

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALKANDİİL- α,ω -BİS(DİMETİLALKİLAMONYUMBROMÜR)
TİPİ DİMERİK SÜRFİKTANLARIN SENTEZİ VE FAZ
TRANSFER KATALİZÖRÜ ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

SEDAT SEMİH BAŞTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

2013

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof.Dr. Mustafa ÖZCAN

Fen Bilimleri
Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof.Dr. Ayten SAĞIROĞLU

Kimya Anabilim
Dalı Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd.Doç.Dr. Mesut BOZ

Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri :

İmza

Prof.Dr. Ömer ZAIM

Yrd.Doç.Dr. Hasan ÖZYILDIRIM

Yrd.Doç.Dr. Mesut BOZ

Tarih: 21/03/2013

TEZ DOĐRULUK BEYANI
T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORGANİK KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĐRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

21/03/2013

Sedat Semih BAŞTÜRK

İmza

Yüksek Lisans Tezi

Alkandiil- α,ω -bis(dimetilalkilamonyumbromür) Tipi Dimerik Sürfaktanların Sentezi ve Faz Transfer Katalizörü Özelliklerinin İncelenmesi.

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu tezin birinci kısmında alkandiil- α,ω -bis(dimetilalkilamonyum bromür) tipi dimerik sürfaktanların sentezi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle fonksiyonel grup taşımayan düz zincirli dimerik sürfaktanlar ya N,N,N',N'-tetrametil etilendiamin 'in alkil halojenürlerle ya da dimetilalkil aminlerin dihaloalkanlarla S_N2 tipi reaksiyonlarıyla sentezlenmiştir. Özellikle biyolojik olarak bozunabilirlikleriyle ilgi çeken esterkuat dimerik sürfaktanlar bromoasetil bromür veya çeşitli açıl halojenürlerden yola çıkılarak iki aşamada sentezlenmiştir. Altı adet düz zincirli, ondört adet ester fonksiyonel olmak üzere toplam yirmi adet dimerik sürfaktanın sentezi yapılmıştır.

Kuaterner amonyum bileşiklerinin organik sentezlerde faz transfer katalizörü olarak kullanımları bilinmektedir. Fakat dimerik kuaterner amonyum bileşiklerinin çift fazlı reaksiyonlarda faz transfer katalizörü olarak kullanıldığı örnek bulunmamaktadır. Tezin ikinci kısmında sentezlenen dimerik sürfaktanlardan seçilen sekiz tanesi izovanilin'in O-oktilenmesi ve O-siklopentillenmesi reaksiyonunda faz transfer katalizörü olarak kullanılmıştır. Reaksiyonlar faz transfer katalizörü olmaksızın ve klasik faz transfer katalizörü tetrabutilamonyum bromür ile de uygulanmış ve sonuçlar dimeriklerin reaksiyonları ile karşılaştırılmıştır. Alkandiil- α,ω -bis(dimetilalkilamonyum bromür) tipi dimerik sürfaktanların faz transfer katalizli alkilleme reaksiyonlarında başarılı şekilde faz transfer katalizörü davranışı sergilediği görülmüştür.

Yıl : 2013

Sayfa Sayısı : 156

Anahtar Kelimeler : Katyonik gemini sürfaktanlar, Esterkuat geminiler, Faz transfer katalizörü, O-alkilasyon

Master Thesis

The Synthesis of Alkanediyl- α - ω -bis(alkyl dimethyl ammonium bromide) Type
Dimeric Surfactants and Investigation of Phase Transfer Catalyst Properties.

Trakya University Institute of Natural Sciences

Department of Chemistry

ABSTRACT

In the first part of this thesis, synthesis of alkandiyl- α , ω -bis(dimethyl-alkylammonium bromide) dimeric surfactants was accomplished. At first, quaternary ammonium dimeric surfactants which have simple chain without functional groups were synthesized by S_N2 type reactions of either N,N,N',N'-tetramethylethylene diamine with different alkyl halides or dimethylalkyl amines with dihaloalkanes. Esterquat dimeric surfactants which recently have attracted attention with biodegradable properties were synthesized from bromoacetyl bromide or different acyl halides in two steps. Six of them have simple alkyl chains and fourteen of them have hydrophobic alkyl chains containing ester functional groups in different chain lengths totally twenty dimeric surfactants were synthesized.

It is known that quaternary ammonium compounds are used as phase transfer catalyst in organic synthesis. But there is no example that dimeric quaternary ammonium compounds are used as phase transfer catalyst in two phase reactions. In the second part of this thesis, eight compounds from synthesized dimeric surfactants were used in O-oxylation and O-cyclopentylation of isovanilin as phase transfer catalysts. These reactions were made both by traditional phase transfer catalyst tetrabutylammonium bromide and without catalyst and results were compared with those of dimeric surfactants. Consequently, it was expressed that alkandiyl- α , ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) dimeric surfactants successively exhibit character of phase transfer catalysts.

Year : 2013

Number of Pages : 156

Keywords : Cationic gemini surfactants, Esterquat geminis, Phase transfer catalyst,
O- alkylation

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Organik Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi.

Yüksek lisans tez konusu olan bu çalışmada alkandiil- α,ω -bis(dimetilalkilamonyumbromür) tipi dimerik sürfaktanların sentezi yapılarak yapıları aydınlatılmıştır ve bunlar O-alkilleme reaksiyonlarında faz transfer katalizörü olarak kullanılmıştır.

Çalışmalarım süresince benden bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen, bana güvenen ve yardımları ile destek olan değerli danışman hocam Yrd.Doç.Dr. Mesut BOZ 'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Organik kimyayı sevmemde ve bilgi sahibi olmamda büyük pay sahibi olan Prof.Dr. Ömer ZAIM, Doç.Dr. Mesut KAÇAN ve Yrd.Doç.Dr. Hakan KOLANCILAR 'a sonsuz teşekkür ederim. Dimerik (gemini) sürfaktanlar ile ilgilenmemize vesile olan ve bilgi ve birikimleriyle sürekli desteğini canlı tutan Prof.Dr. Halide AKBAŞ, destek ve yardımlarından dolayı Araş.Gör.Dr. Çiğdem BATIGÖÇ 'e teşekkürü bir borç bilirim. Laboratuvar çalışmalarım esnasında her türlü desteği ve paylaşım için başta Araş.Gör. Ali Osman KARATAVUK, Betül ERKUŞ, Pınar ALPASLAN, Nur SEYHAN olmak üzere laboratuvar arkadaşlarımın hepsine teşekkür ederim.

Sentezlediğimiz bileşiklerin kütle spektrumlarının alınmasında yardımcı olan değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Kenan SEZER 'e ve NMR spektrumlarının alınmasında yardımcı olan Tahir BAKKAL 'a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek bugünlere gelmemde çok büyük emeğe sahip olan sevgili AİLEM 'e sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER	Sayfa
ÖZET	I
ABSTRACT	IV
ÖNSÖZ	IV
SİMGELER DİZİNİ	IVI
KISALTMALAR	IVX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIV
TABLolar DİZİNİ	IVIII
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
BÖLÜM 2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR	4
2.1. Sürfaktanlar	4
2.1.1 Yüzey Aktivite	6
2.1.2 Misel Oluşumu	7
2.2 Katyonik Sürfaktanlar	9
2.2.1 Kuaterner Alkil Amonyum Bileşiklerinin Hazırlanışı	11
2.2.2 Ekolojik ve Toksikolojik Davranışları	11
2.3 Katyonik Gemini Sürfaktanlar	12
2.3.1 Katyonik Gemini Sürfaktanların Hazırlanışı	15
2.4 Çok Fazlı Sistemler ve Faz Transfer Katalizörleri	16
2.4.1 Faz Transfer Katilizli Reaksiyonun Mekanizması	16
2.5 Katyonik Sürfaktanların Faz Transfer Katalizörleri Olarak Kullanımı	17
2.5.1 Faz Transfer Katalizli Reaksiyonlar	17
Alkilleme Reaksiyonları	17
Nükleofilik Yer Değiştirme Reaksiyonları	18
Michael Katılması	19
Aldol Reaksiyonu	20
Darzens Reaksiyonu	20
Horner-Wadsworth-Emmons Reaksiyonu	21
Epoksitleme Reaksiyonu	21

Oksitleme Reaksiyonu	22
İndirgeme Reaksiyonu	22
Polimerleşme	23
2.5.2 Faz Transfer Katalizli Reaksiyonlarda Alkil Zincirlerinin Reaksiyona Etkisi	24
2.5.3 Faz Transfer Katalizli Reaksiyonlarda Organik Çözücünün Etkisi	25
2.5.4 Faz Transfer Katalizörü Kullanımının Faydaları	26
BÖLÜM 3. MATERYALLER VE YÖNTEMLER	28
3.1 Kullanılan Kimyasallar	28
3.2 Kullanılan Alet ve Gereçler	30
3.3 Kullanılan Yöntemler	30
BÖLÜM 4. DENEYLER VE SONUÇLAR	37
4.1 N,N'-didesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür (10-2-10) Sentezi	37
4.2 N,N'-didodesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür (12-2-12) Sentezi	38
4.3 N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildi-amonyum dibromür (16-2-16) Sentezi	39
4.4 N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildi-amonyum dibromür (16-6-16) Sentezi	40
4.5 N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dekandiildi-amonyum dibromür (16-10-16) Sentezi	41
4.6 N,N'-didodesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-(p-ksilendiil)di-amonyum dibromür (12-Ar(8)-12) Sentezi	42
4.7 desil bromoasetat Sentezi	43
4.8 dodesil bromoasetat Sentezi	44
4.9 heksadesil bromoasetat Sentezi	45
4.10 N,N'-bis(desiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür (E10-2-10E) Sentezi	46

4.11 N,N'-bis(dodesiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- etandiildiamonyum dibromür (E12-2-12E) Sentezi	47
4.12 N,N'-bis(hekzadesiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil- N,N'-etandiildiamonyum dibromür (E16-2-16E) Sentezi	48
4.13 2-(N,N-dimetilamino)etildekanoat Sentezi	49
4.14 2-(N,N-dimetilamino)etildodekanoat Sentezi	50
4.15 2-(N,N-dimetilamino)etilheksadekanoat Sentezi	51
4.16 N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- propandiildiamonyum dibromür Sentezi	52
4.17 N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- heksandiildiamonyum dibromür Sentezi	53
4.18 N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- propandiildiamonyum dibromür Sentezi	54
4.19 N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- heksandiildiamonyum dibromür Sentezi	55
4.20 N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- propandiildiamonyum dibromür Sentezi	56
4.21 N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- heksandiildiamonyum dibromür Sentezi	57
4.22 N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- dekandiildiamonyum dibromür Sentezi	58
4.23 3-(N,N-dimetilamino)propildekanoat Sentezi	59
4.24 3-(N,N-dimetilamino)propildodekanoat Sentezi	60
4.25 N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- propandiildiamonyum dibromür Sentezi	61
4.26 N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- heksandiildiamonyum dibromür Sentezi	62
4.27 N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- propandiildiamonyum dibromür Sentezi	63
4.28 N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- heksandiildiamonyum dibromür Sentezi	64

4.29 3-(siklopentiloksi)-4-metoksibenzaldehit 'in Faz Transfer Katalizli Sentezi	65
4.30 4-metoksi-3-(oktiloksi)benzaldehit 'in Faz Transfer Katalizli Sentezi	66
BÖLÜM 5. SONUÇ VE TARTIŞMA	68
BÖLÜM 6. EK-A	80
KAYNAKLAR	151
ÖZGEÇMİŞ	155
TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER	156

SİMGELER DİZİNİ

α - :	Alfa
RX :	Alkil halojenür
R- :	Alkil zinciri
β - :	Beta
Bu- :	Bütül grubu
\bar{t} otBu :	Tersiyer bütoksit grubu
K :	Denge sabiti
Et- :	Etil grubu
cm^{-1} :	Frekans
g :	Gram
X ⁻ :	Halojenür
Y ⁻ :	Herhangi bir anyon
iPr- :	İzopropil grubu
δ (ppm) :	Kimyasal kayma
Q ⁺ :	Kuaterner amonyum katyonu
Me- :	Metil grubu
M :	Molar
m :	Multiplet NMR spektrumu
ω - :	Omega
Pr- :	Propil grubu

quin :	Kuintet NMR spektrumu
c-Hex- :	Siklohekzan grubu
s :	Singlet NMR spektrumu
t :	Triplet NMR spektrumu

Kısaltmalar

^1H NMR : ^1H Nükleer manyetik rezonans

^{13}C NMR : ^{13}C Nükleer manyetik rezonans

CTAB : Setil trimetil amonyum bromür

DMAP : 4-Dimetilaminopiridin

DMSO : Dimetil sülfoksit

DTAB : Dodesil trimetil amonyum bromür

ee : Enantiyomerik fazlalık

Eki. : Ekivalent

FT-IR : Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi

FTK : Faz transfer katalizörü

GC : Gaz kromatografisi

IR : Kızıl ötesi spektroskopisi

IUPAC : Uluslararası temel ve uygulamalı kimya birliği adlandırma sistemi

KMK : Kritik misel konsantrasyonu

MHz : Megahertz

MS : Kütle spektrometresi

NMR : Nükleer manyetik rezonans

r.t. : Oda sıcaklığı

TBAB : Tetra bütül amonyum bromür

THF : Tetrahidrofüran

ŞEKİLLER DİZİNİ	Sayfa
Şekil 2.1 : Klasik bir sürfaktan yapısının şekli	4
Şekil 2.2 : Dodesil (C ₁₂) zincirine ve çeşitli baş gruplara sahip sürfaktan örnekleri.	5
Şekil 2.3 : Farklı hidrofobik gruplara sahip sürfaktan örnekleri.	5
Şekil 2.4 : Farklı şekillerde dizayn edilmiş sürfaktan örnekleri	6
Şekil 2.5 : (a) Sıvının içindeki bir molekülün diğer moleküllerle olan etkileşimi (b) Yüzeydeki molekülün diğer moleküllerle olan etkileşimi	7
Şekil 2.6 : Misel yapısı	7
Şekil 2.7 : Konsantrasyon artışıyla birlikte sürfaktan çözeltilerinin bazı fiziksel özelliklerindeki değişimin şematik gösterimi	8
Şekil 2.8 : (a) Düşük sürfaktan konsantrasyonlu su çözeltisi. (b) Kritik misel konsantrasyonunun üzerindeki sürfaktan çözeltisi.	8
Şekil 2.9 : Aminlerin çeşitleri	9
Şekil 2.10 : Alkil amonyum tuzu oluşum reaksiyonu	10
Şekil 2.11 : Dodesil aminin yapısı	10
Şekil 2.12 : Tetradesil metil amin ve hekzadesil trimetil amonyum bromür yapısı	10
Şekil 2.13 : Dodesil dimetil benzil amonyum bromür yapısı	10
Şekil 2.14 : Sekonder aminin alkillenme reaksiyonu	11
Şekil 2.15 : Tersiyer aminin alkillenme reaksiyonu	11
Şekil 2.16 : Tersiyer aminin dimetil sülfat ile reaksiyonu	11
Şekil 2.17 : Monomerik sürfaktanın dimerleşme şeması	12
Şekil 2.18 : Gemini sürfaktanın şematik görünümü	12
Şekil 2.19 : Gemini sürfaktanların pratik isimlendirme yöntemi	13
Şekil 2.20 : (a) Trimetildodesil amonyum bromür (b) (12-3-12) ya da trimetilen-1,3-bis-(N,N-dimetil-dodesiloamonyum) bromür	13
Şekil 2.21 : Sentetik olarak hazırlanmış dikuaterner amonyum geminileri (a, b, c, d, f) ve dipiridinyum geminileri (e, g, h)	14
Şekil 2.22 : Katyonik gemini sürfaktan eldesinin ilk yöntemi	15
Şekil 2.23 : Katyonik gemini sürfaktan eldesinin ikinci yöntemi	15
Şekil 2.24 : Katyonik gemini sürfaktan eldesinin üçüncü yöntemi	15

Şekil 2.25 : Faz transfer katilizli reaksiyon mekanizmasının ilk şekli	16
Şekil 2.26 : Faz transfer katilizli reaksiyon mekanizmasının ikinci şekli	17
Şekil 2.27 : Faz transfer katilizli reaksiyon mekanizmasının üçüncü şekli	17
Şekil 2.28 : Faz transfer katilizli alkilleme reaksiyonunun ilk örneği	17
Şekil 2.29 : Faz transfer katilizli alkilleme reaksiyonunun ikinci örneği	18
Şekil 2.30 : Faz transfer katilizli nükleofilik yer değiştirme reaksiyonunun ilk örneği	18
Şekil 2.31 : Faz transfer katilizli nükleofilik yer değiştirme reaksiyonunun ikinci örneği	19
Şekil 2.32 : Faz transfer katilizli Michael katılması reaksiyonun örneği	19
Şekil 2.33 : Faz transfer katilizli aldol reaksiyonunun örneği	20
Şekil 2.34 : Faz transfer katilizli Darzens reaksiyonunun örneği	20
Şekil 2.35 : Faz transfer katilizli Horner-Wadsworth-Emmons reaksiyonunun örneği	21
Şekil 2.36 : Faz transfer katilizli epoksitleme reaksiyonunun örneği	21
Şekil 2.37 : Faz transfer katilizli oksitleme reaksiyonunun örneği	22
Şekil 2.38 : Faz transfer katilizli indirgeme reaksiyonunun örneği	23
Şekil 2.39 : Faz transfer katilizli polimerleşme reaksiyonu örneği	23
Şekil 2.40 : (a) Faz transfer katalizörü ve toluen ile yürüyen nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu (b) DMSO ile yürüyen nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu	27
Şekil 3.1 : 10-2-10, 12-2-12, 16-2-16 katyonik gemini sürfaktanların sentezi	31
Şekil 3.2 : 16-6-16, 16-10-16 katyonik gemini sürfaktanların sentezi	32
Şekil 3.3 : 12-Ar-12 katyonik gemini sürfaktanın sentezi	32
Şekil 3.4 : E10-2-10E, E12-2-12E, E16-2-16E katyonik gemini sürfaktanın sentezi	33
Şekil 3.5 : 2-(dimetilamino)-etanol 'den başlanarak elde edilen ester fonksiyonel grubuna sahip katyonik gemini sürfaktanın sentezi	34

Şekil 3.6 : 3-(dimetilamino)-propanol 'den başlanarak elde edilen ester fonksiyonel grubuna sahip katyonik gemini sürfaktanın sentezi	35
Şekil 3.7 : 3-(siklopentiloksi)-4-metoksibenzaldehit ve 4-metoksi-3-(oktiloksi)benzaldehit sentezi	36
Şekil 4.1 : N,N'-didesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür (10-2-10) sentezi	37
Şekil 4.2 : N,N'-didodesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildi-amonyum dibromür (12-2-12) sentezi	38
Şekil 4.3 : N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiil-diamonyum dibromür (16-2-16) sentezi	39
Şekil 4.4 : N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiil-diamonyum dibromür (16-6-16) sentezi	40
Şekil 4.5 : N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dekandiil-diamonyum dibromür (16-10-16) sentezi	41
Şekil 4.6 : N,N'-didodesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-(p-ksilendiil)-diamonyum dibromür (12-Ar(8)-12) sentezi	42
Şekil 4.7 : Desil bromoasetat sentezi	43
Şekil 4.8 : Dodesil bromoasetat sentezi	44
Şekil 4.9 : Heksadesil bromoasetat sentezi	45
Şekil 4.10 : N,N'-bis(desiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür (E10-2-10E) sentezi	46
Şekil 4.11 : N,N'-bis(dodesiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür (E12-2-12E) sentezi	47
Şekil 4.12 : N,N'-bis(heksadesiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür (E16-2-16E) sentezi	48
Şekil 4.13 : 2-(N,N-dimetilamino)etildekanoat sentezi	49
Şekil 4.14 : 2-(N,N-dimetilamino)etildodekanoat sentezi	50
Şekil 4.15 : 2-(N,N-dimetilamino)etilheksadekanoat sentezi	51
Şekil 4.16 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür sentezi	52
Şekil 4.17 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür sentezi	53

Şekil 4.18 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür sentezi	54
Şekil 4.19 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür sentezi	55
Şekil 4.20 : N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür sentezi	56
Şekil 4.21 : N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür sentezi	57
Şekil 4.22 : N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dekandiildiamonyum dibromür sentezi	58
Şekil 4.23 : 3-(N,N-dimetilamino)propildekanoat sentezi	59
Şekil 4.24 : 3-(N,N-dimetilamino)propildodekanoat sentezi	60
Şekil 4.25 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür sentezi	61
Şekil 4.26 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür sentezi	62
Şekil 4.27 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür sentezi	63
Şekil 4.28 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür sentezi	64
Şekil 4.29 : 3-(siklopentiloksi)-4-metoksibenzaldehit 'in faz transfer katalizli sentezi	65
Şekil 4.30 : 4-metoksi-3-(oktiloksi)benzaldehit 'in faz transfer katalizli sentezi	66
Şekil 6.1 : N,N'-didesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	81
Şekil 6.2 : N,N'-didesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	82
Şekil 6.3 : N,N'-didodesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	83
Şekil 6.4 : N,N'-didodesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	84

Şekil 6.5 : N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- etandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	85
Şekil 6.6 : N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- etandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	86
Şekil 6.7 : N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- heksandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	87
Şekil 6.8 : N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- heksandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	88
Şekil 6.9 : N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- dekandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	89
Şekil 6.10 : N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'- dekandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	90
Şekil 6.11 : N,N'-didodesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-(p- ksilendiil)diamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	91
Şekil 6.12 : N,N'-didodesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-(p- ksilendiil)diamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	92
Şekil 6.13 : Desil bromoasetat ¹ H NMR spektrumu	93
Şekil 6.14 : Desil bromoasetat ¹³ C NMR spektrumu	94
Şekil 6.15 : Desil bromoasetat MS spektrumu	95
Şekil 6.16 : Dodesil bromoasetat ¹ H NMR spektrumu	96
Şekil 6.17 : Dodesil bromoasetat ¹³ C NMR spektrumu	97
Şekil 6.18 : Dodesil bromoasetat MS spektrumu	98
Şekil 6.19 : Heksadesil bromoasetat ¹ H NMR spektrumu	99
Şekil 6.20 : Heksadesil bromoasetat ¹³ C NMR spektrumu	100
Şekil 6.21 : Heksadesil bromoasetat MS spektrumu	101
Şekil 6.22 : N,N'-bis(desiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil- N,N'-etandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	102
Şekil 6.23 : N,N'-bis(desiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil- N,N'-etandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	103
Şekil 6.24 : N,N'-bis(dodesiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil- N,N'-etandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	104

Şekil 6.25 : N,N'-bis(dodesiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	105
Şekil 6.26 : N,N'-bis(heksadesiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	106
Şekil 6.27 : N,N'-bis(heksadesiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	107
Şekil 6.28 : 2-(N,N-dimetilamino)etildekanoat ¹ H NMR spektrumu	108
Şekil 6.29 : 2-(N,N-dimetilamino)etildekanoat ¹³ C NMR spektrumu	109
Şekil 6.30 : 2-(N,N-dimetilamino)etildekanoat MS spektrumu	110
Şekil 6.31 : 2-(N,N-dimetilamino)etildodekanoat ¹ H NMR spektrumu	111
Şekil 6.32 : 2-(N,N-dimetilamino)etildodekanoat ¹³ C NMR spektrumu	112
Şekil 6.33 : 2-(N,N-dimetilamino)etildodekanoat MS spektrumu	113
Şekil 6.34 : 2-(N,N-dimetilamino)etilheksadekanoat ¹ H NMR spektrumu	114
Şekil 6.35 : 2-(N,N-dimetilamino)etilheksadekanoat ¹³ C NMR spektrumu	115
Şekil 6.36 : 2-(N,N-dimetilamino)etilheksadekanoat MS spektrumu	116
Şekil 6.37 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	117
Şekil 6.38 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	118
Şekil 6.39 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	119
Şekil 6.40 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	120
Şekil 6.41 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	121
Şekil 6.42 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	122
Şekil 6.43 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	123

Şekil 6.44 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	124
Şekil 6.45 : N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	125
Şekil 6.46 : N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	126
Şekil 6.47 : N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	127
Şekil 6.48 : N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	128
Şekil 6.49 : N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dekandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	129
Şekil 6.50 : N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dekandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	130
Şekil 6.51 : 3-(N,N-dimetilamino)propildekanoat ¹ H NMR spektrumu	131
Şekil 6.52 : 3-(N,N-dimetilamino)propildekanoat ¹³ C NMR spektrumu	132
Şekil 6.53 : 3-(N,N-dimetilamino)propildekanoat MS spektrumu	133
Şekil 6.54 : 3-(N,N-dimetilamino)propildodekanoat ¹ H NMR spektrumu	134
Şekil 6.55 : 3-(N,N-dimetilamino)propildodekanoat ¹³ C NMR spektrumu	135
Şekil 6.56 : 3-(N,N-dimetilamino)propildodekanoat MS spektrumu	136
Şekil 6.57 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	137
Şekil 6.58 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	138
Şekil 6.59 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	139
Şekil 6.60 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	140

Şekil 6.61 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	141
Şekil 6.62 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	142
Şekil 6.63 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür ¹ H NMR spektrumu	143
Şekil 6.64 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür ¹³ C NMR spektrumu	144
Şekil 6.65 : 3-(siklopentiloksi)-4-metoksibenzaldehit ¹ H NMR spektrumu	145
Şekil 6.66 : 3-(siklopentiloksi)-4-metoksibenzaldehit ¹³ C NMR spektrumu	146
Şekil 6.67 : 3-(siklopentiloksi)-4-metoksibenzaldehit MS spektrumu	147
Şekil 6.68 : 4-metoksi-3-(oktiloksi)benzaldehit ¹ H NMR spektrumu	148
Şekil 6.69 : 4-metoksi-3-(oktiloksi)benzaldehit ¹³ C NMR spektrumu	149
Şekil 6.70 : 4-metoksi-3-(oktiloksi)benzaldehit MS spektrumu	150

TABLolar DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1 : 1-bromooktan ve tiyofenoksitin, benzen/su karışımı içindeki reaksiyon oranına katalizör yapısının etkisi	25
Tablo 2.2 : Organik ve su fazı arasında tetrabutilamonyum bromürün dağılımı üzerinde çözücülerin etkisi	26
Tablo 4.1 : 3-(siklopentiloksi)-4-metoksibenzaldehit 'in faz transfer katalizli sentezi	66
Tablo 4.2 : 4-metoksi-3-(oktiloksi)benzaldehit 'in faz transfer katalizli sentezi	67
Tablo 5.1 : İzovanilin oktilleme ve siklopentilleme reaksiyon verimlerinin birlikte gösterilmiş şeması	78

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Sümfaktanlar iki sıvı arasındaki yada bir sıvı ve bir katı arasındaki yüzey gerilimini düşüren bileşiklerdir. Sümfaktanların hem günlük yaşamda hem de endüstriyel alanda çok yaygın kullanımları mevcuttur. Deterjanlarda, kişisel bakım ürünleri ve kozmetikte, tarım kimyasallarında, farmasötik alanda, gıda işlemede, boyarmaddelerde, elyaf ve tekstil üretiminde, nanoteknolojide, kuşe kağıt üretiminde, mürekkep ve yapıştırıcılarda kullanılırlar [1]. Bunların dışında yağ endüstrisi için çok önemli bir rol oynamaktadırlar örneğin yağların geri kazanımını arttırdığı için çevresel olarak önemleri fazladır [2]. Sümfaktanlar doğadaki saponinlerden, çeşitli yağ asitlerinden, gliserol bazlı lipidlerden elde edilebildiği gibi çeşitli başlangıç maddelerinden sentezlenerek de elde edilebilirler.

Sümfaktanların en bilinen üyesi sabundur. Sabun suyla birlikte iki etki gösterir. İlki hava-su yüzeyini etkileyerek köpük oluşturmastır. İkincisi ise su-yag yüzeyindeki etkisidir ki yagi bulunduğu yüzeyden alarak sabunlu suya aktarır. Milattan önce 2500 'lü yıllardan beri, hayvansal ve bitkisel yağ karışımının alkali metal hidroksitleri ile reaksiyonuyla sabun benzeri maddeler yapılmaktadır. O dönemlerde sabun sadece yıkama için değil aynı zamanda cilt hastalıklarının tedavisinde ve dokuma işlemi için yünlerin hazırlanmasında da kullanılmıştır [3].

Günümüzde çok fazla gelişme olmasına rağmen sabun hâla hayvansal ve bitkisel yağların alkali metal hidroksitleri ile reaksiyonuyla elde edilmektedir.

19. yüzyılda bitkisel yağların sülfonatları ve sülfatları elde edilerek yeni sürfaktanlar geliştirildi. Buna örnek olarak hint yağı ve sülfürik asidin reaksiyonuyla oluşan sülfat ve sülfonat karışımının, sodyum hidroksit ile nötralizasyonu ile elde edilen Turkey Red Oil verilebilir. Günümüzde ise 35 'in üzerinde farklı tipte sürfaktan üretilmekte ve kullanılmaktadır. Tüm ülkelerde genel olarak kullanılan ana sürfaktanlar, lineer alkilbenzen sülfonatlar (LAS_s), alkol eter sülfatlar (AES_s), alifatik alkoller (AE_s), alkol sülfatlar (AS_s) ve sabundur.

Sürfaktan üretiminde, ham maddeler toplam üretim maliyetinin %65 'inden fazlasını oluşturmaktadır. Beslenme, yiyecek, biyodizel gibi sektörlerin bitkisel yağa olan talebinin özellikle son beş yılda artmasından dolayı ham maddelerin maliyeti artmıştır. 2011 yılında sürfaktan üretimi 13,986 kilotondur ve bunun değeri 22.6 milyar dolardır [4].

Sürfaktanlar alanındaki son gelişmeler dimerik (gemini) , polimerik ve biyosürfaktanlara odaklanmıştır ve bu konudaki araştırmaların sayısı gün geçtikçe artarak devam etmektedir. Dimerik sürfaktanlar (gemini sürfaktanlar) olarak isimlendirilen yeni bir sürfaktan sınıfı monomerik sürfaktanlarla kıyaslandığında üstün yüzey aktif özelliklerinden dolayı gitgide artan bir ilgiyi üzerine çekmektedir. Bu sürfaktanlar aynı molar konsantrasyonda monomerik sürfaktanlardan düşük yüzey gerilimi oluşturan biraz daha düşük kritik misel konsantrasyonuna sahip olma özellikleri ile öne çıkarlar. Daha güçlü biyolojik aktifliklerinin yanı sıra, gemini sürfaktanlar monomerik sürfaktanlara göre daha iyi çözündürme, ıslatma, emülsiyon oluşturma ve köpürme kabiliyetlerine de sahiptir. Bunun ötesinde farklı fonksiyonel gruplar içeren gemini sürfaktanlar sentezlenmiş ve fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Biyolojik olarak bozunabilirliğe sahip olduğu için esterkuat katyonik gemini sürfaktanlar özel bir öneme sahiptir. Yapılan bu çalışmanın birinci aşamasında, farklı uzunlukta düz ve ester fonksiyonel grubu taşıyan hidrofobik alkil gruplarına sahip katyonik gemini sürfaktanlar sentezlenmiştir.

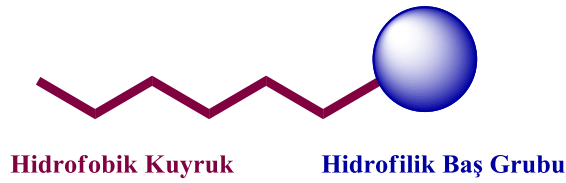
Kuaterner amonyum bileşiklerinin organik sentezlerde faz transfer katalizörü olarak kullanımları bilinmektedir. Tetrabütülamonyum bromür 'ün yanı sıra farklı alkil grupları taşıyan kuaterner amonyum tuzları da faz transfer katalizörü olarak kullanılmaktadır. Kiral kuaterner amonyum tuzları da stereoseçici ve stereospesifik reaksiyonlarda sıklıkla kullanılmaktadır. Fakat dimerik kuaterner amonyum bileşiklerinin çift fazlı reaksiyonlarda faz transfer katalizörü olarak kullanıldığı örnek yoktur. Bu yüzden tezin ikinci aşamasında, katyonik dimerik sürfaktanların faz transfer katalizörü olarak davranışı izovanilin alkilenme reaksiyonu temel alınarak incelenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR

2.1. Sürfaktanlar

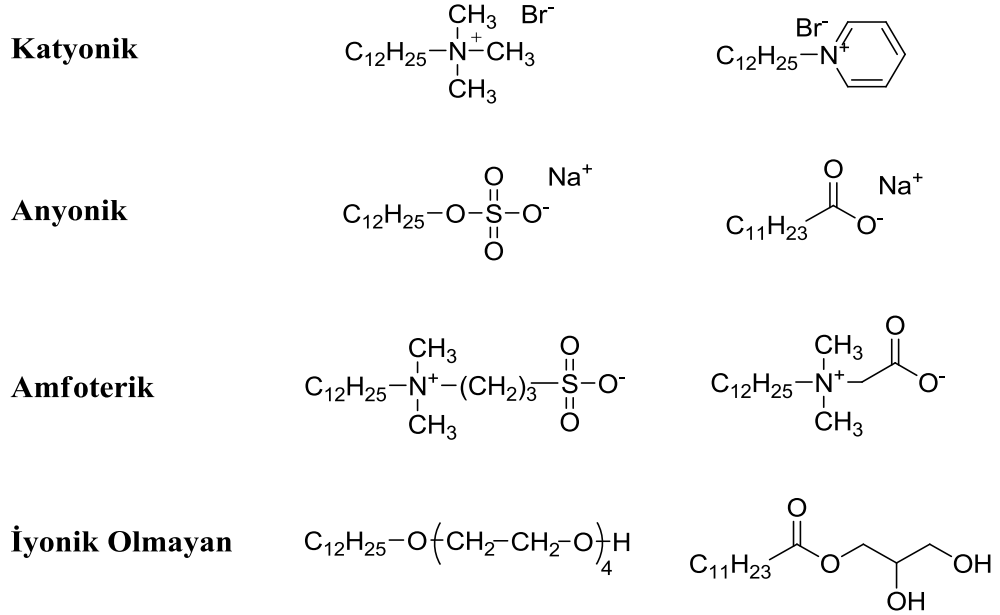
Sürfaktan kelimesi ‘ **surface active agent** ’ sözcüklerinin harflerinden oluşan bir kısaltmadır. Bu da yüzey aktif maddenin İngilizce karşılığıdır. Sürfaktanlar yüzey gerilimini etkileyen (çoğunlukla azaltan) bileşiklerdir. Klasik bir sürfaktan yapısında, polar bir kısım ve polar olmayan bir kısım bulunur. Polar olmayan kısım genellikle 8-18 karbonlu düz bir alkil zinciridir ve buna hidrofobik kuyruk denir. Polar kısma ise hidrofilik baş grup denir.



Şekil 2.1

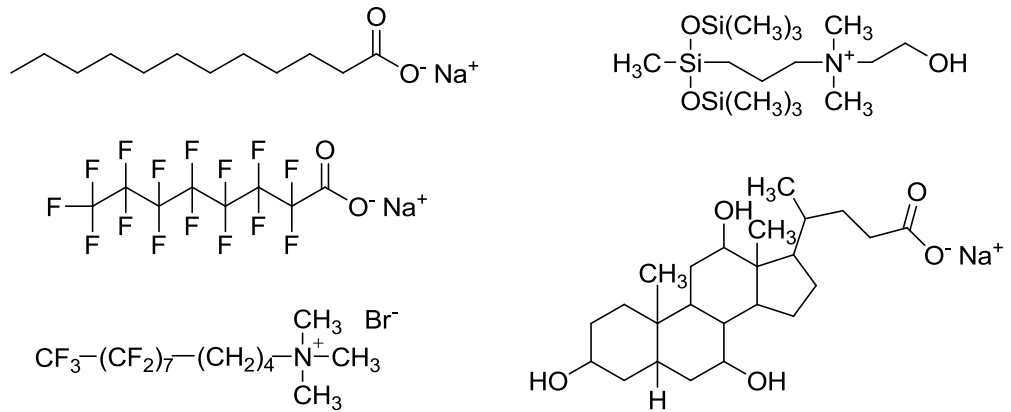
Sürfaktanlar genellikle hidrofilik baş gruplarına göre sınıflandırılırlar. Böylece genel olarak iyonik (katyonik, anyonik, amfoterik) ve iyonik olmayan sürfaktanlar olarak ayrılırlar. Katyonik sürfaktanlar genellikle kuaterner amonyum bileşikleridir. Anyonik sürfaktanlar da genellikle anyonik grup olarak karboksilat, sülfat, sülfonat ve fosfatlar kullanılır. Amfoterik sürfaktanlar hem katyonik hemde anyonik gruplar

içerirler. İyonik olmayan sürfaktanlar ise iyonik grup içermezler ve anyonik sürfaktanlardan sonra en çok endüstriyel olarak kullanılan sürfaktanlardır.



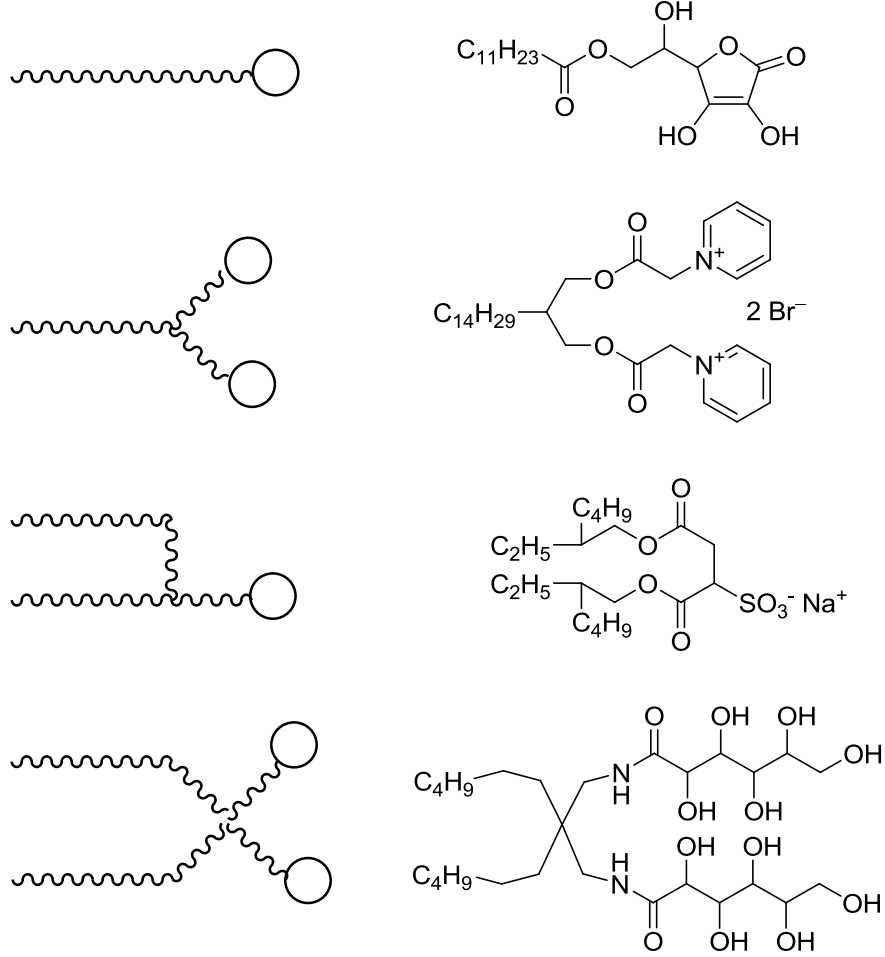
Şekil 2.2 : Dodesil (C₁₂) zincirine ve çeşitli baş gruplara sahip sürfaktan örnekleri.

Sadece hidrofilik gruplar değil hidrofobik gruplar da farklı yapıda ve farklı zincir uzunluğunda olabilirler.



Şekil 2.3 : Farklı hidrofobik gruplara sahip sürfaktan örnekleri.

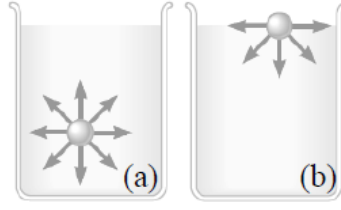
Sümfaktanlar Şekil 2.1 'de gösterilen yapıdan çok daha komplike bir yapıda da olabilirler.



Şekil 2.4 : Farklı şekillerde dizayn edilmiş sümfaktan örnekleri

2.1.1 Yüzey Aktivite

Bir sıvının yüzey katmanının esnek bir tabakaya benzer özellik göstermesinden kaynaklanan etkiye yüzey gerilimi denir.

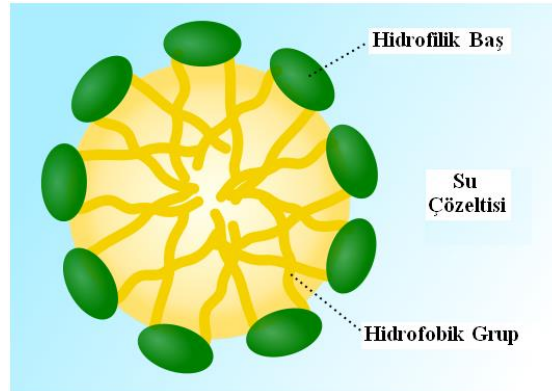


Şekil 2.5 : (a) Sıvının içindeki bir molekül tüm yönlerdeki moleküllerle etkileşir. (b) Yüzeydeki molekül daha az moleküle etkileşir.

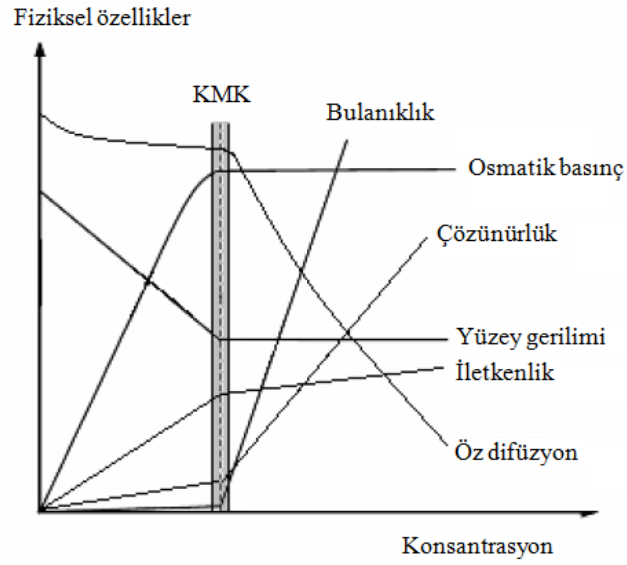
Sıvı içerisindeki molekül etrafındaki moleküllerden etkilenirken, sıvı yüzeyindeki molekül sadece moleküllerin bir kısmından etkilenir. Bu etkileşim aynı düzeyde değildir. Yüzey ve hava arasında bir etkileşim de olabilir fakat bu sıvı içindenkinden daha yoğun bir etkileşim değildir [5].

2.1.2 Misel Oluşumu

Sümfaktan çözeltilerinin osmatik basınç, çözünürlük, yüzey gerilimi, iletkenlik gibi fiziksel özellikleri birbirinden ufak farklılıklar gösterebilir yada bu fiziksel özellikleri kritik bir konsantrasyonun üzerine çıktığında aniden değişebilirler (Şekil 2.7). Sümfaktan konsantrasyonunun artmasıyla belirli bir düzeyden sonra yüzey gerilimi istisnai bir şekilde hızla düşer. Bu düzey misel oluşumunun gözlemlendiği konsantrasyondur ve buna kritik misel konsantrasyonu (KMK) denir. Misel sümfaktan moleküllerinin bir araya gelip kümeleşmesiyle oluşan yapıdır ve Şekil 2.6 'da gösterilmiştir [6].



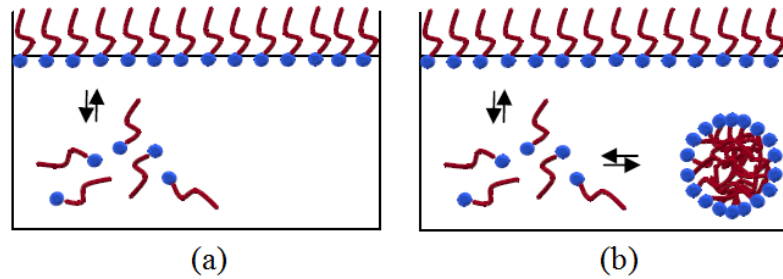
Şekil 2.6



Şekil 2.7 : Konsantrasyon artışıyla birlikte sürfaktan çözeltilerinin bazı fiziksel özelliklerindeki değişimin şematik gösterimi [7].

Şekilde kritik misel konsantrasyonunun fiziksel özelliklerin değişiminde önemli olduğu görülmektedir.

Kritik misel konsantrasyonunun altında sürfaktan molekülleri suyun yüzeyinde toplanırlar. Kritik misel konsantrasyonunda ise yüzey tamamen dolmuştur ve moleküller kümeleşmeye başlamıştır. Kritik misel konsantrasyonunun üzerinde ise yüzeyde toplananlar, sıvı içindeki monomerler ve misel oluşturmuş sürfaktanların hepsi bulunmaktadır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : (a) Düşük sürfaktan konsantrasyonlu su çözeltisi. (b) Kritik misel konsantrasyonunun üzerindeki sürfaktan çözeltisi.

2.2 Katyonik Sürfaktanlar

Katyonik sürfaktanlar tüm sürfaktan üretiminin % 5-6 kadarını oluştururlar. Kendilerine has özellikleri nedeniyle bazı özel durumlarda çok faydalıdır.

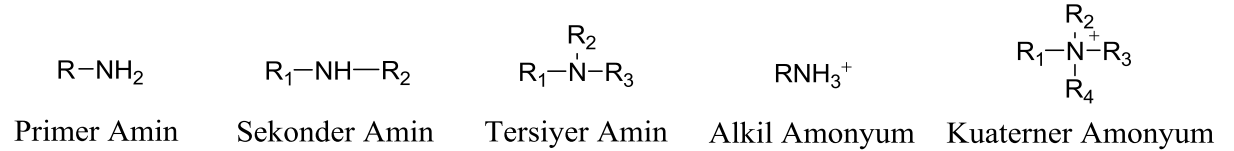
Katyonik sürfaktanlar ne iyi deterjandır ne de iyi köpürme reaktifidirler ve anyonik sürfaktanlar ile de karıştırılmazlar. Yine de iki tane çok önemli özellik gösterirler.

İlki, pozitif yükü sayesinde negatif yüklü maddeleri adsorbe edebilmesidir. Bu onların antistatik özellik ve kumaş yumuşatıcısı özelliği göstermesini sağlar. Genellikle asfaltik emülsiyonları ve kaplamaları, mürekkepleri, kağıt hamuru dağılımları, manyetik mürekkepleri emülsiyon edici olarak kullanılırlar.

İkincisi ise, Katyonik sürfaktanların çoğunun bakteri yok edici olmasıdır. Bu özelliğinden dolayı temizlemede ve steril ameliyathane malzemelerinde, ev ve hastane dezenfektanı olarak, yiyecek kutu veya şişelerini sterilize etmede (özellikle mandıra ve meşrubat endüstrisinde) kullanılırlar [8].

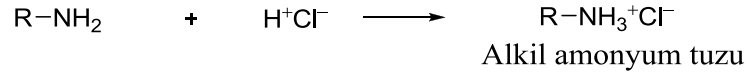
Katyonik sürfaktanlar olarak genellikle hacimli aminler, onların tuzları ve kuaterner türevleri kullanılır. Aslında hacimli aminler katyonik değil anyonik sürfaktandır. Buna rağmen tuzları katyonik olduğu için katyonikler ile sınıflandırılırlar.

Amin primer, sekonder veya tersiyer olabilir. Eğer azot atomuna 4 tane C atomu bağlıysa bu bileşik kuaterner amonyum bileşiği olarak isimlendirilir.



Şekil 2.9

Amonyum yapısında azot atomu iki elektronunu dördüncü bağı sağlamak için verir. Böylece pozitif yüklü hale gelir. Alkil amonyum bileşikleri bir asidin amin ile reaksiyonuyla elde edilebilir. Oluşan tuz su içinde çözünebilir.



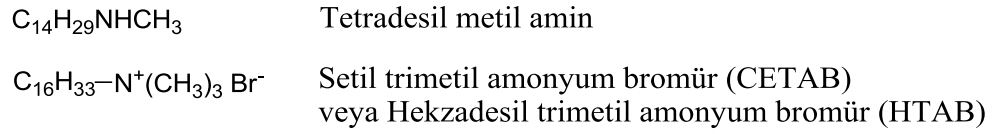
Şekil 2.10

Genellikle IUPAC ile adlandırılırlar.



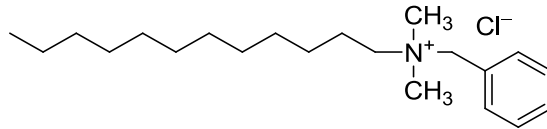
Şekil 2.11

Birden fazla alkil zinciri içerdiğinde, ilk önce uzun olan alkil zincirinden başlanarak isimlendirilirler.



Şekil 2.12

Alkil, iki metil ve bir benzil gibi farklı gruplar bağlı olduğunda ise aşağıdaki gibi isimlendirilir.

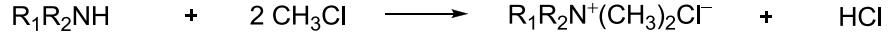


Benzalkonyum yada alkil dimetil benzil amonyum klorür

Şekil 2.13

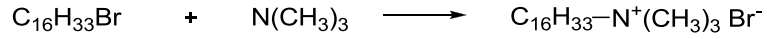
2.2.1 Kuaterner Alkil Amonyum Bileşiklerinin Hazırlanışı

Primer ve sekonder aminlerin metil klorür ile metillenmesiyle kuaterner alkil amonyum bileşikleri elde edilebilir.



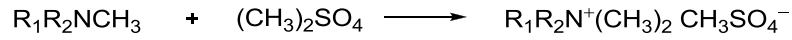
Şekil 2.14

Diğer yöntem ise tersiyer aminlerin alkil bromür ile reaksiyonudur. Bu yolla setil trimetil amonyum bromür hazırlanabilir.



Şekil 2.15

Sülfat anyonu gerektiğinde ise, tersiyer aminlerin dimetil veya dietilsülfat ile reaksiyonundan yararlanılır.



Şekil 2.16

Bu yöntemlerin tümüyle farklı alkil gruplarına ve farklı anyonlara sahip alkil amonyum tuzları hazırlanabilir [8].

2.2.2 Ekolojik ve Toksikolojik Davranışları

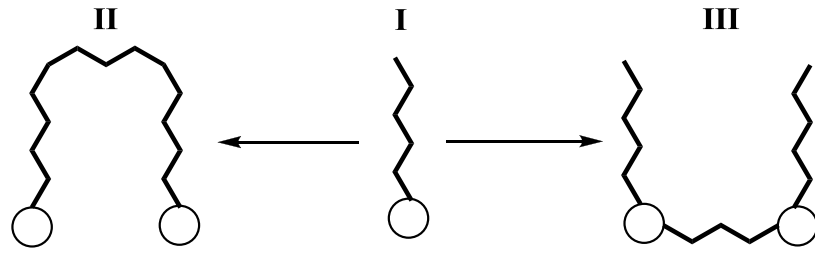
İki özellik de büyük oranda molekülün çeşidine ve alkil grubunun zincir uzunluğuna bağlıdır. Ester grupları içeren kuaterner amonyum tuzları kolaylıkla biyolojik olarak parçalanabilirken katyonik sürfaktanların diğer tipleri uzun süre yok olmazlar.

Bazen toksikolojik etkilerden alkil zincirinin uzunluğu sorumludur. Behenil (C₂₂) ve stearil (C₁₈) türevleri kıyaslığında ikisi de göz ve deriyi tahriş eder. Fakat behenil zinciri çok daha düşük tahriş potansiyeline sahiptir.

Cilt ve mukoza tahrişi, akut toksikliği (ağız/ciltsel), mutajenisite ve duyarlılaşma uzun zincirli ester kuantları için çok düşük olarak değerlendirilmiştir. Orta zincirli (C₈-C₁₂) ester kuantları ise benzer uzunluktaki alkil zincirine sahip olan kuaterner amonyum tuzları kadar biyosid özelliği gösterirler [9]. Biyosidler canlı organizmaların özellikle mikroorganizmaların gelişmelerini durduran ya da öldüren kimyasal maddelerdir.

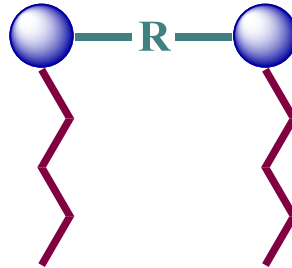
2.3 Katyonik Gemini Sürfaktanlar

Gemini sürfaktanlar yapısal olarak tekrarlanmış amfifilik bileşiklerdir. Amfifil hem hidrofilik hem de hidrofobik özellik gösteren bir bileşiği ifade eder.



Şekil 2.17 : Monomerik sürfaktanın dimerleşme şeması (I) Monomerik sürfaktan (II) Hidrofobik zincirlerin sonundan bağlı (= 'Bola' amfifil) (III) Hidrofobik gruplardan bağlı (= 'Gemini' amfifil)

Monomerlerin birbirlerine bir hidrofobik zincir ile bağlanmasıyla yukarıdaki gibi dimerler elde edilir. Gemini sürfaktanın genel yapısı ise Şekil 2.18 'daki gibidir.



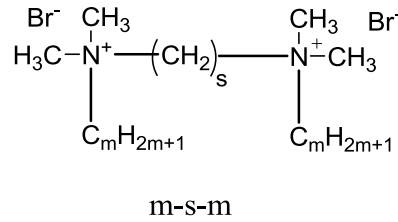
● = Hidrofilik Baş ~~~~~ = Hidrofobik Kuyruk R = Spacer Grubu

Şekil 2.18 : Gemini sürfaktanın şematik görünümü

İki monomeri hidrofilik kısımlarından birbirine bağlayan gruba ‘spacer’ adı verilir. Spacer grubu genellikle bir hidrofobik zincirdir (Şekil 2.18).

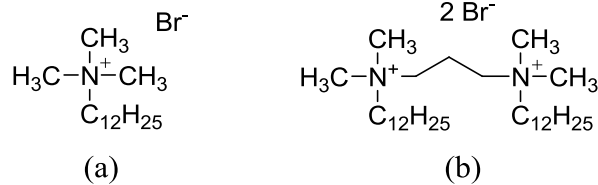
İlk olarak yapılan katyonik gemini sürfaktanların iyi bir kumaş yumuşatıcısı olabileceği yada biyolojik aktivitesinin geliştirilebileceği düşünüldü. Hidrofobik zincirlerin uzunluğu, disimetrisi, amfifilik yapısı (hidrofilik ve hidrofobik) ve spacer ’ın uzunluğu gibi çeşitli parametrelerin etkisi üzerine çalışmalar yapıldı [9-10]. Hatta katyonik gemini sürfaktanların farmasötik uygulamaları üzerine çalışmalar da yapıldı [11].

Gemini sürfaktanların isimlendirilmesinin kolay olması için hidrofobik kuyruklardaki ve spacer grubundaki karbon atomlarının sayısı kullanılarak isimlendirme yapılmıştır. Hidrofobik kuyruklardaki karbon atomu sayısına ‘m’ , spacer grubundaki karbon atomu sayısına ise ‘s’ denilmiştir ve m-s-m şeklinde isimlendirilme yapılmıştır (Şekil 2.19).



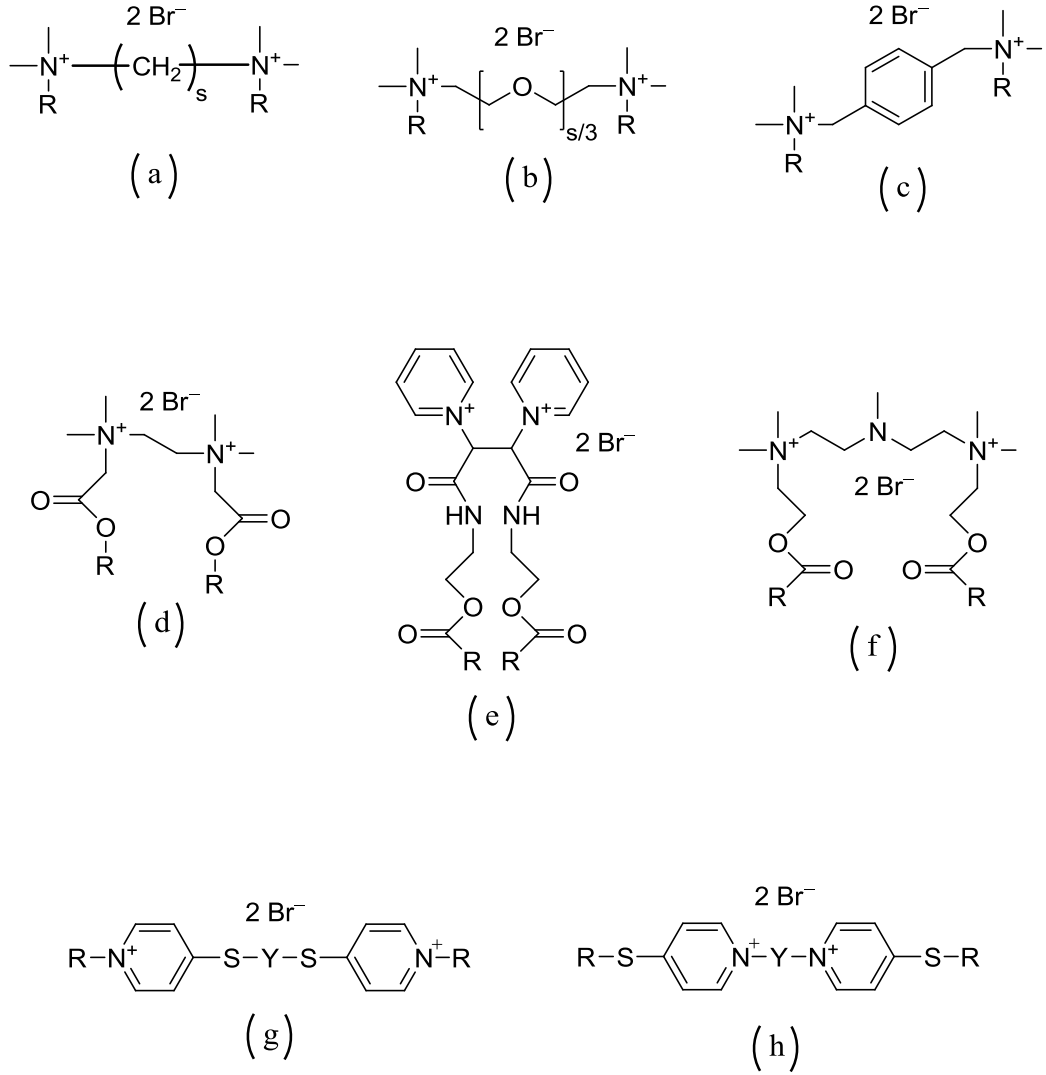
Şekil 2.19

Bu isimlendirmenin daha basit olduğu Şekil 2.20 ’deki gibi bir örnek ile gösterilebilir.



Şekil 2.20 : (a) Trimetildodesil amonyum bromür (b) (12-3-12) ya da Trimetilen-1,3-bis-(N,N-dimetil-dodesiloamonyum bromür)

Aşağıdaki bileşikler katyonik gemini sürfaktanlara örnek olarak gösterilebilirler.



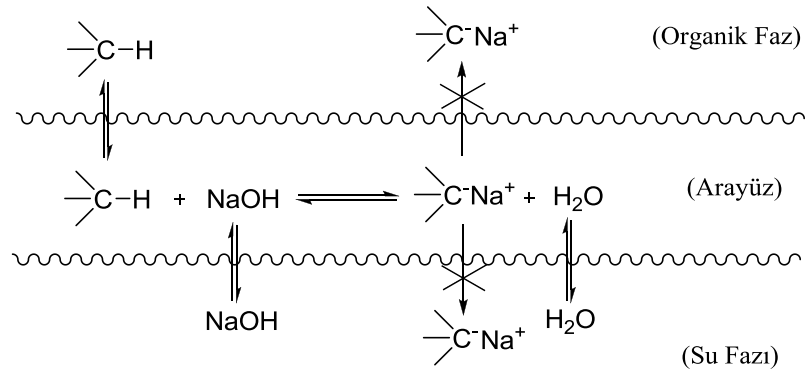
Şekil 2.21 : Sentetik olarak hazırlanmış dikuaterner amonyum geminileri (a, b, c, d, f) ve dipiridinyum geminileri (e, g, h) [9].

2.4 Çok Fazlı Sistemler ve Faz Transfer Katalizörleri

İki molekül arasında bir reaksiyonun gerçekleşebilmesi için reaksiyona giren moleküllerin birbiriyle temas etmesi gerekir. Bir nükleofilik yer değiştirme reaksiyonunda nükleofil suda çözünen fakat diğer organik çözücülerde çözünmeyen bir anyon ve substrat da suda veya diğer polar çözücülerde çözünmeyen bir organik bileşik olduğunda reaktantlar birbiriyle temas edemezler. Böyle bir nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu zor yürür veya gerçekleşmez. Dolayısıyla farklı kimyasal karakterde iki reaktant söz konusu olduğunda, bu reaktantların aynı fazdaki çözünürlükleri reaksiyon vermek için uygun konsantrasyona ulaşmayabilir. Bu zorluğun üstesinden gelmek için uygun bir faz transfer katalizörü kullanılmalıdır [14].

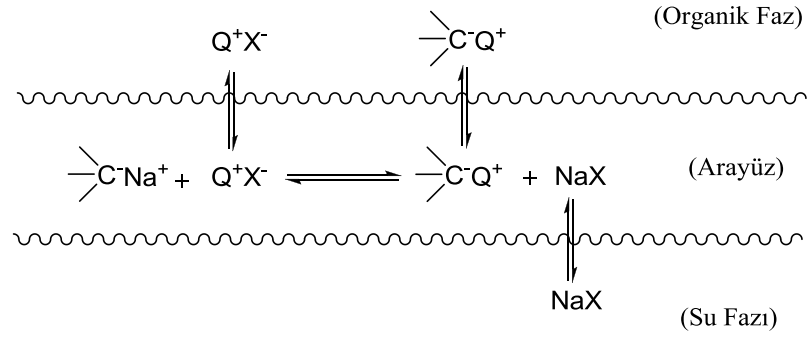
Kuaterner amonyum bileşikleri, fosfonyum bileşikleri, piridinyum bileşikleri, taç eterler, kaliksarenler, siklofanlar, siklodekstrinler, polietilen glikoller faz transfer katalizörü olarak kullanılan bileşiklerdir. Bunlardan aktivite, kararlılık, bulunma, uygulanabilirlik ve maliyete göre en uygun faz transfer katalizörü kuaterner amonyum tuzlarıdır ve sıklıkla endüstriyel uygulamalarda bunlar kullanılır.

2.4.1 Faz Transfer Katilizli Reaksiyonun Mekanizması



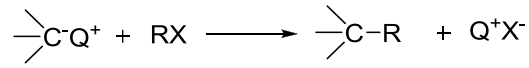
Şekil 2.25

Öncelikle ara yüzde organik substrat ve inorganik reaktifin reaksiyonu ile bir iyon çifti oluşur. Bu iyon çifti lipofilik bir anyon ve hidrofilik bir katyon içerir. Bu sebeple organik faza yada su fazına geçemez.



Şekil 2.26

Ortama faz transfer katalizörü (QX) ilavesiyle arayüzde bir lipofilik iyon çifti oluşur. Bu iyon çifti kolaylıkla organik faza geçer ve organik fazda nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirir [15].



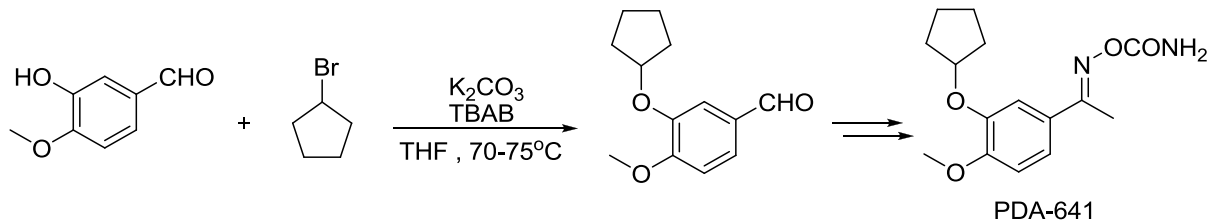
Şekil 2.27

2.5 Katyonik Sürfaktanların Faz Transfer Katalizörleri Olarak Kullanımı

2.5.1 Faz Transfer Katalizli Reaksiyonlar

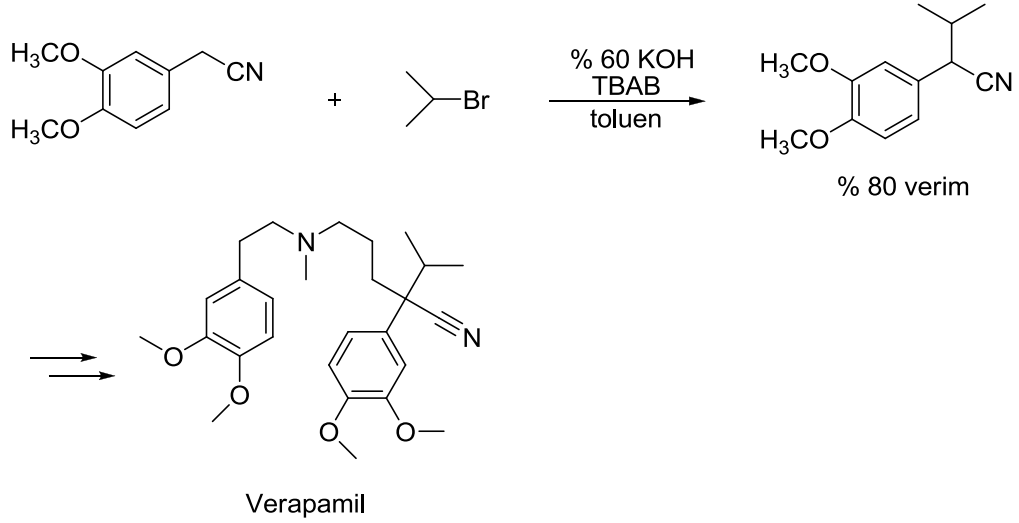
Alkilleme ve nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları başta olmak üzere pek çok organik sentezde faz transfer katalizörü kullanılmaktadır. Alkilleme reaksiyonu, Michael katılması, Darzens reaksiyonu, Aldol reaksiyonu, Horner-Wadsworth-Emmons reaksiyonu, epoksitleme, oksitleme, indirgeme, nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu, polimerizasyon gibi reaksiyonlarda faz transfer katalizörü kullanılabilir [16].

Alkilleme Reaksiyonları



Şekil 2.28

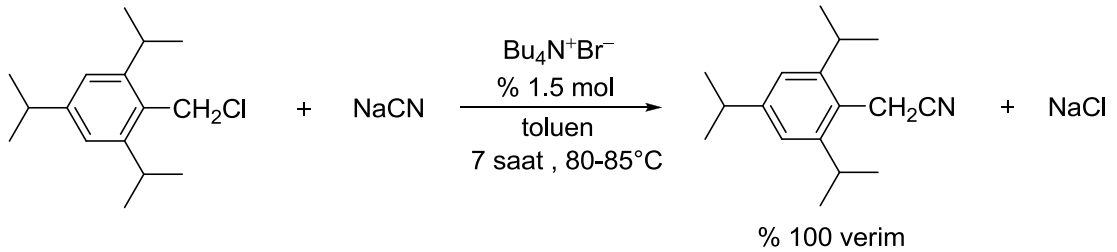
PDA-641 astım ve depresyon tedavisinde kullanılan bir ilaçtır ve sentez aşamalarından biri olan alkilleme Şekil 2.28 'deki faz transfer katalizli reaksiyonda tetrabutilamonyum bromür faz transfer katalizörü eşliğinde gerçekleştirilmiştir [17].



Şekil 2.29

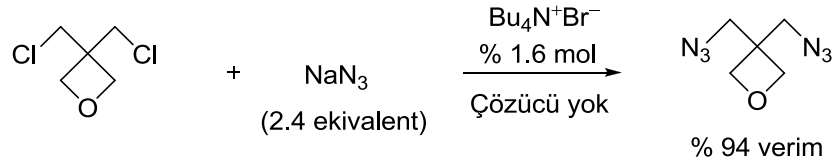
Verapamil hipertansiyon, göğüs ağrısı ve kalp ritim düzensizliği tedavisinde kullanılan bir ilaçtır. Şekil 2.29 'da verapamil eldesinde ilk basamakta tetrabutil amonyum bromür (TBAB) faz transfer katalizörü kullanılarak % 80 verimle alkilleme reaksiyonunun gerçekleştirildiği rapor edilmiştir [18].

Nükleofilik Yer Değiştirme Reaksiyonları



Şekil 2.30

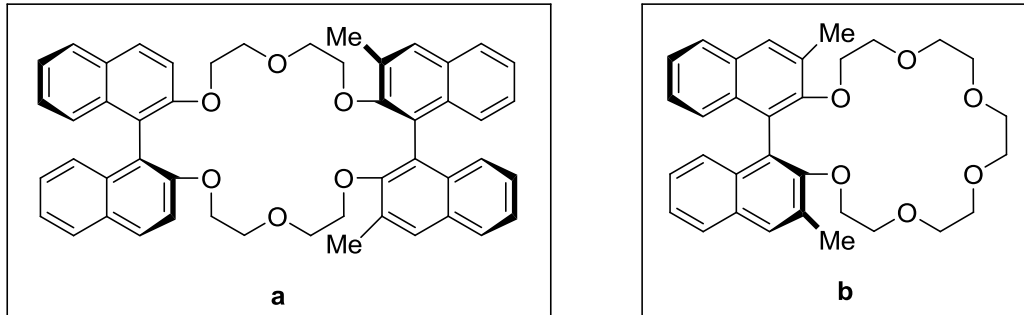
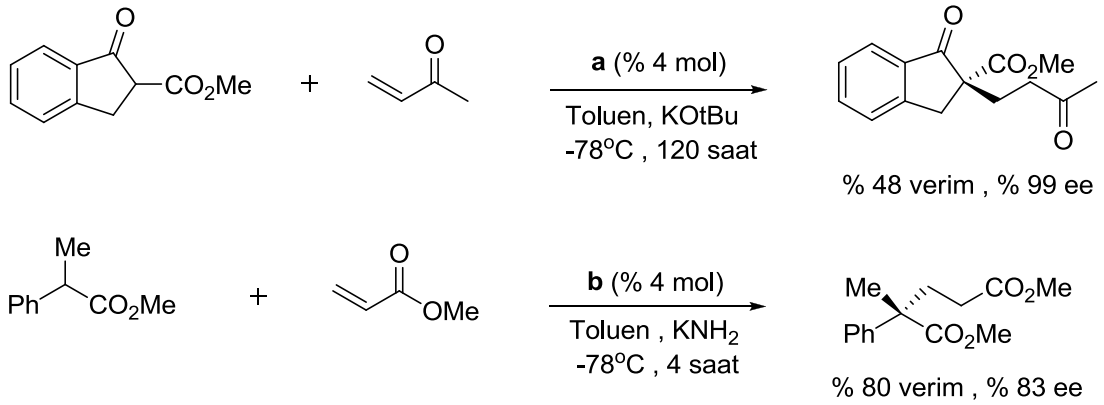
Yukarıdaki reaksiyonda tetrabutilamonyum iyonu siyanür ile lipofilik iyon çifti oluşturarak nükleofili organik faza taşımıştır ve organik fazda kantitatif olarak yer değiştirme reaksiyonu gerçekleşmiştir [19].



Şekil 2.31

Şekil 2.31 'da tetrabutilamonyum bromür azür iyonunu organik faza taşıyarak organik substrat ile reaksiyona girmesini sağlamıştır. Reaksiyon % 94 verimle gerçekleşmiştir [20].

Michael Katılması



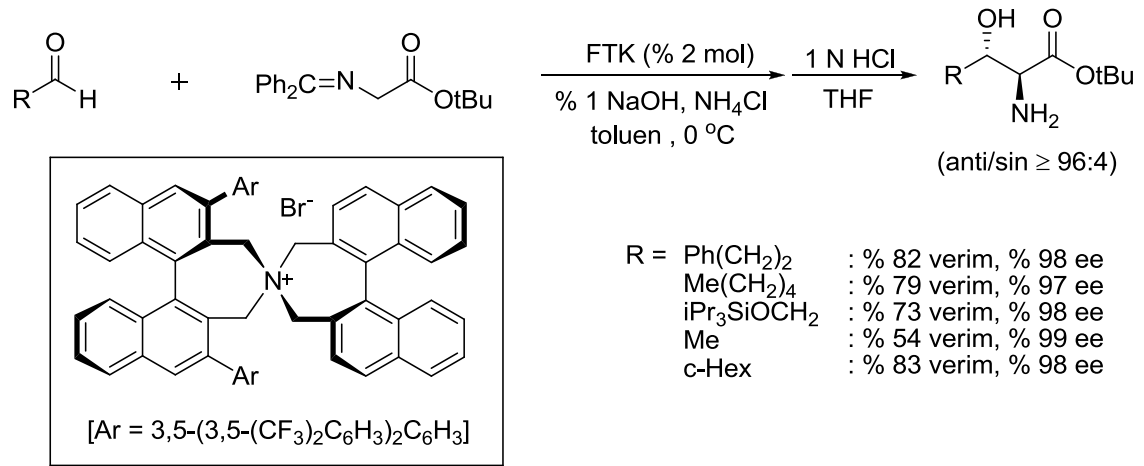
Şekil 2.32

İlk reaksiyonda (S,S) kiral taç eter (a) kullanılmıştır. β -keto esterin asidik hidrojeni koparılmış ve daha sonrasında da Michael tipi reaksiyon % 99 enantiyomerik fazlalıkla gerçekleşmiştir. İkinci reaksiyonda ise (S) kiral taç eter (b)

kullanılarak % 80 verim ve % 83 enantiyomerik fazlalık ile Michael katılması üzerinden reaksiyon gerçekleşmiştir [21].

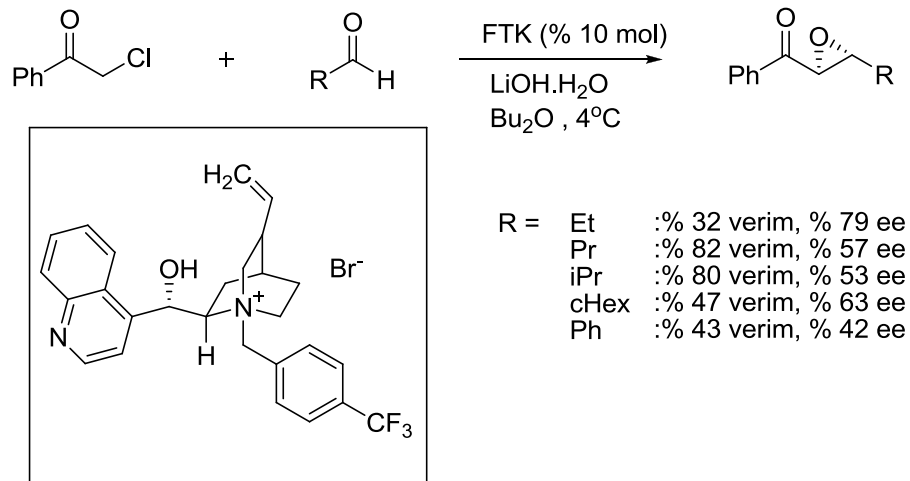
Aldol Reaksiyonu

(R,R) kiral kuarterner amonyum tuzu kullanılarak yüksek verim ve % 99 'a varan enantiyomerik fazlalıkla α -amino esterlerin sentezi gerçekleştirilmiştir [22].



Şekil 2.33

Darzens Reaksiyonu

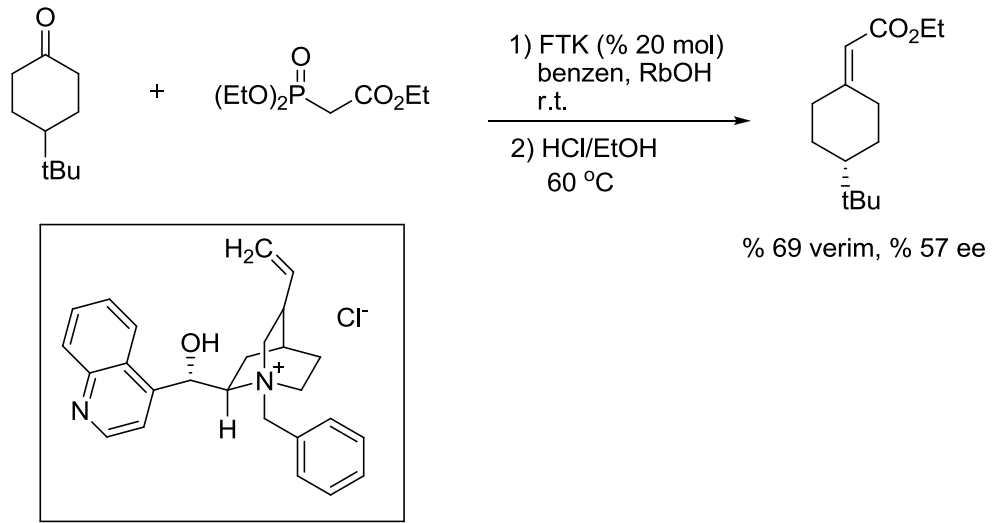


Şekil 2.34

Çinçonyum kiral faz transfer katalizörü kullanılarak α -halo ketonlardan Darzen reaksiyonu ile α,β -epoksi ketonlar elde edilmiştir (Şekil 2.34) [23].

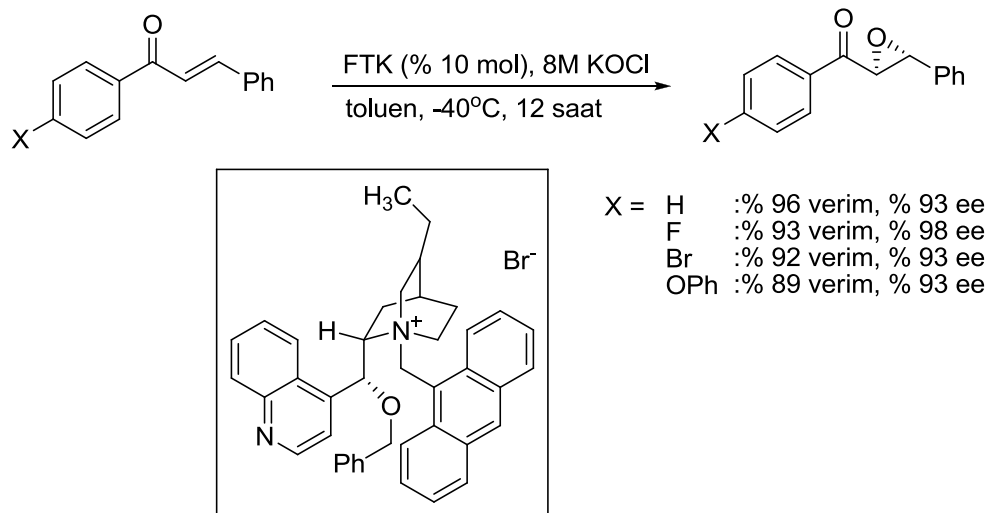
Horner-Wadsworth-Emmons Reaksiyonu

Çinçonyum kiral faz transfer katalizörü kullanılarak Horner-Wadsworth-Emmons reaksiyonu ile % 69 verimle α,β -doymamış ester eldesi gerçekleşmiştir [24].



Şekil 2.35

Epoksitleme Reaksiyonu

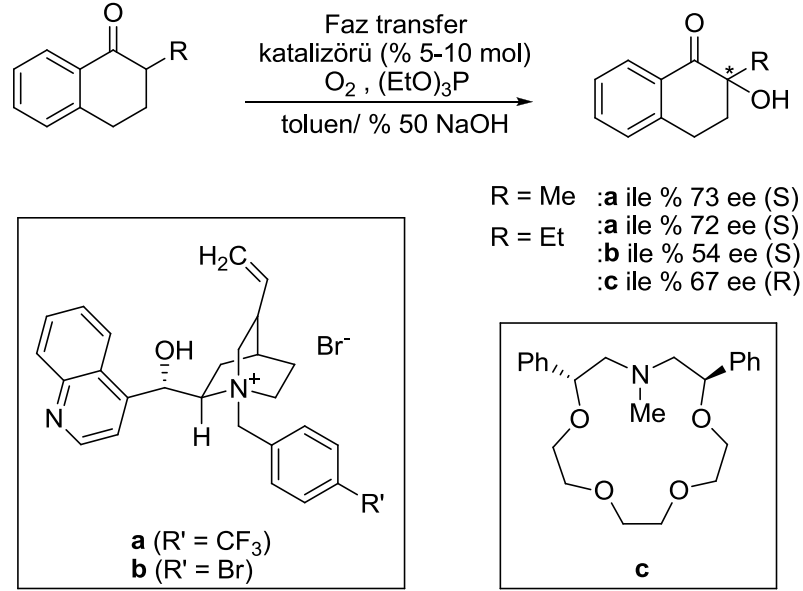


Şekil 2.36

Çinçonidinyum tuzları kiral faz transfer katalizörü kullanılarak yüksek verim ve enantiyomerik fazlalık ile α,β -epoksi keton elde edilmiştir (Şekil 2.36) [25].

Oksitleme Reaksiyonu

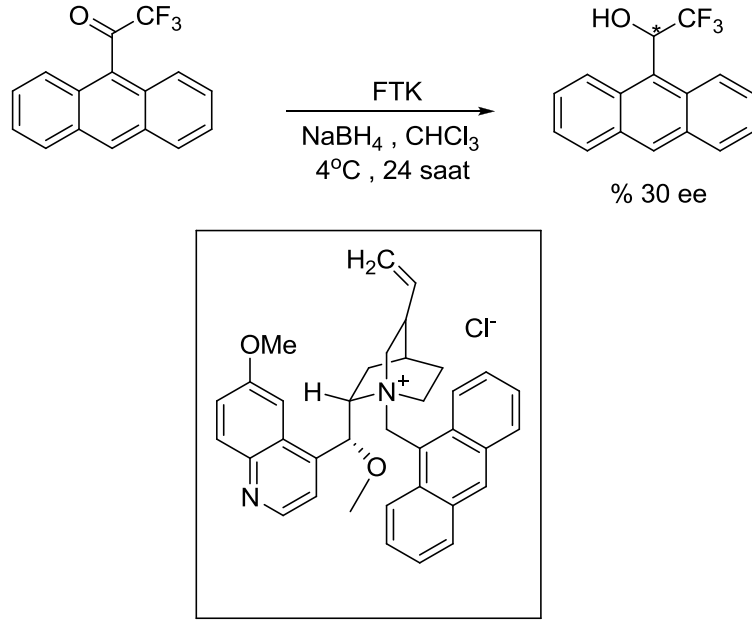
Çinçonyum ve (R,R) aza taç eter faz transfer katalizörleri kullanılarak ketonun α pozisyonu oksitlenerek α -hidroksi ketonların sentezi gerçekleştirilmiştir. Çinçonyum katalizörü ile S enantiyomer, (R,R) aza taç eter ile R enantiyomer daha fazla oluşmuştur [26].



Şekil 2.37

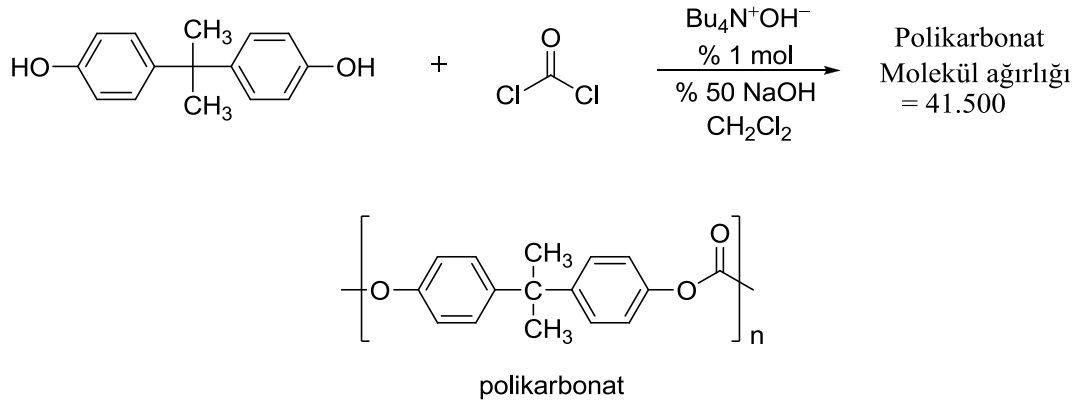
İndirgeme Reaksiyonu

Kuininyum kiral faz transfer katalizörü kullanılarak aril triflorometil ketonun sodyumborohidür ile indirgeme reaksiyonu % 30 enantiyomerik fazlalıkla gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.38) [27].



Şekil 2.38

Polimerleşme



Şekil 2.39

Polikarbonatların işlenmesi, kalıplanması, ısıl olarak şekillendirilmesi kolaydır. Bu tip plastikler modern imalat sektöründe çok geniş kullanım alanı olan plastiklerdir. Bisfenol A ve fosgenin faz transfer katalizli polimerizasyonu tetrabutül amonyum hidroksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir [28].

2.5.2 Faz Transfer Katalizli Reaksiyonlarda Alkil Zincirlerinin Reaksiyona Etkisi

Faz transfer katalizörlü reaksiyonların başarılı olabilmesi, anyonun su fazından organik faza geçebilirliğine bağlıdır. Organik faza geçirilen bu anyon aktif ve reaksiyona hazır olmalıdır. Reaksiyonun oluşması için katalizör organik faz içinde yeterince dağılabilmelidir. Organik fazdaki katalizörün dağılımı ve anyonla ilişkisi, kuaterner katyonun ve su fazından organik faza geçecek anyonun yapısına bağlıdır.

- Tetrametil amonyum tuzu ($(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Y}^-$) genellikle organik çözeltilerde iyi dağılamaz. Bu yüzden genellikle iyi faz transfer katalizörü değildir. Sadece, büyük organik anyonlar ile oluşturdukları iyon çifti ile veya yüksek saflıktaki organik çözücülerin kullanımı ile bu dağılım artırılabilir.
- Tetraetilamonyum ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{Y}^-$) ve tetrapropilamonyum ($(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{Y}^-$) tuzlarında küçük anyonların taşınması için zayıf katalizörlerdir.
- Tetrabütilamonyum tuzları faz transfer katalizörü olarak yüksek verim gösterirler.
- Kuaterner amonyum katyonları, R_4N^+ , $\text{R}=\text{C}_5\text{H}_{11}$ den $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ a kadar olan faz transfer katalizörleri anyonu kolaylıkla organik faza taşırlar ve yüksek katalitik aktivite gösterirler.
- Daha yüksek tetraalkilamonyum tuzları, R_4N^+ , $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ve yüksek olanlar anyonu kolaylıkla organik faza taşırlar. Ancak Organik ve su fazı arasında anyon aktarımı yavaş olur ve bu 5-10 karbonlu olanlara göre reaksiyon oranını düşürür.

Tablo 2.1 'de 1-bromooktan ve tiyofenoksinin, benzen/su karışımı içindeki reaksiyon oranına katalizör yapısının etkisi gösterilmiştir. Bu reaksiyon için bu tablodaki faz transfer katalizörlerinden en uygununun etiltrioktilfosfonyum bromür olduğu görülmektedir [29].

Katalizör	$K \times 10^3, \text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$
$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^-$	<0.0016
$(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+\text{Br}^-$	0.0056
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{Br}^-$	5.2
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{MeN}^+\text{Cl}^-$	31
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{EtP}^+\text{Br}^-$	37
$(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{Et}_3\text{N}^+\text{Br}^-$	0.0015
$(\text{C}_8\text{H}_{17})\text{Et}_3\text{N}^+\text{Br}^-$	0.16
$(\text{C}_{10}\text{H}_{21})\text{Et}_3\text{N}^+\text{Br}^-$	0.24
$(\text{C}_{12}\text{H}_{25})\text{Et}_3\text{N}^+\text{Br}^-$	0.28
$(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{Et}_3\text{N}^+\text{Br}^-$	0.48

Tablo 2.1

2.5.3 Faz Transfer Katalizli Reaksiyonlarda Organik Çözücünün Etkisi

Sadece anyonun organik faza geçişi yeterli değildir, aynı zamanda anyonun organik fazda yüksek derecede reaktif olması gerekir. Hem kullanılan çözücünün polaritesi hem de kation anyon arasındaki iyon uzaklığı anyonun aktivitesini etkiler. Anyonların apolar çözücü için yüksek ilgileri yoksa su fazında bulunmayı tercih ederler.

Faz transfer katalizörlerinde genellikle anyonun organik faza uygun oranda geçişini sağlayacak polariteye sahip çözücüler gereklidir ve çözücü organik faz reaksiyonunun oranını arttırmalıdır. Genellikle faz transfer katalizörlerinde diklorometanla (CH_2Cl_2) birlikte polar bir çözücü kullanılır. Çünkü bu çözücüler kuaterner tuzları ve diğer faz transfer katalizörlerini çözerler ve organik faz reaksiyonu için geçiş adımını da hızlandırırlar [30].

Tablo 2.2 'de organik ve su fazı arasında tetrabütilyum bromürün dağılımı üzerinde çözücülerin etkisi kıyaslanmıştır [31].

Çözücü	Ekstraksiyon Sabiti , E_{QBr}^*
C_6H_6	>10.0
C_6H_5Cl	>10.0
$o-C_6H_4Cl_2$	>10.0
$n-C_4H_9Cl$	>10.0
$Cl(CH_2)_4Cl$	3.33
$Cl(CH_2)_3Cl$	0.34
$Cl(CH_2)_2Cl$	0.16
CH_2Cl_2	0.028
$CHCl_3$	0.021
$C_2H_5COC_2H_5$	0.91
$CH_3COC_2H_5$	0.071
$n-C_4H_9OH$	0.014

$$*E_{QBr} = \frac{[Q^+]_{aq} [Br^-]_{aq}}{[QBr]_{org}}$$

Tablo 2.2

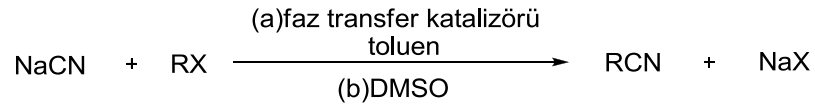
Anyonların organik faza geçişi organik fazın polaritesi ve organik reaktanta bağlıdır. Organik fazın polaritesinin ve hidrojen bağı gücünün, küçük anyonların organik faza geçişinde büyük bir etkisi vardır. Yine de birçok faz transfer katalizörü reaksiyonu çözücüsüz ortamda yürür. Bu durumda organik reaktant çözücü gibi kullanılır [30].

2.5.4 Faz Transfer Katalizörü Kullanımının Faydaları

- Verimliliğin artması:
 - a-) Verimin artması ve reaksiyon zamanının azalması
 - b-) İşlemlerin azalması ve reaktör hacim veriminin artması.
- Çevresel performansın artması:
 - a-) Çözücüyü gidermek, azaltmak veya yeniden kullanmak.

- b-) Yan ürünlerin azalması.
- Kalitenin artması:
 - a-) Seçiciliğin artması.
 - b-) Yan ürünün azalması.
- Güvenliğin artması:
 - a-) Ekzoterm kontrolü (düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi).
 - b-) Zararlı ham maddenin kullanımının azalması.
- Üretim maliyetlerinin azalması:
 - a-) Birim işlemlerin azalması.
 - b-) Ham maddenin idareli kullanılması.

Çevresel açıdan faz transfer katalizörü kullanımı çok avantajlıdır [15]. Organik substrat ve inorganik reaktifi çözen bir çözücü kullanımı ile faz transfer katalizörü kullanımını bir örnek ile kıyaslamak gerekirse;



Şekil 2.40

Faz transfer katalizörlü ve toluenli siyanürleme işleminin dimetil sülfoksitli (DMSO) siyanürleme işlemine göre çevresel avantajları şunlardır:

- 1) % 85 daha az sulu atık.
- 2) % 19 yüksek verim.
- 3) Geri kazanılmayan DMSO, tamamen geri kazanılan ve diğer işlemlerde kullanılabilen toluen.

BÖLÜM 3

MATERYALLER VE YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasallar

N,N,N',N'-tetrametiletilen diamin (Fluka)

1-bromodekan (Fluka)

1-bromododekan (Fluka)

1-bromoheksadekan (Fluka)

N,N-dimetildodesil amin (Fluka)

N,N-dimetilheksadesil amin (Fluka)

1,3-dibromopropan (Aldrich)

1,6-dibromoheksan (Fluka)

1,10-dibromodekan (Fluka)

α,α' -dibromo-p-ksilen (Fluka)

Bromoasetil bromür (AlfaAesar)

1-dekanol (AlfaAesar)

1-dodekanol (AlfaAesar)

1-heksadekanol (AlfaAesar)
2-(dimetilamino)-etanol (Merck)
3-(dimetilamino)-propanol (Merck)
Dekanoil klorür (Merck)
Lauroil klorür (Merck)
Palmitoil klorür (Merck)
Etil Asetat (Tekkim)
Heksan (Tekkim)
Bromosiklopentan (Aldrich)
1-bromooktan (Aldrich)
İzovanilin (Aldrich)
 K_2CO_3 (Merck)
Tetrabütülamonyum bromür (Fluka)
4-dimetilaminopiridin (Fluka)
Piridin (Merck)
THF (Merck)
 $CaCl_2$ (Tekkim)
Diklorometan (Merck)
Aseton (Merck)
Dietil eter (Merck)
 $MgSO_4$ (Merck)
 $NaHCO_3$ (Merck)

3.2 Kullanılan Alet ve Gereçler

Brook Crompton 2 aşamalı vakum pompası

Buchi Labrotechnik AG, R-114a29 B-480 Rotevaporatör

Chittern Scientific manyetik karıştırıcılı ısıtıcı; 4 kademe sıcaklık, 10 kademe karıştırıcı hız ayarı

Wisd WiseTherm manyetik karıştırıcılı ceketli ısıtıcı; 13 kademe sıcaklık, 13 kademe karıştırıcı hız ayarı

Elektro-manyetik, 300°C termostatlı ısıtıcı

Elektrothermal ceketli, 450°C termostatlı ısıtıcı

Gec Avery dört haneli terazi

Nüve EV = (Vakum etüvü, 250°C, -760 mmHg vakummetre)

Mattson 1000 FTIR Spektrofotometresi

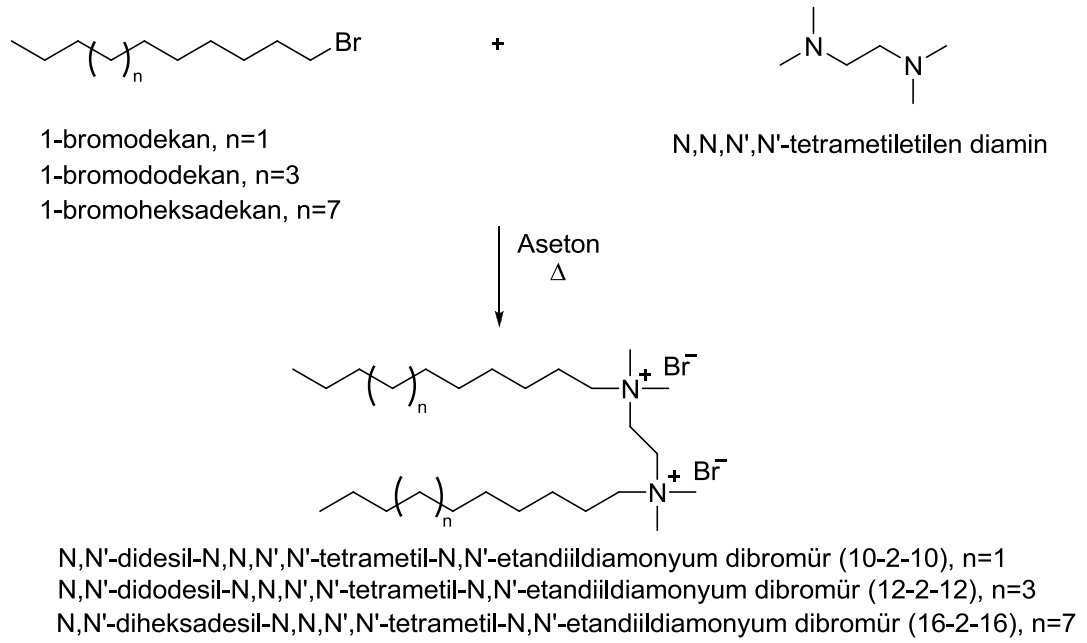
Shimadzu IR 470 IR Spektrofotometresi

Varian 300 MHz Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi

Thermo Trace GC Ultra DSQ 30 Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi

3.3 Kullanılan Yöntemler

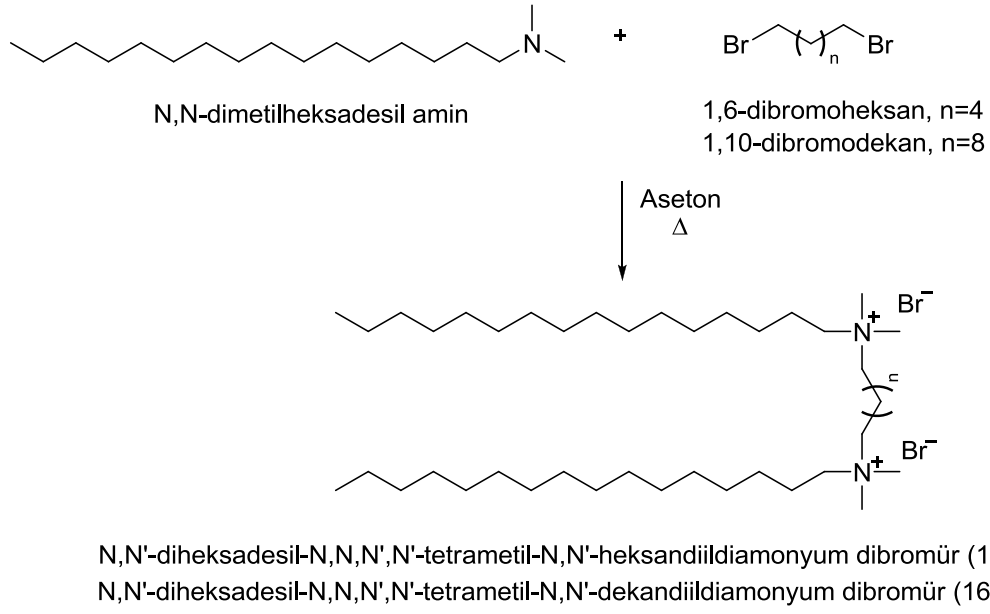
Bu çalışmanın birinci aşamasında, farklı uzunlukta düz ve ester fonksiyonel grubu taşıyan hidrofobik alkil gruplarına sahip katyonik gemini sürfaktanlar sentezlendi. İkinci aşamasında, katyonik dimerik sürfaktanların faz transfer katalizörü olarak davranışı izovanilin alkenleme reaksiyonu temel alınarak incelendi. Saflaştırma işlemi için kristallendirme ve kolon kromatografisi yöntemleri uygulanmıştır. IR, NMR ve GC-MS ile yapı aydınlatılması yapıldı.



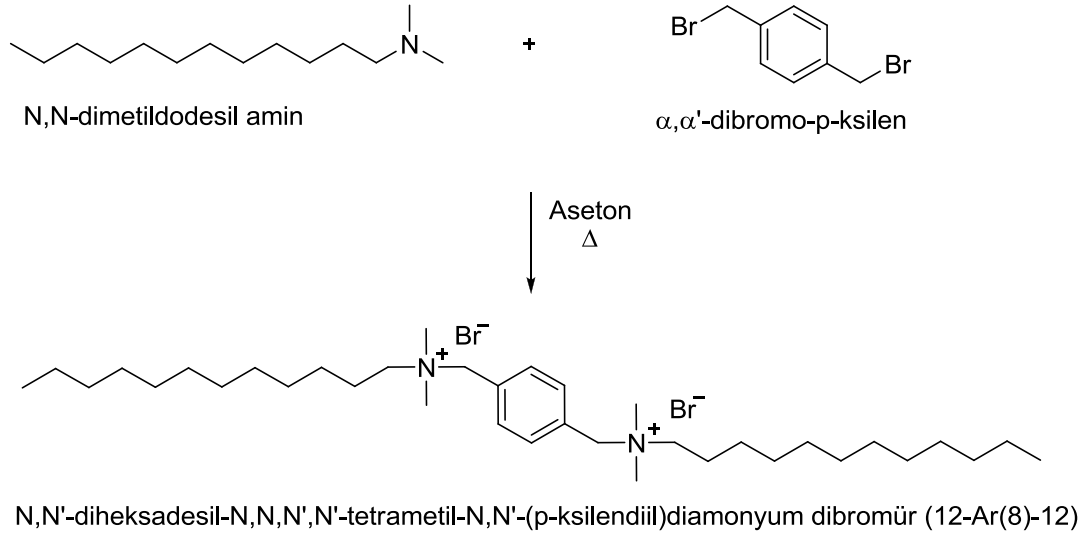
Şekil 3.1 : 10-2-10, 12-2-12, 16-2-16 katyonik gemini sürfaktanların sentezi

Dimerik kuaterner amonyum bileşiklerinin sentezi için iki metod kullanılır. Bunlardan ilki bir tersiyer amin ve uzun zicirli bir alkil halojenürün S_N2 reaksiyonudur. Şekil 3.1 'deki gibi N,N,N',N'-tetrametiletilen diamin ve farklı hidrofobik alkil zincirine sahip alkil halojenürler kullanılarak 10-2-10, 12-2-12, 16-2-16 katyonik gemini sürfaktanların sentezi gerçekleştirilebilir.

İkinci yöntem bir tersiyeramin ve bir dihaloalkanın S_N2 tipi reaksiyonudur. N,N-dimetilheksadesil amin 'in dibromoalkanlar ile reaksiyonuyla 16-6-16 ve 16-10-16 katyonik gemini sürfaktanların sentezi gerçekleştirilebilir (Şekil 3.2). N,N-dimetildodesil amin'in α,α' -dibromo-p-ksilen ile reaksiyonuyla da 12-Ar(8)-12 katyonik gemini sürfaktanların sentezi gerçekleştirilebilir (Şekil 3.3).

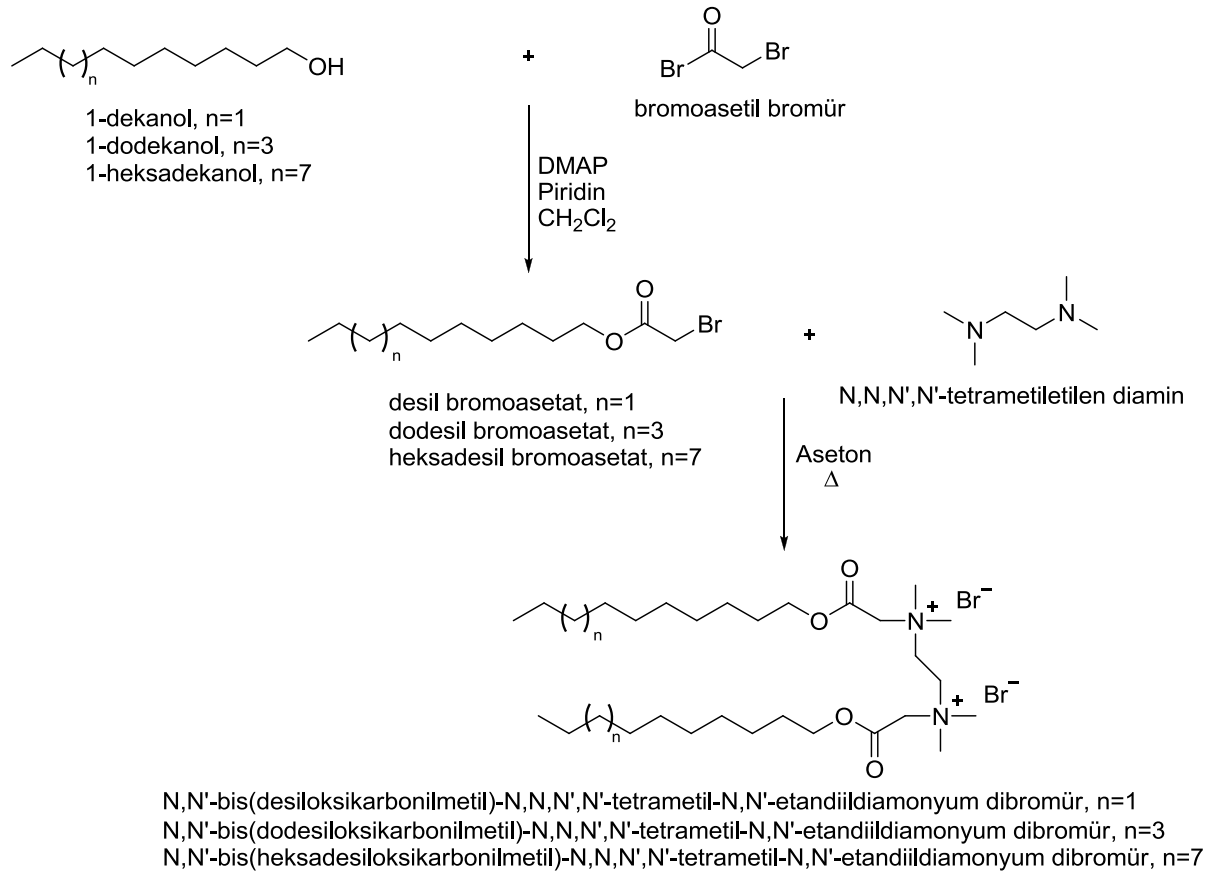


Şekil 3.2 : 16-6-16, 16-10-16 katyonik gemini sürfaktanların sentezi



Şekil 3.3 : 12-Ar(8)-12 katyonik gemini sürfaktanın sentezi

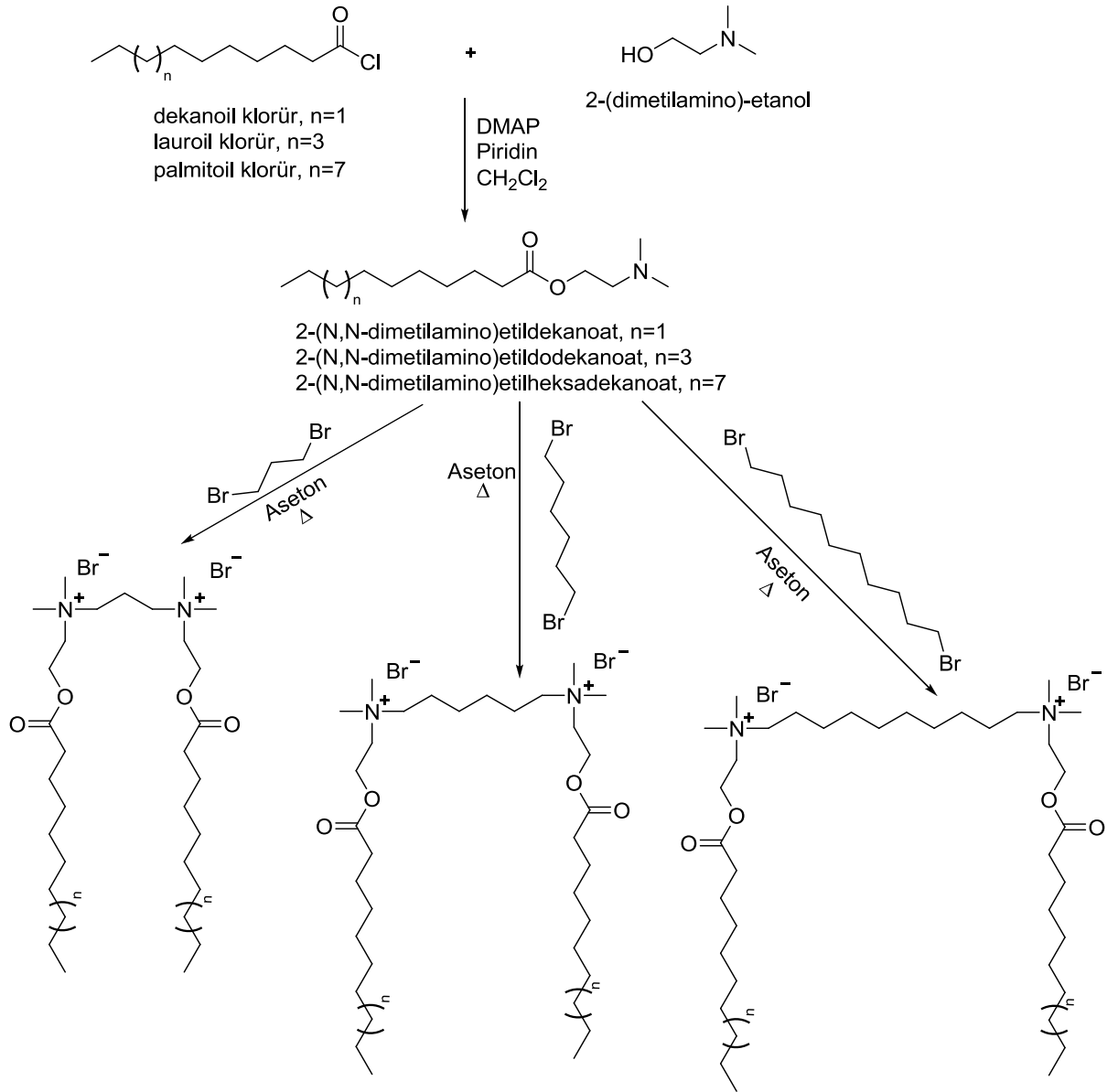
Uzun hidrofobik zincire sahip alkoller ile bromoasetil bromür 'ün reaksiyonuyla α -bromo esterler sentezlenebilir. Bunların da N,N,N',N'-tetrametiletilen diamin kullanılarak kuaternerleşmesi sağlanarak E10-2-10E, E12-2-12E, E16-2-16E ester fonksiyonel grubu taşıyan katyonik gemini sürfaktanların sentezi gerçekleştirilebilir (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 : E10-2-10E, E12-2-12E, E16-2-16E katyonik gemini sürfaktanın sentezi

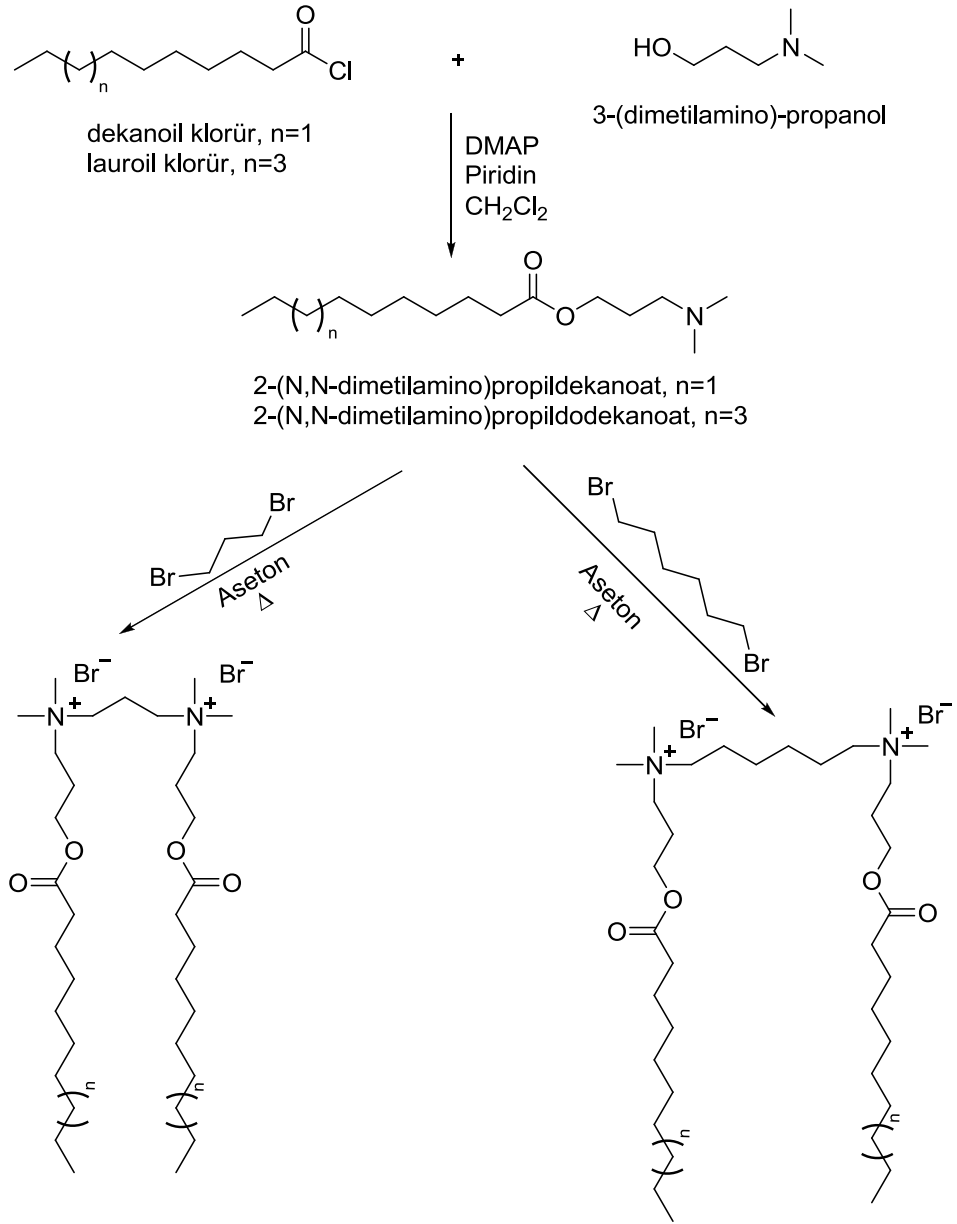
Uzun alkil zincirine sahip açıl klorürler ile 2-(dimetilamino)etanol 'ün reaksiyonuyla 2-(N,N-dimetilamino)etildekanoat, 2-(N,N-dimetilamino)etildodekanoat ve 2-(N,N-dimetilamino)etilheksadekanoat sentezi gerçekleştirilebilir. Bunlarında dihaloalkanlarla reaksiyonuyla Şekil 3.5 'teki gibi ester fonksiyonel grubu taşıyan farklı uzunlukta hidrofobik alkil gruplarına sahip katyonik gemini sürfaktanlar planlanmıştır.

Uzun alkil zincirine sahip açıl klorürler ile 2-(dimetilamino)propanol 'ün reaksiyonuyla 2-(N,N-dimetilamino)propildekanoat, 2-(N,N-dimetilamino)propildodekanoat ve 2-(N,N-dimetilamino)etilheksadekanoat sentezi gerçekleştirilebilir. Bunlarında dihaloalkanlarla reaksiyonuyla Şekil 3.6 'daki gibi ester fonksiyonel grubu taşıyan farklı uzunlukta hidrofobik alkil gruplarına sahip katyonik gemini sürfaktanlar planlanmıştır.



N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum Dibromür, n=1, s=3
 N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum Dibromür, n=1, s=6
 N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum Dibromür, n=3, s=3
 N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum Dibromür, n=3, s=6
 N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum Dibromür, n=7, s=3
 N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum Dibromür, n=7, s=6
 N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dekanandiildiamonyum Dibromür, n=7, s=10

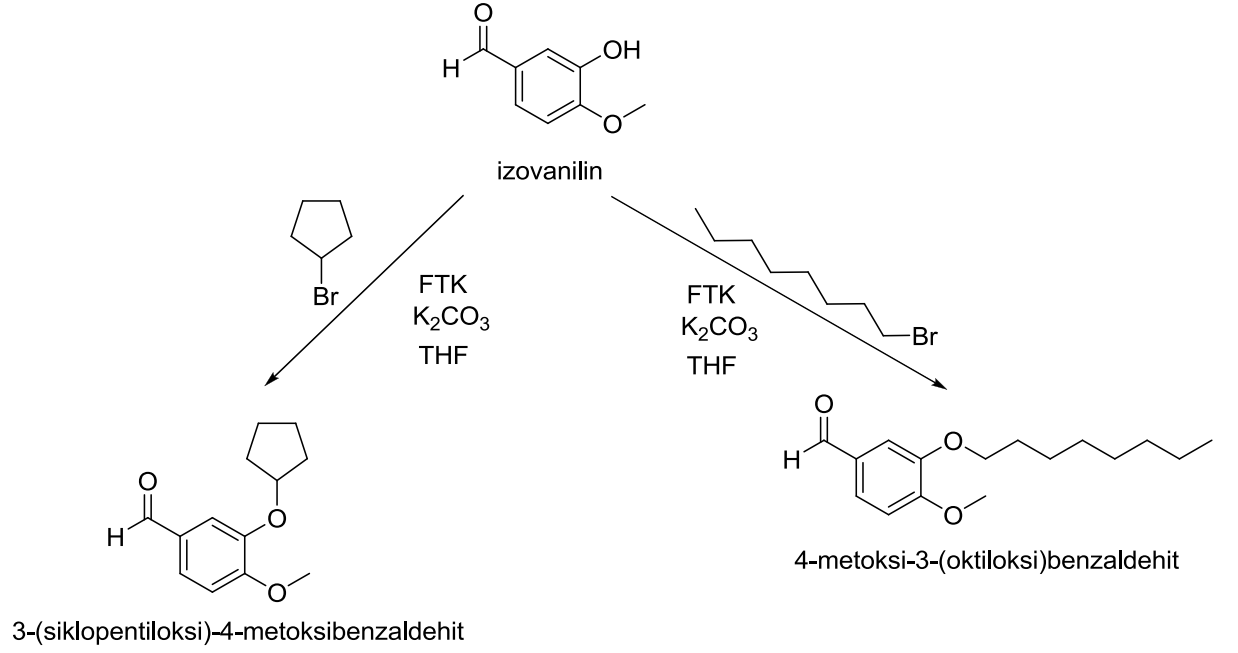
Şekil 3.5 : 2-(dimetilamino)-etanol 'den başlanarak elde edilen ester fonksiyonel grubuna sahip katyonik gemini sürfaktanın sentezi



N,N'-bis(3-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum Dibromür, n=1, s=3
 N,N'-bis(3-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum Dibromür, n=1, s=6
 N,N'-bis(3-(dodekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum Dibromür, n=3, s=3
 N,N'-bis(3-(dodekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum Dibromür, n=3, s=6

Şekil 3.6 : 3-(dimetilamino)-propanol 'den başlanarak elde edilen ester fonksiyonel grubuna sahip katyonik gemini sürfaktanın sentezi

İzovanilin 'in 1-bromooktan ve bromosiklopentan ile alkilleme reaksiyonları faz transfer katalizörü olmadan, tetra bütül amonyum bromür gibi klasik bir faz transfer katalizörü ve gemini sürfaktanlar faz transfer katalizörü olarak kullanılarak gerçekleştirilebilir. (Şekil 3.7).



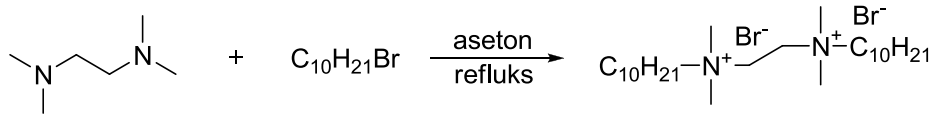
Şekil 3.7 : 3-(siklopentiloksi)-4-metoksibenzaldehit ve 4-metoksi-3-(oktiloksi)-benzaldehit sentezi

BÖLÜM 4

DENEYLER VE SONUÇLAR

4.1 N,N'-didesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür (10-2-10)

Sentezi



Şekil 4.1

Deney:

N,N,N',N'-tetrametiletilen diamin (4.64 g, 40 mmol) ve 200 ml aseton 500 ml 'lik balona alındı. Üzerine 1-bromodekan (17.68 g, 80 mmol) eklendi ve 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım ile birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 2.28 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. ¹H ve ¹³C NMR spektrumları alındı.

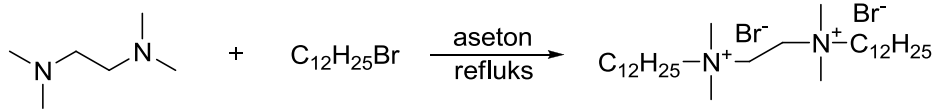
Ürün verimi : % 10

E.n. : 125-127 °C

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.88 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 28H), 1.93 (m, 4H), 3.50 (s, 12H), 3.74 (m, 4H), 4.74 (s, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.4, 22.9, 23.0, 26.4, 29.4, 29.5, 29.8, 32.1, 51.5, 56.7, 65.7.

4.2 N,N'-didodesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür (12-2-12) Sentezi



Şekil 4.2

Deney:

N,N,N',N'-tetrametiletilen diamin (2.32 g, 20 mmol) ve 100 ml aseton 250 ml 'lik balona alındı. Üzerine 1-bromododekan (9.96 g, 40 mmol) eklendi ve 16 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım ile birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 10.07 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. ¹H ve ¹³C NMR spektrumları alındı.

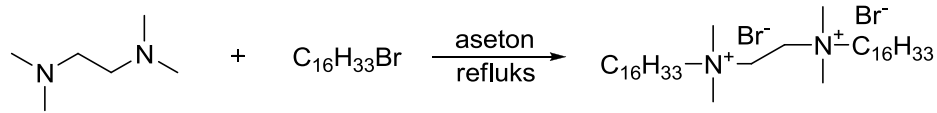
Ürün verimi : % 82

E.n. : 156-158 °C

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.87 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 36H), 1.80 (m, 4H), 3.48 (s, 12H), 3.68 (m, 4H), 4.65 (s, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 22.9, 23.2, 26.4, 29.5, 29.7, 29.8, 32.1, 51.3, 56.9, 66.0.

4.3 N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum dibromür (16-2-16) Sentezi



Şekil 4.3

Deney:

N,N,N',N'-tetrametiletilen diamin (5.81 g, 50 mmol) ve 150 ml aseton 250 ml 'lik balona alındı. Üzerine 1-bromoheksadekan (30.75 g, 100 mmol) eklendi ve 8 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım ile birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 32.90 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları alındı.

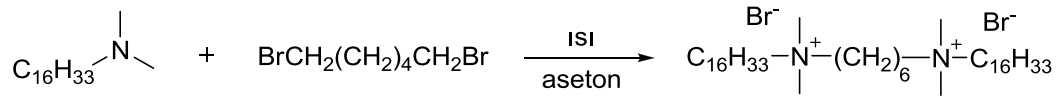
Ürün verimi : % 90

E.n. : 174-176 °C

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.88 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 52H), 1.94 (m, 4H), 3.51 (s, 12H), 3.73 (m, 4H), 4.75 (s, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 22.9, 23.2, 26.4, 29.6, 29.7, 29.9, 32.1, 51.3, 57.0, 66.0.

4.4 N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür (16-6-16) Sentezi



Şekil 4.4

Deney:

N,N-dimetilheksadesil amin (10.78 g, 40 mmol) ve 100 mL aseton 250 ml 'lik balona alındı. Üzerine 1,6-dibromoheksan (4.88 g, 20 mmol) eklendi. 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım ile birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 7.63 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları alındı.

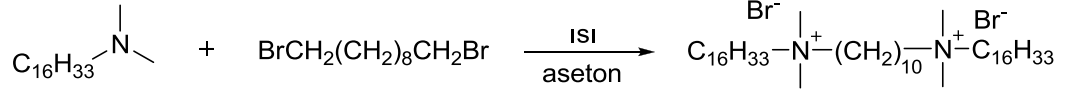
Ürün verimi : % 49

E.n. : 215-217 °C

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.88 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 56H), 1.57 (m, 4H), 1.71 (m, 4H), 3.39 (s, 12H), 3.49 (m, 4H), 3.70 (m, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 21.8, 22.9, 24.7, 26.5, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 32.1, 51.2, 64.2, 64.5.

4.5 N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dekandiildiamonyum dibromür (16-10-16) Sentezi



Şekil 4.5

Deney:

N,N-dimetilheksadesil amin (3.12 g, 11.6 mmol) ve 100 ml aseton 250 ml 'lik balona alındı. Üzerine 1,10-dibromodekan (1.75 g, 5.8 mmol) eklendi ve 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuaterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 1.47 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. ¹H ve ¹³C NMR spektrumları alındı.

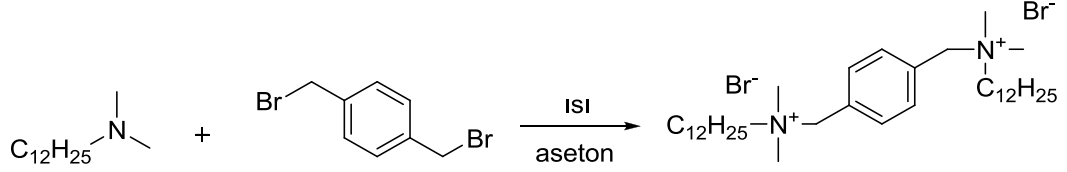
Ürün verimi : % 30

E.n. : 162-164 °C

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.88 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 64H), 1.75 (m, 8H), 3.36 (s, 12H), 3.48 (m, 4H), 3.66 (m, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.3, 22.6, 22.9, 23.0, 26.0, 26.5, 28.3, 28.6, 29.5, 29.6, 29.7, 29.9, 32.1, 51.2, 64.4, 64.5.

4.6 N,N'-didodesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-(p-ksilendiil)diamonyum dibromür (12-Ar(8)-12) Sentezi



Şekil 4.6

Deney:

α,α' -dibromo-p-ksilen (5.28 g, 20 mmol) ve 100 ml aseton 250 ml 'lik balona alındı. Üzerine N,N-dimetildodesil amin (8.54 g, 40 mmol) eklendi. 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çöken kristaller süzülerek alındı. Ham çökelek tekrar aseton ile kristallendirilerek saflaştırıldı. 13.71 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. ¹H ve ¹³C NMR spektrumları alındı.

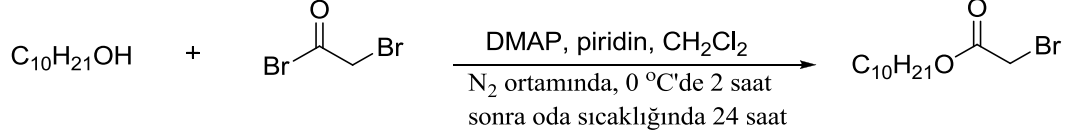
Ürün verimi : % 99

E.n. : 241-242 °C

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.88 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 36H), 1.81 (m, 4H), 3.20 (s, 12H), 3.51 (m, 4H), 5.10 (s, 4H), 7.75 (s, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.3, 22.9, 23.2, 26.6, 27.7, 29.5, 29.7, 29.8, 32.1, 49.8, 64.8, 66.5, 130.1, 134.2.

4.7 desil bromoasetat Sentezi



Şekil 4.7

Deney:

1-dekanol (4.75 g, 30 mmol), DMAP (0.366 g, 3 mmol), piridin (2.38 g, 30 mmol) ve 100 ml diklorometan üç boyunlu balona koyuldu. Balonun boyunlarından birinden azot gazı girişi, diğerine bir geri soğutucu, üçüncü boyuna ise damlatma hunisi adapte edildi. Geri soğutucunun üst kısmına bir gaz tuzağı eklendi. Damlatma hunisiyle bromoasetil bromür (12.12 g, 60 mmol) azot atmosferinde manyetik olarak karıştırılan çözeltiliye damla damla eklendi. 0 °C 'de 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilerek 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya devam edildi. Sırasıyla 10 ml su, 10 ml doymuş NaHCO₃ çözeltisi ve 10 ml doymuş tuz çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz CaCl₂ ile kurutuldu. Diklorometan rotevaporatörde uçuruldu. 8.4 g kahverengi sıvı ürün elde edildi. IR, ¹H, ¹³C NMR ve GC-MS spektrumları alındı. Spektrumlardan ürünün yeterince saf olduğu görülerek direkt kuaternizasyon reaksiyonuna geçildi.

Ürün verimi : % 100

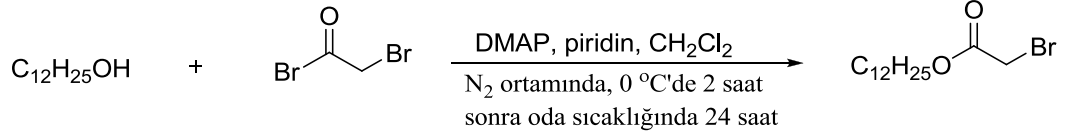
FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2953, 2876, 1753, 1472, 1293, 1165, 1114.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.88 (t, 3H), 1.1-1.3 (m, 14H), 1.66 (quin, 2H), 3.84 (s, 2H), 4.17 (t, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.3, 22.9, 25.9, 26.2, 28.6, 29.4, 29.5, 29.8, 32.1, 66.7, 167.6.

MS (m/z) : 278-280 (M⁺)

4.8 dodesil bromoasetat Sentezi



Şekil 4.8

Deney:

1-dodekanol (5.59 g, 30 mmol), DMAP (0.366 g, 3 mmol), piridin (2.38 g, 30 mmol) ve 100 ml diklorometan üç boyunlu balona koyuldu. Balonun boyunlarından birinden azot gazı girişi, diğerine bir geri soğutucu, üçüncü boyuna ise damlatma hunisi adapte edildi. Geri soğutucunun üst kısmına bir gaz tuzağı eklendi. Damlatma hunisiyle bromoasetil bromür (12.12 g, 60 mmol) azot atmosferinde manyetik olarak karıştırılan çözeltiliye damla damla eklendi. 0 °C 'de 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilerek 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya devam edildi. Sırasıyla 10 ml su, 10 ml doymuş NaHCO₃ çözeltisi ve 10 ml doymuş tuz çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz CaCl₂ ile kurutuldu. Diklorometan rotevaporatörde uçuruldu. 8.8 g kahverengi sıvı ürün elde edildi. IR, ¹H, ¹³C NMR ve GC-MS spektrumları alındı. Spektrumlardan ürünün yeterince saf olduğu görülerek direkt kuaternizasyon reaksiyonuna geçildi.

Ürün verimi : % 96

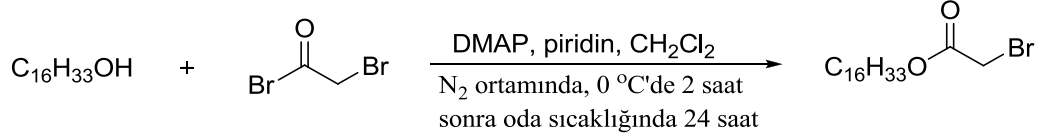
FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2953, 2876, 1753, 1472, 1293, 1165, 1114.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.88 (t, 3H), 1.1-1.3 (m, 18H), 1.64 (quin, 2H), 3.81 (s, 2H), 4.15 (t, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.3, 22.9, 25.9, 26.1, 28.6, 29.4, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 32.1, 66.7, 167.5.

MS (m/z) : 306-308 (M⁺)

4.9 heksadesil bromoasetat Sentezi



Şekil 4.9

Deney:

1-heksadekanol (7.27 g, 30 mmol), DMAP (0.366 g, 3 mmol), piridin (2.38 g, 30 mmol) ve 100 ml diklorometan üç boyunlu balona koyuldu. Balonun boyunlarından birinden azot gazı girişi, diğerine bir geri soğutucu, üçüncü boyuna ise damlatma hunisi adapte edildi. Geri soğutucunun üst kısmına bir gaz tuzağı eklendi. Damlatma hunisiyle bromoasetil bromür (12.12 g, 60 mmol) azot atmosferinde manyetik olarak karıştırılan çözeltiliye damla damla eklendi. 0 °C 'de 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilerek 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya devam edildi. Sırasıyla 10 ml su, 10 ml doymuş NaHCO₃ çözeltisi ve 10 ml doymuş tuz çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz CaCl₂ ile kurutuldu. Diklorometan rotevaporatörde uçuruldu. 10.13 g kahverengi sıvı ürün elde edildi. IR, ¹H, ¹³C NMR ve GC-MS spektrumları alındı. Spektrumlardan ürünün yeterince saf olduğu görülerek direkt kuaternizasyon reaksiyonuna geçildi.

Ürün verimi : % 93

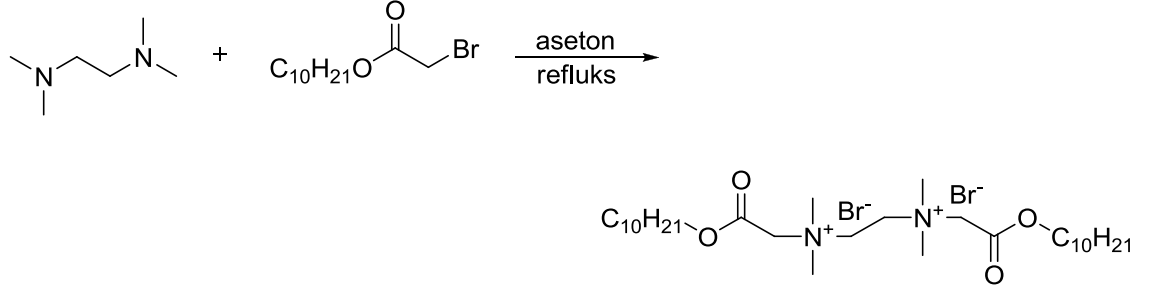
FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2953, 2876, 1753, 1472, 1293, 1165, 1114.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.88 (t, 3H), 1.1-1.3 (m, 26H), 1.64 (quin, 2H), 3.81 (s, 2H), 4.15 (t, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.3, 22.9, 25.9, 26.1, 28.6, 29.4, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 32.1, 66.7, 167.5.

MS (m/z) : 362-364 (M⁺)

4.10 N,N'-bis(desiloksikarbonilmetil)-N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildi- amonyum dibromür (E10-2-10E) Sentezi



Şekil 4.10

Deney:

Desil bromoasetat (8.4 g, 30 mmol) üzerine 100 ml aseton ve N,N,N',N'-tetrametiletilen diamin (1.74 g, 15 mmol) eklendi. 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım ile birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 5.83 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. IR, ¹H ve ¹³C NMR'ı alındı.

Ürün verimi : % 57

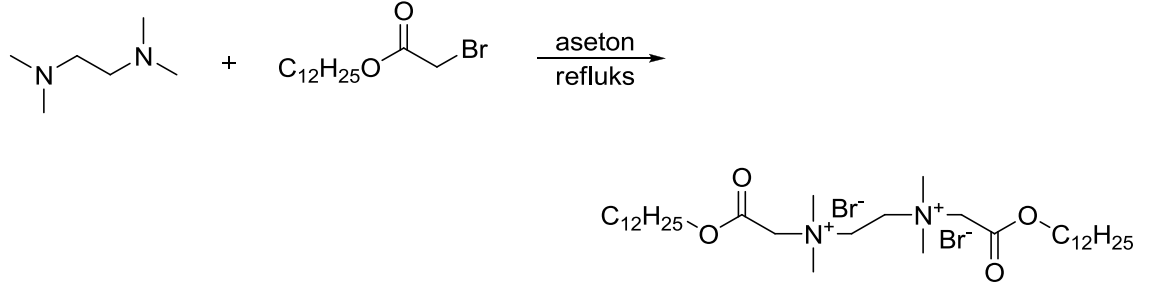
E.n. : 157-159 °C

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2927, 2876, 2365, 2059, 1753, 1625, 1472, 1191.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.88 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 28H), 1.68 (quin, 4H), 3.78 (s, 12H), 4.22 (t, 4H), 4.90 (s, 4H), 5.08 (s, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.3, 22.9, 25.8, 28.4, 29.4, 29.5, 29.7, 29.8, 32.1, 52.5, 57.2, 62.2, 67.8, 164.4.

4.11 N,N'-bis(dodesiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildi- amonyum dibromür (E12-2-12E) Sentezi



Şekil 4.11

Deney:

Dodesil bromoasetat (8.8 g, 28.5 mmol) üzerine 100 ml aseton ve N,N,N',N'-tetrametil-etilen diamin (1.65 g, 14.25 mmol) eklendi. 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım ile birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 5.78 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. IR, ¹H ve ¹³C NMR'ı alındı.

Ürün verimi : % 53

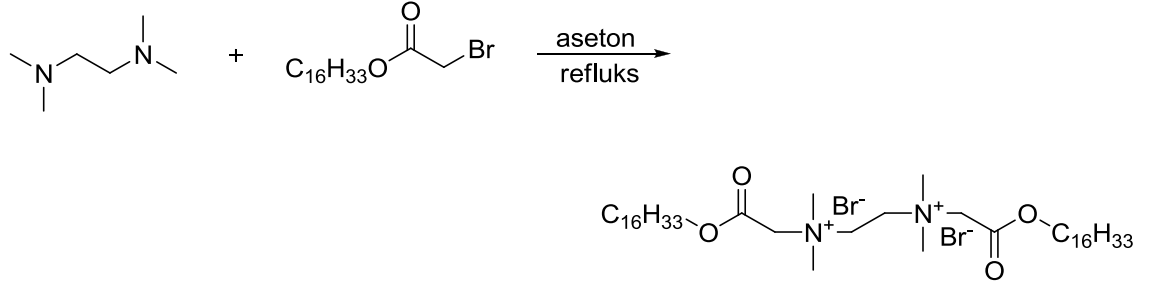
E.n. : 172-175 °C

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2927, 2876, 2059, 1753, 1625, 1472, 1191.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.88 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 36H), 1.68 (quin, 4H), 3.77 (s, 12H), 4.22 (t, 4H), 4.90 (s, 4H), 5.08 (s, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.3, 22.9, 25.8, 28.4, 29.4, 29.6, 29.7, 29.8, 32.1, 52.5, 57.2, 62.2, 67.8, 164.4.

4.12 N,N'-bis(heksadesiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildi- amonyum dibromür (E16-2-16E) Sentezi



Şekil 4.12

Deney:

Heksesil bromoasetat (10.13 g, 28 mmol) üzerine 100 ml aseton ve N,N,N',N'-tetrametiletilen diamin (1.63 g, 14 mmol) eklendi. 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuaterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 7.53 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. IR, ^1H ve ^{13}C NMR'ı alındı.

Ürün verimi : % 59

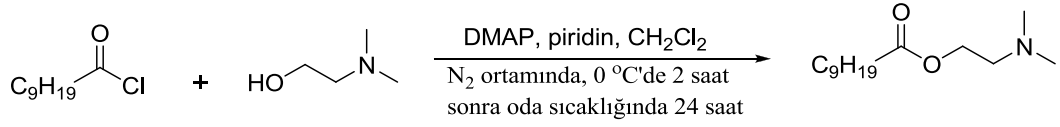
E.n. : 192-195 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2927, 2876, 2059, 1753, 1625, 1472, 1191.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.88 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 52H), 1.65 (quin, 4H), 3.77 (s, 12H), 4.21 (t, 4H), 4.88 (s, 4H), 5.17 (s, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 22.9, 25.8, 28.4, 29.4, 29.6, 29.7, 29.8, 32.1, 52.5, 57.2, 62.2, 67.8, 164.4.

4.13 2-(N,N-dimetilamino)etildekanoat Sentezi



Şekil 4.13

Deney:

2-(dimetilamino)-etanol (7.13 g, 80 mmol), DMAP (0.732 g, 6 mmol), piridin (6.33 g, 80 mmol) ve 200 ml diklorometan üç boyunlu balona koyuldu. Balonun boyunlarından birinden azot gazı girişi, diğerine bir geri soğutucu, üçüncü boyuna ise damlatma hunisi adapte edildi. Geri soğutucunun üst kısmına bir gaz tuzağı eklendi. Damlatma hunisiyle dekanoyl klorür (22.89 g, 120 mmol) azot atmosferinde manyetik olarak karıştırılan çözeltiliye damla damla eklendi. 0 °C 'de 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilerek 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya devam edildi. Sırasıyla 30 ml su, 30 ml doymuş NaHCO₃ çözeltisi ve 30 ml doymuş tuz çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz CaCl₂ ile kurutuldu. Diklorometan rotevaporatörde uçuruldu. 21.87 g kahverengi sıvı ürün elde edildi. IR, ¹H, ¹³C NMR ve GC-MS spektrumları alındı. Spektrumlardan ürünün yeterince saf olduğu görülerek direkt kuaternizasyon reaksiyonuna geçildi.

Ürün verimi : % 98

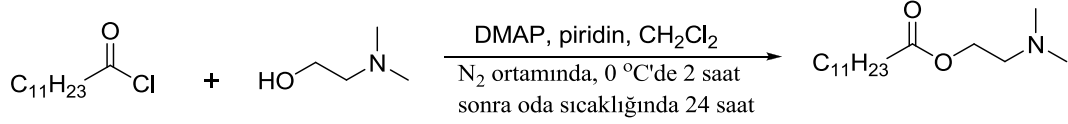
FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2953, 2876, 2774, 1753, 1600, 1472, 1293, 1191.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.83 (t, 3H), 1.1-1.3 (m, 12H), 1.57 (quin, 2H), 2.2-2.4 (m, 8H), 2.63 (t, 2H), 4.17 (t, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.3, 22.9, 25.1, 29.3, 29.5, 29.6, 32.0, 34.4, 45.3, 57.5, 61.5, 174.1.

MS (m/z) : 243 (M⁺)

4.14 2-(N,N-dimetilamino)etildodekanoat Sentezi



Şekil 4.14

Deney:

2-(dimetilamino)-etanol (7.13 g, 80 mmol), DMAP (0.732 g, 6 mmol), piridin (6.33 g, 80 mmol) ve 200 ml diklorometan üç boyunlu balona koyuldu. Balonun boyunlarından birinden azot gazı girişi, diğerine bir geri soğutucu, üçüncü boyuna ise damlatma hunisi adapte edildi. Geri soğutucunun üst kısmına bir gaz tuzağı eklendi. Damlatma hunisiyle lauroil klorür (26.25 g, 120 mmol) azot atmosferinde manyetik olarak karıştırılan çözeltiliye damla damla eklendi. 0 °C 'de 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilerek 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya devam edildi. Sırasıyla 30 ml su, 30 ml doymuş NaHCO₃ çözeltisi ve 30 ml doymuş tuz çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz CaCl₂ ile kurutuldu. Diklorometan rotevaporatörde uçuruldu. 24.35 g kahverengi sıvı ürün elde edildi. IR, ¹H, ¹³C NMR ve GC-MS spektrumları alındı. Spektrumlardan ürünün yeterince saf olduğu görülerek direkt kuaternizasyon reaksiyonuna geçildi.

Ürün verimi : % 99

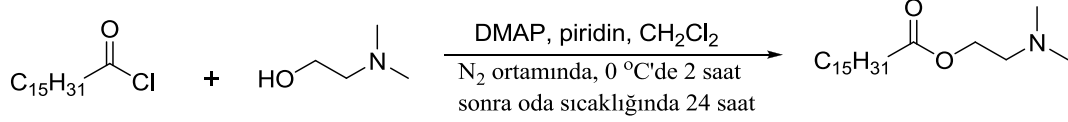
FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2953, 2876, 2774, 1753, 1600, 1472, 1293, 1191.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.88 (t, 3H), 1.1-1.3 (m, 16H), 1.61 (quin, 2H), 2.2-2.4 (m, 8H), 2.58 (t, 2H), 4.18 (t, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.3, 22.9, 25.1, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 32.1, 34.4, 45.8, 57.9, 62.0, 174.2.

MS (m/z) : 271 (M⁺)

4.15 2-(N,N-dimetilamino)etilheksadekanoat Sentezi



Şekil 4.15

Deney:

2-(dimetilamino)-etanol (7.13 g, 80 mmol), DMAP (0.732 g, 6 mmol), piridin (6.33 g, 80 mmol) ve 200 ml diklorometan üç boyunlu balona koyuldu. Balonun boyunlarından birinden azot gazı girişi, diğerine bir geri soğutucu, üçüncü boyuna ise damlatma hunisi adapte edildi. Geri soğutucunun üst kısmına bir gaz tuzağı eklendi. Damlatma hunisiyle palmitoil klorür (32.98 g, 120 mmol) azot atmosferinde manyetik olarak karıştırılan çözeltiliye damla damla eklendi. 0 °C 'de 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilerek 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya devam edildi. Sırasıyla 30 ml su, 30 ml doymuş NaHCO₃ çözeltisi ve 30 ml doymuş tuz çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz CaCl₂ ile kurutuldu. Diklorometan rotevaporatörde uçuruldu. 25.26 g kahverengi sıvı ürün elde edildi. IR, ¹H, ¹³C NMR ve GC-MS spektrumları alındı. Spektrumlardan ürünün yeterince saf olduğu görülerek direkt kuaternizasyon reaksiyonuna geçildi.

Ürün verimi : % 87

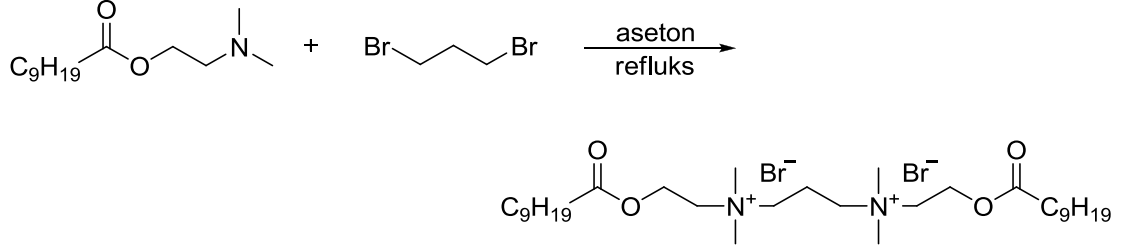
FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2953, 2876, 2774, 1753, 1600, 1472, 1293, 1191.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.85 (t, 3H), 1.1-1.3 (m, 24H), 1.57 (quin, 2H), 2.2-2.4 (m, 8H), 2.66 (t, 2H), 4.19 (t, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.3, 22.9, 25.1, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 29.8, 29.9, 32.1, 34.4, 45.1, 57.3, 61.4, 174.0.

MS (m/z) : 327 (M⁺)

4.16 N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildi- amonyum dibromür Sentezi



Şekil 4.16

Deney:

2-(N,N-dimetilamino)etildekanoat (7.29 g, 30 mmol) üzerine 100 ml aseton ve 1,3-dibromopropan (3.03 g, 15 mmol) eklendi. 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuaterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım ile birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 2.28 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. IR, ^1H ve ^{13}C NMR'ı alındı.

Ürün verimi : % 22

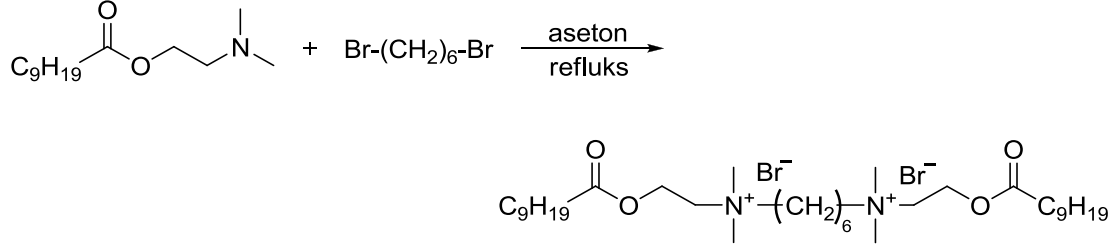
E.n. : 117-121 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2927, 2876, 2059, 1753, 1625, 1472, 1191.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.88 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 24H), 1.59 (quin, 4H), 2.37 (t, 4H), 2.75 (m, 2H), 3.47 (s, 12H), 3.9-4.1 (m, 8H), 4.62 (m, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 22.9, 24.9, 29.3, 29.5, 29.7, 32.1, 34.3, 52.7, 57.9, 61.7, 63.9, 173.2.

4.17 N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildi- amonyum dibromür Sentezi



Şekil 4.17

Deney:

2-(N,N-dimetilamino)etildekanoat (7.29 g, 30 mmol) üzerine 100 ml aseton ve 1,6-dibromoheksan (3.63 g, 15 mmol) eklendi. 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kватerner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım ile birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 2.22 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. IR, ^1H ve ^{13}C NMR'ı alındı.

Ürün verimi : % 20

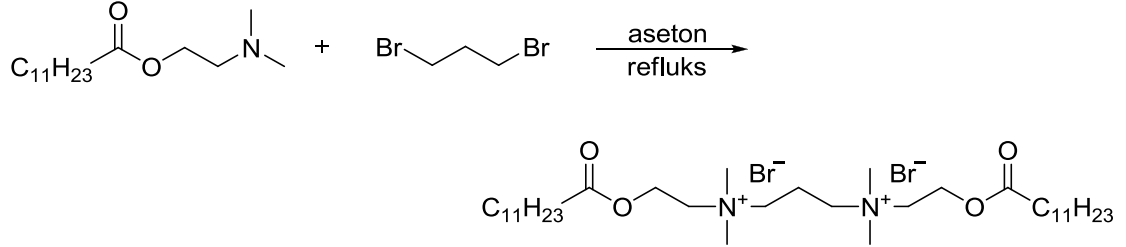
E.n. : 207-210 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2927, 2876, 2059, 1753, 1625, 1472, 1191.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.87 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 24H), 1.58 (m, 8H), 2.04 (m, 4H), 2.34 (t, 4H), 3.46 (s, 12H), 3.82 (m, 4H), 4.00 (m, 4H), 4.54 (m, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 22.0, 22.9, 24.9, 29.3, 29.5, 29.8, 32.1, 34.3, 52.1, 58.0, 62.8, 65.5, 173.2.

4.18 N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildi- amonyum dibromür Sentezi



Şekil 4.18

Deney:

2-(N,N-dimetilamino)etildodekanoat (8.5 g, 31.4 mmol) üzerine 100 ml aseton ve 1,3-dibromopropan (3.17 g, 15.7 mmol) eklendi. 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuaterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım ile birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 4.63 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. IR, ^1H ve ^{13}C NMR'ı alındı.

Ürün verimi : % 40

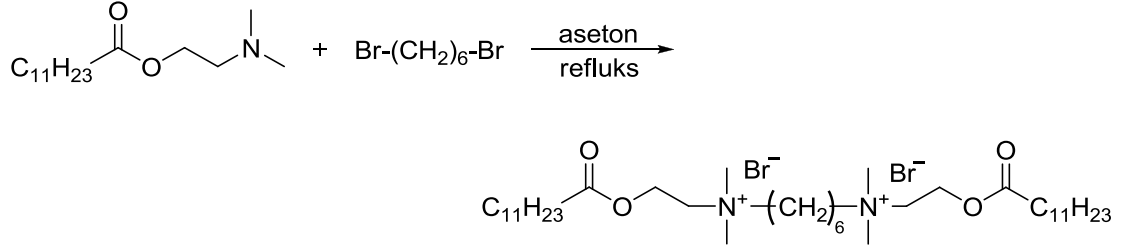
E.n. : 132-135 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2927, 2876, 2059, 1753, 1625, 1472, 1191.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.93 (t, 6H), 1.2-1.4 (m, 32H), 1.63 (quin, 4H), 2.39 (t, 4H), 2.76 (m, 2H), 3.53 (s, 12H), 3.9-4.1 (m, 8H), 4.65 (m, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 22.9, 24.9, 29.4, 29.6, 29.8, 32.1, 34.3, 52.5, 58.0, 61.8, 63.9, 173.2.

4.19 N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildi- amonyum dibromür Sentezi



Şekil 4.19

Deney:

2-(N,N-dimetilamino)etildodekanoat (8.5 g, 31.4 mmol) üzerine 100 ml aseton ve 1,6-dibromoheksan (3.83 g, 15.7 mmol) eklendi. 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuaterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım ile birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonun kristallendirilerek saflaştırıldı. 5.16 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. IR, ^1H ve ^{13}C NMR'ı alındı.

Ürün verimi : % 45

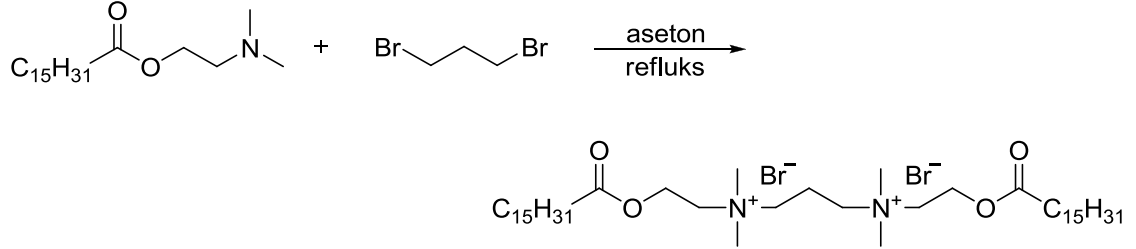
E.n. : 228-231 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2927, 2876, 2059, 1753, 1625, 1472, 1191.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.90 (t, 6H), 1.2-1.4 (m, 32H), 1.62 (m, 8H), 2.07 (m, 4H), 2.37 (t, 4H), 3.51 (s, 12H), 3.83 (m, 4H), 4.04 (m, 4H), 4.58 (m, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 21.9, 22.9, 24.9, 29.3, 29.5, 29.7, 29.8, 32.1, 34.3, 52.1, 57.9, 62.8, 65.6, 173.1.

4.20 N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildi- amonyum dibromür Sentezi



Şekil 4.20

Deney:

2-(N,N-dimetilamino)etilheksadekanoat (8.5 g, 26 mmol) üzerine 100 ml aseton ve 1,3-dibromopropan (2.62 g, 13 mmol) eklendi. 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım ile birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 5.93 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. IR, ^1H ve ^{13}C NMR'ı alındı.

Ürün verimi : % 53

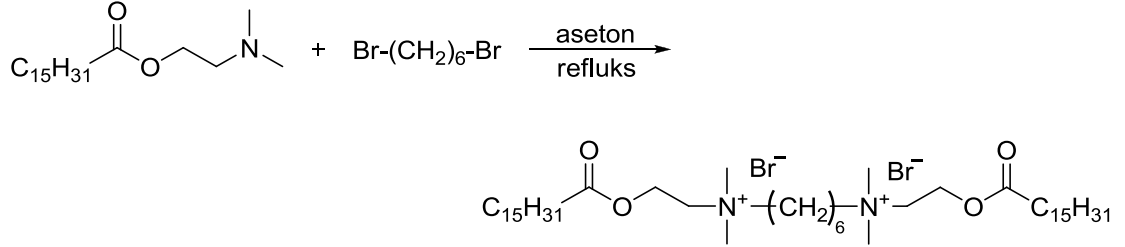
E.n. : 152-155 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2927, 2876, 2059, 1753, 1625, 1472, 1191.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.89 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 48H), 1.60 (quin, 4H), 2.39 (t, 4H), 2.84 (m, 2H), 3.50 (s, 12H), 4.0-4.1 (m, 8H), 4.61 (m, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 22.9, 24.9, 29.3, 29.6, 29.7, 29.9, 32.1, 34.3, 52.6, 58.0, 61.8, 63.9, 173.2.

4.21 N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildi- amonyum dibromür Sentezi



Şekil 4.21

Deney:

2-(N,N-dimetilamino)etilheksadekanoat (8.5 g, 26 mmol) üzerine 100 ml aseton ve 1,6-dibromoheksan (3.17 g, 13 mmol) eklendi. 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuaterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım ile birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 4.32 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. IR, ¹H ve ¹³C NMR'ı alındı.

Ürün verimi : % 52

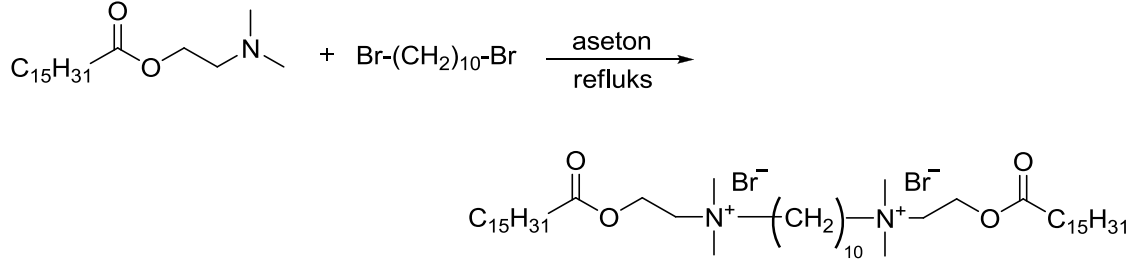
E.n. : 239-242 °C

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2927, 2876, 2672, 2059, 1753, 1625, 1472, 1191.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.88 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 48H), 1.60 (m, 8H), 2.05 (m, 4H), 2.36 (t, 4H), 3.46 (s, 12H), 3.84 (m, 4H), 4.01 (m, 4H), 4.55 (m, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.3, 21.8, 22.9, 24.5, 24.9, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 29.9, 32.1, 34.3, 52.1, 57.8, 62.9, 65.6, 173.0.

4.22 N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dekandiildi- amonyum dibromür Sentezi



Şekil 4.22

Deney:

2-(N,N-dimetilamino)etilheksadekanoat (8.26 g, 25.25 mmol) üzerine 100 ml aseton ve 1,10-dibromodekan (3.79 g, 12.63 mmol) eklendi. 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 4.32 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. IR, ^1H ve ^{13}C NMR'ı alındı.

Ürün verimi : % 36

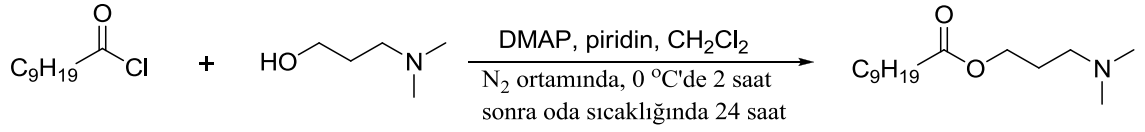
E.n. : 144-146 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2927, 2876, 2059, 1753, 1625, 1472, 1191.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.88 (t, 6H), 1.2-1.5 (m, 60H), 1.62 (m, 4H), 1.85 (m, 4H), 2.35 (t, 4H), 3.45 (s, 12H), 3.80 (m, 4H), 4.04 (m, 4H), 4.57 (m, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 22.6, 22.9, 24.9, 25.8, 28.0, 28.3, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 29.9, 32.1, 34.3, 52.0, 57.9, 62.5, 66.0, 173.0.

4.23 3-(N,N-dimetilamino)propildekanoat Sentezi



Şekil 4.23

Deney:

3-(dimetilamino)-propanol (10.31 g, 100 mmol), DMAP (0.916 g, 7.5 mmol), piridin (7.91 g, 100 mmol) ve 200 ml diklorometan üç boyunlu balona koyuldu. Balonun boyunlarından birinden azot gazı girişi, diğerine bir geri soğutucu, üçüncü boyuna ise damlatma hunisi adapte edildi. Geri soğutucunun üst kısmına bir gaz tuzağı eklendi. Damlatma hunisiyle dekanoyl klorür (28.61 g, 150 mmol) azot atmosferinde manyetik olarak karıştırılan çözeltiliye damla damla eklendi. 0 °C 'de 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilerek 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya devam edildi. Sırasıyla 30 ml su, 30 ml doymuş NaHCO₃ çözeltisi ve 30 ml doymuş tuz çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz CaCl₂ ile kurutuldu. Diklorometan rotevaporatörde uçuruldu. 25.70 g kahverengi sıvı ürün elde edildi. IR, ¹H, ¹³C NMR ve GC-MS spektrumları alındı. Spektrumlardan ürünün yeterince saf olduğu görülerek direkt kuaternizasyon reaksiyonuna geçildi.

Ürün verimi : % 100

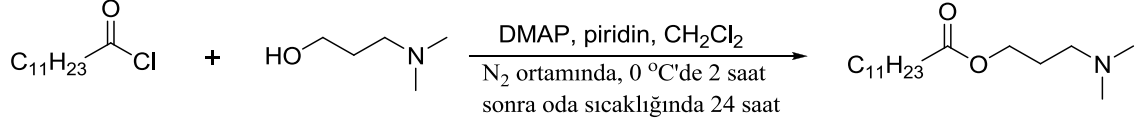
FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2953, 2876, 2774, 1753, 1600, 1472, 1293, 1191.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.87 (t, 3H), 1.1-1.3 (m, 12H), 1.61 (m, 4H), 2.29 (t, 2H), 2.63 (s, 6H), 2.90 (t, 2H), 4.13 (t, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.3, 21.8, 22.8, 25.0, 29.3, 29.4, 29.6, 32.0, 34.2, 42.9, 55.0, 61.5, 173.9.

MS (m/z) : 257 (M⁺)

4.24 3-(N,N-dimetilamino)propildodekanoat Sentezi



Şekil 4.24

Deney:

3-(dimetilamino)-propanol (8.25 g, 80 mmol), DMAP (0.732 g, 6 mmol), piridin (6.33 g, 80 mmol) ve 200 ml diklorometan üç boyunlu balona koyuldu. Balonun boyunlarından birinden azot gazı girişi, diğerine bir geri soğutucu, üçüncü boyuna ise damlatma hunisi adapte edildi. Geri soğutucunun üst kısmına bir gaz tuzağı eklendi. Damlatma hunisiyle lauroil klorür (26.25 g, 120 mmol) azot atmosferinde manyetik olarak karıştırılan çözeltiliye damla damla eklendi. 0 °C 'de 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirilerek 24 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırmaya devam edildi. Sırasıyla 30 ml su, 30 ml doygun NaHCO₃ çözeltisi ve 30 ml doygun tuz çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz CaCl₂ ile kurutuldu. Diklorometan rotevaporatörde uçuruldu. 22.44 g kahverengi sıvı ürün elde edildi. IR, ¹H, ¹³C NMR ve GC-MS spektrumları alındı. Spektrumlardan ürünün yeterince saf olduğu görülerek direkt kuaternizasyon reaksiyonuna geçildi.

Ürün verimi : % 87

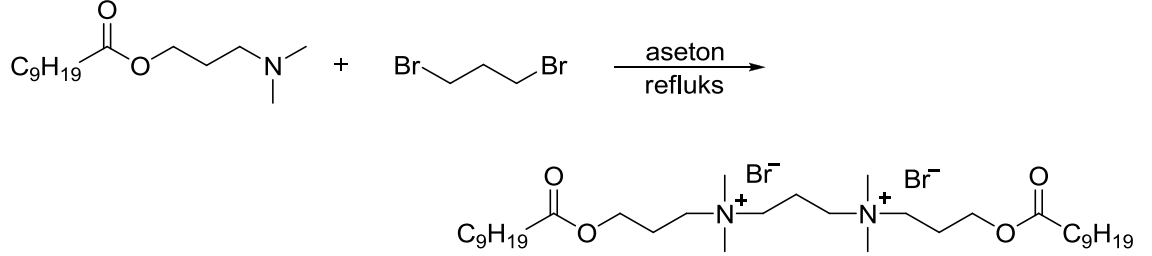
FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2953, 2876, 2774, 1753, 1600, 1472, 1293, 1191.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.86 (t, 3H), 1.1-1.3 (m, 16H), 1.59 (m, 4H), 2.28 (t, 2H), 2.63 (s, 6H), 2.90 (t, 2H), 4.13 (t, 2H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.3, 21.7, 22.8, 25.0, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 32.0, 34.2, 42.9, 55.0, 61.4, 173.9.

MS (m/z) : 285 (M⁺)

4.25 N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildi- amonyum dibromür Sentezi



Şekil 4.25

Deney:

3-(N,N-dimetilamino)propildekanoat (12.85 g, 50 mmol) üzerine 100 ml aseton ve 1,3-dibromopropan (5.05 g, 25 mmol) eklendi. 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuaterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 3.94 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. IR, ^1H ve ^{13}C NMR'ı alındı.

Ürün verimi : % 22

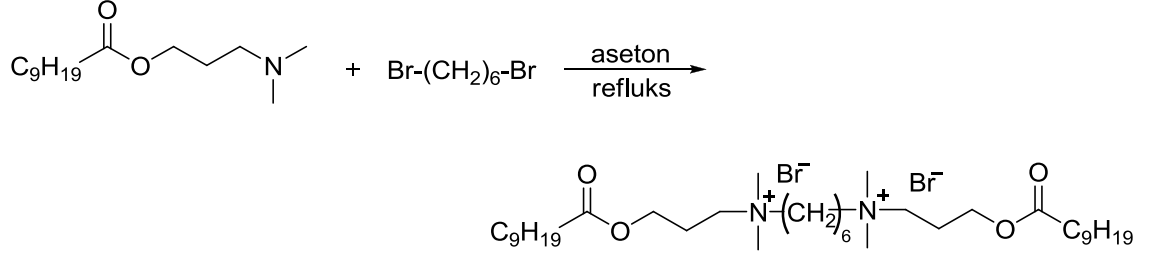
E.n. : 125-128 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2927, 2876, 1753, 1625, 1472, 1191.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.88 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 24H), 1.60 (m, 4H), 2.2-2.4 (m, 10H), 2.82 (s, 12H), 3.14 (m, 4H), 3.44 (m, 4H), 4.18 (m, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 22.8, 24.2, 25.0, 29.4, 29.5, 29.7, 29.8, 32.1, 34.3, 51.8, 55.7, 61.0, 64.9, 173.9.

4.26 N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildi- amonyum dibromür Sentezi



Şekil 4.26

Deney:

3-(N,N-dimetilamino)propildekanoat (12.85 g, 50 mmol) üzerine 100 ml aseton ve 1,6-dibromoheksan (6.1 g, 25 mmol) eklendi. 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kватerner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 3.22 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. IR, ¹H ve ¹³C NMR'ı alındı.

Ürün verimi : % 17

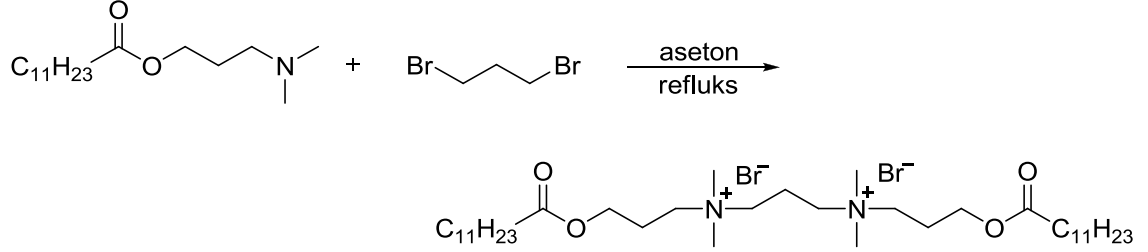
E.n. : 214-216 °C

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2927, 2876, 1753, 1625, 1472, 1191.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.88 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 24H), 1.59 (m, 8H), 2.0-2.3 (m, 8H), 2.34 (t, 4H), 3.42 (s, 12H), 3.64 (m, 4H), 3.73 (m, 4H), 4.21 (m, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.3, 21.9, 22.9, 24.8, 25.0, 29.3, 29.5, 29.6, 29.7, 32.1, 34.3, 51.4, 60.9, 61.9, 64.5, 173.8.

4.27 N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildi- amonyum dibromür Sentezi



Şekil 4.27

Deney:

3-(N,N-dimetilamino)propildodekanoat (11.22 g, 39.4 mmol) üzerine 100 ml aseton ve 1,3-dibromopropan (3.98 g, 19.7 mmol) eklendi. 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 1.90 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. IR, ^1H ve ^{13}C NMR'ı alındı.

Ürün verimi : % 13

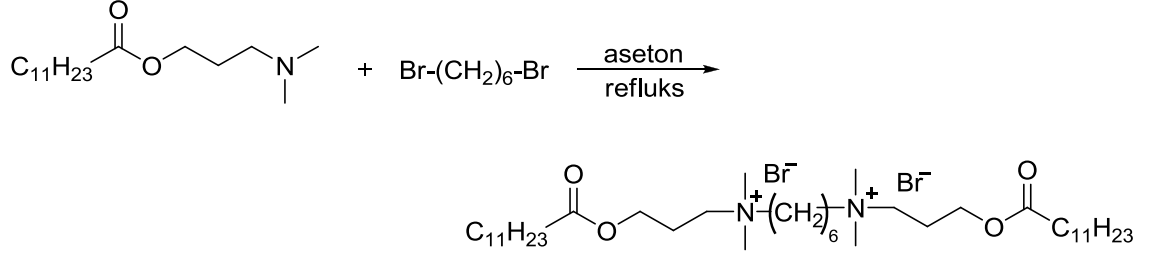
E.n. : 140-142 °C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2927, 2876, 1753, 1625, 1472, 1191.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.89 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 32H), 1.61 (m, 4H), 2.2-2.4 (m, 10H), 2.87 (s, 12H), 3.14 (m, 4H), 3.44 (m, 4H), 4.19 (m, 4H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 22.8, 24.1, 25.0, 29.3, 29.5, 29.7, 29.8, 32.1, 34.3, 51.8, 55.4, 61.0, 64.9, 173.8.

4.28 N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildi- amonyum dibromür Sentezi



Şekil 4.28

Deney:

3-(N,N-dimetilamino)propildodekanoat (11.22 g, 39.4 mmol) üzerine 100 ml aseton ve 1,6-dibromoheksan (4.81 g, 19.7 mmol) eklendi. 12 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım 1 gece soğumaya bırakılarak kватerner amonyum tuzunun çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek alındıktan sonra asetonun bir kısmı rotevaporatörde uzaklaştırıldı. Soğutularak oluşan kristaller süzüldü ve ilk kısım birleştirildi. Ham çökelek tekrar asetonla kristallendirilerek saflaştırıldı. 1.75 g beyaz kristaller halinde ürün elde edildi. IR, ¹H ve ¹³C NMR'ı alındı.

Ürün verimi : % 11

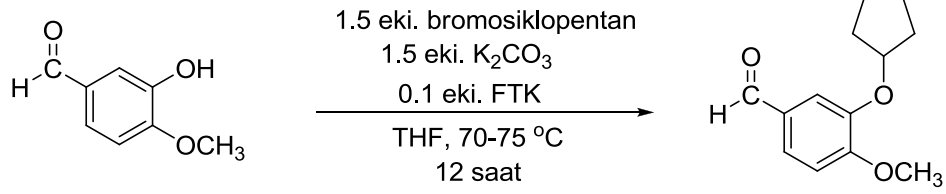
E.n. : 237-239 °C

FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2927, 2876, 1753, 1625, 1472, 1191.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 0.87 (t, 6H), 1.1-1.3 (m, 32H), 1.61 (m, 8H), 2.0-2.2 (m, 8H), 2.33 (t, 4H), 3.41 (s, 12H), 3.64 (m, 4H), 3.79 (m, 4H), 4.20 (m, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 14.3, 22.9, 25.0, 29.3, 29.5, 29.7, 29.8, 32.1, 34.3, 51.5, 60.7, 62.1, 64.3, 174.0.

4.29 3-(siklopentiloksi)-4-metoksibenzaldehit 'in Faz Transfer Katalizli Sentezi



Şekil 4.29

Deney:

İzovanilin (0.76 g, 5 mmol), 25 ml THF, K₂CO₃ (1.04 g, 7.5 mmol), 0.1 eki. faz transfer katalizörü (FTK) 100 ml 'lik balona koyularak 1.5 saat saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonra 40 °C 'ye soğutulup bromosiklopentan (0.745 g, 5 mmol) ve 10 ml THF eklendi. 5 saat süresince geri soğutucu altında kaynatıldı. Tekrar soğutulup bromosiklopentan (0.372 g, 2.5 mmol) eklendi. 7 saat daha geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğutulduktan sonra üzerine 20 mL su ilave edilerek karışım 2 kez 20 ml eter ile ekstrakte edildi. Organik faz CaCl₂ ile kurutuldu. Çözücü rotevaporatörde uçuruldu. Ürün heksan/etil asetat (3:1) çözücü karışımıyla kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı. Sarı renkte sıvı ürün elde edildi. IR, ¹H, ¹³C NMR ve kütle spektrumları alındı. Reaksiyon faz transfer katalizörsüz olarak da gerçekleştirilerek katalizörlüler ile kıyaslandı.

FT-IR (cm⁻¹) : 3080, 2978, 2876, 2748, 1702, 1600, 1446, 1268, 1140.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 1.5-2.1 (m, 8H), 3.96 (s, 3H), 4.85 (quin, 1H), 6.97 (m, 1H), 7.42 (m, 2H), 9.83 (s, 1H).

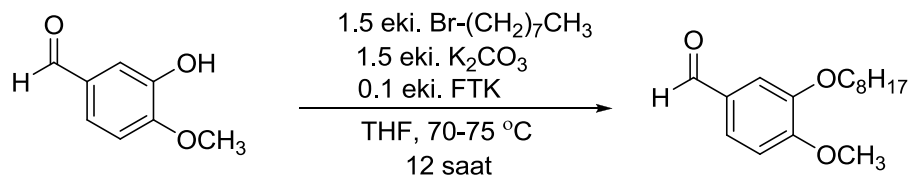
¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : δ 24.3, 32.9, 56.4, 80.6, 110.9, 112.2, 126.5, 130.2, 148.5, 155.6, 191.2.

MS (m/z) : 220 (M⁺)

KATALİZÖR	% VERİM
katalizörsüz	1
TBAB	65
10-2-10	27
12-2-12	22
16-2-16	30
16-6-16	33
16-10-16	46
16-Ar(8)-16	42
12-Ar(8)-12	41
E10-2-10E	28
E12-2-12E	25
E16-2-16E	17

Tablo 4.1

4.30 4-metoksi-3-(oktiloksi)benzaldehit 'in Faz Transfer Katalizli Sentezi



Şekil 4.30

Deney:

İzovanilin (0.76 g, 5 mmol), 25 ml THF, K₂CO₃ (1.04 g, 7.5 mmol), 0.1 eki. faz transfer katalizörü (FTK) 100 ml 'lik balona koyularak 1.5 saat saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Sonra 40 °C 'ye soğutulup 1-bromooktan (0.965 g, 5 mmol) ve 10 ml THF eklendi. 5 saat süresince geri soğutucu altında kaynatıldı. Tekrar soğutulup 1-bromooktan (0.482 g, 2.5 mmol) eklendi. 7 saat daha geri soğutucu altında kaynatıldı.

Soğutulduktan sonra üzerine 20 mL su ilave edilerek karışım 2 kez 20 ml eter ile ekstrakte edildi. Organik faz CaCl_2 ile kurutuldu. Çözücü rotevaporatörde uçuruldu. Ürün heksan/etil asetat (5:1) çözücü karışımıyla kolon kromatografisi yapılarak saflaştırıldı. Sarı renkte sıvı ürün elde edildi. IR, ^1H , ^{13}C NMR ve kütle spektrumları alındı. Reaksiyon faz transfer katalizörsüz olarak da gerçekleştirilerek katalizörlüler ile kıyaslandı.

FT-IR (cm^{-1}) : 3080, 2927, 2876, 1702, 1600, 1472, 1293, 1165, 1140.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) : δ 0.87 (t, 3H), 1.27 (m, 10H), 1.85 (quin, 2H), 3.94 (s, 3H), 4.06 (t, 2H), 6.99 (m, 1H), 7.41 (m, 2H), 9.85 (s, 1H).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3) : δ 14.3, 22.9, 26.1, 29.2, 29.4, 29.5, 32.0, 56.4, 69.2, 110.3, 110.7, 126.9, 130.2, 149.3, 155.0, 191.2.

MS (m/z) : 264 (M^+)

KATALİZÖR	% VERİM
katalizörsüz	8
TBAB	76
10-2-10	44
12-2-12	47
16-2-16	77
16-6-16	29
16-10-16	75
16-Ar(8)-16	60
12-Ar(8)-12	79
E10-2-10E	57
E12-2-12E	36
E16-2-16E	37

Tablo 4.2

BÖLÜM 5

SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışma dimerik (gemini) sürfaktanların sentezlenmesi ve bunların faz transfer katalizli alkilleme reaksiyonlarında faz transfer katalizörü olarak kullanılmasını konu alan iki bölümden oluşmaktadır.

CTAB ve DTAB gibi uzun hidrofobik alkil zinciri içeren kuaterner amonyum bileşiklerinin yüzey aktif özellik gösterdiği bilinmektedir. Son zamanlarda ise bu klasik katyonik sürfaktanlara alternatif olarak yüzey aktif özellikleri daha güçlü olan dimerik sürfaktanların sentezleri rapor edilmiş, fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Çalışmanın birinci kısmında bahsi geçen dimerik sürfaktanların 6 adet düz ve 14 adet de ester fonksiyonel hidrofobik alkil zincirleri içeren toplam 20 adet örnekleri sentezlenmiştir.

10-2-10 Gemini sürfaktanın ^1H NMR spektrumunda 4.74 ppm de bağlantıdaki CH_2 protonlarına ait yarılmalar, 3.74 ppm de hidrofobik alkil grubunun kuaterner amonyum azotuna bağlı CH_2 protonlarına ait yarılmalar ve 3.50 ppm de kuaterner azot atomu üzerindeki dört CH_3 'in protonlarına ait singlet görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda aynı sırayla 65.7, 56.7 ve 51.5 ppm de karbon atomları, 14.4 ppm de desil zincirindeki CH_3 karbonu ve 22.9-32.1 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

12-2-12 Gemini sürfaktanının ^1H NMR spektrumunda 4.65 ppm de bağlantıdaki CH_2 protonlarına ait yarılmalara, 3.68 ppm de hidrofobik alkil grubunun kuaterner amonyum azotuna bağlı CH_2 protonlarına ait yarılmalara ve 3.48 ppm de kuaterner azot atomu üzerindeki CH_3 protonlarına ait singlet görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda aynı sırayla 66.0, 56.9 ve 51.3 ppm de karbon atomları, 14.3 ppm de dodesil zincirindeki CH_3 karbonu ve 22.9-32.1 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

16-2-16 Gemini sürfaktanının ^1H NMR spektrumunda 4.75 ppm de bağlantıdaki CH_2 protonlarına ait yarılmalara, 3.73 ppm de hidrofobik alkil grubunun kuaterner amonyum azotuna bağlı CH_2 protonlarına ait yarılmalara ve 3.51 ppm de kuaterner azot atomu üzerindeki CH_3 protonlarına ait singlet görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda aynı sırayla 66.0, 57.0 ve 51.3 ppm de karbon atomları, 14.3 ppm de heksadesil zincirindeki CH_3 karbonu ve 22.9-32.1 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

16-6-16 Gemini sürfaktanının ^1H NMR spektrumunda bağlantının uzunluğu arttığı için bağlantıdaki CH_2 protonlarına ait yarılmanın kayması azalmıştır ve 3.70 ve 3.49 ppm de kuaterner azota bağlı bağlantıdaki CH_2 protonlarına ve hidrofobik alkil grubunun kuaterner amonyum azotuna bağlı CH_2 protonlarına ait yarılmalara, 3.39 ppm de kuaterner azot atomu üzerindeki CH_3 protonlarına ait singlet görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda aynı sırayla 64.5, 64.2 ve 51.2 ppm de karbon atomları, 14.3 ppm de heksadesil zincirindeki CH_3 karbonu ve 21.8-32.1 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

16-10-16 Gemini sürfaktanının ^1H NMR spektrumunda 3.66 ve 3.48 ppm de kuaterner azota bağlı bağlantıdaki CH_2 protonlarına ve hidrofobik alkil grubunun kuaterner amonyum azotuna bağlı CH_2 protonlarına ait yarılmalara, 3.36 ppm de kuaterner azot atomu üzerindeki CH_3 protonlarına ait singlet görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda aynı sırayla 64.5, 64.4 ve 51.2 ppm de karbon atomları, 14.3 ppm de heksadesil zincirindeki CH_3 karbonu ve 22.6-32.1 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

12-Ar(8)-12 Gemini sürfaktanın ^1H NMR spektrumunda 7.75 ppm de aromatik benzen halkasının dört protonu, 5.10 ppm de bağlantıdaki (spacer) benzilik CH_2 protonlarına ait yarılmalara, 3.51 ppm de hidrofobik alkil grubunun kuarterner amonyum azotuna bağlı CH_2 protonlarına ait yarılmalara ve 3.20 ppm de kuarterner azot atomu üzerindeki CH_3 protonlarına ait singlet görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda 134.2, 130.1 ppm de benzen halkasının karbonları, 66.5 ve 64.8 ppm de kuarterner azota bağlı bağlantıdaki CH_2 ve hidrofobik alkil grubunun kuarterner amonyum azotuna bağlı CH_2 karbonları, 49.8 ppm de kuarterner azot atomu üzerindeki CH_3 karbonları, 14.3 ppm de dodesil zincirindeki CH_3 karbonu ve 22.9-32.1 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

Desil α -bromoasetat 'ın IR spektrumunda 1753 cm^{-1} de C=O absorpsiyonu görüldü. ^1H NMR spektrumunda 4.17 ppm de esterin O-CH_2 protonlarına ait yarılma, 3.84 ppm de $\text{CO-CH}_2\text{-Br}$ protonlarına ait singlet ve diğer yarılmalara gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 167.6 ppm de ester C=O karbonu, 66.7 ppm de $\text{CO-CH}_2\text{-Br}$ metilen karbonu ve 14.3-32.1 arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. Kütle spektrumunda molekülün kütlesi $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Br} [\text{M}^+] = 278\text{-}280$ (iki pik) gözlenmiştir.

Dodesil α -bromoasetat 'ın IR spektrumunda 1753 cm^{-1} de C=O absorpsiyonu görüldü. ^1H NMR spektrumunda 4.15 ppm de esterin O-CH_2 protonlarına ait yarılma, 3.81 ppm de $\text{CO-CH}_2\text{-Br}$ protonlarına ait singlet ve diğer yarılmalara gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 167.5 ppm de ester C=O karbonu, 66.7 ppm de $\text{CO-CH}_2\text{-Br}$ metilen karbonu ve 14.3-32.1 arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. Kütle spektrumunda molekülün kütlesi $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{Br} [\text{M}^+] = 306\text{-}308$ (iki pik) gözlenmiştir.

Heksadesil α -bromoasetat 'ın IR spektrumunda 1753 cm^{-1} de C=O absorpsiyonu görüldü. ^1H NMR spektrumunda 4.15 ppm de esterin O-CH_2 protonlarına ait yarılma, 3.81 ppm de $\text{CO-CH}_2\text{-Br}$ protonlarına ait singlet ve diğer yarılmalara gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 167.5 ppm de ester C=O karbonu, 66.7 ppm de $\text{CO-CH}_2\text{-Br}$ metilen karbonu ve 14.3-32.1 arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. Kütle spektrumunda molekülün kütlesi $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{Br} [\text{M}^+] = 362\text{-}364$ (iki pik) gözlenmiştir.

E10-2-10E Gemini sürfaktanın ^1H NMR spektrumunda 5.08 de $\text{CO-CH}_2\text{-N}^+$ simetrik metilen grubunun dört protonu, 4.90 ppm de bağlantıdaki $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$ protonlarına ait yarılmalara, 4.22 ppm de ester simetrik O-CH_2 protonlarına ait yarılmalara, 3.78 ppm de iki simetrik kuarterner azot atomu üzerindeki CH_3 protonlarına ait singlet ve diğer yarılmalara ait pikler görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda 164.4 ppm de ester C=O karbonu ve aynı sırayla yukarıda açıklanan protonların bağlı olduğu karbon atomları 67.8, 62.2, 57.2 ve 52.5 ppm de, 14.3 ppm de desil zincirindeki CH_3 karbonu ve 22.9-32.1 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. IR spektrumunda 1753 cm^{-1} de C=O absorpsiyon bantı izlenmektedir.

E12-2-12E Gemini sürfaktanın ^1H NMR spektrumunda 5.08 de $\text{CO-CH}_2\text{-N}^+$ simetrik metilen grubunun dört protonu, 4.90 ppm de bağlantıdaki $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$ protonlarına ait yarılmalara, 4.22 ppm de simetrik ester O-CH_2 protonlarına ait yarılmalara, 3.77 ppm de iki simetrik kuarterner azot atomu üzerindeki CH_3 protonlarına ait singlet ve diğer yarılmalara ait pikler görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda 164.4 ppm de ester C=O karbonu ve aynı sırayla yukarıda açıklanan protonların bağlı olduğu karbon atomları 67.8, 62.2, 57.2 ve 52.5 ppm de, 14.3 ppm de dodesil zincirindeki CH_3 karbonu ve 22.9-32.1 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. IR spektrumunda 1753 cm^{-1} de C=O absorpsiyon bantı izlenmektedir.

E16-2-16E Gemini sürfaktanın ^1H NMR spektrumunda 5.17 de $\text{CO-CH}_2\text{-N}^+$ simetrik metilen grubunun dört protonu, 4.88 ppm de bağlantıdaki $\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-N}^+$ protonlarına ait yarılmalara, 4.21 ppm de simetrik ester O-CH_2 protonlarına ait yarılmalara, 3.77 ppm de iki simetrik kuarterner azot atomu üzerindeki CH_3 protonlarına ait singlet ve diğer yarılmalara ait pikler görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda 164.4 ppm de ester C=O karbonu ve aynı sırayla yukarıda açıklanan protonların bağlı olduğu karbon atomları 67.8, 62.2, 57.2 ve 52.5 ppm de, 14.3 ppm de heksadesil zincirindeki CH_3 karbonu ve 22.9-32.1 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. IR spektrumunda 1753 cm^{-1} de C=O absorpsiyon bantı izlenmektedir.

2-(N,N-dimetilamino)etil dekanolat 'ın IR Spektrumunda 1753 cm^{-1} de C=O absorpsiyon bandı gözlenmektedir. ^1H NMR spektrumunda 4.17 ppm de esterin O-CH_2 protonlarına ait yarılma, 2.63 ppm de $\text{CH}_2\text{-N}$ protonlarına ait triplet ve 2.2-2.4 ppm de

$N(CH_3)_2$ ve CH_2CO protonlarına ait yarılımlar birlikte ve integrali 8H olarak gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 174.1 ppm de ester $C=O$ karbonu, 61.5 ppm de ester $O-CH_2$ metilen karbonu ve 57.5 ppm de CH_2-N metilen karbonu 45.3 ppm de $N(CH_3)_2$ özdeş metil karbonları, 34.4 ppm de CH_2-CO metilen karbonu ve 14.3-32.0 arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. Kütle spektrumunda molekülün kütlesi $C_{14}H_{29}O_2N [M^+] = 243$ gözlenmiştir.

2-(N,N-dimetilamino)etil dodekanoat 'ın IR Spektrumunda 1753 cm^{-1} de $C=O$ absorpsiyon bandı gözlenmektedir. 1H NMR spektrumunda 4.18 ppm de esterin $O-CH_2$ protonlarına ait yarılma, 2.58 ppm de CH_2-N protonlarına ait triplet ve 2.2-2.4 ppm de $N(CH_3)_2$ ve CH_2CO protonlarına ait yarılımlar birlikte ve integrali 8H olarak gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 174.2 ppm de ester $C=O$ karbonu, 62.0 ppm de ester $O-CH_2$ metilen karbonu ve 57.9 ppm de CH_2-N metilen karbonu 45.8 ppm de $N(CH_3)_2$ özdeş metil karbonları, 34.4 ppm de CH_2-CO metilen karbonu ve 14.3-32.1 arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. Kütle spektrumunda molekülün kütlesi $C_{16}H_{33}O_2N [M^+] = 271$ gözlenmiştir.

2-(N,N-dimetilamino)etil heksadekanoat'ın IR Spektrumunda 1753 cm^{-1} de $C=O$ absorpsiyon bandı gözlenmektedir. 1H NMR spektrumunda 4.19 ppm de esterin $O-CH_2$ protonlarına ait yarılma, 2.66 ppm de CH_2-N protonlarına ait triplet ve 2.2-2.4 ppm de $N(CH_3)_2$ ve CH_2CO protonlarına ait yarılımlar birlikte ve integrali 8H olarak gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 174.0 ppm de ester $C=O$ karbonu, 61.4 ppm de ester $O-CH_2$ metilen karbonu ve 57.3 ppm de CH_2-N metilen karbonu 45.1 ppm de $N(CH_3)_2$ özdeş metil karbonları, 34.4 ppm de CH_2-CO metilen karbonu ve 14.3-32.1 arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. Kütle spektrumunda molekülün kütlesi $C_{20}H_{41}O_2N [M^+] = 327$ gözlenmiştir.

N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür 'ün 1H NMR spektrumunda 4.62 ppm de $O-CH_2$ simetrik metilen grubunun dört protonu, 3.9-4.1 ppm de katerner azot atomunun iki yanındaki metilen grupları $CH_2-N^+-CH_2$ protonlarına ait yarılımlar integrali 8H olarak, 3.47 ppm de iki simetrik katerner azot atomu üzerindeki CH_3 protonlarına ait singlet ve diğer yarılımlara ait pikler görülmüştür. ^{13}C NMR spektrumunda 173.2 ppm de ester $C=O$ karbonu ve aynı

sırayla yukarıda açıklanan protonların bağlı olduğu karbon atomları 63.9, 61.7, 57.9, 52.7 ppm de, 14.3 ppm de desil zincirindeki **CH₃** karbonu ve 22.9-34.3 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. IR spektrumunda 1753 cm⁻¹ de **C=O** absorpsiyon bantı izlenmektedir.

N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür 'ün ¹H NMR spektrumunda 4.54 ppm de O-**CH₂** simetrik metilen grubunun dört protonu, 3.82 ve 4.00 ppm de kuarterner azot atomunun iki yanındaki metilen grupları **CH₂-N⁺-CH₂** protonlarına ait yarılmalara integralleri 8H olarak, 3.46 ppm de iki simetrik kuarterner azot atomu üzerindeki **CH₃** protonlarına ait singlet ve diğer yarılmalara ait pikler görülmüştür. ¹³C NMR spektrumunda 173.2 ppm de ester **C=O** karbonu ve aynı sırayla yukarıda açıklanan protonların bağlı olduğu karbon atomları 65.5, 62.8, 58.0, 52.1 ppm de, 14.3 ppm de desil zincirindeki **CH₃** karbonu ve 22.0-34.3 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. IR spektrumunda 1753 cm⁻¹ de **C=O** absorpsiyon bantı izlenmektedir.

N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür 'ün ¹H NMR spektrumunda 4.65 ppm de O-**CH₂** simetrik metilen grubunun dört protonu, 3.9-4.1 ppm de kuarterner azot atomunun iki yanındaki metilen grupları **CH₂-N⁺-CH₂** protonlarına ait yarılmalara integralleri 8H olarak, 3.53 ppm de iki simetrik kuarterner azot atomu üzerindeki **CH₃** protonlarına ait singlet ve diğer yarılmalara ait pikler görülmüştür. ¹³C NMR spektrumunda 173.2 ppm de ester **C=O** karbonu ve aynı sırayla yukarıda açıklanan protonların bağlı olduğu karbon atomları 63.9, 61.8, 58.0, 52.5 ppm de, 14.3 ppm de dodesil zincirindeki **CH₃** karbonu ve 22.9-34.3 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. IR spektrumunda 1753 cm⁻¹ de **C=O** absorpsiyon bantı izlenmektedir.

N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür 'ün ¹H NMR spektrumunda 4.58 ppm de O-**CH₂** simetrik metilen grubunun dört protonu, 3.83 ve 4.04 ppm de kuarterner azot atomunun iki yanındaki metilen grupları **CH₂-N⁺-CH₂** protonlarına ait yarılmalara integralleri 8H olarak, 3.51 ppm de iki simetrik kuarterner azot atomu üzerindeki **CH₃** protonlarına ait singlet ve diğer yarılmalara ait pikler görülmüştür. ¹³C NMR spektrumunda 173.1 ppm de ester

C=O karbonu ve aynı sırayla yukarıda açıklanan protonların bağlı olduğu karbon atomları 65.6, 62.8, 57.9, 52.1 ppm de, 14.3 ppm de dodesil zincirindeki **CH₃** karbonu ve 21.9-34.3 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. IR spektrumunda 1753 cm⁻¹ de **C=O** absorpsiyon bantı izlenmektedir.

N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildi- amonyum dibromür 'ün ¹H NMR spektrumunda 4.61 ppm de O-**CH₂** simetrik metilen grubunun dört protonu, 4.0-4.1 ppm de kuarterner azot atomunun iki yanındaki metilen grupları **CH₂-N⁺-CH₂** protonlarına ait yarılmalara integralleri 8H olarak, 3.50 ppm de iki simetrik kuarterner azot atomu üzerindeki **CH₃** protonlarına ait singlet ve diğer yarılmalara ait pikler görülmüştür. ¹³C NMR spektrumunda 173.2 ppm de ester **C=O** karbonu ve aynı sırayla yukarıda açıklanan protonların bağlı olduğu karbon atomları 63.9, 61.8, 58.0, 52.6 ppm de, 14.3 ppm de heksadesil zincirindeki **CH₃** karbonu ve 22.9-34.3 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. IR spektrumunda 1753 cm⁻¹ de **C=O** absorpsiyon bantı izlenmektedir.

N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildi- amonyum dibromür 'ün ¹H NMR spektrumunda 4.55 ppm de O-**CH₂** simetrik metilen grubunun dört protonu, 3.84 ve 4.01 ppm de kuarterner azot atomunun iki yanındaki metilen grupları **CH₂-N⁺-CH₂** protonlarına ait yarılmalara integralleri 8H olarak, 3.46 ppm de iki simetrik kuarterner azot atomu üzerindeki **CH₃** protonlarına ait singlet ve diğer yarılmalara ait pikler görülmüştür. ¹³C NMR spektrumunda 173.0 ppm de ester **C=O** karbonu ve aynı sırayla yukarıda açıklanan protonların bağlı olduğu karbon atomları 65.6, 62.9, 57.8, 52.1 ppm de, 14.3 ppm de heksadesil zincirindeki **CH₃** karbonu ve 21.8-34.3 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. IR spektrumunda 1753 cm⁻¹ de **C=O** absorpsiyon bantı izlenmektedir.

N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dekandiildi- amonyum dibromür 'ün ¹H NMR spektrumunda 4.57 ppm de O-**CH₂** simetrik metilen grubunun dört protonu, 3.80 ve 4.04 ppm de kuarterner azot atomunun iki yanındaki metilen grupları **CH₂-N⁺-CH₂** protonlarına ait yarılmalara integralleri 8H olarak, 3.45 ppm de iki simetrik kuarterner azot atomu üzerindeki **CH₃** protonlarına ait yarılmalara ve diğer yarılmalara ait pikler görülmüştür. ¹³C NMR spektrumunda 173.0 ppm de ester

C=O karbonu ve aynı sırayla yukarıda açıklanan protonların bağlı olduğu karbon atomları 66.0, 62.5, 57.9, 52.0 ppm de, 14.3 ppm de heksadesil zincirindeki **CH₃** karbonu ve 22.6-34.3 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. IR spektrumunda 1753 cm⁻¹ de **C=O** absorpsiyon bantı izlenmektedir.

2-(N,N-dimetilamino)propil dekanoat 'ın IR Spektrumunda 1753 cm⁻¹ de **C=O** absorpsiyon bandı gözlenmektedir. ¹H NMR spektrumunda 4.13 ppm de esterin O-**CH₂** protonlarına ait yarıma, 2.90 ppm de **CH₂-N** protonlarına ait triplet, 2.63 ppm de N(**CH₃**)₂ protonlarına ait singlet, 2.29 ppm de **CH₂CO** protonlarına ait triplet ve diğer yarılmalara ait pikler görülmüştür. ¹³C NMR spektrumunda 173.9 ppm de ester **C=O** karbonu, 61.5 ppm de ester O-**CH₂** metilen karbonu ve 55.0 ppm de **CH₂-N** metilen karbonu 42.9 ppm de N(**CH₃**)₂ özdeş metil karbonları, 34.2 ppm de **CH₂-CO** metilen karbonu ve 14.3-32.0 arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. Kütle spektrumunda molekülün kütlesi C₁₅H₃₁O₂N [M⁺] = 257 gözlenmiştir.

2-(N,N-dimetilamino)propil dodekanoat 'ın IR Spektrumunda 1753 cm⁻¹ de **C=O** absorpsiyon bandı gözlenmektedir. ¹H NMR spektrumunda 4.13 ppm de esterin O-**CH₂** protonlarına ait yarıma, 2.90 ppm de **CH₂-N** protonlarına ait triplet, 2.63 ppm de N(**CH₃**)₂ protonlarına ait singlet, 2.28 ppm de **CH₂CO** protonlarına ait triplet ve diğer yarılmalara ait pikler görülmüştür. ¹³C NMR spektrumunda 173.9 ppm de ester **C=O** karbonu, 61.4 ppm de ester O-**CH₂** metilen karbonu ve 55.0 ppm de **CH₂-N** metilen karbonu 42.9 ppm de N(**CH₃**)₂ özdeş metil karbonları, 34.2 ppm de **CH₂-CO** metilen karbonu ve 14.3-32.0 arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. Kütle spektrumunda molekülün kütlesi C₁₇H₃₅O₂N [M⁺] = 285 gözlenmiştir.

N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum dibromür 'ün ¹H NMR spektrumunda 4.18 ppm de O-**CH₂** simetrik metilen grubunun dört protonu, 3.14 ve 3.44 ppm de kuaterner azot atomunun iki yanındaki metilen grupları **CH₂-N⁺-CH₂** protonlarına ait yarılmalar integrali 8H olarak, 2.82 ppm de iki simetrik kuaterner azot atomu üzerindeki **CH₃** protonlarına ait singlet ve diğer yarılmalara ait pikler görülmüştür. ¹³C NMR spektrumunda 173.9 ppm de ester **C=O** karbonu ve aynı sırayla yukarıda açıklanan protonların bağlı olduğu karbon atomları 64.9, 61.0, 55.7, 51.8 ppm de, 14.3 ppm de desil zincirindeki **CH₃** karbonu ve

22.8-34.3 ppm arasında diğerkarbonlar gözlenmiştir. IR spektrumunda 1753 cm⁻¹ de C=O absorpsiyon bantı izlenmektedir. Bu bileşğin ¹H NMR spektrumundaki kaymaların beklenen değerlerden farklı olduğu görülmüş ve yapı tam olarak doğrulanamamıştır. Diğerspektral veriler yapıya uygundur.

N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum dibromür 'ün ¹H NMR spektrumunda 4.21 ppm de O-CH₂ simetrik metilen grubunun dört protonu, 3.64 ve 3.73 ppm de kuarterner azot atomunun iki yanındaki metilen grupları CH₂-N⁺-CH₂ protonlarına ait yarılmalari ntegralleri 8H olarak, 3.42 ppm de iki simetrik kuarterner azot atomu üzerindeki CH₃ protonlarına ait singlet ve diğeryarılmalara ait pikler görülmüştür. ¹³C NMR spektrumunda 173.8 ppm de ester C=O karbonu ve aynı sırayla yukarıda açıklanan protonların bağılı olduğu karbon atomları 64.5, 61.9, 60.9, 51.4 ppm de, 14.3 ppm de desil zincirindeki CH₃ karbonu ve 22.9-34.3 ppm arasında diğerkarbonlar gözlenmiştir. IR spektrumunda 1753 cm⁻¹ de C=O absorpsiyon bantı izlenmektedir.

N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildi- amonyum dibromür 'ün ¹H NMR spektrumunda 4.19 ppm de O-CH₂ simetrik metilen grubunun dört protonu, 3.14 ve 3.44 ppm de kuarterner azot atomunun iki yanındaki metilen grupları CH₂-N⁺-CH₂ protonlarına ait yarılmalari ntegrali 8H olarak, 2.87 ppm de iki simetrik kuarterner azot atomu üzerindeki CH₃ protonlarına ait singlet ve diğeryarılmalara ait pikler görülmüştür. ¹³C NMR spektrumunda 173.8 ppm de ester C=O karbonu ve aynı sırayla yukarıda açıklanan protonların bağılı olduğu karbon atomları 64.9, 61.0, 55.4, 51.8 ppm de, 14.3 ppm de dodesil zincirindeki CH₃ karbonu ve 22.8-34.3 ppm arasında diğerkarbonlar gözlenmiştir. IR spektrumunda 1753 cm⁻¹ de C=O absorpsiyon bantı izlenmektedir. Bu bileşğin ¹H NMR spektrumundaki kaymaların beklenen değerlerden farklı olduğu görülmüş ve yapı tam olarak doğrulanamamıştır. Diğerspektral veriler yapıya uygundur.

N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildi- amonyum dibromür 'ün ¹H NMR spektrumunda 4.20 ppm de O-CH₂ simetrik metilen grubunun dört protonu, 3.64 ve 3.79 ppm de kuarterner azot atomunun iki yanındaki metilen grupları CH₂-N⁺-CH₂ protonlarına ait yarılmalari ntegralleri 8H olarak, 3.41

ppm de iki simetrik kuarterner azot atomu üzerindeki **CH₃** protonlarına ait singlet ve diğer yarılmalara ait pikler görülmüştür. ¹³C NMR spektrumunda 174.0 ppm de ester **C=O** karbonu ve aynı sırayla yukarıda açıklanan protonların bağlı olduğu karbon atomları 64.3, 62.1, 60.7, 51.5 ppm de, 14.3 ppm de dodesil zincirindeki **CH₃** karbonu ve 22.9-34.3 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir. IR spektrumunda 1753 cm⁻¹ de **C=O** absorpsiyon bantı izlenmektedir.

Sentezlenen dimerik kuarterner amonyum bileşiklerinden seçilen 10 tanesi izovanilin alkillendirmesinde faz transfer katalizörü olarak kullanıldı. Karşılaştırma yapmak amacıyla literatürde faz transfer katalizörü olarak sıkça kullanılan tetrabütil amonyum bromür ile ve katalizörsüz olarak da alkilleme reaksiyonları gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlara göre izovanilin oktilenmesinde dimerik kuarterner amonyum bileşiklerinin hepsi faz transfer katalizörü olarak davrandı. Bunlar içinden 16-2-16, 16-10-16 ve 12-Ar(8)-12 tetrabütil amonyum bromür kadar iyi katalizör özelliği gösterdi.

İzovanilin siklopentillenmesinde faz transfer katalizli reaksiyonun verimleri oktillemeye nazaran daha düşük olarak belirlendi. Bu durum siklopentil bromür sekonder bir alkil halojenür olduğu için son derece doğaldır çünkü sekonder alkil halojenürler primerlere göre daha yavaş S_N2 reaksiyonu verirler. Fakat bu reaksiyonda katalizörlerden belirgin derecede üstün farkla reaksiyon veren olmazken, tetra bütil amonyum bromürün bu reaksiyondaki verimi diğerlerinin yaklaşık iki katıydı. Özet olarak organik alkilasyon reaksiyonlarında dimerik kuarterner amonyum bileşikleri faz transfer katalizörü olarak kullanılabilirler ve kaydadeğer ölçüde verimler sağlarlar (**Tablo 5.1**).

3-(siklopentiloksi)-4-metoksibenzaldehit 'in ¹H NMR spektrumunda 9.83 ppm de **O=C-H** grubunun aldehit protonu, 7.42 ppm de **2H** ve 6.97 ppm de **1H** olarak aromatik **benzen halkasının** protonları, 4.85 ppm de siklopentil halkasının **CH-O** protonu, 3.96 ppm de **O-CH₃** metil grubunun protonlarına ait yarılmalara, 1.5-2.1 ppm arasında siklopentil halkasını CH₂ protonları integrali 8H olarak gözlemlendi. ¹³C NMR spektrumunda 191.2 ppm de aldehit **C=O** karbonu, 110.9, 112.2, 126.5, 130.2, 148.5, 155.6 ppm lerde aromatik benzen halkasının karbonları, 80.6 ppm de **O-CH₃** metil

karbonu, 56.4 ppm de **O-CH** siklopentil karbonu, ve 24.3, 32.9 ppmlerde siklopentil halkasındaki iki simetrik **CH₂** karbonu izlenmektedir. IR spektrumunda 3080 cm⁻¹ de aromatik **C-H** gerilmesi, 1600 cm⁻¹ de aromatik **C=C** absorpsiyon bandı, 1702 cm⁻¹ de **C=O** absorpsiyon bandı, 2876 ve 2748 cm⁻¹ de aldehit **C-H** gerilmeleri gözlenmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda C₁₃H₁₆O₃ [M⁺] = 220 olarak gözlenmiştir.

Oktilleme Reaksiyonu		Siklopentilleme Reaksiyonu	
<u>KATALİZÖR</u>	<u>% VERİM</u>	<u>KATALİZÖR</u>	<u>% VERİM</u>
katalizörsüz	8	katalizörsüz	1
TBAB	76	TBAB	65
10-2-10	44	10-2-10	27
12-2-12	47	12-2-12	22
16-2-16	77	16-2-16	30
16-6-16	29	16-6-16	33
16-10-16	75	16-10-16	46
16-Ar(8)-16	60	16-Ar(8)-16	42
12-Ar(8)-12	79	12-Ar(8)-12	41
E10-2-10E	57	E10-2-10E	28
E12-2-12E	36	E12-2-12E	25
E16-2-16E	37	E16-2-16E	17

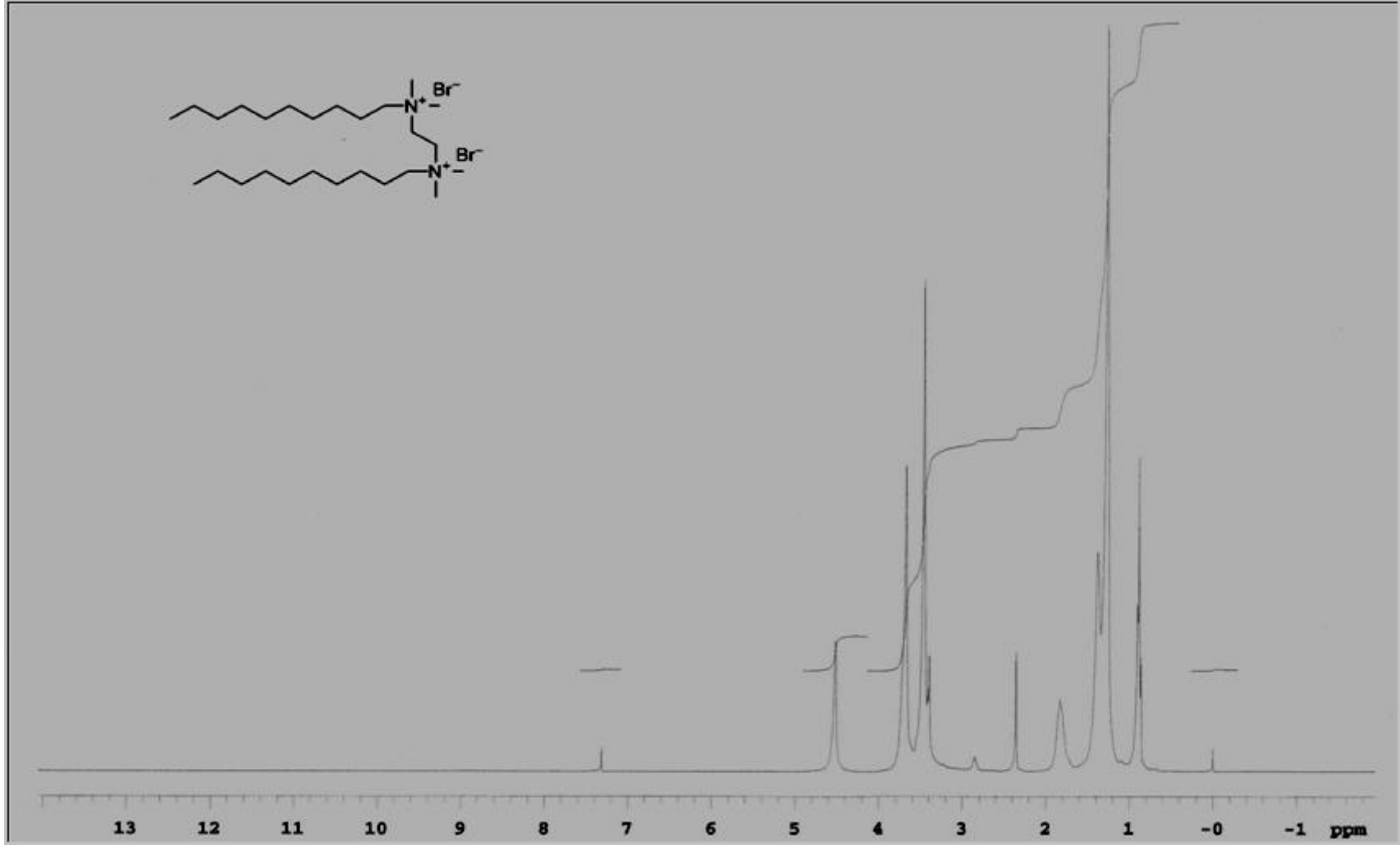
Tablo 5.1 : İzovanilin oktilleme ve siklopentilleme reaksiyon verimlerinin birlikte gösterilmiş şeması

3-(oktiloksi)-4-metoksibenzaldehit 'in ¹H NMR spektrumunda 9.85 ppm de **O=C-H** grubunun aldehit protonu, 7.41 ppm de **2H** ve 6.99 ppm de **1H** olarak aromatik **benzen halkasının** protonları, 4.06 ppm de oktil grubunun **O-CH₂** eterik

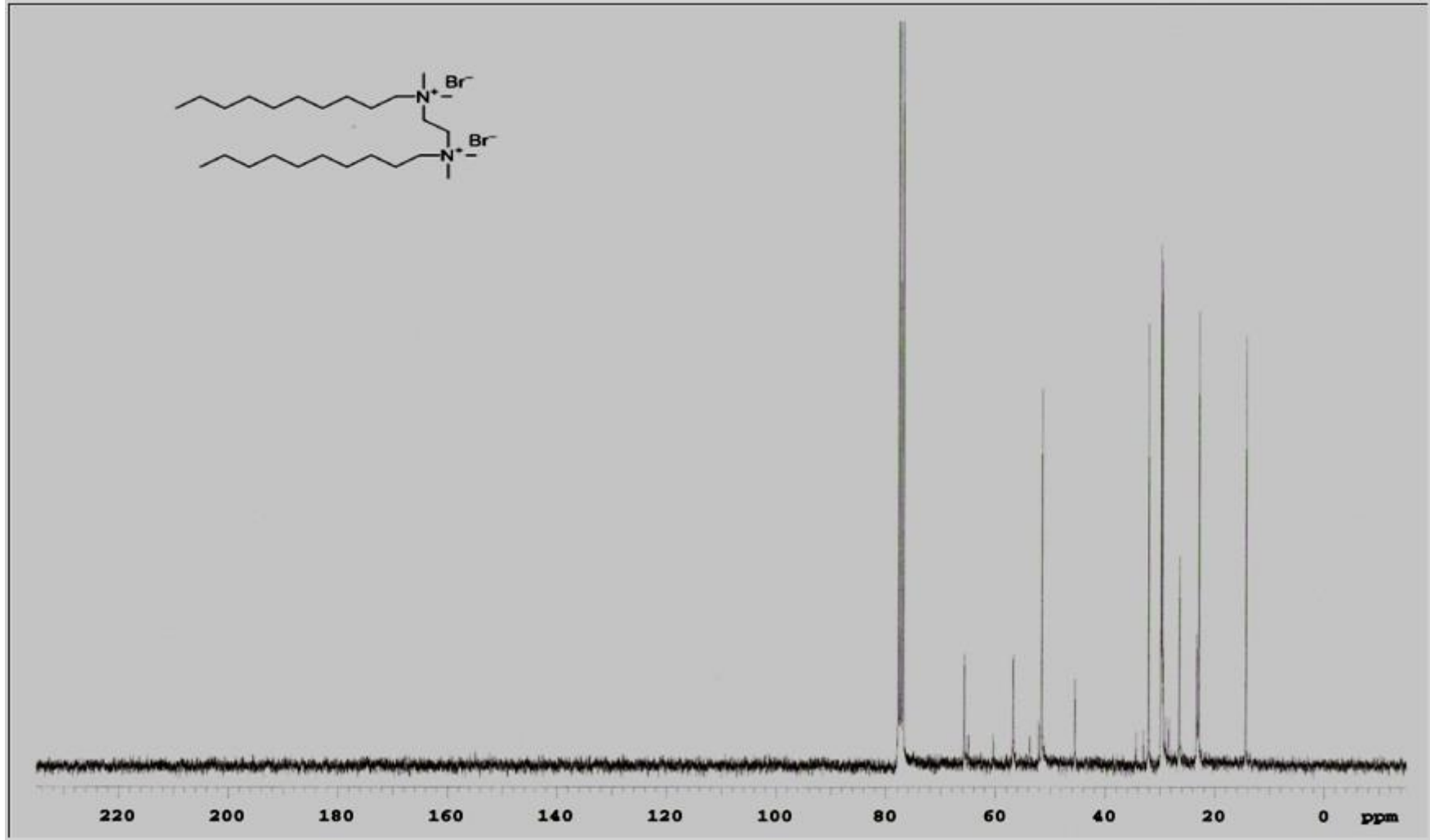
metilen protonlarına ait yarılımlar, 3.94 ppm de metil grubunun O-CH₃ protonları singlet olarak, 0.87-1.85 ppm arasında oktil grubunun diğler protonları integrali 15H olarak gözlendi. ¹³C NMR spektrumunda 191.2 ppm de aldehit C=O karbonu, 110.3, 110.7, 126.9, 130.2, 149.3, 155.0 ppm 'lerde aromatik benzen halkasının karbonları, 68.2 ppm de O-CH₃ metil karbonu, 56.3 ppm de oktil grubunun O-CH₂ eterik metilen karbonu, ve 14.3 - 32.0 ppm arasında oktil grubundaki 7 karbon izlenmektedir. IR spektrumunda 3080 cm⁻¹ de aromatik C-H gerilmesi, 1600 cm⁻¹ de aromatik C=C absorpsiyon bandı, 1702 cm⁻¹ de C=O absorpsiyon bandı, 2876 ve 2748 cm⁻¹ de aldehit C-H gerilmeleri gözlenmektedir. Bileşğin kütle spektrumunda C₁₆H₂₄O₃ [M⁺] = 264 olarak gözlenmiştir.

BÖLÜM 6

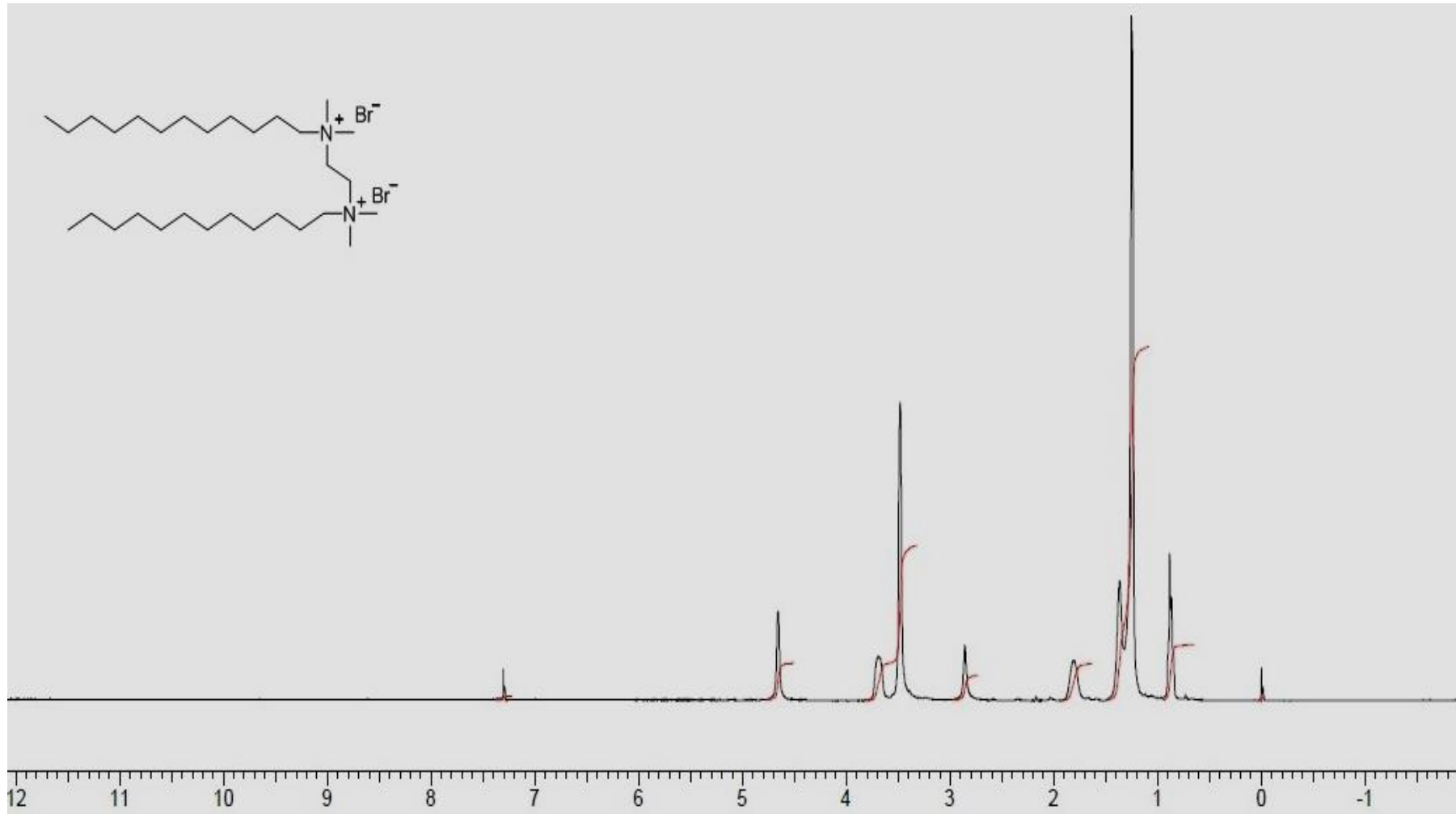
EK A



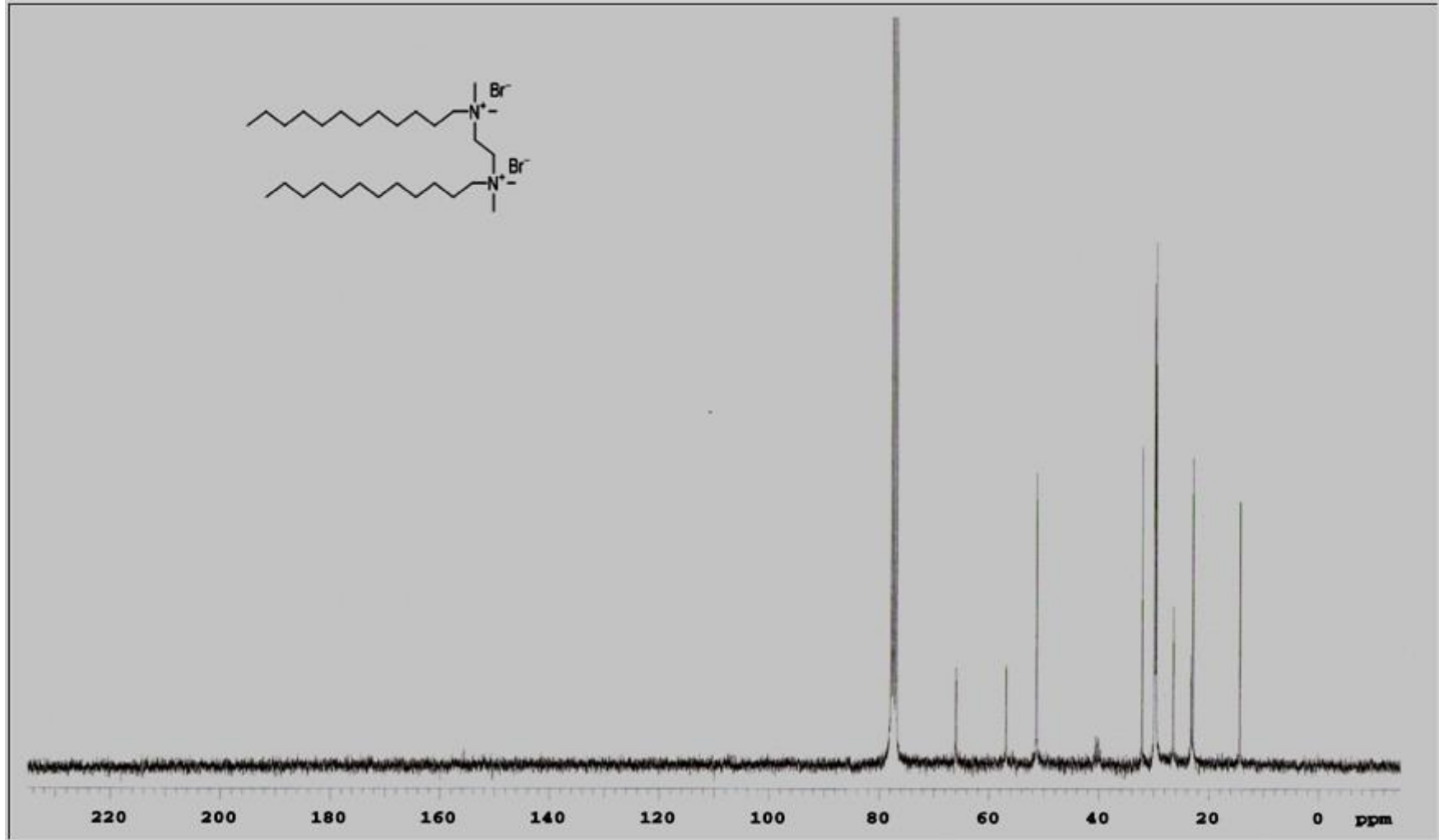
Şekil 6.1 : N,N'-didesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum Dibromür ¹H NMR Spektrumu



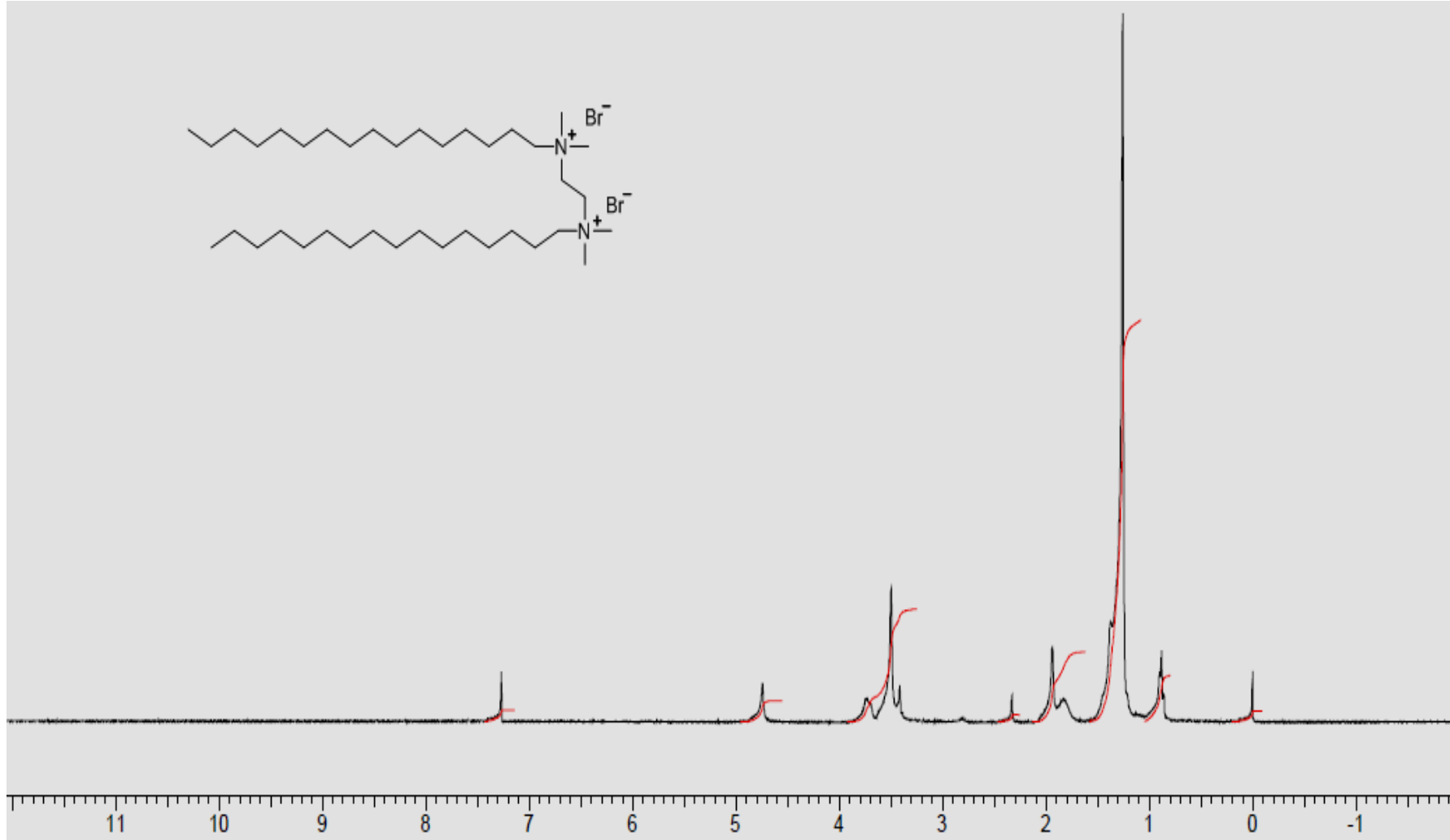
Şekil 6.2 : N,N'-didesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum Dibromür ¹³C NMR Spektrumu



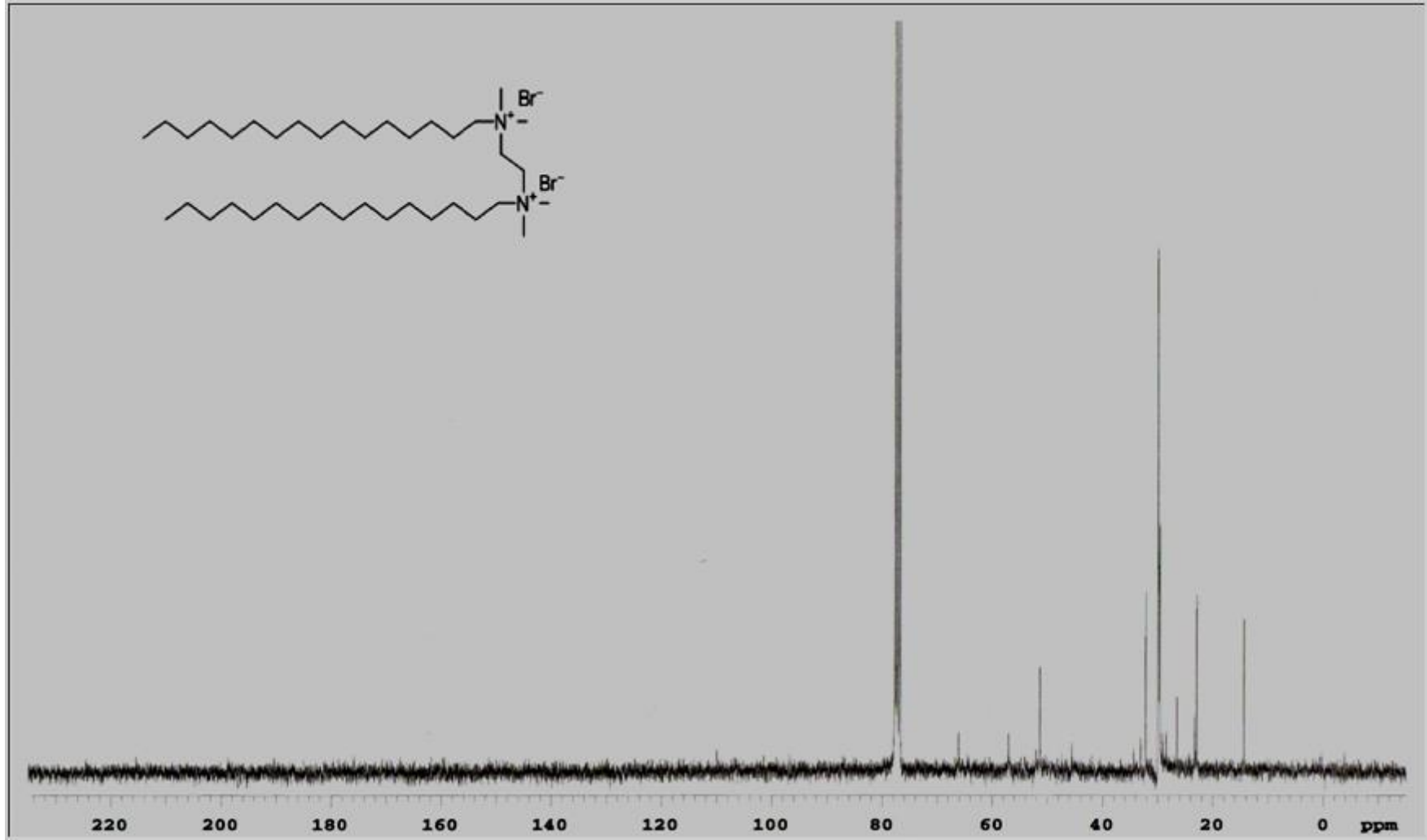
Şekil 6.3 : N,N'-didodesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum Dibromür ^1H NMR Spektrumu



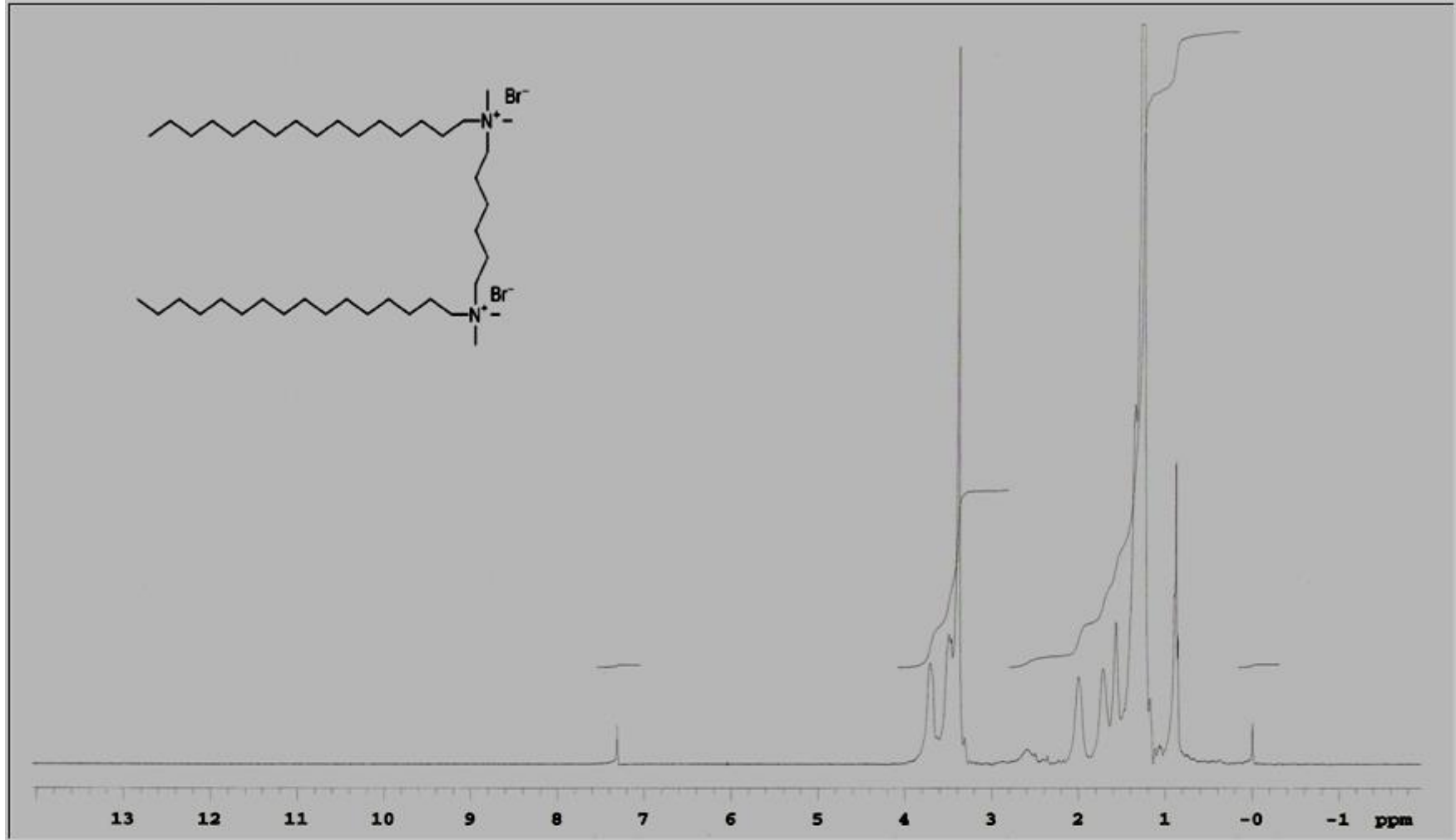
Şekil 6.4 : N,N' -didodesil- N,N,N',N' -tetrametil- N,N' -etandiildiamonyum Dibromür ^{13}C NMR Spektrumu



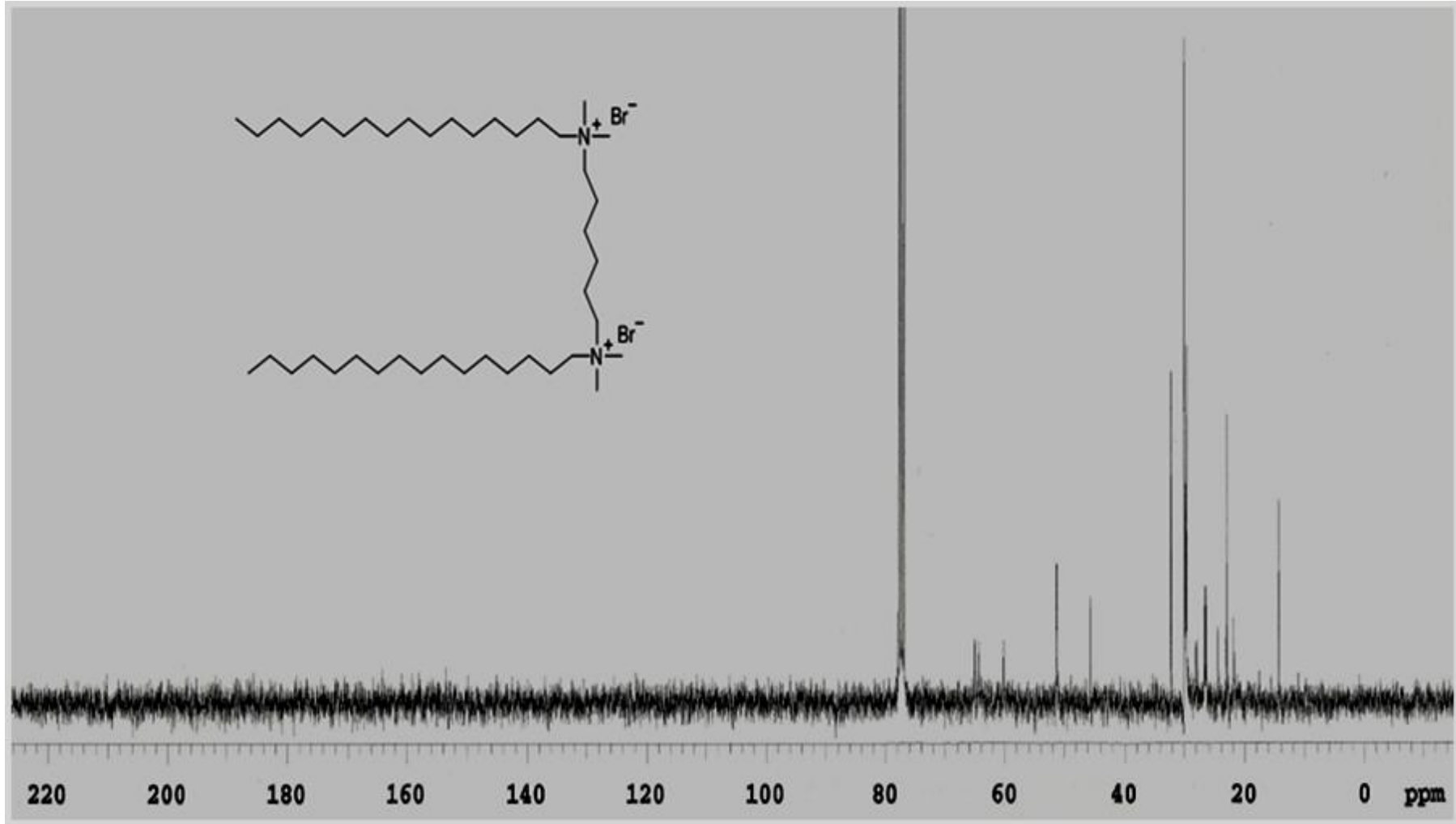
Şekil 6.5 : N,N' -diheksadesil- N,N,N',N' -tetrametil- N,N' -etandiildiamonyum Dibromür 1H NMR Spektrumu



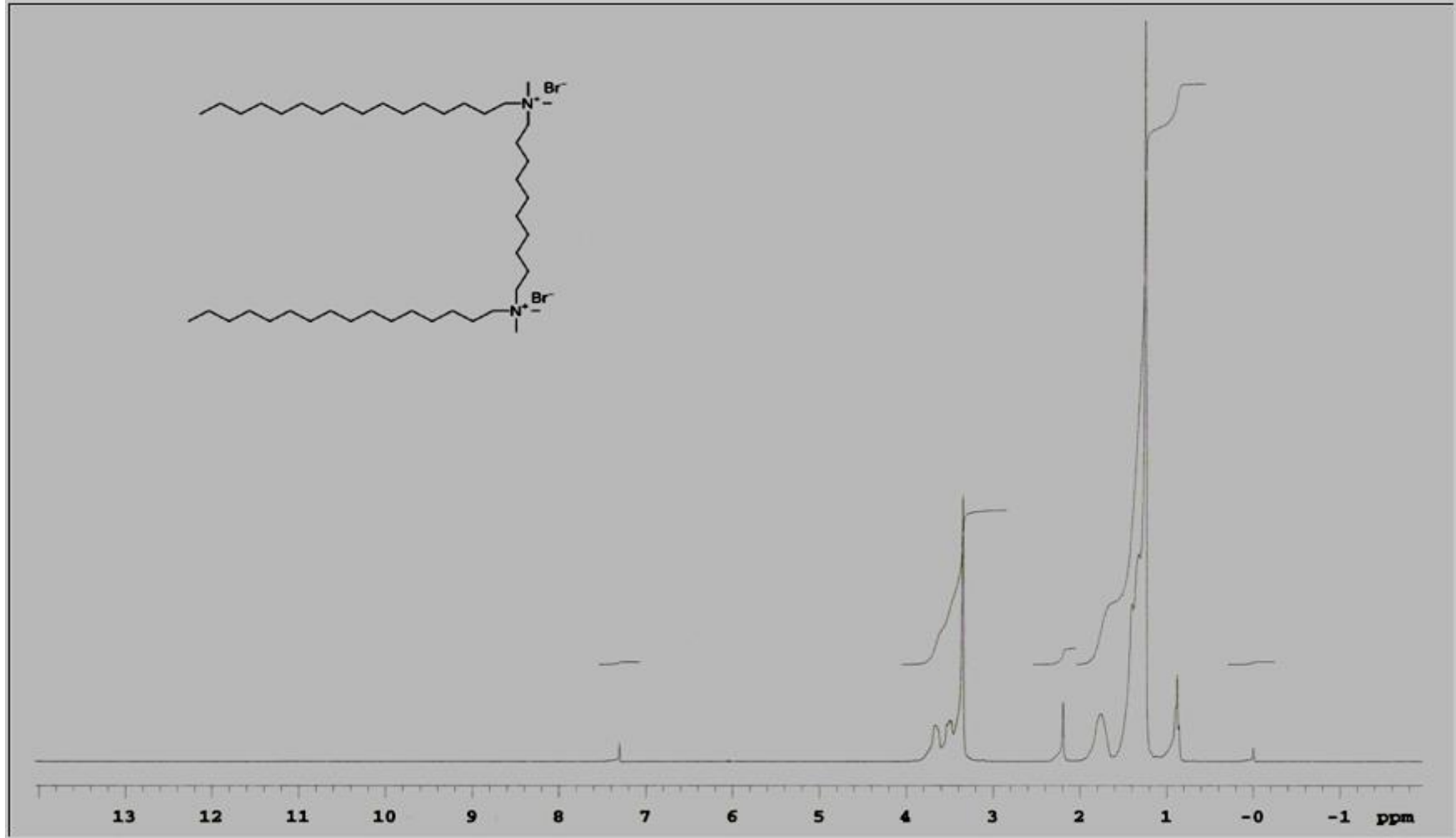
Şekil 6.6 : N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum Dibromür ¹³C NMR Spektrumu



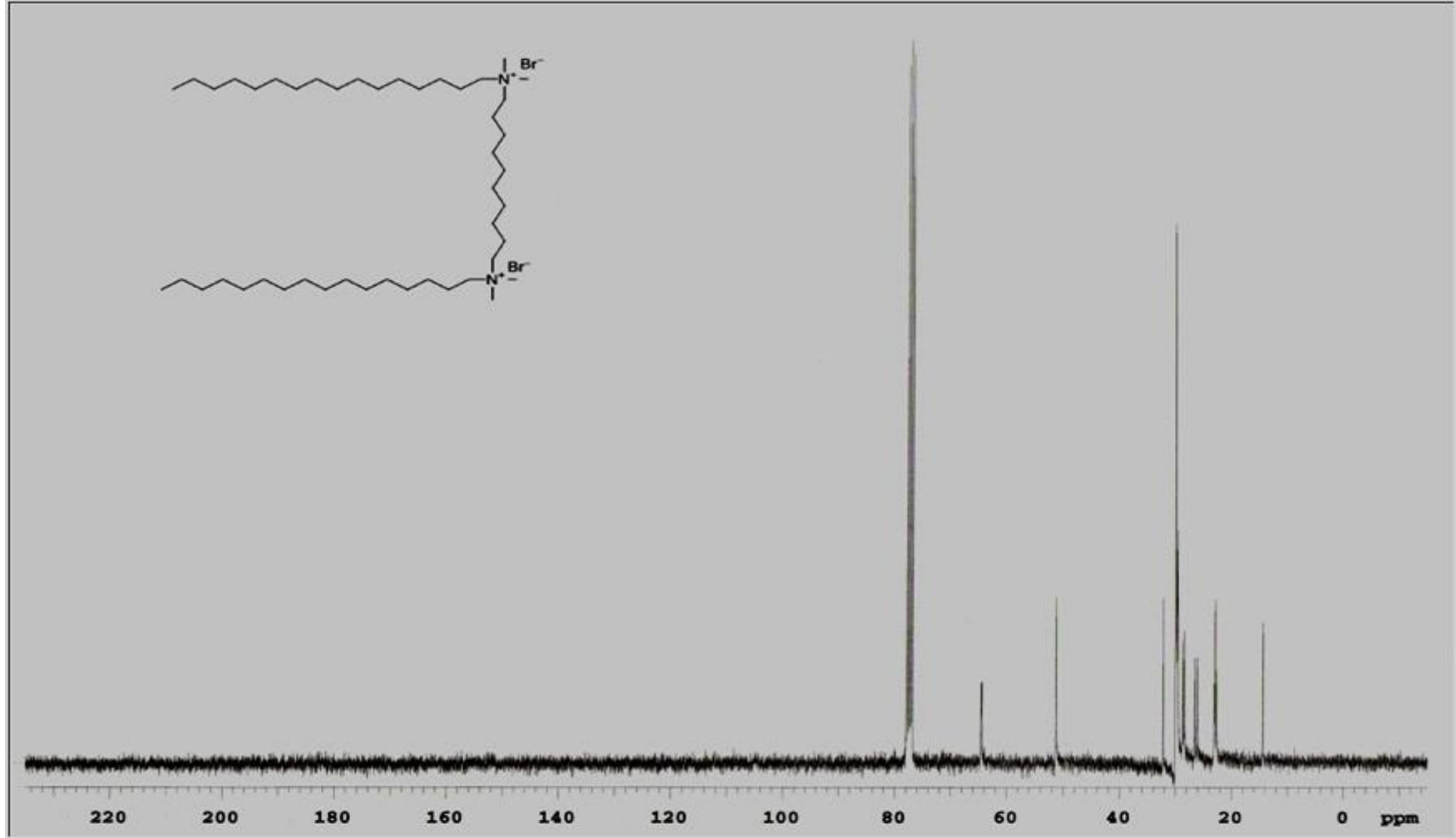
Şekil 6.7 : N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum Dibromür ¹H NMR Spektrumu



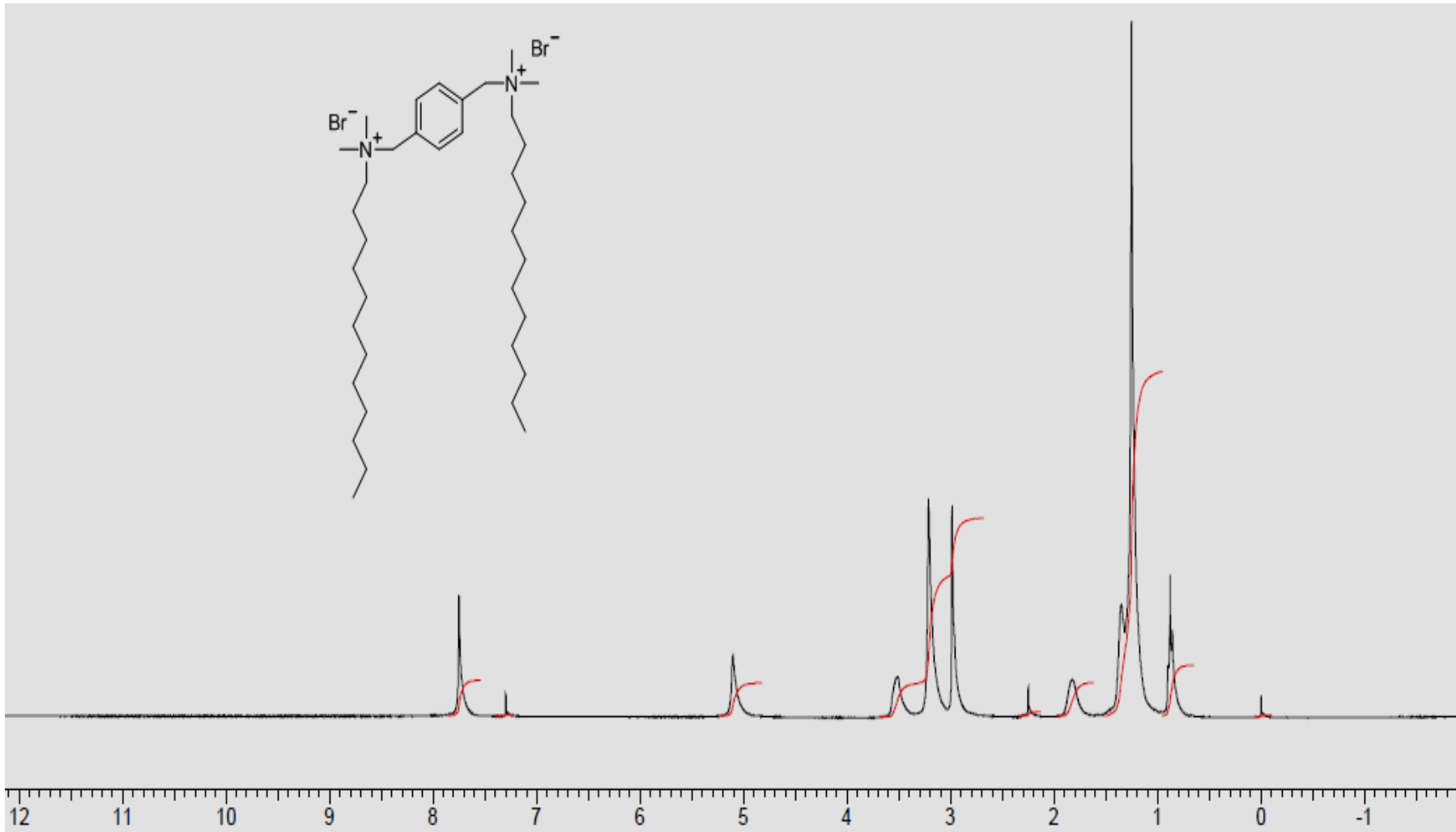
Şekil 6.8 : N,N' -diheksadesil- N,N,N',N' -tetrametil- N,N' -heksandiildiamonyum Dibromür ^{13}C NMR Spektrumu



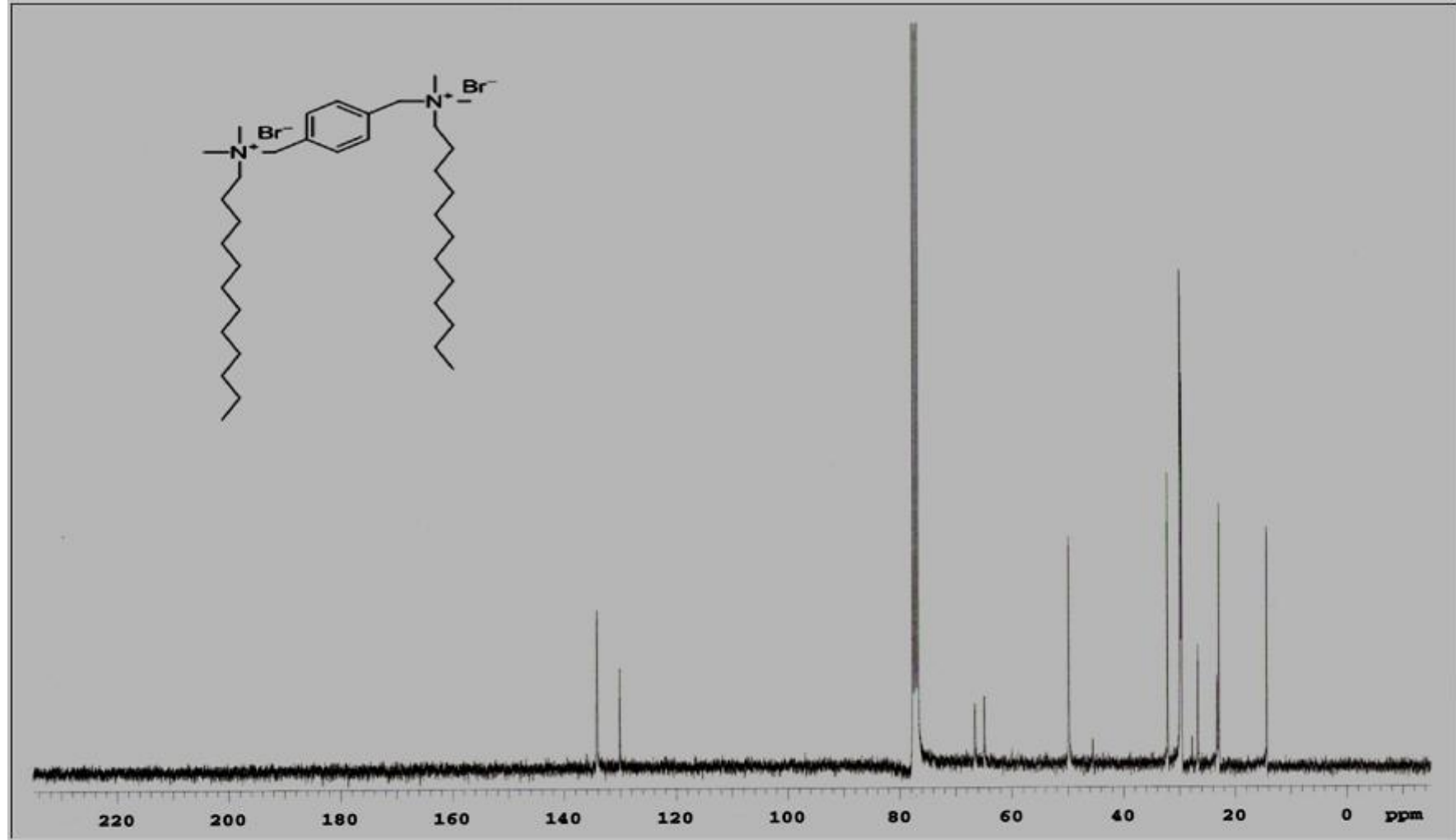
Şekil 6.9 : N,N'-diheksadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dekandiildiamonyum Dibromür ^1H NMR Spektrumu



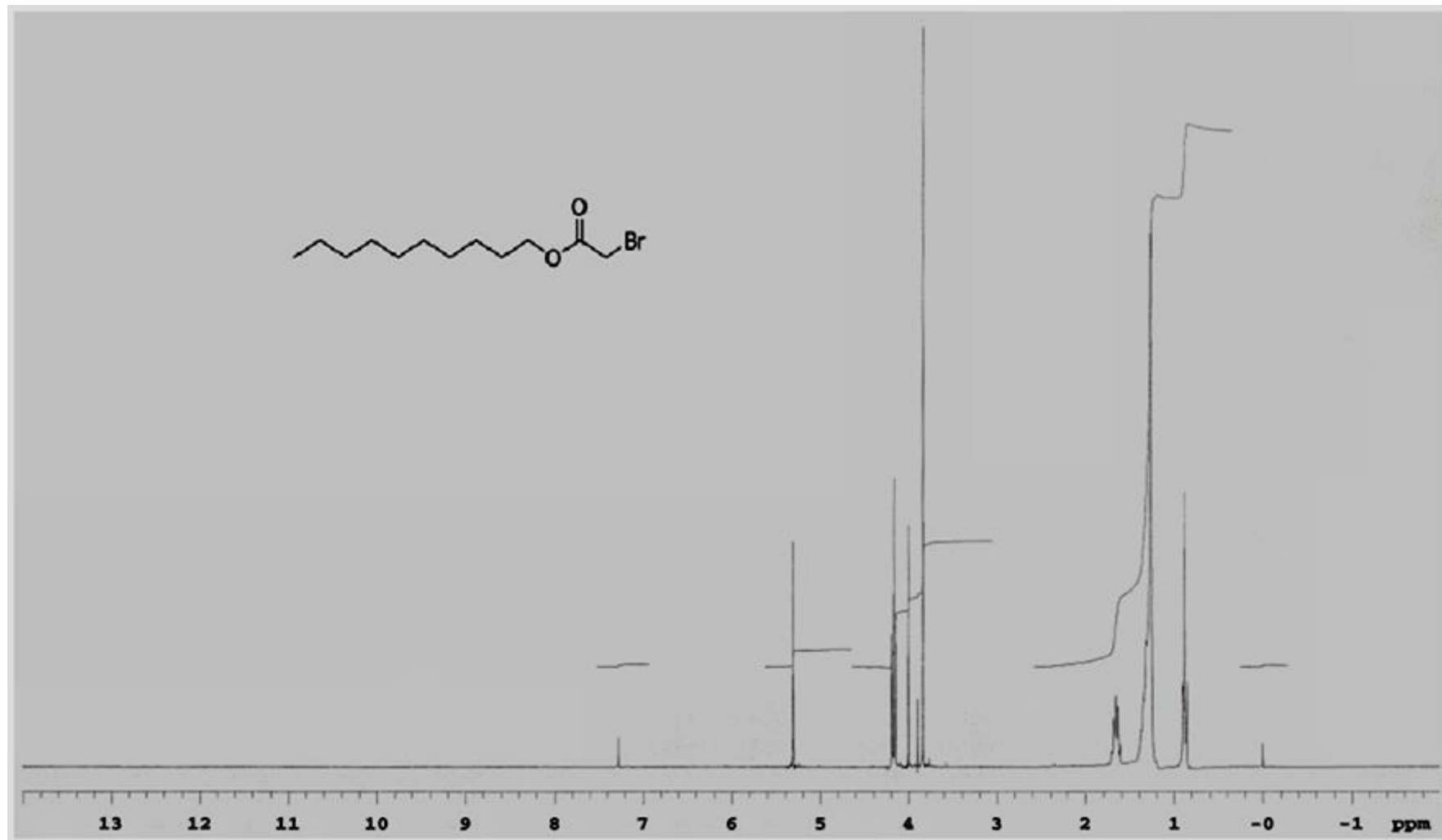
Şekil 6.10 : N,N' -diheksadesil- N,N,N',N' -tetrametil- N,N' -dekandiildiamonyum Dibromür ^{13}C NMR Spektrumu



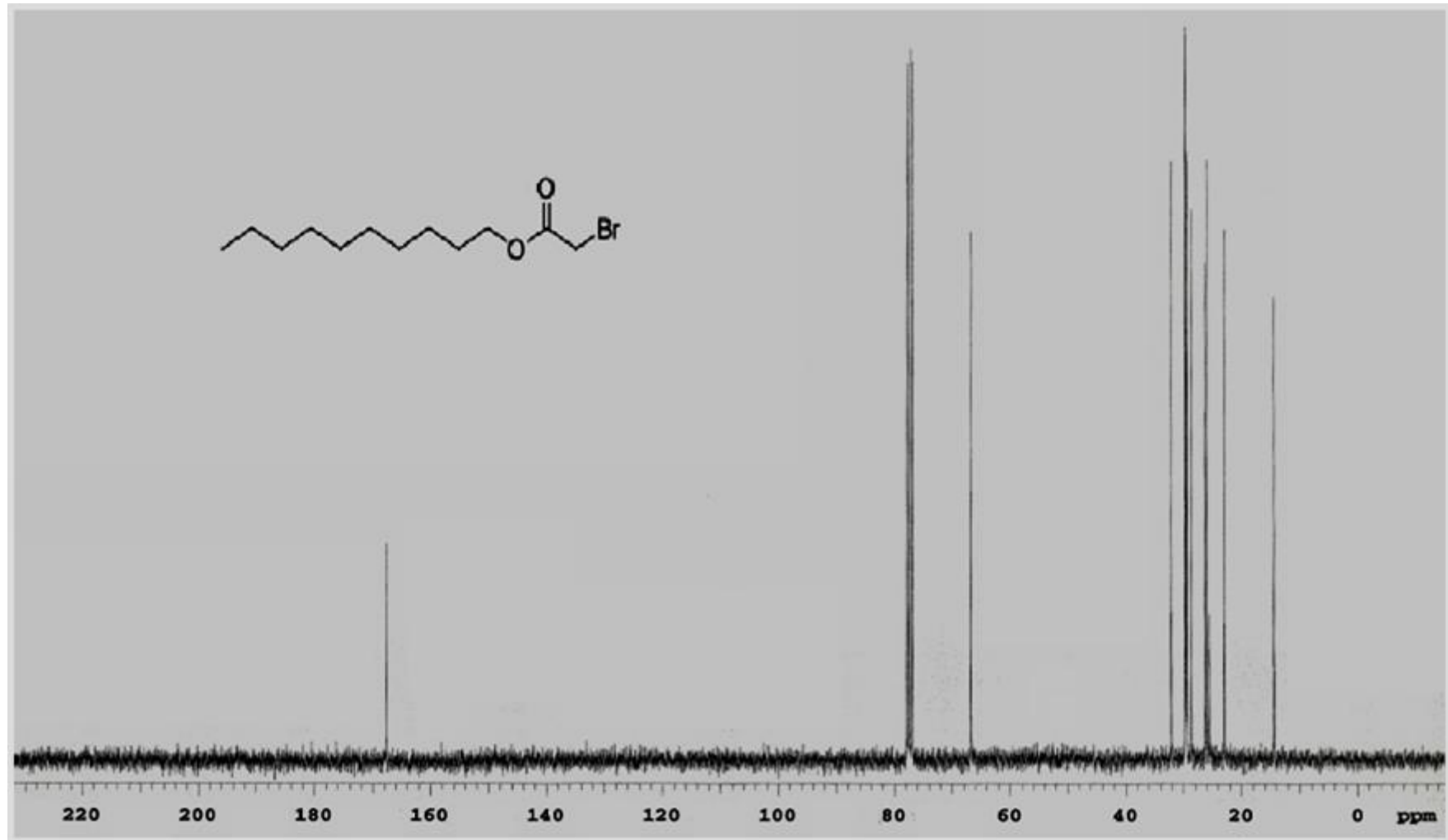
Şekil 6.11 : N,N'-didodesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-(p-ksilendiil)diamonyum Dibromür ^1H NMR Spektrumu



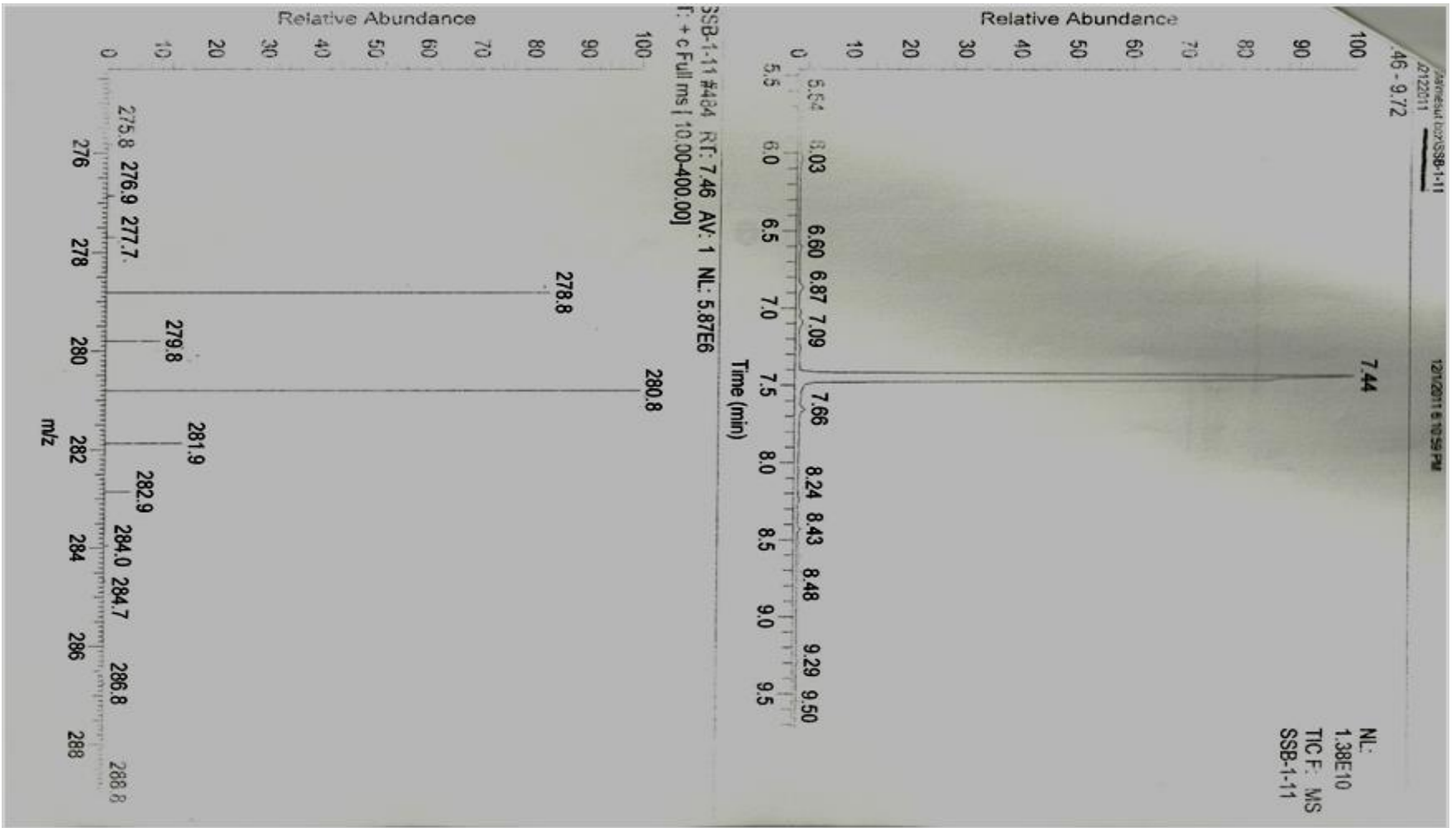
Şekil 6.12 : N,N'-didodesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-(p-ksilendiil)diamonyum Dibromür ¹³C NMR Spektrumu



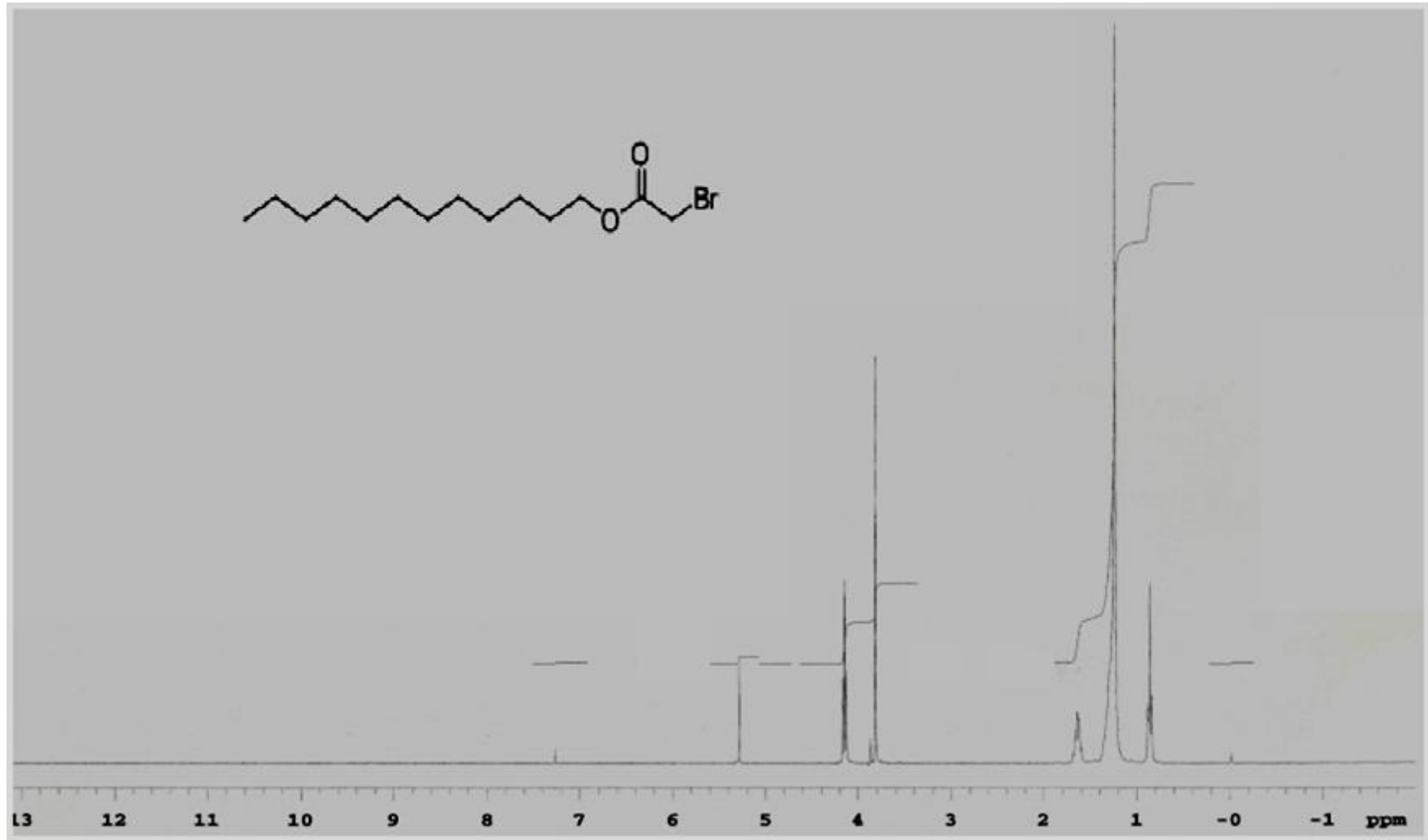
Şekil 6.13 : Desil Bromoasetat ^1H NMR Spektrumu



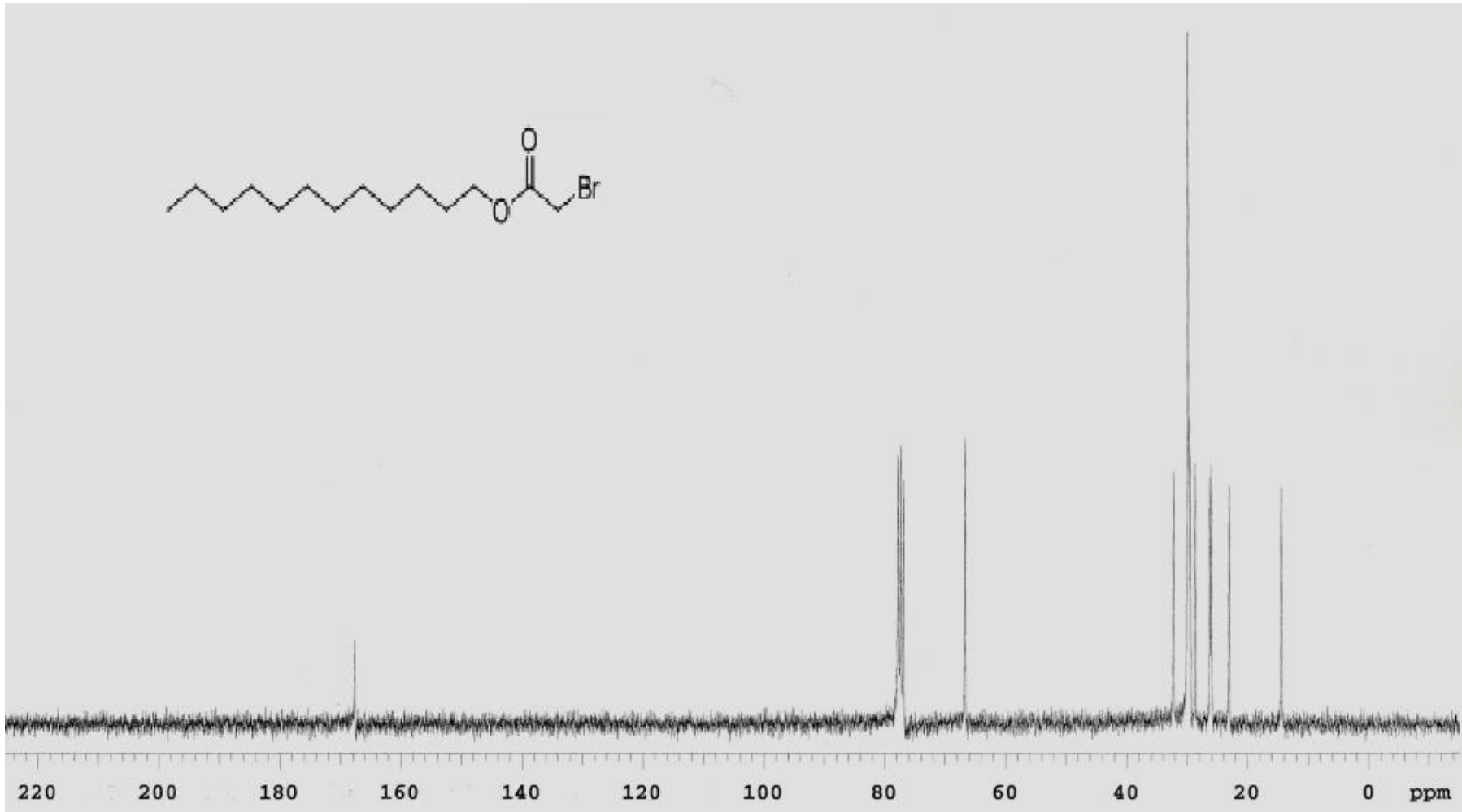
Şekil 6.14 : Desil Bromoasetat ^{13}C NMR Spektrumu



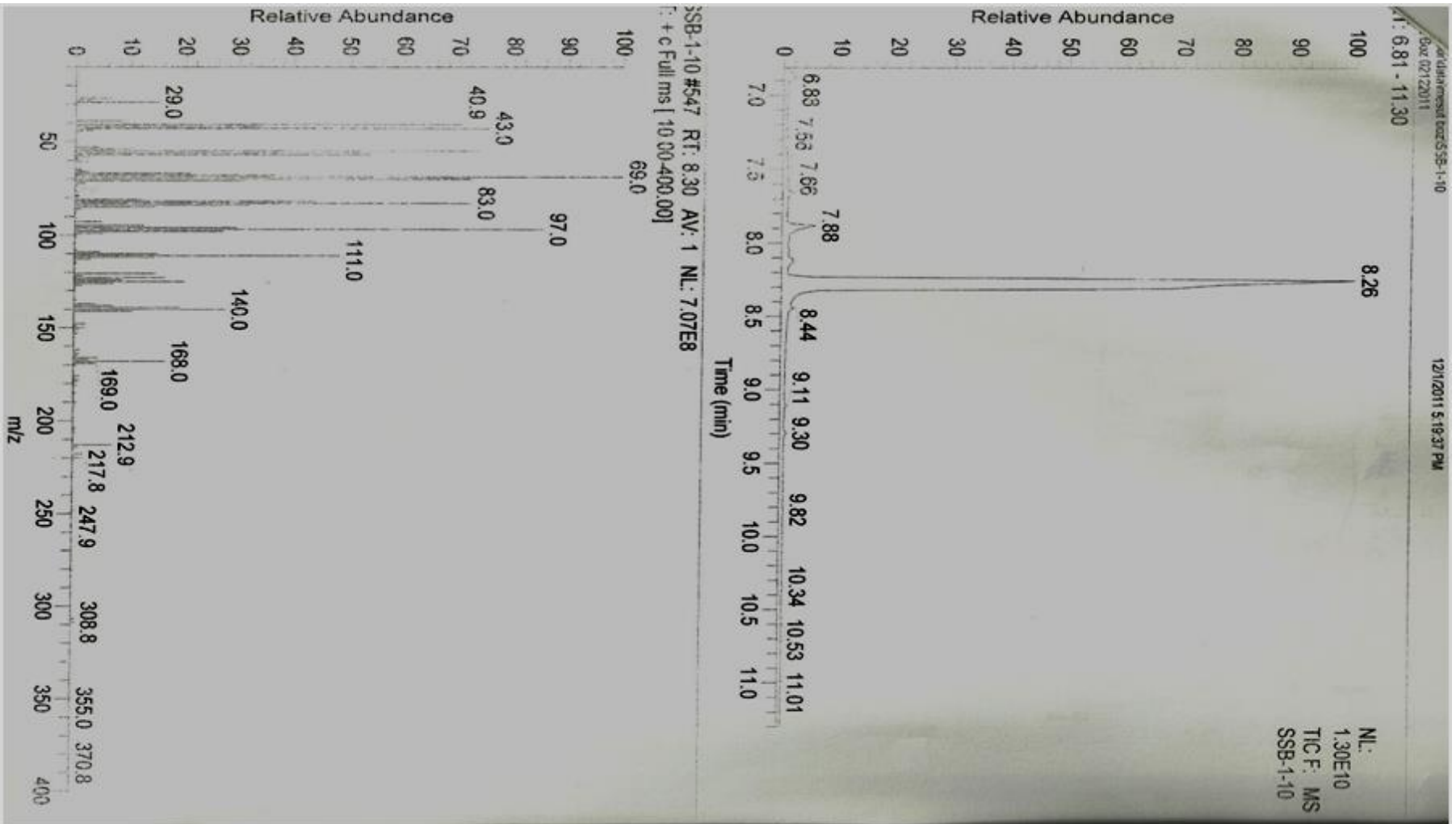
Şekil 6.15 : Desil Bromoasetat MS Spektrumu



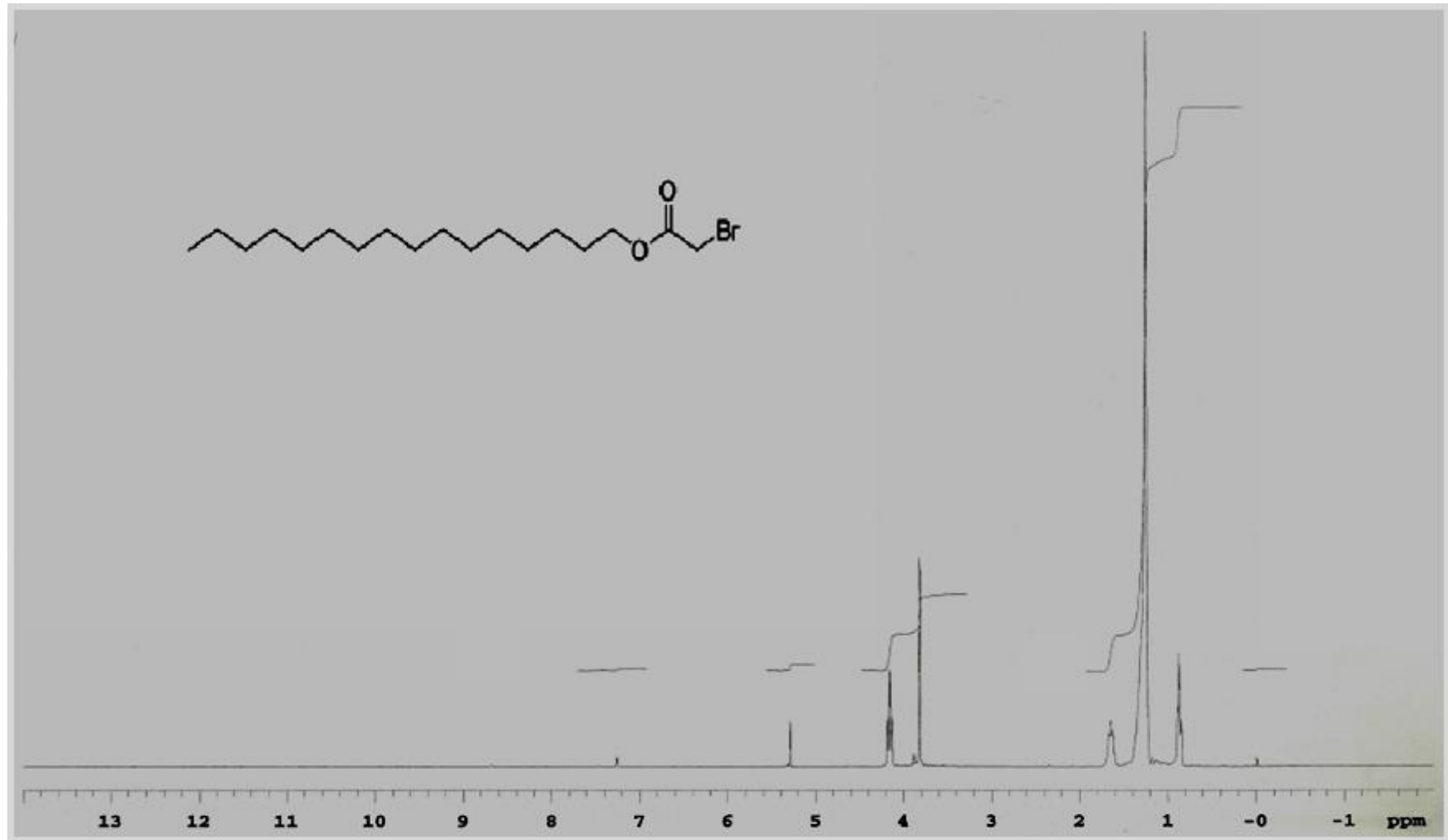
Şekil 6.16 : Dodesil Bromoasetat ^1H NMR Spektrumu



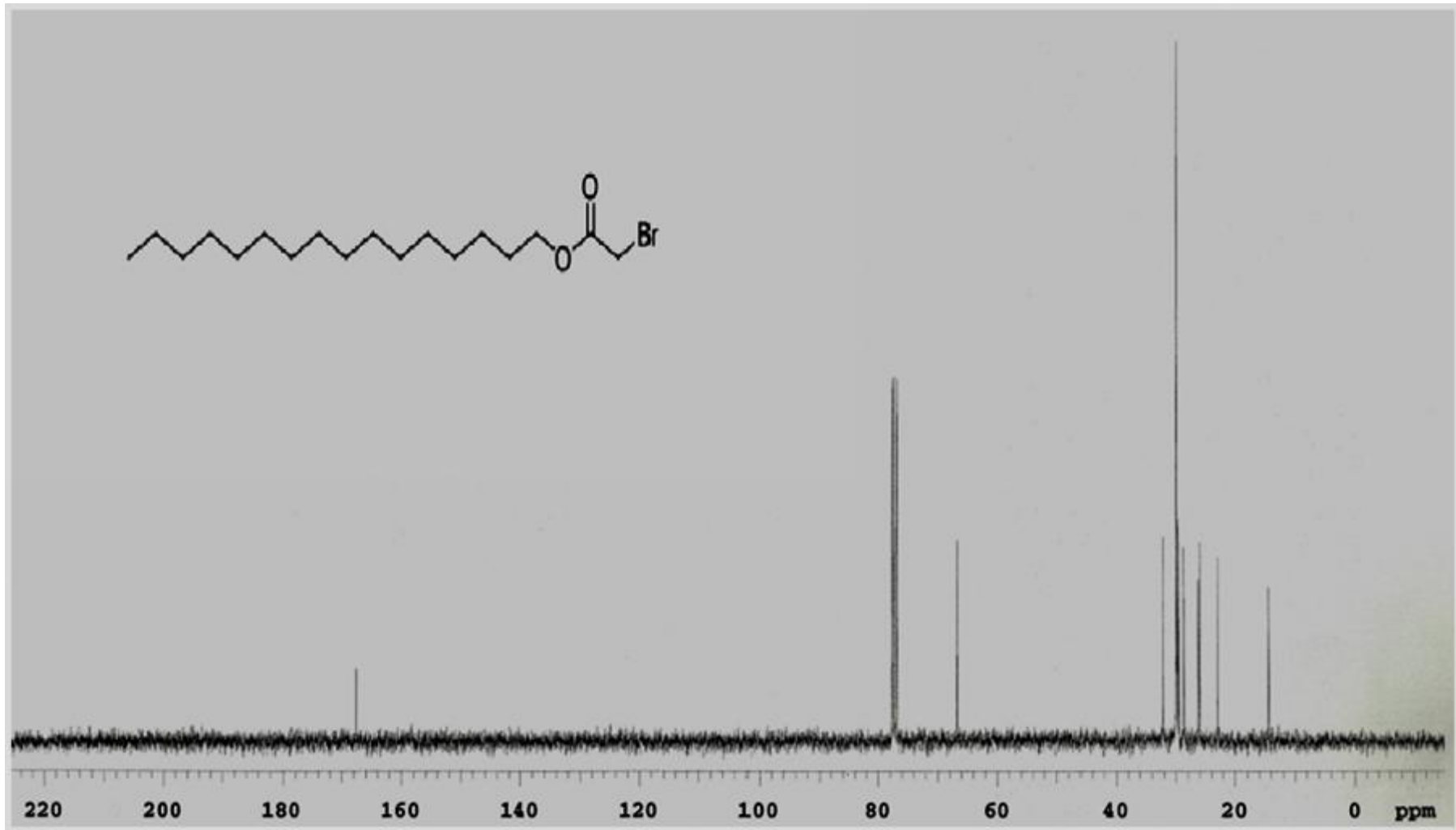
Şekil 6.17 : Dodesil Bromoasetat ^{13}C NMR Spektrumu



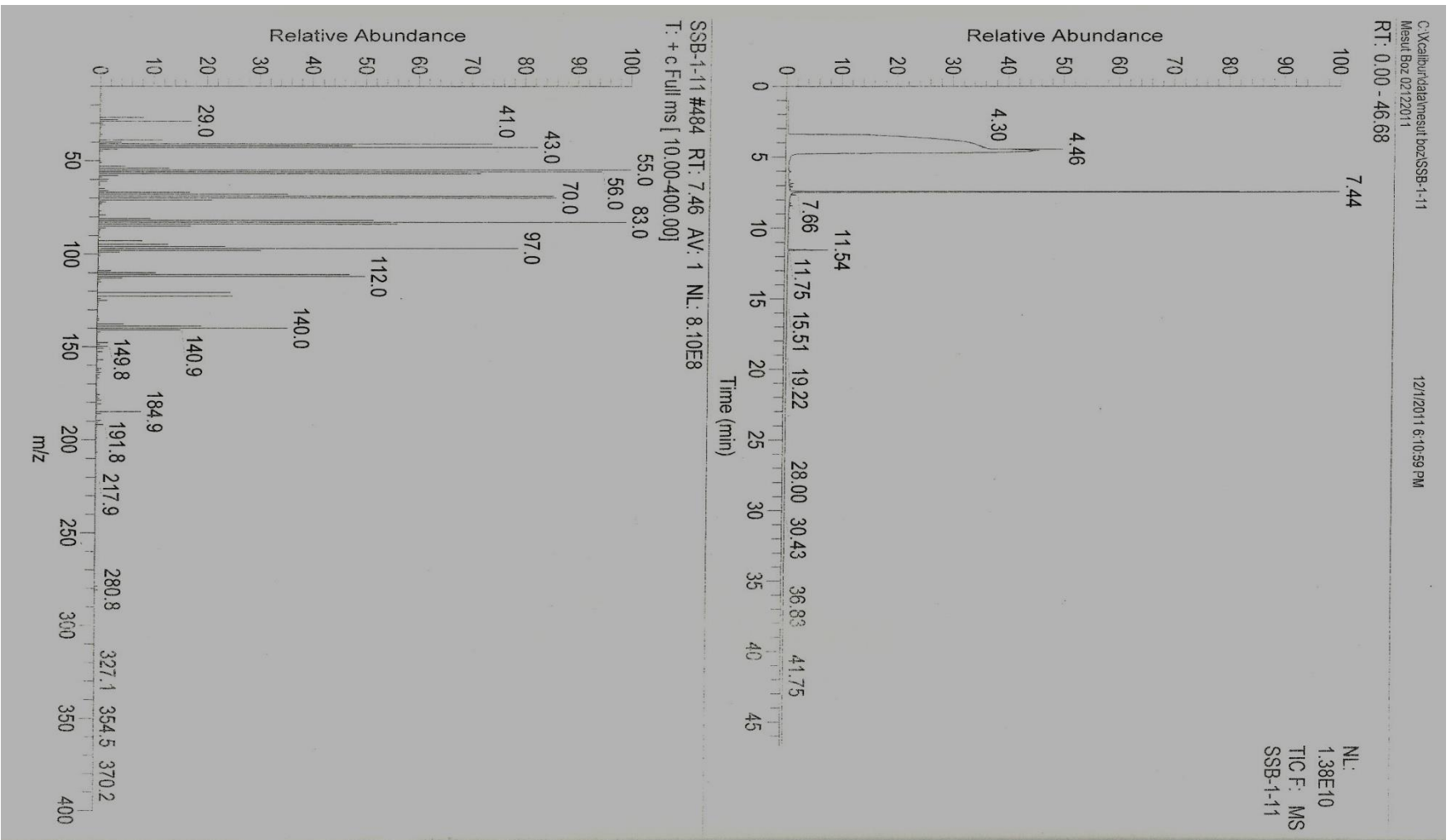
Şekil 6.18 : Dodesil Bromoasetat MS Spektrumu



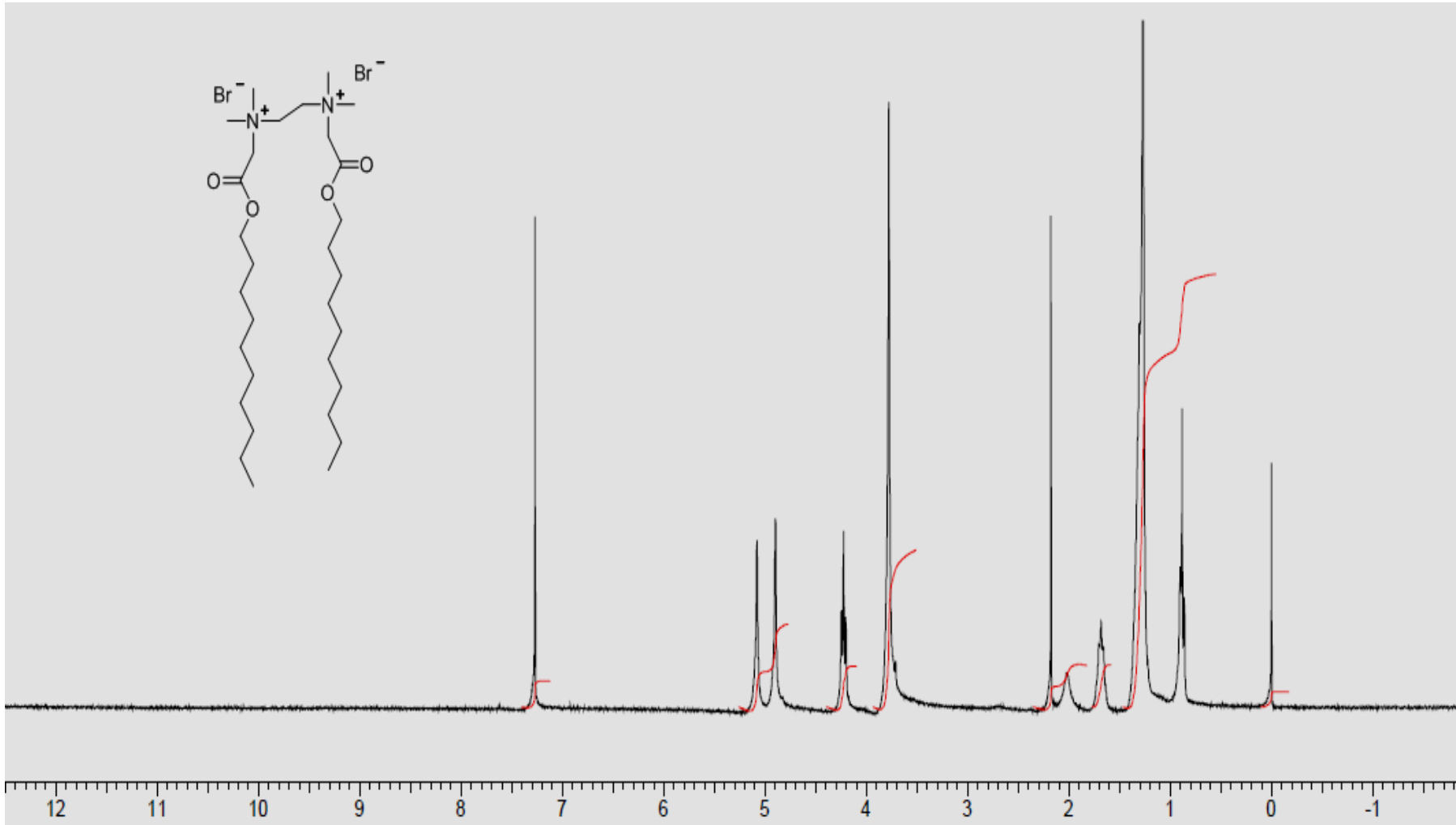
Şekil 6.19 : Heksadesil Bromoasetat ^1H NMR Spektrumu



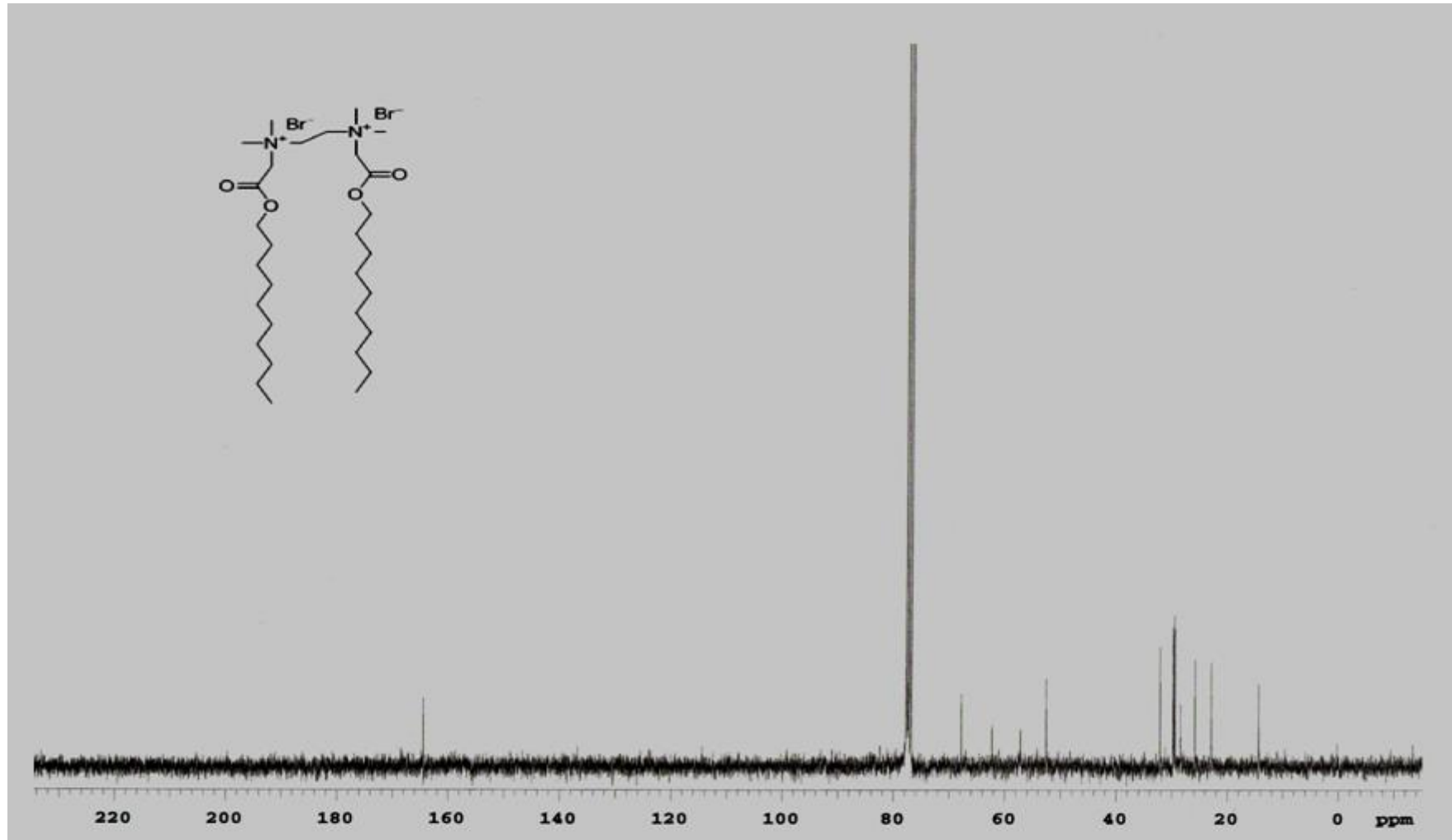
Şekil 6.20 : Heksadesil Bromoasetat ^{13}C NMR Spektrumu



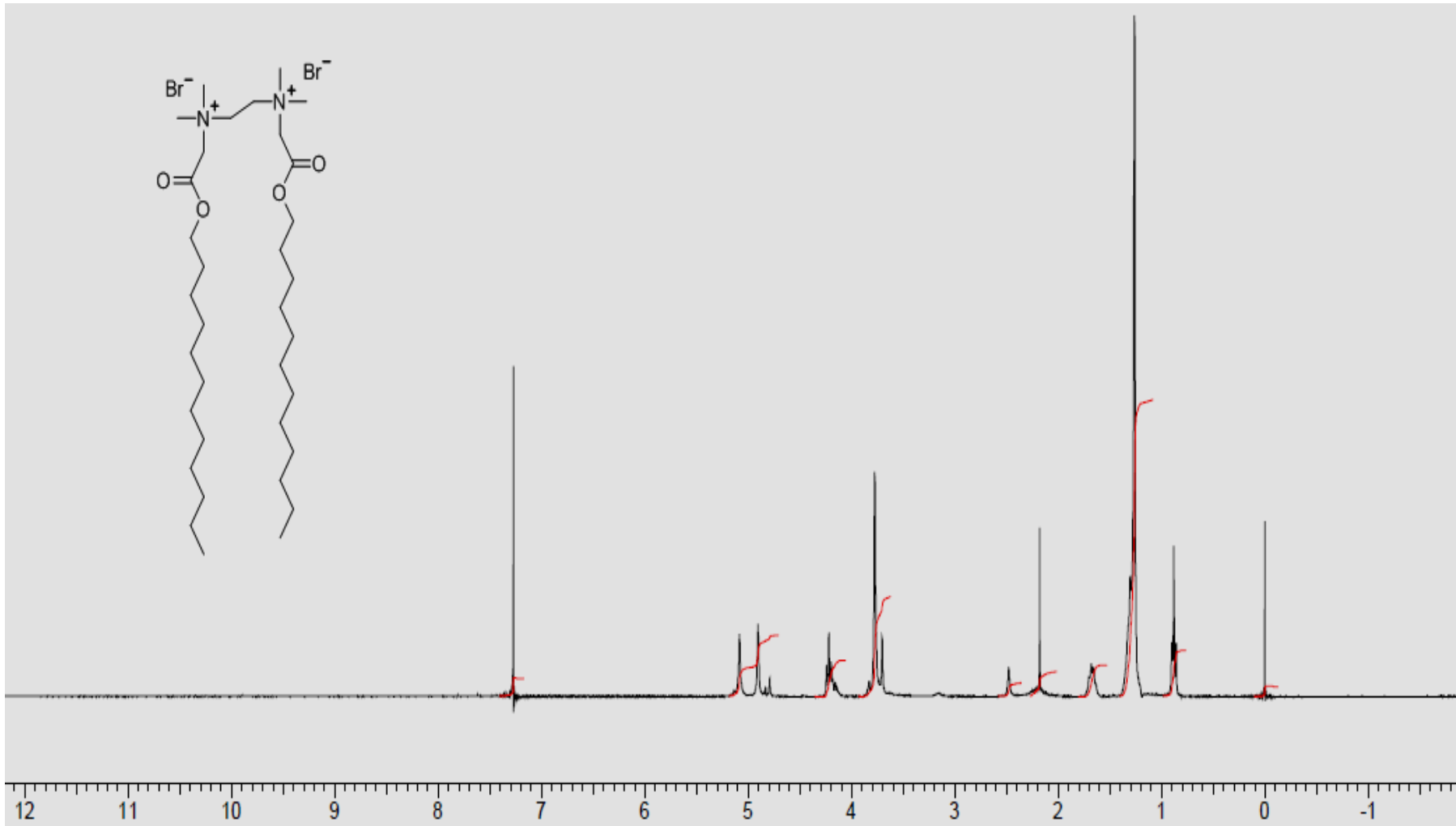
Şekil 6.21 : Heksadesil Bromoasetat MS Spektrumu



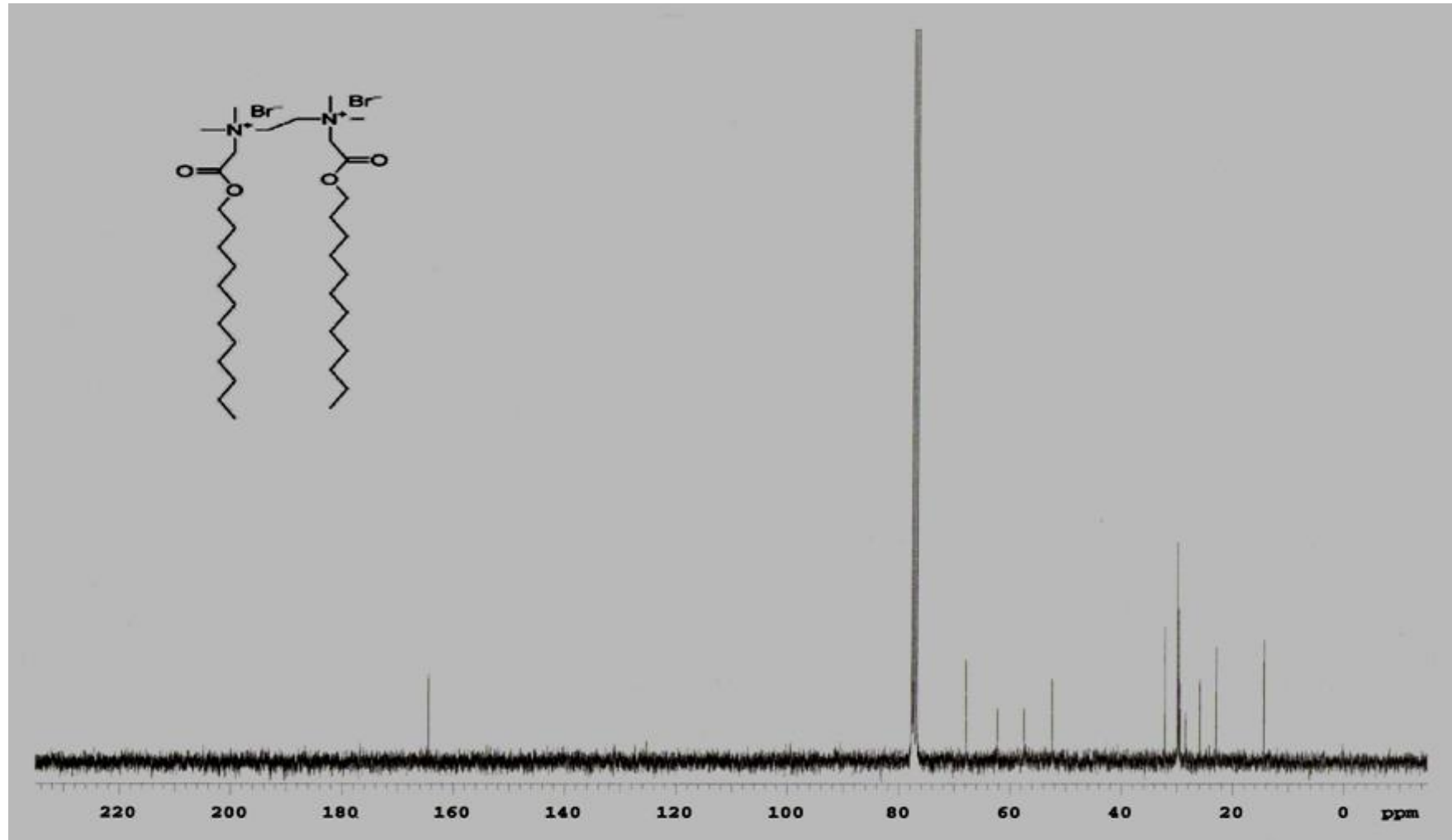
Şekil 6.22 : N,N'-bis(deciloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum Dibromür ^1H NMR Spektrumu



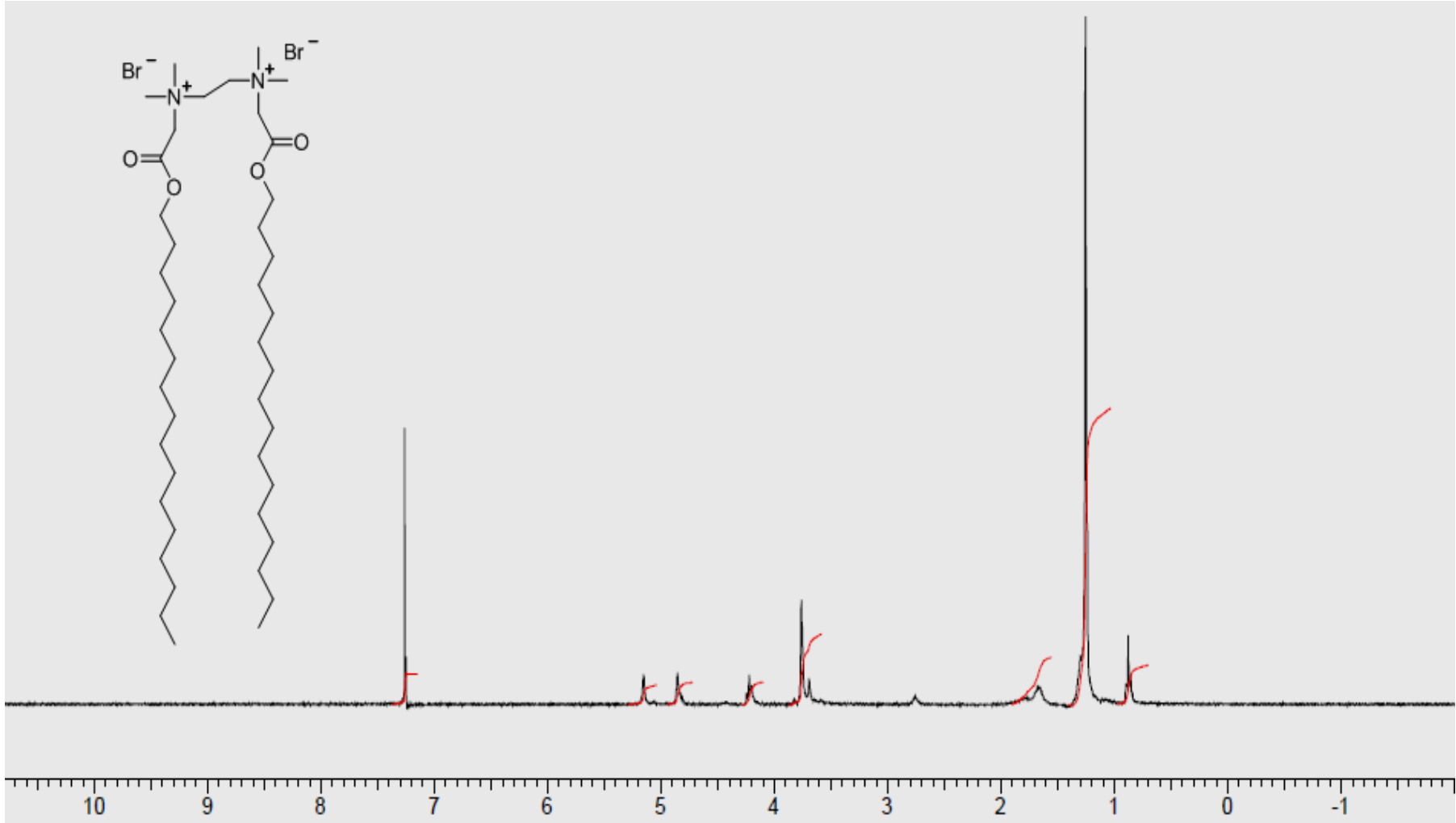
Şekil 6.23 : N,N'-bis(desiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum Dibromür ¹³C NMR Spektrumu



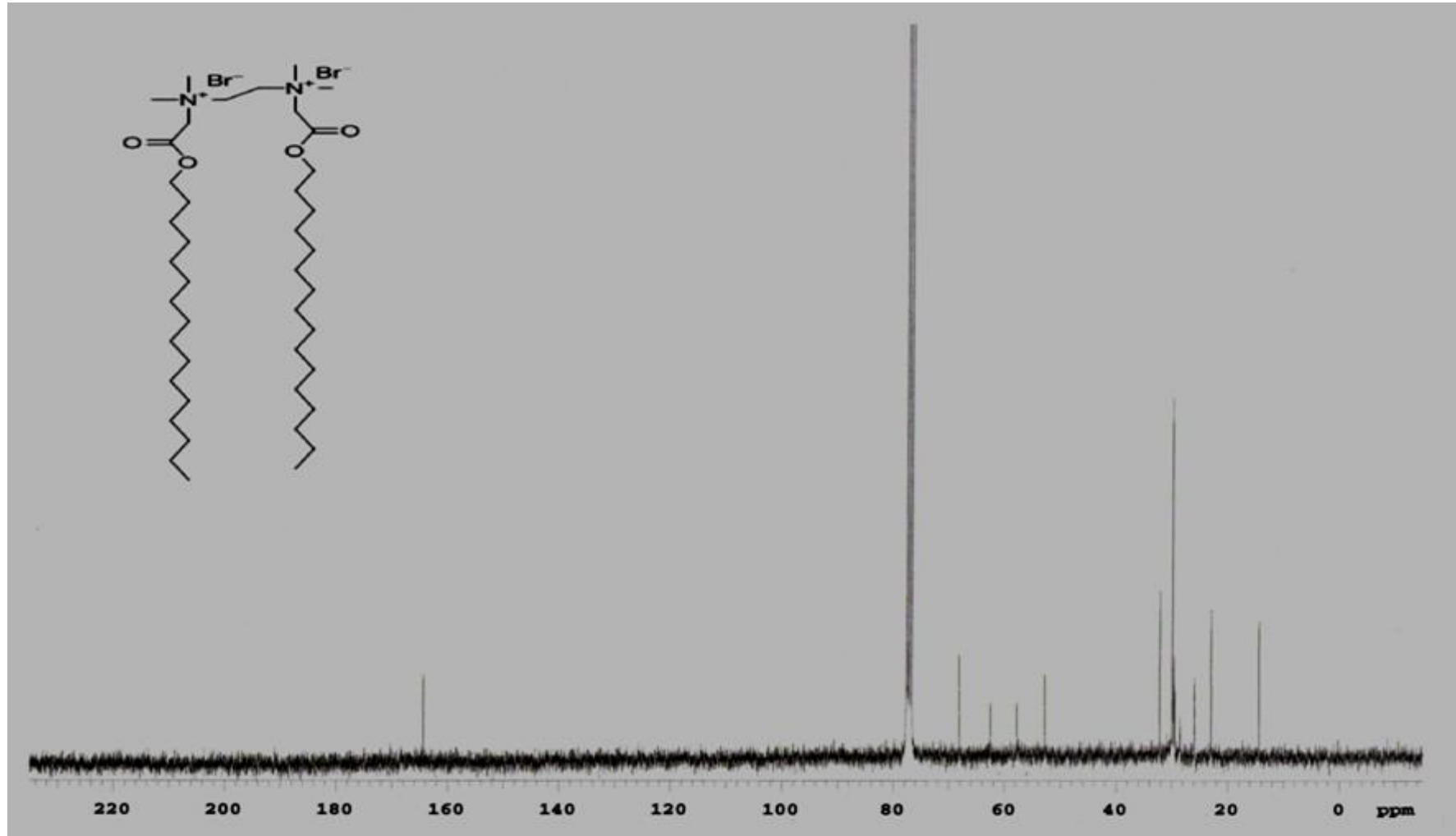
Şekil 6.24 : N,N'-bis(dodesiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum Dibromür ^1H NMR Spektrumu



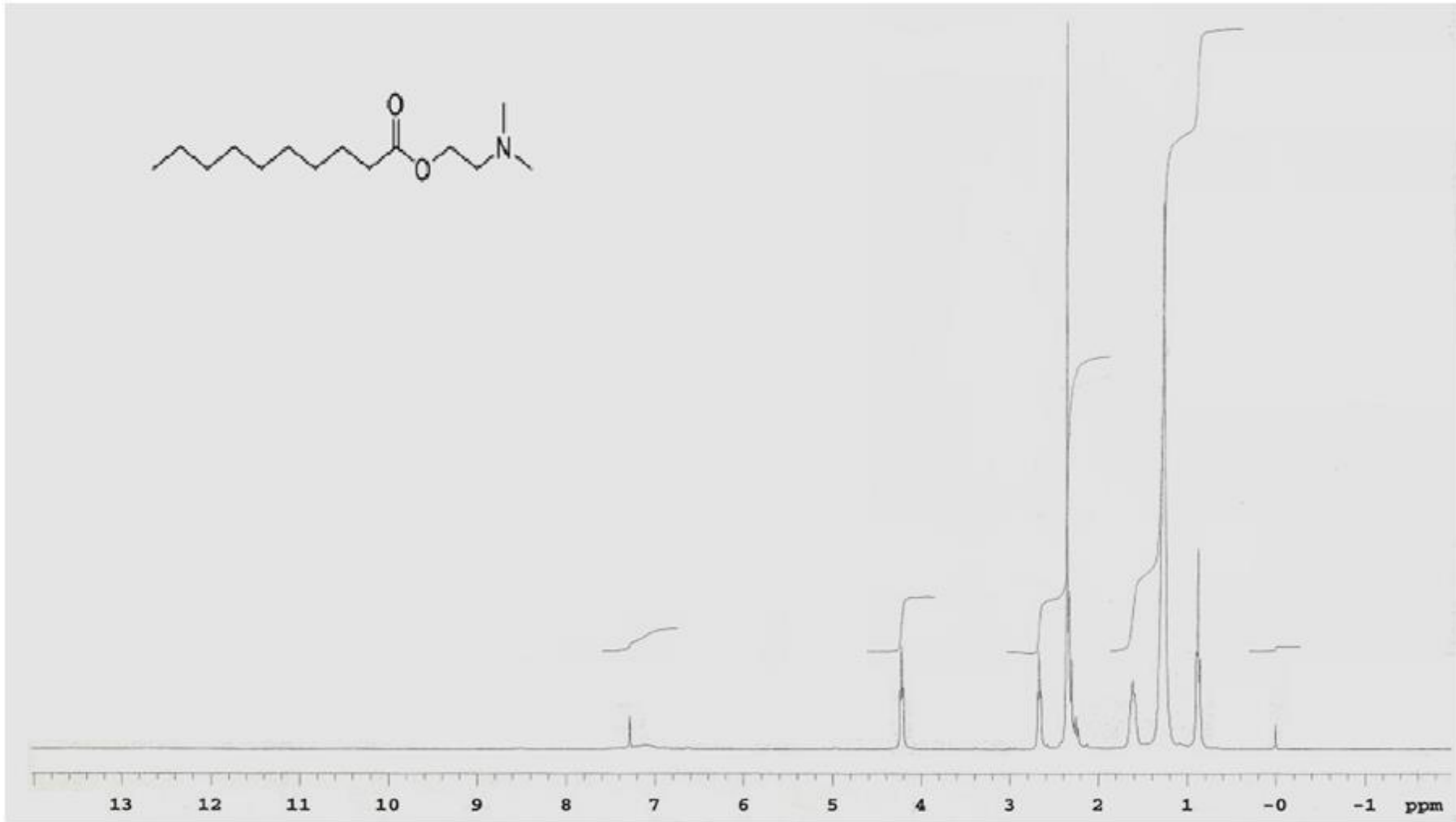
Şekil 6.25 : N,N'-bis(dodesiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum Dibromür ¹³C NMR Spektrumu



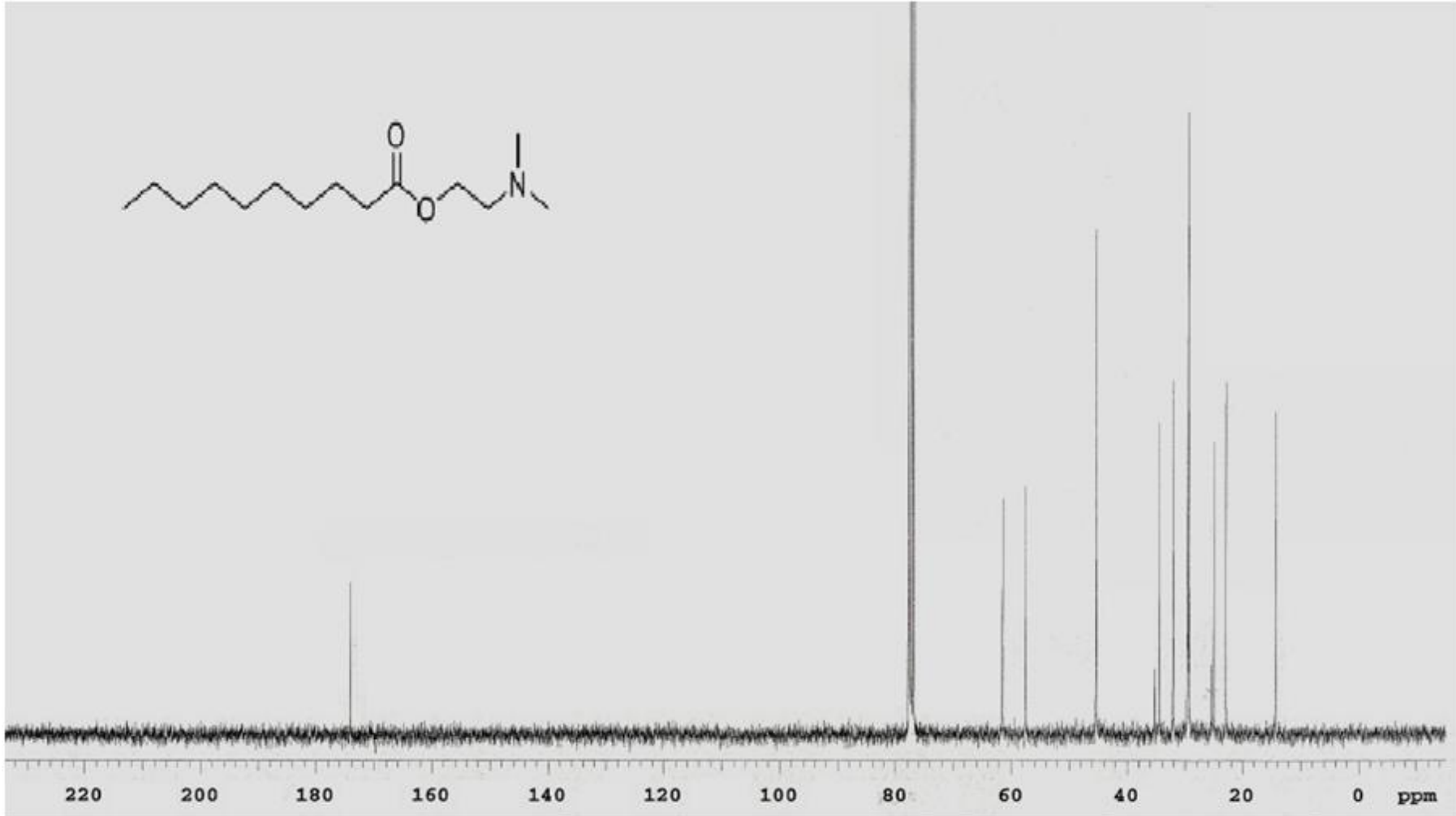
Şekil 6.26 : N,N'-bis(heksadesiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum Dibromür ¹H NMR Spektrumu



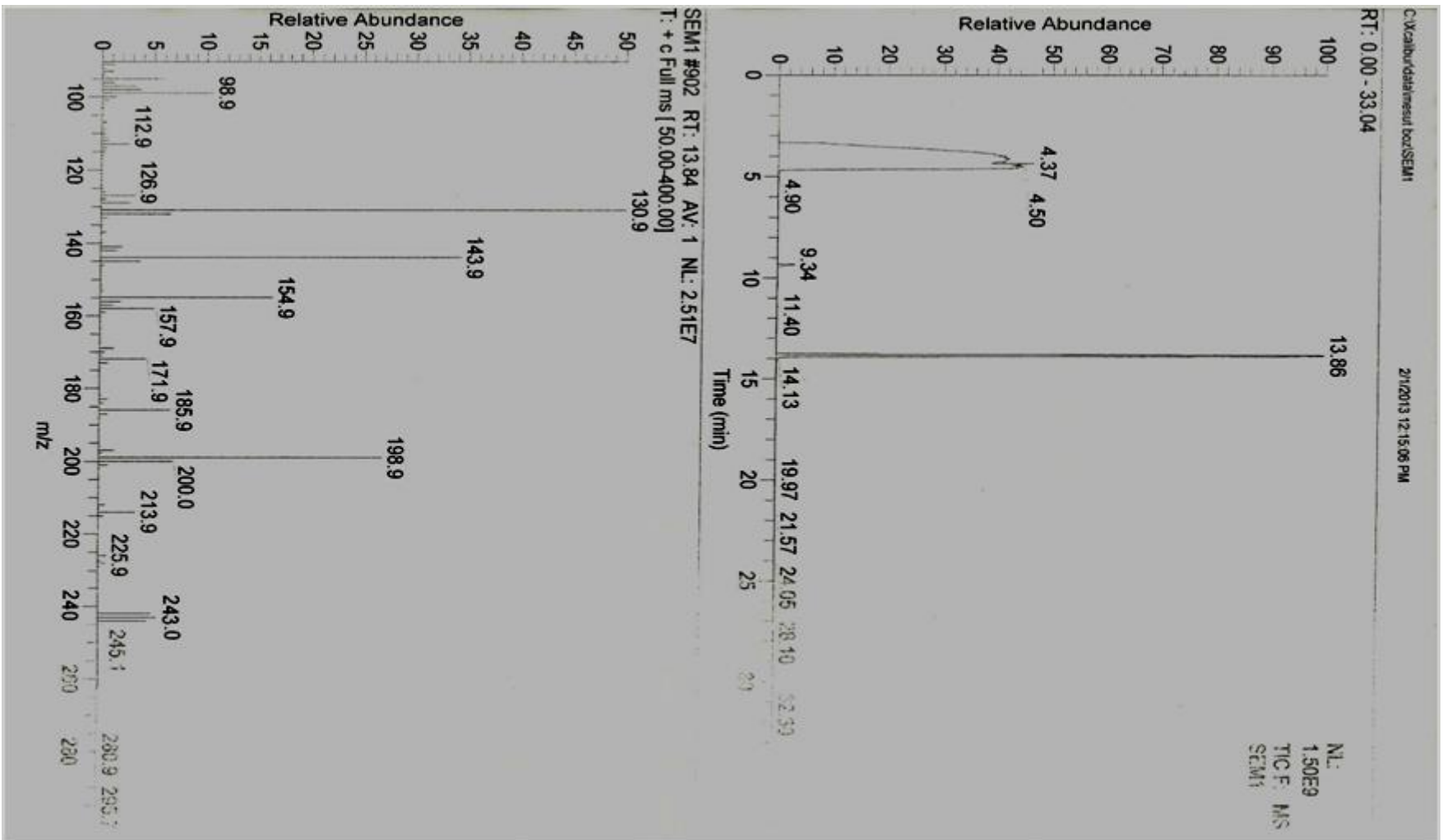
Şekil 6.27 : N,N'-bis(heksadesiloksikarbonilmetil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiildiamonyum Dibromür ^{13}C NMR Spektrumu



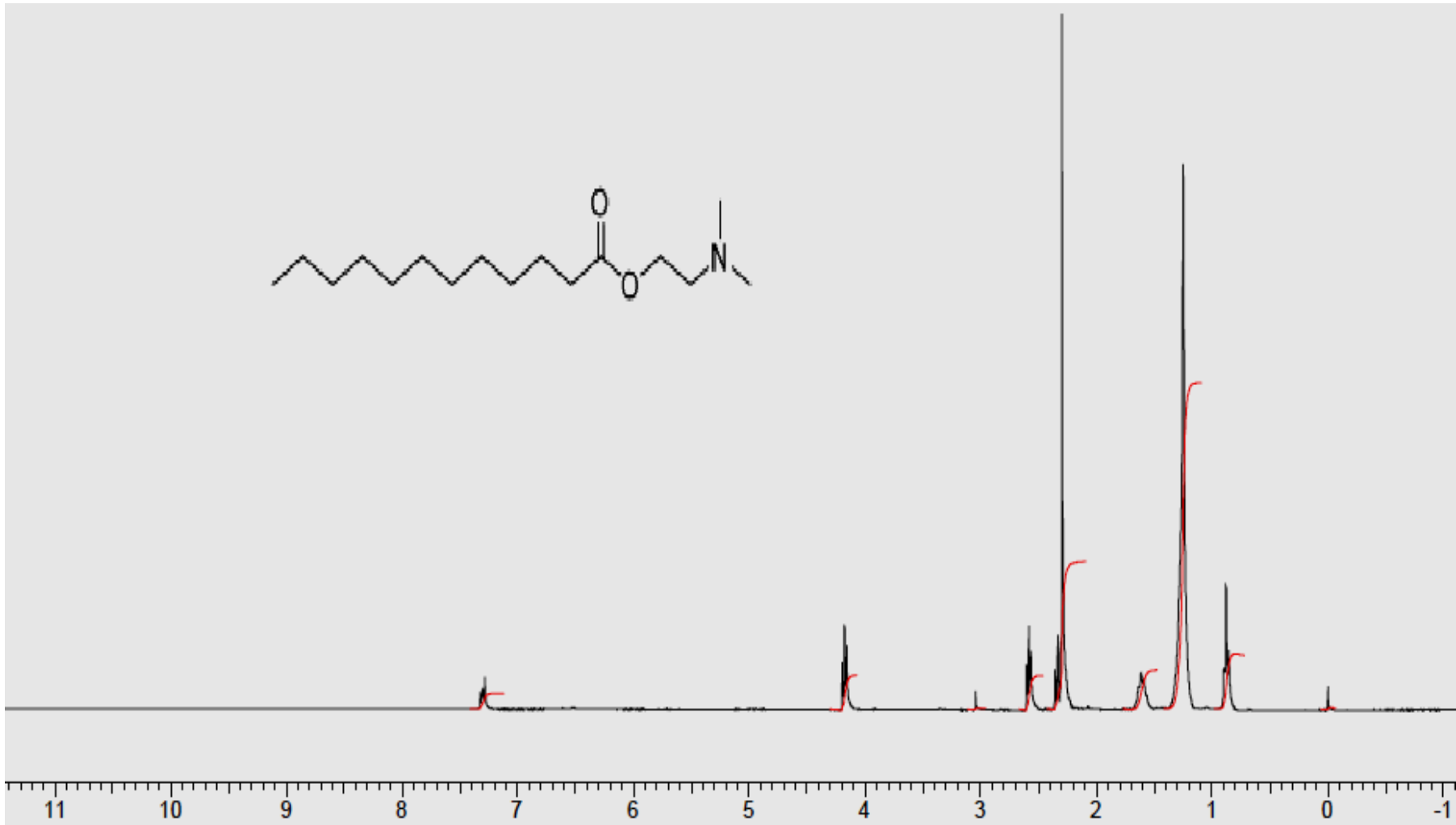
Şekil 6.28 : 2-(N,N-dimetilamino)etildekanoat ^1H NMR Spektrumu



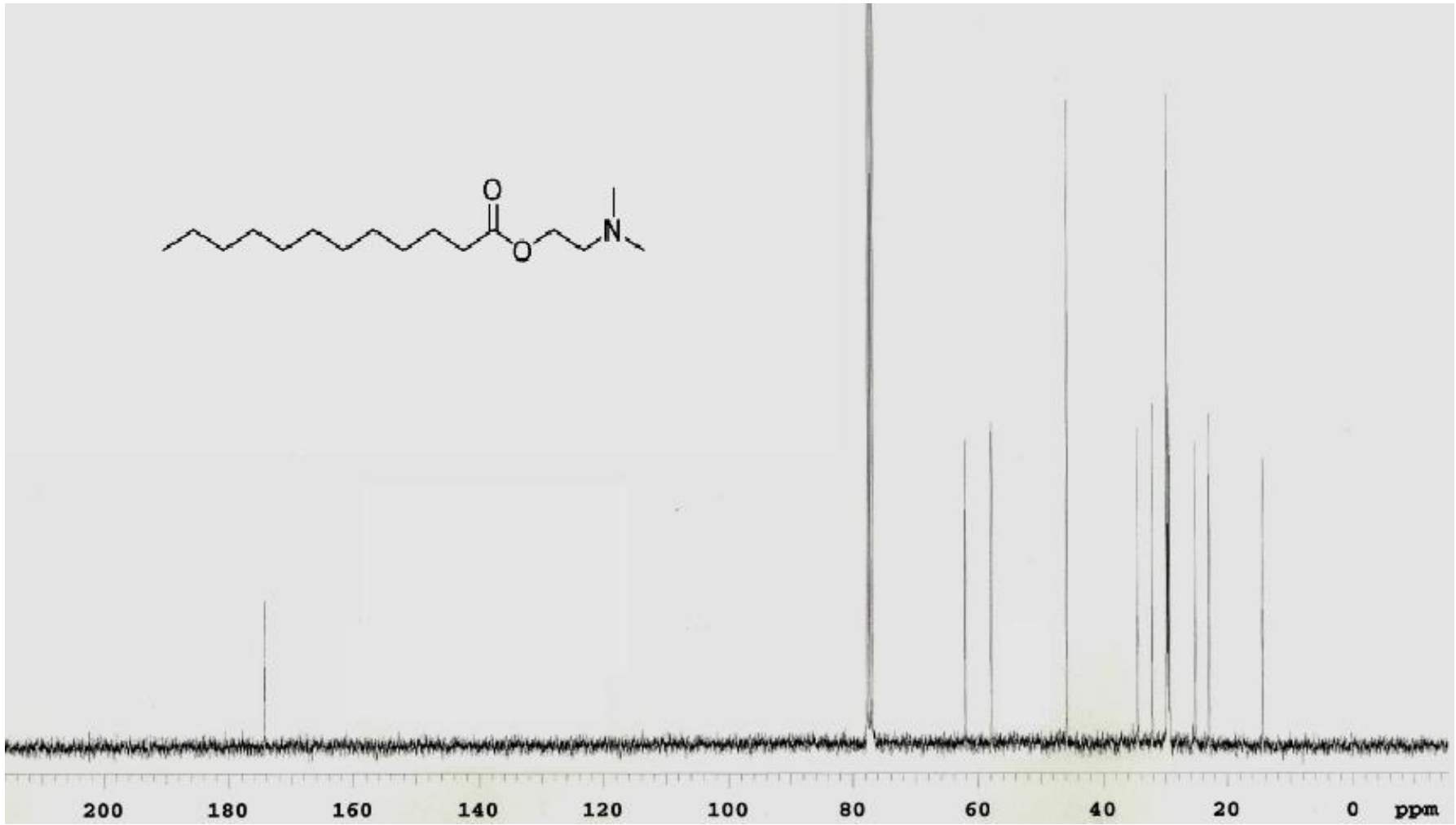
Şekil 6.29 : 2-(N,N-dimetilamino)etildekanoat ^{13}C NMR Spektrumu



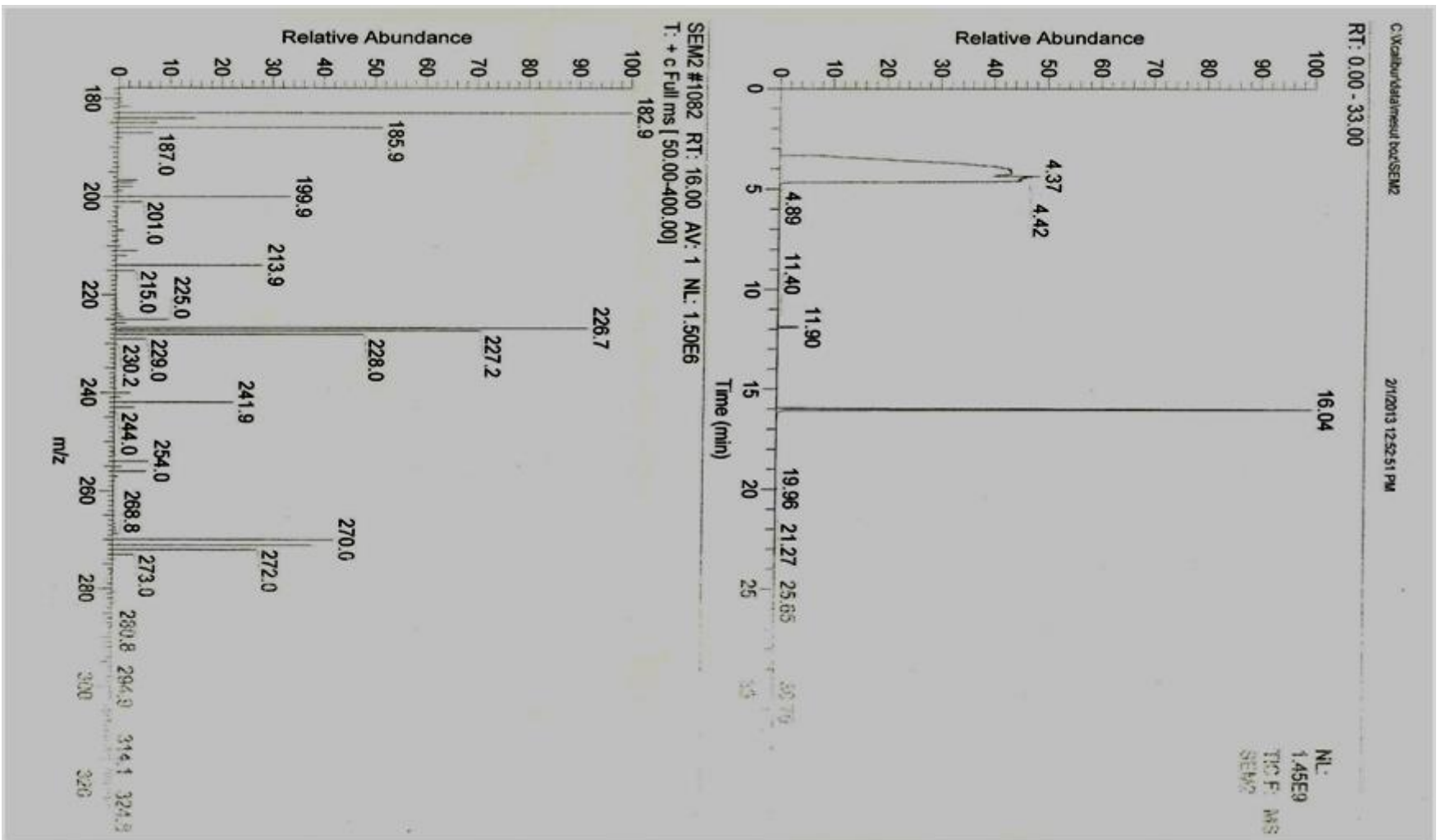
Şekil 6.30 : 2-(N,N-dimetilamino)etildekanoat MS Spektrumu



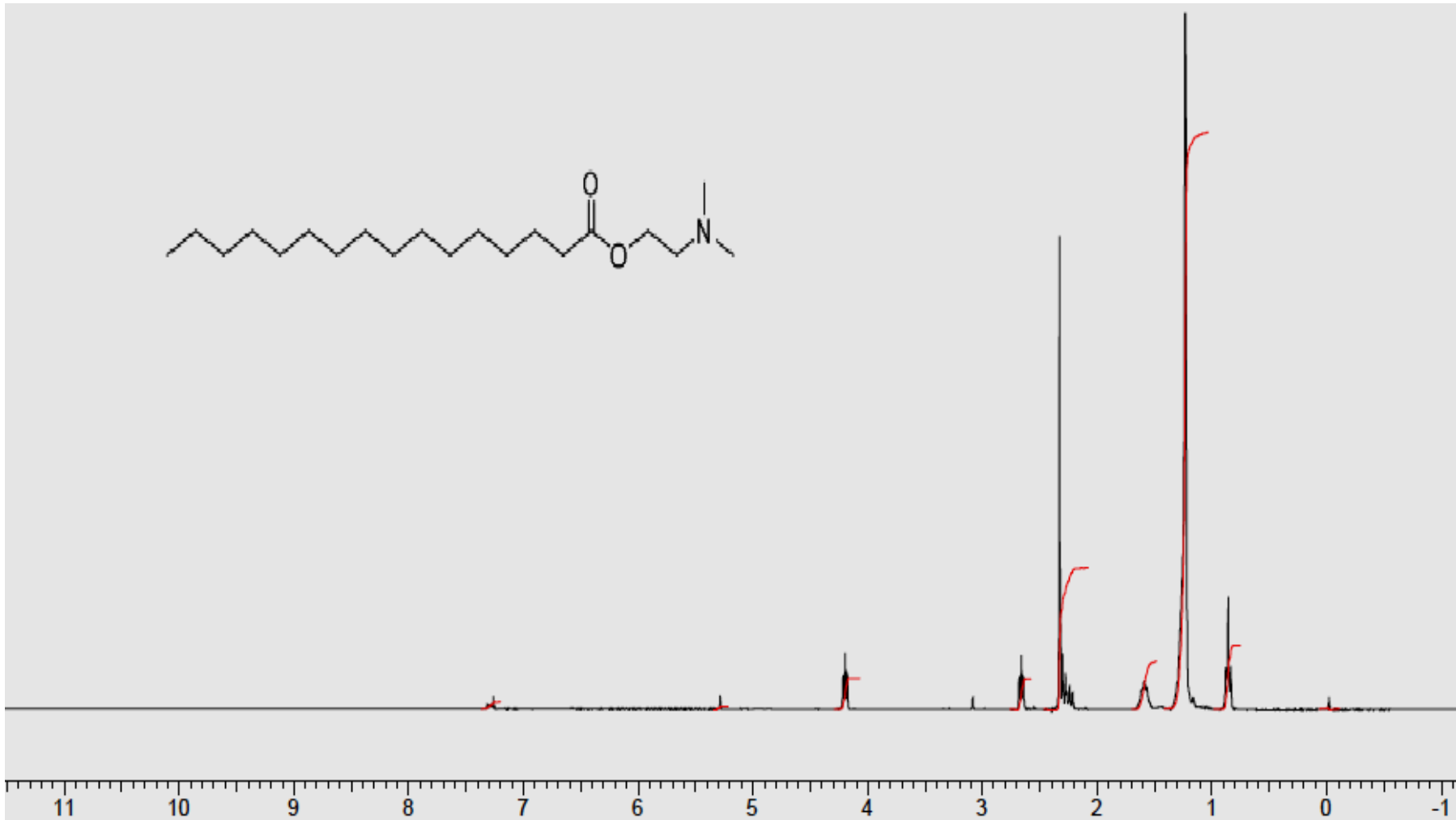
Şekil 6.31 : 2-(N,N-dimetilamino)etil dodekanoat ^1H NMR Spektrumu



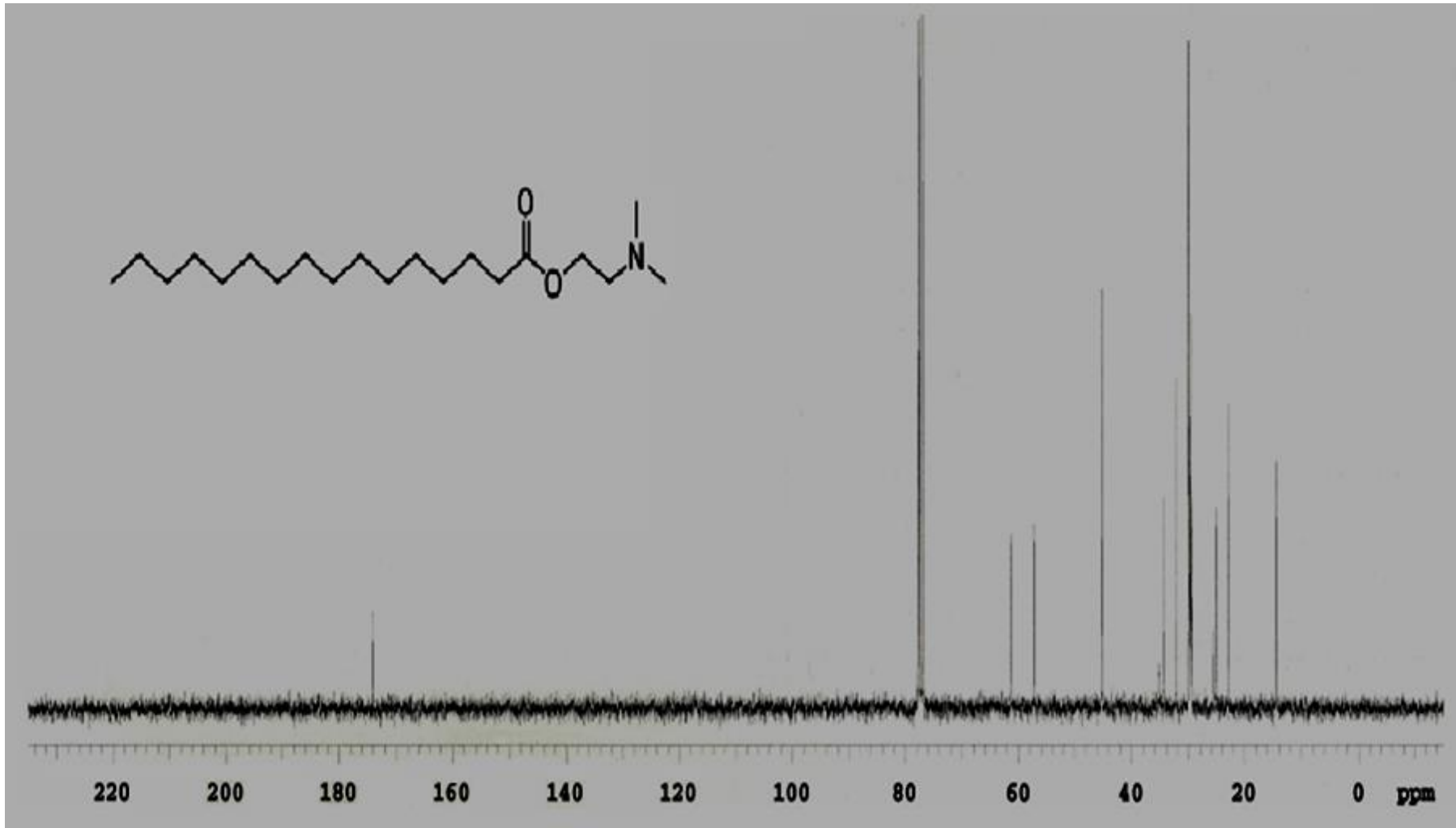
Şekil 6.32 : 2-(N,N-dimetilamino)etildodekanoat ^{13}C NMR Spektrumu



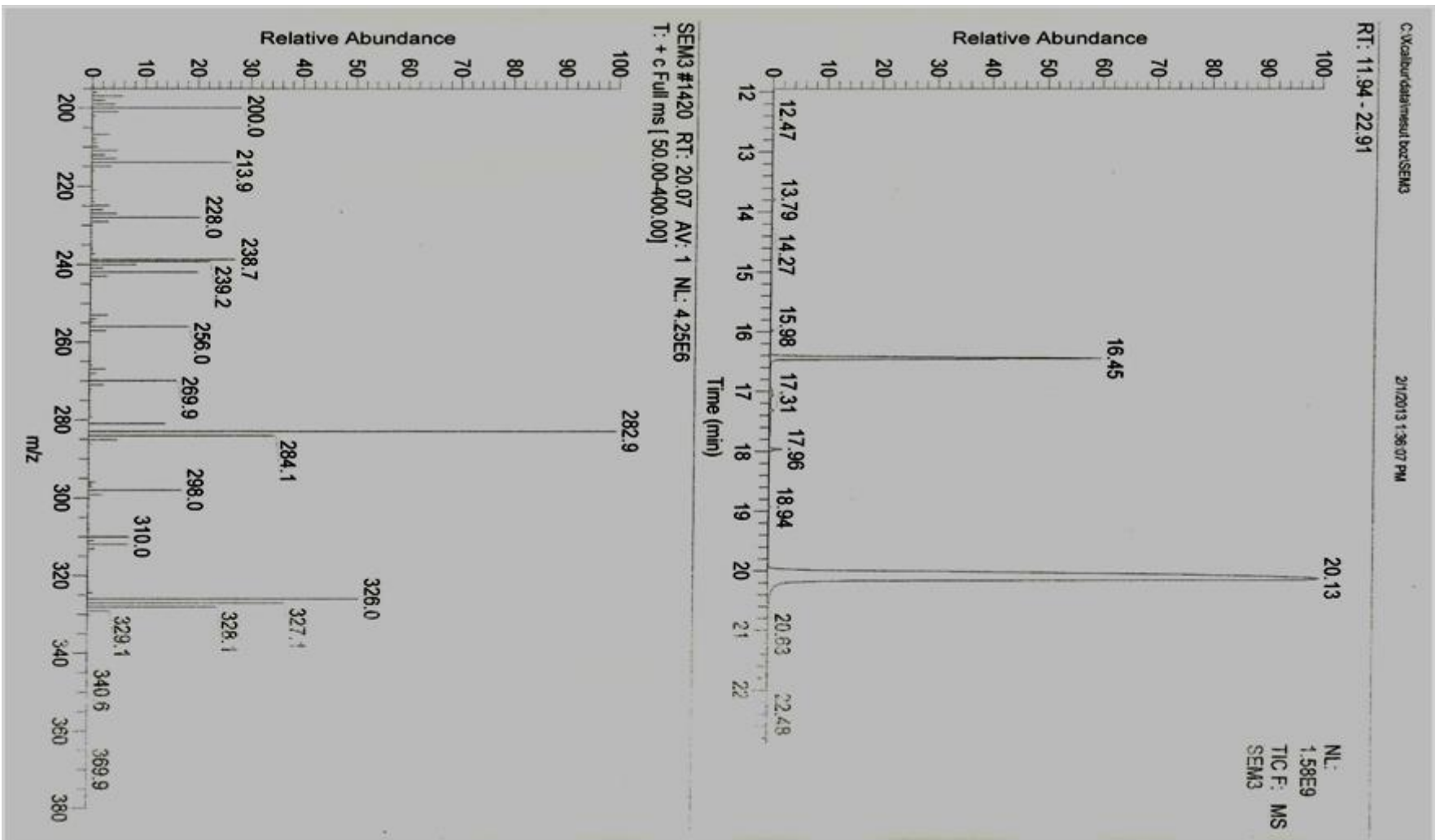
Şekil 6.33 : 2-(N,N-dimetilamino)etildodekanoat MS Spektrumu



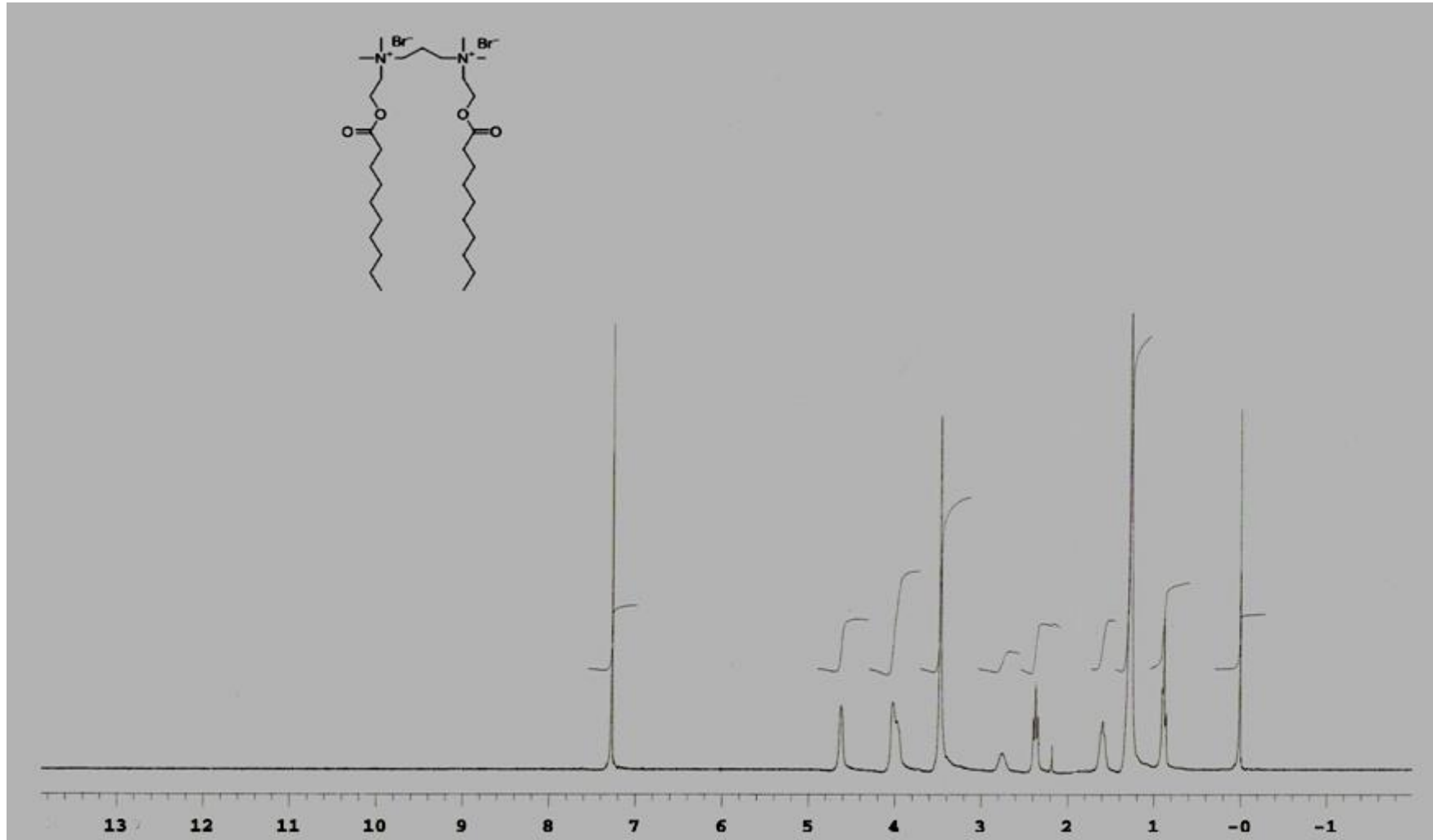
Şekil 6.34 : 2-(N,N-dimetilamino)etilheksadekanoat ^1H NMR Spektrumu



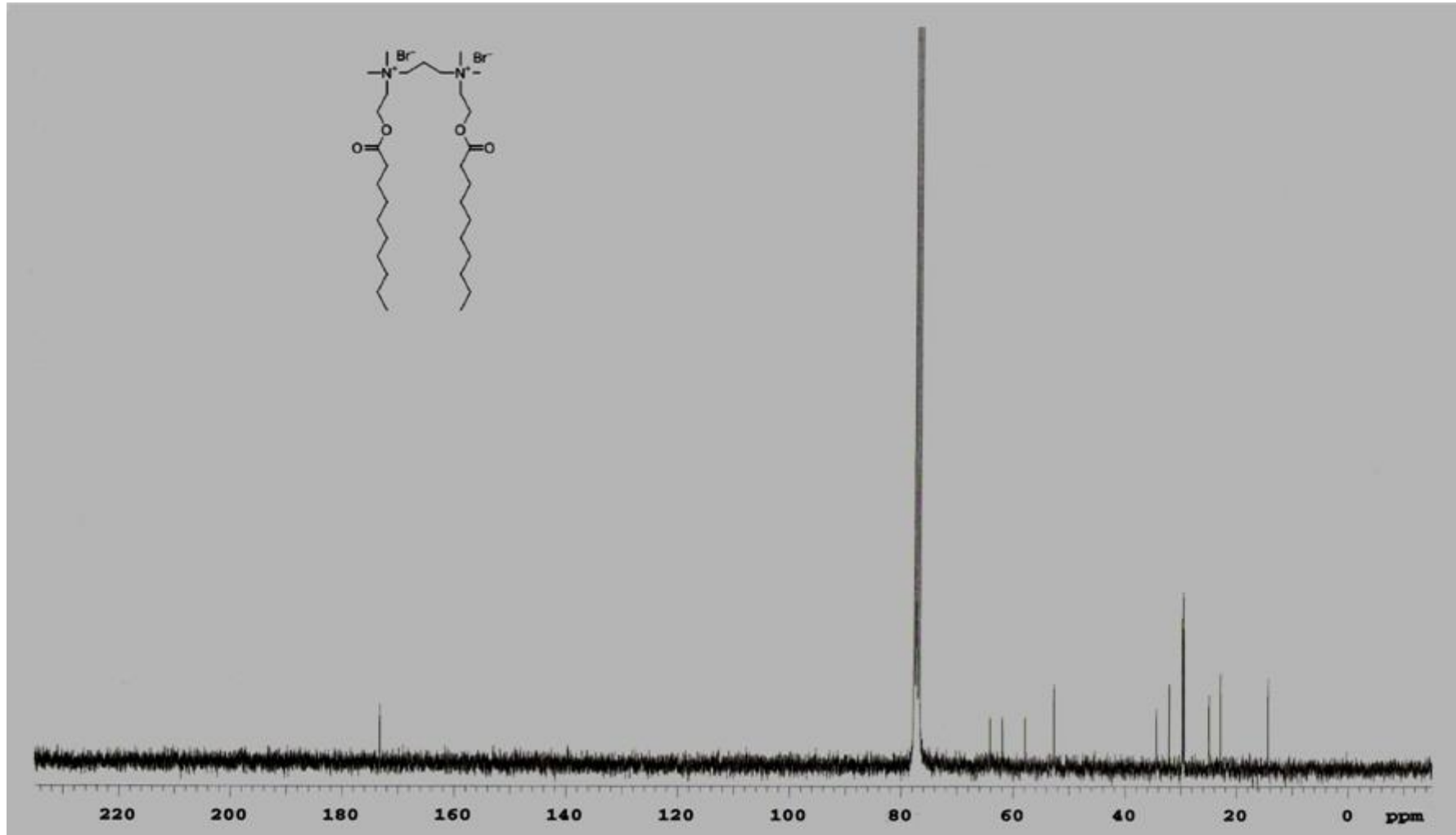
Şekil 6.35 : 2-(N,N-dimetilamino)etilheksadekanoat ^{13}C NMR Spektrumu



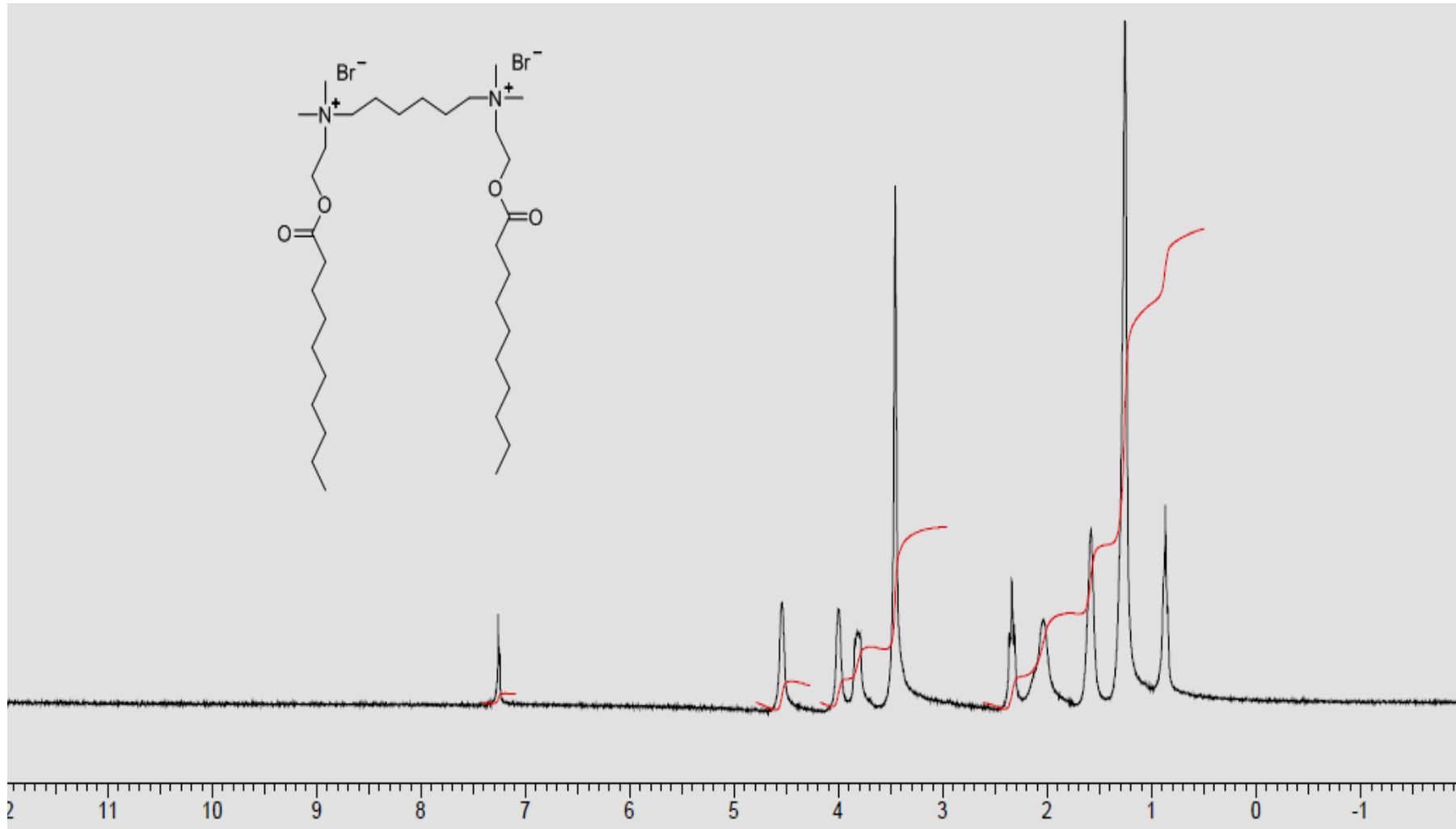
Şekil 6.36 : 2-(N,N-dimetilamino)etilheksadekanoat MS Spektrumu



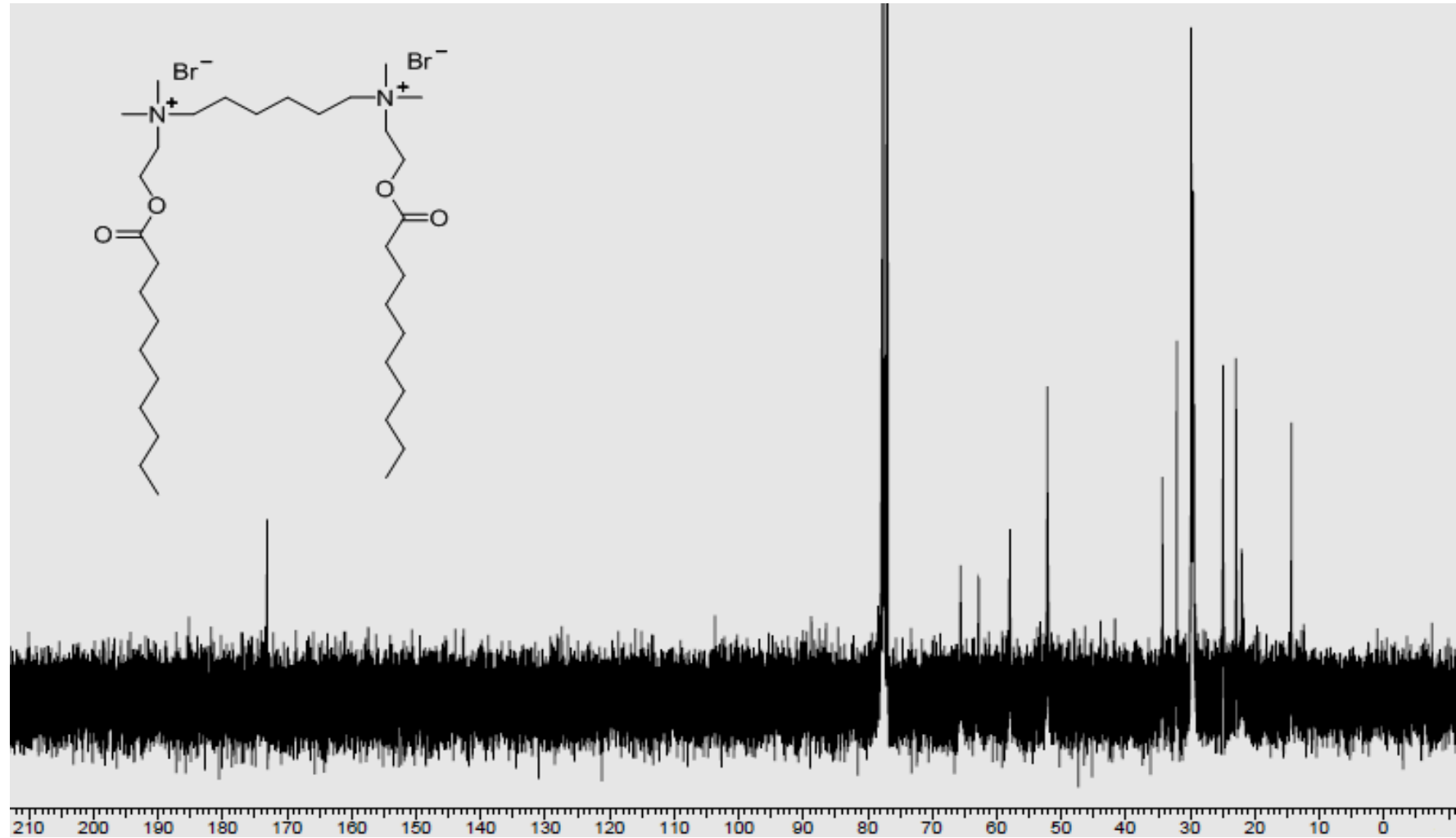
Şekil 6.37 : N,N' -bis(2-(dekanoiloksi)etil)- N,N,N',N' -tetrametil- N,N' -propandiildiamonyum Dibromür ^1H NMR Spektrumu



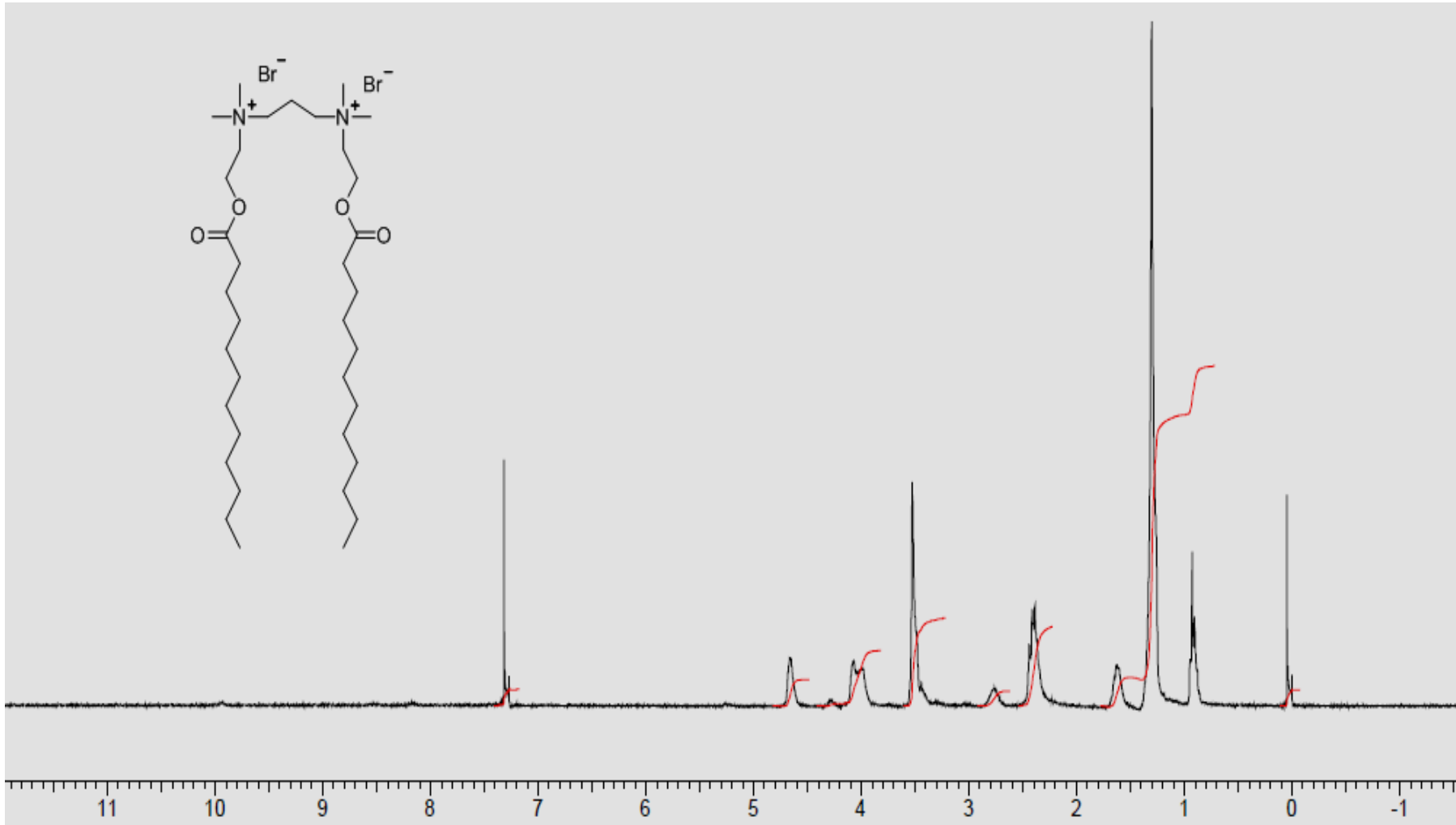
Şekil 6.38 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum Dibromür ¹³C NMR Spektrumu



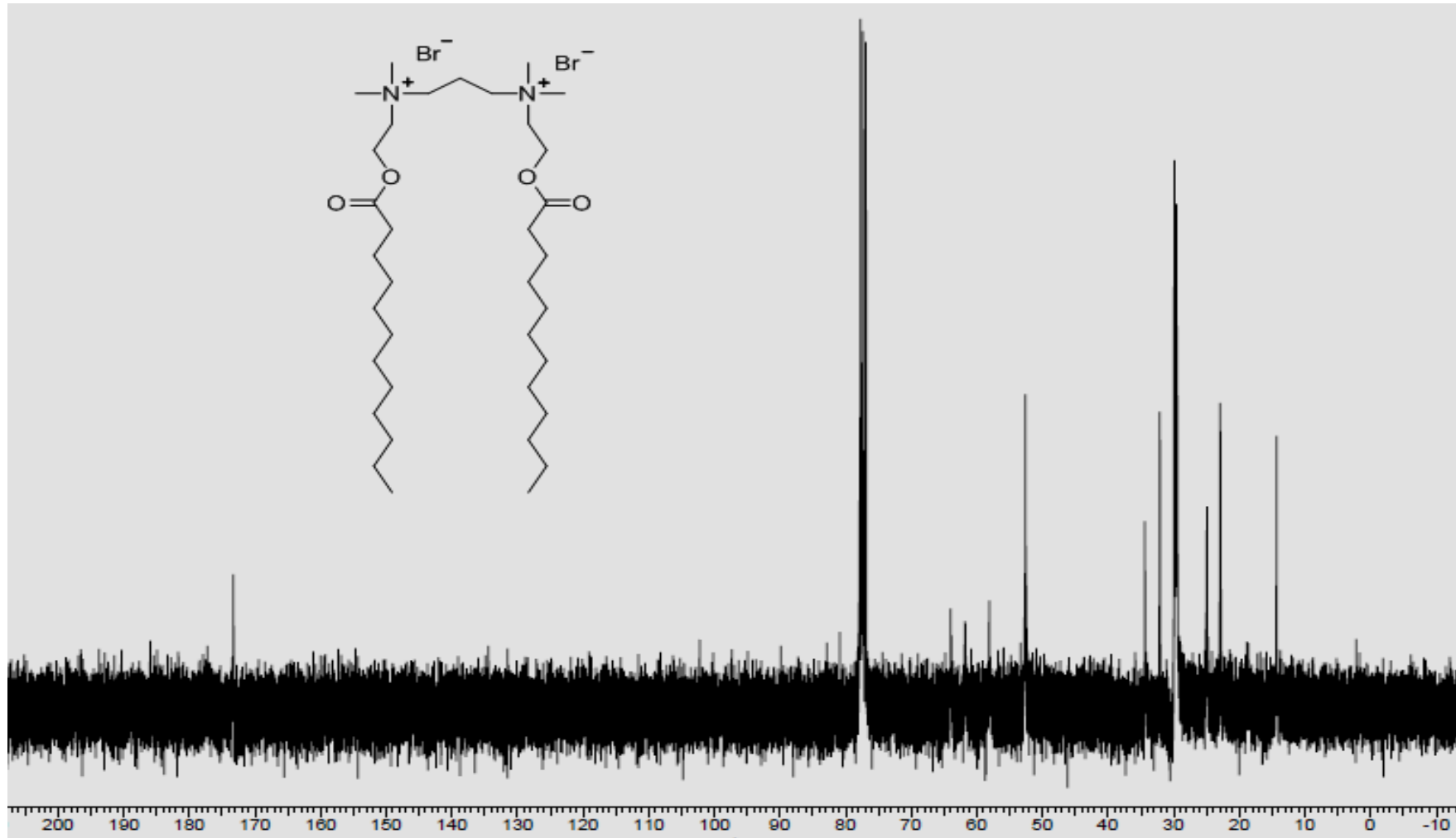
Şekil 6.39 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum Dibromür ^1H NMR Spektrumu



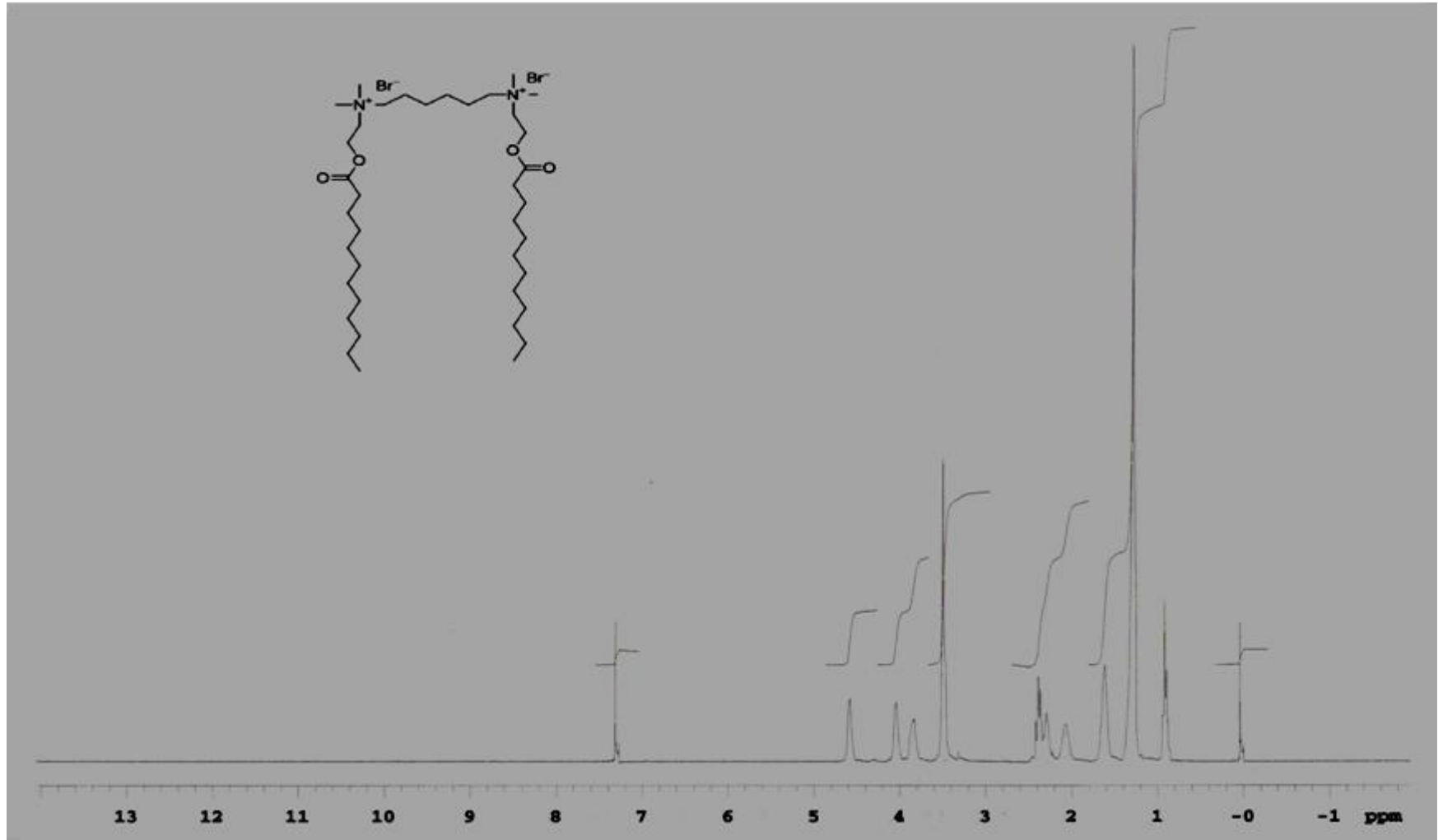
Şekil 6.40 : N,N'-bis(2-(dekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum Dibromür ^{13}C NMR Spektrumu



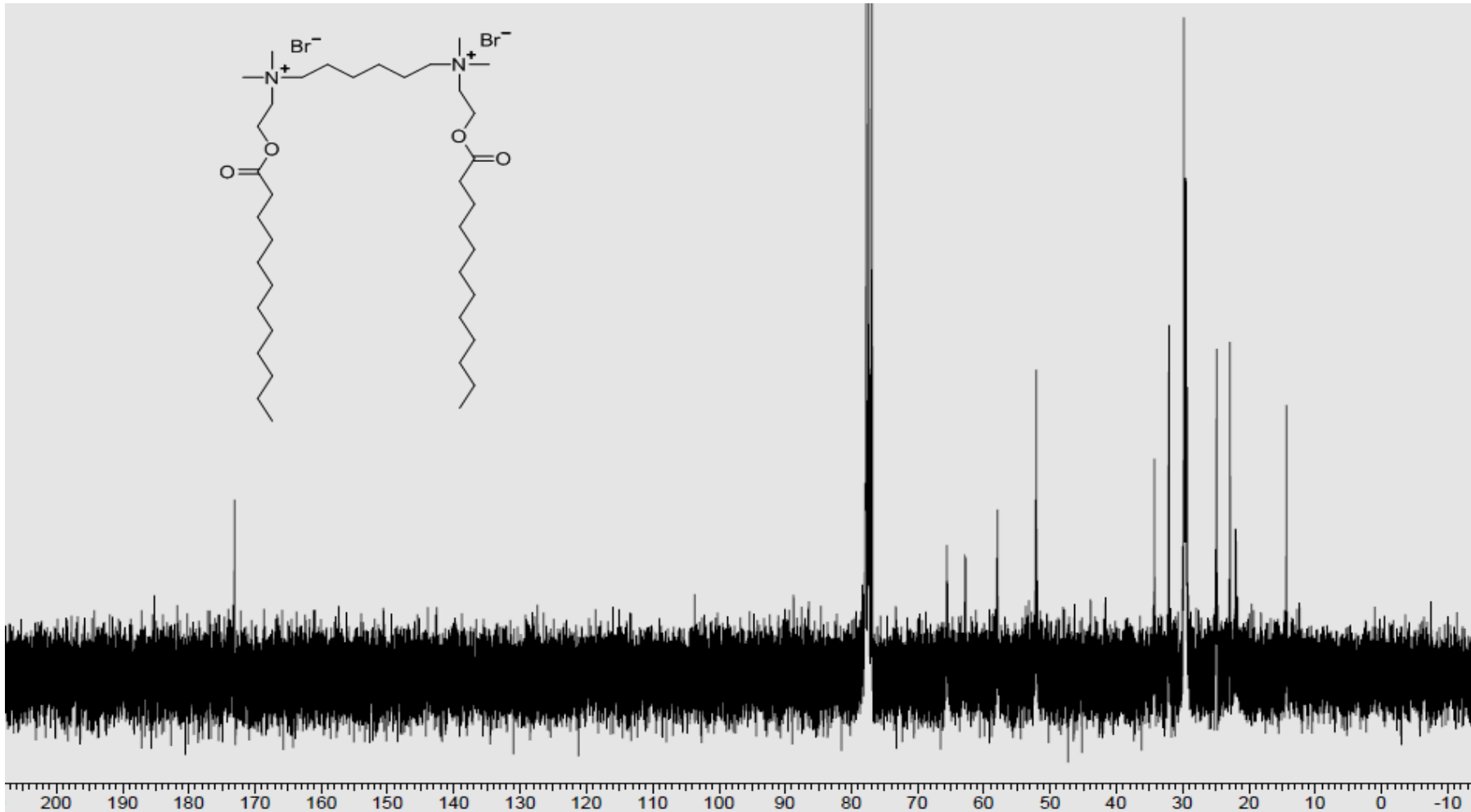
Şekil 6.41 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum Dibromür ^1H NMR Spektrumu



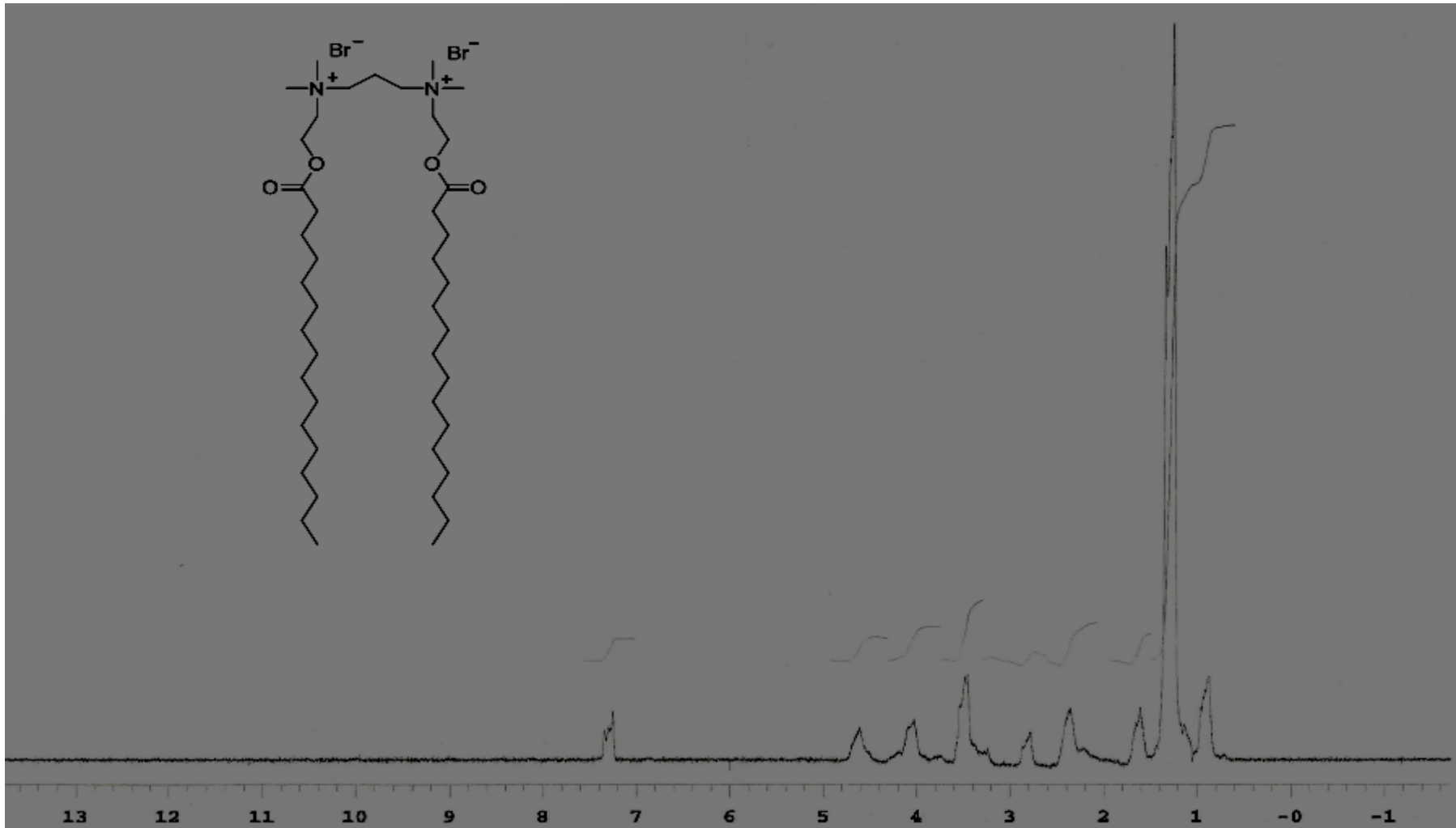
Şekil 6.42 : N,N' -bis(2-(dodekanoiloksi)etil)- N,N,N',N' -tetrametil- N,N' -propandiildiamonyum Dibromür ^{13}C NMR Spektrumu



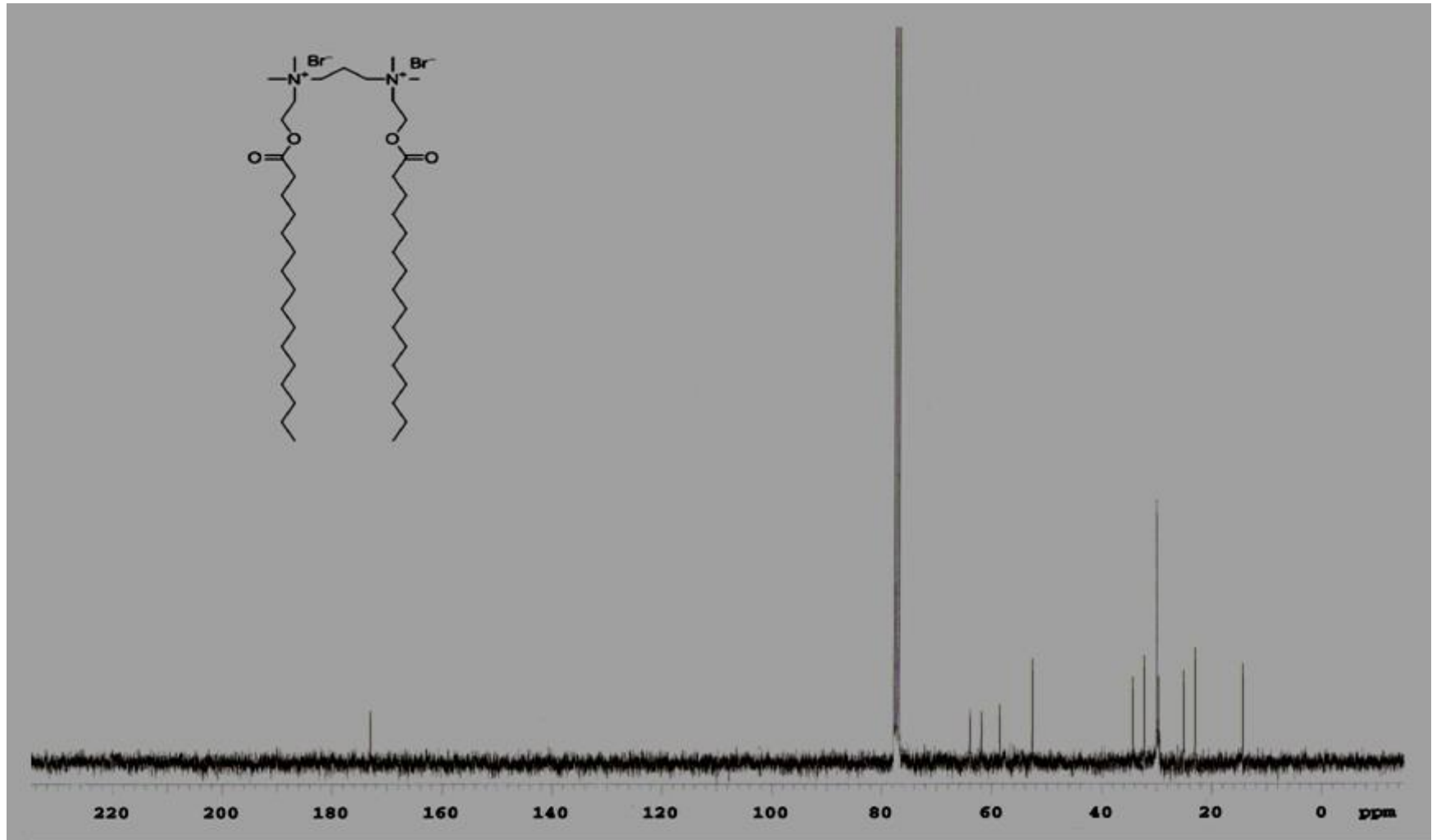
Şekil 6.43 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum Dibromür ¹H NMR Spektrumu



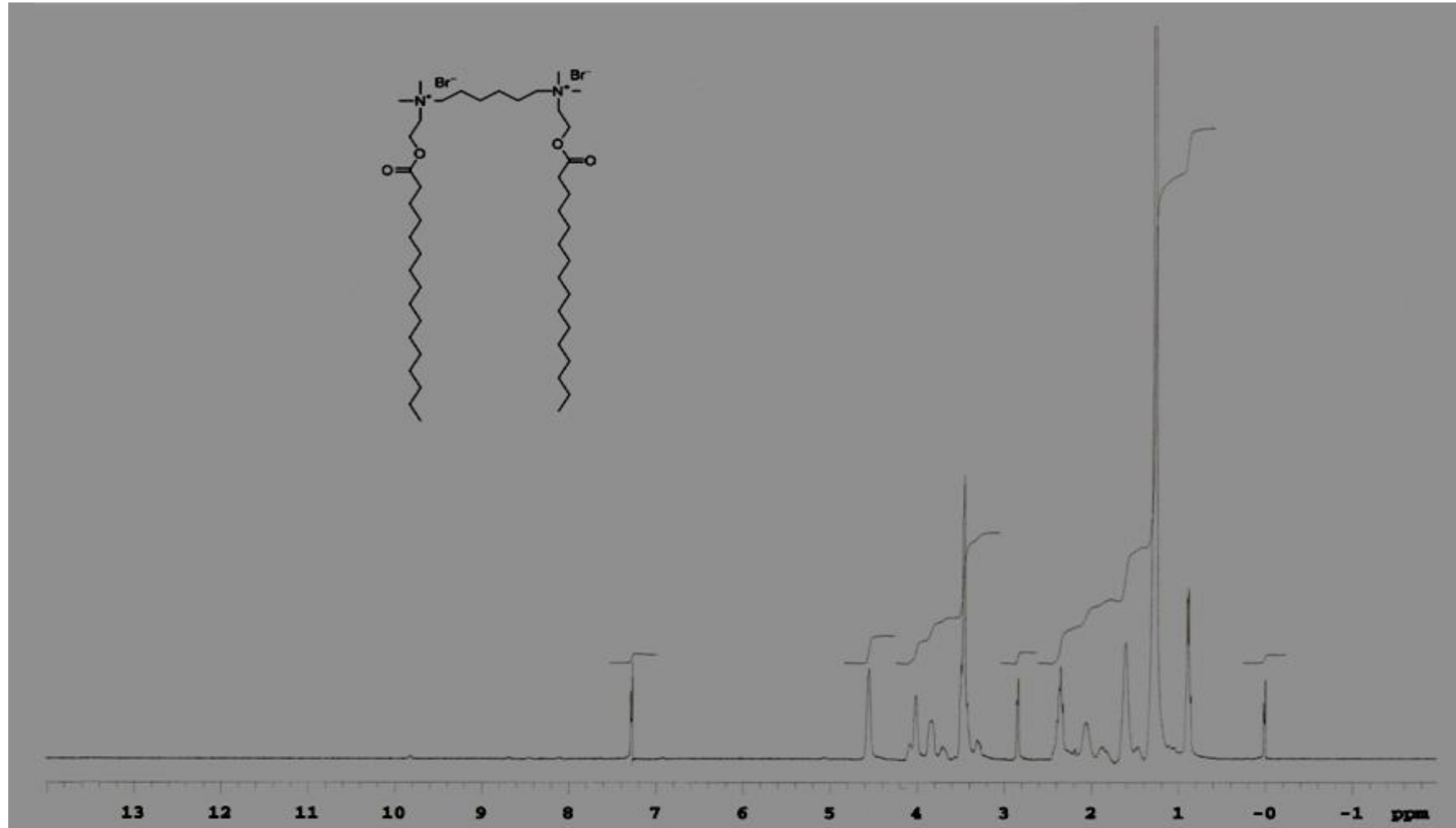
Şekil 6.44 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum Dibromür ^{13}C NMR Spektrumu



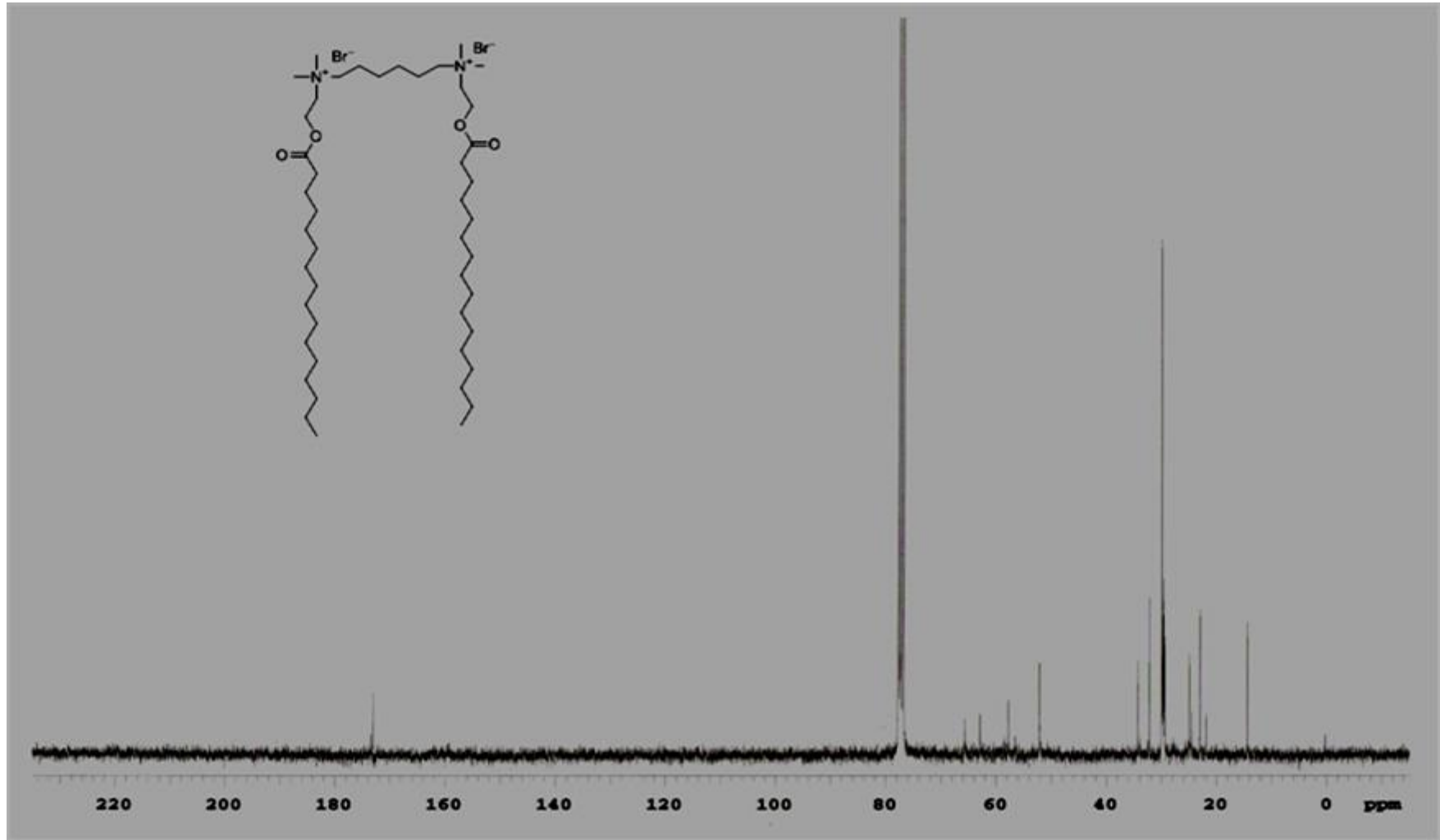
Şekil 6.45 : N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum Dibromür ^1H NMR Spektrumu



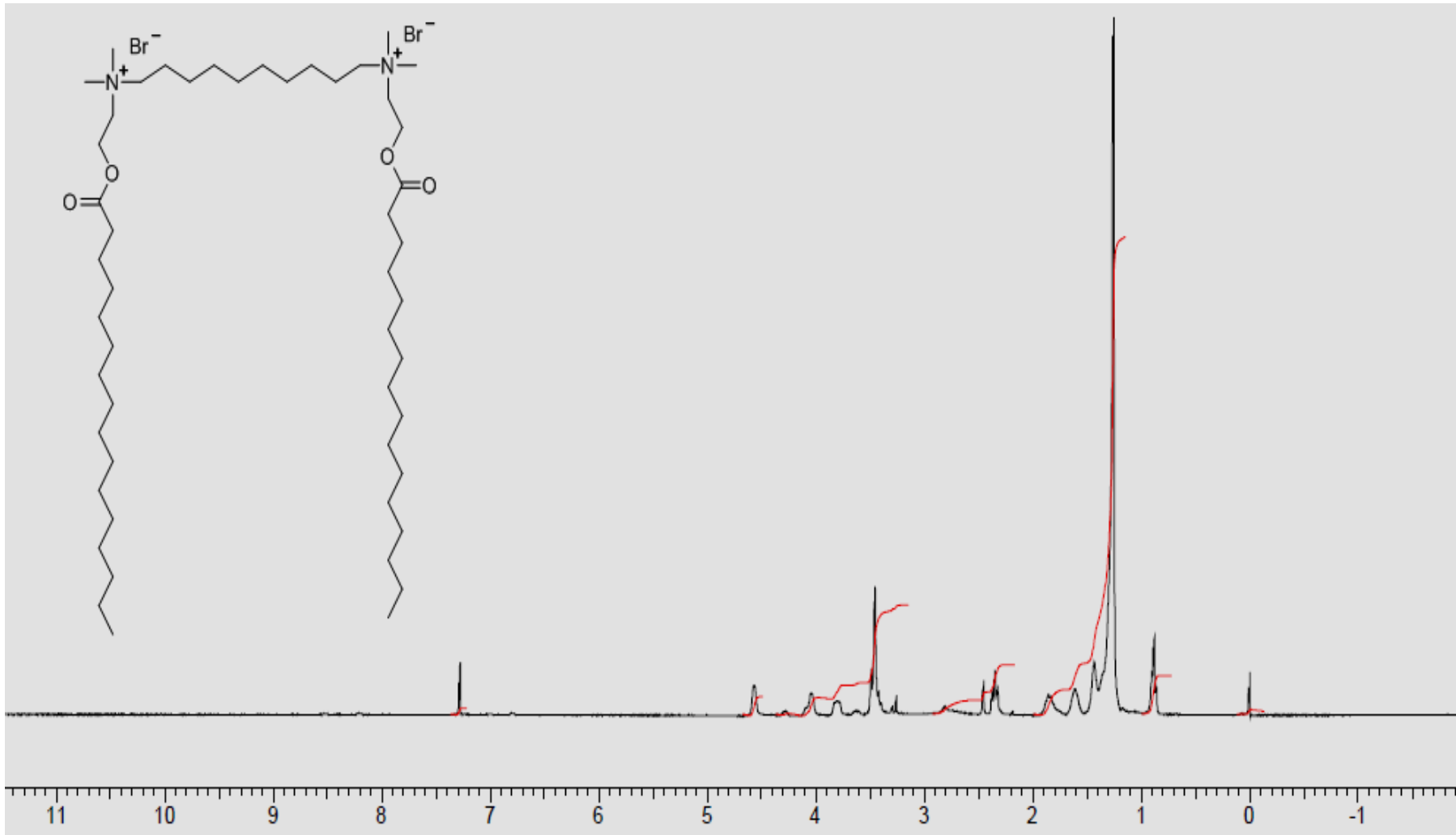
Şekil 6.46 : N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum Dibromür ¹³C NMR Spektrumu



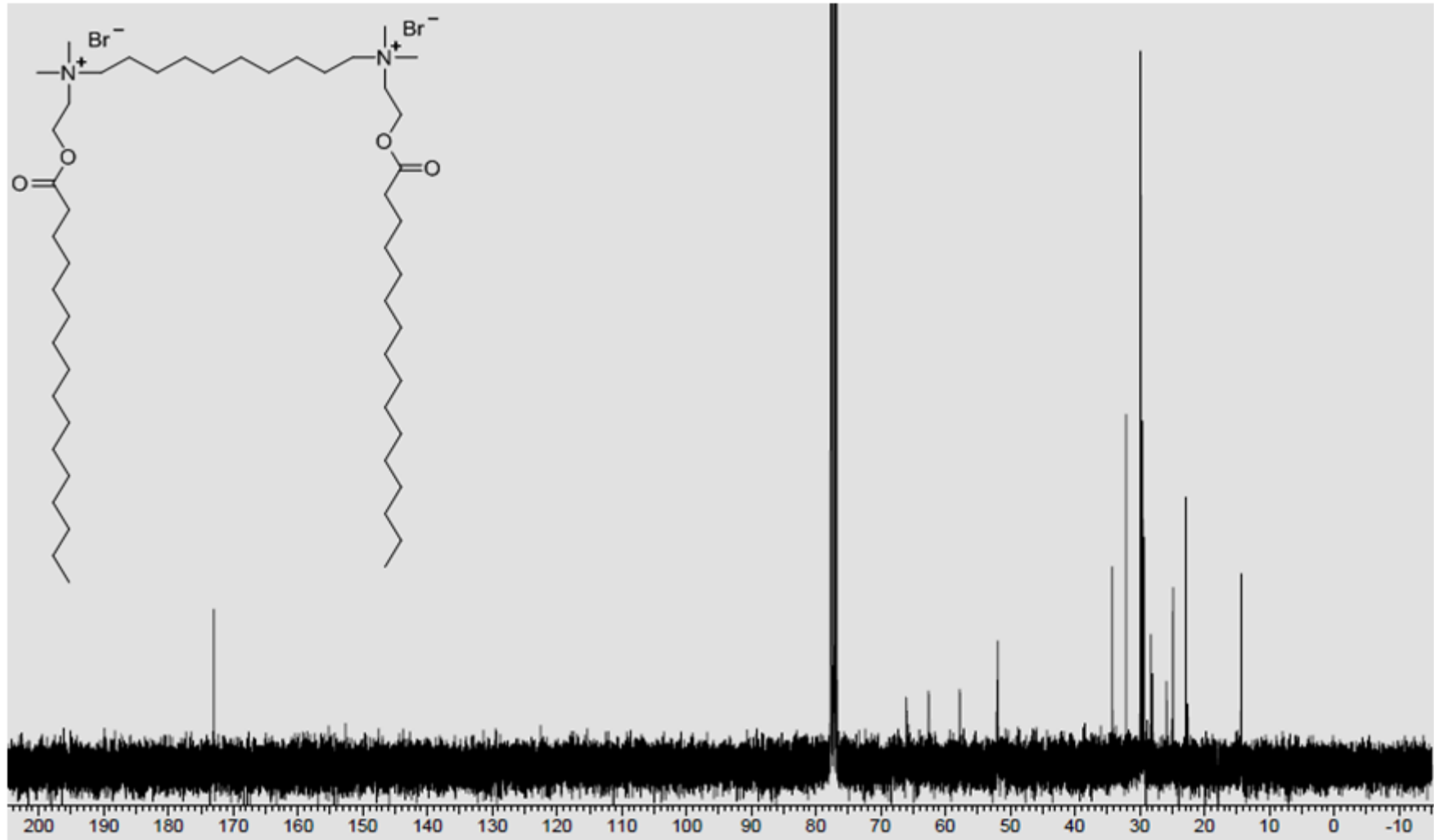
Şekil 6.47 : N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum Dibromür ¹H NMR Spektrumu



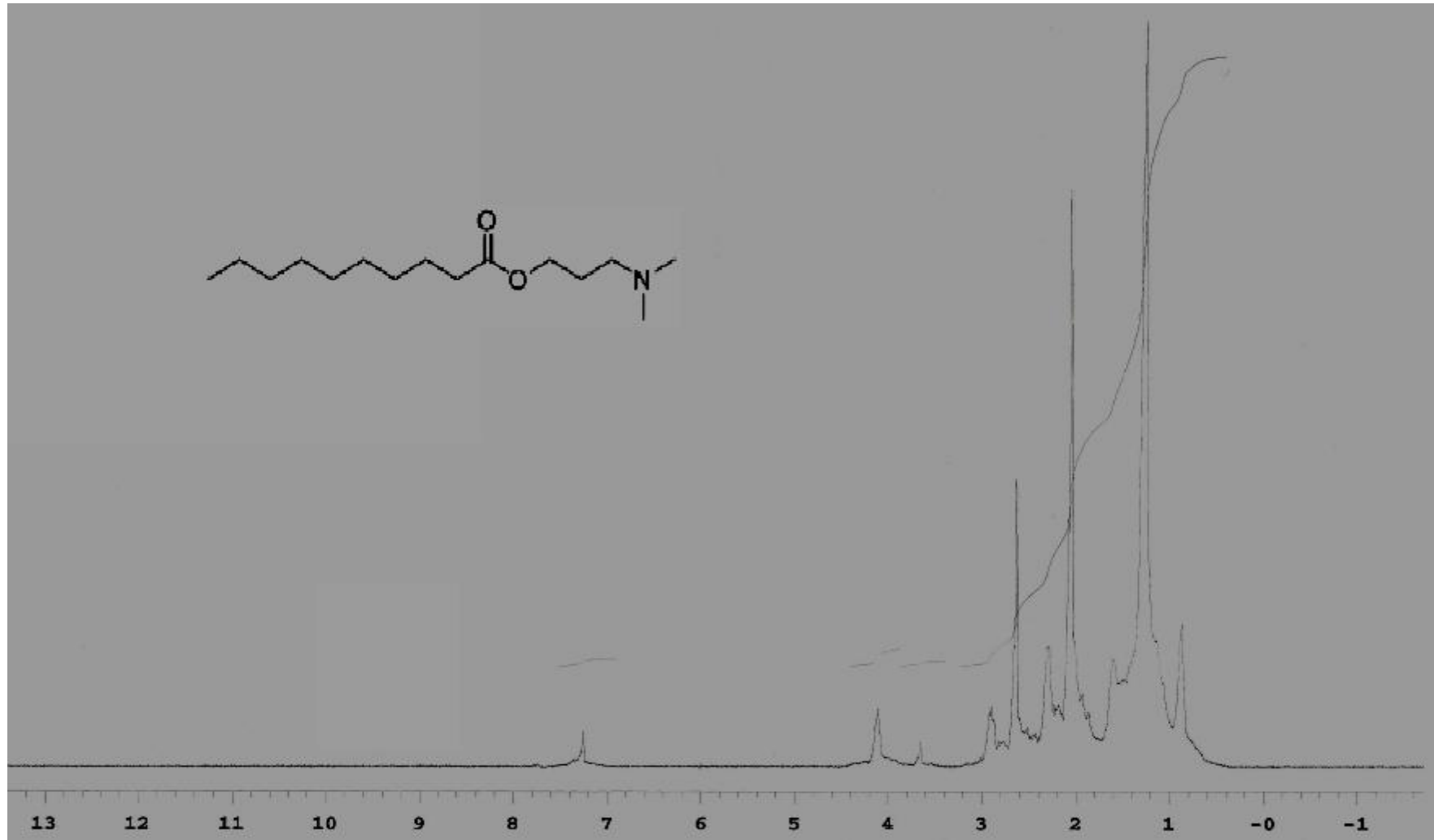
Şekil 6.48 : N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum Dibromür ^{13}C NMR Spektrumu



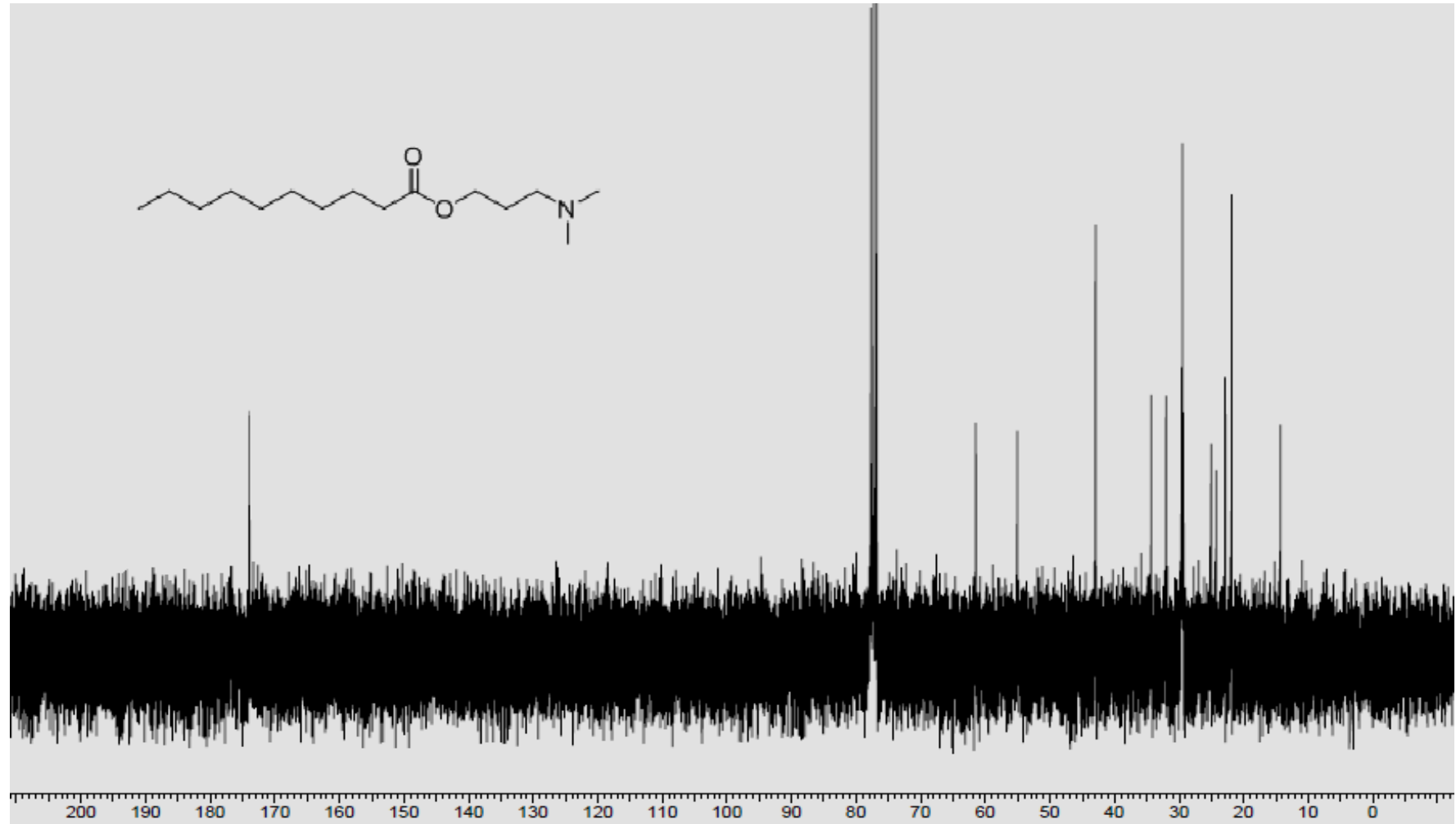
Şekil 6.49 : N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dekandiildiamonyum Dibromür ¹H NMR Spektrumu



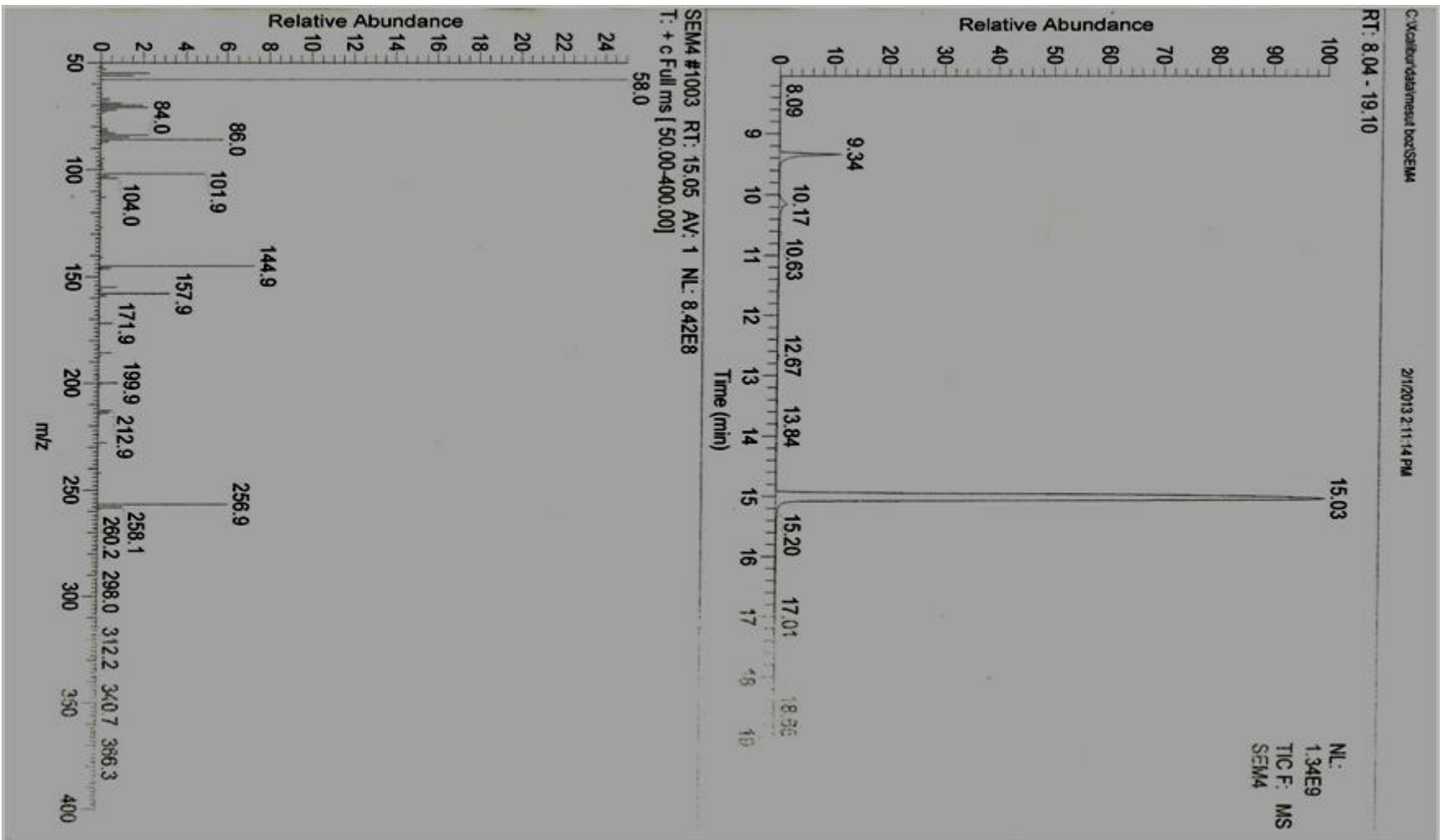
Şekil 6.50 : N,N'-bis(2-(heksadekanoiloksi)etil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dekandiildiamonyum Dibromür ^{13}C NMR Spektrumu



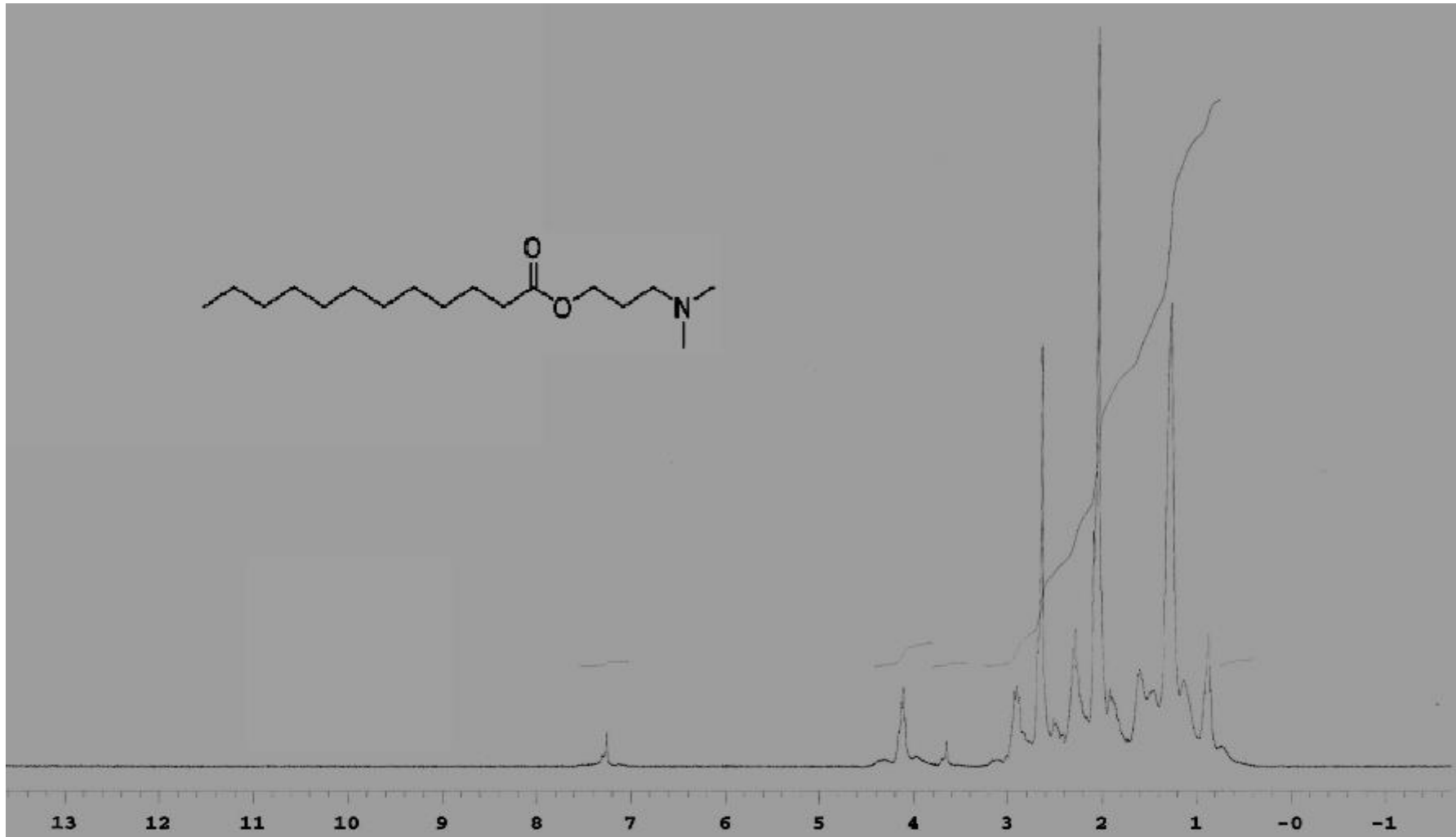
Şekil 6.51 : 3-(N,N-dimetilamino)propildekanoat ¹H NMR Spektrumu



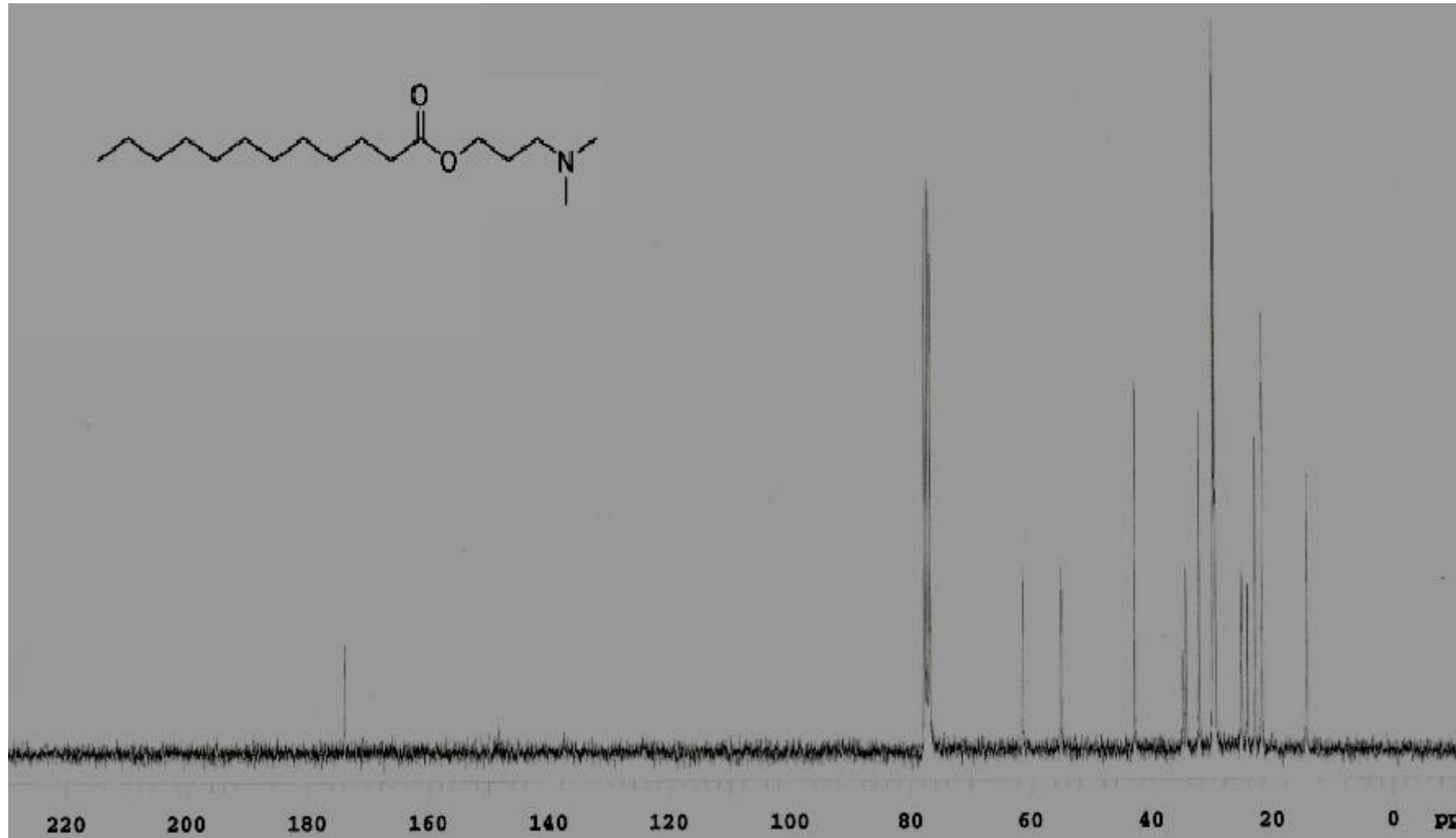
Şekil 6.52 : 3-(N,N-dimetilamino)propildekanoat ^{13}C NMR Spektrumu



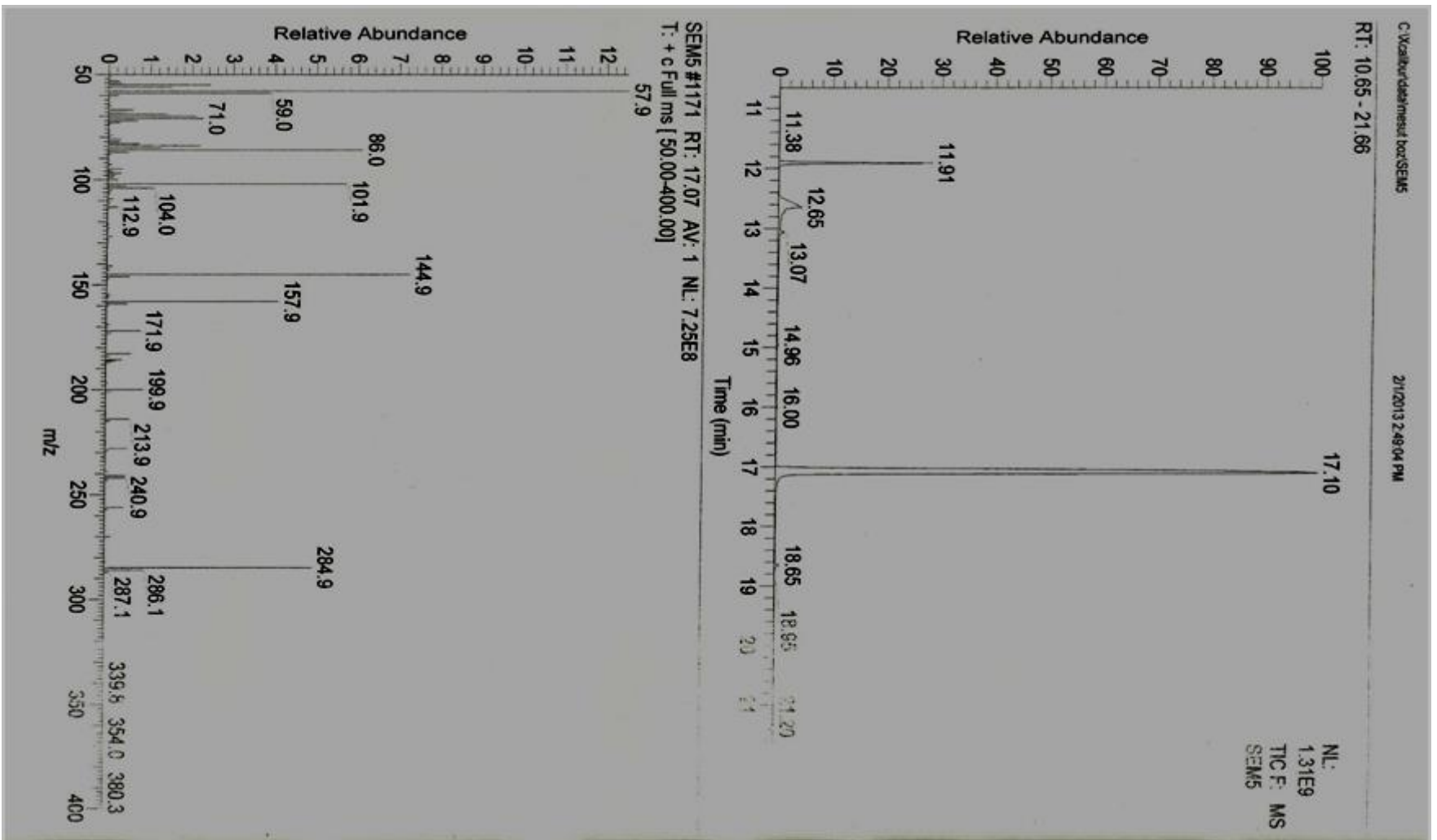
Şekil 6.53 : 3-(N,N-dimetilamino)propildekanoat MS Spektrumu



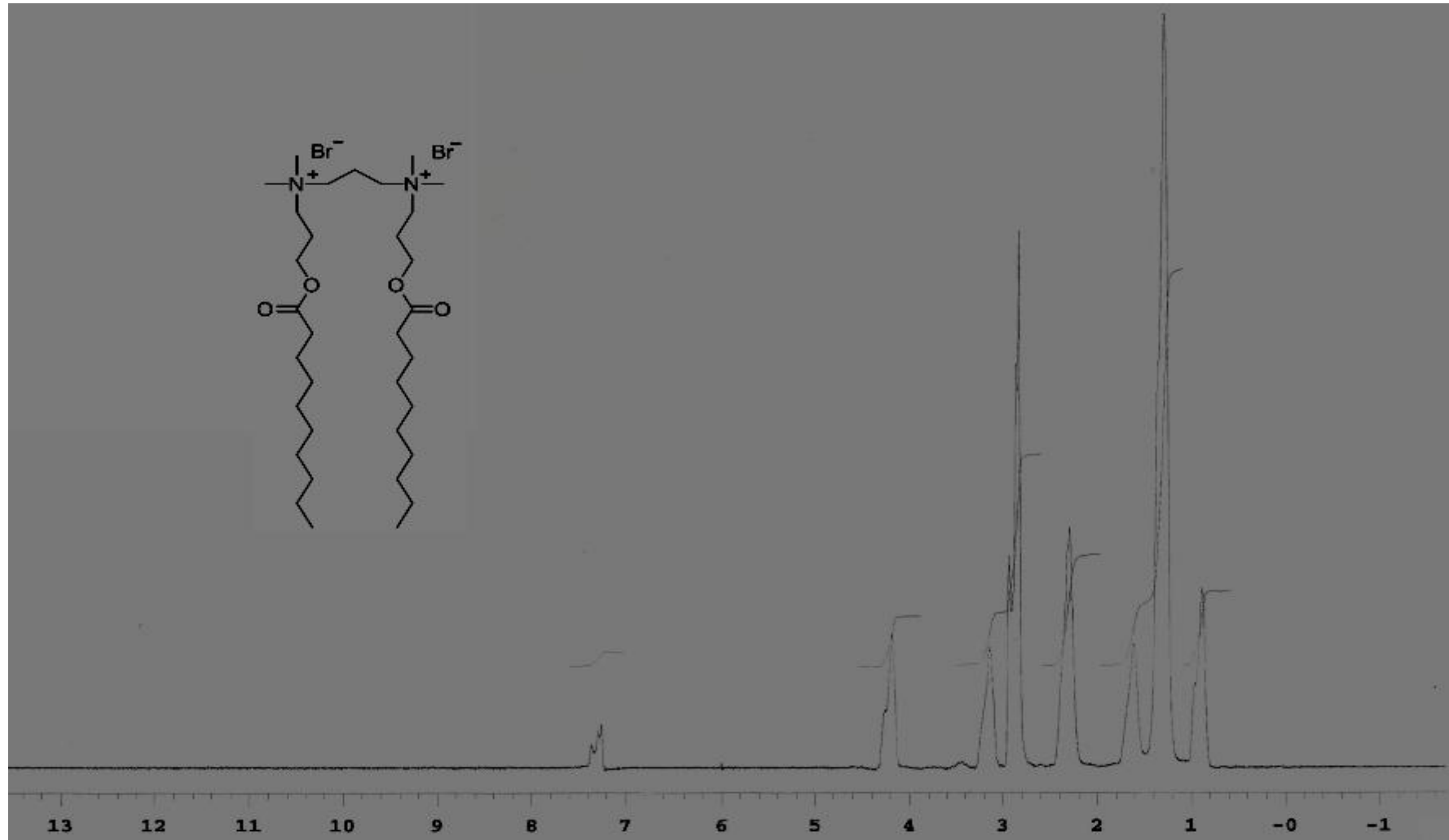
Şekil 6.54 : 3-(N,N-dimetilamino)propildodekanoat ^1H NMR Spektrumu



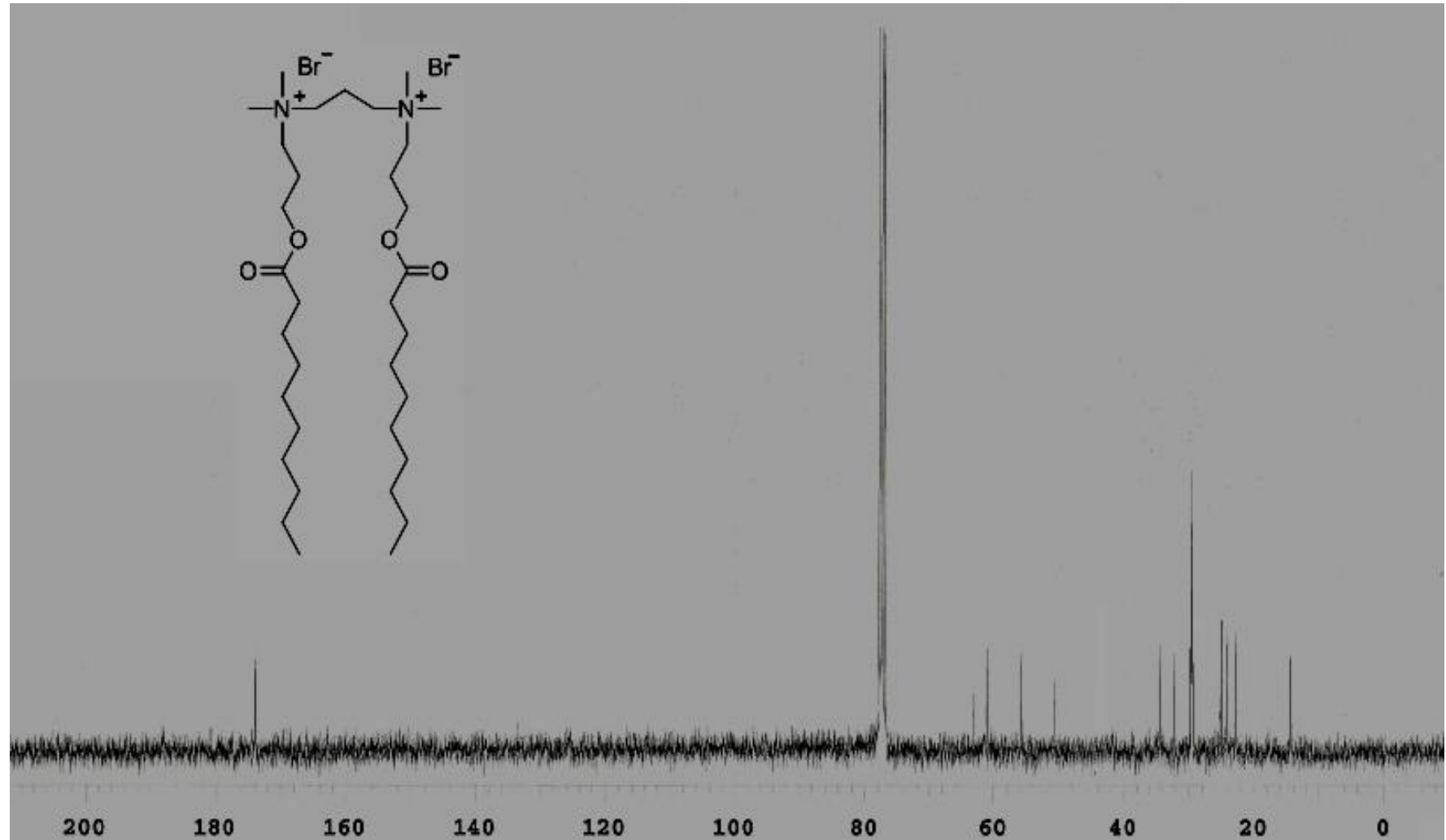
Şekil 6.55 : 3-(N,N-dimetilamino)propildodekanoat ^{13}C NMR Spektrumu



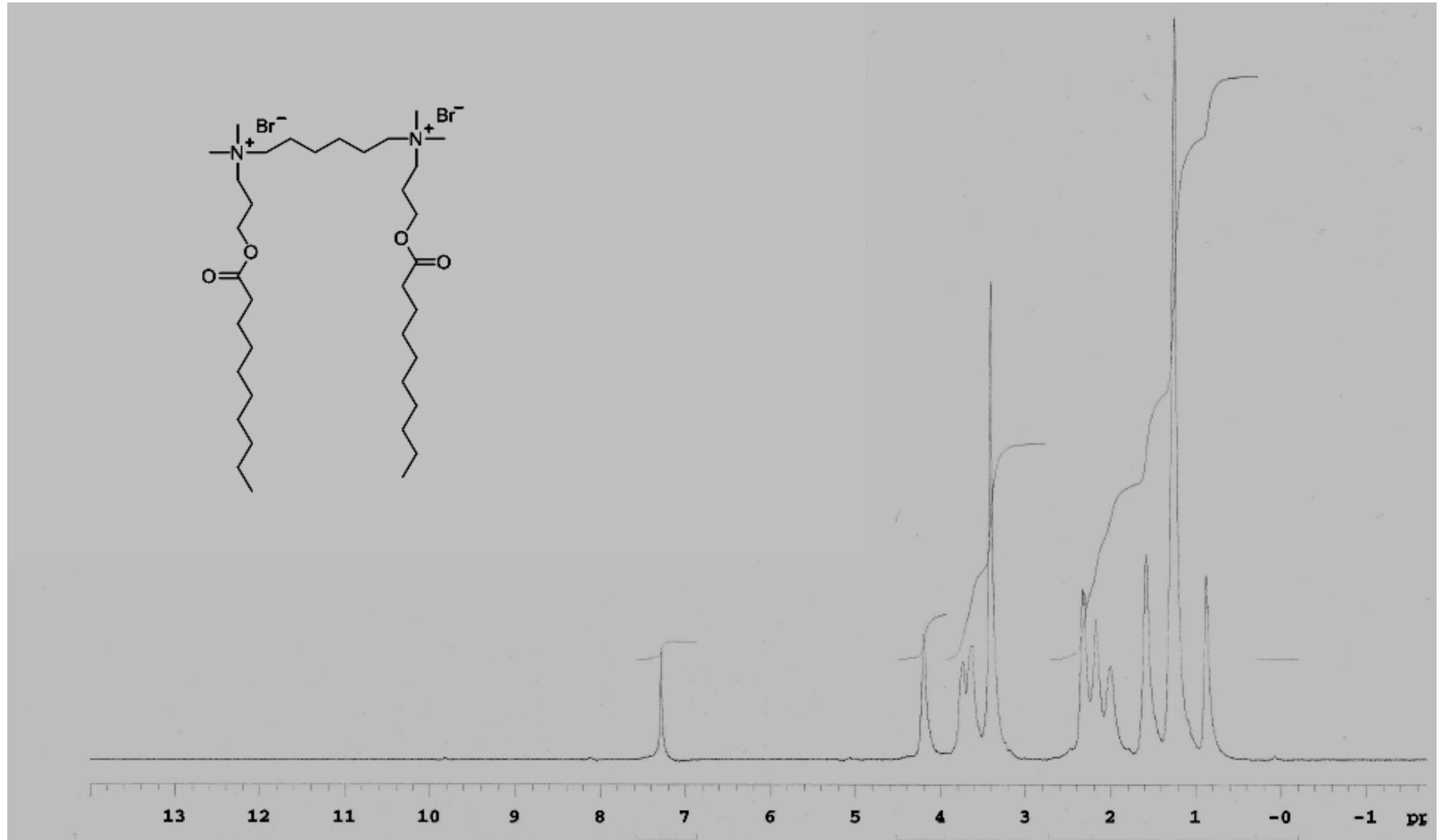
Şekil 6.56 : 3-(N,N-dimetilamino)propildodekanoat MS Spektrumu



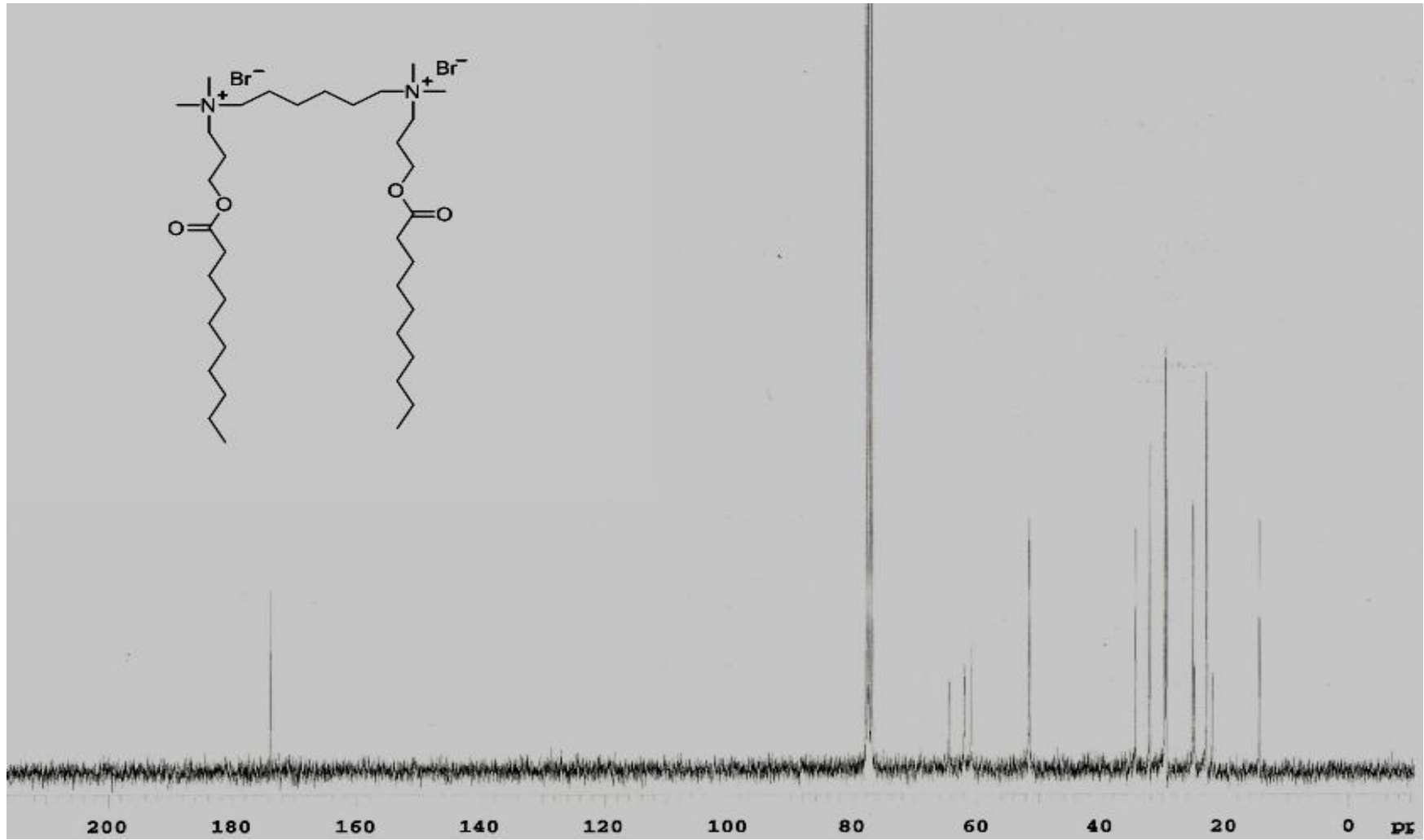
Şekil 6.57 : N,N' -bis(2-(dekanoloksi)propil)- N,N,N',N' -tetrametil- N,N' -propandiildiamonyum Dibromür ^1H NMR Spektrumu



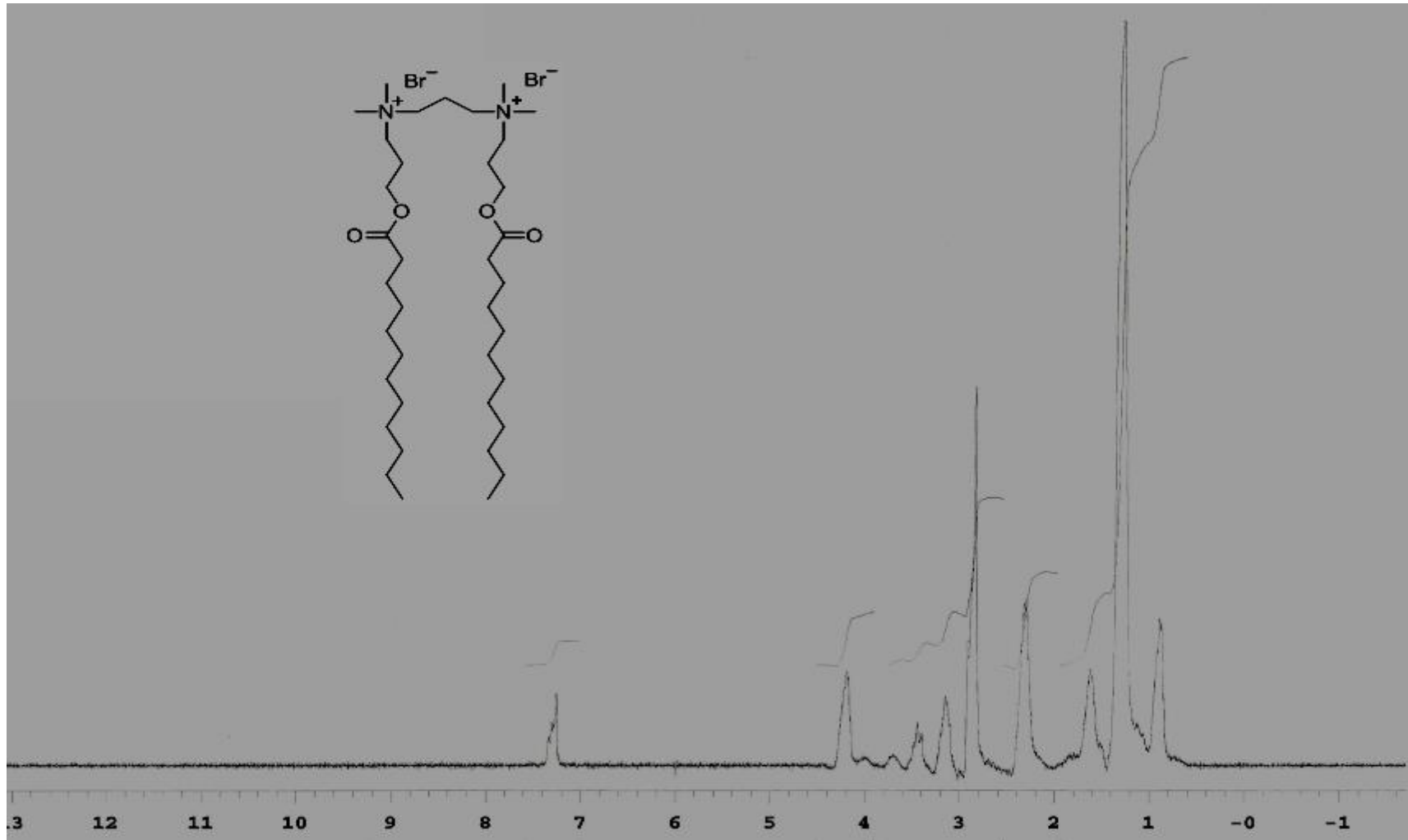
Şekil 6.58 : N,N'-bis(2-(dekanoloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-propandiildiamonyum Dibromür ¹³C NMR Spektrumu



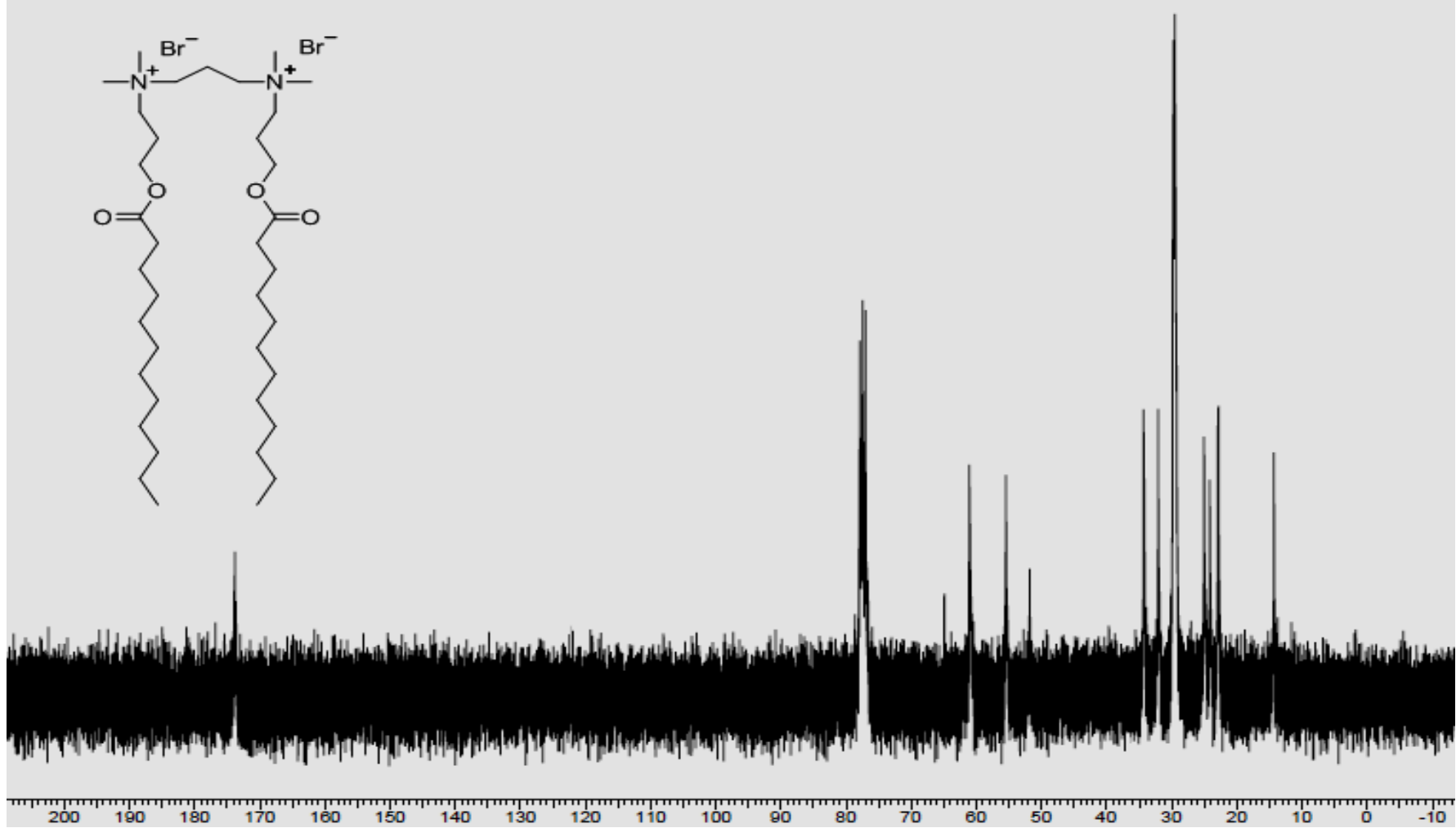
Şekil 6.59 : N,N' -bis(2-(dekanoloksi)propil)- N,N,N',N' -tetrametil- N,N' -heksandiildiamonyum Dibromür ^1H NMR Spektrumu



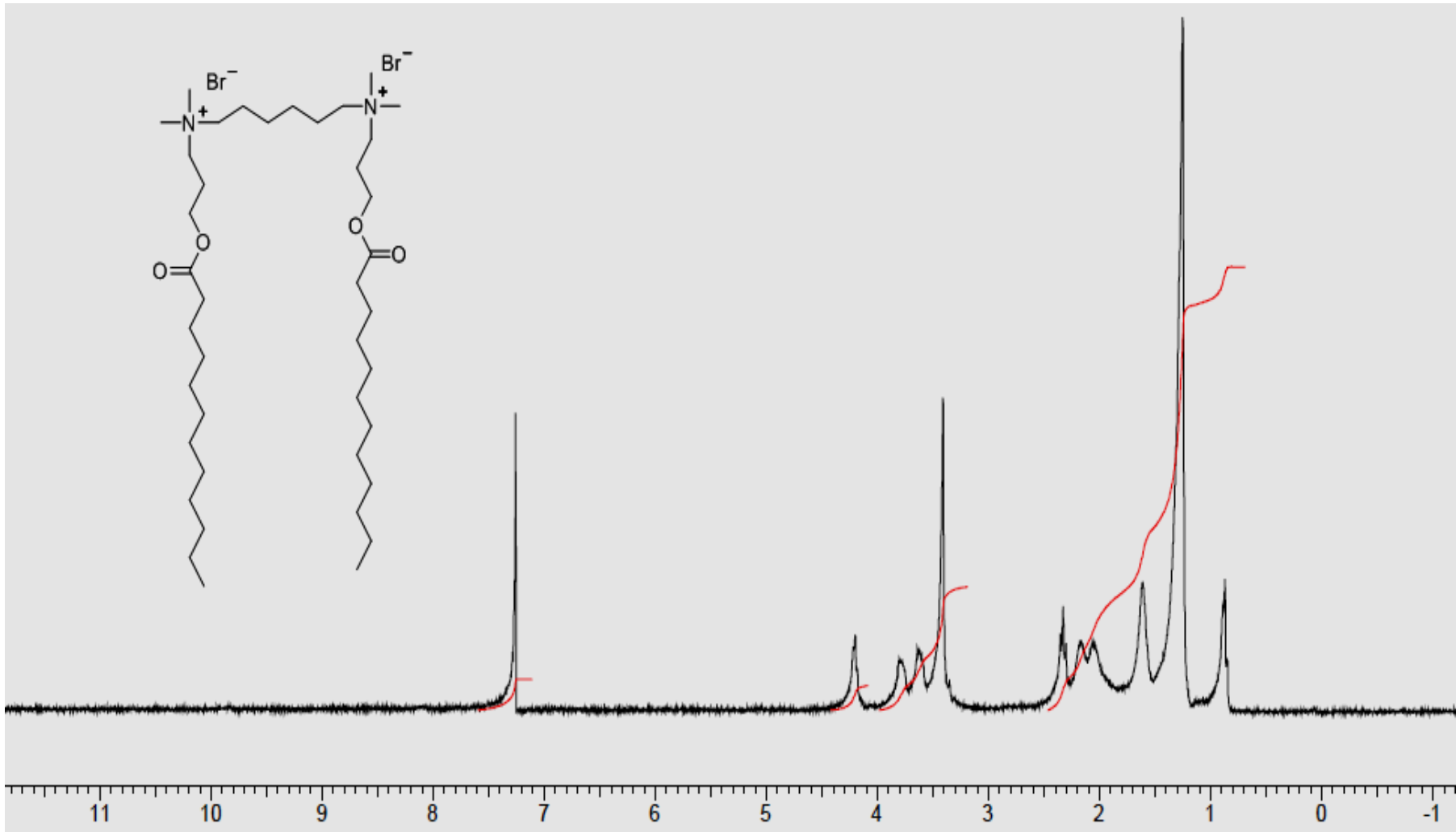
Şekil 6.60 : N,N' -bis(2-(dekanoiloksi)propil)- N,N,N',N' -tetrametil- N,N' -heksandiildiamonyum Dibromür ^{13}C NMR Spektrumu



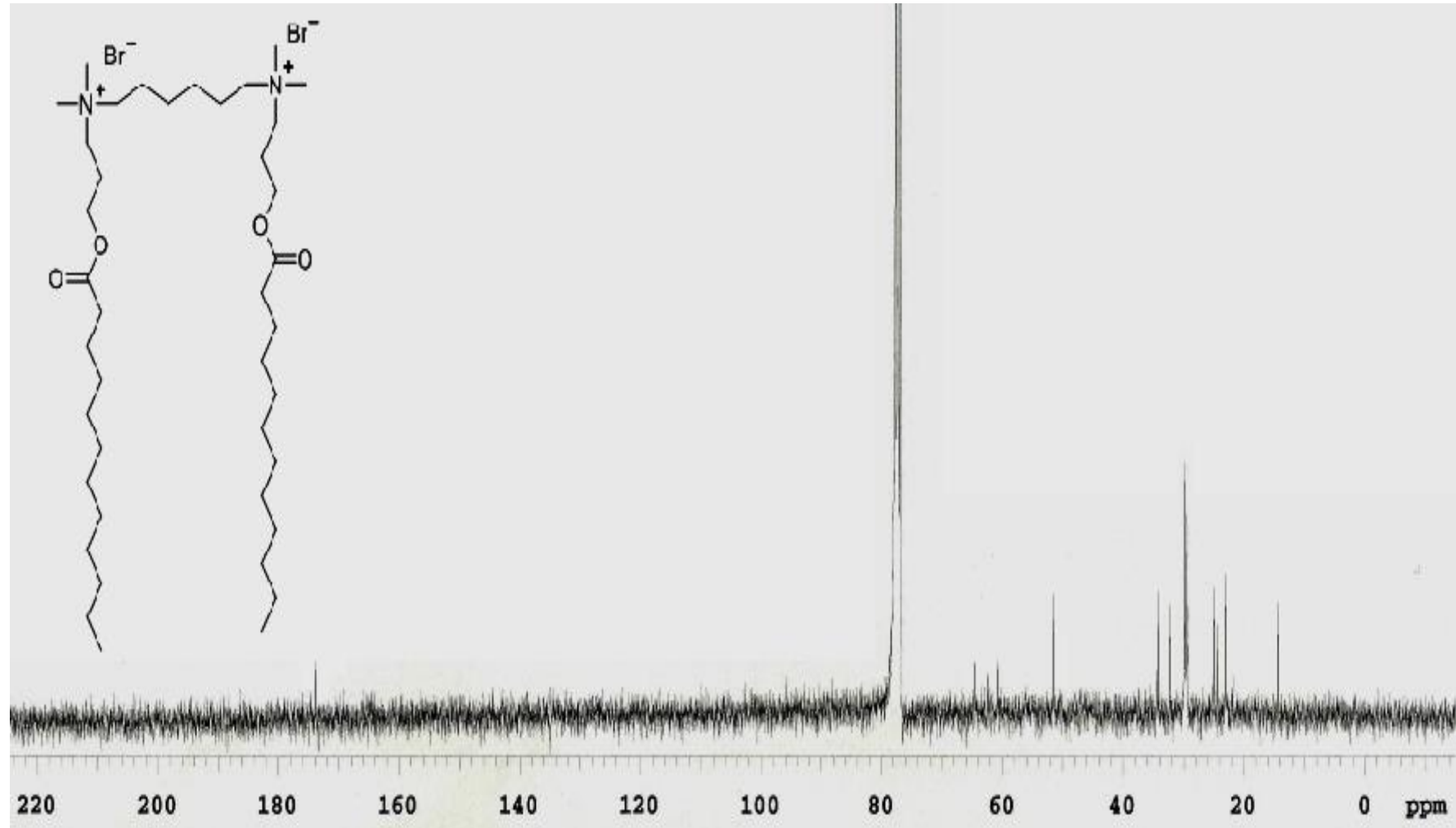
Şekil 6.61 : N,N' -bis(2-(dodekanoiloksi)propil)- N,N,N',N' -tetrametil- N,N' -propandiildiamonyum Dibromür ^1H NMR Spektrumu



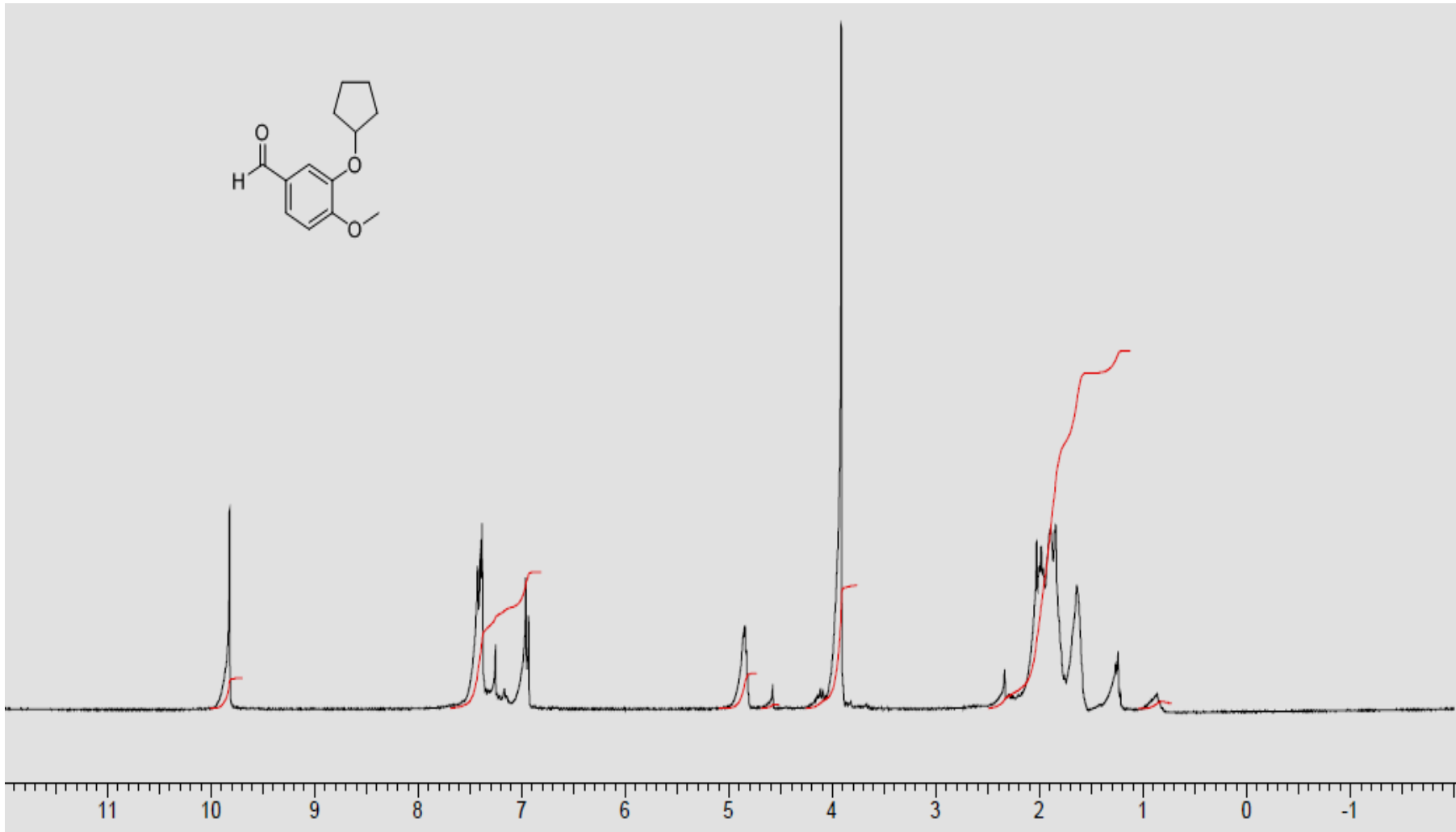
Şekil 6.62 : N,N' -bis(2-(dodekanoiloksi)propil)- N,N,N',N' -tetrametil- N,N' -propandiildiamonyum Dibromür ^{13}C NMR Spektrumu



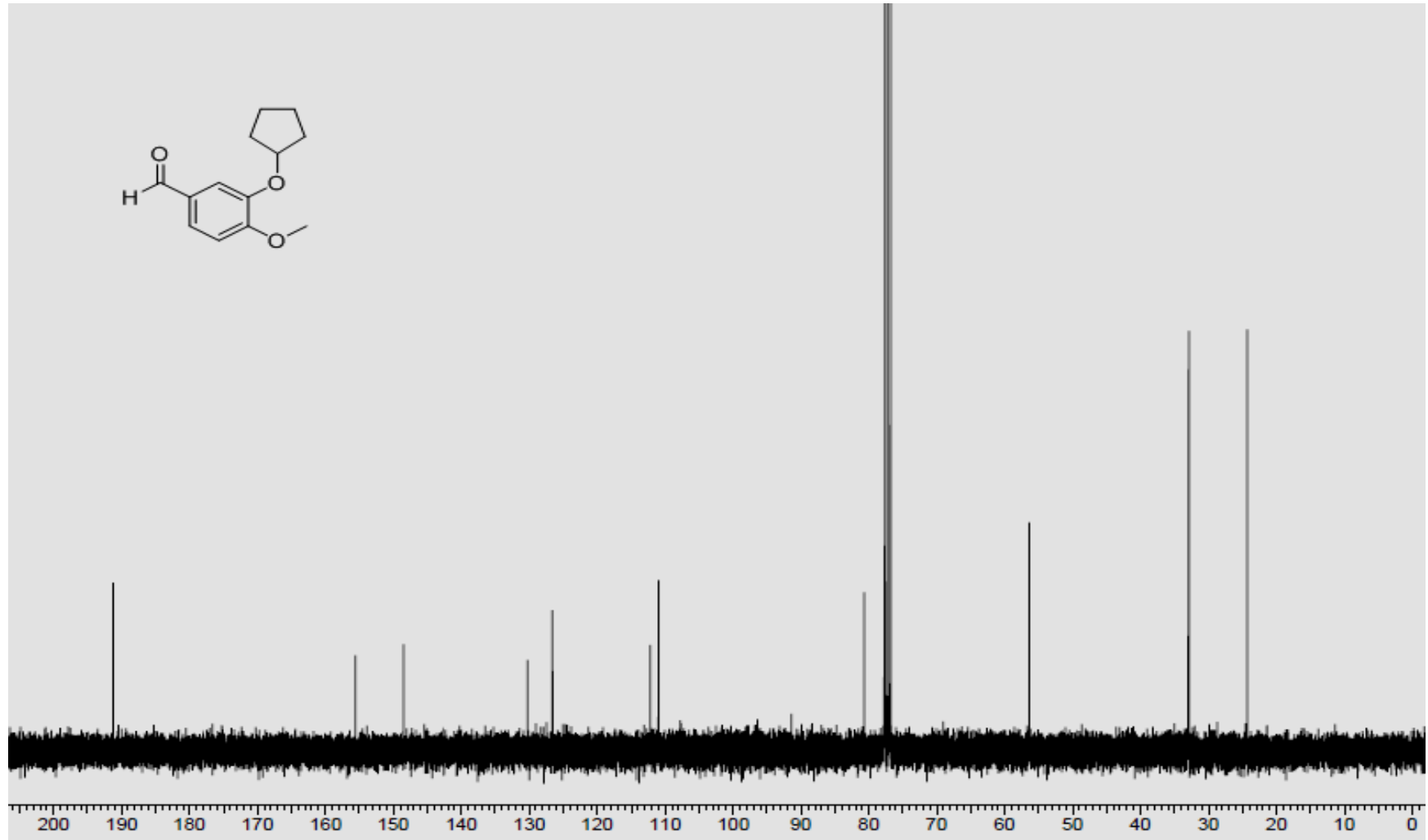
Şekil 6.63 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum Dibromür ^1H NMR Spektrumu



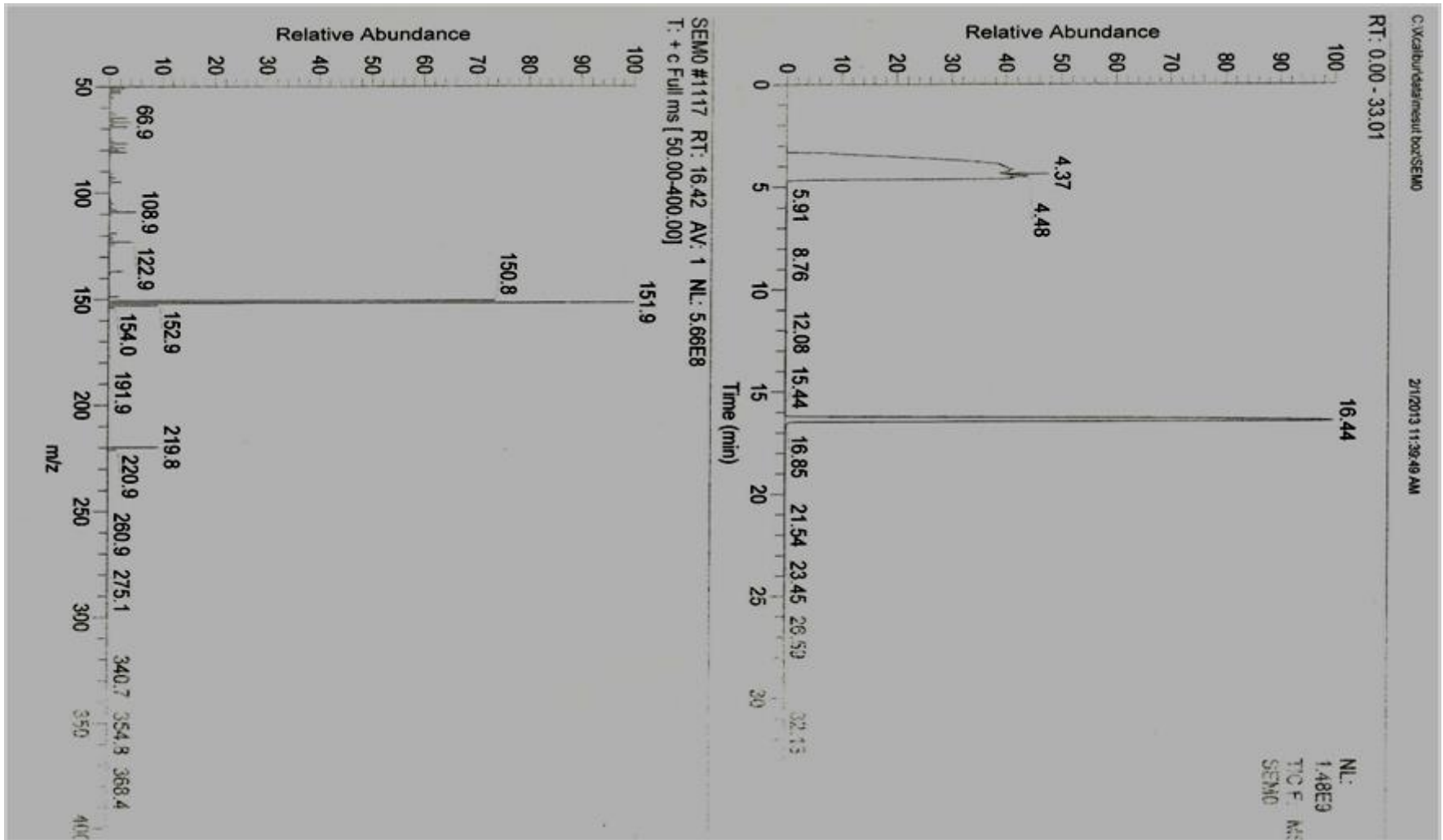
Şekil 6.64 : N,N'-bis(2-(dodekanoiloksi)propil)-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-heksandiildiamonyum Dibromür ¹³C NMR Spektrumu



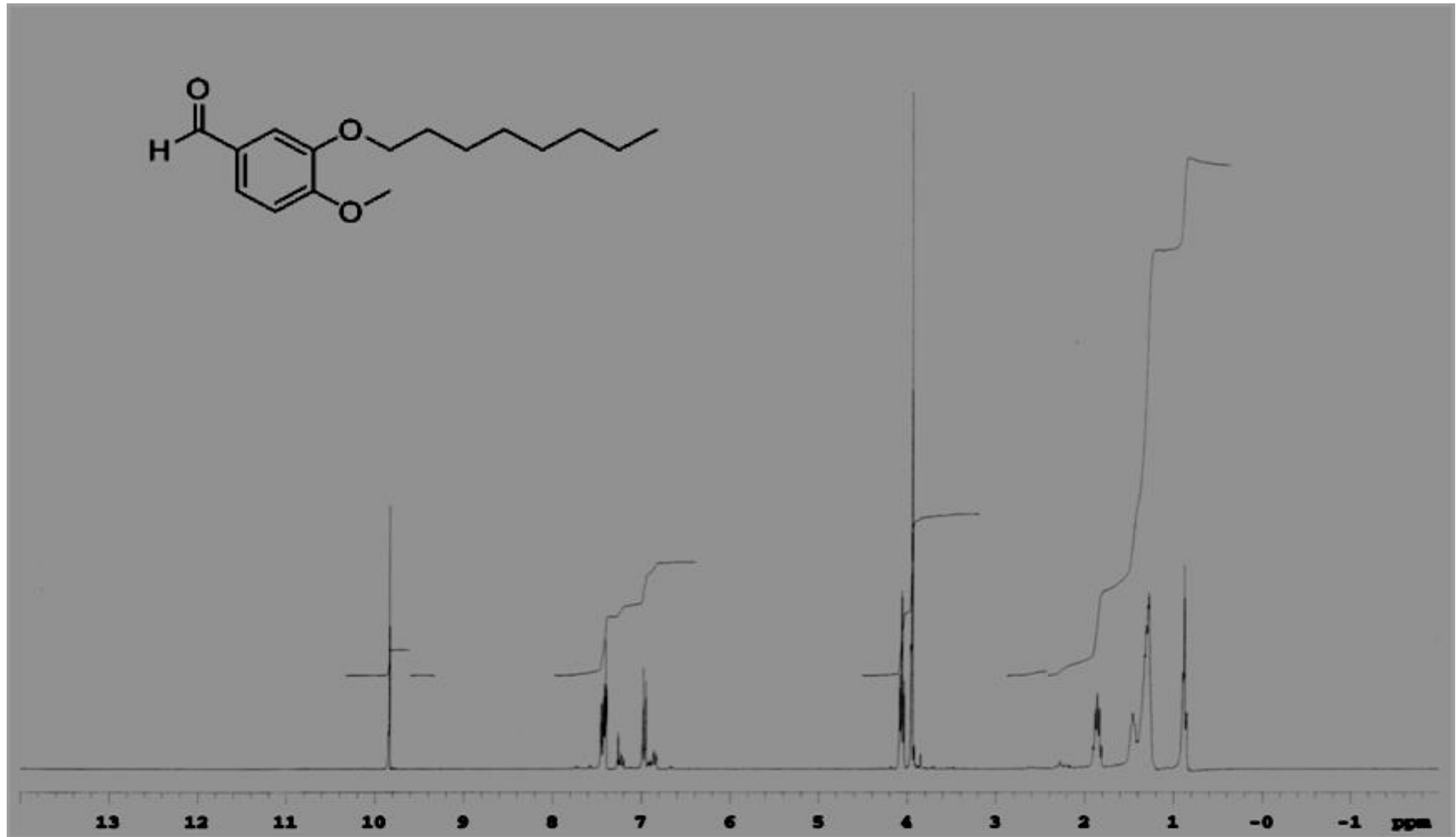
Şekil 6.65 : 3-(siklopentiloksi)-4-metoksibenzaldehit ^1H NMR Spektrumu



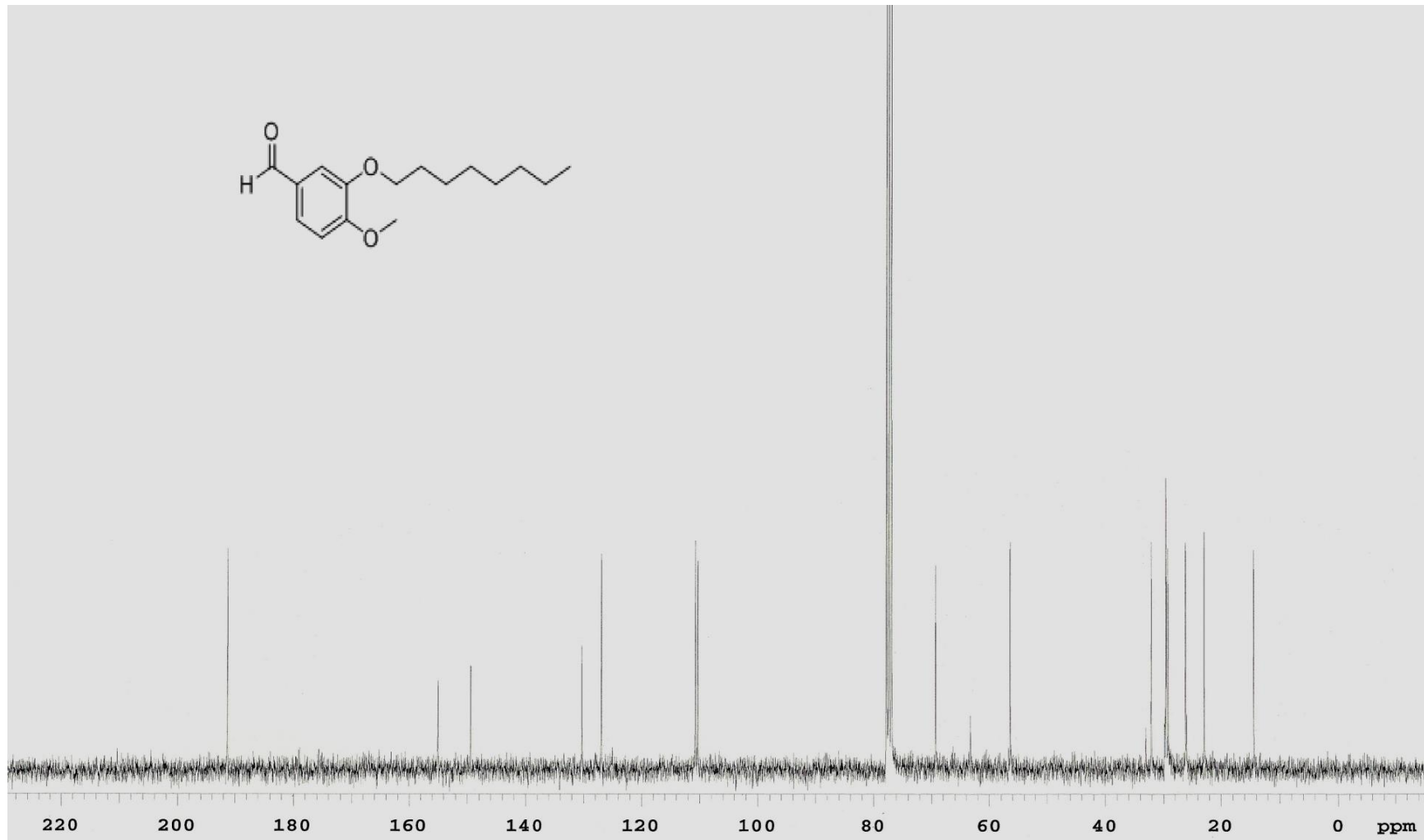
Şekil 6.66 : 3-(siklopentiloksi)-4-metoksibenzaldehit ^{13}C NMR Spektrumu



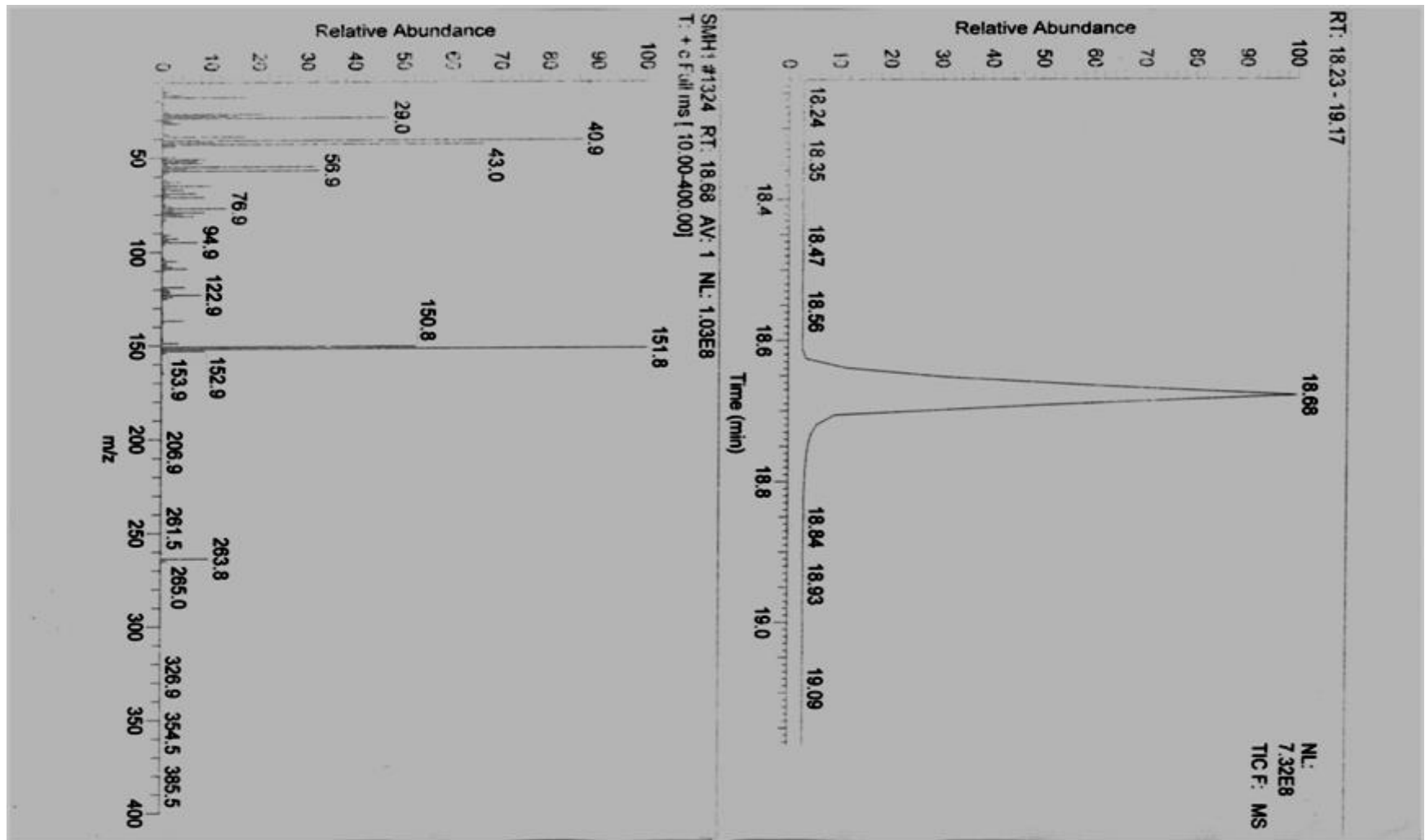
Şekil 6.67 : 3-(siklopentiloksi)-4-metoksibenzaldehit MS Spektrumu



Şekil 6.68 : 4-metoksi-3-(oktiloksi)benzaldehit ¹H NMR Spektrumu



Şekil 6.69 : 4-metoksi-3-(oktiloksi)benzaldehit ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 6.70 : 4-metoksi-3-(oktiloksi)benzaldehit MS Spektrumu

KAYNAKLAR

- [1] D. R. Karsa, *Surfactants in Polymers, Coatings, Inks and Adhesives*, WileyBlackwell Publishing, First Edition, Sheffield, 2003.
- [2] T. F. Tadros, *Applied Surfactants: Principles and Applications*, Wiley VCH Verlag, First Edition, Weinheim, 2005.
- [3] J. Falbe, *Surfactants in Consumer Products: Theory, Technology and Applications*, Springer, Heidelberg, 1987.
- [4] Anonim, *Specialty Surfactants Market - Global Scenario, Raw Material And Consumption Trends, Industry Analysis, Size, Share & Forecast 2011 – 2017, Transparency Market Research*, 2012.
- [5] L. Wattebled, *Oligomeric Surfactants as Novel Type of Amphiphiles: Structure – Property Relationships and Behaviour with Additives*, PhD Thesis, Potsdam, 2006.
- [6] R. Zana, R. Benraou ve R. Rueff, *Alkanediyl- α,ω -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants. 1. Effect of the spacer chain length on the critical micelle concentration and micelle ionization degree*, Langmuir, 7, 1072-1075, 1991.
- [7] D. F. Evans ve H. Wennerström, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, Wiley-VCH, Second Edition, 1999.
- [8] J. L. Salager, *Surfactants Types and Uses, Laboratorio FIRP Universidad de Los Andes*, 2002.
- [9] J. Texter, *Reactions And Synthesis In Surfactant Systems*, CRC Press, First Edition, New York, 2001.
- [10] F. M. Menger ve J. S. Keiper, *Gemini Surfactant: Rewiew*, Angew. Chem. Int. Ed., 39, 1906–1920, 2000.

- [11] J. R. Akbar, *Pharmaceutical Applications of Gemini Surfactants*, PhD Thesis, Ontario, 2010.
- [12] A. R. Tehrani-Bagha ve K. Holmberg, *Cationic Ester-Containing Gemini Surfactants: Physical-Chemical Properties*, *Langmuir*, 26(12), 9276-9282, 2010.
- [13] D. Shukla ve V. K. Tyagi, *Cationic Gemini Surfactants : A Review*, *Japan Oil Chemists' Society*, 55, 8, 381-390, 2006.
- [14] M. B. Smith ve J. March, *March's advanced organic chemistry reactions, mechanisms, and structure*, Wiley-Interscience a John Wiley & Sons Inc. Publication, Sixth Edition, New Jersey, 2007.
- [15] M. Makosza, *Phase-transfer catalysis. A general green methodology in organic synthesis*, *Pure Appl. Chem.*, 72, 1399, 2000.
- [16] T. Ooi ve K. Maruoka, *Recent Advances in Asymmetric Phase-Transfer Catalysis*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 4222–4266, 2007.
- [17] B. K. Wilk, N. Mwisya ve J. L. Helom, *Solving a scale-up problem in the o-alkylation of isovanillin under phase-transfer catalysis conditions*, *Org. Process Res. Dev.*, 12, 785, 2008.
- [18] M. Barbasiewicz, M. Fedoryński ve K. Marciniak, *Phase transfer alkylation of arylacetonitriles revisited*, *Tetrahedron Lett.*, 47, 3871, 2006.
- [19] G. J. Dozeman, P. J. Fiore, T. P. Puls ve J. C. Walker, *Chemical development of a pilot scale process for the ACAT inhibitor 2,6-diisopropylphenyl [(2,4,6-triisopropylphenyl)acetyl]-sulfamate*, *J. Org. Proc. Res. Dev.*, 1, 137, 1997.
- [20] A. A. Malik, G. E. Manser ve T. G. Archibald, *Preparation of mono substituted fluorinated oxetane prepolymers*, (Aerojet-General Corporation) US Patent 5, 523, 424, 1996.

- [21] D. J. Cram ve G. D. Y. Sogah, *Chiral crown complexes catalyze michael additions to give adducts in high optical yields*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 625, 1981.
- [22] T. Ooi, M. Kameda, M. Taniguchi ve K. Maruoka, ‘ *Development of highly diastereo- and enantioselective direct asymmetric aldol reaction of a glycinate schiff base with aldehydes catalyzed by chiral quaternary ammonium salts* ’, J. Am. Chem. Soc., 126, 9685, 2004.
- [23] S. Arai, Y. Shirai, T. Ishida ve T. Shioiri, *Phase transfer catalyzed asymmetric darzens reaction of cyclic α -chloro ketones*, Tetrahedron Lett., 39, 2145, 1998.
- [24] S. Arai, S. Hamaguchi ve T. Shioiri, *Catalytic asymmetric horner-wadsworth-emmons reaction under phase-transfer-catalyzed conditions*, Tetrahedron Lett., 39, 2997, 1998.
- [25] E. J. Corey ve F. Y. Zhang, , ‘ *Mechanism and conditions for highly enantioselective epoxidation of α,β -enones using charge-accelerated catalysis by a rigid quaternary ammonium salt*, Org. Lett., 1, 1287, 1999.
- [26] E. F. J. de Vries, L. Ploeg, M. Colao, J. Brussee ve A. van der Gen, *Enantioselective oxidation of aromatic ketones by molecular oxygen, catalyzed by chiral monoaza-crown ethers*, Tetrahedron: Asymmetry, 6, 1123, 1995.
- [27] C. Hofstetter, P. S. Wilkinson ve T. C. Pochapsky, *NMR structure determination of ion pairs derived from quinine: A model for templating in asymmetric phase-transfer reductions by BH_4^- with implications for rational design of phase-transfer catalysts*, J. Org. Chem., 64, 8794, 1999.
- [28] E. P. Boden, P. D. Phelps, D. L. Ramsey, P. D. Sybert, L. I. Flowers ve R. R. Odle, *Method for making aromatic polycarbonates*, (General Electric) US Patent 5, 391, 692, 1995.
- [29] A. W. Herriott ve D. Picker, *Phase transfer catalysis. Evaluation of catalysis*, J. Am. Chem. Soc., 97, 2345, 1975.

[30] G. Wypych, *Handbook of Solvents*, ChemTec Publishing, First Edition, Toronto, 798-804, 2001.

[31] E. V. Dehmlow ve R. Thieser, *The extraction of alkoxide anions by quaternary ammonium phase transfer catalysis*, Tetrahedron Lett., 41, 2927, 1985.

ÖZGEÇMİŞ

10.07.1986 yılında Edirne 'de doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Havsa Atatürk İlköğretim Okulu ve Trakya Birlik İlköğretim Okulu 'nda tamamladıktan sonra Edirne Anadolu Lisesi 'ne girdim. Buradaki eğitimi tamamlayıp Eskişehir Anadolu Üniversitesi Kimya Bölümü 'nü kazandım. Burada 2 yıl Yabancı Diller Yüksekokulu 'nda yabancı dil eğitimi aldıktan sonra 2006 yılında Trakya Üniversitesi Kimya Bölümü 'nü kazandım. 2010 yılında kimya bölümünden mezun oldum. Aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 'nün Organik Kimya programında yüksek lisansa başladım ve halen öğrenimime devam etmekteyim.

TEZ İLE İLGİLİ BİLİMSEL FAALİYETLER

S. S. Baştürk, *Faz Transfer Katalizörleri ve Organik Sentezlerdeki Kullanımı*, Yüksek Lisans Semineri, Mayıs 2011

. Batıg, H. Akbaş, M. Boz, S. S. Baştürk, *the investigation of electrochemical properties of gemini surfactants*, Third Regional Symposium on Electro chemistry South-East Europe, Bükreř, Romanya, 2012.