ile hidrofob grup arasında ester, amid, eter ve çeşitli diğer bağların oluşmasıyla elde edilen bileşiklerdir. Bu bileşikler ara bağın yapısına göre dört alt sınıfa ayrılır (Baykut ve Biran, 1986).

a) Ara bağ olarak ester grubu içerenler

Ara bağ olarak ester grubu içeren katyon aktif bileşikler; ya bir hidrofob yapılı karboksil asidin bir alkanol amin ile reaksiyonundan ya da hidrofob yapılı bir alkolün bir amino asit ile reaksiyonundan elde edilirler (Baykut ve Biran, 1986). Ara bağ olarak ester grubu içeren bileşiklere örnekler olarak aşağıdaki genel formül verilebilir.



X, a, b= alkilen veya hidroksialkilen gruplarıdır.

Şekil 2.11. Ara bağ olarak ester grubu içeren esteraminin formülü

b) Ara bağ olarak amid grubu içerenler

Ara bağ olarak amid grubu içeren bileşikler, bir asimetrik dialkil etilendiaminin bir asit klorür ile (çoğunlukla oleik asit klorür) açillendirilmesiyle elde edilirler. Bu bileşikler içinde en iyi bilinen ve yüzey aktif özellikleri nedeni ile en çok kullanılan

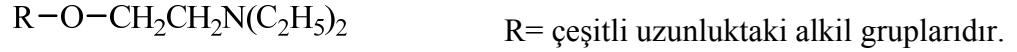
Sapamin ticari adı altında toplanan bileşiklerdir (Baykut ve Biran, 1986). Bu bileşiklere örnekler olarak aşağıdaki genel formül verilebilir.



Şekil 2.12. Ara bağ olarak amid grubu içeren esteramidin formülü

c) Ara bağ olarak eter grubu içerenler

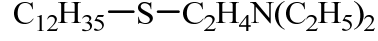
Ara bağ olarak eter grubu içeren bileşikler, uzun zincirli bir alkil halojenür ile (setilbromür gibi) bir amino alkolün sodyum tuzu türevinin reaksiyonundan elde edilirler (Baykut ve Biran, 1986). Bu bileşiklere örnek olarak aşağıdaki genel formül verilebilir.



Şekil 2.13. 2-(alkiloksi)-N,N-dimetil etilenaminin formülü

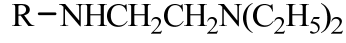
d) Ara bağ olarak çeşitli gruplar içerenler

Ara bağ olarak çeşitli gruplar içeren bileşiklerin genel olarak sentez yöntemleri aşağıda verilmiştir (Baykut ve Biran, 1986). Dodesil merkaptanın, dietilamino etil klorür ile sodyum hidroksitli ortamdaki reaksiyonundan elde edilen ürün (-S-) sülfür ara bağı içerir. Buna örnek olarak aşağıdaki bileşik verilebilir.



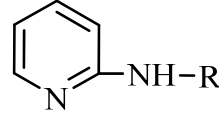
Şekil 2.14. 2-(dodesiltiyo)-N,N-dimetil etilenamin bileşiği

Heptadesil amin ile 1-(dietilamino)-2-kloroetan'ın reaksiyonundan elde edilen ürün amino (-NHR-) grubu içerir. Buna örnek olarak aşağıdaki formül verilebilir.



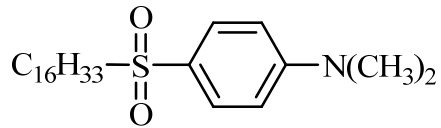
Şekil 2.15. N-(alkil)-N,N-dimetil etilen-1,2-diaminin formülü

2- amino piridinin, uzun zincirli bir alkil halojenür ile alkilenmesi sonucu elde edilen ürün amino ara bağı içerir. Buna örnek olarak aşağıdaki formül verilebilir.



Şekil 2.16. 2- amino piridinin formülü

Amino aril sülfonlar ise sülfon (-SO₂) ara bağı içerir. Buna örnek olarak da aşağıdaki bileşik verilebilir.



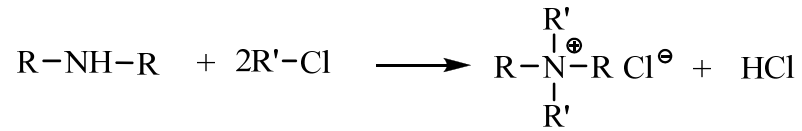
Şekil 2.17. Ara bağı olarak amino grubu içeren diamin bileşiği

B. Kuaterner amonyum bileşikleri

Kuaterner amonyum bileşikleri, primer, sekonder ve tersiyer amin bileşiklerinden çok daha fazla hidrofilitirler. Kuaterner iyonun katyoniklik aktivitesi ve kuvvetli bazikliği nedeniyle çözelti içinde yüzey aktif madde özelliği gösterirler. Kuaternerler, negatif yüklü substrat üzerinde daha kuvvetli adsorplanmaları ve zamanla havada sararmaya daha az hassas olmalarından dolayı diğer katyoniklerden farklıdır. Temizleme amaçlı kullanılmazlar. Koruyucu yüzey filmi oluştururlar, dolayısıyla da bakteriyostatik olarak kullanılırlar. Tekstilde yumuşatma ve su uzaklaştırma özellikleri gibi diğer karakteristiklerine bağlı özel kullanım alanları da vardır (Atıcı, 1991). Kuaterner amonyum bileşikleri, hidrofob grubun azot atomuna bağlanma şekline göre iki ana sınıfa ayrılır.

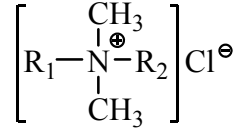
1. Kuaterner amonyum azotu doğrudan hidrofob gruba bağlı olanlar

Kuaterner amonyum bileşiklerini elde etmenin en bilinen şekli, bir tersiyer aminin bir alkil halojenür ile reaksiyonudur (Baykut ve Biran, 1986). Örneğin, dialkil amin bileşiklerinin, dimetil sülfat (DMS), dimetil karbonat (DMC) veya düşük alkil halojenürler (metil iyodür, metil klorür gibi) ile reaksiyonu sonucunda kuaterner amonyum bileşikleri elde edilir.



Şekil 2.18. Sekonder aminin alkil halojenür ile reaksiyonu

R; çeşitli uzunluktaki ve genellikle düz zincirli alkil gruplarıdır. R' ise kısa ve düz zincirli alkil gruplarıdır. Bu bileşiklere örnek olarak aşağıdaki genel formül verilebilir.



$$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C}_1, \text{C}_{16-18}$$

$$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C}_{16-18}$$

$$\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C}_{18}$$

$$\text{R}_1 = \text{C}_{8-18}, \text{R}_2 = \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$$

Şekil 2.19. Dialkil dimetil amonyum klorürün formülü

Kuaterner amonyum bileşiklerinin bu sınıfı kısaca kuat olarak adlandırılır. Kuatlar genellikle dört alkil grubu içeren amonyum tuzları olarak sınıflandırılırlar. Ticari olarak, kumaş yumuşatıcılarında en yaygın olarak dihidrojene don yağı dimetilamonyum klorür (DHTDMAC) ve distearildimetilamonyum klorür (DSDMAC) bileşikleri kullanılır. Yukarıda verilen formülde $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C}_{18}$ olduğunda DSDMAC ve $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{C}_{16-18}$ olduğunda ise DHTDMAC bileşiklerinin formülleri elde edilir.

Kumaş yumuşatma özelliği en iyi olan bileşik dihidrojene don yağı dimetilamonyum klorür (DHTDMAC)'dür. Bu bileşik sıfır iyot değerine sahip tamamen hidrojene don yağından elde edilir. Elde edilen bu bileşik, % 5 monoalkilkuat, % 90 dialkilkuat, % 4 trialkilkuat ve % 1 trialkilamin karışımından oluşur. Görüldüğü gibi dialkilkuatlar % 90 oranında olmasından dolayı oldukça saf kabul edilir (Levinson, 1999). Trialkilkuat bir surfaktant için yüksek molekül ağırlığına sahiptir ve sterik engellidir. Bu nedenle su içinde çok iyi dispersiyon olamaz. Tamamen hidrojenlenmiş ve yüksek erime noktasına sahip trialkilkuat ve serbest aminin düşük seviyelerde olması, DHTDMAC'nin dispersiyon sorunu ortaya çıkarmaz. Kumaş yumuşatıcılarında yaygın olarak kullanılan bir diğer bileşik ise distearil dimetilamonyum klorür (DSDMAC)'dür. Geleneksel dialkil dimetil amonyum klorür bileşikleri mükemmel

yumuşatma performansına sahip olmalarına rağmen, kötü biyo parçalanabilirliklerinden dolayı ticari kullanımı sınırlıdır. Çoğu üreticiler kumaş yumuşatıcılarında çevre sorunlarından dolayı dialkylkuatların yerine esterkuatları kullanmaya başlamışlardır (Friedli vd, 2002).

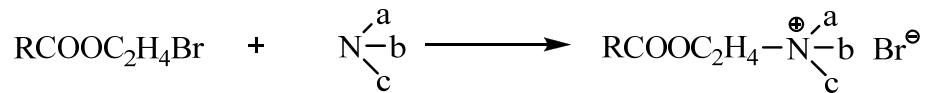
2. Hidrofob grubun katyon aktif gruba bir ara bağ ile bağlananlar

Katyon aktif gruptaki azot atomuyla veya azot atomuna bağlı alkil gruplar üzerindeki fonksiyonel gruplar ile hidrofob gruplar arasında ester, amit, eter ve çeşitli diğer grupların meydana gelmesiyle elde edilen bileşiklerdir. Bu bileşikler oluşan grupların yapısına göre dörde ayrılır (Baykut ve Biran, 1986).

a) Ara bağ olarak ester grubu içerenler

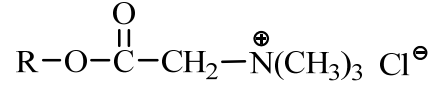
Ara bağ olarak ester grubu içeren kuaterner amonyum bileşikler, üç şekilde elde edilmektedir.

1) Bir esterde, alkolden gelen alkil kısmında halojen içeren esterlerin (2- kloroetil alkiloat) bir tersiyer amin ile reaksiyonundan elde edilirler. Bunlara örnek olarak aşağıda genel bir sentez yöntemi verilmiştir.



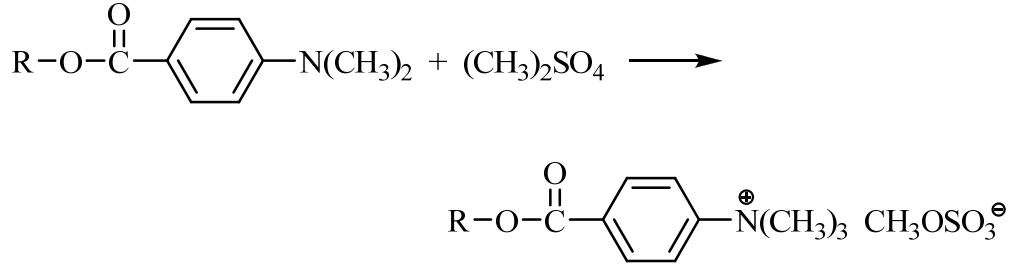
Şekil 2.20. 2- kloroetil alkiloatın tersiyer amin ile reaksiyonu

Tersiyer amin olarak, çeşitli bileşikler kullanılabilir. Örnek olarak, piridin, dihidroksi etilanilin, benzildimetilamin ve trietilamin verilebilir. Ara bağ olarak ester grubu içeren bileşiklerin en basit örneği betain esterlerdir. Betain esterlere örnek olarak aşağıdaki genel formül verilebilir.



Şekil 2.21. Betain esterkuatın formülü

2) Alkil aromatik amino asitler (alkil dimetilamino benzoat gibi) ile dimetil sülfat veya düşük alkil halojenürlerin reaksiyonundan elde edilirler. Bunlara örnek olarak aşağıda genel bir sentez yöntemi verilmiştir (Baykut ve Biran, 1986).

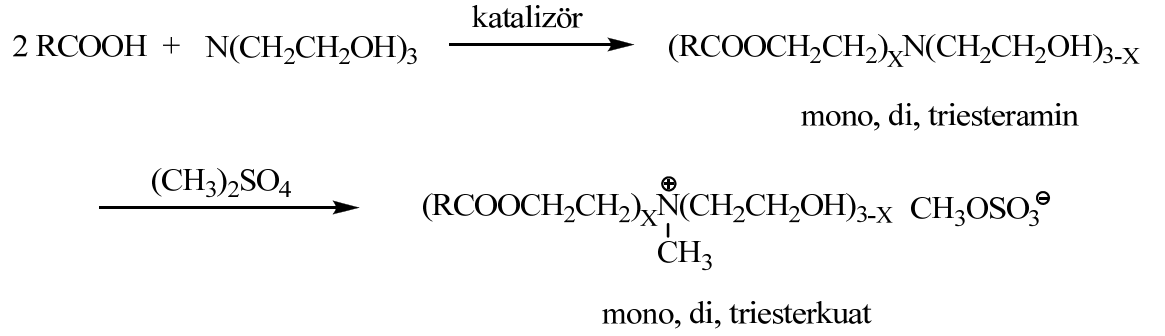


Şekil 2.22. Alkil dimetilamino benzoatın dimetilsülfat ile reaksiyonu

3) Bu sınıftaki bileşiklere kısaca esterkuat denir. Bu bileşikler çeşitli karboksillik asitler ile çeşitli alkanolaminlerin reaksiyonundan elde edilirler. Esterkuatlar, alkil zinciri ve alkanolaminin yapısına göre altı alt sınıfa ayrılırlar (Mishra ve Tyagi, 2007).

a-1) Trietanolamin temelli esterkuatlar

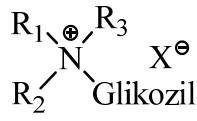
Genel olarak, yağ asitler ile trietanolaminin reaksiyonundan elde edilen esteraminlerinin dimetil sülfat, dimetil karbonat veya düşük alkil halojenürler (metil iyodür, metil klorür gibi) ile reaksiyonu sonucunda elde edilirler. Esterkuatların bu tipi reaksiyonun stokiyometrisine ve alkanolaminlerin yapısına bağlı olarak mono, di ve tri ester kuatlar elde edilir (Mishra ve Tyagi, 2007). Bu bileşiklere örnek olarak aşağıdaki genel formül verilebilir.



Şekil 2.23. Yağ asitlerin trietanolamin ile reaksiyonu

a-2) Şeker türevli esterkuatlar

Şeker türevleri olan, glikoz veya sorbitol moleküllerin hidroksil (–OH) grubu ile karboksillik asitlerin karboksil (–COOH) grubu arasındaki esterleşme reaksiyonundan veya şeker türevi olan glikonik asidin karboksil (–COOH) grubu ile alkollerin hidroksil (–OH) grubu arasındaki esterleşme reaksiyonundan elde edilirler (Mishra ve Tyagi, 2007). Bu bileşiklere örnek olarak aşağıdaki genel formül verilebilir.

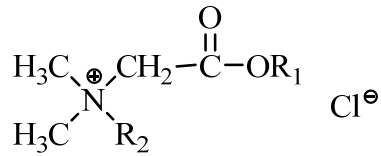


$R_1, R_2 = \text{H}$, Alkil veya hidroksialkil
 $R_3 = \text{Alkil (1-4)}$
 $X = \text{Halojenür, fosfat, sülfat, karbonat, etoksi}$
 $G = \text{Glikozil grup}$

Şekil 2.24. Trialkil glikozil amonyumun formülü

a-3) Aminokarboksilik asit türevli esterkuatlar

Betain esterkuatlar, aminokarboksilik asitlerden türetilmişlerdir. Alkanolamin temelli esterkuatlar ile betain temelli esterkuatlar karşılaştırıldığında; alkanolamin temelli esterkuatlar, alkanolaminin hidroksil (–OH) grubu ile yağ asitlerin karboksil (–COOH) grubu arasındaki esterleşme reaksiyonundan, betain temelli esterkuatlar ise betaindeki karboksil (–COOH) grubu ile alkolün hidroksil (–OH) grubu arasındaki esterleşme reaksiyonundan elde edilirler (Mishra ve Tyagi, 2007). Bu bileşiklere örnek olarak aşağıdaki genel formül verilebilir.



$R_1, R_2 = \text{H}$, Alkil veya hidroksialkil

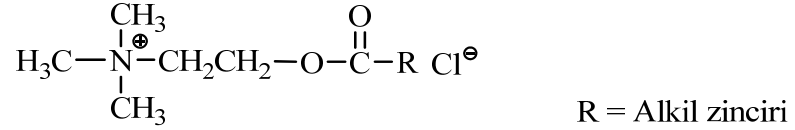
Şekil 2.25. Betain esterkuatın formülü

a-4) Aynı molekülde iki farklı ester bağına sahip esterkuatlar

Bu bileşikler dimetilalkanolamin ile yağ asidinin reaksiyonundan sonra alkilkloroasetat ile kuaternizasyonundan elde edilirler (Mishra ve Tyagi, 2007). Bu bileşiklere örnek olarak aşağıdaki genel formül verilebilir.

a-6) Kolin esterkuatlar

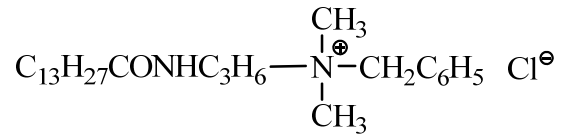
Kolin ve yağ asitleri, vücut için zararsız olmalarından dolayı özellikle dikkat çekmişlerdir. Bu yüzden kolin esterkuatlar daha çok dezenfektan olarak kullanılmaktadır (Mishra ve Tyagi, 2007). Kolin esterkuatın formülü aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.28. Kolin esterkuatın formülü

b) Ara bağ olarak amit grubu içerenler

Ara bağ olarak amit grubu içeren kuarterner bileşikler, kısaca amitkuat olarak isimlendirilir. Amit ara bağı içeren aminler, alkilendirilerek amitkuat bileşikleri elde edilir. Bu gruba örnek olarak aşağıdaki bileşik verilebilir.

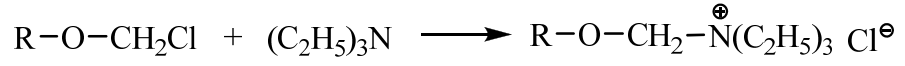


Şekil 2.29. Amit arabağı içeren kuarterner amonyum bileşiği

Daha önce incelediğimiz, dokumaları su geçirmez hale getiren Zelan'da amit ara bağı içeren bir katyon aktif maddedir (Baykut ve Biran, 1986).

c) Ara bağı olarak eter grubu içerenler

Ara bağı olarak eter grubu içeren bileşikler, genellikle yüksek bir alkil oksimetilen klorürün tersiyer amin ile reaksiyonundan elde edilirler (Baykut ve Biran, 1986). Bu bileşiklerin basit bir sentez yöntemi aşağıda verilmiştir.

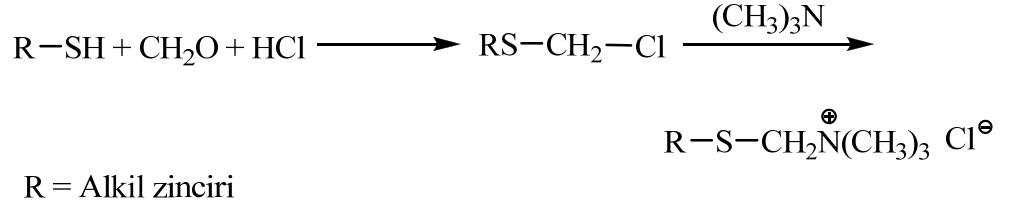


R = Alkil zinciri

Şekil 2.30. Eter arabağı içeren kuarterner bileşiklerinin sentezi

d) Ara bağı olarak çeşitli gruplar içerenler

Merkaptanların formaldehid ve hidroklorik asit ile verdiği ürünlerin, tersiyer aminle reaksiyonundan (-S-) sülfür arabağı içeren kuarterner bileşikler elde edilir (Baykut ve Biran, 1986). Buna örnek olarak aşağıda genel bir sentez yöntemi verilmiştir.



Şekil 2.31. Sülfür arabağı içeren kuarterner amonyum bileşiklerinin sentezi

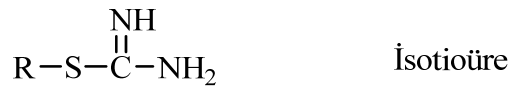
Sülfon (-SO₂) ara bağı içeren amin bileşikleri ise kuarternerleştirildiklerinde, oluşan bileşikler bu grubun içine girer.

C. Diğer azotlu bileşikler

1. Kuarterner Olmayan Bileşikler

2. Kuarterner Olan Bileşikler

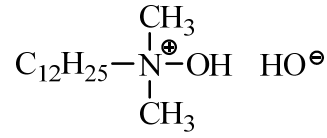
Kuarterner olmayan bileşikler, daha önceki azotlu bileşiklerin sınıfına dahil olmayan fakat yüzey aktif özellik gösteren azotlu bileşiklerdir (Baykut ve Biran, 1986). Bu bileşiklere örnek olarak aşağıdaki genel formüller verilebilir.



Şekil 2.32. Dialkil kuanidin, isotioüre ve alkil isoürenin formülü

Bu bileşiklerin etilen oksit ile reaksiyonu sonucunda çözünürlüğü daha fazla olan bileşikler elde edilir.

Kuaterner olan bileşikler ise suda çözünürler ve hidrofob zincirin yapısına bağlı olarak da yüzey aktiflik özelliği gösterirler (Baykut ve Biran, 1986). Bu bileşiklere örnek olarak aşağıdaki bileşik verilebilir.



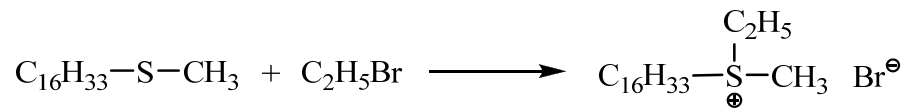
Şekil 2.33. N-dodesil-N, N-dimetil hidroksil amonyum hidroksit bileşiği

D. Azot içermeyen katyon aktif bileşikler

1. Fosfonyum bileşikleri

2. Sülfonyum bileşikleri

Azot içermeyen katyon aktif maddeler arasında en çok ilgi çeken sülfonyum bileşikleridir. Bu bileşikler, alkil halojenürler ile en az bir tane hidrofob grubu içeren tiyo eterlerin reaksiyonundan elde edilirler (Baykut ve Biran, 1986). Bu bileşiklerin basit bir sentez yöntemi aşağıda verilmiştir.

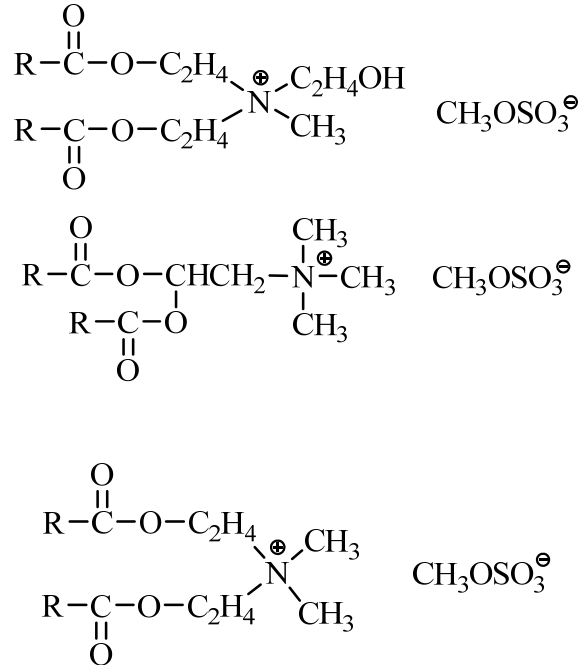


Şekil 2.34. Hekzadesil metil sülfürün etil bromür ile reaksiyonu

Katyonik surfaktantların bir sınıfı olan trietanolamin temelli esterkuatlar, tezimizin asıl konusu olmasından dolayı aşağıda daha detaylı olarak ele alınmıştır.

2.2. Trietanolamin Temelli Esterkuatlar

Kuaterner amonyum bileşiklerinin bir sınıfı olarak tanımlanan esterkuatlar; kimyasal açıdan heterojen olan ve en az bir ester bağı içeren bileşiklerdir (Lundberg vd, 2008). Bu ester bağı, esterkuatların hidroliz ürünleri olan, yağ asitleri ile küçük kuat moleküllerine, kolayca hidroliz olmasını sağlamaktadır. Esterkuatlar; alkanolaminler ile uzun zincirli (C₁₆-C₁₈) alkil grupları içeren yağ asitlerinin reaksiyonundan sonra bir alkilleme reaktifi ile alkilendirilerek elde edilirler. Ester kuatlara örnek olarak aşağıdaki formüller verilebilir.



Şekil 2.35. Bazı esterkuatların formülü

Esterkuat molekülleri, hidrofobik zincire bağlı pozitif yüklü azot atomu içerirler. Bu pozitif yük esterkuat moleküllerinin, negatif yüklü olan yüzeye adsorplanmasını sağlar (Bahmaei vd, 2010). Böylece esterkuatlar yüzeyde, yumuşaklık, antistatik ve yağlama etkisi gibi özelliklerin oluşmasını sağlamaktadır. İyi bir ıslatma, yağlama ve yumuşatma özelliğinin sağlanması için, esterkuat molekülündeki yağ asit zincirlerinin doymuş ve doymamışlık oranlarının uygun olması gerekir (Abdul Aziz vd,).

3 mol yağ asit ile 1 mol trietanolaminin reaksiyonundan triesteraminler elde edilir. Eğer 3 molden az yağ asidi kullanılırsa, dengedeki reaksiyon karışımı olan mono, di, tri esteraminler elde edilir. 2 mol yağ asidiyle 1 mol trietanolaminin reaksiyonundan ise esteraminlerin en önemli bileşeni olan diesteraminler ile birlikte mono ve triesteraminler de elde edilir (Mishra ve Tyagi, 2007). Triesteraminler stearik engellidir ve kuaternizasyonu yavaşlatır. Bu yüzden daha az triesteramin içerikli esteraminler tercih edilir. Ticari olarak kullanılan tipik esterkuatın, % 23 monoesterkuat, % 47 diesterkuat, % 19 triesterkuat ve % 11 triesteramin içerdiği tespit edilmiştir (Friedli vd, 2002). Esterkuat bileşenleri ile ilgili olarak; daha yüksek monoesterkuat içerikli esterkuatlar, daha iyi dispersiyon olur ve daha kararlı formülasyonları elde edilir. Yüksek triester kuat içeriği olanlar ise iyi yumuşaklık verirken kararlı olmayan formülasyonlar verirler. Daha yüksek diesterkuat içerikli esterkuatlar ideal performans için tercih edilir fakat kimyasal olarak istatistiksel bir karışım ile sınırlı olduğu için bu mümkün değildir. Triesteramin, düşük pH'larda bile fazla dispers olmadığından, özellikle yararlı değildir. Triester bileşenleri nedeniyle, esterkuatlar geleneksel sert don yağından ziyade yumuşak don yağından yapılır, çünkü yumuşak don yağı likiditeye ve dispersiyona yardımcı olur. Yumuşak donyağının doymamışlık derecesi sert don yağından daha yüksektir (Friedli vd, 2002). Özel olarak bir işlem uygulanmasıyla, diesterkuatın % 55'ten daha büyük ve triesterkuatın ise % 25'ten daha az olduğu esterkuatlar geliştirilmiştir (Mishra ve Tyagi, 2007).

Esterkuatlar hidrolitik kararsızlık ile birlikte suda düşük çözünürlük göstermesi gibi dezavantajlarını yok etmek için birçok çalışma yapılmıştır (Lundberg vd, 2008). Çalışmalardan, izopropanol gibi su ile karışabilen çözücü ve nispeten yüksek hidrofil

lipofil dengesine (HLB) sahip, etoksilatlar gibi katkı maddeleri esterkuatların dispersiyon özelliklerini geliştirilmiştir.

2.2.1. Esterkuatların Bazı Önemli Özellikleri

2.2.1.1. Kumaş yumuşatma özelliği

2.2.1.2. Statik yük nötralizasyon özelliği

2.2.1.3. Biyoparçalanma özelliği

2.2.1.4. Toksikite özelliği

2.2.1.5. Köpürme özelliği

2.2.1.6. Islatma özelliği

2.2.1.7. Hidrolitik kararlılık özelliği

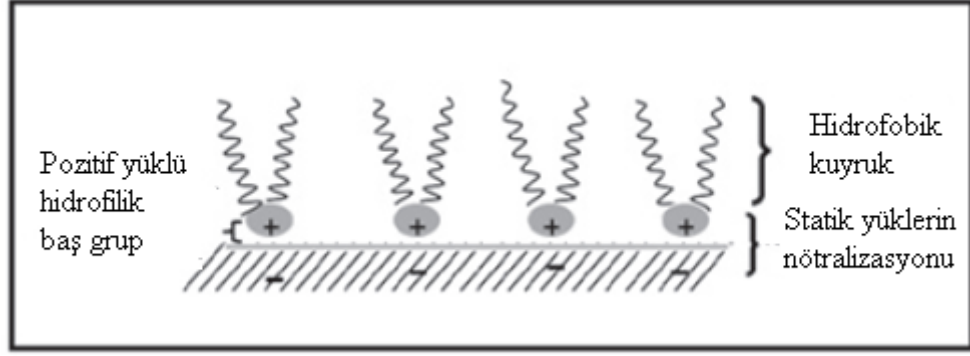
2.2.1.8. Antikırısklık özelliği

2.2.1.9. Diğer özellikler

2.2.1.1. Kumaş yumuşatma özelliği

Temel olarak esterkuatların kumaşa yumuşaklık sağlaması için hidrofilik gruplar liflerin yüzeyine adsorblanır ve hidrofobik gruplar ise liflerden uzakta dururlar. Böylece lifler arasındaki sürtünmeyi azaltarak kumaşa yumuşaklık ve kabarıklık kazandırırılar

(Friedli vd, 2002). Ayrıca iyi bir yağlama etkisi sağlayarak lifler yüzeyinde hidrofobik bir tabaka oluştururlar (Bahmaei vd, 2010).



Şekil 2.36. Esterkuatların antistatik ve yumuşatma etkileri

Birçok değişken, yumuşatma performansını etkileyebilir. Bunlardan en önemlileri; maddenin kimyasal yapısı, molekülün sterik engeli, molekül ağırlığı ve doğal erime noktasıdır. Bir kumaş yumuşatıcı molekülünün etkili olabilmesi için, suda çok az çözünen iki alkil zincirine sahip olması gerekir. Fakat bu moleküller suda dispers olabilmelidirler. Çünkü ancak bu şekilde seyreltilebilir ve kumaşla muamele edilebilirler. Ayrıca esterkuat moleküllerin kumaşı iyi yumuşatması için molekül ağırlığı 550 ve 930 arasında olmalı, düşük erime noktasına sahip olmalıdır.

Dispersiyon çok önemlidir çünkü ne kadar iyi homojen dispersiyon sağlanırsa, esterkuatlar kumaş üzerine o kadar iyi adsorbe olur ve böylece daha iyi yumuşaklık elde edilir. Sıcak suda dispersiyon arttığından dolayı durulama suyunun sıcaklığı da yumuşaklığı etkiler. Kumaş yumuşatıcılarının konsantrasyonu artmasıyla dispersiyon azalacağından dolayı yumuşatma özelliği azalır. Kurutma makinesiyle kuruyan kumaşlar kendiliğinden kuruyan kumaşlardan daha yumuşaktır. Çünkü kurutucunun dönme etkisi kumaşı kabartır ve yumuşaklığı geliştirir.

İyi bir dispersiyon sağlanırsa DHTDMAC; sert donyağı epiklorohidrin esterkuat, donyağı imidazolin kuat ve donyağı metildietanolamin esterkuatlardan (MDEA) daha iyi yumuşatma özelliği gösterir (Friedli vd, 2002). Aşağıda, sentezlenen esterkuatların yumuşatma özellikleri ile ilgili olarak yapılan bazı çalışmalar verilmiştir.

Kumaş yumuşatıcıların yumuşatma performanslarını, dokunsal metot yöntemi kullanarak, palmiye temelli esterkuatların donyağı temelli esterkuatlara göre daha iyi olduğu bulunmuştur. Palmiye (iyot değeri 35 olan palmiye stearinler, % 60 C₁₆, % 40 C₁₈ içerir ve C₁₈ de % 5 stearik ve % 35 oleik asitten oluşur) temelli esterkuatların doymuşluk oranı daha fazla olması nedeniyle don yağı (iyot değeri 50 olan don yağı % 35 C₁₆, % 65 C₁₈ içerir ve C₁₈ de % 22 stearik asit ve % 43 oleik asitten oluşur) temelli esterkuatlardan daha iyi yumuşatma sağlamaktadır (Abdul Aziz vd.).

Ağırlıkça % 0.05 konsantrasyonlardaki, palmiye yağ asitlerden sentezlenen esterkuat ile piyasada bulunan iki yumuşatıcının, yumuşatma performansları karşılaştırılmıştır. Palmiye yağ asitlerden sentezlenen yumuşatıcıların, yumuşatma özelliği piyasa örneklerine yakın olduğu bulunmuştur. Fakat bu yumuşatıcıların konsantrasyonları % 0.07'ye çıkarıldığında ise elde edilen yumuşatıcının piyasa örneklerine göre daha iyi yumuşaklık verdiğini gözlemlemişlerdir. (Bahmaei vd, 2010)

2.2.1.2. Statik yük nötralizasyon özelliği

Kumaşlar yıkandıktan sonra, kumaşların yüzeyindeki izoelektrik noktasının saf suyun pH'ından düşük olması ve durulamadan sonra kumaşların üzerinde anyonik surfaktantların kalmasından dolayı kumaşlar elektriksel bir yüke sahip olurlar (Bahmaei vd, 2010). Elektriksel olarak yüklü olan kumaşların, özellikle nemsiz ortamlarda, vücuda tutunmasıyla rahatsız edici durumlara sebep olurlar. Ayrıca bu elektriksel yükler, kumaşların kir çekmesine neden olmaktadır (Abdul Aziz vd).

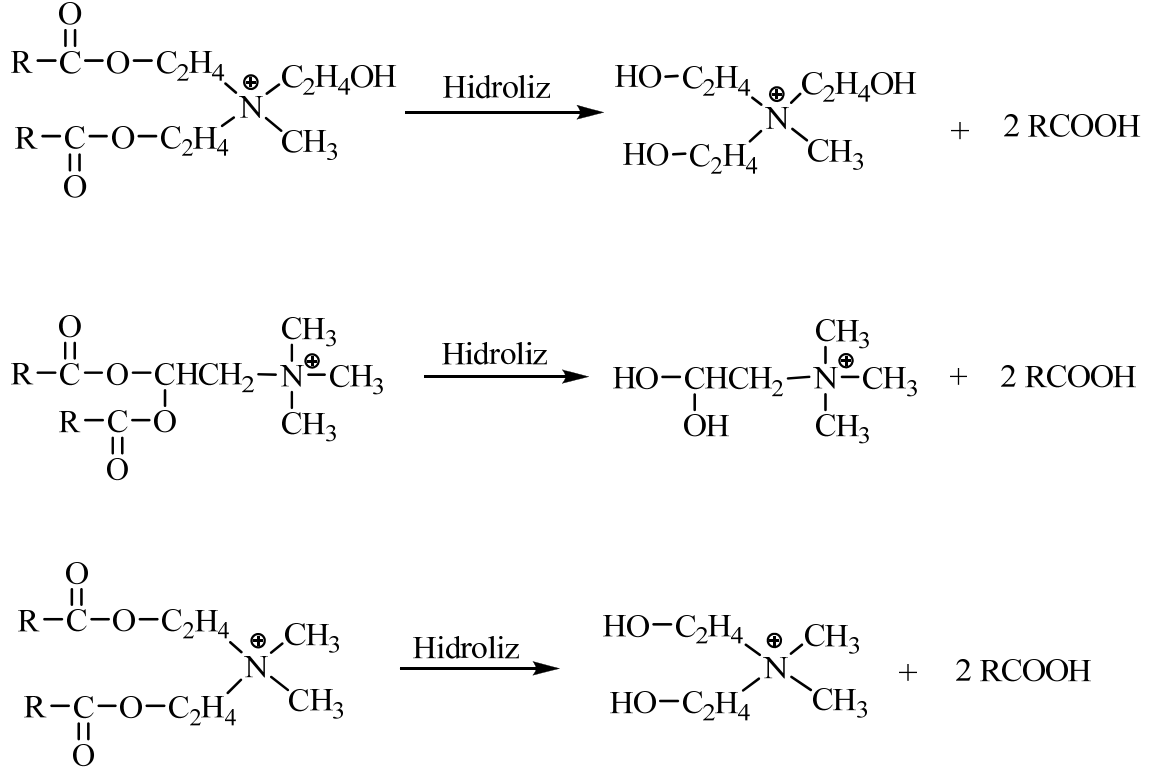
Lifler yüzeyinde katyonik yumuşatıcıların adsorbsiyonu, liflerde bulunan doğal veya sonradan absorplanan negatif yükleri nötralize eder (Bahmaei vd, 2010). Nötralizasyon, pozitif yüklü molekülün negatif yüklü yüzeye adsorblanmasıyla gerçekleşir. Esterkuatlar kumaşlardaki statik yükün nötralizasyonu için antistatik özelliğe sahiptirler (Abdul Aziz vd.). Aşağıda, sentezlenen esterkuatların antistatik özellikleri ile ilgili olarak yapılan bazı çalışmalar verilmiştir.

Kumaşlar üzerindeki elektriksel yük genellikle dijital elektrometre kullanılarak ölçülmektedir. Buradaki elektriksel yük birimi Gega ohms olarak alınır. Böylece don yağ asitler ile trietanolaminden sentezlenen esterkuatların, kumaşa uygulanmasından sonra kumaş üzerindeki elektriksel yük, Keithley U.S.A. 614 modelli dijital elektrometre kullanarak ölçülmüştür. Kumaşlardaki yükün azalma değerleri; % 100 pamuk için 138'den 50.3'e, % 100 poliester için 110'dan 61.3'e ve % 65:35 pamuk: poliester karışımı için 128'den 71.4'e düştüğünü gözlemlemişlerdir (Mishra ve Tyagi, 2007).

Palmiye temelli esterkuatların antistatik performansının, don yağı temelli esterkuatlara yakın olduğunu gözlenmiştir. Ayrıca kumaşlardaki statik yük azalması poliester kumaşlar için iyi, akrilik kumaşlar içinde orta derece de olduğu görülmüştür (Abdul Aziz vd.).

2.2.1.3. Biyoparçalanma özelliği

Esterkuatların yapısındaki ester bağından dolayı iyi bir biyoparçalanabilirliğe ve suda son derece iyi dispers olma özelliğine sahiptirler. Esterkuatlar anaerobik şartlar altında hızlı bir şekilde parçalanırlar. Yapılan bir çalışmada esterkuatların kanalizasyon ortamında saatlerce, aktif çamurda ise çok kısa bir sürede (dakika mertebesinde) hızlı ve tamamen parçalandığı tesbit edilmiştir (Abdul Aziz vd.). Esterkuatların parçalanması için iki olası mekanizma önerilmiş ve en olası mekanizma aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 2.37. Esterkuatların hidrolizi

Esterkuat bileşiklerinde, pozitif yüklü azot atomunun varlığı ve bu atomun da ester grubuna yakın olmasından dolayı, esterkuat bileşiğindeki esterin hidrolizi normal esterlere göre daha hızlıdır. Çünkü pozitif yüklü azot atomu ester bağından elektron çekerek ester bağının zayıflanmasına sebep olmaktadır.

2.2.1.4. Toksikite özelliği

Esterkuatlar mükemmel bir çevre uyumu göstermelerinin yanında kolay ayrışabilir özellikte ve oldukça düşük su toksisitesine sahiptirler (Friedli vd, 2002). Ayrıca ekotoksikite çalışmalarında, esterkuatın birincil parçalanma ürünleri olan mono esterler ve kuaterner amonyum tuzunun, toksisite değerlerinin de çok düşük olduğu

gözlenmiştir. Sonuç olarak esterkuatların çevre için tehlikesiz olduğu kabul edilmiştir (Abdul Aziz vd, 2006)

2.2.1.5. Köpürme özelliği

Esterkuatlar, çamaşır yıkama döngüsünde son durulama sırasında ilave edilir. Bu yüzden yüksek köpük hacmi gösteren yumuşatıcılar istenmeyen türlerdir. Esterkuatların hidrokarbon zincirindeki doymuşluk oranının artmasıyla köpük hacmi artmaktadır (Abdul Aziz vd,).

Yapılan bir çalışmada, doymuş ve doymamış palmiye temelli yağ asitlerin karışımından hazırlanan palmiye temelli esterkuatlar, geleneksel (dialkil dimetil amonyum) yumuşatıcılara göre daha az köpürdüğü gözlenmiştir (Abdul Aziz vd,).

2.2.1.6. Islatma özelliği

Kumaş yumuşatıcılardaki esterkuatların kaydırma ve yumuşatma özelliklerinin yanında, bir sonraki yıkamalarda kumaşa deterjanın ve suyun nüfuz edebilmesi için tekrar ıslatma yeteneğine sahip olması gerekir. Islatma gücü de yağ asit zincirlerinin doymamışlık derecesinin artmasıyla artmaktadır. Sonuç olarak ıslatma ile yumuşaklık ters orantılıdır. Aşağıda, sentezlenen esterkuatların ıslatma özellikleri ile ilgili olarak yapılan bazı çalışmalar verilmiştir.

Don yağ asitler ile trietanolaminden sentezlenen esterkuatlar, üç farklı test kumaşına muamelesinde, ıslatma kabiliyetini belirlemek için boya transfer azalması (dye wick-up) metodunu kullanarak; % 100 pamuk için 3 cm'den 1.5 cm'ye, % 100

poliester için 3.5 cm'den 2 cm'ye ve % 65/35 pamuk/poliester karışımı için 5 cm'den 3.2 cm'ye boya transfer azalması olduğu gözlenmiştir. (Mishra ve Tyagi, 2007)

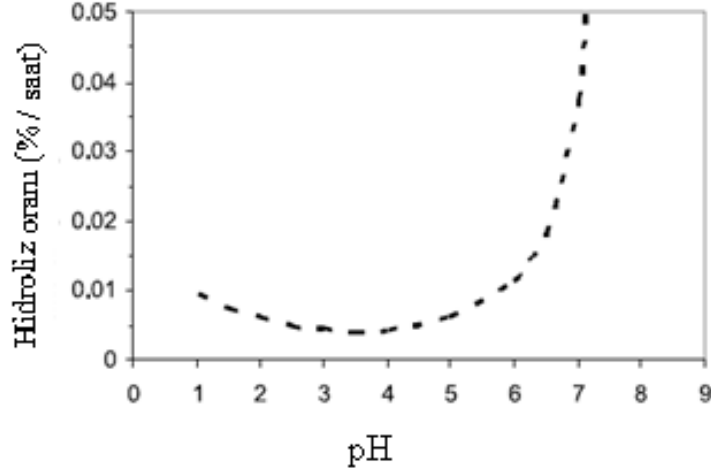
Palmiye yağ asitler ile trietanolaminden sentezlenen esterkuatların, geleneksel kuatlardan (dialkil dimetil kuaterner amonyum) daha fazla ve don yağı temelli esterkuatlardan ise daha az ıslatma özelliğine sahip oldukları gözlemlenmiştir (Abdul Aziz vd.). Yağ asit zincirinde bulunan doymamışlık, yumuşatma özelliğini azaltmaksızın, palm temelli esterkuatların ıslatma gücünü zenginleştirdiği görülmüştür (Abdul Aziz vd.).

Palmiye yağ asitler ile trietanolaminden sentezlenen esterkuatların, ağırlıkça % 0.07 konsantrasyondaki formülasyonun da, piyasa örneklerine göre en iyi ıslatma kabiliyeti verdiği gözlemlenmiştir (Bahmaei vd, 2010).

2.2.1.7. Hidrolitik kararlılık özelliği

Bütün esterler, özellikle alkali şartlar altında hidrolize duyarlıdır (Abdul Aziz vd.). Fakat esterkuatlar normal esterlere göre daha kararsızdır. Çünkü kuaterner amonyum grubu ester grubuna çok yakındır. Pozitif yüklü azot atomu komşu karbonlardan elektron çeker ve dolayısıyla karbonil karbonunda bir elektron eksikliğine yol açar bu da hidroksil (su) iyonlarının nükleofilik atak yapmasına yardımcı olur.

25°C'de bis-2-hidroksietilamonyum klorür bileşiğinin hidrolizi üzerindeki pH etkisini incelenerek sonuçlar şekil-38'de gösterilmiştir.



Şekil 2.38. Bis-2-hidroksietilamonyum klorürün hidrolizi üzerindeki pH etkisi

Esterkuatların maksimum kararlılığı, düşük pH'ta elde edilir. Sonuç olarak, şekil 34'de de gösterildiği gibi bütün sulu esterkuat formülasyonlarının pH'ı 2 ile 5.5 arasında olmalıdır (Lundberg vd, 2008).

2.2.1.8. Antikırışıklık Özelliği

Esterkuat formülasyonlarının kumaşlara yumuşaklık ve antistatik etkisinin yanında kumaşların kırışıklığını azaltarak ütüleme kolaylığı da sağlamaktadır. Ayrıca yapılan bir çalışmada kumaş yumuşatıcılarına organosilikonların eklenmesi kumaşlardaki kırışıklığı daha fazla azalttığı ve daha fazla ütüleme kolaylığı sağladığı görülmüştür (Friedli vd, 2002). Genel olarak, daha fazla yumuşatma özelliğine sahip esterkuatlar kırışıklığı daha fazla azaltmaktadır.

Yapılan bir çalışmaya göre, don yağ asitler ile trietanolaminden sentezlenen esterkuatların üç farklı test kumaşına muamelesinde, kırışıklığı ölçmek için test cihazı kullanılmasıyla, kırışıklık açısının; % 100 pamuk için 50°'den 72°'ye, % 100 poliester

için 92°'den 110°'ye ve % 65/35 pamuk/poliester karışımı için 82°'den 100°'ye yükseldiği gözlenmiştir (Mishra ve Tyagi, 2007).

2.2.1.9. Diğer Özellikler

Kumaş yumuşatma moleküllerinin etkili olabilmesi için suda dispers olmaları gerekir. Moleküllerin dispers olabilmesi için de durulama suyu sıcaklığının 5-10°C altındaki bir sıcaklıkta erimesi gerekir. Ayrıca dispersiyonu, dispersiyon katkı maddeleri ve çeşitli mekanik yöntemlerle de geliştirmek mümkündür. Dispersiyon için etoksillenmiş aminler veya betainler mükemmel; alkiltrimetil dietoksi, alkilmetil dietoksi, monoalkil kuatlar ve monoesterkuatlar ise iyi katkı maddeleridir. Etoksillenmiş alkoller esterkuat formülasyonlarının görünümü ve kararlılığını geliştirmesine rağmen, aşırı kullanılması yumuşatıcı adsorpsiyonunu azaltır. İzopropanol, propilen glikol ve heksilen glikol gibi çözücülerin uygun miktarlarda kullanımı konsantre formülasyonları hazırlamak için gereklidir.

Yapılan bir çalışmada, dispersiyonla ilgili olarak; don yağı amidoamin kuat, trietanolamin esterkuat ve metildietanolamin esterkuatlar oda sıcaklığındaki suda kolaylıkla dispers olurken don yağı imidazolin kuatlar, sert don yağı epiklorohidrin esterkuat ve DTDMAC'nin ise iyi çalkalama ve sıcak su gerektirdiği gözlenmiştir (Friedli vd, 2002).

Esterkuatların en önemli kriterlerinden biri de esterkuatların rengidir. Esterkuatlardaki herhangi bir renk doğrudan kumaşın rengini etkileyecektir. Böylece esterkuatların kullanımları sınırlanmış olur. Bu yüzden kumaşlar üzerindeki sararma etkisini azaltmak için açık renkli esterkuatlar tercih edilir.

Yapılan bir çalışmada, esterkuatların rengi, esterleştirme basamağında katalizör olarak hipofosforik asit kullanılması ve bunun yanında ısıyı azaltarak sisteme vakum uygulanması halinde daha açık renkli ürünler elde edilmektedir (Abdul Aziz vd.).

2.2.2. Esterkuatların Sentezi

Esterkuatlar genellikle katalizör varlığında, bir yağ asit ile bir alkanolaminin reaksiyonunun ardından alkilleme reaktifi ile kuaternizasyonundan hazırlanırlar. Ayrıca esterkuatlar alkanolaminlerin kuaternizasyonundan sonra esterleştirilerek de elde edilebilirler. Fakat kuaterner amonyum bileşiklerinin termal kararsızlıklarından dolayı bu yol tercih edilmez.

Esterifikasyon, yağ asit ile trietanolaminin 1.2:1 ile 2.2:1 arasındaki mol oranı, 120-220°C sıcaklık aralığı ve 0.01-1 bar aralığındaki basınç altında gerçekleşir (Patent, 1999). Suyun uzaklaştırılması reaksiyon ilerlemesinin lehine olacağından dolayı vakumun varlığı önemlidir (Abdul Aziz vd, 2006). Reaksiyon süresi bileşenlerin reaktivitesine ve reaksiyon şartlarına bağlı olarak 1 ile 10 saat aralığında değişebilir.

Kuaternizasyon, hacimli ve kısa zincirli bir alkol (izopropil alkol) varlığında, diester ile alkilasyon reaktifinin 1:0.95 ile 1:1.05 arasındaki mol oranında, 40-120°C aralığındaki sıcaklıkta ve 0.5-3 saat zaman aralığında yapılır.

Alkanolamin olarak primer, sekonder ve tersiyer alkanolaminler kullanılır. Fakat tersiyer alkanolaminler daha çok tercih edilir. Çünkü primer ve sekonder alkanolaminler nitrosamin oluşumu için potansiyel güce sahiptirler ve nitrosaminler kanserojen bileşiklerdir (Abdul Aziz vd, 2006). En çok kullanılan alkanolaminler ve fiziksel özellikleri tablo 2'de verilmiştir (Mishra ve Tyagi, 2007).

Alkanolaminler	D.N (°C)	K.N (°C)	Özkütle (20°C, g/cm ³)	Viskozite (20°C, mPa.s)
Dimetiletanolamin	-59	135	0.888	3.8
Metiletanolamin	-21	247	1.042	101
Trimetiletanolamin	18	360	1.126	1013
3-(Dimetilamino)-1,2 propendiol	–	216-217	1.004	–
Aminoetiletanolamin	-38	244	1.0304	141
1-(2-hidoksietilpiperazin)	-10	246.3	1.0614	–

Tablo 2.1. Esteraminlerin hazırlanmasında kullanılan alkanolaminler

Yağ asidi olarak; kaproik, kaprilik, 2-etilhekzanoik, kaprik, laurik, miristik, palmitik, palmitoleik, stearik, izostearik, oleik, elaidik, linoleik, linolenik, araşidik, gadoleik, behenik ve erosik asitler ve teknik yağ asit karışımları veya doğal katı ve sıvı yağların hidrolizinden elde edilen yağ asitleri veya aldehitlerin indirgenmesiyle elde edilen yağ asitleri kullanılabilir. Fakat en etkili esterkuatlar, iyot değeri düşük olan yağ asitler veya yağ asit karışımından elde edilir (Patent, 1999).

Uygun katalizör olarak; hipofosforik asit, alkali metal tuzları ve özellikle de sodyum hipofosfit kullanılır. Esteraminlerin yüksek renk kalitesi ve kararlılığı için alkali metal veya toprak alkali metal borahidrürler, örneğin potasyum, magnezyum ve özellikle sodyum borhidrürler, yardımcı katalizör olarak kullanılır (Patent, 1999).

Uygun alkilasyon reaktifleri olarak genellikle, düz zincirli C₁₋₃ veya dallanmış zincirli C₇₋₁₀ alkil halojenürler (metil klorür, benzil klorür), alkilfosfatlar (trimetil fosfat), alkilkarbonatlar (dimetil karbonat) ve alkilsülfatlar (dimetil sülfat) kullanılır.

Haliza Abdul Aziz ve arkadaşları, palmiye yağ asitler ile trietanolanin temelli esterkuatlar sentezlemişlerdir. Optimize koşullar önce deneme amaçlı çalışılmış ve

sonra esterkuatların kalitesi, yoğunluğu, verimi ve özellikle de rengini geliştirmek için; sıcaklık, basınç ve karıştırma hızına dayanan parametreler çalışmışlardır. Böylece palmiye yağ asit ile trietanolaminin reaksiyonundan elde edilen esteraminlerin uygun reaksiyon şartları 180°C sıcaklık, 40 mbar vakum, 77 rpm karıştırma hızı ve 4 saat olarak bulunmuşlardır. Üretilen esteraminleri ise izopropanol içinde dimetilsülfat ile 45-50°C de kuaternize etmişlerdir.

Mishra ve Tyagi, don yağ asitler ile trietanolamin temelli esterkuatlar sentezlemişlerdir. Farklı sıcaklıklarda sentezlenen diesterlerin özellikleri ve farklı mol oranlarında DMS:diester alınarak kuaternizasyon şartları üzerinde çalışmışlardır. Don yağ asitler (2 mol) ile trietanolaminin (1mol) reaksiyonu 140°C sıcaklık, 2.6 kPa vakum ve 4 saat ısıtarak % 94 verimle esteramin elde etmişlerdir. Elde edilen esteraminlerin kuaternizasyonunda ise 35°C sıcaklıkta, 1:1.5 mol oranında DMS ile esteramin olarak 3 saat ısıtılmasıyla % 48 katyonik içerikli % 98,3 verimle esterkuatlar sentezlemişlerdir.

Manochehr Bahmaei ve arkadaşları, palmiye yağ asitler ile trietanolamin temelli esterkuatlar sentezlemişlerdir. Esterifikasyon basamağı için 140-170°C değişen sıcaklık aralığı ve kuaternizasyon basamağı için DMS ile diester 1:0.7, 1:0.95 ve 1:1.2 gibi değişen molar oranları ve ayrıca 50-70°C değişen sıcaklık parametreleri üzerinde de çalışmışlardır. Sonuç olarak en uygun reaksiyon şartları azot altında, 160°C sıcaklıkta, 5 saat sürede ve oluşan suyu uzaklaştırmak için orta vakum uygulayarak asit değeri 4,6 mg KOH olan esteraminler sentezlemişlerdir. Kuaternizasyon basamağında ise ağırlıkça % 10 izopropil alkol içinde, 1:0.95 molar oranlarda diester ve DMS, 60°C sıcaklıkta ve 3 saatlik sürede (% 53.0 ± 1 katyonik içerikli esterkuatlar) en iyi sonuç elde etmişlerdir.

Haliza Abdul Aziz ve arkadaşları, palmiye temelli esterkuatlar sentezlemişlerdir. Yağ asit (1,8 mol) ile TEA (1 mol)'nin (% 0,3) hipofosforik asit katalizörü ve 1 mbar vakum altında karıştırılırken, sıcaklık 150°C ye ulaştığında ortama azot gazı verilmesiyle vakum 40 mbar'a ayarlamışlardır. Daha sonra sıcaklık 160°C ye çıkarılarak 4 saat karıştırmışlardır. Esterkuat (1mol) ile izopropanol % 80 dağılım olacak şekilde

karıştırılarak üzerine DMS (0,95 mol) katmışlardır. DMS katımı bittikten sonra 60°C de 2 saat daha karıştırdıktan sonra reaksiyonu sonlandırmışlardır.

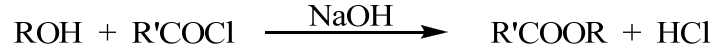
F.E. Friedli ve arkadaşları, yapmış oldukları çalışmada, zincir uzunlukları, doymamışlık derecesi ve hammadde kaynağının (don yağı veya palmiye stearinler) daha iyi bir yumuşama ve dağılma viskozitesi üzerindeki etkisini anlamak için değiştirmişlerdir. Hidrojene veya kısmen hidrojene don yağı ve palmiye stearin yağ asitleri nikel katalizör ile standart hidrojenasyon yöntemlerini kullanarak hazırlamışlardır. Esterkuatların çeşitli tipleri; 2 mol uygun yağ asidi ile 1 mol trietanolamin azot altında 180°C'de asit değeri 6 olacak şekilde reaksiyonundan hazırlamışlardır. Daha sonra 1,0 mol diesteramin 60-80°C de 0,95 mol dimetil sülfat, izopropanol içinde yavaş yavaş eklenerek kuaternize etmişlerdir.

2.3. Karboksillik Asit Esterlerinin Sentez Yöntemleri

Esterler genellikle bir asit katalizörü varlığında, karboksillik asitler ile alkollerin reaksiyonundan elde edilirler. Solvoliz yöntemleri ester hazırlanmasında en önemli yeri alırlar. Asit türevlerinin etkinliklerinin bağıl azalma sıralaması; asit klorür > anhidrit > ester > amit > nitril > asit tuzu şeklindedir. Baştan üçüncü sırada olan ester, asit klorür ve anhidritlerden kolayca hazırlanabilir, fakat karboksillik asitler veya esterlerin alkoller ile tepkimesi bir denge reaksiyonu verir, amitlerden, nitrillerden ve asit tuzlarından ise zorlukla hazırlanırlar (Erdik vd, 1987). Aşağıda esterlerin sentez yöntemleri kısaca açıklanmıştır.

2.3.1. Asit klorürlerinden esterleşme

Ester sentezinde bu yöntem çok fazla kullanılır, çünkü reaksiyon tersinir değildir. Alkoller ve fenoller, en çok asit klorürleri ile esterleştirilir. Açığa çıkan HCl gazı uçar veya dimetilanilin, piridin ve NaOH gibi bir bazla tutulur. Fenil esterlerin hazırlanmasında en iyi verim asit klorürlerini fenollerin talyum tuzları ile etkileştirerek elde edilir. En basit işlem, asit klorürünü, alkolün sulu NaOH çözelti ile çalkalamaktır (Schotten-Baumann reaksiyonu).

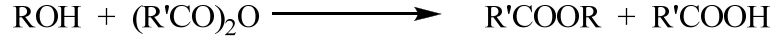


Şekil 2.39. Alkollerin açıl halojenürler ile reaksiyonu

En iyi verim asit klorürü ve oluşan esterlerin suda çözünmemesi durumunda elde edilir, öyleki reaksiyon organik ve sulu fazların temas yüzeyinde yürüsün. Ester de suda çözünmezse sabunlaşmanın önüne geçilir. Reaksiyon sonunda ester, asit klorürü ve HCl den arınmış olur ve hemen bir çözücü ile çekilerek kurutulur. Schotten-Baumann reaksiyonunun verimi, reaksiyonun sıcaklığı düşürülerek ve alkolün konsantrasyonu arttırılarak (arada alkali ilavesiyle) ve alkali olarak NaOH'ten çok KOH kullanılarak arttırılabilir (Erdik vd, 1987) .

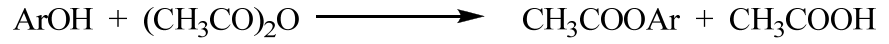
2.3.2. Asit anhidritlerinden esterleşme

Esterleştirmede asit anhidritler çok kullanılır ve katalizör olarak genellikle H₂SO₄, ZnCl₂, H₃BO₃ ve sodyum asetat kullanılır (Erdik vd, 1987). Bu senteze örnek olarak aşağıda genel bir reaksiyon verilmiştir.



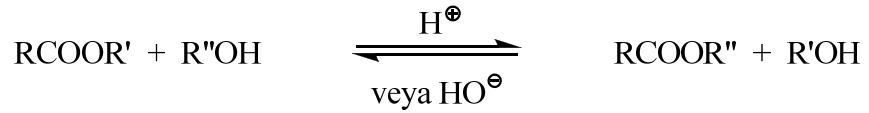
Şekil 2.40. Alkollerin alkil anhidritler ile reaksiyonu

Ayrıca katalizör olarak sulu alkali çözeltilerde kullanılmaktadır. Örneğin, pek çok fenol sulu alkali çözeltide % 90 verimle asetillenir.



Şekil 2.41. Fenolün asetik anhidrit ile reaksiyonu

2.3.3. Esterlerden ve alkollerden (transesterleşme veya ester değişmesi) esterleşme

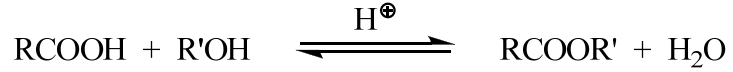


Şekil 2.42. Esterlerin alkoller ile reaksiyonu

Transesterleşme reaksiyonunda reaktiflerden biri (örneğin, R''OH) aşırı alınarak veya ürünlerden biri (örneğin, R'OH) ortamdan uzaklaştırılarak denge sağa kaydırılır. R'OH, R''OH'dan daha düşük kaynama noktasına sahip ise ayırma, ayrımsal damıtma ile de yapılabilir. Bu değişme H₂SO₄, p-toluensülfonik asitlerle veya Al alkolat gibi bazlarla katalizlenir. Dönüşme, en iyi olarak primer alkollerle, özellikle metil alkolle sağlanır. Transesterleşme, esterleşme sırasında ortamda çözünmeyen asitlerin esterlerini hazırlamakta yararlıdır. Yağlardan yağ asitlerinin alkil esterleri de bu yolla hazırlanılır (Erdik vd, 1987).

2.3.4. Karboksillik asitlerden esterleşme

Yöntem primer alkollerle ve daha az olmak üzere sekonder alkollerle en iyi sonucu verir fakat tersiyer alkollerle iyi sonuç alınmaz. Karboksillik asit ve alkolden ester oluşması bir denge reaksiyonudur. Reaksiyonun dengeye çabuk ulaşması için H₂SO₄, HCl ve en iyisi p-toluensülfonik asit katalizör olarak kullanılır. Asit ve alkol mineral asitlerden bozunuyorsa katalizör olarak BF₃ eterat veya ortamda hiç asit olmaması isteniyorsa güçlü asidik iyon değiştirme reçineleri de kullanılabilir. Karboksillik asitler ile alkollerin esterleşmesi bir denge reaksiyonu olup, buna örnek olarak aşağıdaki genel formül verilebilir.

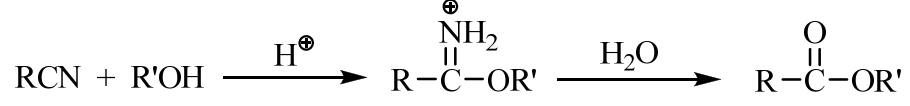


Şekil 2.43. Yağ asitlerinin alkoller ile reaksiyonu

Dengeyi ester tarafına kaydırmak için çıkış maddelerinden biri ve çoğunlukla alkol aşırı miktarda alınır ve su azeotropik damıtma ile uzaklaştırılarak çözücü (benzen veya toluen) reaksiyon ortamına geri gönderilir. Eğer esterleştirmede alkol ve asit eşdeğer miktarda alınırsa teoriğin 2/3'ü kadar ester içeren bir denge ürünleri karışımı (alkol, asit ve ester) elde edilir. Azeotropik damıtma yöntemi özellikle yüksek sıcaklıkta kaynayan alkollerin esterlerini hazırlamada yararlıdır.

Aromatik asitler, aşırı metil veya etil alkollerle (10 katı kadar) der.H₂SO₄ veya HCl gazı katalizörlüğünde esterleştirilirler. Molekül ağırlığı daha büyük alkoller için alkol, asidin iki eşdeğer katı kadar alınır ve alkole eşdeğer hacimde benzen katılır. Aromatik alkollerin esterleştirilmesinde asit aşırı alınır ve sonra su veya NaHCO₃ çözeltisiyle yıkanarak uzaklaştırılır (Erdik vd, 1987).

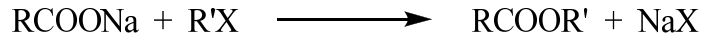
2.3.5. Nitrillerden esterleşme



Şekil 2.44. Nitrillerin alkoller ile reaksiyonu

Nitriller bir asit katalizör beraberinde (der. H₂SO₄ veya en iyisi p-toluen sülfonik asit) alkollerle ısıtılarak esterlere dönüştürülür, aside hidroliz ve alkolle esterleşme bir arada olur. Sentezden, öncelikle polifonksiyonlu bileşiklerin hazırlanmasında yararlanır, örneğin malon esterleri, α-siyanoasetik asidin asit beraberinde alkolle etkileşmesiyle hazırlanır (Erdik vd, 1987).

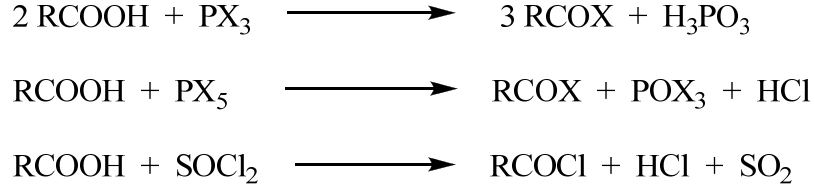
2.3.6. Asit tuzlarından ve alkil halojenürlerden esterleşme



Şekil 2.45. Yağ asit tuzlarının alkil halojenürler ile reaksiyonu

Etkin halojenürlerin, asitlerin Na veya Ag tuzları ile etkileşmeleri esterleri verir. Metil esterleri, karboksilik asit, NaHCO₃ ve metil iyodürden yüksek verimle hazırlanır. Çözücü olarak, en iyisi, dimetilformamit ve dimetilasetamittir. Asidin Na ve Ag tuzu ile katalizör olarak trimetilamin kullanılır. Bu yöntem zaman alıcı ve pahalı olduğundan dolayı, bu yöntem diğer yöntemler iyi sonuç vermediği zamanlarda kullanılır. Asidin Ag tuzu, asidi sulu NH₃'ta çözüp aşırı AgNO₃ katarak hazırlanır, çöken Ag tuzu su ile yıkanır ve vakum desikatöründe kurutulur (Erdik vd, 1987).

2.4. Karboksillik Yağ Asit Halojenürlerinin Sentezi



Şekil 2.46. Yağ asitlerinin PX_3 , PX_5 ve SOCl_2 ile reaksiyonu

Açılhalojenürlerin sentezi için karboksillik asitlerden çıkılır ve PCl_3 , PCl_5 ve SOCl_2 reaktifleri klorürleştirme için genelde kullanılır. Fosfor klorürlerinin etkinliği fazladır, fakat oluşan uçucu fosfor bileşikleri damıtılan açıl klorürlere karışırlar.

Tiyonil klorür ise gaz halinde yan ürünler verir, zorluk yalnız aşırı kullanılmış tiyonil klorürü uzaklaştırmaktır. Bunun için ayrımsal damıtma yapılır, fakat asetilklorürün ayrılması yine zor olduğundan, tiyonil klorürle klorürleştirme genellikle yüksek molekül ağırlıklı asitler için kullanılır.

Tiyonil klorürün fazla kullanılmasının nedeni anhidrit oluşmasını önlemektir. Fazlası asidi klorürüne dönüştürerek dengeyi sola kaydırır ve aynı zamanda HCl vererek de etkiler. Bir mol aşırı tiyonil klorür yeterlidir, daha fazlasının bir etkisi yoktur. Açıl bromürler için en çok PBr_3 kullanılır.

Açılhalojenürlerin sentezi için üstünlükleri olan pek çok yöntem geliştirilmiştir. PCl_5 -asetil klorür ve SOCl_2 -piridin karışımları da klorürleştirme için kullanılmıştır. SOCl_2 -DMF en yeni ve en iyi reaktiftir, ara ürün olarak dimetilformamidyum klorür ayrılarak da kullanılabilir, veya karboksilli asit, çözücü DMF içinde tiyonil klorür ile reaksiyona sokulur.

SOCl_2 ile klorürleştirmede CsCl_2 ün çok iyi bir katalizör olduğu bulunmuştur. Diaçilhalojenürler, PCl_5 veya SOCl_2 kullanarak hazırlanabilir. Karboksilli asitte bulunan halojen, çift bağ, alkoksi, fenoksi, nitro ve siyano gibi gruplar halojenüre dönüşme sırasında değişmezler (Erdik vd, 1987).

3. MATERYAL VE METOTLAR

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Stearik asit (Merck)

Oleik asit (Aldrich)

Palmitik asit (Sigma)

Miristik asit (Sigma)

Trietanolamin (Merck)

Dimetilsülfat (Aldrich)

Tiyonil klorür (Merck)

CH_2Cl_2 (Merck)

DMF (Merck)

Sodyum hidroksit (Tekkim)

3.2 Kullanılan Başlıca Alet ve Cihazlar

1. ETÜV: Nüve FN 500 termostatlı (0-300°C)
2. VAKUM ETÜVÜ: Nüve EV 0180 (-760 mm Hg) vakummetre (250°C)
3. ROTEVAPORATÖR: Buchi B-480 (0-100°C)
4. FTIR: Mattson 1000 FTIR spektrofotometre
5. NMR SPEKTROFOTOMETRE: Varian Mercury Plus 300 Mhz. Seri No: 163866
6. TERAZİ: Gec Avery (0.0001 hassasiyet)
7. ISITICILI MANYETİK KARIŞTIRICI: ARE 10 kademeli karıştırma (0-350°C)

4. DENEYLER VE SONUÇLAR

4.1. Stearik Asit Klorür Sentezi

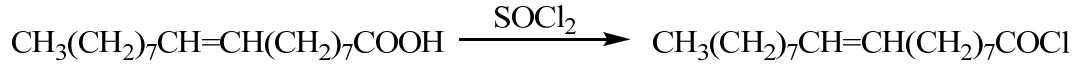


Şekil 4.1. Stearik asit klorür sentezi

15 g (0.0527 mol) stearik asit, 5.76 mL (0.079 mol) tiyonil klorür ve 0.41 mL (0.00527 mol) DMF katalizörü (mol olarak yağ asidin % 10'u) 100 mL'lik tek boyunlu bir balonda, geri soğutucu altında oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldıktan sonra sıcaklık 100°C'ye ayarlanıp 4 saat daha karıştırıldı. (Deneyde kullanılan cam malzemeler kuru olmalı ve çeker ocakta çalışılmalıdır. Ayrıca çıkan HCl gazını tutmak için bazik çözelti içeren bir tuzak kurulmalıdır.) Bu süre sonunda karışımdaki fazla tiyonil klorür vakum altında destillendi. Daha sonra stearik asit klorür 174-178 °C'de ve 2 mmHg vakum altında destillenerek % 97 verimle açık sarı renkli sıvı elde edildi.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3584, 2928, 2864, 1800, 1465, 1404, 1379, 1130, 1072, 1036, 1008, 979, 956, 723, 678, 566

4.2. Oleik Asit Klorür Sentezi



Şekil 4.2. Oleik Asit Klorür Sentezi

10 mL (0.0315 mol) oleik asit, 3.45 mL (0.0472 mol) tiyonil klorür ve 0.25 mL (0.00315 mol) DMF katalizörü, 100 mL'lik tek boyunlu bir balonda, geri soğutucu altında oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldıktan sonra sıcaklık 70°C'ye ayarlanıp 5 saat daha karıştırıldı. Bu süre sonunda karışımdaki fazla tiyonil klorür vakum altında destillendi. Daha sonra oleik asit klorür 193°C'de ve 4 mmHg vakum altında destillenerek % 92 verimle beyaz renkli sıvı elde edildi.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3584, 2928, 2864, 1800, 1654, 1465, 1404, 1379, 1347, 1184, 1079, 953, 723, 678, 566

4.3. Palmitik Asit Klorür Sentezi



Şekil 4.3. Palmitik Asit Klorür Sentezi

20 g (0.078 mol) palmitik asit, 8.53 mL (0.117 mol) tiyonil klorür ve 0.6 mL (0.0078 mol) DMF katalizörü, 150 mL'lik tek boyunlu bir balonda, geri soğutucu altında oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldıktan sonra sıcaklık 110°C'ye ayarlanıp 3

saat daha karıştırıldı. Bu süre sonunda karışımdaki fazla tiyonil klorür vakum altında destillendi. Daha sonra palmitik asit klorür, 158-160°C'de ve 0.2 mmHg vakum altında destillenerek % 98 verimle açık sarı renkli sıvı elde edildi.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3584, 2928, 2864, 1800, 1465, 1404, 1379, 1295, 1129, 953, 723, 678, 566

4.4. Miristik Asit Klorür Sentezi

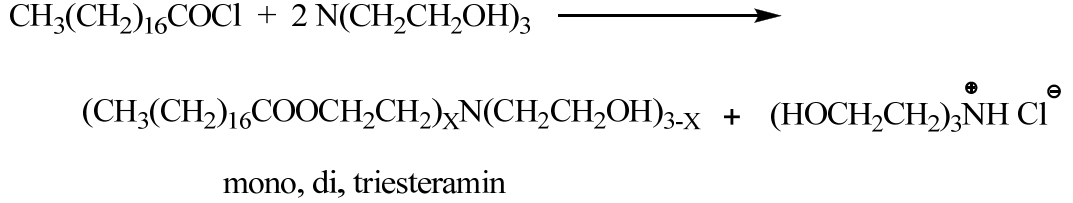


Şekil 4.4. Miristik Asit Klorür Sentezi

15 g (0.067 mol) miristik asit, 7 mL (0.098 mol) tiyonil klorür ve 0.8 mL (0.0104 mol) DMF katalizörü, 100 mL'lik tek boyunlu bir balonda, geri soğutucu altında oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldıktan sonra sıcaklık 80°C'ye ayarlanıp 3 saat daha karıştırıldı. Bu süre sonunda karışımdaki fazla tiyonil klorür vakum altında destillendi. Daha sonra miristik asit klorür, 250°C'de ve 100 mmHg vakum altında destillenerek % 99 verimle beyaz renkli sıvı elde edildi.

FT-IR (KBr, cm⁻¹): 3584, 2928, 2864, 1800, 1465, 1404, 1379, 1344, 1305, 1130, 953, 723, 678, 566

4.5. Stearik Asit Klorür ile Trietanolaminin Reaksiyonundan Esteramin Sentezi



Şekil 4.5. Esteramin Sentezi

Oda sıcaklığında 50 mL'lik tek boyunlu balonda, 2.96 mL (0.0223 mol) trietanolamin ve 10 mL CH_2Cl_2 karıştırılarak, üzerine yarım saatte damla damla 5 mL (0.0149 mol) stearik asit klorür eklendi. Ekleme tamamlandıktan sonra geri soğutucu altında 80°C 'de 2 saat daha karıştırıldı. Bu süre sonunda karışım bir ayırma hunisine konularak üzerine 20 ml CH_2Cl_2 , 30 ml saf su ve ortam bazik oluncaya kadar 0.1M NaOH çözeltisi eklendi. Daha sonra alt faz olan CH_2Cl_2 fazı saf su ile ortam nötr oluncaya kadar ayırma hunisinde 4-5 kez yıkandı. Yıkama suları pH kâğıdı ile kontrol edildi. Bu işlemler bittikten sonra CH_2Cl_2 uçuruldu ve vakum etüvünde kurutuldu. % 92 verimle açık sarı renkli sert katı, e.n 53°C olan stearik esteramin elde edildi.

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3488, 2928, 2864, 1737, 1465, 1417, 1382, 1267, 1174, 1116, 1062, 896, 723, 704

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 4.19 (t, 2H), 4.16 (t, 2H), 3.6 (t, 2H), 3.5 (t, 2H), 2.83 (t, 2H), 2.75 (t, 2H), 2.3 (t, 2H), 1.6 (p, 2H), 1.25 (s, 28H), 0.88 (t, 3H)

Oleik, palmitik ve miristik asit klorürleri ile trietanolaminden elde edilen esteraminler; yukarıda elde edilen esteramin ile aynı reaksiyon şartları uygulanarak sentezlendi. % 96 verimle beyaz renkli vizkoz sıvı olan oleik esteramin, % 97 verimle

açık sarı renkli katı e.n 38°C olan palmitik esteramin ve % 98 verimle beyaz renkli katı e.n 27°C olan miristik esteraminler elde edildi. Oleik, palmitik ve miristik asit esteraminlerinin FT-IR ve ^1H NMR'ları sırasıyla aşağıda verilmiştir.

Oleik asit esteraminin FT-IR ve ^1H NMR spektrumu:

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3488, 2928, 2864, 1737, 1465, 1404, 1379, 1248, 1174, 1120, 1081, 1033, 916, 723, 704

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 5.4 (k, 1H), 4.19 (t, 2H), 4.16 (t, 2H), 3.6 (t, 2H), 3.5 (t, 2H), 2.83 (t, 2H), 2.75 (t, 2H), 2.3 (t, 2H), 2 (k, 2H), 1.6 (p, 2H), 1.25 (s, 20H), 0.88 (t, 3H)

Palmitik asit esteraminin FT-IR ve ^1H NMR spektrumu:

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3488, 2928, 2864, 1737, 1465, 1388, 1180, 1100, 1043, 723, 704

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 4.2 (t, 2H), 4.15 (t, 2H), 3.63 (t, 2H), 3.54 (t, 2H), 2.83 (t, 2H), 2.75 (t, 2H), 2.3 (t, 2H), 1.6 (p, 2H), 1.25 (s, 24H), 0.88 (t, 3H)

Miristik asit esteraminin FT-IR ve ^1H NMR spektrumu:

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3488, 2928, 2864, 1737, 1465, 1417, 1376, 1267, 1174, 1116, 1078, 908, 876, 723, 704

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 4.19 (t, 2H), 4.15 (t, 2H), 3.6 (t, 2H), 3.5 (t, 2H), 2.83 (t, 2H), 2.75 (t, 2H), 2.3 (t, 2H), 1.6 (p, 2H), 1.25 (s, 20H), 0.88 (t, 3H)

Oleik asit esterkuatın FT-IR ve ^1H NMR spektrumu:

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3424, 2928, 2864, 1737, 1465, 1254, 1216, 1097, 1065, 1008, 950, 764, 723

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 5.35 (k, 1H) 4.55 (t, 2H), 4.1 (t, 2H), 3.92 (t, 2H), 3.73 (t, 2H), 3.7 (s, 3H), 3.3 (s, 3H), 2.34 (t, 2H), 2 (k, 2H) 1.6 (p, 2H), 1.25 (s, 20H), 0.88 (t, 3H)

Palmitik asit esterkuatın FT-IR ve ^1H NMR spektrumu:

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3376, 2928, 2864, 1737, 1703, 1465, 1248, 1225, 1180, 1100, 1065, 1008, 950, 851, 764, 723, 585

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 4.55 (t, 2H), 4.1 (t, 2H), 3.92 (t, 2H), 3.74 (t, 2H), 3.7 (s, 3H), 3.3 (s, 3H), 2.34 (t, 2H), 1.59 (p, 2H), 1.25 (s, 24H), 0.88 (t, 3H)

Miristik asit esterkuatın FT-IR ve ^1H NMR spektrumu:

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3424, 2928, 2864, 1737, 1465, 1398, 1257, 1225, 1113, 1065, 1008, 950, 828, 752, 723, 617, 576, 553

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 4.55 (t, 2H), 4.1 (t, 2H), 3.93 (t, 2H), 3.74 (t, 2H), 3.7 (s, 3H), 3.3 (s, 3H), 2.34 (t, 2H), 1.6 (p, 2H), 1.25 (s, 20H), 0.88 (t, 3H)

Esterkuatların ve esteraminlerin ağırlıkça % 1'lik izopropanol çözeltilerinin iletkenlikleri, 'Orion 3 Star' (Thermo Electron Corporation) cihazı kullanarak $\mu\text{S}/\text{cm}$ cinsinden ölçüldü ve sonuçlar Tablo 5.1'de verilmiştir. (Saf izopropanol çözücüsünün iletkenliği $4.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçüldü.)

	Esteramin	Esterkuat	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)
Stearik asit	4.7	79.7	70
Oleik asit	4.9	65	70
Palmitik asit	4.8	82.4	70
Miristik asit	4.8	81.6	70

Tablo 4.1. Esterkuat ve esteraminlerin $\mu\text{S}/\text{cm}$ cinsinden iletkenlik değerleri

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada; stearik, oleik, palmitik ve miristik yağ asitlerinden, tiyonil klorür reaktifi kullanarak yüksek verimle yağ asit klorürler sentezlendi. Sentezlenen yağ asit klorürler, trietanolaminle reaksiyona sokularak esteraminler elde edildi. Esteraminler ise DMS reaktifi ile alkilleyerek trietanolamin esterkuatlar sentezlendi. Sentezlenen trietanolamin esterkuatların kumaş yumuşatma özellikleri dokunsal metot kullanarak test edildi. Ayrıca sentezlenen esteraminler ve esterkuatların iletkenlikleri kondüktometre cihazı ile ölçüldü.

Yağ asit klorürlerin sentezinde, çeşitli klorlama reaktifleri ($\text{PCl}_5, \text{SOCl}_2$ vb.), katalizörler (piridin, trietilamin, DMF vb.) ve reaksiyon şartları üzerinde çalışıldı. Böylece yağ asitlerden elde edilen yağ asit klorürlerinin en uygun reaksiyon şartları ve reaktifleri, (1 mol) yağ asit, (1.5 mol) SOCl_2 , (0.1 mol) DMF katalizörü (yağ asitlerinin mol olarak % 10), yağ asidinin kimyasal yapısına bağlı olarak (zincir uzunluğu, doymamışlık derecesi vb.) $70-110^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığı ve 2-5 saat zaman aralığı olarak elde edildi. Sentezlenen yağ asit klorürlerin yapısı; erime noktası, kaynama noktası ve FT-IR ile test edilerek belirlendi.

Stearik asidin kaynama noktası $361^\circ\text{C}/1$ mmHg, erime noktası $67-72^\circ\text{C}$ ve FT-IR spektrumunu incelediğimizde ise karbonil grubunun piki 1692 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Fakat stearik asit klorür ise kaynama noktası $174-178^\circ\text{C}/2$ mmHg, erime noktası $21-22^\circ\text{C}$ ve FT-IR spektrumunu incelediğimizde ise karbonil grubunun piki 1800 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Oleik asidin kaynama noktası $194^\circ\text{C}/1-2$ mmHg, erime noktası $13-14^\circ\text{C}$ ve FT-IR spektrumunu incelediğimizde ise karbonil grubunun piki 1708 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Fakat oleik asit klorür ise kaynama noktası $193^\circ\text{C}/4$ mmHg, erime noktası $12-14^\circ\text{C}$ ve FT-IR spektrumunu incelediğimizde ise karbonil grubunun piki 1800 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Palmitik asidin kaynama noktası $171^{\circ}\text{C}/100\text{ mmHg}$, erime noktası $61-62^{\circ}\text{C}$ ve FT-IR spektrumunu incelediğimizde ise karbonil grubunun piki 1686 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Fakat palmitik asit klorür ise kaynama noktası $158-160^{\circ}\text{C}/0,2\text{ mmHg}$, erime noktası $11-13^{\circ}\text{C}$ ve FT-IR spektrumunu incelediğimizde ise karbonil grubunun piki 1800 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Miristik asidin kaynama noktası $250^{\circ}\text{C}/100\text{ mmHg}$, erime noktası $52-54^{\circ}\text{C}$ ve FT-IR spektrumunu incelediğimizde ise karbonil grubunun piki 1696 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Fakat miristik asit klorür ise kaynama noktası $120^{\circ}\text{C}/2\text{ mmHg}$, erime noktası -1°C ve FT-IR spektrumunu incelediğimizde ise karbonil grubunun piki 1800 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Sonuç olarak; sentezlenen bileşiklerin erime noktası, kaynama noktası ve FT-IR'deki karbonil grup piklerinin yağ asitlerden farklı olmalarına dayanılarak bu bileşiklerin yağ asit klorür olduğuna karar verildi.

Katalizör varlığında, (2 mol) yağ asit ile (1 mol) trietanolaminin reaksiyonundan, reaksiyon stokiometrisinden dolayı mono, di ve triesteraminler elde edilir. Bizim çalışma amacımız, buradan yola çıkarak (2 mol) yağ asit klorür ile (1 mol) trietanolaminin reaksiyonundan, mono, di ve triesteraminler sentezlemeye çalışmaktır. Fakat sonuçlar beklediğimizden dışında gelişerek sadece triesteraminleri verdi. Bu nedenle, çalışmamızın amacı olan mono, di ve triesteraminlerin sentezi için çeşitli reaksiyon şartları üzerinde çalışmalar yapıldı. Bu çalışmalar aşağıda açıklanmıştır.

Metilen klorür çözücüsü varlığında, yağ asit klorür (2 mol) ile trietanolamin (1 mol) reaksiyona sokulduğunda sadece triesteraminler elde edildi. Aynı reaksiyon şartlarında, farklı sıcaklıklar uygulandığında ise sonucun değişmediği gözlemlendi. Yağ asit klorür ile trietanolaminin reaksiyonundan açığa çıkan HCl gazından dolayı tek ürün oluştuğu düşünülerek, reaksiyon tersiyer aminler (piridin, trietil amin) varlığında yapıldı. Tersiyer aminlerin; önce katalizör miktarda, sonra yağ asit klorür ile eşit mollerde ve daha sonra da değişen yüksek miktarlarda kullanılması halinde sonucun değişmediği gözlemlendi. Ayrıca bu reaksiyon şartlarına farklı sıcaklık parametrelerinin uygulanması da sonucu değiştirmedii. Fakat (2 mol) yağ asit klorür ile (3 mol)

trietanolaminin reaksiyonundan mono, di ve triesteraminler elde edildi. Burada 3 mol trietanolaminin; 1 molü, 2 mol yağ asit klorür ile reaksiyona girer ve geriye kalan 2 molü ise reaksiyondan çıkan HCl gazını tuttuğu düşünülebilir. Sonuç olarak; 2 mol yağ asit, 1 mol trietanolamin ve 2 mol piridin veya trietilamin (açığa çıkan HCl gazını tutmak için) reaksiyonundan sadece triesteramin elde edilirken; 2 mol yağ asit, 3 mol trietanolamin (3 mol trietanolaminin 2 molü, açığa çıkan HCl gazını tutmak için) reaksiyonundan ise mono, di ve triesteraminler elde edildi.

Mono, di ve triesteramin sentezinde, piridin veya trietilamin kullanıldığında reaksiyonun olmadığı fakat trietanolamin kullanıldığında ise reaksiyonun gerçekleştiği görüldü. Bunun sebebinin kesin olmamakla beraber, piridin ve trietilamine göre trietanolaminin HCl ile oluşturduğu amonyum katyonun daha kararlı olduğu düşünülmektedir. Bu nedenle yağ asit ile trietanolaminin reaksiyonunda açığa çıkan HCl gazını, piridin veya trietilamin yerine trietanolamin tuttuğundan dolayı sadece triesteramin oluşmaktadır.

Sentezlenen stearik, oleik, palmitik ve miristik asit klorürlerinin trietanolamin ile reaksiyonundan elde edilen esteraminlerinin yapısı ^1H NMR ve FT-IR ile desteklenmiştir.

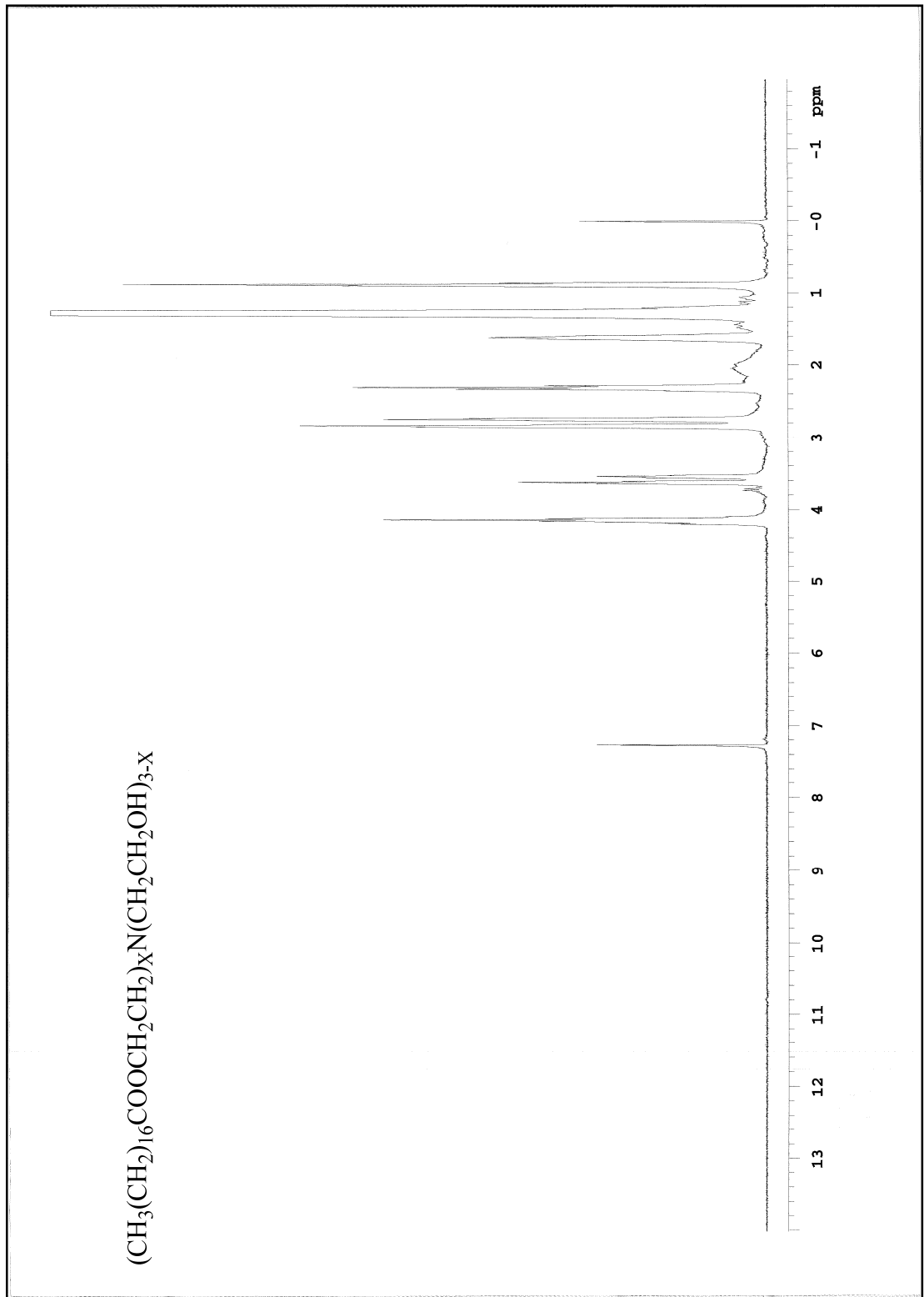
Stearik asit esteraminin ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; yağ asit zincirinin ucundaki 3 H, 0.88'de triplet pik ve yağ asit zincirinin metilen grupları ise 1.25'te multipler pik verdi. Karbonil grubunun beta pozisyonundaki 2 H 1.61'de pentet ve alfa pozisyonundaki 2 H 2.33'te triplet pik verdi. Esteramin bileşiğindeki azot atomunun alfa pozisyonundaki 2 H 2.83'de triplet, beta pozisyonundaki 2 H 4.16'da triplet ve azota bağlı $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ grubunun ise oksijenine göre alfa pozisyonundaki 2 H 3.62'de triplet ve beta pozisyonundaki 2 H ise 2.75'te triplet pik verdi. Stearik asit esteraminin FT-IR spektrumu incelendiğinde ise, 3488 cm^{-1} 'de trietanolaminin hidroksil piki, 1737 cm^{-1} 'de karbonil piki ve 1174 cm^{-1} 'de ester piki gözlemlendi. Oleik, palmitik ve miristik asit esteraminlerinin ^1H NMR ve FT-IR spektrumları stearik asit esteramin ile aynı değerleri gösterdiğinden dolayı açıklanmamıştır.

Sentezlenen yağ asit esteraminler DMS ile kuaternize edilerek yağ asit esterkuatlar sentezlendi. Stearik asit esterkuatın ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; stearik asit zincirinin ucundaki 3 H, 0.88'de triplet pik ve stearik asit zincirinin metilen grupları ise 1.25'te multipler pik verdi. Karbonil grubunun beta pozisyonundaki 2 H 1.6'de pentet ve alfa pozisyonundaki 2 H 2.34'te triplet pik verdi. Esterkuat bileşiğindeki azot atomunun alfa pozisyonundaki 2 H 3.91'de triplet, beta pozisyonundaki 2 H 4.55'da triplet ve azota bağlı $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ grubunun ise oksijenine göre alfa pozisyonundaki 2 H 4.11'de triplet ve beta pozisyonundaki 2 H ise 3.74'te triplet pik verdi. Azota bağlı metil 3H 3.33'te singlet ve metil sülfat iyonunun metili ise 3,7'de singlet pik verdi. Stearik asit esterkuatın FT-IR spektrumu incelendiğinde ise, 3488 cm^{-1} 'de trietanolaminin hidroksil piki, 1737 cm^{-1} 'de karbonil piki, 1225 cm^{-1} 'de ester piki, 1065 cm^{-1} 'de N^+ 'nin piki ve 1008 cm^{-1} 'de $\text{S}=\text{O}$ piki gözlemlendi.

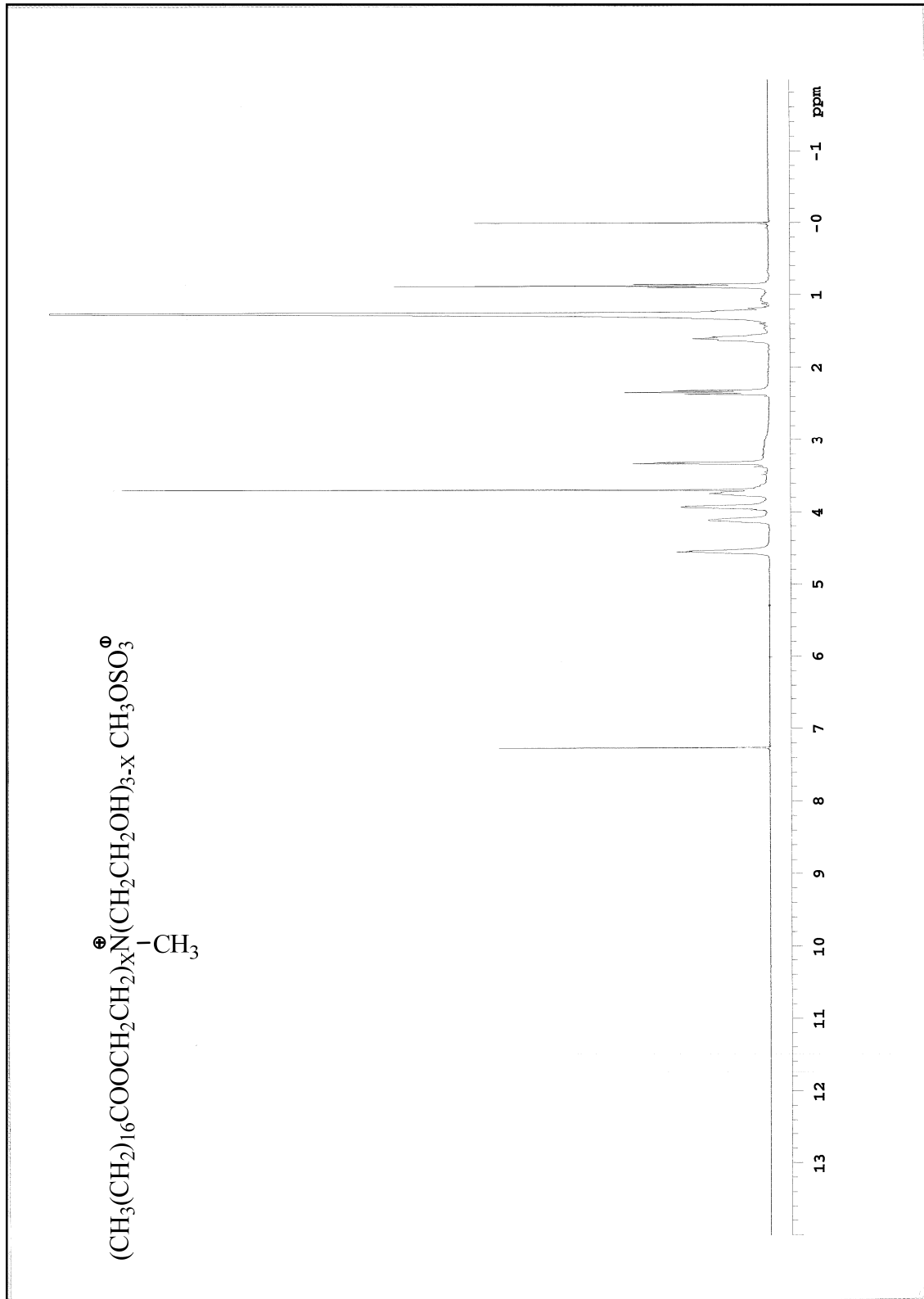
Sentezlenen esterkuatların kumaş yumuşatma özellikleri, % 0.1'lik çözeltileri hazırlanarak dokunsal metot yöntemi ile test edildi. Stearik, oleik, palmitik ve miristik asit esterkuatların birbirleriyle ve bunların ticari esterkuatlarla, kumaş yumuşatma özellikleri karşılaştırıldığında aralarında belirgin bir fark gözlenmedi.

Esterkuatların ve esteraminlerin iletkenlikleri ile ilgili olarak, Tablo 4.1 incelendiğinde esterkuatların esteraminlerden daha yüksek iletkenlik değerlerine sahip olduğu görüldü. Bu değerlerinin yüksek olmasının sebebi esterkuat moleküllerinin pozitif yüklü azot atomu ve negatif yüklü metil sülfat iyonunu taşımasından kaynaklanmaktadır.

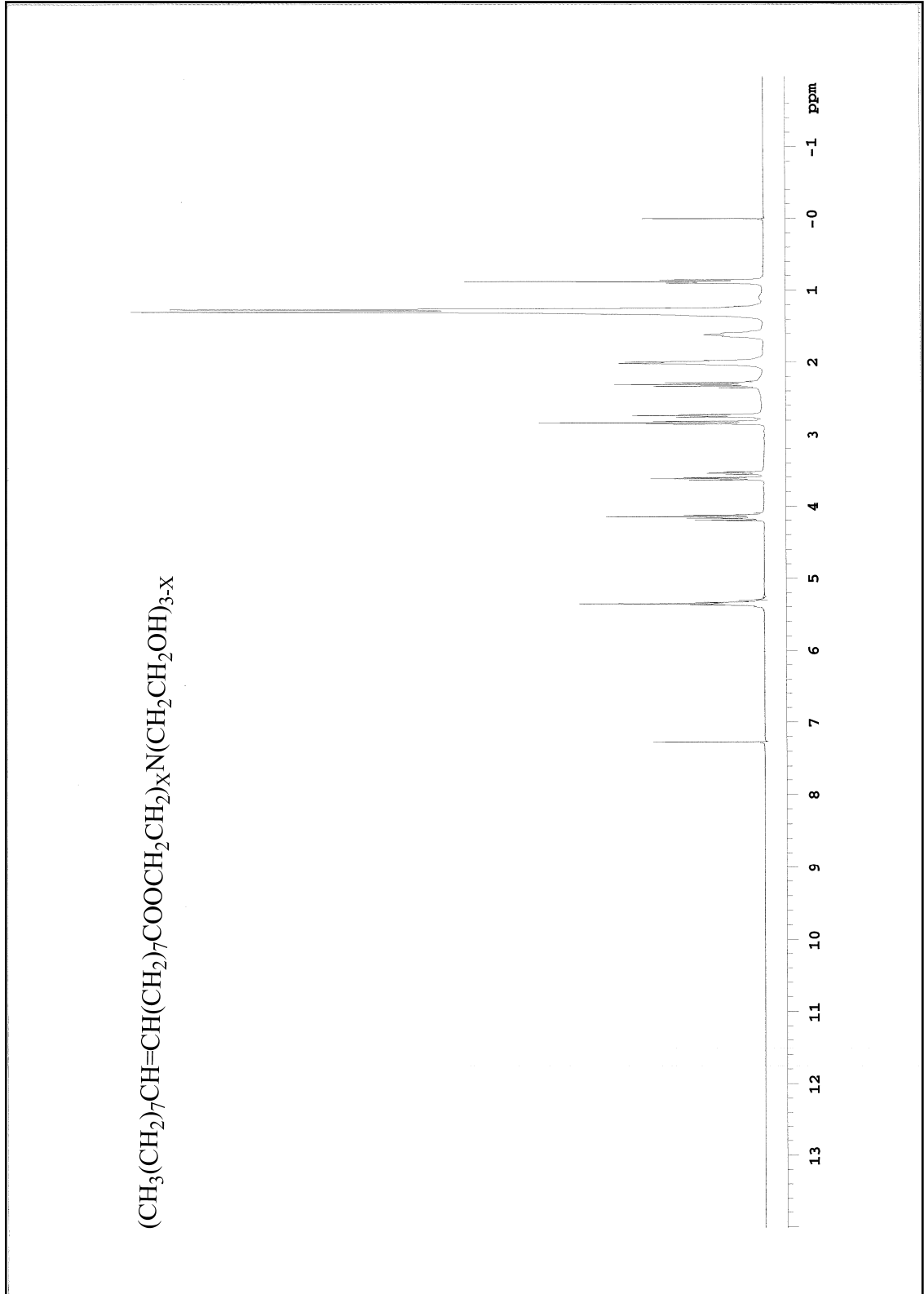
6. EK A



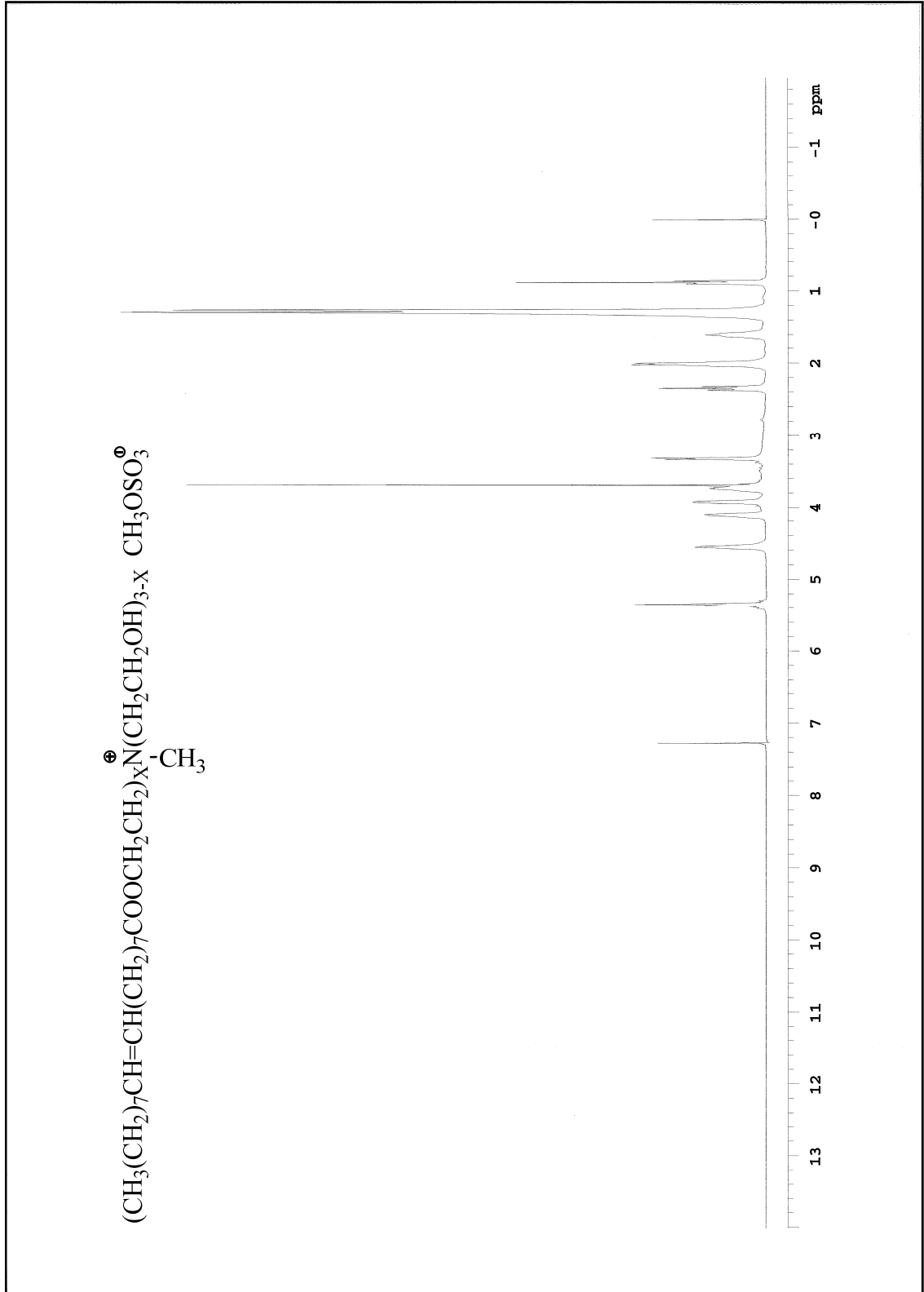
Şekil 6.1. Stearik asit esteraminin ^1H NMR spektrumu



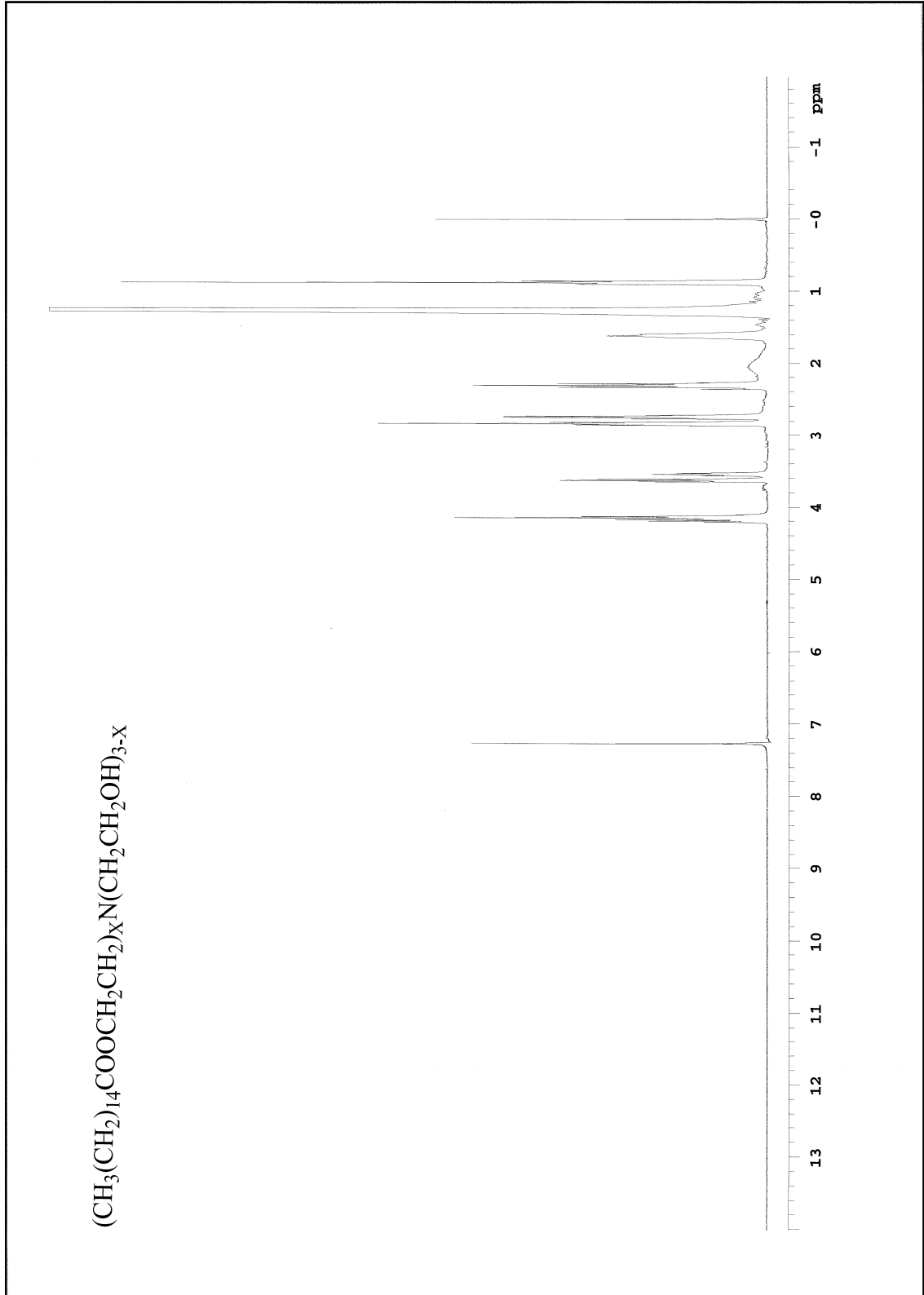
Şekil 6.2. Stearik asit esterkuatın ^1H NMR spektrumu



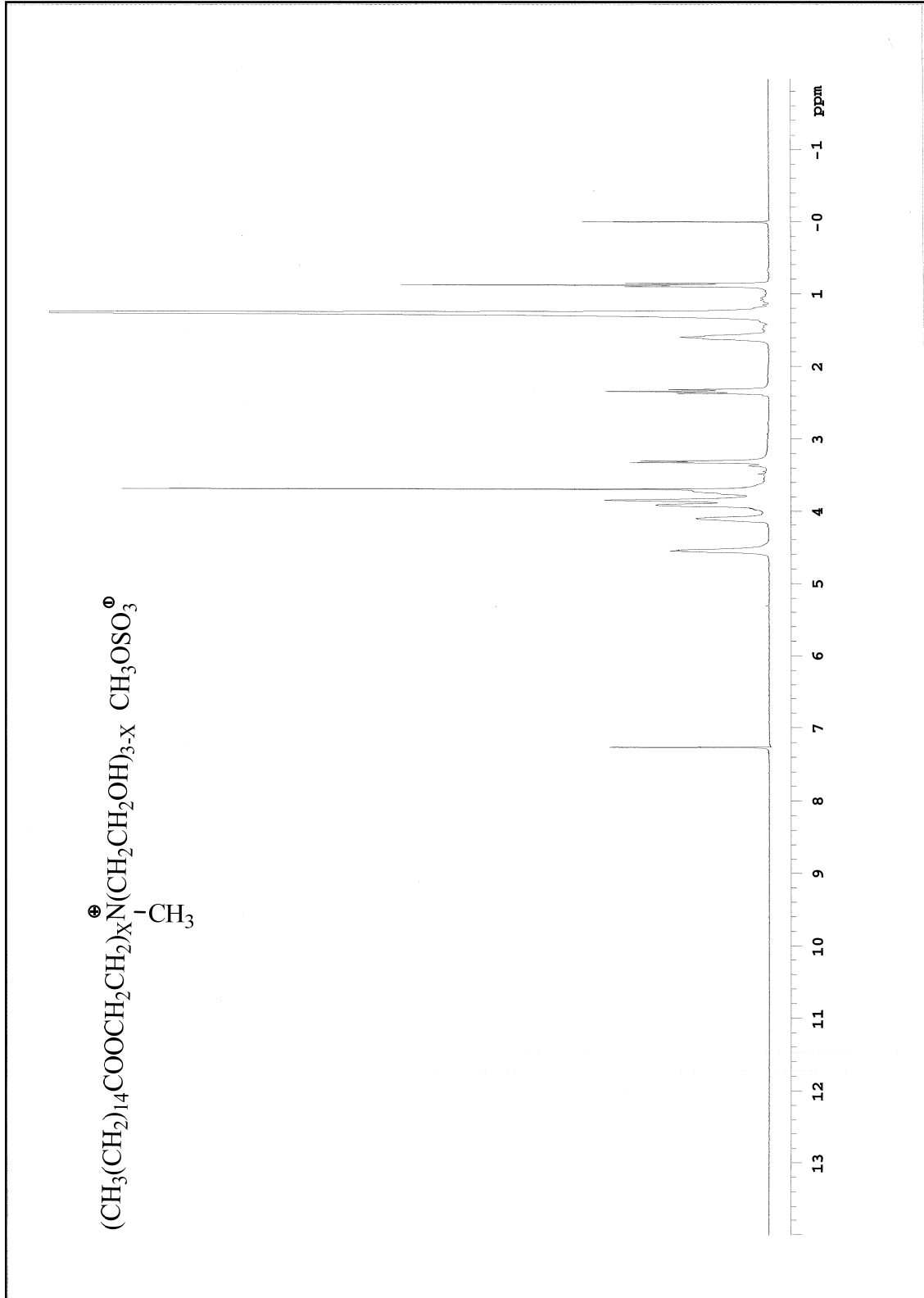
Şekil 6.3. Oleik asit esteraminin ^1H NMR spektrumu



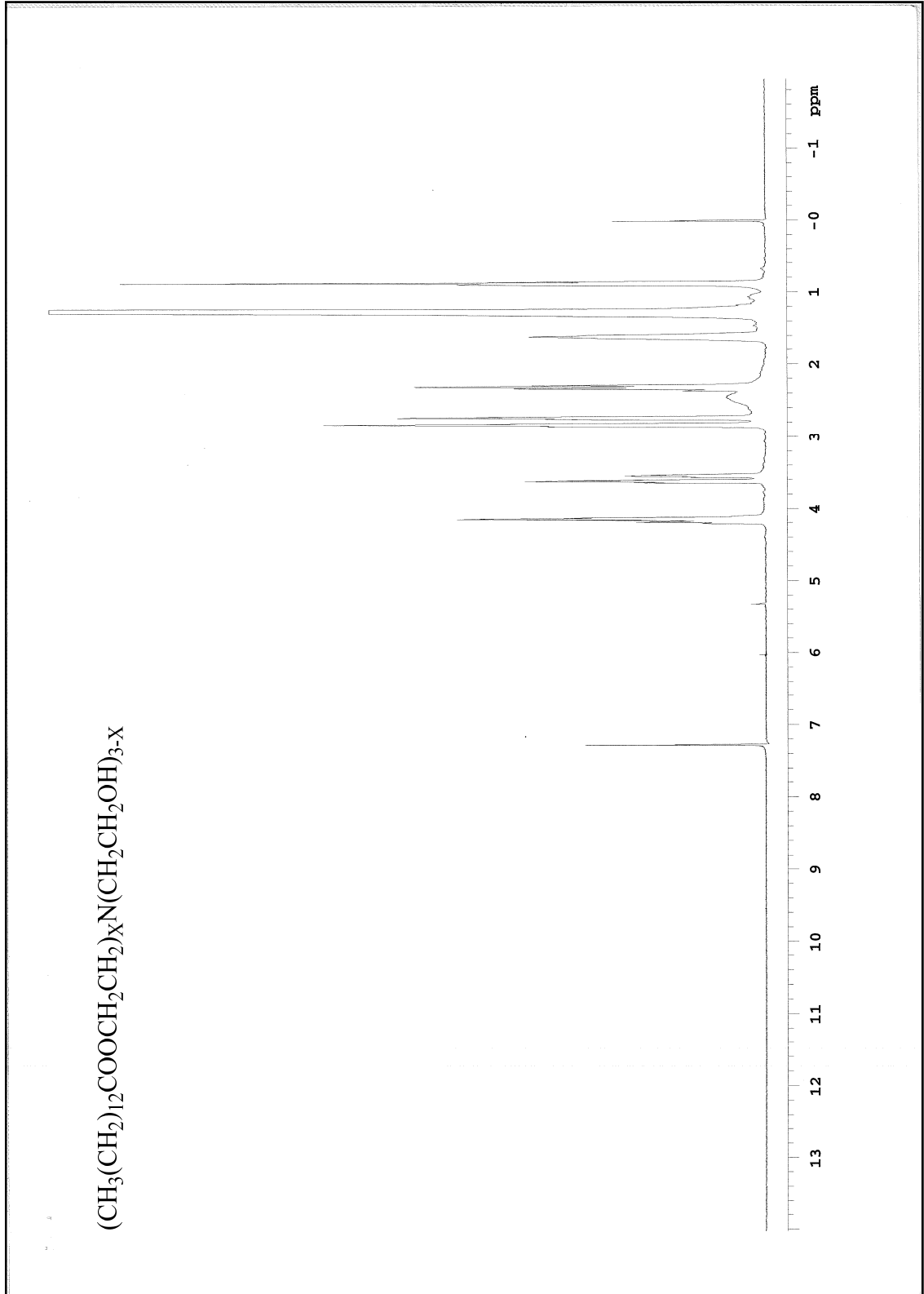
Şekil 6.4. Oleik asit esterkuatın ^1H NMR spektrumu



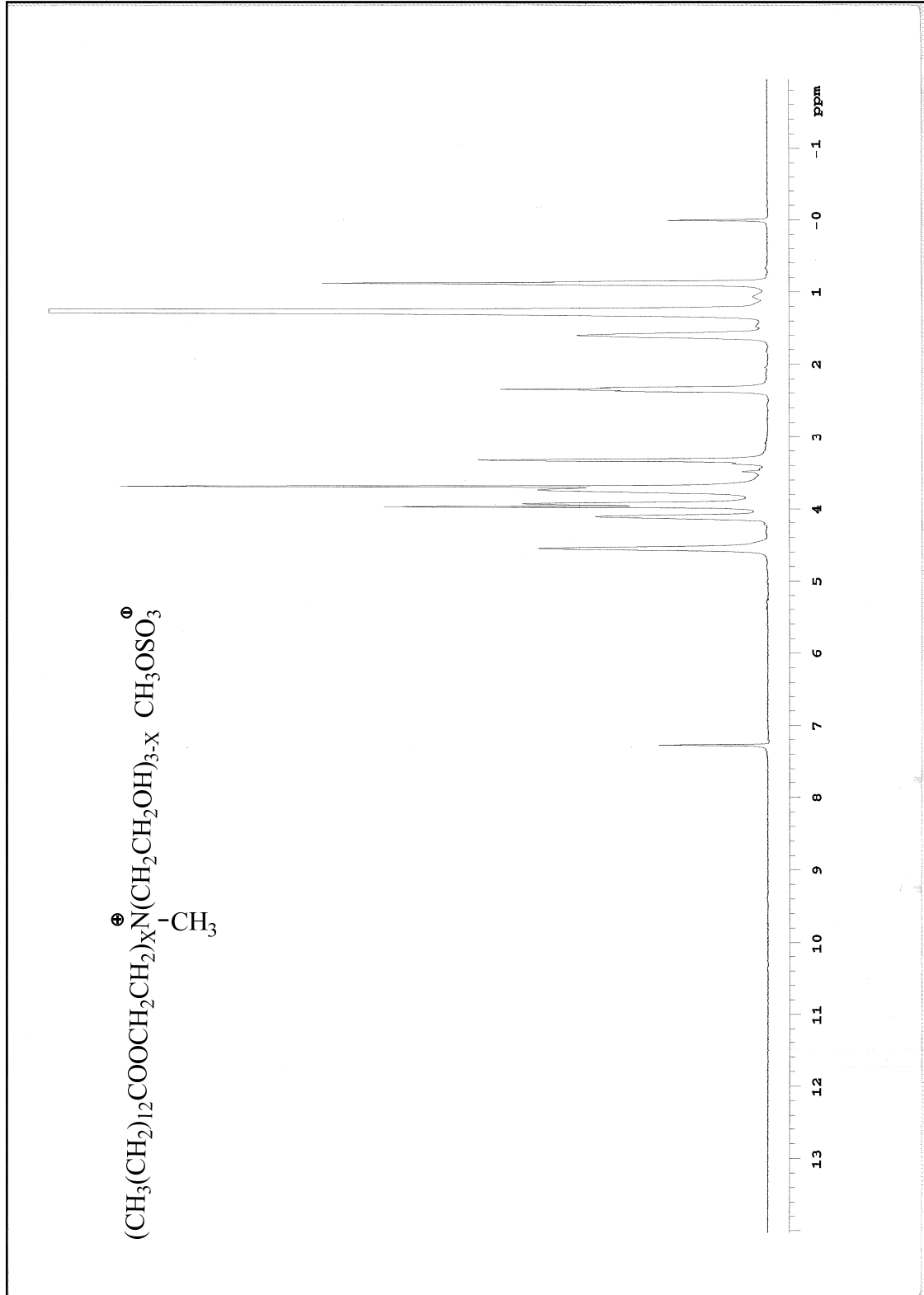
Şekil 6.5. Palmitik asit esteraminin ^1H NMR spektrumu



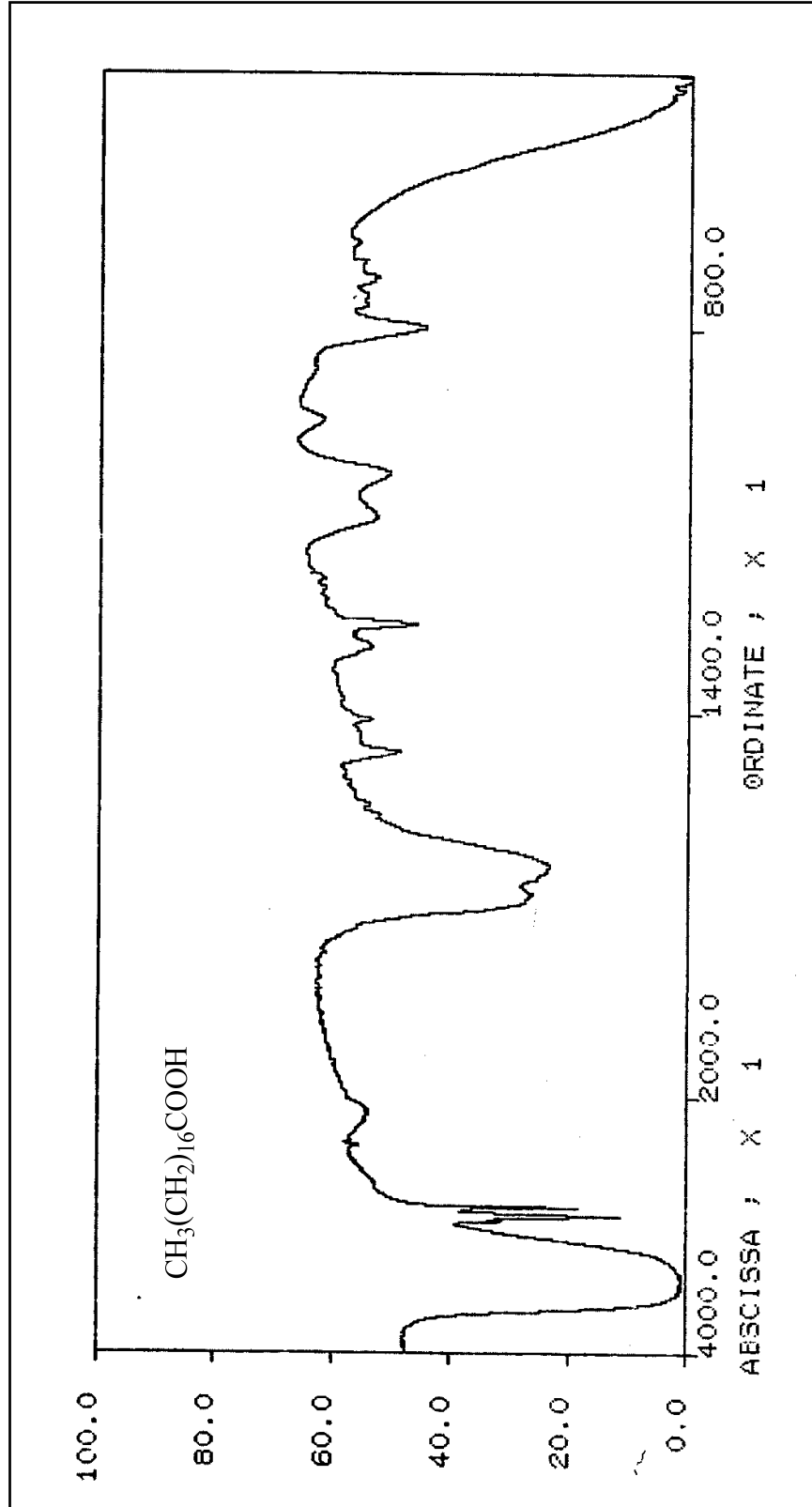
Şekil 6.6. Palmitik asit esterkuatın ^1H NMR spektrumu



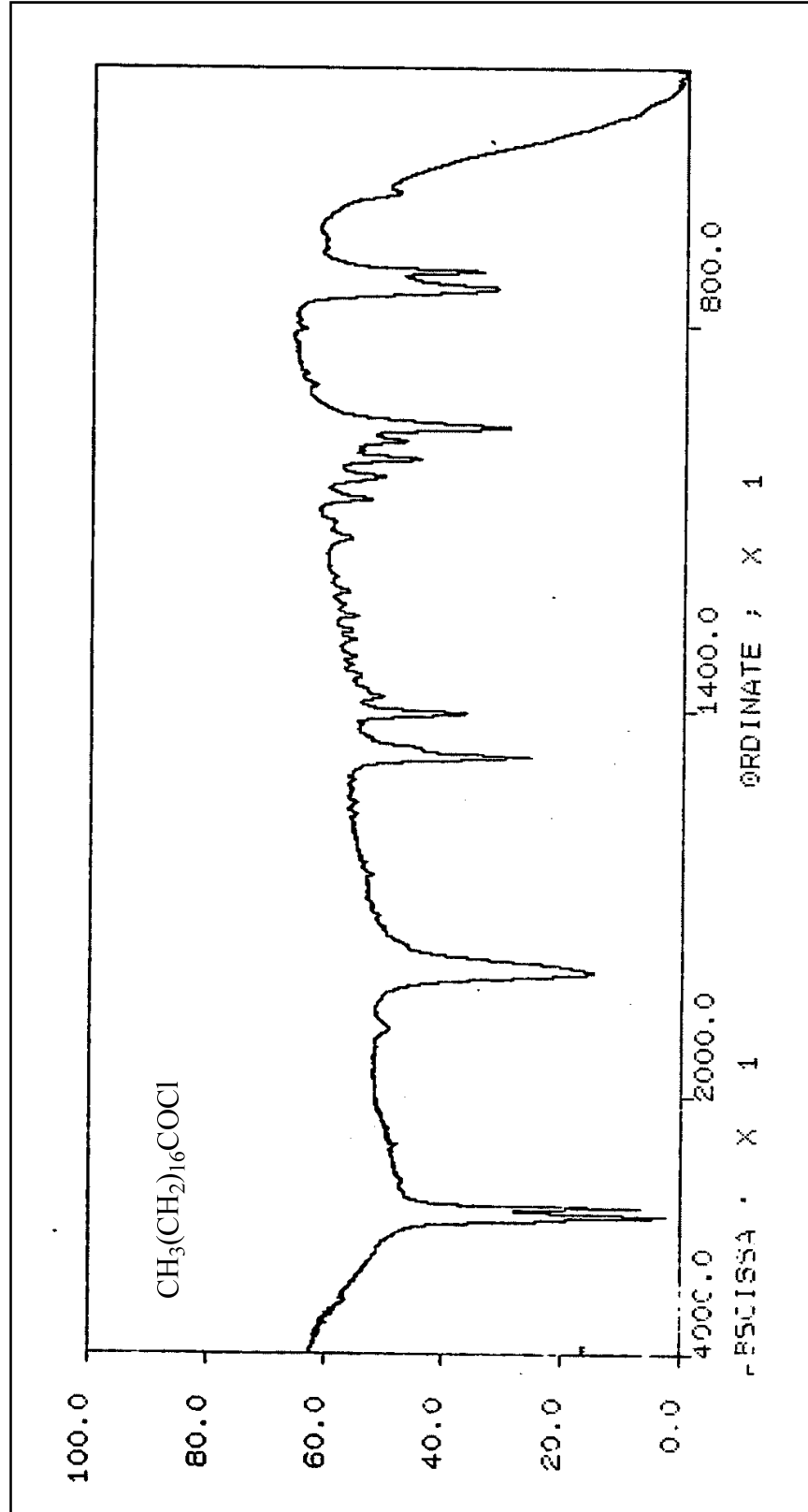
Şekil 6.7. Miristik asit esteraminin ^1H NMR spektrumu



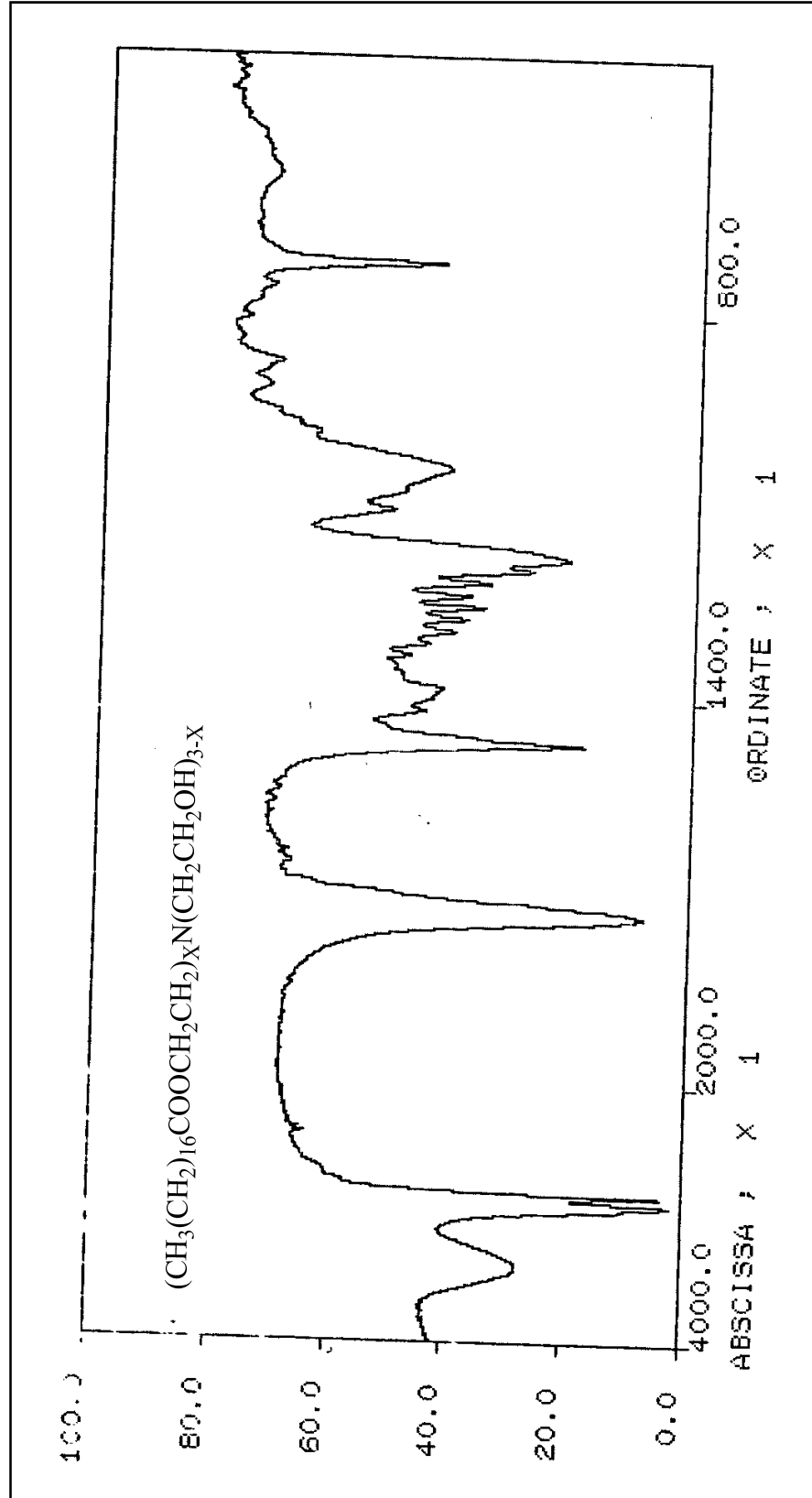
Şekil 6.8. Miristik asit esterkuatın ^1H NMR spektrumu



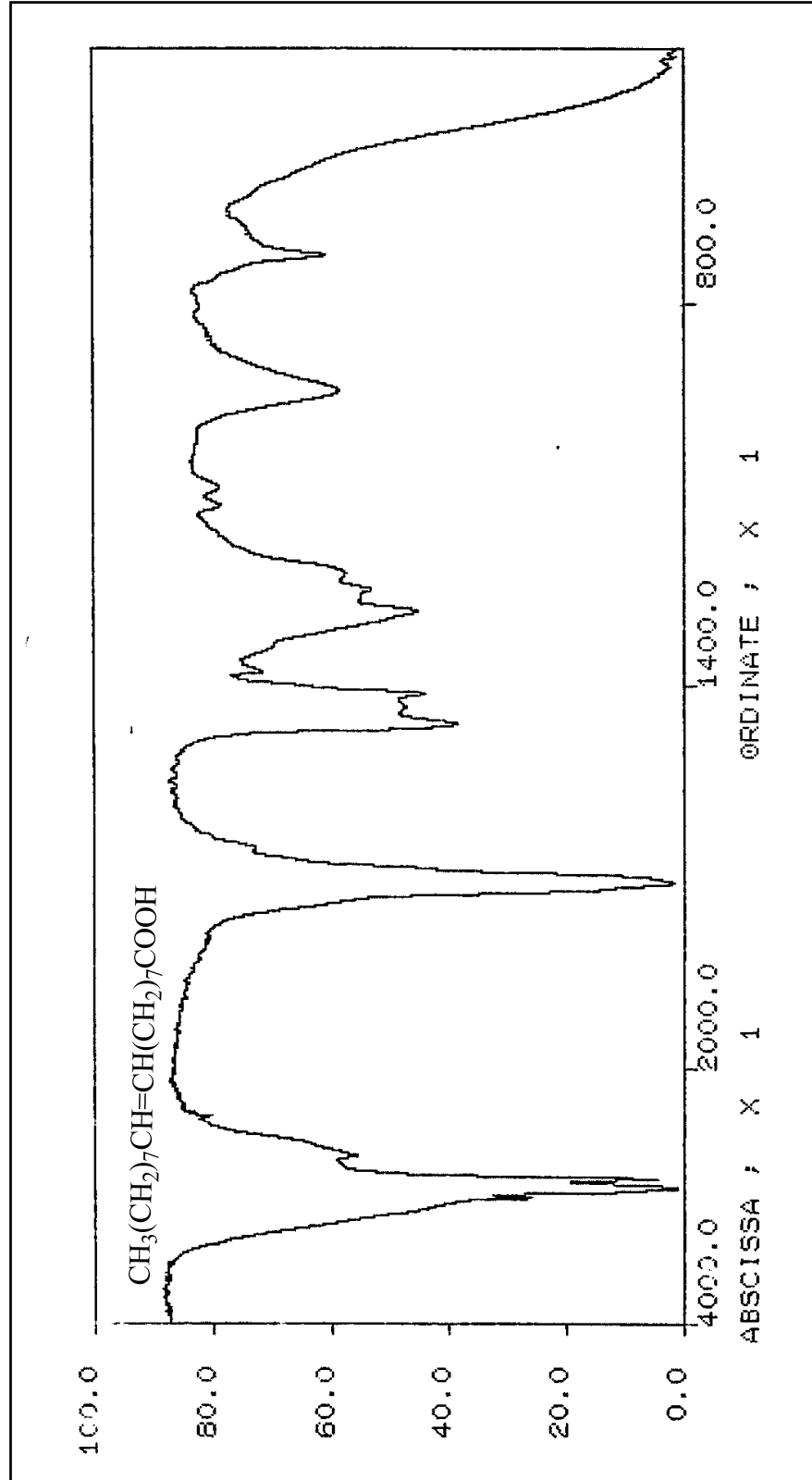
Şekil 6.9. Stearik asidin FT-IR spektrumu



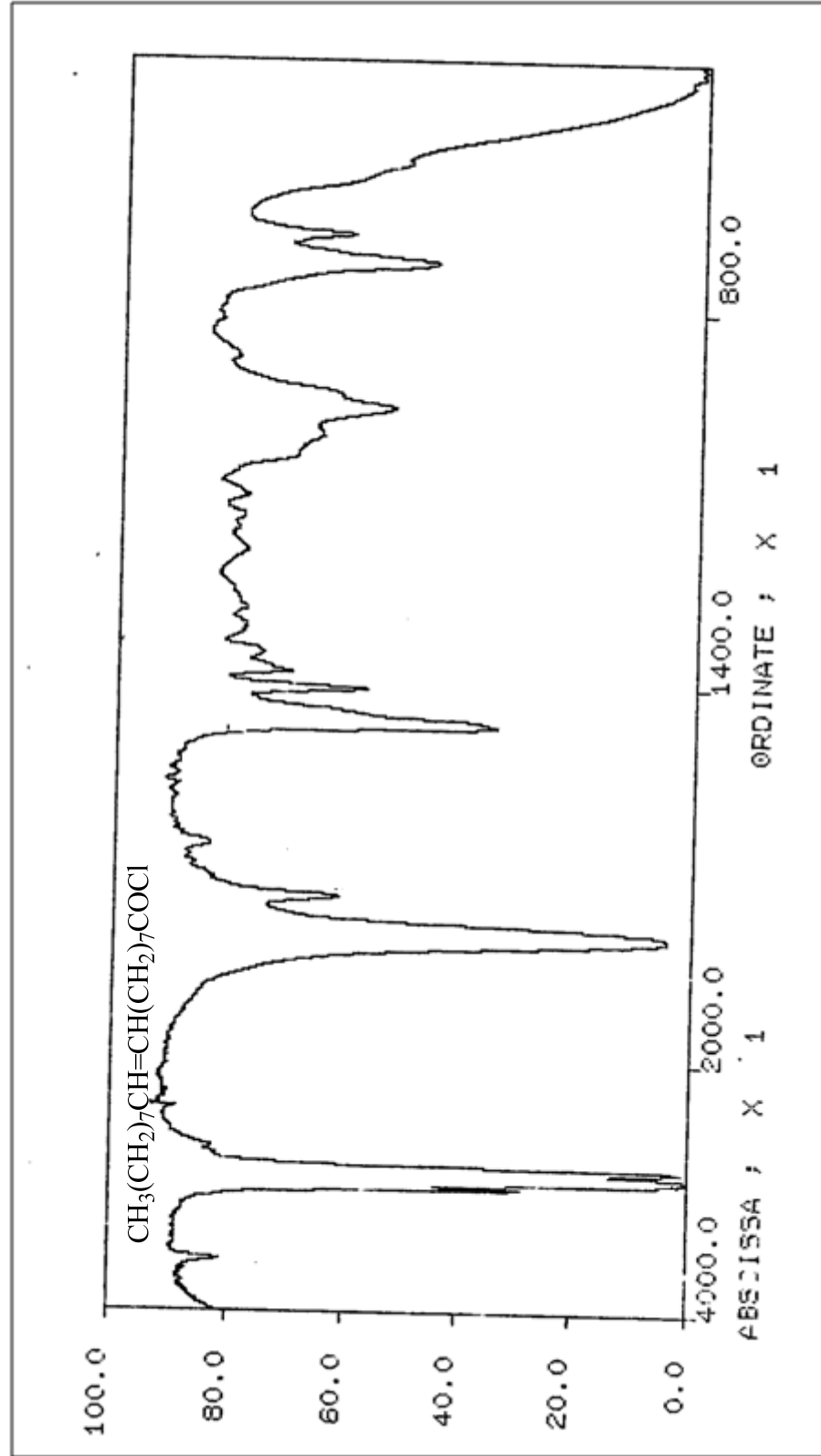
Şekil 6.10. Stearik asit klorürün FT-IR spektrumu



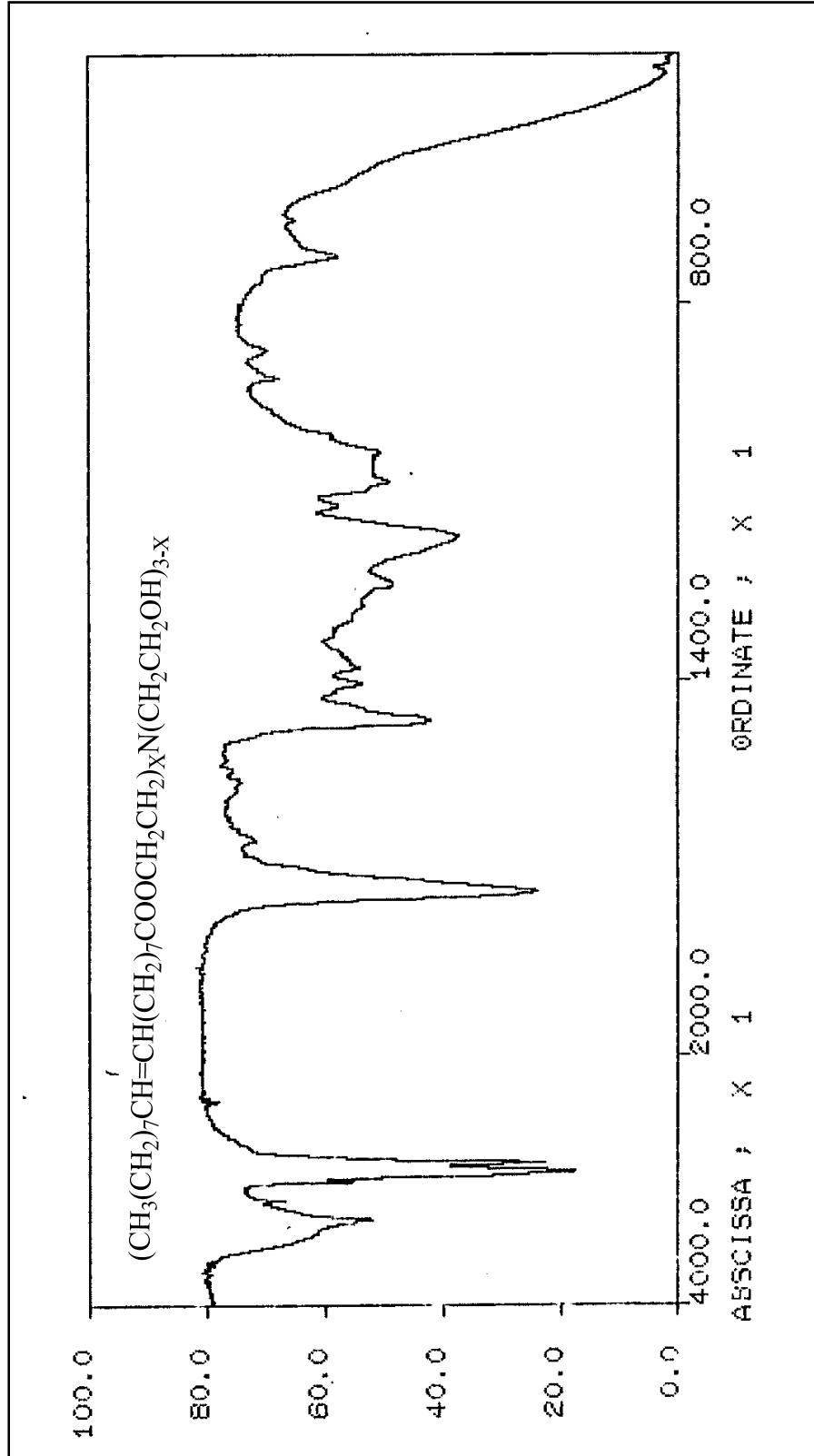
Şekil 6.11. Stearik asit esteraminin FT-IR spektrumu



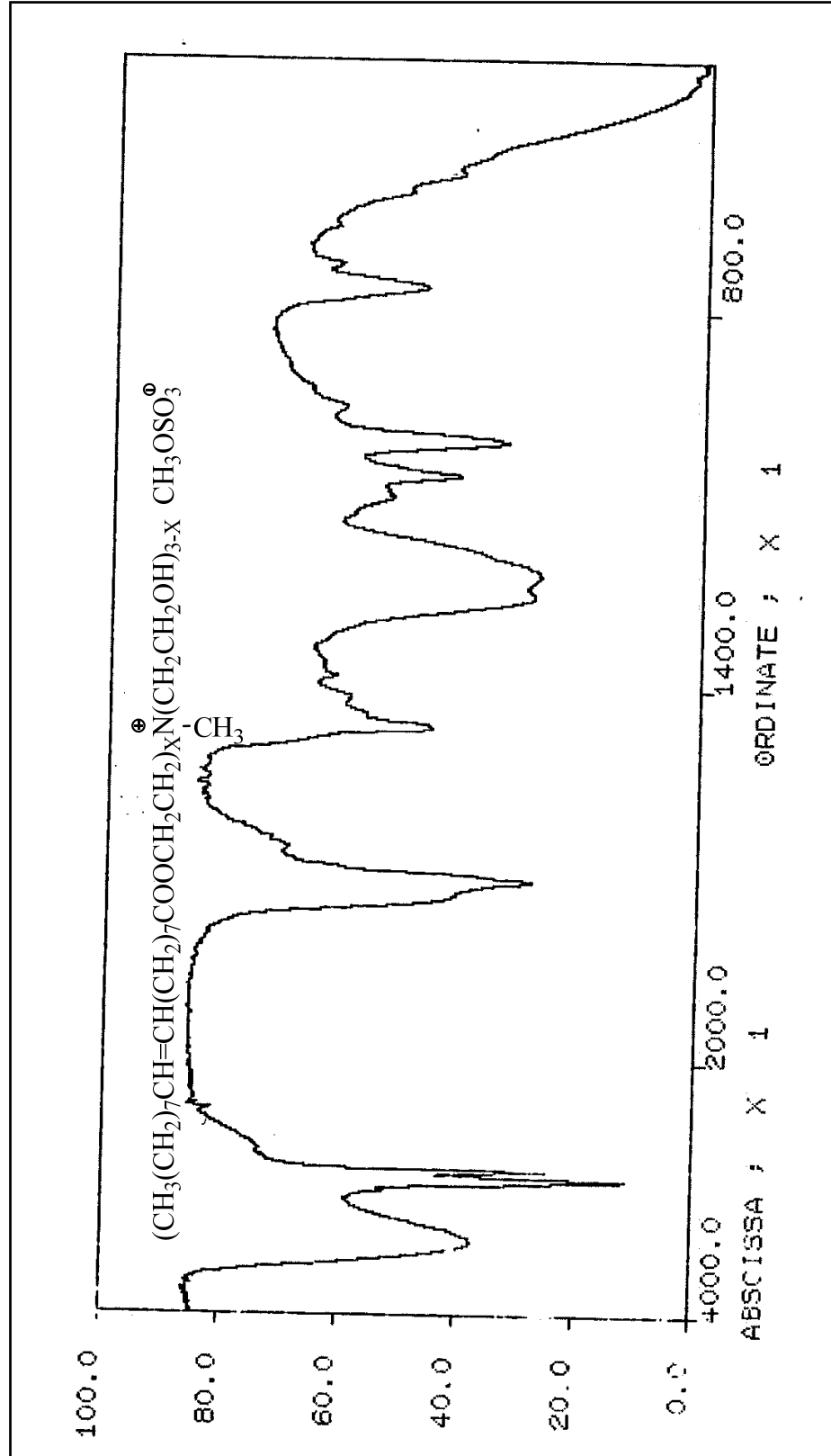
Şekil 6.13. Oleik asidin FT-IR spektrumu



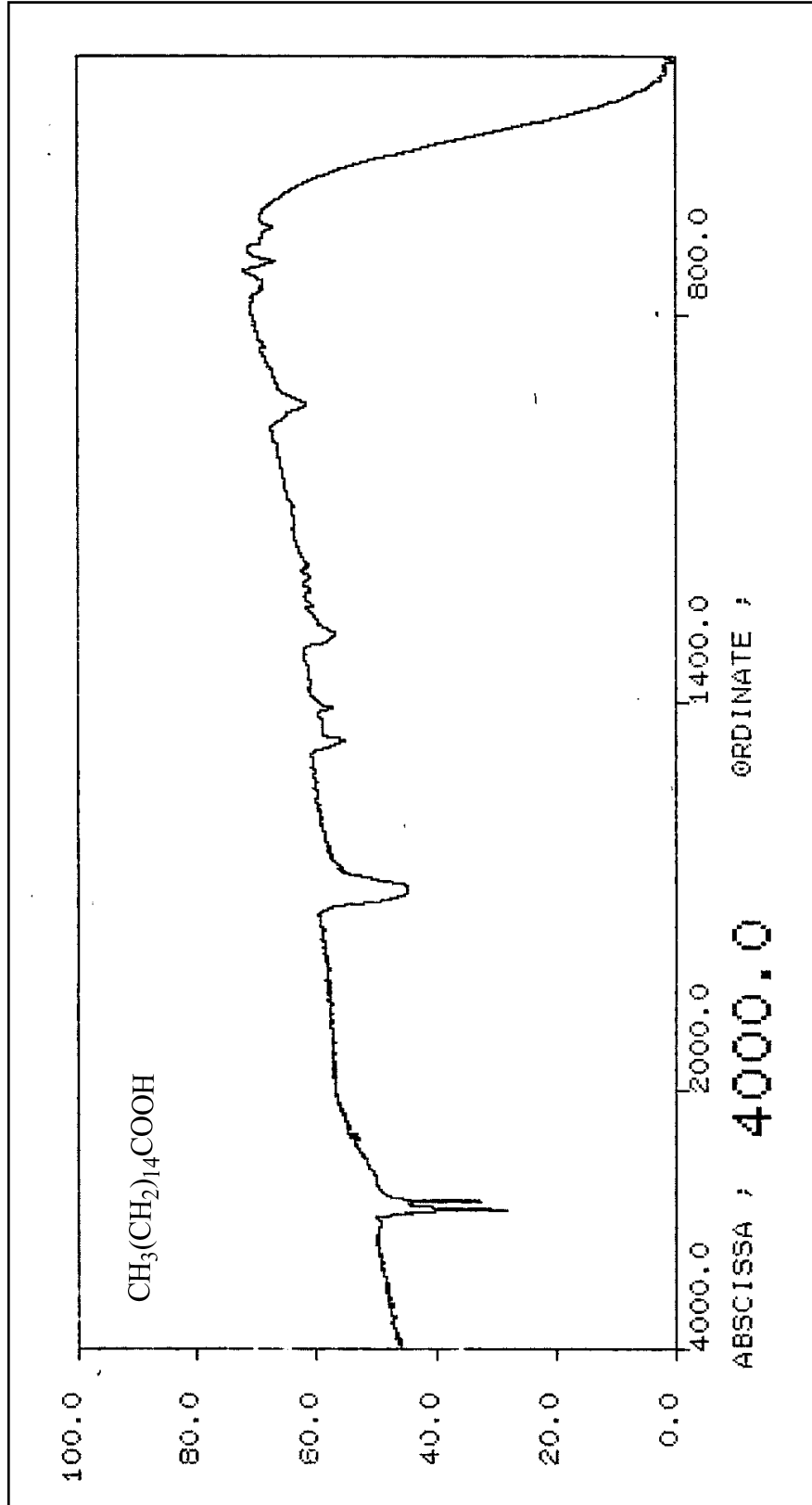
Şekil 6.14. Oleik asit klorürün FT-IR spektrumu



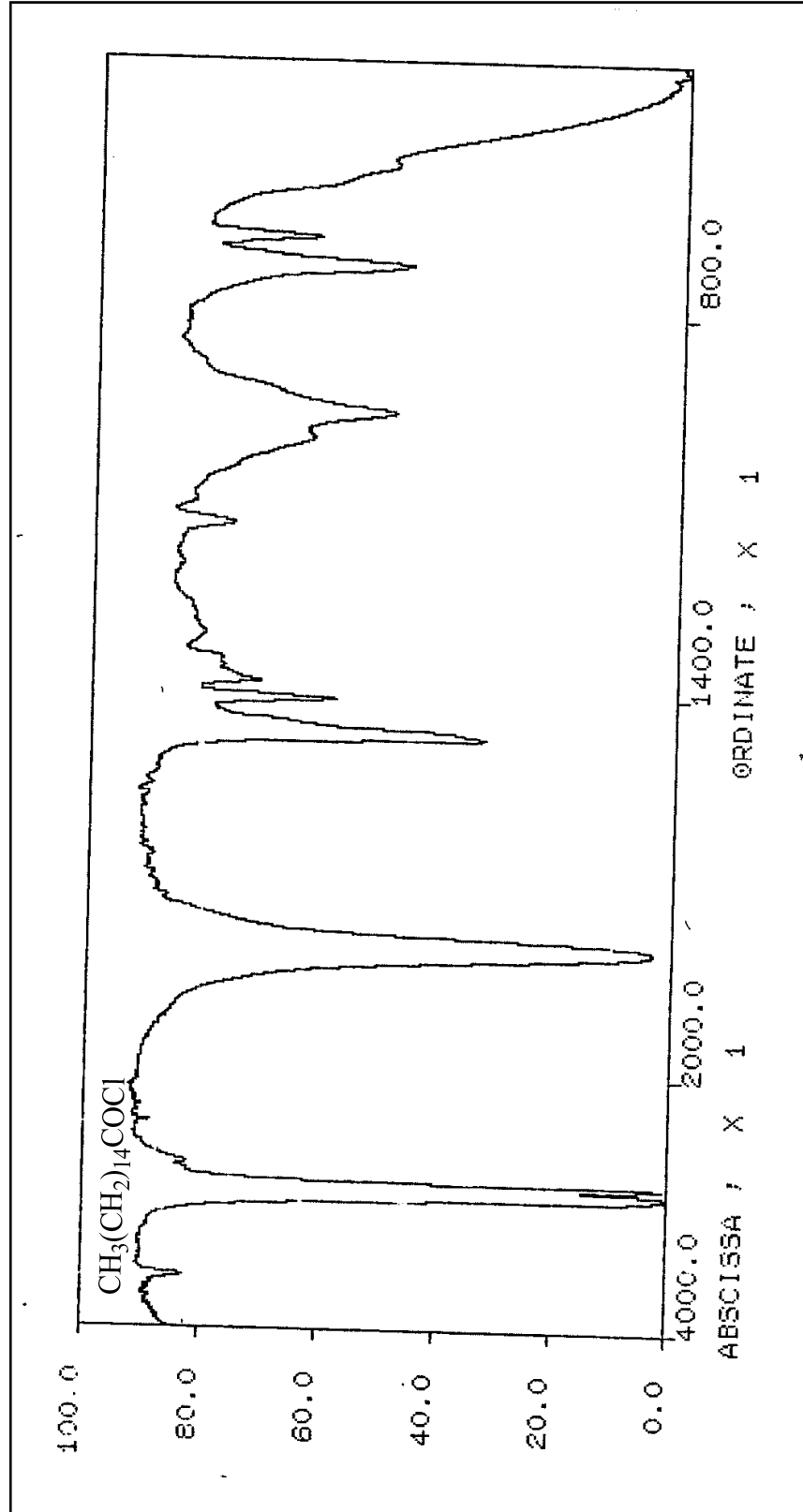
Şekil 6.15. Oleik asit esteraminin FT-IR spektrumu



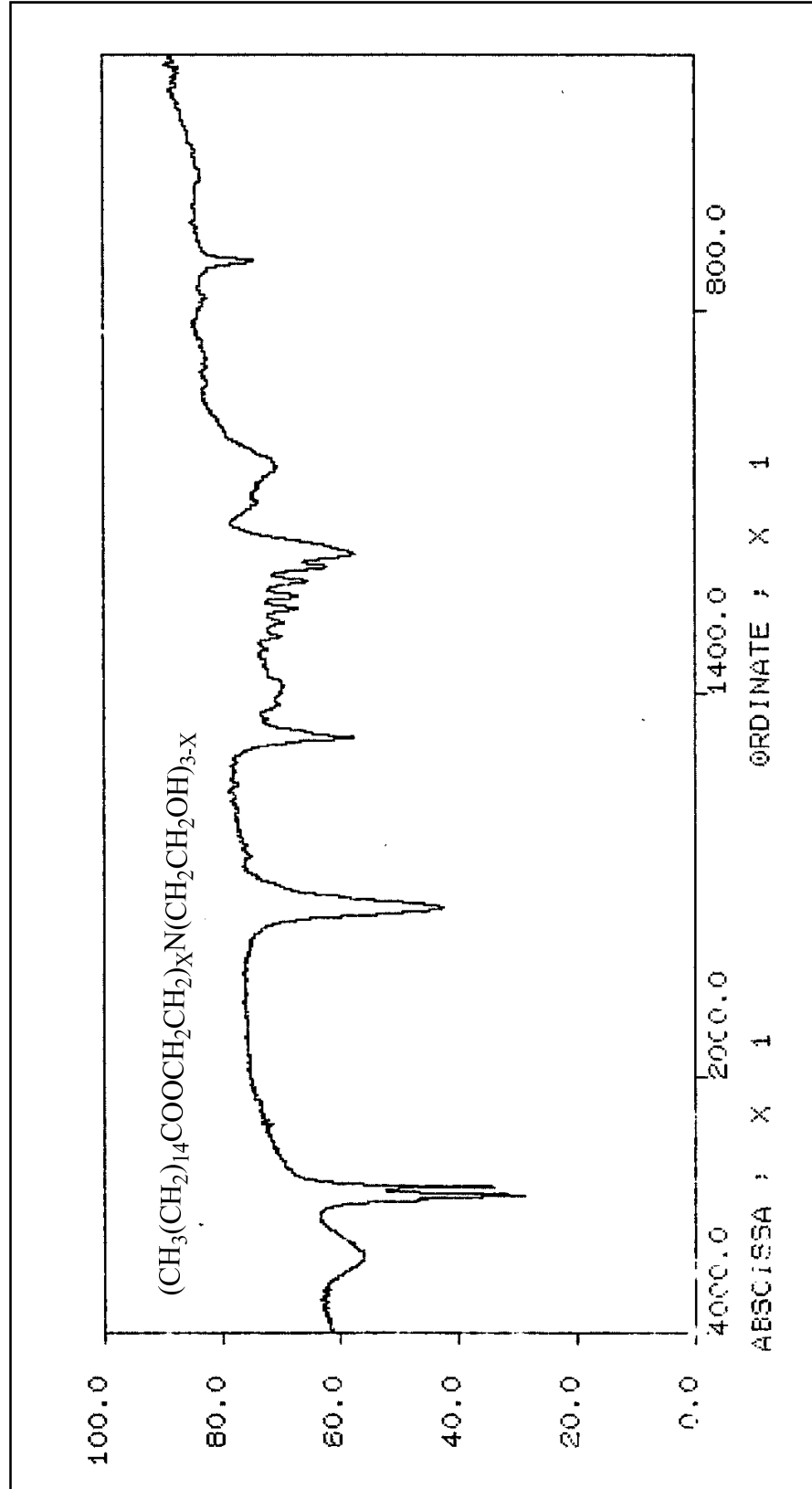
Şekil 6.16. Oleik asit esterkuatın FT-IR spektrumu



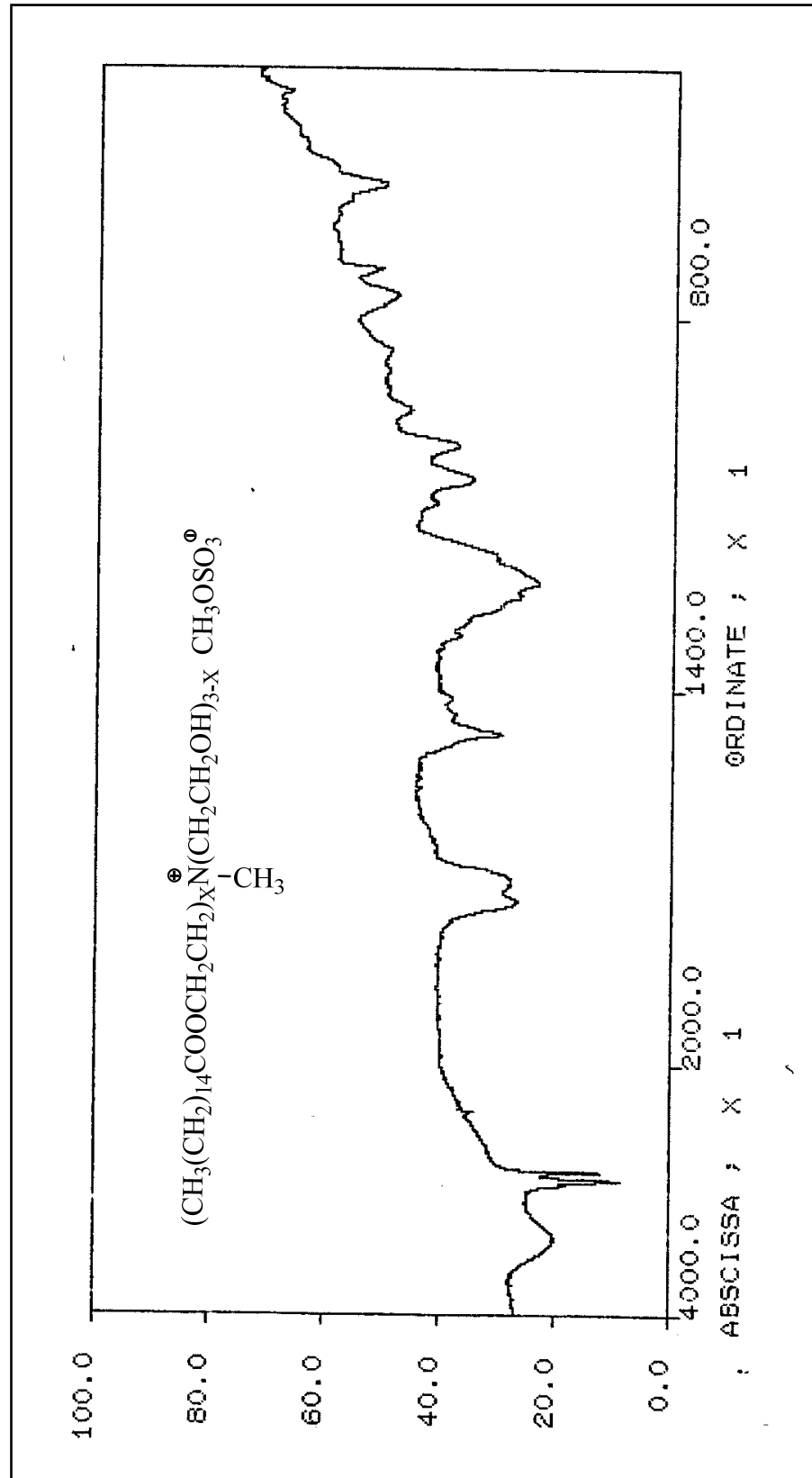
Şekil 6.17. Palmitik asidin FT-IR spektrumu



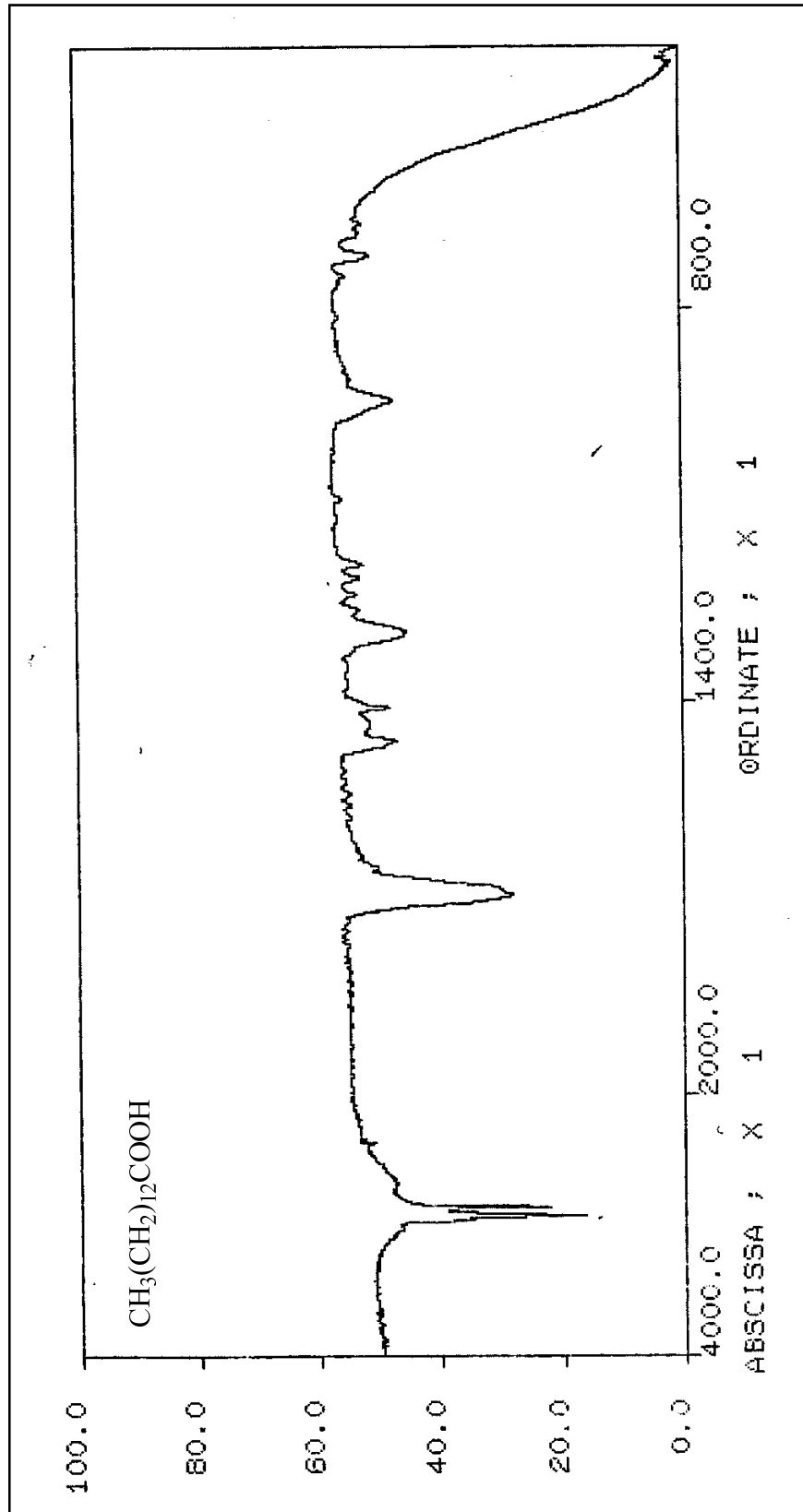
Şekil 6.18. Palmitik asit klorürün FT-IR spektrumu



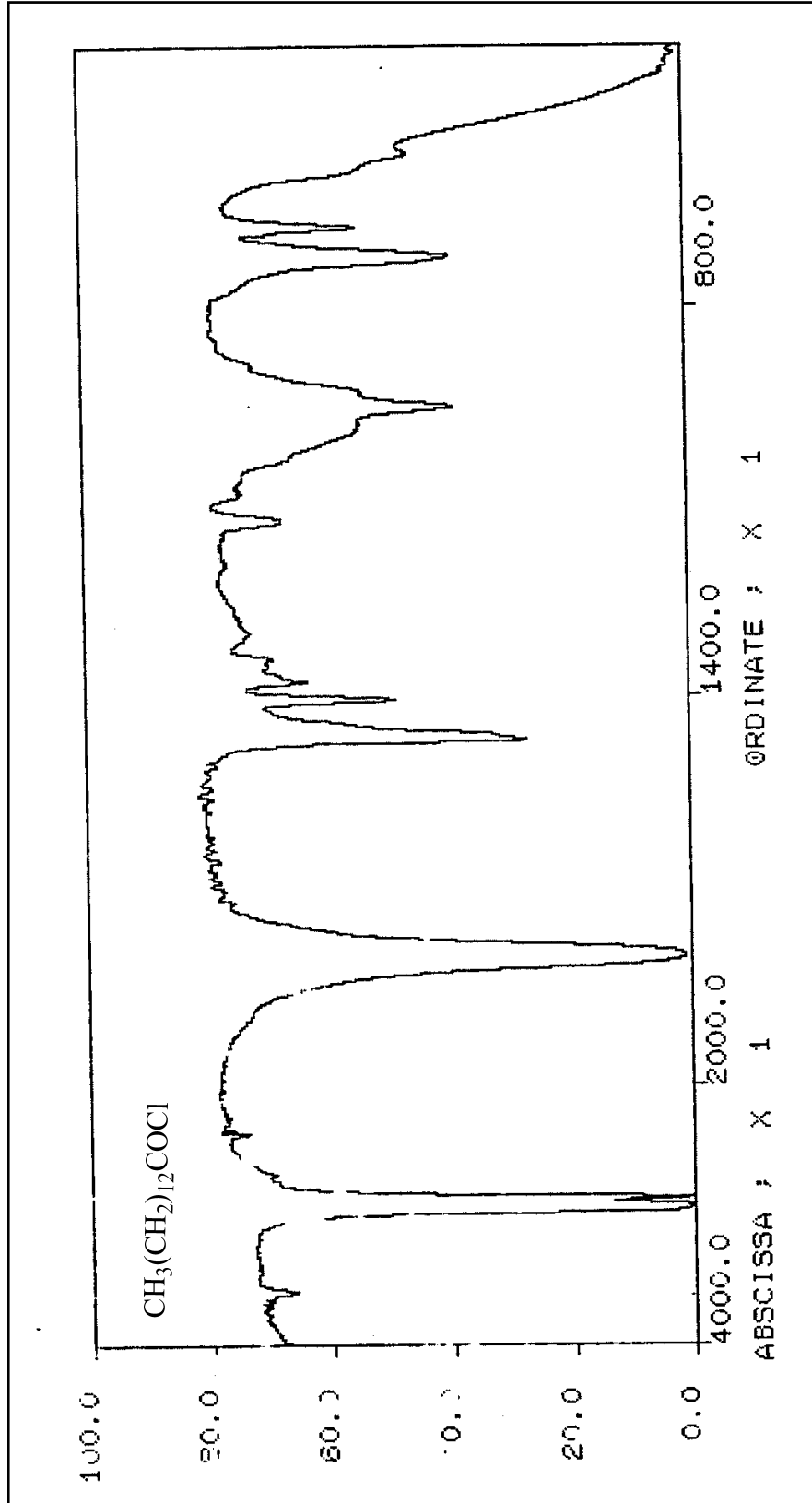
Şekil 6.19. Palmitik asit esterinin FT-IR spektrumu



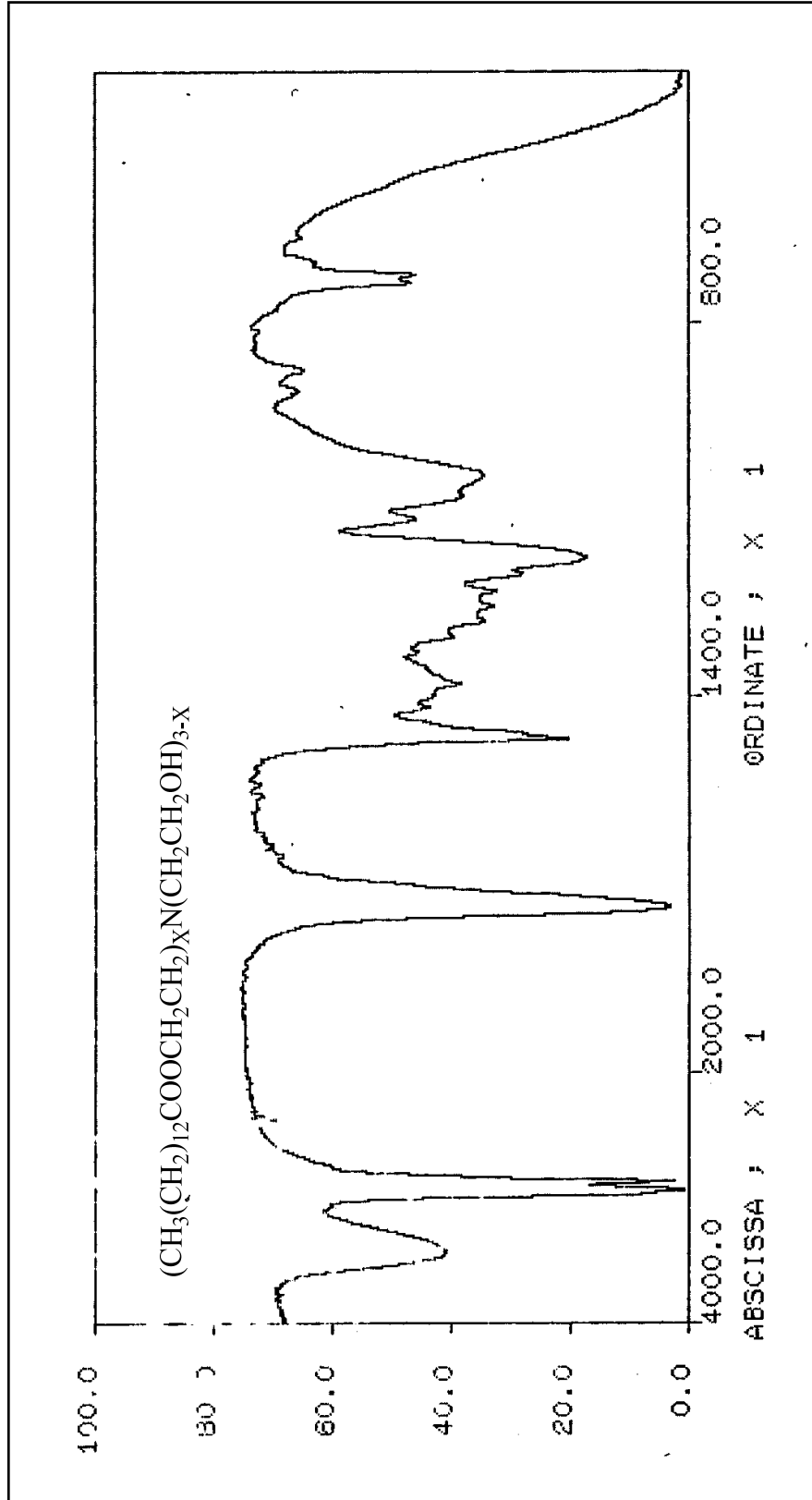
Şekil 6.20. Palmitik asit esterkuatın FT-IR spektrumu



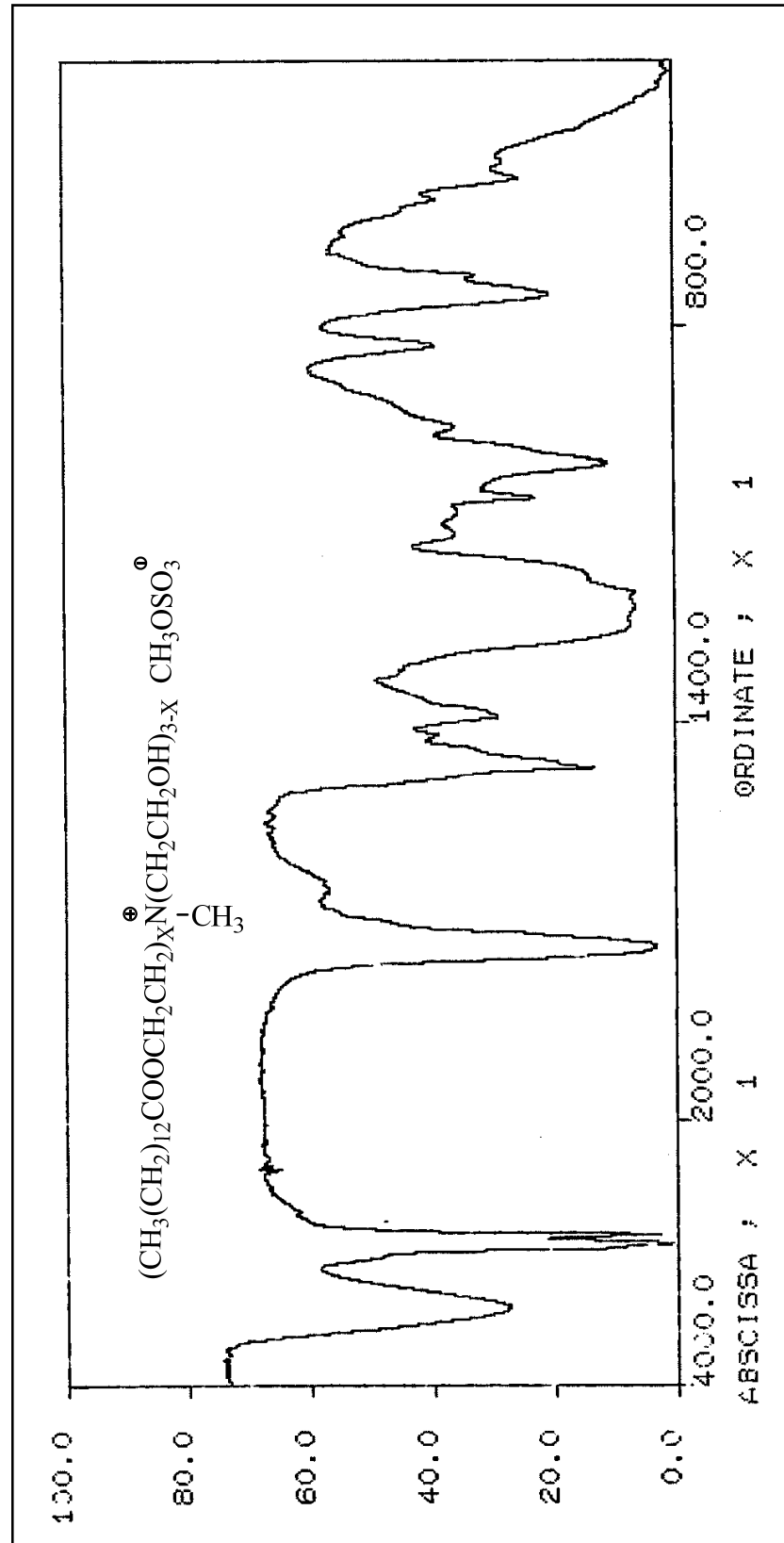
Şekil 6.21. Miristik asidin FT-IR spektrumu



Şekil 6.22. Miristik asit klorürün FT-IR spektrumu



Şekil 6.23. Miristik asit esteraminin FT-IR spektrumu



Şekil 6.24. Miristik asit esterkuatın FT-IR spektrumu

KAYNAKLAR

F.E. Friedli, H.J. Koehle, M. Fender, M. Watts, R. Keys, P. Frank, C.J. Toney and M. Doerr, **2002**, Journal of Surfactants and Detergents, Vol. 5, No. 3

Haliza Abdul Aziz, Zainab İdris, Parthiban Siwayanan and Salmiah Ahmad,
www.palmoilis.mpub.gov.my/publications/pod46-kalanithi.pdf

Shilpi Mishra and V.K. Tyagi, **2007**, J. Oleo Sci. **56**, (6) 269-276

Manochehr Bahmaei, Flora Badiee, Hosein Kasehgari **2010**, J. Surfact Deterg

Dan Lundberg, Maria Stjerndahl, Krister Holmberg, **2008**, Adv Polym Sci 218: 57–82

Rashmi Tyagi, V.K Tyagi and R.K. Khanna, **2006**, J. Oleo Sci., Vol. **55**, No. 7, 337-345

Prof. Dr. Sacide BAYKUT ve Yrd. Doç. Dr. Melda BİRAN, **1986**, İstanbul Üniversitesi Yayınları, sayı. 3385, Mühendislik Fakültesi No. 68

Doç. Dr. Oya Galioglu ATICI, **1991**, İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi

Matthew I. Levinson, **1999**, Journal of Surfactants and Detergents, Vol. 2, No. 2

Oriol Ponsati Obiols, Barcelona; Nuria Bonastre, Barbera del Valles; Joaquim Bigorra Llosas, Sabadell, all of Spain, **1999**, Patent, US 005880299A

Esther Prat, Alella; Joaquim Bigorra, Sabadell, both of Spain, **1998**, US005718891A

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışmada, engin bilgi ve tecrübeleri ile tüm çalışmalarıma büyük bir özveriyle ışık tutan sayın hocam Yrd. Doç. Dr.Hakan KOLANCILAR'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Mesleki deneyimleri ile bana yardımcı olan Prof. Dr. Ömer ZAIM, Doç. Dr. Mesut KAAN ve Araş. Gör. Hafize ÇALIŐKAN'a teőekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca bana her türlü konuda yardımcı olan Merve SAKA'ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Iğdır'da doğdum. Iğdır Atatürk İlköğretim Okulu'nda ilkokul ve ortaokulu bitirdikten sonra liseyi Iğdır Atatürk Lisesi'nde okudum. 2003 yılında Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde lisans öğrenimime başladım. 2007 yılında mezun olduktan sonra 1 sene dershanede kimya öğretmenliği yaptım.

2008 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilimdalı'nda yüksek lisans yapmaya hak kazandım.