T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATI SÜPER ASİT KATALİZÖRÜ KULLANILARAK AROMATİK HİDROKARBONLARIN UZUN ZİNCİRLİ OLEFİNLERLE ALKİLASYONU

Tezi Hazırlayan
Elif BULUT

Tezi Yöneten
Prof. Dr. Emin SARIPINAR

Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi

Temmuz 2005
KAYSERİ

Prof. Dr. Emin SARIPINAR danışmanlığında **Elif BULUT** tarafından hazırlanan **"Katı Süper Asit Katalizörü Kullanılarak Aromatik Hidrokarbonların Uzun Zincirli Olefinlerle Alkilasyonu"** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

05./.08./ 2005

JÜRİ:

Başkan : Prof. Dr. Şaban PATAT .....

Üye : Prof. Dr. Emin SARIPINAR .....

Üye :Yrd. Doç. Dr. Zülbiye ÖNAL .....

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 02/09/2005 tarih ve 2005..30./.05. sayılı kararı ile onaylanmıştır.

02./.09./ 2005

Prof. Dr. Nusret AYYILDIZ

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen ve bu çalışmalar sırasında her türlü desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Emin SARIPINAR' a ve bu tez çalışmasına yön veren ve yardımcı olan Hes Kimya San. ve Tic. A.Ş. Ar-Ge Müdürü Sayın Doç. Dr. Salih Z. YILDIZ' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen çalışma arkadaşım Kimyager Emine ÇİĞDEM' e teşekkür ederim.

Bu çalışmalar için gerekli her türlü maddi desteği sağlayan Hes Kimya San. ve Tic. A.Ş. yöneticilerine teşekkür ederim.

Beni her zaman destekleyen ve bana her konuda yardımcı olan sevgili eşime ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

KATI SÜPER ASİT KATALİZÖRÜ KULLANILARAK AROMATİK HİDROKARBONLARIN UZUN ZİNCİRLİ OLEFİNLERLE ALKİLASYONU

Elif BULUT
Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2005
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Emin SARIPINAR

ÖZET

Bu çalışmada deterjanın ana hammaddesi olarak bilinen Lineer Alkil Benzen (LAB) benzeri bileşikler sentezlenmiştir. Aromatik bileşik olarak; benzen, toluen, o-ksilen, p-ksilen ve kümen (izopropil benzen) kullanılarak 1-okten, 1-deken ve 1-dodeken olefinleri ile Friedel-Crafts Alkilasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Asit katalizörlüğünde gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda, bronsted asidi karakterinde proton verebilen katı bir süper asit içeren katalizör heterojen olarak kullanılmıştır.

Deneyler azot atmosferinde, farklı reaksiyon sıcaklıklarında ve 1 mol olefin/ 10 mol aromatik bileşik oranında gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak SAC-13 (solid acid catalyst) katı asit katalizörü kullanılmıştır.

Bu çalışmada sentezlenen ürün karışımları GC/MS cihazı ile analiz edilerek, MS spektrum yorumlarına göre, yapıları aydınlatılmıştır.

GC/MS analiz sonuçlarına göre ürünler yüksek verimlerle elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda yapılan reaksiyonlarda, sıcaklığın yükselmesi ile reaksiyon süresinin kısaldığı gözlenmiştir.

Ele geçen ürün karışımlarının yapısal analizleri yapılmış ve izomerlerin karışım içindeki oranları belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Lineer alkil benzen (LAB), katı asit katalizörü, heterojen kataliz, surfaktant, Friedel-Crafts alkillenmesi

THE ALKYLATION OF AROMATIC HYDROCARBONS WITH LONG CHAIN OLEFINS BY USING SOLID SUPER ACID CATALYST

Elif BULUT
Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
M.Sc. Thesis, July 2005
Thesis Supervisor: Prof. Dr. Emin SARIPINAR

SUMMARY

In this study, linear alkyl like products, which is known as one of the major ingradients of detergents, have been synthesised. The Friedel-Crafts alkylation reactions have been performed by using benzene, toluene, o-xylene, p-xylene and cumene (iso propyl benzene) as aromatic compounds and 1-octene, 1-decene and 1-dodecene as long chain olefins. In these catalized reactions, a heterogen catalyst containing solid-super acid, which is capable to give proton as Bronsted-acid, has been used.

The reactions was performed with 1 mol olefin / 10 mol aromatic compounds ratio at different temperatures under nitrogen atmosphere.

The product mixtures synthesized in this study have been analysed and characterized by GC/MS. The products was obtained with high yields according to GC/MS results. It has been observed in the experiments performed at different temperatures that, the higher temperatures are applied, the shorter reactions times are obtained.

The product mixtures have been analysed structuraly. The ratio of the isomers in the mixture have been calculated as percentage.

Keywords: Linear alkyl benzene (LAB), solid acid catalyst, heterogen catalyst, surfactant, Friedel-crafts alkylation.

İÇİNDEKİLER

		Sayfa No
KABUL VE ONAY		I
TEŞEKKÜR		II
ÖZET		III
SUMMARY		IV
ŞEKİLLER LİSTESİ		VIII
BÖLÜM 1		
GİRİŞ		1
BÖLÜM 2		3
GENEL BİLGİLER		
2.1.	Yüzey Aktif Maddeler	3
2.1.1.	Giriş	3
2.1.2.	Misel Oluşumu	3
2.1.3.	Normal ve Ters Miseller	4
2.1.4.	Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması	5
2.1.4.1.	Yüzey Aktif Madde Türleri	5
2.1.4.2.	Yüzey Aktif Maddelerde Yük	6
2.1.4.2.1	Anyonik Yüzey Aktif Maddeler	7
2.1.4.2.2	Katyonik Yüzey Aktif Maddeler	8
2.1.4.2.3	Zwitteriyonik Yüzey Aktif Maddeler	8
2.1.4.2.4	Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler	10
2.1.5.	Yüzey Aktif Maddelerde Hidrofil – Lipofil Dengesi (HLB)	10
2.1.6.	Yüzey Aktif Maddelerde Çözünürlük	12
2.1.7.	Yüzey Aktif Maddelerde Kraft Noktası	12
2.1.8.	Yüzey Aktif Maddelerde Bulanma Noktası	13
2..2.	Deterjanlar	13
2.3.	Yüzey Aktif Maddelerin Endüstriyel Sentezi	15

2.4. Süper Asitlik 18
2.5. GC/MS Analizi 23
2.6. Literatür Bilgileri 24
2.6.1. LAB (Lineer Alkil Benzen) 24
2.6.2. Alkilasyon İle LAB Oluşumu 26
2.6.3. LAB Üretim Teknolojileri 30
2.6.4. LAB' ın Biyobozunabilirliği, Çevresel ve Teknolojik Özellikleri 31
2.6.5. LAB' ın Bileşimi ve Deterjanlardaki Performansa Etkisi 33
2.6.6 LAB Sentezinde Heterojen Kataliz 35

BÖLÜM 3
MATERYAL VE METOT 37

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler 37
3.2. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar 38
3.3. Deneysel Yöntem 39
3.4. Kullanılan GC/MS Metotları 43
3.5. Kullanılan Katalizörün Özellikleri 47

BÖLÜM 4
DENEYSEL ÇALIŞMALAR 49

4.1. Benzen İle Yapılan Reaksiyonlar 49
4.1.1. Benzen - 1-Okten Reaksiyonu 50
4.1.2. Benzen - 1-Deken Reaksiyonu 50
4.1.3. Benzen - 1-Dodeken Reaksiyonu 51
4.2. Toluen İle Yapılan Reaksiyonlar 55
4.2.1. Toluen - 1-Okten Reaksiyonu 55
4.2.2. Toluen - 1-Deken Reaksiyonu 56
4.2.3. Toluen - 1-Dodeken Reaksiyonu 56
4.3. o-Ksilen İle Yapılan Reaksiyonlar 61
4.3.1. o-Ksilen - 1-Okten Reaksiyonu 61
4.3.2. o-Ksilen - 1-Deken Reaksiyonu 62

4.3.3. o-Ksilen - 1-Dodeken Reaksiyonu 62
4.4 p-Ksilen İle Yapılan Reaksiyonlar 67
4.4.1 p-Ksilen - 1-Okten Reaksiyonu 67
4.4.2. p-Ksilen – 1-Deken Reaksiyonu 68
4.4.3. p-Ksilen – 1-Dodeken Reaksiyonu 68
4.5. Kümen (İzopropilbenzen) İle Yapılan Reaksiyonlar 72
4.5.1. Kümen – 1-Okten Reaksiyonu 72
4.5.2. Kümen – 1-Deken Reaksiyonu 73
4.5.3. Kümen – 1-Dodeken Reaksiyonu 74

BÖLÜM 5

BULGULAR 78

5.1. Benzen Reaksiyonları 81
5.2. Toluen Reaksiyonları 94
5.3. o-Ksilen Reaksiyonları 109
5.4. p-Ksilen Reaksiyonları 124
5.5. Kümen Reaksiyonları 139

BÖLÜM 6

SONUÇ VE TARTIŞMA 155

KAYNAKLAR 159
ÖZGEÇMİŞ 163

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil No		Sayfa No
Şekil 2.1.	(a) Normal Misel, (b) Ters Misel Yapıları	4
Şekil 2.2.	Dikloroparafinlerle Alkilasyon Sonucu Dialkil Tetralinlerin Oluşumu	16
Şekil 2.3.	Dallanmış Alkilbenzenler İçin Benzenin Alkilasyonu	17
Şekil 2.4.	Alkol Etoksilatların Elde Reaksiyonu	17
Şekil 2.5.	Nonilfenol Etoksilatların Hazırlanışı	18
Şekil 2.6.	GC/MS Cihazının Şematik Gösterimi	24
Şekil 2.7.	HF Katalizli Alkilasyon Reaksiyon Mekanizması	26
Şekil 3.1.	Deneylerde Kullanılan Reaksiyon Düzeneği	42
Şekil 4.1.	Benzen İle 1-Okten' in Reaksiyonunun Şematik Olarak Gösterimi	52
Şekil 4.2.	Benzen İle 1-Deken' in Reaksiyonunun Şematik Olarak Gösterimi	53
Şekil 4.3.	Benzen İle 1-Dodeken' in Reaksiyonunun Şematik Olarak Gösterimi	54
Şekil 4.4.	Toluen İle 1-Okten' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi	58
Şekil 4.5.	Toluen İle 1-Deken' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi	59
Şekil 4.6.	Toluen İle 1-Dodeken' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi	60
Şekil 4.7.	o-Ksilen İle 1-Okten' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi	64
Şekil 4.8.	o-Ksilen İle 1-Deken' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi	65
Şekil 4.9.	o-Ksilen İle 1-Dodeken' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi	66
Şekil 4.10.	p-Ksilen İle 1-Okten' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi	69
Şekil 4.11.	p-Ksilen İle 1-Deken' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi	70
Şekil 4.12.	p-Ksilen İle 1-Dodeken' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi	71
Şekil 4.13.	Kümen İle 1-Okten' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi	75
Şekil 4.14.	Kümen İle 1-Deken' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi	76
Şekil 4.15.	Kümen İle 1-Dodeken' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi	77
Şekil 5.1.	Benzen – 1-Okten Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları	83
Şekil 5.2.	Benzen – 1-Okten Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları	84

Şekil 5.3	Benzen – 1-Okten Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği	85
Şekil 5.4	Benzen – 1-Deken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları	87
Şekil 5.5.	Benzen – 1-Deken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları	88
Şekil 5.6.	Benzen – 1-Deken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği	89
Şekil 5.7.	Benzen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları	91
Şekil 5.8.	Benzen – 1-Dodeken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları	92
Şekil 5.9.	Benzen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği	93
Şekil 5.10.	Toluen – 1-Okten Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları	96
Şekil 5.11.	Toluen – 1-Okten Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları	97
Şekil 512.	Toluen – 1-Okten Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği	98
Şekil 513.	Toluen – 1-Deken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları	101
Şekil 5.14.	Toluen – 1-Deken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları	102
Şekil 5.15.	Toluen – 1-Deken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği	103
Şekil 5.16.	Toluen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları	106
Şekil 5.17.	Toluen – 1-Dodeken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları	107
Şekil 5.18.	Toluen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği	108

Şekil 5.19.	o-Ksilen – 1-Okten Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları	111
Şekil 5.20.	o-Ksilen – 1-Okten Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları	112
Şekil 5.21.	o-Ksilen – 1-Okten Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği	113
Şekil 5.22.	o-Ksilen – 1-Deken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları	116
Şekil 5.23.	o-Ksilen – 1-Deken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları	117
Şekil 5.24.	o-Ksilen – 1-Deken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği	118
Şekil 5.25.	o-Ksilen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları	121
Şekil 5.26.	o-Ksilen – 1-Dodeken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları	122
Şekil 5.27	o-Ksilen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği	123
Şekil 5.28.	p-Ksilen – 1-Okten Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları	126
Şekil 5.29.	p-Ksilen – 1-Okten Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları	127
Şekil 5.30.	p-Ksilen – 1-Okten Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği	128
Şekil 5.31.	p-Ksilen – 1-Deken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları	131
Şekil 5.32.	p-Ksilen – 1-Deken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları	132
Şekil 5.33.	p-Ksilen – 1-Deken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği	133
Şekil 5.34.	p-Ksilen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları	136

Şekil 5.35. p-Ksilen – 1-Dodeken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları 137

Şekil 5.36. p-Ksilen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği 138

Şekil 5.37. Kümen – 1-Okten Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları 141

Şekil 5.38. Kümen – 1-Okten Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları 142

Şekil 5.39. Kümen– 1-Okten Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği 143

Şekil 5.40. Kümen – 1-Deken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları 146

Şekil 5.41. Kümen – 1-Deken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları 147

Şekil 5.42. Kümen – 1-Deken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği 148

Şekil 5.43. Kümen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları 152

Şekil 5.44. Kümen – 1-Dodeken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları 153

Şekil 5.45. Kümen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği 154

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Lineer alkil benzenin (LAB) üretimi, sülfolanmış lineer alkil benzenin evsel ve endüstriyel deterjanlarda bir hammadde olarak kullanılmaya başlandığından beri büyük önem kazanmıştır [1]. LAB, benzenin C_9-C_{13} α-olefin karışımları ile alkilasyonuyla endüstriyel ölçekte üretilmektedir.

Uzun karbon zincirli (10-14 karbonlu) LAB' lar genellikle ticari olarak 2-, 3-, 4-, 5-, 6-fenil gibi izomerlere sahiptirler. 2-fenil izomerinin yüksek olması, deterjanda yüksek biyobozunabilirlik ve yüksek çözünürlük özelliklerine sebep olduğundan istenilen bir durumdur [2]. Endüstriyel LAB üretimi için, iki büyük katalizör sistemi vardır. $AlCl_3$ gibi Lewis asitlerinin kullanıldığı ve HF, H_2SO_4 gibi Bronsted asitlerinin kullanıldığı, bu iki sistem, farklı izomer dağılımlı LAB' ların oluşmasına sebep olur [3]. $AlCl_3$ katalizör sistemi kullanıldığında yüksek 2-fenil izomeri(%30) elde edilirken, HF katalizör sistemi kullanılması halinde bütün izomerler yaklaşık olarak aynı oranlarda meydana gelir(%17-20).

Friedel-Crafts katalizörleri ($AlCl_3$, HF, H_2SO_4 gibi) varlığında aromatik hidrokarbonların uzun zincirli alkenlerle alkilasyon prosesi ticari olarak bilinen ve kullanılan bir prosestir. Bununla birlikte bu katalizörler kullanılan ekipmanların korozyonuna sebep olmaktadır.

Bunun yerine korozif olmayan ve benzer katalitik performansa sahip katı katalizörler bulunmuştur [3]. Bu katalizörler, diğer katalizörlere göre daha seçici, daha güvenli, çevre açısından zararsız, rejenere edilebilir.

LAB'ın üretiminde $AlCl_3$, H_2SO_4 ve HF gibi korozif ve tehlikeli asitlerin kullanılması halinde atıklar çevresel olarak tehlike oluşturmaktadır. Fakat katı asit katalizörlerinin kullanımında bu tehlike ortadan kalkmaktadır.

Diğer önemli fark, dialkil tetralin içeriğidir. HF katalizör sisteminde dialkil tetralin içeriği %0,5-1 arasında iken katı asit katalizör sisteminde bu oran ölçülemeyecek kadar düşüktür (<%0,5).

Bu çalışmada LAB benzeri bileşiklerin sentezlenmesi amaçlanmıştır. Katalizör sistemi olarak SAC-13 katı asit katalizörü kullanılmıştır. Aromatik bileşik olarak benzen, toluen, o-ksilen, p-ksilen ve kümen (izopropil benzen) kullanılarak; 1-okten, 1-deken ve 1-dodeken olefinleri ile Friedel-Crafts alkilasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen ürün izomerlerinin yapıları GC/MS analizleri yapılarak MS spektrumları ile aydınlatılmıştır.

Bu çalışma sonucunda, bir reaksiyon sonunda tek bir karbon zinciri uzunluğuna sahip bir ürün elde edilmiştir. Ticari olarak gerçekleştirilen alkilasyon reaksiyonlarında karışık olefin kullanıldığı için elde edilen üründe karışık karbon zincirine sahip izomerlerden meydana gelmektedir. Bu çalışma ile her karbon zinciri ayrı ayrı elde edilebilir ve kullanım alanına bağlı olarak istenilen özelliğe göre bu zincirler belirli oranlarda karıştırılabilir. Böyle bir çalışmanın avantajı istenilen özellikli surfaktant sistemlerinin hazırlanabilmesidir.

Yapılan çalışmanın, kullanılan katalizör sistemi açısından ve oluşan ürün içeriği açısından diğer yöntemlere göre daha avantajlı olduğu görülmektedir.

Çalışma sonunda elde edilen ürünlerin ticari olarak üretilen benzer ürünlere alternatif olmaları beklenmektedir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİ

2.1. Yüzey Aktif Maddeler

2.1.1. Giriş

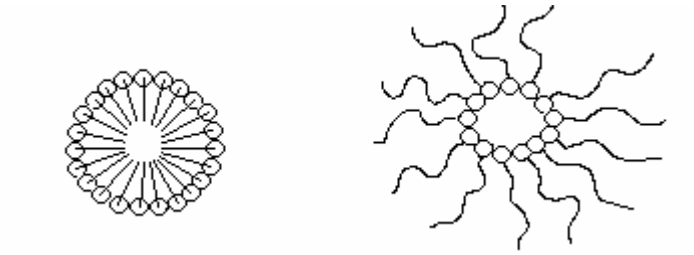
Amfifiller hem hidrofilik hem hidrofobik kısımları olan moleküllerdir. Kısa alkol zincirleri (ethanol) ve amid (acrylamide) gibi örnekler bibirlerine yakın türlerdir. Bu tip moleküller genellikle yüzey aktif özellik gösterirler fakat ara yüzey gerilimlerini belirgin bir biçimde düşürmezler. Bir surfaktantın molekül yapısını nelerin oluşturduğu konusunda kesin sınırlar çizilemezken, şöyle bir deneysel tanımı kabulleniriz; surfaktant, yüzey aktif amfifil bir malzeme olup kendini su veya bir çözelti içinde toplar ve misel veya çift tabakalı yapılar gibi misroskobik yapılar oluşturur. Bu tanımı kabullenirken, polimerik dağıtıcıların bir çok türünü (jelatin,polivinilpirolidon) tanıma dahil etmeyiz, bunlar yüzey aktiftirler ve birleşme ve topaklanmaya karşı partikül stabilizatörü gibi daha önemli fonksiyonları vardır. Bu özellikler yüzey aktif maddeler tarafından da gösterilmektedir. Buna rağmen bir kısım polimerik dağıtıcıyı tanım dışında bırakamayız. Buna örnek ise orta molekül ağırlığındaki blok kopolimerik yüzey aktif maddelerdir ki bunlar moleküler ağırlığını azaltmak için benzer mikroskobik yapılar oluştururlar.

2.1.2. Misel Oluşumu

Sulu surfaktant sistemleri içinde kendi kendine toplanmış yapıların en yaygın olanı misel oluşumudur.

2.1.3. Normal ve Ters Miseller

Şekil 2.1' de normal ve ters misellerin yapıları gösterilmiştir.



(a) (b)

Şekil 2.1.(a) Normal Misel, (b) Ters Misel Yapıları

Suda ve diğer polar çözücülerde çözeltinin serbest enerjisini düşürmek için yüzey aktif maddeler kendi kendilerine toplanırlar. Bu işlem yüzey aktif maddenin hidrofobik kısmını sudan ayıran bir ara yüzeyin oluşmasını içerir. Bu hidrofobik kısımlar, hidrofilik veya solvofilik baş gruplarla sulu çözücüden ayrılan iç içe geçmiş kısımların yağ formunu oluşturmak için toplanırlar. Bu baş gruplar, yağ ve su fazı arasında çift tabakalı yapı ile bir sınır oluştururlar. Yüklü olsa da olmasa da baş grupların toplanması, baş gruplar arası itme gücünden ve çözücüyle çözünme gücünden etkilenir. İyonik güç, yüklü baş gruba zıt iyon bağlanmasını ve bu tip baş gruplar arasındaki itme gücünü etkiler.

Araştırmacılar misellerin küresel olup olmadığı konusunda yıllardır farklı fikirlere sahip olmuşlardır. Önceki bir çok model, düzenli küresel geometri gösterirken şimdi genellikle kabul edilen miseller düzenli küresel geometriden farklılık göstermektedir. Özellikle baş grup toplanması çok seyrek olduğunda çözelti-yağ merkezini tamamen çevrelediğinde küresel geometriden farklılık görülür.

Ters misellerde, baş gruplar birbiriyle itme etkileşimi içindeyken küresel simetrinin daha aktif olması durumunda küresellikten sapma daha yaygındır. Normal ve ters misellerin her ikisi de çözücüyle şişirildiklerinde daha küresel hale gelirler. Bu tip çözücü ile şişirilmiş miseller mikroemülsiyon damlacığı olarak bilinir.

2.1.4. Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması genellikle fiziksel özelliğine veya fonksiyonuna dayanmaktadır. Sınıflandırmada kullanılan en yaygın fiziksel özellik iyonikliktir. Yüzey aktif maddenin yüklü veya yüksüz, iyonik veya noniyonik olması durumudur.

Başka bir fiziksel özellik ise yüzey aktif maddenin baştan başa büyüklüğüdür. Düşük molekül ağırlıklı(400 daltondan küçük) veya polimerik(2000-20000 dalton) yüzey aktif maddelerin fiziksel hali ise başka bir fiziksel özelliğidir ve standart şartlarda yüzey aktif maddenin bir kristal, bir amorf pasta veya bir sıvı olması halidir. Ticari ve biyolojik olarak önemli yüzey aktif maddeler bir veya iki tane hidrokarbon kuyruğuna sahiptir. Tek veya iki kuyruklu olanlar yüzey aktif maddelerin yararlı sınıfını oluştururlar. Yüzey aktif maddeler, bir dispersiyon ajanı, iyi bir emülsiye edici, iyi bir köpük önleyici ajan, bir çöktürme ajanı veya bir yüzdürme ajanı olarak karşımıza çıkarlar.

2.1.4.1. Yüzey Aktif Madde Türleri

Yüzey aktif maddelerin genel sınıflandırılması yüzey aktifliğine veya sıvı ara yüzlerine ayrılma eğilimi olup olmamasına bakılarak yapılır (gaz-sıvı, sıvı-sıvı, katı-sıvı). Yüzey aktif maddeler genellikle çözücü içinde çözünebilen bir solvofilik (tipik olarak hidrofilik) kısım ve aynı çözücüde çözünmesi zayıf olan bir solvofobik kısım olmak üzere en az iki fonksiyonel kısmı içeren amfifiliklerdir.

Solvofiliklik (su içinde hidrofiliklik), çözücü çekici özelliği yüksek olan fonksiyonel gruplar aracılığıyla ortaya çıkar. Bu gruplar yüklü veya yüksüz olabilirler. Yüklü olanlar genellikle basittir: amfifilik asitler karboksilatlar, sülfatlar ve sülfonatlar gibi. Yüklü gruplar zwitteriyonik veya mesoiyonik olabildiği gibi aynı zamanda bolaform, gemini, yada polimerik yüzey aktif maddelerdeki gibi çok yüklü olabilirler. Yüklü olmayan solvofilik gruplar, genelde yüklü olmayan polar gruplardan oluşurlar. Hidroksil grupları en yaygın olanlarıdır. Noniyonik solvofilik gruplar, gliserol poli (etilen oksit) türevlerinde olduğu gibi çok yüklü yapılar oluştururlar.

Solvofobiklik (su sözkonusu olduğunda hirofobiklik) genellikle lineer veya dallanmış yapıda olan hidrokarbon zincirlerinin gösterdiği bir özelliktir. Florokarbon zincirleri de birer tipik hidrofobiktir. Ticari olarak önemli ve büyük çeşitliliğe sahip olan yüzey aktif maddelerin çoğunluğu çeşitli sübstitue fenil ve naftil halka sistemlerini içeren daha kompleks solvofobik gruplardır. Solvofobik kuyrukların sayılarının tek kuyruk veya çift kuyruk olmaları, yüzey aktif maddelerin oluşturduğu mikro yapıları kontrol etmede önemli bir fiziksel parametredir. Çünkü kuyruk grubunun topaklanması, yüzey aktif madde filimlerin yönlenmesini kontrol etmede anahtar rol oynar.

Kullanışlı yüzey aktif madde sistemlerinin önemi ana sıvı bileşenlerinin su olmasından kaynaklanmaktadır. Gelecekte yüzey aktif madde sistemlerin çoğu baskın sıvı olarak su ile karışmayan bir organik çözücüden yararlanacaktır. Buna ek olarak gliserol, etilen glikol, formamid ve hidrazin gibi sudan daha polar çözücüler için yüzey aktif madde uygulamaları geliştirilmektedir. Yapılan diğer önemli araştırmalar kritik karbon dioksit gibi sıvılar için yüzey aktif maddelerin geliştirilmesiyle ilgilidir. Polistiren ve poli(1,1-dihidroflorooktilakrilat)' ın blok kopolimer yüzey aktif maddeleri kritik karbon dioksit gibi çözeltilerde polistiren oligomerleri halinde çözünmek için polidispers miseller oluştururlar [4].

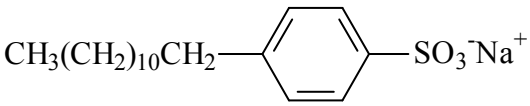
2.1.4.2. Yüzey Aktif Maddelerde Yük

Yüklü yüzey aktif maddeler çözelti içinde çözünmüş oldukları zaman önemli elektrostatik kuvvetler ile miseller halinde toplanarak ve yüzeyler arasında adsorbe edilerek iyon-çifti etkileşimi meydana getirirler. Yüzey aktif madde iyonlarının çeşitli zıt yüklü iyonlara uyguladığı kimyasal çekim, bunların çözünürlüğünün belirlenmesinde önemli rol oynar. Yüzey aktif maddelerin lityum tuzları sodyum tuzlarından daha fazla higroskopiktir ve suda çözünme eğilimleri daha fazladır. Bu durumda çözünürlük, dolaylı olarak zıt yüklü iyonların yük yoğunluğu vasıtasıyla kontrol edilebilir. Bu çekim yada karşılıklı iyon-iyon ilişkisi, yüzey aktif maddelerin yapılarının miseller ve çift tabakalı yapılar şeklinde toplanarak oluşumunu da etkiler. Ek olarak iki fazlı emülsiyonlar ve katıların sudaki dispersiyonları gibi iki faz arasındaki yüzeylerde iyonik yüzey aktif maddelerin adsorpsiyonu, Stern tabaka yapısını, elektrokinetik yükü ve dinamik hareketleri içeren elektriksel çift tabakayı güçlü bir şekilde etkiler [5].

Zıt iyon yükü ve yük yoğunluğu da önemli parametrelerdir. Çünkü çarpışan zıt yüklü iyonlar yüzey aktif maddelerin etkilediği parametreleri kötü bir şekilde etkileyebilirler. Çeşitli yüklü yüzey aktif maddelerin kaynakları ve özelliklerinin yararlı kullanımları Cox tarafından verilmiştir [6].

2.1.4.2.1. Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Alkali alkanoatlar veya sabunlar en çok bilinen anyonik yüzey aktif maddelerdir. İyonize olmuş karboksil grupları anyonik yükü sağlar. Bu materyaller hayvan yağlarının sabunlaştırılmasıyla elde edilirler. Yapıları ve fonksiyonları en iyi anlaşılan yüzey aktif maddelerdir. Bununla birlikte çeşitli kişisel bakım ürünleri ve uygulamalarında diğer materyallerin yerini almışlardır.
Örnek olarak sodyum dodekilbenzen sülfonat (SDBS) gibi deterjanlarda kullanılan yüzey aktif maddeler, etkileri ve düşük fiyatlarından dolayı çamaşır temizleme ajanları olan sabunlarla yer değiştirmiştir.



SDBS



SDS

Sodyum dodekil sülfat (SDS) gibi alkil sülfatlar, alkil eter sülfatlar ve alkil sülfonatlar, sekonder alkil sülfonatlar, alkil benzen sülfonatlar gibi aril sülfonatlar, metil ester sülfonatlar, α-olefin sülfonatlar ve alkilsüksinatların sülfonatları, anyonik surfaktantların diğer önemli sınıflarıdır. Yağ asitleri ve bunların sulfo bileşenleri karboksilat ($-CO_2^-$), sülfat ($-OSO_3^-$) ve sülfonat($-SO_3^-$) olmak üzere üç önemli anyonik grubu içerir. Bu grupların hidrofilikliği ile ilgili aşağıda verilen sıra temel olarak bunların faz bilgilerini verir [7].

$$-CO_2^- \geq -SO_3^- > -OSO_3^-$$

Monofosfat ($-P(OH)O_2-$) ve dianyonlar ($-PO_3^{2-}$) önemli hidrofilik gruplardandır. Fosfat

dianyonları, nötr ve hafif bazik ortamlarda basit ve protonlanmış iken daha düşük pH larda yüklü haldedirler. Büyüklükleri, düşük yük yoğunluğu sebebiyledir fakat daha küçük olan karboksilat daha yüksek yük yoğunluğuna sahiptir ve pH değeri genellikle 4-5 olsa da bu serideki en önemli hidrofiliktir

2.1.4.2.2. Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

En yaygın katyonik yüzey aktif maddeler kuarterner azot türündedir. Alkilamonyum halojenürler ve tetra-alkilamonyum halojenürler bu sınıfın en bilinenleridir. Dodekilamonyum bromür (DAB) gibi alkil amonyum halojenürler hidrojen bağı verirler ve suyla güçlü etkileşimde bulunabilirler.

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2NH_3^+Br^-$$

Dodekil Amonyum Bromür

Bu tip amonyum türleri proton da verebilirler, sonuç olarak daha çok noniyonik yüzey aktif maddelere benzeyen amfifilik türlerdir. Dodekil trimetilamonyum gibi tetra-alkilamonyum grupları hidrojen bağı oluşturamazlar, fakat hidrofilik gruplar gibi davranırlar.

Piridin, kuinolin, isokuinolin, pirazin ve bunlara benzer türler aril bazlı kuarterner yüzey aktif maddelerin geniş bir sınıfını oluştururlar. N-alkil piridinyum halojenürler, alkil halojenürlerden kolaylıkla sentezlenebilirler. 4.4'-dipiridil türlerine dayanan dikatyonların parakuat ailesi şaşırtıcı elektron transfer özelliklerine sahiptir ve donör-akseptör sistemlerinde geniş ölçüde çalışılmaktadır. Alkil fosfonyum yüzey aktif maddelerini elde etmek için fosfor, alkil grupları ile kuarternize edilebilir.

2.1.4.2.3. Zwitteriyonik Yüzey Aktif Maddeler

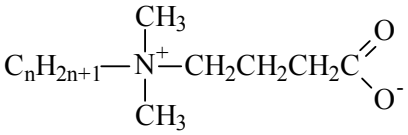
Alfa-amino asitler gibi gerçek zwitteriyonlar molekül içi proton transferi sayesinde iyonize olabilirler.

$$NH_2CH(R)CO_2H \leftrightarrow NH_3^+CH(R)CO_2^-$$

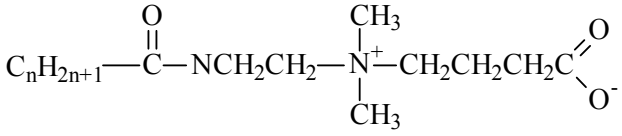
Tek amfifilik molekülde anyonik veya katyonik grupların herhangi bir kombinasyonu amfoterik karaktere işarettir. Molekül içi proton transferi mümkün olmasa bile zwitteriyonik bir yüzey aktif madde oluşumu sağlar. Tri-alkilamonyum karbonatlar, örneğin kuarterner azot ve karboksilatlar karbonatın karbon zincirindeki kuarternize azot ile bağlı karbondan ayrılır. Benzer kombinasyonlar alkilsülfonatlar ve alkilsülfatlarla da elde edilebilir. Temel bilgiler göz önüne alındığında [7] amonyum zwitteriyonlarının bağıl hidrofilikliğinin azalması aşağıdaki gibidir.

$$\text{Amonyum-}CO_2^- \gg \text{Amonyum-}SO_3^- > \text{Amonyum-}OSO_3^-$$

Betainler, zwitter iyonik yüzey aktif maddelerin çok önemli bir grubunu oluştururlar ve alkilbetainleri, amidoalkilbetainleri ve heterosiklik betainleri de içine alırlar.

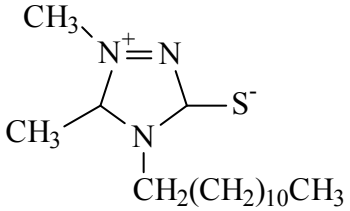


Alkil betain



Amido alkil betain

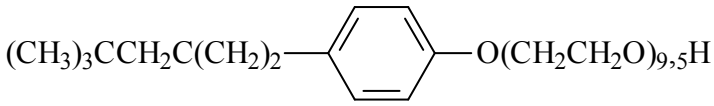
Mesoiyonik moleküller ve yüzey aktif maddeler, anyonik asit gruplarının su ile hidroliziyle nötralize edilebilmesi durumunda formal yük taşıyan gerçek atomların fonksiyonel olarak iyonlaşmamasına rağmen formal yük ayrımları sayesinde sadece rezonans formları şeklinde gösterilebilir. Bir örnek olarak tiazolyum-tiolat gösterilebilir.



DDTT (2,3-dimetil-3-dodekil-1,2,4-triazolyum-5-tiolat)

2.1.4.2.4. Noniyonik Yüzey Aktif Maddeler

Birçok noniyonik yüzey aktif madde yapısal olarak, yüklü olan baş gruplar hariç, anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelere benzer. Elektrostatik yükün yokluğunda noniyonik yüzey aktif maddelerin baş gruplarının arasındaki etkileşimler, sterik ve osmotik kuvvetlerle gerçekleşir. Noniyoniklerin en yaygın baş grubu, etilen oksitin oligomerleridir. Glukoz ve sükroz gibi basit sakkaritler de noniyonik yüzey aktif maddelerin yaygın baş gruplarındandır. Üzerinde en çok çalışılan alkil etilen oksit yüzey aktif maddeler, alkol etoksilatlar diye isimlendirilir ve C_nE_m şeklinde gösterilir. Burada n, zincirin uzunluğunu, m ise baş gruptaki etilen oksit biriminin sayısını belirtir. Buna benzer bir sınıfta alkil fenol etoksilatlardır. Triton X-100, bu sınıfın belki de en iyi üyesidir.



TX-100 (polioksietilen-p-t-oktilfenol)

Blok kopolimerik noniyonik yüzey aktif maddeler, polioksamerler ve pluronikler olarak yaygın bir şekilde bilinen dispersantların önemli bir sınıfı haline gelmiştir. Bu tip kopolimerik yapılar çoğunlukla AB(ikili blok), ABA(üçlü blok) şeklinde belirtilir. Burada A bir hidrofilik grubu gösterir (poli(etilen oksit) EO gibi), B ise hidrofobik grubu belirtir(poli(propilen oksit)PO veya polistiren gibi). Ticari olarak bulunan EO/PO kopolimerik yüzey aktif maddeler genel olarak değişik uzunlukta zincirlerin bir karışımını bulundururlar. Etilen oksit ihtiva eden yüzey aktif maddelerin genelde etilen oksit başına üç su molekülü ihtiva ettiği kabul edilir. Etanolamidler ve dietanolamidler, alkilamidler, amin etoksilatlar, amin oksitler (nötr ve alkaline pH) ve poliaminler başlıca azot temelli noniyonik yüzey aktif madde türlerindendir.

2.1.5. Yüzey Aktif Maddelerde Hidrofil – Lipofil Dengesi (HLB)

Hidrofilik-Lipofilik denge numarası (HLB değeri), Griffin tarafından ortaya konmuştur [8]. HLB değeri, su ve yağ sistemlerinin emülsiyon oluşturması konusunda yüzey aktif

maddelerin etkisinin anlaşılması ve yarı kantitatif bir tanımın yapılması için deneysel olarak çıkarılmıştır. Bu ölçme sistemi, hidrofilik grup olarak oksietilen oligomerlerinden yararlanılan noniyonik yüzey aktif maddeleri karakterize etmek için geliştirilmiştir. HLB değeri, yüzey aktif maddedeki oksietilen ağırlık oranının % 20 si olarak tanımlanır. HLB değeri 10 olan bir yüzey aktif madde, eşit ağırlıkta oksietilen ve lipofil fonksiyonlarına sahiptir ve su ile yağa karşı yaklaşık aynı etkiyi gösterdiği kabul edilir.

Sudaki yağ emülsiyonlarının HLB değeri 12-16 arasında değişirken, yağdaki su emülsiyonlarının HLB değerleri, 4-8 arasında değerler alır. Yüzey aktif madde karışımlarının HLB değerleri, her bir yüzey aktif maddenin ağırlıkça oranına dayanan lineer bir karışım kuralı ile belirlenir. Deneysel olarak belirlenen HLB değeri, noniyonik yüzey aktif maddenin performansına bağlıdır ve son zamanlarda daha çok yüklü yüzey aktif maddeler için kapsamı genişletilmiştir.

Davies ve Rideal**,** HLB değerini hesaplamak için bir fonksiyonel grup yaklaşımı önermişlerdir [8].

$$HLB = \sum_i Hi - \sum_i Li + 7$$

Burda Hi ve Li, hidrofilik ve lipofilik grupların HLB değerleridir. Griffin' in yaklaşımına göre HLB değeri 0 ila 20 arasında iken Davies ve Rideal tarafından hesaplanan grup HLB değerleri 0 dan küçük dahi olabilmektedir. Davies ve Rideal' in HLB değerleri, yüzey aktif maddenin sudan yağa transferinin serbest enerjisi ile ilgilidir.

Diğer bir araştırmada HLB değerlerinin ölçümü için alternatif algoritmalar önerilmiştir. Kawakami, yüzey aktif maddedeki hidrofilik(W_h) ve lipofilik(W_l) grupların ağırlık kesirlerine dayanan logaritmik bir ölçüm sistemi önermiştir [8].

$$HLB = 11{,}7 \log \frac{W_h}{W_l} + 7$$

Becher, [8] HLB değerinin lineer olarak miselleşmenin serbest enerjisine bağlı olması gerektiğini savunmuştur. Buna yakın bir yaklaşım Davies ve Rideal eşitliği ile ilgilidir. Buna göre hidrofilik grup katkıları geometrik bir anlama sahip ve lipofilik grup katkıları Davies ve Rideal' in önerisindeki gibi hesaplanmıştır.

$$HLB = (\sum_i Hi)^{1/2} - \sum_i Li + 7$$

Bu eşitlikten de görüleceği üzere tek hidrofilik gruba sahip yüzey aktif madde olması durumunda Davies ve Rideal' in hesaplamasıyla aynı olmaktadır.

2.1.6. Yüzey Aktif Maddelerde Çözünürlük

Yüzey aktif maddelerin suda ve yağda çözünebilmeleri çok çeşitlidir. Membran yapısında olan fosfolipidler ve dihekzadekilamonyumbromür gibi çift zincirli yüzey aktif maddelerin bazıları ile uzun alkil ve açil zinciri içeren yüzey aktif maddeler genellikle suda çözünmezler. Gerçekte her zaman çözünürlüğün sınırlı olduğu varsayılmasına rağmen çözünürlüğü belirlemek kolay ve basittir. AOT (sodyum bis[2-etilhekzil]sülfosuksinat) gibi yüzey aktif maddelerin çoğu suda düşük çözünürlüğe sahiptir. Bununla birlikte sudaki düşük çözünürlük, genellikle yağda yüksek çözünürlük demektir. Bu tip yüzey aktif maddeler emülsiyon oluşturma uygulamalarında kullanılabilir.

Çözünürlüğün yapısal önemi, çözünürlük sınırında yüzey aktif maddenin serbest enerjisi, çözelti fazının özeliği ve yoğunlaşmış fazın özelliği, herhangi bir kristalizasyon çözücüsü içeren kristal veya yoğunlaşmış sıvı fazın detaylarına bağlıdır. Hidrofobik etkinin değerlendirilmesi, amfifilin sudaki çözünürlüğü ve solvasyonu ile ilgilidir. Suya olan alkali transferini gösteren lineer serbest enerji ilişkisi aşağıdaki gibidir;

$$R.T.\ln S = bA + C$$

Burada S alkanın çözünürlüğü, A boşluğun yüzey alanı, b ise her bir birim alanın hidrofobik serbest enerjisidir ve C ise sabittir.

Eagland [9], daha önce derlenen bilgilerle uyum gösterdiği sonucuna varmıştır ve buna göre **C** nin yaklaşık değeri 0 ve **b** nin değeri ise 88 $kJ.mol^{-1}.A^{o2-}$ olarak belirlenmiştir. **b**, alkan CH_2 grubunun sulu çözeltiye transferi için 3,6 kJ/mol değerindedir.

2.1.7. Yüzey Aktif Maddelerde Kraft Noktası

Bütün amfifiller ve yüzey aktif maddeler, misel oluşturmasa da çoğu oluşturur. Misel oluşumundaki konsantrasyon ve misellerin çözünürlüğü, ikili yüzey aktif madde-çözelti karışımlarında izotropik çözelti fazının karakterize edilmesinde iki önemli faktördür. Kritik misel konsantrasyonu, "cmc" olarak gösterilir.

Kritik misel konsantrasyonunun çözünürlüğe eşit olduğu sıcaklığa Kraft Noktası veya Kraft Sıcaklığı denir ve T_K ile gösterilir. Kraft noktasının altında yüzey aktif madde çözünürlüğü, misel oluşumunu sağlayamayacak kadar düşüktür. Kraft noktasının üstünde sıcaklık artışıyla çözünürlükte artar. Artan çözünürlük misel yapılarının toplanmasına sebep olur.

Gu ve Sjöblom farklı hidrokarbon zincir uzunluklarına(n) sahip bir çok iyonik yüzey aktif madde için kraft noktasının lineer deneysel bir yasaya uyduğunu göstermişlerdir [8]. Düz zincirli hidrokarbon grupları ve çeşitli baş gruplar için uygulanabilir denklem şu şekildedir;

$$T_K(°C) = k_c.n + k_i$$

Bu eşitlikte k_c ve k_i çeşitli baş grup sınıfları için uygun deneysel değerlerdir. Benzer olarak m sayıda etilen oksit içeren baş gruplar için bilineer eşitlik şu şekildedir;

$$T_K(°C) = k_c.n + k_m.m + k_i$$

Tek ve düz zincirli hidrokarbon grubu içeren yüzey aktif maddeler için k_c sabiti, 5,5 tir. Zıt yüklü iyon çifti bulunduran anyonik yüzey aktif maddeler iki anyondan meydana gelirler ve bunlar için k_c sabitinin değeri 11 dir.

2.1.8. Yüzey Aktif Maddelerde Bulanma Noktası

Yüzey aktif maddenin izotropik çözeltisinin bulanık hale geldiği sıcaklığa bulanma noktası denir. Noniyonik yüzey aktif maddeler genellikle termodinamik kritik noktaya eşit olan bu özelliği gösterirler. Bulanıklık, misel-misel etkileşimlerinin çekiminden kaynaklanır. Daha yüksek sıcaklıklarda faz ayrılmaları meydana gelebilir.

2.2. Deterjanlar

Sabun gibi temizleme özelliği olan, fakat sabun gibi direkt olarak yağ asitlerinden değilde petrol ürünlerinden sentetik olarak elde edilen yüzey aktif maddelere deterjan denir. Deterjanlar, her biri temizlemede ayrı bir görev yapan, pek çok maddenin kompleks bir karışımıdır. Yüzey aktif maddeler veya surfaktantlarla ilgili modern kavram, sabunları, deterjanları, emülsiyon oluşturucuları ve ıslatıcı maddeleri

kapsamaktadır. Bütün bunlar, birbiriyle temasta olan iki faz arasındaki yüzey tabakasının özelliklerini değiştirerek, aktifliklerini sürdürürler. Yüzey aktif maddelerin pek çoğu, molekülün bir ucunda suyu çeken (hidrofilik) ve diğer ucunda suyu iten (hidrofobik) bir grup bulundururlar. Deterjanlar, kirleri uzaklaştırmada etkin olan bu özelliklere fazlasıyla sahiptirler.

Deterjanların kapsamlı tanımı şu şekilde yapılmaktadır; Yüzey aktif özelliği olup bu özelliği sayesinde, temizleme işlemi yapabilen ve ayrıca içinde yıkamaya yardımcı kimyasal maddeler de bulunduran bileşiklerdir ve sentetik olarak elde edilen, sabun dışındaki yıkama ve temizleme maddeleridir. Daha genel bir tanım ise şu şekildedir; Deterjan, suda çözünen, yüzey gerilimini azaltarak sulu çözeltilerin kapiler içine girmesini sağlayan, aglomera teşkil eden partikülleri suya başka maddelerden daha iyi bağlayan bir maddedir [10]. Gerçekte sentetik deterjan olarak bilinen ürün yüzey aktif maddelere ilaveten deterjan etkisini veya başka özelliklerini düzeltmeye yarayan çeşitli organik ve anorganik karışımlar içerirler.

Deterjanların bileşimine giren başlıca maddeler, yüzey aktif maddeler ve deterjanlara katılan katkı maddeleridir. Sentetik deterjan üretiminde kullanılan kimyasallar şunlardır:

- Yüzey aktif maddeler (LAS, Lineer Alkil Benzen Sülfonat, gibi); suyun yüzey gerilimini azaltarak, yıkama işleminin temizleme ve köpük oluşturma görevini yerine getirirler.
- Yapıcı, inşa edici maddeler (STPP, Sodyum Tri Poli Fosfat, gibi); suyun yumuşatılmasında kullanılırlar. Amaç Mg ve Ca iyonlarının kir ile kompleks yaparak su yüzeyinde tabaka oluşumunun önlenmesidir. Deterjanlara katılan fosfatlardan en çok kullanılanı Sodyum Tri Poli Fosfattır ($Na_5P_3O_{10}$). Polifosfatlar suya sertlik veren kalsiyum ve magnezyum iyonları ile kompleks oluşturarak suyun sertliğini gidererek köpürmeye ve yıkamaya yardımcı olurlar. Türkiyede % 30 oranında deterjana katılan polifosfatlar bir fosfat gübresi olarak su kirliliğine neden olan önemli maddelerdendir. Fosfatlar yerine Nitrilotriasetik asit (NTA) kullanılmaya başlanmıştır. Fakat insan sağlığına zararlı olması nedeniyle yasaklanmıştır. Zeolitler fosfatların yerine kullanılabilir. Birçok ülke fosfat miktarını %7-8 civarına kadar azaltmış bulunmaktadır.
- Ağartıcılar (Sodyum Perborat gibi); Renkli lekeleri temizlerler. En iyi ağartıcı olan hidrojen peroksitin açığa çıkması için parçalanırlar.
- Ağartıcıları Aktive Eden Maddeler (TAED, Tetra Asetil Etilen Diamin gibi); Perboratla reaksiyona girerek başarılı bir ağartıcı olan peroksiti oluştururlar.

- Enzimler (Cellulose, Laminaz, Liponaz gibi); Protein bazlı kirler ile dokuma arasındaki bağı kırarlar.

,2.3. Yüzey Aktif Maddelerin Endüstriyel Sentezi

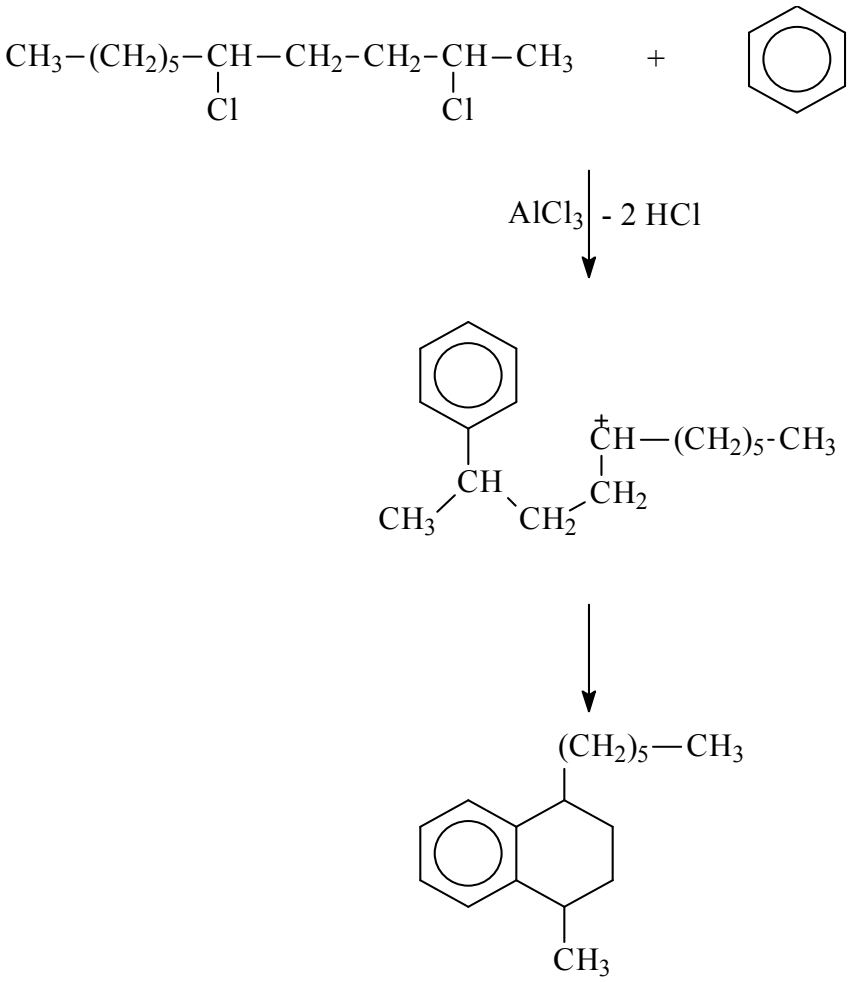
Anyonik yüzey aktif maddelerden ticari öneme sahip olanlar soft alkilbenzenlerdir. Soft alkilbenzenler, bir Friedel Crafts reaksiyonunda benzenin iç olefinlerle veya α-olefinlerle alkilasyonu ile üretilmektedir. Geçmişte lineer alkil benzen(LAB) ticari olarak dört çeşit proses yoluyla üretilmiştir. Bu proseslerden en eski olanı parafin klorlanmasını ve katalizör olarak $AlCl_3$' ün kullanıldığı alkilasyon basamaklarını içerir. Amerikada Part of Condea Vista's, bu prosesten yararlanmaktadır. Bununla birlikte 1970 den beri lineer iç olefinler kullanılarak benzenin HF katalizli alkilasyonu, ürün kalitesi ve düşük maliyetinden dolayı baskın duruma gelmiştir. Bu proseste, stokta normal parafin yoksa ve elde mevcutsa α-olefinler kullanılır. Geliştirilmiş bir HF/katı yatak katalizör teknolojisi lineer parafinleri olefinlere dönüştürmede kullanılır. UOP, katı yatak katalizör kullanarak Detal prosesini geliştirmiştir [11].

Petresa son zamanlarda Quebec' teki yeni Canadian fabrikasında bu teknolojiyi denemektedir. Çünkü karbon-çelik yapımı sistem kullanılan Detal prosesinde sadece parafinik olefinler, benzen ve alkilbenzen gibi korozif olmayan maddeler kullanılmaktadır.

HF kullanımında korozifliği önlemek için özel sistem parçalarına gerek duyulur. HF ve $AlCl_3$ korozif maddelerinin kulanımında ürünün nötralize edilmesi gerekmesi,üretim maliyetini artıran bir adımdır [12].

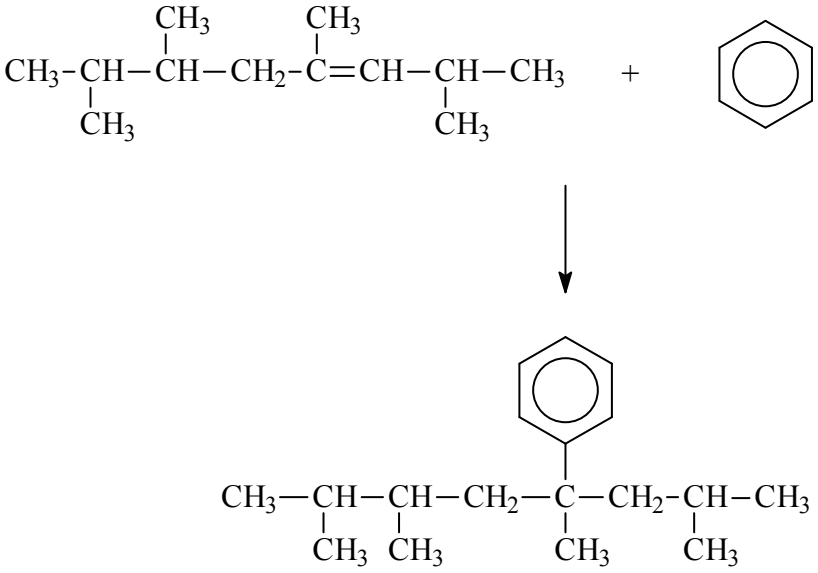
LAB üretiminde alkil tetralinler, önemsiz bir reaksiyonla alkillenmiş ara ürünün moleküller arası halkalaşması sonucu oluşur ve buna başlangıç olefinlerine çift bağ katılması sebep olur. Aynı halkalaşma reaksiyonu, $AlCl_3$ kullanıldığında dikloroparafinleri içeren kloroparafinlerle alkilasyon sırasında gözlenir. (Şekil 2.2.)

Düşük bir tetralin içeriği ve yüksek bir 2-fenilalkan içeriği LAB için önemli bir kalite kriteri olarak belirlenebilir. Bunlar deterjanın önemli fonksiyonel özelliklerine etki ederler.



Şekil 2.2. Dikloroparafinlerle Alkilasyon Sonucu Dialkil Tetralinlerin Oluşumu

Detal ve $AlCl_3$ katalizli alkilatlarda 2-fenilalkanların çoğunlukta olduğu, buna karşın HF katalizinde 5-fenilalkanın çoğunlukta olduğu not edilmiştir. Bu izomer yapılar kullanılan alkil halojenürlerin veya olefinlerin izomerizasyonundan veya alkilbenzenlerin kendi kendine izomerizasyonundan meydana gelmektedir. Bunlar lewis asidinin ($AlCl_3$) fenil alkanları izomerize ettiğinin, HF protik asidinin ise alkilbenzenleri değil de başlangıç olefinlerini izomerize ettiğinin bir kanıtıdır [13]. Ticari propilen tetramer fraksiyonunun (dodekenler) kullanıldığı benzenin alkilasyonunda dallanmış alkil benzenler(BAB) veya biyobozunabilirliği düşük olan sert alkilatlar meydana gelir. Alkilat benzen için kullanılan dodeken fraksiyonunun kompleks bir karışım olmasına rağmen fenil halkası daima bir kuarterner karbon atomuna bağlanır. Örnek yapı, Şekil 2.3' de görülmektedir.

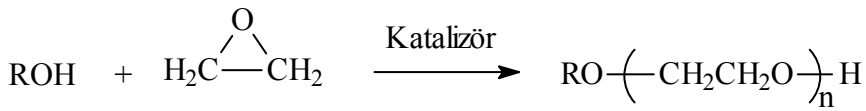


BAB(Dallanmış Alkil Benzen)

Şekil 2.3. Dallanmış Alkilbenzenler İçin Benzenin Alkilasyonu

Dallanmış alkil benzen kökenli yüzey aktif maddeler ilginç fonksiyonel özelliklere sahiptir fakat düşük biyobozunabilirliği , özellikle Avrupada kullanımının azalmasının sebebidir. Bununla birlikte dallanmış alkil benzenin önemli bir miktarı surfaktantlara dönüşüm için her yıl üretilmektedir.

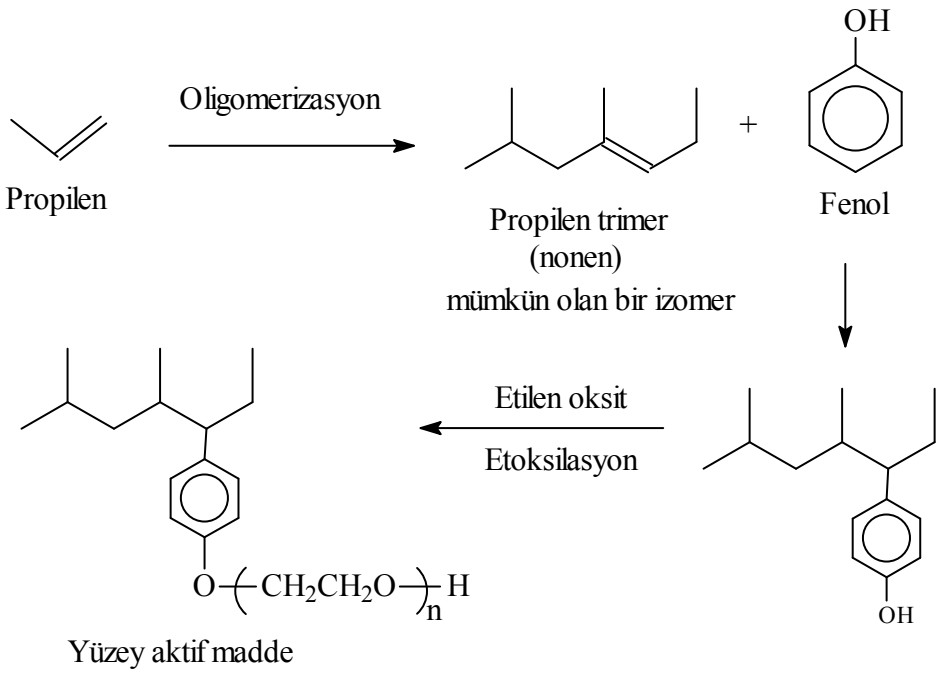
Noniyonik yüzey aktif maddelerin en büyük sınıfını alkoletoksilatlar veya alkil aril etoksilatlar oluşturur. Bunlardan alkol etoksilatlar, yağ asitlerinin hidrojenasyonu ile ele geçen uzun zincirli yağ alkollerinin etilen oksit ile reaksiyonu sonucunda elde edilirler (Şekil 2.4.). Katalizörler eşliğinde gerçekleşen bu reaksiyonda bağlanan etilen oksit oligomerinin büyüklüğünü reaksiyon süresi belirler.



(Yağ alkolü) Etilen oksit

Şekil 2.4. Alkol Etoksilatların Elde Reaksiyonu

Noniyonik surfaktantların diğer büyük kısmını ise alkil aril etoksilatlar oluştururlar. Bunların endüstriyel olarak eldeleri daha çok sentetik materyallaere dayanır. Bunlara bir örnek propilenden elde edilen propilen trimerin fenolle olan reaksiyonu verilebilir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. Nonilfenol Etoksilatların Hazırlanışı

2.4. Süper Asitlik

Hidrojen iyonunun konsantrasyonu ve pH kavramı, önceden sadece asitlerin seyreltik sulu çözeltileri için anlamlı bir kavramdı. Diğer ortamlarda ve yüksek konsantrasyonlarda asiditenin belirlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılan Hammet Asidite fonksiyonu H_o bir veya daha fazla indikatör bazını(B) davranış bakımından tanımlar. B için şöyle bir protanlanma eşitliği vardır;

$$B + H^+ = BH^+$$

B için asidite fonksiyonu şöyle tanımlanır.

$$H_o = pK_{BH^+} - \log \frac{[BH^+]}{[B]}$$

Çok seyreltik çözeltilerde,

$$K_{BH^+} = \frac{[B]\,[H^+]}{[BH^+]}$$

Bu yüzden suda H_o pH ile aynı anlama gelir. Çeşitli konsantrasyon ve asidite değerlerinin üzerindeki uygun organik bazları (p-nitroanilin gibi) ve uygun indikatörleri kullanarak veya nmr metotlarıyla seyreltik çözeltilerden saf asitlere kadar uzanan kuvvetli asitlerin H_o değerlerini birbiriyle bağlantılı hale getirmek mümkündür.
8 M konsantrasyona kadarki sulu çözeltilerde kuvvetli asitlerin H_o değerleri birbirine çok benzer. Bu önerilen asidite, anyondan bağımsızdır. Konsantrasyonun artmasıyla asiditedeki yükselme, hidrojen iyonunun $H_9O_4^+$ olarak varolduğu farz edilerek önceden tahmin edilebilir. Bu protonlanma şöyle gösterilebilir:

$$H_9O_4^+ + B \rightleftharpoons BH^+ + 4H_2O$$

Bazı saf likit asitler için Ho değerleri Tablo 2.1. de verilmiştir. Özellikle HF asidinin asiditesinde bir Lewis asidi veya flor iyon akseptörü eklenmesiyle önemli ölçüde bir artma olacağı belirtilmiştir. Örneğin:

$$2\ HF\ +\ SbF_5 \rightleftharpoons H_2F^+\ +\ SbF_6^-$$

Fakat asidite NaF eklenmesiyle HF_2^- iyonu oluşumundan dolayı azalacaktır. Antimon pentaflorik Lewis asidi olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Çünkü sıvı halde olmasından dolayı kullanımı kolaydır ve ticari olarak bulunabilir. Bununla birlikte BF_3, NbF_5 ve TaF_5 gibi diğer floridler bir bakıma benzer davranırlar.

Tablo 2.1. Bazı Asitler İçin Hammett Asidite Fonksiyonu, H_o Değerleri

Asit	**H_o**	**Asit**	**H_o**
$HSO_3F + SbF_5$ (14.1 mol %)	26,5	HF (100 %)	11
$HF + SbF_5$ (0,6 mol %)	21,1	HF + NaF (1 M)	8,4
HSO_3F	15	H_3PO_4	5,0
$H_2S_2O_7$	15	H_2SO_4 (63 % in H_2O)	4,9
CF_3SO_3H	14,1	HCO_2H	2,2
H_2SO_4	12,1		

Yaklaşık 6 üzerindeki H_o değerine sahip asidik ortamlar sıklıkla süper asitler olarak tanımlanır [14, 15]**,** çünkü kuvvetli bir asidin kendisi, 1 M lık sulu çözeltisinden 10^6 kez

daha kuvvetli asittir. Florosülfonik asite SbF_5 eklenmesiyle H_o değeri etkin bir şekilde artmaktadır. Florosülfonik asitin H_o değeri 15 iken, SbF_5 yüzdesi %0,4 mol değerine çıkınca H_o değeri 17 ye yükselmekte, son olarak SbF_5 yüzdesi % 90 mol değerine çıkınca H_o değeri bilinen en yüksek değeri olan 26,5' e yükselmiştir. Çok karmaşık olan SbF_5 – FSO_3H sistemi tamamen NMR ve Raman Spektroskopisi ile incelenebilmiştir. Asidite $H_2SO_3F^+$ iyonunun oluşumuna bağlıdır. Eşitlik bileşenlerin oranlarına bağlıdır. Düşük oranda SbF_5 içeren FSO_3H için temel reaksiyon aşağıdaki gibidir:

$$SbF_5 + HSO_3F \rightleftharpoons F_5SbO-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{F}{|}}{S}}-OH$$

$$H(F_5SbSO_3F) + HSO_3F \rightleftharpoons [F_5SbOSO_2F]^- + H_2SO_3F^+$$

$$2\ H(F_5SbSO_3F) \rightleftharpoons \left[F_5SbO-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{F}{|}}{S}}-OSbF_5\right]^- + H_2SO_3F^+$$

Daha yüksek orantılı çözeltilerde SO_3-FSO_3H Çözeltisinde HS_2O_6F ve HS_3O_9F meydana gelirken sıvı HF deki SbF_5 in çözeltilerininde $[F_5Sb\text{-}F\text{-}SbF_5]^-$ ve SbF_6^- iyonlarını içerdiği gözlenir. Bunlar katılma reaksiyonları ile meydana gelirler.

$$HSO_3F \rightleftharpoons HF + SO_3$$

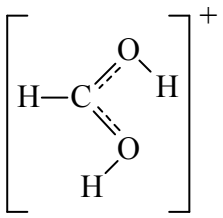
$$3\ SbF_5 + 2\ HF \rightleftharpoons HSbF_6 + HSb_2F_{11}$$

$$2\ HSO3H + 3\ SO_3 \rightleftharpoons HS_2O_6F + HS_3O_9F$$

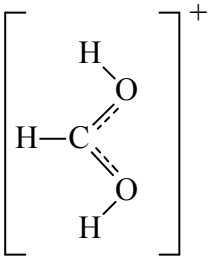
SbF_5 – HSO_3F çözeltileri çok viskozdurlar ve normal halde Kükürtdioksit ile seyreltilmiştir, bu yüzden NMR Spektroskopisinde daha iyi ayrılma elde edilir.

$SbF_5 : HSO_3F < 0,4$ moleküler oranları için dengede farkedilebilecek derecede değişim gözlenmemesine rağmen daha yüksek konsantrasyonlu SbF_5 çözeltilerinde, SbF_5' in stabil bir kompleks olan ve kristal olarak elde edilebilen $SbF_5.SO_3$ olarak ayrılmasıyla, katılma dengesinin sola doğru yani ürünler lehine kaydığı belirtilmiştir. Bu, sistemin

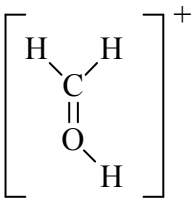
asiditesinin düşük olmasının bir sonucudur, tersine SO_3 eklenirse asidite, $H_2SO_3F^+$ konsantrasyonunun artmasıyla yükselecektir. Bilinen en kuvvetli asit SbF_5–HSO_3F.n SO_3 tür. % 0' dan % 40' a kadar SbF_5 içeren HF-SbF_5 sisteminde ana tür $H_3F_2^+$ dır, fakat % 40' ın üzerinde SbF_5 içeren HF-SbF_5 sisteminde ana tür H_2F^+ dır [16]**.** Zayıf bazların protonlanması için özellikle FSO_3H-SbF_5-SO_2, HF-SbF_5 ve HCl-Al_2Cl_6 gibi çok kuvvetli asitlerin kullanımı geliştirilmiştir. Hemen hemen bütün organik bileşikler tepkime verir ve türler NMR Spektroskopisi ile karakterize edilebilir [17]. Mesela formik asit –60°C' de eşit miktarda (3-XI) ve (3-XII), formaldehit (3-XIII) ve florobenzen (3-XIV) verir.



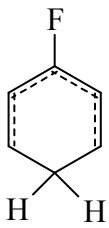
(3-XI)



(3-XII)



(3-XIII)



(3-XIV)

Birçok metal karbonil ve organometal kompleksleri metal veya ligand üzerinde protonlanabilir. Örneğin:

$$Fe(CO)_5 + H^+ \rightleftharpoons HFe(CO)_5^+$$

$$(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2Fe + H^+ \rightleftharpoons (\eta^5\text{-}C_5H_5)_2FeH^+$$

$$C_8H_8Fe(CO)_3 + H^+ \rightleftharpoons C_8H_9Fe(CO)_3^+$$

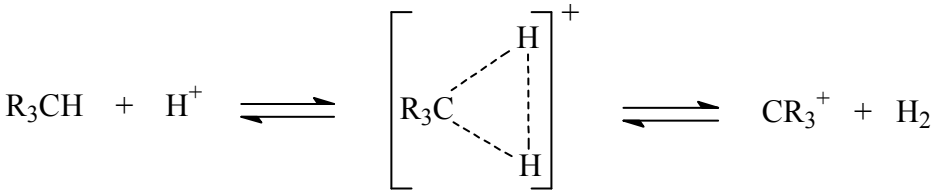
Protonlanmış Karbonik asitler veya daha doğru bir ifadeyle trihidroksikarbonyum iyonu ($C(OH)_3$+), -78°C' de FSO_3H-SbF_5-SO_2 çözeltilerinde karbonat veya bikarbonatların çözülmsei sonucunda gözlenir, bu iyon 0°C' de SO_2 yokluğunda stabildir. Biyolojik sitemlerde karbonik anhidraz gibi enzimlerde bir çok asit konumunun $C(OH)_3^+$ içerdiği ileri sürülmüştür.

Süper asitli ortam,hidrit ayrılması reaksiyonlarına, H-D değişimi reaksiyonlarına, C-C bağının ayrılması reaksiyonlarına ve CH_4 her ne kadar reaktif olmasa da doymuş

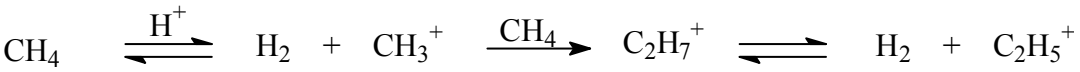
hidrokarbonların bile reaksiyon vermesine sebep olabilir [18]**.** Karbonyum iyonları oluşur, bunlardan bazıları oldukça stabil olan trimetilkarbonyum iyonudur;

$$Me_3CH \rightarrow Me_3C^+ \leftarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$$

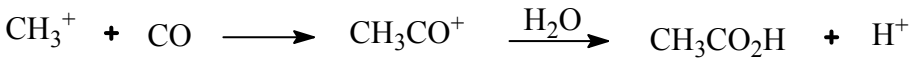
C ve H atomlarının kendisinin değilde C-C ve C-H tek bağlarındaki elektron yoğunluğu ile oluşan H+ iyonlarıyla atak ettiği varsayılır. Reaktivite sırası nitel olarak tersiyer CH > C-C >sekonder CH >> primer CH şeklindedir. H_2 molekülü dahi protonlanabilir, çünkü süper asitlerde H_2-D_2 değişimi düzlemsel bir H_3^+ geçiş hali oluşması üzerinden gerçekleşir. Bu reaksiyonların pentakoordine olmuş karbonyum iyonlarını içermesi muhtemeldir. Örneğin, 2 H atomunun, karbona üç merkezli kapalı bağlarla bağlanmış hali aşağıda görülmektedir.



Karbonyum iyonları, kompleks reaksiyonlar verebilir. Bunun için metan C-C tek bağlarıyla kondenzasyon vererek karbonyum iyonlarını oluşturabilir:



Ve böylece oluşan CH_3^+ iyonları [19] CO ile tutularak tayin edilebilir ve sonrasında Açilyum iyonunun su ile hidrolizi asetik asiti verir.



Aromatik bileşiklerin karbonilasyonu da süper asitlerle katalizlenebilir [20].

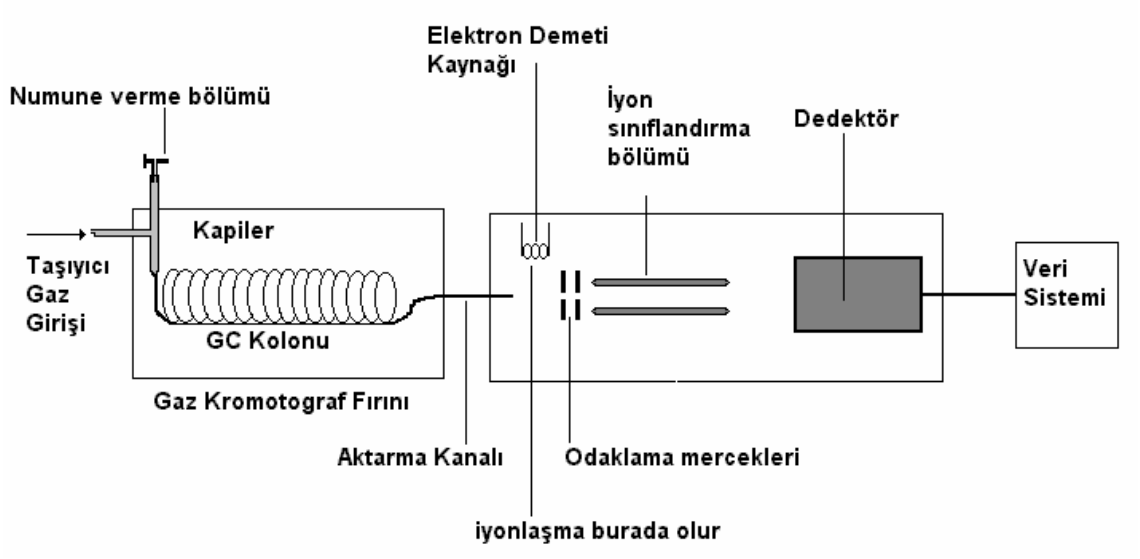
Halojen asidi-Al_2X_6 sistemleri, HF-SbF_5 sistemine benzer**.** Alkanları izomerize ederek hidrokarbonların asetillenmesini ya da alkilasyonunu katalizleyebilir.

2.5. GC/MS Analizi

GC/MS analizi adı verilen bir teknikte, gaz kromatografi ile kütle spektrometri teknikleri birlikte kullanılır. Gaz kromatografi(GC), karışımdaki bileşenleri birbirinden ayırır ve ona bağlı bulunan kütle spektrometresi(MS) ise bu bileşenlerin herbirinin yapısal özelliklerine ilişkin bilgileri elde etmemize yarar.(Şekil 2.6). Eğer derişimi bilinen standartlar kullanılırsa, GC/MS yöntemiyle örneğimizle ilgili nicel verilerde elde edebiliriz.

GC yönteminde karışımının çok küçük miktarını analiz etmek mümkündür. Bu yöntemde uygulama, genellikle numunenin seyreltik bir çözeltisinin 0,001mL (1,0μL)'lik ya da daha az bir miktarının , bir şırıngayla gaz kromatografinin ısıtılan kısmına verilmesiyle başlar. Numune, enjeksiyon bölümünde buharlaşır ve soy bir gazla kapiler kolona taşınır. Tipik bir kapiler kolon, 10-30 m boyunda ve çapı 0,1 mm ile 0,5 mm arasında değişen ince bir borudur ve sıcaklığı analiz edilecek numunenin uçuculuğuna göre ayarlanabilen Bir bölmenin(fırının) içerisine yerleştirilmiştir. Kapiler kolonun iç yüzeyi, genel olarak polar olmayan bir "durağan fazla" kaplanır (durağan faz olarak, yüksek kaynama noktasına sahip çok viskoz sıvılar olan silikon esaslı polimerler kullanılır). Karışımdaki moleküller, bir gaz tarafından kolon boyunca sürüklenirken, kaynam noktalarına ve durağan fazla olan ilgilerine bağlı olarak kolon içinde değişik hızlarla hareket ederler. Kaynama noktası ve durağan fazla ilgisi yüksek olan moleküller kolonu daha uzun bir sürede geçerken, kaynama noktası düşük ve polar olmayan moleküller kolonu çok daha çabuk geçerler. Her bir bileşenin kolonu geçme süresine "alıkonma süresi" adı verilir. Alıkonma süresinin uzunluğu, kullanılan kolona ve numuneye bağlı olmak üzere, genellikle 1 dakikadan 30 dakikaya kadar değişebilir.

Karışımdaki her bir bileşen GC kolonundan çıktıktan sonra kütle spektrometresine girer. Burada elektron bombardımanına uğrayan örnek moleküllerinden moleküler iyon ve parçalar oluşur. Ve kütle spektrumu elde edilir. Böylece, orijinal karışımdaki her bir bileşenin ayrılarak kütle spektrumlarının kaydedilmesi önemli bir avantajdır. GC/MS yönteminin karışımları ayırma ve her bileşenin yapısı hakkında bilgi sağlama yeteneği onu analitik, adli tıp ve organik sentez laboratuarlarının vazgeçilmez aracı haline getirmiştir [21].



Şekil 2.6. GC/MS Cihazının Şematik Gösterimi

2.6. Literatür Bilgileri

2.6.1. LAB (Lineer Alkil Benzen)

Lineer alkil benzen(LAB) 1960 ortalarında temizlik ürünleri için bir hammadde olarak ortaya çıkmıştır. Bundan beri LAB' ın insan sağlığına, çevreye etkisi ve biyobozunabilirliği üzerine sürekli çalışmalar yapılmıştır. Lineer alkil benzenin surfaktant etkisi açıkça tesbit edilmiş ve ürünlerinin güvenilirliğiyle ve uygun maliyeti sayesinde yaygın bir şekilde kullanılmıştır.

Alkil benzenler deterjanlar için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Alkilatların bir türü alkil aril sülfonatlar, anyonik surfaktantların üretiminde ara ürün olarak endüstriyel bir önem kazanmışlardır. Dallanmış zincir tipi 'Sert deterjan alkilatları 'olarak bilinir.

Bilinenleri ABS (Alkil Benzen Sülfonatları), BAS (dallanmış alkil benzen sülfonat), tetrapropilenbenzen sülfonat veya dodekil benzen sülfonattır ve 1965 e kadar 10 yıllık bir süreçte hızlı bir gelişme göstermişlerdir. Nehirlerde ve arıtma tesislerinde köpük oluşturmaları ve biyobozunabilirlik oranının düşük olmasından dolayı bunların evrensel ürünlerde hammadde olarak kullanılmasından vazgeçilmiştir.

Lineer deterjan alkilatları (veya soft deterjan alkilatları) yüksek tüketimi karşılaması veya çalışmasının düzenlenmesi daha hızlı olduğundan ve tamamen bozunabilir olmasından dolayı ABS ile yer değiştirmiştir. Hemen hemen bütün ülkelerde ABS nin

yerini almıştır. Propilen tetramer tipi, çevre kirliliği yasası henüz çıkarılmayan ve fazla tüketime ulaşmayan ülkelerde kullanım için halen üretilmektedir. Aynı zamanda tarımsal emülsifiyerler olarak çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır.

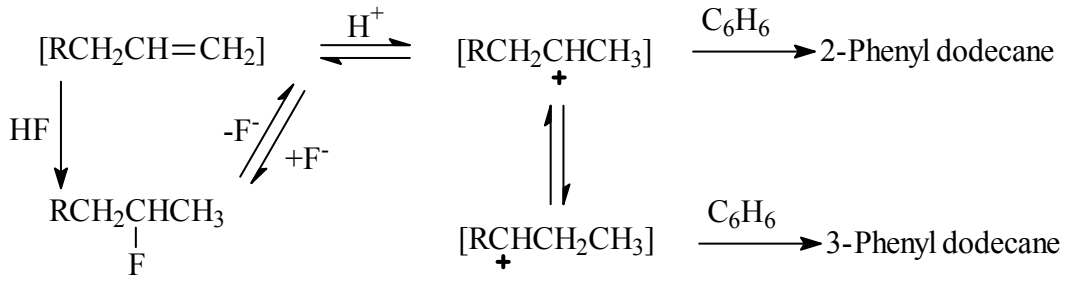
Lineer alkil benzenler LAB olarak bilinir ve sonra sülfonasyon ile LAS diye isimlendirilen Lineer alkil benzen sülfonatlara dönüştürülürler.

LAB' ın deterjan alkolleri ile beraber üretimi, deterjan formülasyonlarındaki değişiklikler ve deterjanın kişi başına tüketiminin artması ve biyobozunabilirliğinin ispatlanması sonucunda geliştirilmeye devam edilmektedir [22]. LAB özel olarak benzen ve genelde gaz yağından elde edilen parafinlerden olmak üzere petrol veya doğalgaz bazlı hammaddelerden elde edilir. Etilenden elde edilen olefinler bazen parafinler yerine kullanılır. Gelişen ülkelerde kişi başına düşen surfaktant kullanımının artması ve bar çamaşır sabunlarının, biyobozunabilir olmayan alkil benzenlerle yer değiştirmesi sonucu, LAB tüketiminin hızla artırmasına neden olmuştur.

LAB' ın olefinlerden üretiminde homojen veya heterojen asit katalizörleri kullanılmaktadır. Homojen asit katalizörleri kirlenme, endüstriyel tehlike ve korozyon kaynağı olmalarından dolayı yapılan birçok araştırma sonucunda korozif olmayan asit özelliklikatı katalizörlerle yer değiştirmektedir. Son yıllarda katı asit katalizörleri konusunda çok sayıda çalışma yapılmakta ve bu doğrultuda yeni teknolojiler ortaya çıkmaktadır [2, 23-25].

2.6.2 Alkilasyon İle LAB Oluşumu

Genellikle alkenlerle arenlerin alkilasyonu için kabul edilen mekanizmada; asit katalizi ile alkenden, çiftleşmiş iyon veya polarize olmuş kompleks olan bir karbokatyon oluşur [26]. Karbokatyon, değişen derecelerde hızlı bir ikincil-ikincil yeniden düzenlenmeye uğrar. Bunu, ürün yapısını oluşturmak için seçilen oranda arenlerin çekirdeği üzerine atak adımı takip eder [27-29]. Bu mekanizma , katalizör olarak HF (florik asit) kullanıldığında Şekil 2.7. deki gibi gösterilebilir.



Şekil 2.7. HF Katalizli Alkilasyon Reaksiyon Mekanizması

Buna ilaveten yan reaksiyonlar sonucu şunlar gerçekleşebilir; olefinin dimerizasyonu , bu dimerin alkilasyonu, benzenin dialkilasyonu, olefin veya kloroparafinin difenilasyonu ve benzenin sikloalkilasyonu mümkündür [30]. Bu nedenle reaksiyon boyunca LAB' ın oluşumuna ek olarak bazı yan ürünler oluşmaktadır. Bu yan ürünler difenil alkan ve dialkil benzen veya siklo alkilasyon sonucu 1,3-dialkilindan ve 1,4-dialkiltetralinleri içerir.

Bu ağır yan ürünler LAB' dan destilasyonla ayrılır. Bunlar "ağır alkilatlar" olarak adlandırılır. Bununla beraber bazen dialkilindanları, dialkiltetralinleri ve dallanmış alkil benzenleri LAB dan ayırmak zordur. Çünkü bunlar hemen hemen aynı molekül ağırlığına sahiptir. Kloroparafinlerden oluşan ağır alkilatlar, olefin bazlı ürünlere benzer ve sentetik petrol sülfonatları oluşturmak için ya oleum ile veye SO_3 ile sülfolanırlar.

Sülfonasyon çeşitli basamaklarda uygulanabilir ve ağır alkilat tipleri istenilen karakteristiklerde bir son ürün vermek üzere seçilir. Seçim, verilen bir uygulama için istenilen hidrofobik ve hidrofilik karakteristikleri arasındaki spesifik balansa bağlıdır. Emülsiyon oluşturucular için genellikle düşük veya orta molekül ağırlıklı ürünler (daha çok hidrofilik) tercih edilir. Oysa yüksek molekül ağırlıklı maddeler yağ sistemlerinin dağıtılması uygulamalarına çok uygundur. Ağır alkilat sülfonatların sodyum tuzları emülsüfiyer, ıslatma ajanı ve kuru temizleme ek maddesi olarak kullanılır. Toprak alkali tuzları (Ca , Ba ve Mg) yağlayıcı olarak ve yağlarda kullanılır ve bunların yüksek bazlığa sahip olmaları (eklenen hidroksit ve karbonat, yani kolloidal süspansiyonda kalan baz bir şekilde nötralize edilir.)nedeni ile pas önleyici olarak kullanılır [30].

Alkilatlama ajanının sekonder-sekonder düzenlenmesi lineer alkenlerde oluşur. Sonuçta izomerik karbokatyonlar oluşur, bunlarında benzenle reaksiyonu sonucunda ürün olarak izomerik fenilalkanlar oluşur. LAB' ın endüstriyel üretimi için iki büyük katalizör vardır. $AlCl_3$ ve HF. Bu iki katalizör, üretilen LAB' da farklı fenil izomer dağılımı

verir. $AlCl_3$ katalizörü yüksek 2-fenil ürünü diye adlandırılan : %30 2-fenil izomeri, %20 3-fenil izomeri ve azalan miktarlarda (%15-16) 5- ve 6-fenil izomerlerini verir. HF katalizörü ile daha düz bir dağılım elde edilir, bütün fenil izomerleri aynı seviyede mevcuttur; yaklaşık olarak %17-20 arasında. Bileşimdeki farklılıklar belirgin olarak sıvı deterjanlarda özellikle çözünürlük ve viskozite açısından LAS özelliklerini etkilemektedir.

Düz zincirli alkilbenzenleri elde etmek için asit katalizörleri olarak HF ve $AlCl_3$ ile ve alkilleme ajanı olarak C_{12}-C_{13} uzunluklarındaki α-olefinlerle birçok alkilasyon denemeleri yapılmıştır. Kullanılan reaksiyon karışımı şöyledir; (i) susuz HF ile mol oranları şöyledir; benzen/olefin =12,3, HF/olefin=10. Bu şartlar altında ayrılmış bir HF sıvı fazı vardır. (ii) Susuz HF ile mol oranları şöyledir; benzen/olefin=13, HF/olefin=5 (ayrılmış bir sıvıda HF fazı meydana gelmemiştir.). Bu şartlar altında benzen ve HF' in bir karışımının sınırlı bir denge basıncının altında toplam bir basınç veren HF' in sınırlı bir miktarında reaksiyon tamamlanmıştır. Bu yüzden sistemdeki HF katalizörü ya benzen çözeltisinde veya buhar fazında bulunmaktadır. (iii) $AlCl_3$ katalizörlüğünde ise reaktantların oranı şöyledir; benzen/olefin=10 ve $AlCl_3$/olefin =0,12 35-37 °C ve 0-5 °C sıcaklıklarında.

Genel olarak Friedel-Crafts katalizörü varlığında olefinle benzenin alkilasyonu için kabul edilen mekanizma, karbokatyon oluşturmak üzere olefinin asit katalizörü ile etkileşimini kapsar. Bu karbokatyon hızla farklı derecelerde izomerleşmeye uğrar ve ürün yapısını oluşturmak üzere benzene atak eder [27, 29].

Alkilasyon reaksiyonu iki fazda gerçekleşebilir; (i) organik faz; benzen, α-olefin ve HF den meydana gelir. HF' in organik fazdaki çözünebilirliği sınırlıdır, ama görünüşe bakılırsa HF' in çözünürlüğü ara ürün olan karbokatyon oluşumuna ve benzenin alkillenmesine yetecek derecededir. (ii) İnorganik faz; α-olefin ve benzende çözünmüş sıvı HF' den meydana gelir.

Ayrılmış bir sıvı HF fazı varlığında, 2-fenil izomerlerinin miktarı %25 ten %32 ye yükselir ve zincir uzunluğu C_{12} den C_{18}' e artar. Zincir uzunluğu arttığı için olefinler HF' de daha az çözünür hale gelirler ve HF inorganik fazına göre benzenin konsantrasyonunun daha fazla olduğu organik fazda karbokatyon dönüşüm miktarı daha fazladır. Bu daha yüksek bağıl alkilasyon oranında ve daha düşük izomerleşmelerde zincirden zincire artma (2-feniloktadekan için %32 ve 2-fenildodekan için %25) gösterir. Ayrılmış bir sıvı HF fazının olmadığı durumda alkilasyon reaksiyonu ile

üretilen 2-fenil miktarı, ayrılmış bir sıvı HF fazının bulunduğu deneysel şartlar altındakinden daha fazladır, çünkü hemen hemen tüm karbokatyonlar bir kere oluşunca hemen benzenle reaksiyon verirler (aromatiklerin yüksek konsantrasyonda olmasından dolayı) sonra α-olefinlerin karbokatyon oluşturmasında reaksiyon yön değiştirir.

Solvent içeren reaksiyon karışımlarında n-hexane ile seyreltilmiş reaktantlar, iç izomerlerin miktarını artırır. Çünkü solvent varlığında, alkilasyon basamağı benzenle reaksiyon vermeden önce izomerlerin denge dağılımı için karbokatyon ara ürünlerinin oluşması etkin bir şekilde azaldığı için yavaşlamıştır. Aynı sebeple ayrılmış bir HF fazında ve n-hekzanda seyreltilmiş benzenin 1-dodeken ve trans –6- dodeken ile alkilasyonları aynı izomer dağılımını verir, bu sonuç böyle şartlar altında çift bağın pozisyonunun kritik olmadığını gösterir. Genelde düşük alkilasyon sıcaklıklarında, ayrılmış sıvı katalizör fazı varlığında ve normal parafinlerle reaktantların seyreltilmesi sonucunda iç sekonder alkilbenzenlerin miktarı, 2-fenil izomerlerinden daha fazladır [31].

$AlCl_3$' ün katalizör olarak kullanıldığı alkilasyon reaksiyonu, çözünmüş $AlCl_3$ içeren organik fazda gerçekleşir. Bu durumda alkilasyon reaksiyonunda etkili bir şekilde zincir boyunca çift bağın göçü söz konusudur, bu yüzden başlangıçtaki karbokatyonların bir kısmı izomerizasyon olmadan alkilat benzenleri oluşturarak yüksek konsantrasyonda (%32-44 2-fenil dodeken) 2-fenil izomerleri oluşturur. Ek olarak 2-alkil karbokatyonları sterik faktörlerden dolayı iç alkil karbokatyonlarından daha hızlı reaksiyon verdikleri gözlenmiştir. İzomerizasyon reaksiyonu iyon çiftlerinde $AlCl_4^-$ iyonlarının varlığından dolayı yavaşlayabilir. HF alkilasyonundaki çoğunlukla serbest olan F^- iyonları da buna benzerdir.

HF' in katalizör olarak kullanıldığı alkilasyon reaksiyonundan sonra fenilalkanın izomerizasyonu gözlenmez. Diğer taraftan, $AlCl_3$ alkilasyonuna 35°C de ürün izomerleşmeside eşlik eder. 0°C de izomerizasyon büyük ölçüde durur ve ürünün izomer dağılımının 35°C dekinden önemli derecede farklı olduğu gözlenir, 0°C den daha yüksek konsantrasyonda iç izomerler meydana gelir.

$AlBr_3$, $AlCl_3$ veya HF-BF_3 gibi kuvvetli asit katalizörlerinin varlığı durumunda oda sıcaklığında veya daha yüksek sıcaklıklarda (35-37°C) gözlenen ürün dağılımı; başlangıç alkenindeki çift bağın pozisyonu ne olursa olsun aynıdır.

Gerçekten $AlCl_3$ varlığında 35-37 °C de, 1-dodeken ve trans–6-dodeken, alkilat benzenleri hemen hemen aynı ürün dağılımını verir. Yaklaşık % 32; 2- ,%20; 3-, %17;

4-, ve %31; 5-ve 6- fenil dodekanları verir. Olefinde çift bağın pozisyonu ne olursa olsun bu kesin dağılım, alkil benzen ürünlerinin kendi kendine izomerizasyonunun, alkil karbokatyon ara ürünlerini içeren denge reaksiyonlarından daha hızlı ve daha etkili olmasının bir sonucudur.

Bu yorum, 2-fenildekanın 37°C de $AlCl_3$ üzerinde hızlıca 3-, 4- ve 5-fenildekana izomerizasyonu ile iyice anlaşılmıştır. Benzer şartlar altında, 0-5°C de 2-fenildekanın 30 dakika boyunca değişmeden kalması, herhangi bir ürün izomerizasyonu olmadığını gösterir. Aynı zamanda, benzenin 1-dodeken ile $AlCl_3$ katalizörlüğünde alkilasyonu sonucu 2-fenildodekan bakımından zengin bir alkilbenzen izomer dağılımlı ürün elde edilirken, olefin olarak trans-6-dodeken kullanıldığında izomer dağılım oranı düşüktür. Bu nedenle 0°C veya altında ürün izomerizasyonu olmadığında, 1-dodeken ve trans-6-dodeken, zincirdeki çift bağın pozisyonuna bağlı olarak geniş çapta çeşitli bir izomer dağılımı verir. Bu n-hekzan yokluğunda, susuz HF li alkilasyon reaksiyonlarına benzer ve bu alkilasyon reaksiyonlarında denge konsantrasyonuna ulaşmak için ara ürün olan alkil karbokatyonlarının oluşmasının hızlı olduğu gözlenmiştir.

Alkilasyon HF, H_2SO_4, $AlCl_3$-CH_3NO_2, $AlCl_3$-H_2SO_4 ve $EtAlCl_2$ gibi zayıf katalizörlerin varlığında veya $AlCl_3$ varlığında düşük sıcaklıklarda uygulandığında kinetik kontrollü olarak meydana gelir. Bu şartlar altında çeşitli izomerlerin dağılımı, zincir uzunluğu ,zincirdeki çift bağın yerleşimi, arenin nükleofilik özelliği, solvent ve katalizör tipi, reaktantların oranı, sıcaklık ve reaksiyon ortamının homojen olması gibi faktörlere bağlıdır [29].

Zamanla ürün bileşiminin değişimi boyunca ürünlerin ve alkilasyon ajanları üzerine katalizör olarak HF, H_2SO_4 ve $AlCl_3$ ün etkileri çalışılmıştır. Ne HF in ne de H_2SO_4 ün fenilalkanları izomerize etmemesi, alkil gruplarının benzen halkasına bağlanmadan önce izomerizasyona uğradıklarını gösteriyor. Aynı zamanda benzenin 1-dodeken ile $AlCl_3$ katalizli alkilasyonu ya 2- veya 6-fenil dodekandan oluşan fenildekan izomerinin aynı karışımını verir.

HF katalizörüne alternatif olan ve katı asit katalizi kullanan prosesler son zamanlarda kullanılmaktadır [31]. Kimyasal olarak aynı reaksiyon ürününü meydana getiren bu katalizörler heterojen katalizörlerdir ve katı yatak proseslerini içerirler. Farklı yapılara sahip katı asitleri kullanan prosesler vardır. Bu anlamda kullanılan katalizörler süper asit katalizörleri olup zeolit tabanlı katalizörler, nafion reçineli katalizörler, zirkonyum oksit katalizörleri, triflorosülfonik asit katalizörleri, antimon hekzaflorür katalizörleri gibi

çeşitli katalizörlerdir. Sonuçta ele geçen ürünler HF ile aynı izomer dağılımına sahiptirler. Farklılık Detal LAB' ının 2-fenil içeriğinin daha yüksek olmasıdır ve $AlCl_3$ katalizörü ile üretilen LAB' a yakındır. Diğer önemli farklılık dialkiltetralin içeriğidir. Heterojen alkilasyon ürününün dialkiltetralin içeriği, tutarlı olarak güncel sınırların altındadır (< %0,5), ve bu yönüyle $AlCl_3$ ve HF ile üretilmiş LAB' a benzemez. Kullanımlarının daha kolay olması, sağlık ve çevre açısından daha elverişli olmaları ve korozyon etkilerinin diğer homojen asit katalizörlerine göre çok daha düşük olması bu tür katalizörlerin proseslerde kullanımını avantajlı hale getirmiştir [32].

2.6.3 LAB Üretim Teknolojileri

Bu gün ticari LAB lar , benzenin ya kloro-n-parafin ile yada lineer olefinlerle alkilasyonundan elde edilir [33]. Kloro-n-parafinlerde klor hidrokarbon zincirinin mümkün olabilen bütün pozisyonlarına bağlanır. Lineer olefinlerin başlıca iki türü vardır; lineer α-olefinler veya terminal olefinler ve çift bağların pozisyonunun zincirde tesadüfi olarak dağılması ile oluşan lineer internal olefinlerdir. Lineer olefinler ya kerosenden ekstrakte edilen n-alkanların dehidrojenasyonu ile üretilir veya etenin oligomerizasyon prosesinden veya parafinik vaksların termal krakingi ile veya n-alkanların dolaylı olarak klorinasyon / deklorinazasyonu ile elde edilir. Hinds [34] deterjanlarda bir hammadde olarak kullanılan LAB' ın üretimi için farklı yollar geliştirmiştir.

Yeni bir deterjan alkilasyon prosesi olan ve UOP , Petresa, Petroquimica Espanola S.A. (Madrid,Spain) tarafından geliştirilen Detal Prosesi, bir katı heterojen asit katalizöründen yararlanılan sabitlenmiş bir yatakta benzenle deterjan olefinlerinin seçici alkilasyonu içermektedir. Olefin beslemesi, yeniden işlenen benzenle birleşerek katı yatak boyunca asidik heterojen katalizör içeren reaktöre akar. Reaksiyon sıvı fazda ılıman şartlarda meydana gelir. Bir Detal birimini inşa etme maliyeti HF alkilasyon birimi inşa etme maliyetinden % 30 daha düşüktür. Bu katalizörün ömrü 2 yıl dan daha fazladır [23]. Detal LAB ürünü tipik olarak HF ürününe benzer.

2.6.4. LAB' ın Biyobozunabilirliği, Çevresel ve Teknolojik Özellikleri

ABS bir sentetik deterjan bileşiği olarak başarılı olmasına rağmen, büyük miktarda kullanımı zamanla önemli problemler oluşturmuştur. Dallanmış ABS ve diğer sert surfaktantların suda fazla miktarda varlığı biyolojik olarak parçalanmalarının düşük oranlarda olmasına bağlı olarak istenmeyen sonuçlara sebep olur.

Bu etkiler; (i) ABS deterjanının atıkları nehirlerde ve diğer akarsularda köpürmeye sebep olabilir, bu da estetik açıdan istenmeyen bir durumdur ve bu gemicilik için potansiyel bir tehlike arz eder. (ii) Kanalizasyon çalışmalarında köpürme, çalışma zorluğunu artırır ve rüzgarlı havalar köpüğü çalışmalar için çevrilen alandan dışarıya sürükleyebilir. Bu köpük, patojenleri içeren istenmeyen maddeleri bulundurabilir. (iii) İstenmeyen kirliliği su yüzeyinde oluşturarak yükselen deterjanlar, bu kirlilik özellikle içme suyu kaynaklarına giden yollarda bulunması istenmeyen bir durumdur. (iv) Suda deterjanın varlığı ile havadan suya oksijen transferi oranı azalır. Bu fabrikaların arıtma tesislerinin etkinliğindeki bir azalma sonucunda meydana gelebilir ve bu maddeler nehirlere girdiğinde, nehirlerin kendi saflık oranını ,hayvan ve bitki yaşamını etkiler.

Bütün bu ,istenmeyen etkiler soft deterjanların kullanımı ile ortadan kaldırılabilir veya azaltılabilir. Sonuç olarak 1960 lar boyunca deterjanın biyobozunabilirliğini, toksikolojik özelliklerini anlamak ve alkil aril sülfonatlar tarafından meydana getirilen çevresel kirlilik problemini çözmek için bu süre içinde bir çok temel ve pratik araştırma yapılmıştır.

Biyobozunabilirlik, surfaktantların biyobozunabilirliği konusu, Swisher tarafından, analitik metodlar, kimyasal yapı, test metotları ve biyobozunabilirliğin metabolik yolu açısından incelenmiştir [35]. Biyobozunabilirlik, bir organik kimyasalın, kimyasal olarak başlangıç maddesinden farklı olan bir organik son ürüne dönüşümünü yaşayan organizmalar yoluyla gerçekleştiren, herhangi bir proses olarak tanımlanabilir. Biyobozunabilirliğin daha kesin tanımı, kaynağı karbon ve enerji olan organik kimyasalların metabolizmasının, heterotropik mikroorganizmalar (esasen bakteri ve fungi) yolu ile karbondioksit veya metan gibi organik ve inorganik son ürünlere ve mikrobiyal yığınlara dönüşmesidir [36]. Alkilbenzensülfonatların biyobozunabilirliği için standart test metodu American Society for Testing and Materials D 2667-82 isimli metot [37], bir deterjan olarak genel kullanım için sülfonatının uygunluğunun bir göstergesi olarak alkilbenzenlerin biyobozunabilirlik derecesini tayin eder ve alkil yan

zincirinin lineer veya dallanmış olduğu sülfonatları biyobozunabilirlik oranı açısından ayırt eder. Biyolojik bozunma, spesifik organizmalara ve çevresel şartlara bağlı olduğu kadar alkilarilsülfonatın yapısına da bağlıdır. Genel bir kural olarak, düz zincirli maddeler bozunabilirdir. Biyobozunabilirliği azalan sırada anyonik surfaktantların bir listesi şöyledir. [34] ; (i) lineer sabunlar ve alkol sülfatlar, (ii) **lineer eter sülfatlar, (iii) lineer alkan ve olefin sülfonatlar, (iv)LAS' lar, (v)dallanmış alkol sülfatlar ve sabunlar,(vi) dallanmış eter sülfatlar ve (vii)BAS lar.**

Tarring [38], alkilasyon ajanlarında siklik hidrokarbonların bulunma konsantrasyonlarının ve yan zincirin dallanma derecesinin, farklı petrol hammaddelerinden elde edilen ABS lerin biyobozunabilirlik derecesini nasıl etkilediği üzerinde çalışma yapılmıştır ve şunlar gözlenmiştir; (i) Her moleküldeki metil ve etil gruplarının sayısı arttıkça ve alkilbenzenlerde doymuş halka bileşiklerinin konsantrasyonu arttıkça biyobozunabilirlik oranı düşer ve (ii) dimetil gruplarının sayısı, biyobozunabilirliği yavaşlatmada toplam metil grupları sayısından daha önemlidir.

LAS karışımlarının biyobozunabilirliğinde desülfonasyon ve gaz kromotografisi analizleri uygulanmıştır. Zincirin sonunda fenil bağlı olan izomerlerin mikroorganizmalar tarafından okside edilebildiğini ve merkeze bağlı olanların biraz daha hızlı yok olduğu gözlenmiştir. Terminal alkil-metil grupları ve benzen halkasının bağlanma noktası arasındaki mesafe, 5 karbon veya daha az olduğunda oksidasyon oranı belirgin derecede azalmıştır. Aynı zamanda, dallanmış daha kompleks yapıların oksidasyon oranını azaltacağını gözlemişlerdir ve ara ürünlerin aydınlatılması sırasında alkilbenzenlerin bozunmaları için metabolik yollardan birinin beta –oksidasyon olabileceği varsayılmıştır.

2-fenil alkanların (C_8-C_{16} boyunca) merkez izomerlerden daha hızlı bozunduğu tesbit edilmiştir. Bu karşılaştırma türü, saf bileşiklerin ayrı ayrı test edilmesi ile temsil edilemez, çünkü, tek çözeltiler, ticari ürünleri temsil etmezler. Bununla beraber ticari karışımların davranışı saf bileşenlerinkinden değişiklik gösterebilir.

Amerikada su arıtma tesislerinden Lineer alkil benzen sülfonatın (LAS) biyobozunabilirliği hakkında birçok veri toplanmıştır. Bu verilerin hemen hepsi LAS' ın tamamen biyobozunabilir olduğunu göstermiştir. Ayrıca LAS'ın bu sistemlerde tamamen uzaklaştırılabilir olduğu ve işlemler sırasında herhangi bir zorluğa neden olmadığı ortaya konulmuştur. Lineer alkil benzen sülfonatların çevresel özellikleri

Huber tarafından "International Status Seminar Of Alkyl Benzene Sulfonates – LAS In The Environment" de özetlenmiştir [39].

2.6.5. LAB' ın Bileşimi ve Deterjanlardaki Performansa Etkisi

Dünya çapında deterjana giren üç ana bileşenden biri LAB' dır. LAB birçok yerde kullanılmasına rağmen esas kullanım yeri toz çamaşır deterjanlarıdır.

LAB' ın bir yüzey aktif madde olarak özellikleri aslında yapısına (zincir uzunluğu, fenil grubunun uzunluğu, alkil grubunun dallanma derecesi), içerdiği az miktardaki yan ürünlere (dialkil indanlar, dialkil tetralinler ve sülfonlar) ve sülfonat olarak yapısındaki inorganik veya organik tuzlara bağlıdır (NH_4^+,Li^+, Na^+, K^+, mono etanol amonyum-MEA, dietanol amonyum-DEA, trietanol amonyum-TEA gibi). Ticari olarak üretilen LAB aslında saf değildir. Aynı yapıdaki homolog ve izomer karışımlarından ibarettir. Aslında uygulama açısından bu bir avantajdır. Çünkü saf izomerlerin çözünürlükleri karışımlara göre çok daha düşüktür. LAS' ın özellikle karbon zinciri C_{10}-C_{15} aralığına sahip homologları ve izomerlerinden oluşan karışımı deterjan yüzey aktif maddesi olarak kullanılır [3].

Ev temizliklerinde hafif işlerde kullanılan deterjanlar (sıvı bulaşık deterjanları), C_{11}-C_{12} karbon zincirine sahip LAB' dan üretilir. Ağır işlerde kullanılan deterjanlarda ise daha çok C_{12}-C_{14} arası karbon zinciri içeren LAB' lar tercih edilir. Her bir uygulama için LAB karışımı hazırlamak çok zordur ve ticari anlamda üretimi yoktur. Bununla birlikte Etyl Company' nin hazırladığı %10 C_{10}, %75 C_{12}, %15 C_{14} karışımı LAB' ın hafif ve ağır işler için kullanılan deterjanlardaki LAB' lar için kullanılabilecek ortak bir formül olduğu görülmüştür [40].

Deterjanlarda köpük kararlılığı önemli bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır. Örneğin, bulaşık deterjanlarında, arklı izomerleri içeren LAS' ların köpük kararlılıkları oldukça farklıdır. Fenil grubu alkil zincirinin ortasına bağlandığında köpük kararlılığı açısından daha iyi sonuçlar ele geçmektedir. Bu değişiklik farklı katalizörlerle hazırlanan (HF veya $AlCl_3$ gibi) ürünler açısından kayda değer farklılıklar ortaya çıkarmaktadır. Deterjaların köpük kararlılıklarına ve temizleme kabiliyetlerine etki eden diğer bir faktörde yüzey aktif madde karışımının sert sulardan ne kadar etkilendiğidir. Yapılan çalışmalar 2-fenil izomerleri oranlarının yüksek olduğu izomer karışımlarının sert

sulardan fazla etkilenmediğini ortaya koymaktadır. Bu konuda özelikle C_{10}-C_{12} zincir uzunluğuna sahip 2-fenil izomerleri C_{13}-C_{15} zincir uzunluğuna sahip 2-fenil izomerlerinden daha az etkilenmekte ve performansı daha yüksek (özellikle hafif işlerde ulanılan deterjanlar için) deterjanların hazırlanmasına imkan sağlamaktadır. Buna ilave olarak 2-fenil izomerlerinin bütün zincir uzunlukları için artması yüzey aktif maddenin çözünürlüğünün artmasına yardımcı olduğu da bilinmektedir. $AlCl_3$ prosesi ile 2-fenil izomerleri yüksek ürünler ele geçmektedir. HF prosesi ile elde edilen ürünlerin 2-fenil izomerleri daha düşük ve yan ürün oranları daha yüksektir. Ancak HF prosesi ile ele geçen LAB' larla viskozitesi daha yüksek, jelimsi ürünler hazırlamak daha kolaydır. Bunun nedeni izomer karışımlarının daha homojen olarak dağılmalarıdır [22, 41].

LAS tuzları, organik eya inorganik bazların nötralizasyonu sonucu oluşurlar. İnorganik iyonlar çin karşıt iyonun yarıçapının düşmesi çözünürlüğü azaltır, buna karşı viskoziteyi arttırır. Çözünürlük $NH_4^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$ tuzlarının sırasında azalmaktadır. Karşıt olarak viskozite $Li^+ > Na^+ > K^+ > NH_4^+$ tuzları sırasında azalmaktadır. Organik tuzlarda ise MEA < DEA < TEA sırasında azalmaktadır. Viskozite ise bunun tam tersi sırayı izler. Yan ürünlerden dialkil tetralinler, viskozite düşürücüler olarak bilinirler. Ayrıca molekül ağırlığı dağılımı da viskozite üzerine etkilidir. Örneğin benzer yapıda izomer dağılımına sahip ve benzer tetralin miktarı içeren LAB' lardan düşük molekül ağırlıklı olanı daha az viskoziteli ürünler oluşturur [42].

2.6.6. LAB Sentezinde Heterojen Kataliz

Friedel-Crafts, $AlCl_3$, H_2SO_4 veya HF katalizörlüğünde uzun zincirli alkenlerle aromatik bileşiklerin alkilasyonunda proses olarak çok iyi bilinmekte ve sanayide kullanılmaktadır. Bununla birlikte kullanılan katalizörler korozyon etkisi çok yüksek olan ve ekipmanlara zarar veren türlerdir. Ayrıca çevreye de zarar vermeleri de bunların yerine kullanılabilecek, korozyon etkisi daha düşük ve kullanımı kolay katı süper asitlerin üzerindeki çalışmaları hızlandırmıştır. Bu tür katalizörler kullanıla gelen asit katalizörleriyle aynı aktiviteye sahiptirler [3, 43].

Salman ve arkadaşları trifloro metan sülfonik asit (trifilik asit) ve montmorillonit' i kullanarak bir "sülfonik-süper asit" katı asit katalizörü (SASC) hazırlamışlardır. Bu asit katalizörünün Hammet asiditesini ölçmüşlerdir ve Ho < - 12,75' tir. Katalizör aktivitesi

propilen oksidin alkoller içerisinde çözinmesi ile gerçekleşen dönüşüm reaksiyonlarında denenmiştir. Reaksiyonlar 0^{o}C, 20^{o}C ve 25^{o}C' de gerçekleştirilmiştir ve verimler %88,9-99,8 arasında bulunmuştur. Reaksiyonlar yüksek seçiciliğe sahip monomerlerin hazırlanmasında çok etkili olacağı, Salman ve arkadaşları tarafından savunulmaktadır [44].

Hammer, iyon değiştirme reçinesi gibi hazırlanan süper asit katalizörlerinin bir örneğini hazırlamışlardır. Bunlar çoğunlukla iyon değiştirici yapıdaki reçinelerdir. Süper asit karakteri gösterebilen bu reçineler, alkilasyon, trans alkilasyon, izomerizasyon, oligomerizasyon, açilasyon, esterifikasyon ve nitrolama reaksiyonlarında ticari olarak kullanılmaktadırlar. Bunlar örnek olarak Amberlyst® ve Dow tipi reçineler verilebilir. Bunlara ilave olarak son zamanlarda geliştirilen nanokompozit türü katalizör ise perfloro sülfonik asit türevi reçine / silika nanokompoziti olan Nafion®, dur. Bu türler özellikle lineer alkil benzen oluşumunda izomerizasyonda ve bazı seçici açilasyonlarda çok etkilidirler [45].

Cao ve arkadaşları, benzenin 1-dodekenle alkilasyonunu zeolit tipindeki katalizörlerle gerçekleştirmişlerdir. Burada FAU, BEA ve EMT tipindeki zeolitleri kullanmışlar ve dekanın çözücü olarak kullanıldığı reaksiyonlarda ürün olarak dodekilbenzenin izomerlerini elde etmişlerdir. Zeolitlerdeki poröz yapının artmasının verim üzerinde etkili olduğunu tespit etmişlerdir [46].

Arata, solid super acid katalizörü kullanarak, toluenin Friedel-Crafts Alkilasyonunu incelemiştir.Toluenin benzoillenmesi, benzoik anhidrit veya benzoil klorür üzerinden sıvı fazda sülfatlanmış metal oksitleri içeren süper asitler kullanılarak 100^{o}C' de 3 saatte gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon verimleri o-, m- ve p-metil benzofenonlar için %20-30 o-, %2-4 m- ve %70-80 p- izomer dağılımları elde edilmiştir. Kullanılan sülfatlanmış oksitleri ise sırasıyla SO_4/ZrO_2, SO_4/SnO_2, SO_4/TiO_2, SO_4/Al_2O_3, SO_4/HfO_2 ve SO_4/F_2O_3 ve açilleme reaktantı benzoik anhidrittir. Kullanılan oksitler WO_3/ZrO_2, WO_3/TiO_2, WO_3/SiO_2 ve MoO_3/ZrO_2 olarak seçildiğinde sırasıyla %55, %26, %16 ve %15 verimleri elde edilmiştir. Global olarak benzoil klorürle yapılan reaksiyonların verimleri tespit edilenlerden daha aşağıda bulunmuştur [47].

Han ve arkadaşları, Lineer alkil benzen sentezini Hβ-Zeolit tipindeki katı süper asit katalizörlüğünde gerçekleştirmişlerdir. Benzenin uzun zincirli alkenlerle alkilasyonunun Hβ-Zeolitleri üzerinden katalizlenmesinin avantajı sadece 2-fenil izomerlerinin yüksek olması değildir. Han ve arkadailarına göre defalarca kez rejenere edilebilen bu

katalizörerin korozyon ve çevre problemlerini de ortadan kaldırması açısından endüstriyel olarak kullanılabilecek katalizörler olarak önerilmektedirler. Katalizörün ömrünü uzatmak için kullanılan olefinlerdeki aromatik bileşiklerin uzaklaştırılması gerektiği vurgulanmakta ve uygun reaksiyon şartları 135^{o}C, 2 mPas basınç ve WHSV $\leq$ 3h^{-1} akış olarak verilmektedir. Han ve arkadaşları ayrıca bu tür katı katalizörlerin, deaktifleşmesine neden olan gözenekleri tıkayarak reaksiyon verimini azaltan "kek" lerin kimyasal anlizini yapmışlardır. Daha çok poli aromatik yapılardan oluşan bu keklerin uzaklaştırılmasında en uygun rejenerasyon şartlarının; 280^{o}C' de, WSHV~1 h^{-1} benzen akışı şeklinde olacağını bildirmişlerdir [2].

Solid acid katalizörü kullanılarak benzenin alkilasyonunu içeren yeni bir alkilasyon prosesi, UOP-Petresa ortaklığında, Detal® ticari ismi altında gerçekleştirilmiştir. Bu proseste benzenin, parafinin dehidrojenasyonundan elde edilen karışık mono olefinlerle alkilasyonu, bir süper asid içeren katı yataklı alkilasyon reaktörlerinde gerçekleştirilmektedir [3].

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka gibi firmalardan ithal edilen özel reaktifler olup analitik saflıktadırlar. Kimyasallar saflaştırılmadan kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan temel kimyasallar şu şekildedir;

Benzen: Merck firmasından sağlanmıştır.

C_6H_6 , M= 78,11 g/mol , d= 2,3 g/cm^3 (20 °C) , K.N.= 80,1°C

Toluen: Merck firmasından sağlanmıştır.

C_7H_8 , M= 92,14 g/mol , d= 0,87 g/cm^3 (20 °C) , K.N.= 110,6°C

o-Ksilen: Merck firmasından sağlanmıştır.

C_8H_{10} , M= 106,17 g/mol , d= 0,88 g/cm^3 (20 °C) , K.N.= 144,4°C

p-Ksilen: Merck firmasından sağlanmıştır.

C_8H_{10} , M= 106,17 g/mol , d= 0,86 g/cm^3 (20 °C) , K.N.= 138,4°C

Kümen: Merck firmasından sağlanmıştır.

C_9H_{12} , M= 120,20 g/mol , d= 0,86 g/cm^3 (20 °C) , K.N.= 153°C

1-Deken: Merck firmasından sağlanmıştır.

$C_{10}H_{20}$, M= 140,27 g/mol , d= 0,74 g/cm^3 (20 °C) , K.N.= 52°C

1-Dodeken: Merck firmasından sağlanmıştır.

$C_{12}H_{24}$, M= 168,33 g/mol , d= 0,76 g/cm^3 (20 °C) , K.N.= 213-216°C

1-Okten: Merck firmasından sağlanmıştır.

C_8H_{16} , M= 112,22 g/mol , d= 0,72 g/cm^3 (20 °C) , K.N.= 121°C

n-Hekzan: Merck firmasından sağlanmıştır.

C_6H_{14} , M= 86,18 g/mol , d= 0,66 g/cm^3 (20 °C) , K.N.= 69°C

Bu kimyasalları deneylerimizde kullanmadan önce içerdiği suyu 50 ppm' in altına düşürmek için molecular sieve (moleküler elek) kullanıldı. Bunun özelliği aşağıdaki gibidir

Molecular Sieve, 0,3 nm (Sodium Aluminium Silicate):

Merck firmasından sağlanmıştır.

Su Tutma Kapasitesi: $\geq$ 20 % , Bulk Density~ 700-750 kg/m^3

Yine sentez çalışmalarında katalizör olarak kullanılan Nafion SAC 13(Solid Acid Catalyst), Engelhard firmasından temin edilmiştir.

3.2. Deneylerde Kullanılan Araç ve Cihazlar

Deneyler sırasında kullanılan araç ve cihazlar aşağıdaki sıralamada görülmektedir. Bunlardan gerektiği yerlerde yararlanılmıştır.

- Shimadzu marka GCMS-QP5050, Gaz Kromatografi Cihazı
- Metrohm Marka 831 KF Coulometer, Nem Tayin Cihazı
- MR 3001 K Heidolph marka Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı
- Binder marka VD 23 Vakum Etüvü
- Binder marka ED 115 Etüv
- GR 200, $\pm$.0001 hassasiyetli AND marka Analitik Terazi
- Shimadzu marka FTIR 8400, FTIR Spektrofotometresi
- Heidolph marka Laborota 4001 Evaporatör
- Neuberger marka D 79112 Vakum Pompası
- 10-100 µl Hacimli Witeg marka Witopet Digital Mikropipet
- Raypa marka XC-500 Mantolu Isıtıcı
- Habaş marka Saf Azot Tüpü
- Atago marka DR-A1 Abbe Refraktometre
- İldam Marka Schlenk Sistemi
- NIST GCMS Library

Deneylerde kullanılan tüm kimyasal maddeler, araç ve cihazlar Hes Kimya Sanayi ve Ticaret A.Ş. Ar-Ge Laboratuvarından temin edilmiştir.

3.3. Deneysel Yöntem

Benzen, Toluen, o-Ksilen (1,2-Dimetilbenzen), p-Ksilen (1,4-Dimetilbenzen), Kümen (İzopropilbenzen) aromatik bileşiklerinin 1-Deken, 1-Dodeken, 1-Okten olefinleriyle, katalizör olarak Nafion SAC-13 Katı Asit Katalizörü kullanılarak Friedel Crafts Alkilleme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Bilindiği gibi reaksiyona giren maddelerden birinin aşırı kullanılması reaksiyonu ürünler lehine artırır. Bu reaksiyonlarda oran olarak 1 mol olefin/ 10 mol aromatik bileşik oranı kullanılmıştır. Birçok deneme sonunda bu tür reaksiyonlarda bu oranın en verimli sonuçlar verdiği gözlenmiş ve bu yüzden bütün reaksiyonlarda bu oran kullanılmıştır. Burada aromatik bileşiğin fazla alınmasının sebeplerinden biri genel olarak aromatik bileşiklerin kaynama noktalarının olefinlerin kaynama noktalarından düşük olması sebebiyle reaksiyon sonunda ortamdan kolay uzaklaştırılabiliyor olmasıdır. Aromatik bileşiğin fazla kullanılmasının diğer bir sebebi de reaksiyon ortamında solvent etkisi göstermesindendir. Reaksiyon ortamındaki olefinin polimerleşmesi sonucu oluşan polimerler katalizörün poröz yapısını tıkar ve katalizörün aktivitesi düşer. Aromatik bileşik fazla kullanılarak bu önlenir [48].

Reaksiyon ortamında nem olması katalizörün aktivitesini azaltacağı için reaksiyon ortamındaki kimyasal ve cam malzemeler kurutularak kullanılır. Reaksiyonda kullanılan kimyasal maddeler, moleküler elek üzerinden kurutulur. Kurutulacak olan kimyasalın öncelikle nem değeri Karl Fischer Nem Tayin Cihazı ile ölçülür. Ölçüm sonucunda kimyasal uygun nem değerinde(<30 ppm) değilse moleküler elek üzerinden kurutulur.

Reaksiyonda kullanılan katalizörlerde reaksiyonda kullanılmadan önce şartlandırılır. Şartlandırma işlemi vakum etüvünde gerçekleştirilir. Bunun için gerekli miktarda katalizör, ısıya dayanıklı, kuru ve geniş bir kaba alınarak vakum etüvüne konur. Vakum açılarak bir saat kadar vakum yapılır. Sonra vakum kapatılarak etüv içine azot verilir. Bu işlem 2-3 kez tekrarlandıktan sonra etüv 105°C' ye ısıtılır. Soğukken yapılan işlem 2-3 kez de sıcakken tekrarlanır. Bu işlem sonunda katalizörler şartlandırılmış olur ve reaksiyonlarda kullanıma hazır hale gelir.

Reaksiyonda kullanılacak cam malzemelerde 105^{o}C' lik etüvde 1 gece boyunca kurutularak kullanılır.

50 ml' lik çift boyunlu cam balona deney için gerekli miktardaki kimyasallar ve katalizör konarak Şekil 3.1' deki gibi hazırlanan reaksiyon düzeneğine yerleştirilir.

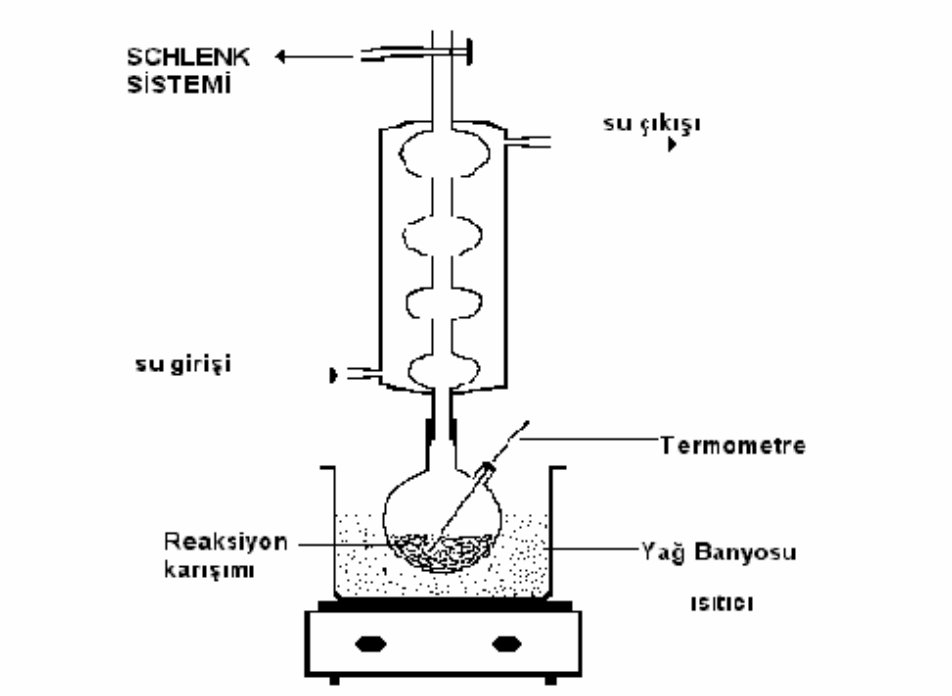
Reaksiyon başlatılmadan önce soğukta reaksiyon ortamındaki havayı uzaklaştırmak için schlenk sistemi vasıtasıyla 5-10 dakika vakum uygulanır. Daha sonra vakum kapatılarak ortama azot gazı verilir. Bu işlem soğukta 2-3 kez tekrarlanır. İşlem sonunda azot gazı açık bırakılarak reaksiyon süresince schlenk sistemindeki Hg tüpünden habbeler şeklinde akım sağlanır. Böylece sistem pozitif azot atmosferinde bırakılır. Reaksiyon ortamı uygun sıcaklığa ısıtılır. Farklı sıcaklıklarda reaksiyon yapılarak en uygun deney şartları belirlenir. Bu çalışmalara göre benzen ile yapılan reaksiyonlarda 80-85°C, toluen ile yapılan reaksiyonlarda 110-115°C, o-ksilen ve p-ksilen ile yapılan reaksiyonlarda 135-140°C, kümen ile yapılan reaksiyonlarda ise 130-135°C sıcaklık değerleri arasında çalışılmıştır.

Reaksiyon süresi bütün reaksiyonlar için sabittir ve 3 saattir. Reaksiyon süresi boyunca her yarım saatte bir reaksiyon ortamından 25-40 µl kadar numune alınır ve yüksek saflıkta n-Hexane ile 25 ml' ye seyreltilir. Hazırlanan örnekten 1 µl alınarak GCMS(Gaz Kromatografisi) Cihazında "GCMS Real Time Analysis" Programında uygun bir metotla analiz edilir. Analiz sonucu oluşan spektrumda molekül ağırlıklarının daha düşük olması sebebiyle önce reaksiyona giren maddelerin pikleri, daha sonra reaksiyon sonunda oluşan maddelerin pikleri görülür. Oluşan pikler "GCMS Posturn Analysis" Programında tek tek seçilerek programın kendi kütüphanesindeki kütle spektrumları ile karşılaştırılıp benzetme yapılır ve piklerin hangi izomerlere ait olduğu belirlenir. Bu çalışmada kullanılan kütüphane petrokimyasal ürünlerin MS Spektrumlarını içeren "Nist Marka GCMS Library" isimli kütüphanedir. Nist GCMS Library, NIST107 ana kütüphanesi ve NIST21 yan kütüphanesinden oluşmaktadır. NIST107 ana kütüphanesi 107886 bileşiğin, NIST21 ise 21250 bileşiğin kütle spektrumunu bulundurmaktadır. Ve yapısal formüller % 99 doğrulukla verilmiştir.

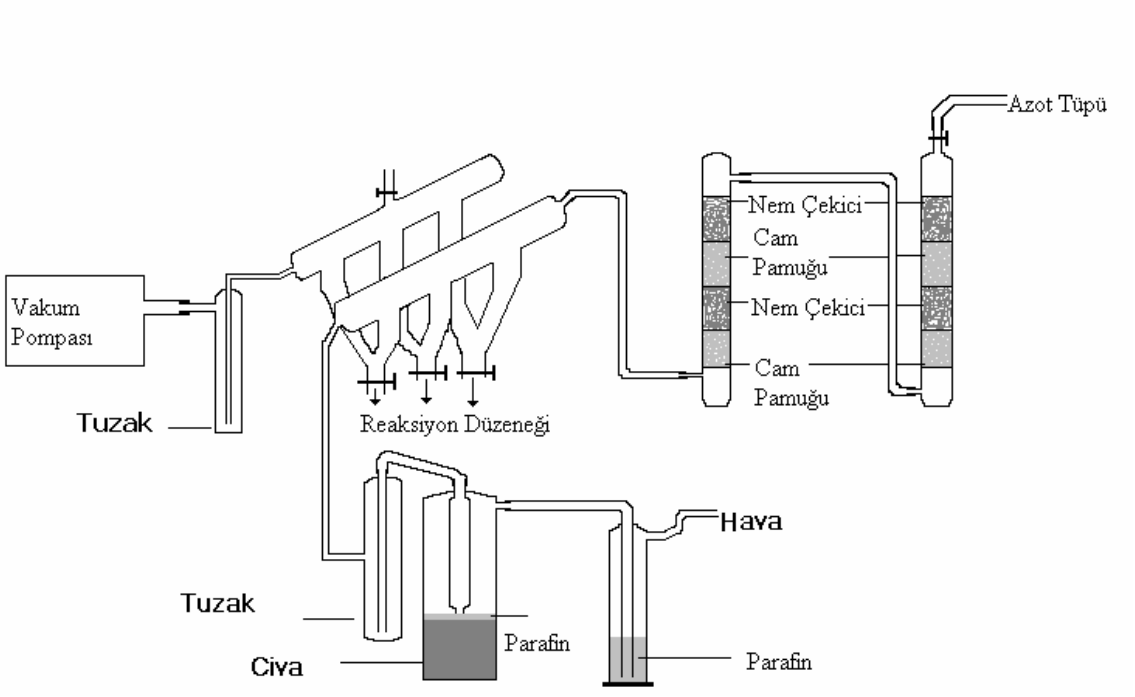
Raksiyona girenlerden olefinlerin, reaksiyon sonu oluşan ürünlerin oluşturduğu pikler altındaki alanlar integrasyon metodu ile hesaplanarak reaksiyona giren maddelerden ne kadarının ürüne dönüştüğü hesaplanır. Yapılan her reaksiyon için reaksiyon süresince 6 numune alınarak reaksiyonun ilerleyişi takip edilir. Sonuçta elde edilen verilerle Reaksiyon Süresi - % Oluşan Ürün grafiği oluşturulur.

Reaksiyonlar sonucunda tek bir ürün değil ürün karışımı oluşmaktadır. Bunun sebebi kullanılan olefinlerin reaksiyon ortamında farklı karbokatyonlar oluşturması ve her bir karbokatyonunda aromatik bileşikle reaksiyona girerek farklı ürünler oluşturmasıdır. Oluşan ürün(izomer karışımı) benzen ve toluenle yapılan reaksiyonlarda ortamdaki

fazla aromatik bileşik evaporatör ile ayrıldıktan sonra elde edilen ürüne destilasyon işlemi uygulanarak ürünün kaynama aralığı tespit edilmiştir. o-Ksilen, p-Ksilen ve Kümen ile yapılan reaksiyonlarda bu aromatik bileşiklerin kaynama noktaları yüksek olduğu için ürün karışımı direk destilasyona tabii tutulmuştur. Aromatik bileşiklerin kaynama noktalarının oluşan ürünlerin kaynama noktalarından düşük olması sebebiyle kaynama noktalarının farkından yararlanarak ürünlerin kaynama aralığı tespit edilmiştir.



Reaksiyon Düzeneği



Schlenk Sistemi

Şekil 3.1. Deneylerde Kullanılan Reaksiyon Düzeneği

3.4. Kullanılan GC/MS Metotları

Yapılan reaksiyonların analizleri, GC/MS cihazında aşağıdaki özellikleri detaylı olarak verilen metot ile yapıldı. Sonuçta alınan spektrumda oluşan ürünler ve reaksiyona giren olefin açık bir şekilde ayrı ayrı görülecek şekilde metot üzerinde bazı değişiklikler yapılarak spektrumlar alındı. Mesela Okten ile yapılan reaksiyonlarda Okten, spektrumda önce çıktığı için görülemiyordu. Bunu daha sonra görebilmek için fırın sıcaklık programındaki sıcaklık değerleri biraz düşürülerek metotta gerekli değişiklikler yapıldı. Bazende istenilen spektrumu elde etmek için MS programında bazı değişiklikler yapıldı.

GC/MS Analiz Metotu:

GC Kısmının Programı:

Enjeksiyon Sıcaklığı: 250°C
Dedektör Sıcaklığı: 280°C
Kontrol Modu: Split
Kolon İç Basıncı: 10 kPa
Kolon Akışı: 1,3 mL/min.
Lineer Hız: 42,1 cm/sec
Split Oranı: 22
Toplam Akış: 30,7 mL/min.
Kolon Türü: ZB-1
Kolon Uzunluğu: 30 m
Kolon İnceliği: 0,25 µm
Kolon Çapı: 0,32 mm
Kolon İçin Max Sıcaklık:360°C

MS Kısmının Programı:

Solvent Kesme Zamanı: 2. dk.

1 Numaralı GC/MS Analiz Yöntemi

Fırın Sıcaklığı Programı:

	Oran	Sıcaklık(°C)	Tutma Zamanı(dk)
1)	___	60	0
2)	8	80	1
3)	100	150	1
4)	25	240	12

MS Programı:

Başlama Zamanı	Bitiş Zamanı	Başlama (m/z)	Bitiş (m/z)	Tarama Hızı
3	20	40	350	1000

Program Süresi: 20,80 dakika

2 Numaralı GC/MS Analiz Yöntemi

Fırın Sıcaklığı Programı:

	Oran	Sıcaklık(°C)	Tutma Zamanı(dk)
1)	___	60	0
2)	8	80	1
3)	100	150	1
4)	25	240	12

MS Programı:

Başlama Zamanı	Bitiş Zamanı	Başlama (m/z)	Bitiş (m/z)	Tarama Hızı
4,5	20	40	350	1000

Program Süresi: 20,80 dakika

3 Numaralı GC/MS Analiz Yöntemi

Fırın Sıcaklığı Programı:

	Oran	Sıcaklık(°C)	Tutma Zamanı(dk)
1)	___	40	0
2)	1	60	1
3)	100	150	1
4)	25	240	12

MS Programı:

Başlama Zamanı	Bitiş Zamanı	Başlama (m/z)	Bitiş (m/z)	Tarama Hızı
4	30	40	350	1000

Program Süresi: 38,50 dakika

4 Numaralı GC/MS Analiz Yöntemi

Fırın Sıcaklığı Programı:

	Oran	Sıcaklık(°C)	Tutma Zamanı(dk)
1)	___	35	0
2)	1	60	1
3)	100	150	1
4)	25	240	12

MS Programı:

Başlama Zamanı	Bitiş Zamanı	Başlama (m/z)	Bitiş (m/z)	Tarama Hızı
4	9	40	350	1000
10	35	40	350	1000

Program Süresi: 43,50 dakika

5 Numaralı GC/MS Analiz Yöntemi

Fırın Sıcaklığı Programı:

	Oran	Sıcaklık(°C)	Tutma Zamanı(dk)
1)	___	35	0
2)	1	60	1
3)	100	150	1
4)	25	240	12

MS Programı:

Başlama Zamanı	Bitiş Zamanı	Başlama (m/z)	Bitiş (m/z)	Tarama Hızı
4	8	40	350	1000
8,5	33	40	350	1000

Program Süresi: 43,50 dakika

6 Numaralı GC/MS Analiz Yöntemi

Fırın Sıcaklığı Programı:

	Oran	Sıcaklık(°C)	Tutma Zamanı(dk)
1)	___	35	0
2)	1	60	1
3)	100	150	1
4)	25	240	12

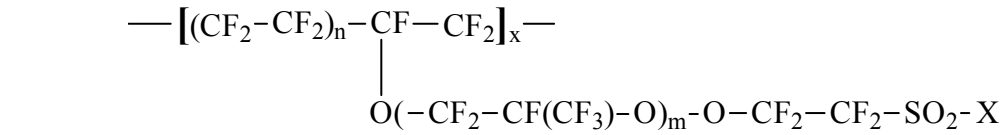
MS Programı:

Başlama Zamanı	Bitiş Zamanı	Başlama (m/z)	Bitiş (m/z)	Tarama Hızı
4	11	40	350	1000
12	35	40	350	1000

Program Süresi: 43,50 dakika

3.5. Kullanılan Katalizörün Özellikleri

Bu çalışmada kullanılan katı asit katalizörü Nafion' dan yapılmış olan SAC-13 katı asit katalizörüdür. Nafion, bir perflorosülfonik asit polimeridir ve Dupont tarafından geliştirilmiştir. Ve kullanılan SAC-13 katalizörü Engelhard firmasından temin edilmiştir. Nafion' un yapısı aşağıdaki gibidir:



X = OH : Nafion-H

Nafion yapısında tetrafloroetilen ve perflorovinileter birimleri vardır. Nafion' un yapısındaki hidrofilik bölgelerin(SO_2-OH grupları) yanında hidrofobik bölgeler(perflorokarbon zincirleri) yüksek asiditeye yol açar.

Nafion, silika sistemine dispers edilerek poröz yapılı ve etkili asit grupları olan katı asit katalizörleri elde edilmiştir.

SAC-13 katalizörünün üretilmesi şu basamaklar üzerinden gerçekleştirilmiştir:

- Sol-gel Prosesi
- Jelleşme / Kurutma
- Ezme / Eleme / Şekillendirme
- HNO_3 veya H_2SO_4 ile aktive etme
- Kurutma

Bu yolla elde edilen SAC-13 katı asit katalizörünün tipik özellikleri aşağıdaki gibidir:

- Nafion İçeriği : Ağırlıkça % 5-22 (genelde % 13)
- Yüzey Alanı : 120 – 260 m^2/g
- Por Hacmi : 0,6 1,0 ml/g
- Nem : % 1-3
- Asidite : 0,12-0,15 meq/g
- Asidite Tipi : Sadece Bronsted
- Por Büyüklüğü : 9,8 nm(20 nm ye kadar değişebilir.)
- Nafion Grubunu Büyüklüğü : 20-60 nm

SAC-13 katı asit katalizöründen başka SAC-25 katalizörününde geliştirilme çalışmaları devam etmekte.SAC-13 katı asit katalizörünün diğer katalizörlere göre bazı avantajları vardır. Bunlar arasında asit gruplarının % 100 kullanılabilirliği, tehlikesi ve korozyon etkisi daha çok olan HF ve H_2SO_4 gibi asitleri yerine kullanılabilirliği, yüksek ısısal ve kimyasal stabilite, katalizörün kolay ayrılması ve atığın daha az olması sayılabilir.

Kullanılmış SAC-13 katalizörü, HNO_3 veya H_2SO_4 gibi asitlerle rejenere edilebilir.

SAC-13 katalizörü, alkilasyondan başka açilleme, esterifikasyon, eterifikasyon, hidrasyon, nitrolama, izomerizsyon, dimerizasyon, aldehit ve ketonların asetallere dönüşümü gibi reaksiyonlarda da kullanılabilir.

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada değişik aromatik bileşiklerle değişik olefinlerin katı asit katalizörlüğünde belli sıcaklıklarda Friedel Crafts alkilleme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonun takibi, reaksiyon sırasında reaksiyon ortamından alınan numunelerin GC/MS cihazında uygun analiz yöntemiyle analiziyle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin yoğunluk, refraktif indeks, kaynama aralığı ölçülmüş ve her bir reaksiyon için elde edilen verim hesaplanmıştır.

4.1. Benzen İle Yapılan Reaksiyonlar

Aromatik bileşik olarak Benzen kullanılarak 1-Okten, 1-Deken ve 1-Dodeken olefinleriyle reaksiyonları gerçekleştirildi. Reaksiyonda kullanılan kimyasallar nem moleküler elek üzerinden kurutuldu. 0,15 mol Benzen 0,015 mol olefin ve 0,5 g SAC-13 katalizörü kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirildi. Reaksiyon 50 ml' lik cam balon içinde geri soğutucu altında, yağ banyosunda ısıtılarak ve azot atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyonlar 80-85°C sıcaklıkta 3 saat devam ettirildi. Her yarım saatte bir reaksiyon ortamından numune alınarak GC/MS analizleri yapılarak reaksiyonun ilerleyişi takip edildi. Reaksiyon sonunda oluşan ürünün kaynama aralığı, refraktif indeks ve yoğunlukları ölçüldü. GC/MS analizi sonucuna göre ürünlerin ortalama molekül ağırlıkları, % verim değerleri, izomerler karakterize edildi ve izomer karışım yüzdeleri hesaplandı.

4.1.1. Benzen - 1-Okten Reaksiyonu

0,15 mol (13,3 ml) Benzen, 0,015 mol (2,4 ml) 1-Okten ve 0,5 g SAC-13 katalizör alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince her yarım saatte bir numune alınarak 3 numaralı GC/MS analiz yöntemi ile GC/MS analizi yapıldı. Reaksiyon sonu 2,85g ürün (Verim:% 99,88) elde edildi.

Ürünün Kaynama Aralığı : 180-200°C
Refraktif İndeks : 1,4815 (25°C de)
Ortalama Molekül Ağırlığı: 190 g/mol
Yoğunluk : 0,8428 g/ml
Oluşan Üründeki İzomer Oranları :
2-Oktilbenzen : % 39,1
3-Oktilbenzen : %33,5
4-Oktilbenzen : % 27,4

4.1.2. Benzen - 1-Deken Reaksiyonu

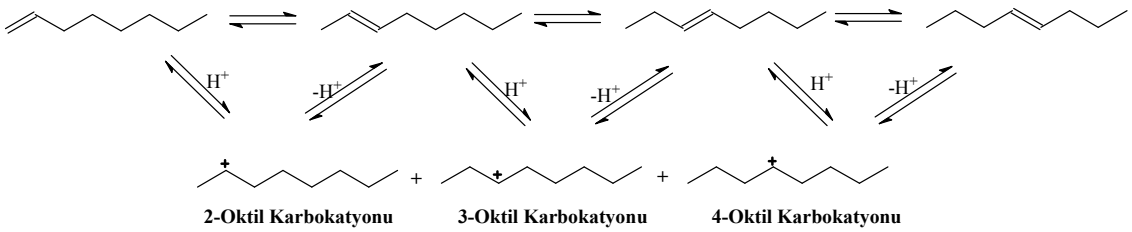
0,15 mol (13,3 ml) Benzen, 0,015 mol (2,8 ml) 1-Deken ve 0,5 g SAC-13 katalizör alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince her yarım saatte bir numune alınarak 1 numaralı GC/MS analiz yöntemi ile GC/MS analizi yapıldı. Reaksiyon sonu 3,26g ürün (Verim:% 99,7) elde edildi.

Ürünün Kaynama Aralığı : 230-250°C
Refraktif İndeks : 1,4795 (25°C de)
Ortalama Molekül Ağırlığı: 218 g/mol
Yoğunluk : 0,8407 g/ml
Oluşan üründeki İzomer Oranları :
2-Dekilbenzen : %31,8
3-Dekilbenzen : % 25,1
4-Dekilbenzen : % 21,3
5-Dekilbenzen : % 21,8

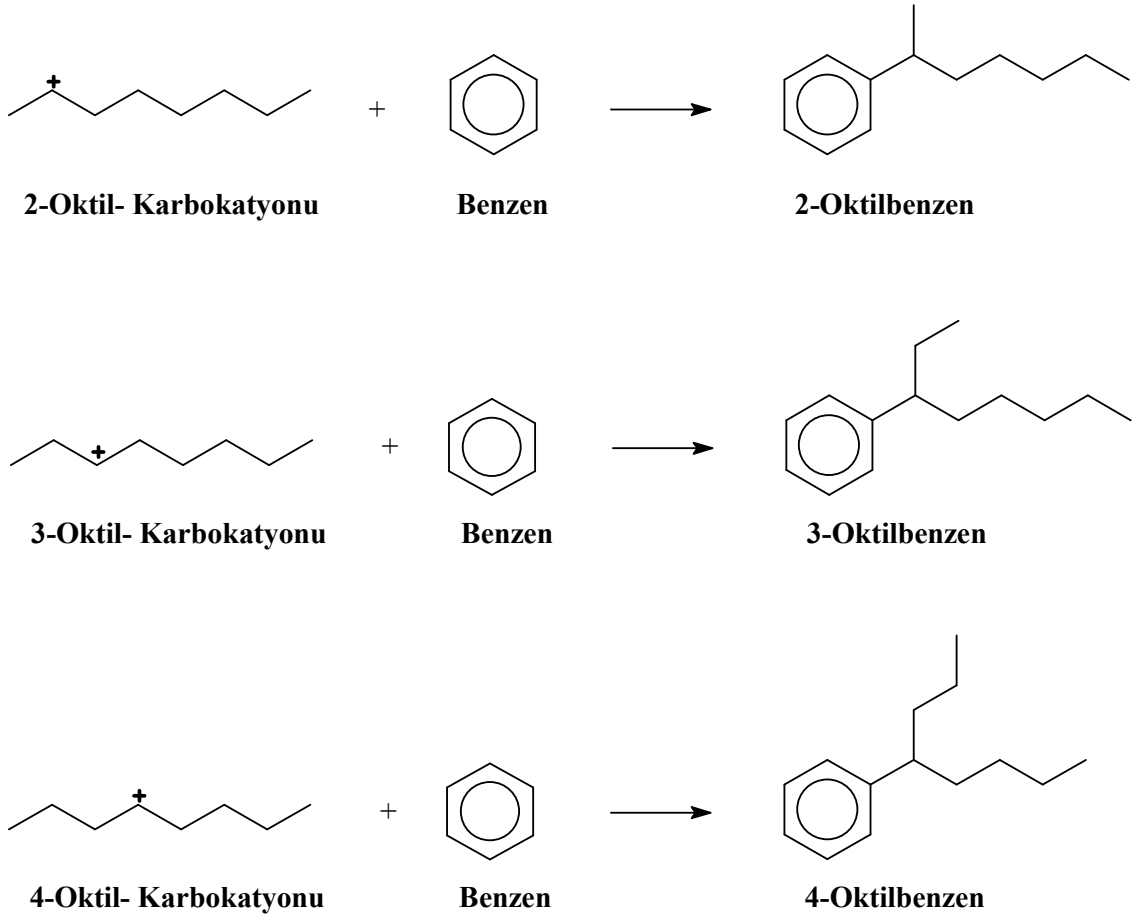
4.1.3. Benzen - 1-Dodeken Reaksiyonu

0,15 mol (13,3 ml) Benzen, 0,015 mol (3,32 ml) 1-Dodeken ve 0,5 g SAC-13 katalizör alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince her yarım saatte bir numune alınarak 1 numaralı GC/MS analiz yöntemi ile GC/MS analizi yapıldı. Reaksiyon sonu 3,66 g ürün (Verim:% 99,06) elde edildi.

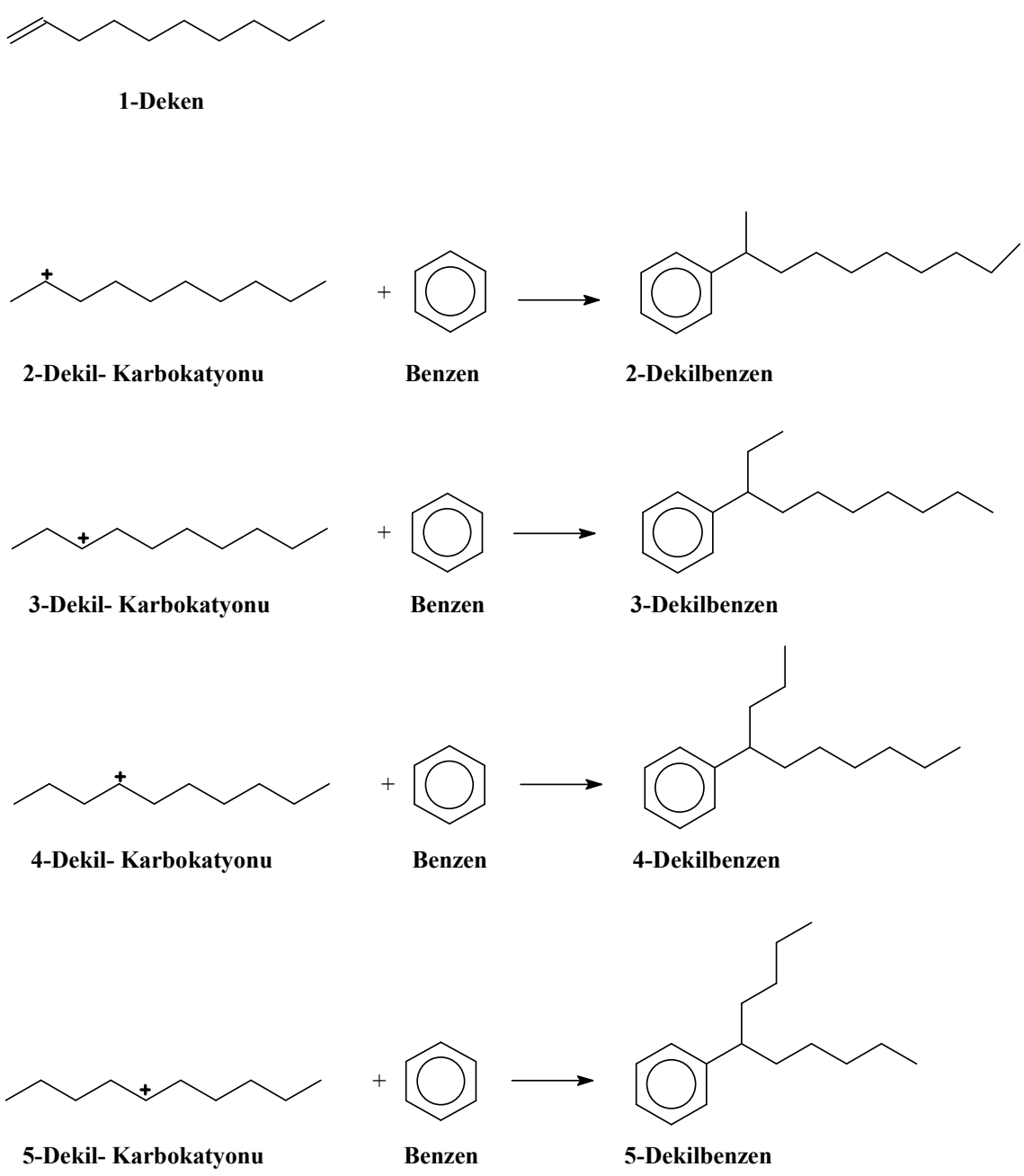
Ürünün Kaynama Aralığı : 240-260°C
Refraktif İndeks : 1,4768 (25°C de)
Ortalama Molekül Ağırlığı: 246 g/mol
Yoğunluk : 0,8358 g/ml
Oluşan Üründeki İzomer Oranları :
2-Dodekilbenzen : % 25,7
3-Dodekilbenzen : % 19,4
4-Dodekilbenzen : % 15,6
5-Dodekilbenzen : % 20,4
6-Dodekilbenzen : % 18,9



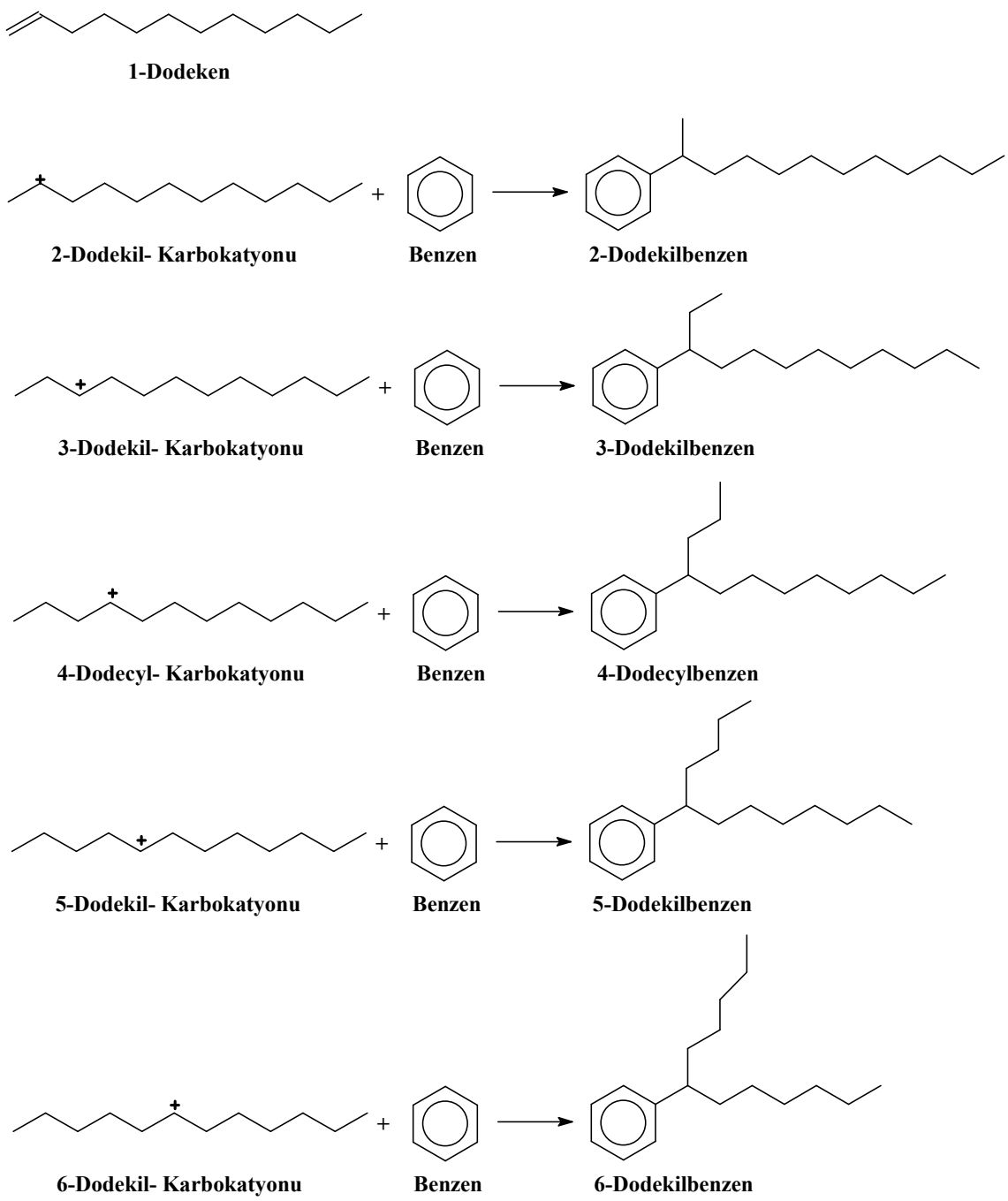
1-Okten reaksiyon sırasında yukardaki gibi diğer izomerlerine dönüşür. Oluşan bu izomerlerin protonlanmasıyla yukardaki karbokatyonlar meydana gelir. 1-Deken ve 1-Dodekende de durum aynı şekildedir. 1-Oktenin protonlanması sonucu 2-oktil, 3-oktil ve 4-oktil karbokatyonları, 1-Dekenin protonlanması sonucu 2-dekil, 3-dekil, 4-dekil ve 5-dekil karbokatyonları, 1-Dodekenin protonlanması sonucu 2-dodekil, 3-dodekil, 4-dodekil, 5-dodekil ve 6-dodekil karbokatyonları oluşmaktadır.



Şekil 4.1. Benzen İle 1-Okten' in Reaksiyonunun Şematik Olarak Gösterimi



Şekil 4.2. Benzen İle 1-Deken' in Reaksiyonunun Şematik Olarak Gösterimi



Şekil 4.3. Benzen İle 1-Dodeken' in Reaksiyonunun Şematik Olarak Gösterimi

4.2. Toluen İle Yapılan Reaksiyonlar

Aromatik bileşik olarak Toluen kullanılarak 1-Okten, 1-Deken ve 1-Dodeken olefinleriyle reaksiyonları gerçekleştirildi. Reaksiyonda kullanılan malzemeler moleküler elek üzerinden kurutuldu. 0,15 mol Toluen 0,015 mol olefin ve 0,5 g SAC-13 katı asit katalizörü kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirildi. Reaksiyon 50 ml' lik cam balon içinde geri soğutucu altında, yağ banyosunda ısıtılarak ve azot atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyonlar 110 °C, 120°C ve 130°C dış sıcaklıklarında 3 saat devam ettirildi. Dış sıcaklıklar bu değerler arasında iken iç sıcaklıklar 105-115^{o}C arasında değişmektedir. Her yarım saatte bir reaksiyon ortamından numune alınarak GC/MS analizleri yapılarak reaksiyonun ilerleyişi takip edildi. Reaksiyon sonunda oluşan ürünün kaynama aralığı, refraktif indeks, yoğunlukları ölçüldü. GC/MS analizi sonucuna göre ürünlerin ortalama molekül ağırlıkları, % verim değerleri, izomerler karakterize edildi ve izomer karışım yüzdeleri hesaplandı.

4.2.1. Toluen - 1-Okten Reaksiyonu

0,15 mol (16 ml) Toluen, 0,015 mol (2,4 ml) 1-Okten ve 0,5 g SAC-13 katalizör alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince her yarım saatte bir numune alınarak 3 numaralı GC/MS analiz yöntemi ile GC/MS analizi yapıldı. Reaksiyon sonu 3,05 g ürün (Verim:% 99,79) elde edildi.

Ürünün Kaynama Aralığı : 230-252°C
Refraktif İndeks : 1,4860 (25°C de)
Ortalama Molekül Ağırlığı: 204 g/mol
Yoğunluk : 0,8477 g/ml
Oluşan Üründeki İzomer Oranları :
o-(2-oktil)toluen : % 15,9
p-(2-oktil)toluen : % 18,9
o-(3-oktil)toluen : % 7,4
p-(3-oktil)toluen : % 29,6
o-(4-oktil)toluen : % 4,9
p-(4-oktil)toluen : % 26,1

4.2.2. Toluen - 1-Deken Reaksiyonu

0,15 mol (16 ml) Toluen, 0,015 mol (2,8 ml) 1-Deken ve 0,5 g SAC-13 katalizör alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince her yarım saatte bir numune alınarak 1 numaralı GC/MS analiz yöntemi ile GC/MS analizi yapıldı. Reaksiyon sonu 3,47 g ürün (Verim:% 99,75) elde edildi.

Ürünün Kaynama Aralığı : 265-285°C
Refraktif İndeks : 1,4848 (25°C de)
Ortalama Molekül Ağırlığı: 232 g/mol
Yoğunluk : 0,8462 g/ml
Oluşan Üründeki İzomer Oranları :
o-(2-dekil)toluen : % 14,6
p-(2-dekil)toluen : % 14,9
o-(3-dekil)toluen : % 5,1
p-(3-dekil)toluen : % 20,9
o-(4-dekil)toluen : % 2,4
p-(4-dekil)toluen : % 23
o-(5-dekil)toluen : % 1,6
p-(5-dekil)toluen : % 17,5

4.2.3. Toluen - 1-Dodeken Reaksiyonu

0,15 mol (16 ml) Toluen, 0,015 mol (3,32 ml) 1-Dodeken ve 0,5 g SAC-13 katalizör alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince her yarım saatte bir numune alınarak 1 numaralı GC/MS analiz yöntemi ile GC/MS analizi yapıldı. Reaksiyon sonu 3,89 g ürün (Verim:% 99,75) elde edildi.

Ürünün Kaynama Aralığı : 290-310°C
Refraktif İndeks : 1,4824 (25°C de)
Ortalama Molekül Ağırlığı: 260 g/mol
Yoğunluk : 0,8449 g/ml

Oluşan Üründeki İzomer Oranları :

o-(2-dodekil)toluen : % 11

p-(2-dodekil)toluen : % 10,7

o-(3-dodekil)toluen : %3,7

p-(3-dodekil)toluen : % 7,9

o-(4-dodekil)toluen : % 11,4

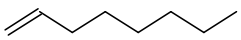
p-(4-dodekil)toluen : % 16,9

o-(5-dodekil)toluen : % 2,3

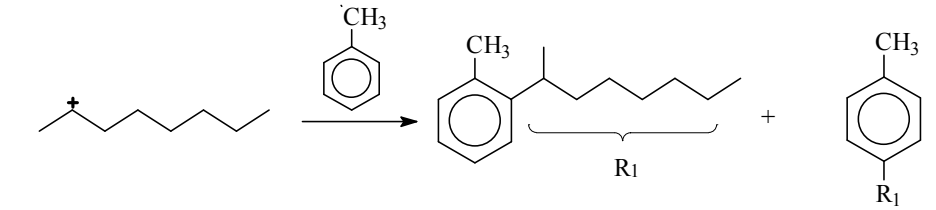
p-(5-dodekil)toluen : % 17,7

o-(6-dodekil)toluen : % 1,1

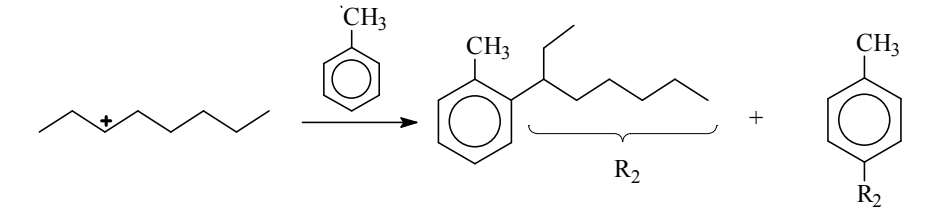
p-(6-dodekil)toluen : % 17,3



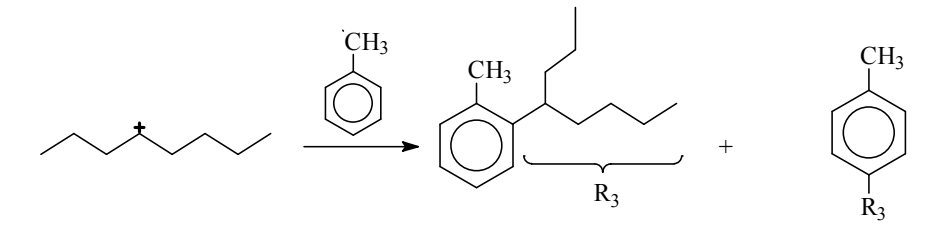
1-Okten



2-Oktil- Karbokatyonu **o-(2-Oktil)toluen** **p-(2-Oktil) toluen**

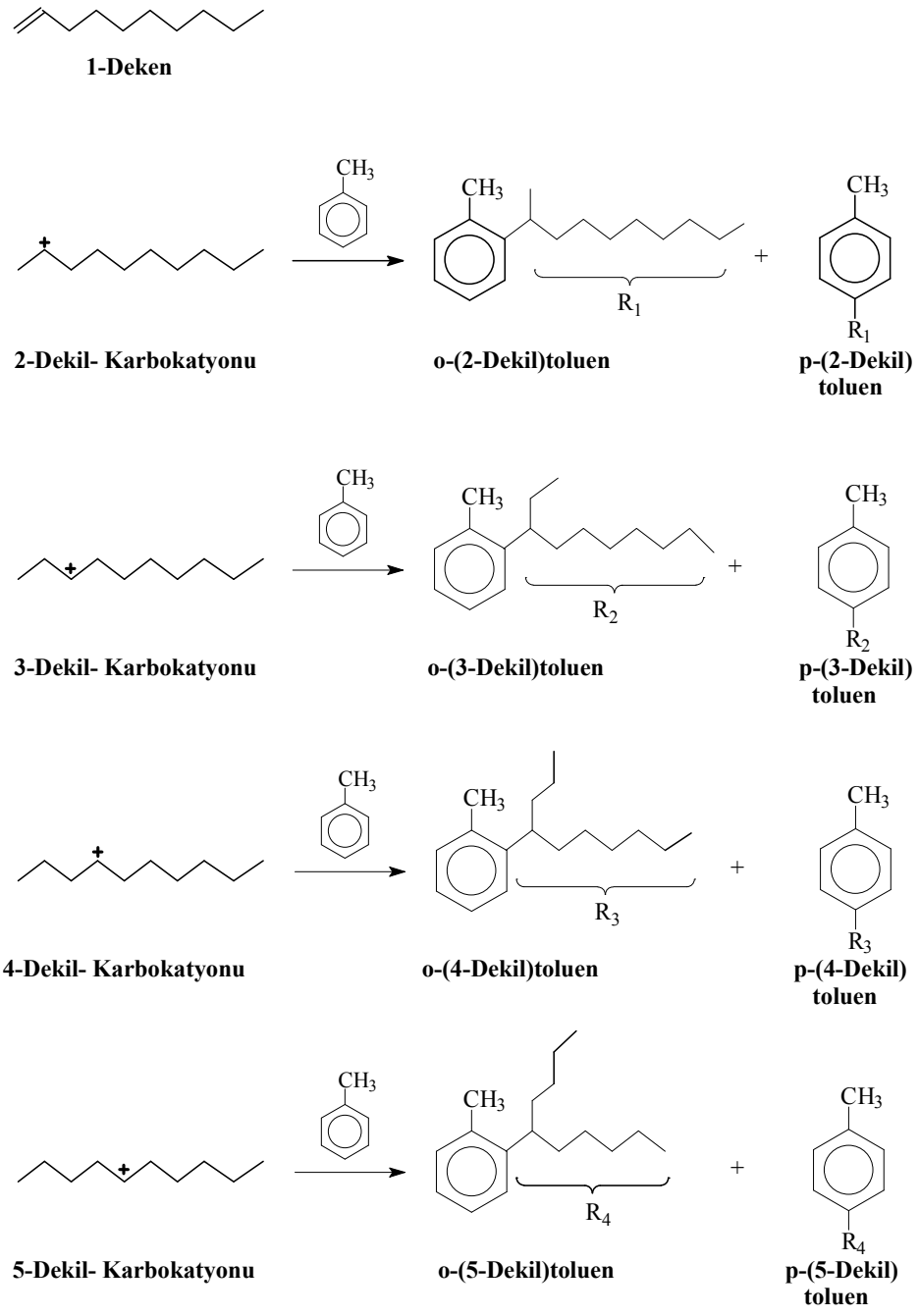


3-Oktil- Karbokatyonu **o-(3-Oktil)toluen** **p-(3-Oktil) toluen**

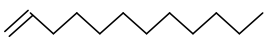


4-Oktil- Karbokatyonu **o-(4-Oktil)toluen** **p-(4-Oktil) toluen**

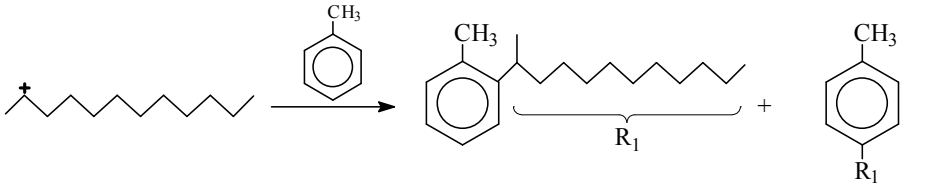
Şekil 4.4. Toluen İle 1-Okten' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi



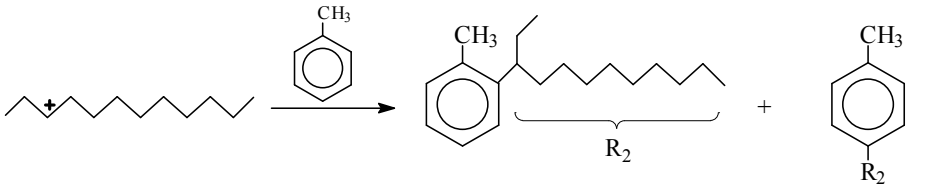
Şekil.4.5. Toluen İle 1-Deken' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi



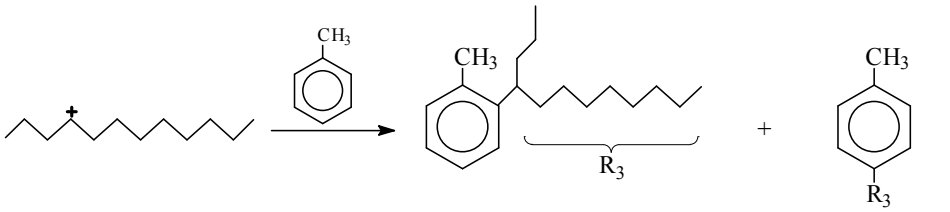
1-Dodeken



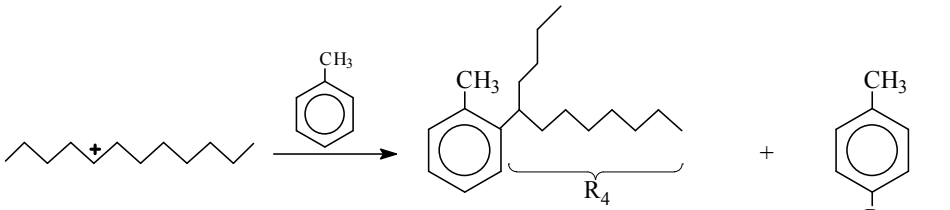
2-Dodekil- Karbokatyonu **o-(2-Dodekil)toluen** **p-(2-Dodekil) toluen**



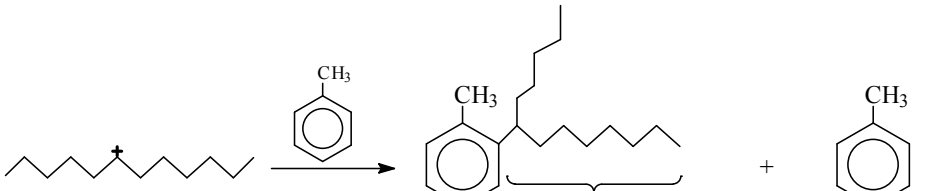
3-Dodekil- Karbokatyonu **o-(3-Dodekil)toluen** **p-(3-Dodekil) toluen**



4-Dodekil- Karbokatyonu **o-(4-Dodekil)toluen** **p-(4-Dodekil) toluen**



5-Dodekil- Karbokatyonu **o-(5-Dodekil)toluen** **p-(5-Dodekil) toluen**



6-Dodekil- Karbokatyonu **o-(6-Dodekil)toluen** **p-(6-Dodekil) toluen**

Şekil.4.6. Toluen İle 1-Dodeken' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi

4.3. o-Ksilen İle Yapılan Reaksiyonlar

Aromatik bileşik olarak o-Ksilen kullanılarak 1-Okten, 1-Deken ve 1-Dodeken olefinleriyle reaksiyonları gerçekleştirildi. Reaksiyonda kullanılan malzemeler moleküler elek üzerinden kurutuldu. 0,15 mol o-Ksilen 0,015 mol olefin ve 0,5 g SAC-13 katalizörü kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirildi. Reaksiyon 50 ml' lik cam balon içinde geri soğutucu altında, yağ banyosunda ısıtılarak ve azot atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyonlar 110 °C, 120°C ve 130°C dış sıcaklıklarında 3 saat devam ettirildi. Dış sıcaklıklar bu değerler arasında iken reaksiyon iç sıcaklığı 105-115^{o}C arasında değişmektedir.Her yarım saatte bir reaksiyon ortamından numune alınarak GC/MS analizleri yapılarak reaksiyonun ilerleyişi takip edildi. Reaksiyon sonunda oluşan ürünün kaynama aralığı, refraktif indeksve yoğunlukları ölçüldü. GC/MS analizi sonucuna göre ürünlerin ortalama molekül ağırlıkları, % verim değerleri, izomerler karakterize edildi ve izomer karışım yüzdeleri hesaplandı.

4.3.1. o-Ksilen - 1-Okten Reaksiyonu

0,15 mol (18,1 ml) o-Ksilen, 0,015 mol (2,4 ml) 1-Okten ve 0,5 g SAC-13 katalizör alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince her yarım saatte bir numune alınarak 4 numaralı GC/MS analiz yöntemi ile GC/MS analizi yapıldı. Reaksiyon sonu 3,24 g ürün (Verim:% 99,15) elde edildi.

Ürünün Kaynama Aralığı : 250-270°C
Refraktif İndeks : 1,4912 (25°C de)
Ortalama Molekül Ağırlığı: 218 g/mol
Yoğunluk : 0,8548 g/ml
Oluşan ürünlerin İzomer Oranları :
3-(2-Oktil)-o-ksilen : % 11,1
4-(2-Oktil)-o-ksilen : % 26,5
3-(3-Oktil)-o-ksilen : % 8,6
4-(3-Oktil)-o-ksilen + 3-(4-Oktil)-o-ksilen : % 33,6
4-(4-Oktil)-o-ksilen : % 20,2

4.3.2. o-Ksilen - 1-Deken Reaksiyonu

0,15 mol (18,1 ml) o-Ksilen, 0,015 mol (2,8 ml) 1-Deken ve 0,5 g SAC-13 katalizör alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince her yarım saatte bir numune alınarak 2 numaralı GC/MS analiz yöntemi ile GC/MS analizi yapıldı. Reaksiyon sonu 3,67 g ürün (Verim:% 99,37) elde edildi.

Ürünün Kaynama Aralığı : 255-275°C
Refraktif İndeks : 1,4885 (25°C de)
Ortalama Molekül Ağırlığı: 246 g/mol
Yoğunluk : 0,8518 g/ml
Oluşan ürünlerin İzomer Oranları :
3-(2-Dekil)-o-ksilen : % 13
4-(2-Dekil)-o-ksilen : % 23,9
3-(3-Dekil)-o-ksilen : % 7,8
4-(3-Dekil)-o-ksilen : % 26,2
3-(4-Dekil)-o-ksilen : % 0,6
4-(4-Dekil)-o-ksilen : % 13,9
3-(5-Dekil)-o-ksilen : % 5,7
4-(5-Dekil)-o-ksilen : % 9,02

4.3.3. o-Ksilen - 1-Dodeken Reaksiyonu

0,15 mol (18,1 ml) o-Ksilen, 0,015 mol (3,32 ml) 1-Dodeken ve 0,5 g SAC-13 katalizör alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince her yarım saatte bir numune alınarak 2 numaralı GC/MS analiz yöntemi ile GC/MS analizi yapıldı. Reaksiyon sonu 3,55 g ürün (Verim:% 86,44) elde edildi.

Ürünün Kaynama Aralığı : 265-285°C
Refraktif İndeks : 1,4875 (25°C de)
Ortalama Molekül Ağırlığı: 274 g/mol
Yoğunluk : 0,8510 g/ml

Oluşan ürünlerin İzomer Oranları :

3-(2-Dodekil)-o-ksilen : % 7,4

4-(2-Dodekil)-o-ksilen : % 18,1

3-(3-Dodekil)-o-ksilen : % 4,2

4-(3-Dodekil)-o-ksilen : % 19,3

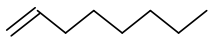
3-(4-Dodekil)-o-ksilen : % 1,9

4-(4-Dodekil)-o-ksilen + 3-(5-Dodekil)-o-ksilen : % 19,4

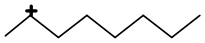
4-(5-Dodekil)-o-ksilen : % 15

3-(6-Dodekil)-o-ksilen : % 1,6

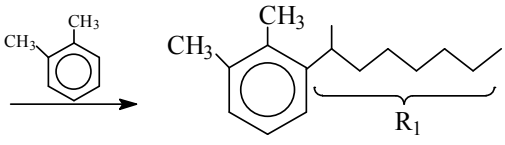
4-(6-Dodekil)-o-ksilen : % 13



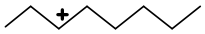
1-Okten



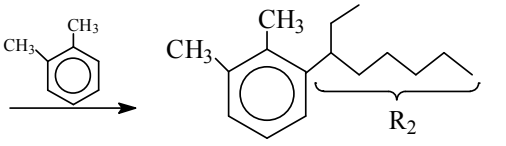
2-Oktil- Karbokatyonu



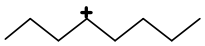
3-(2-Oktil)-o-ksilen + **4-(2-Oktil)-o-ksilen**



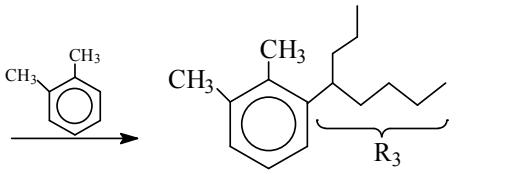
3-Oktil- Karbokatyonu



3-(3-Oktil)-o-ksilen + **4-(3-Oktil)-o-ksilen**

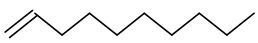


4-Oktil- Karbokatyonu

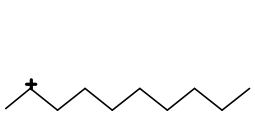


3-(4-Oktil)-o-ksilen + **4-(4-Oktil)-o-ksilen**

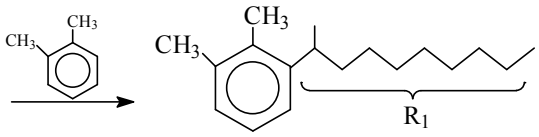
Şekil 4.7. o-Ksilen İle 1-Okten’ in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi



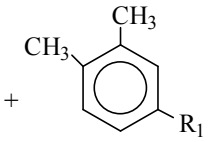
1-Deken



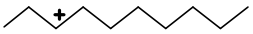
2-Dekil- Karbokatyonu



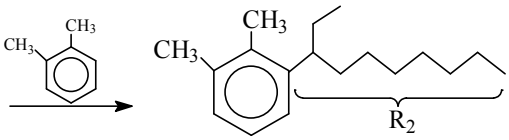
3-(2-Dekil)-o-ksilen



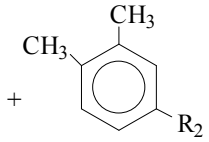
4-(2-Dekil)-o-ksilen



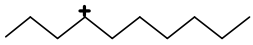
3-Dekil- Karbokatyonu



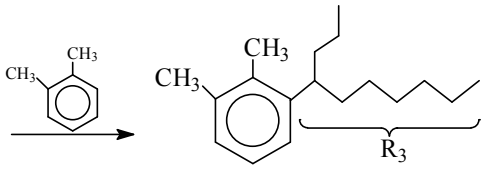
3-(3-Dekil)-o-ksilen



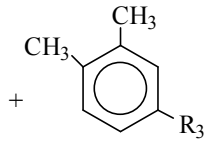
4-(3-Dekil)-o-ksilen



4-Dekil- Karbokatyonu



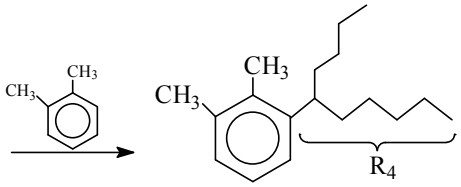
3-(4-Dekil)-o-ksilen



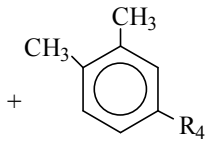
4-(4-Dekil)-o-ksilen



5-Dekil- Karbokatyonu

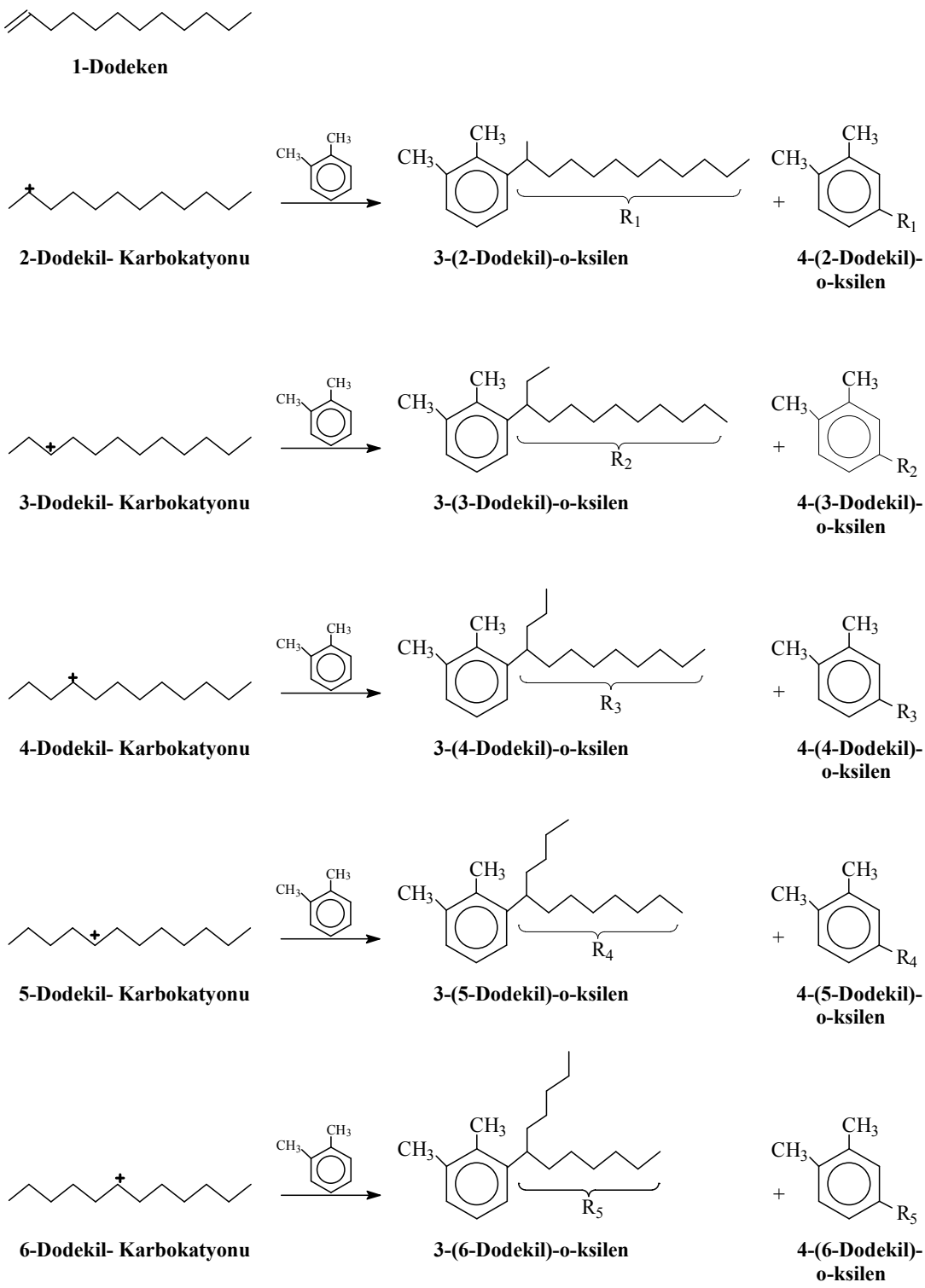


3-(5-Dekil)-o-ksilen



4-(5-Dekil)-o-ksilen

Şekil 4.8. o-Ksilen İle 1-Deken’ in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi



Şekil 4.9. o-Ksilen İle 1-Dodeken' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi

4.4. p-Ksilen İle Yapılan Reaksiyonlar

Aromatik bileşik olarak p-Ksilen kullanılarak 1-Okten, 1-Deken ve 1-Dodeken olefinleriyle reaksiyonları gerçekleştirildi. Reaksiyonda kullanılan malzemeler moleküler elek üzerinden kurutuldu. 0,15 mol p-Ksilen 0,015 mol olefin ve 0,5 g SAC-13 katalizörü kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirildi. Reaksiyon 50 ml' lik cam balon içinde geri soğutucu altında, yağ banyosunda ısıtılarak ve azot atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyonlar 110 °C, 120°C ve 130°C dış sıcaklıklarında 3 saat devam ettirildi. Dış sıcaklıklar bu değerler arasında değişirken reaksiyon iç sıcaklığı 105-115^{o}C arasında değişmektedir. Her yarım saatte bir reaksiyon ortamından numune alınarak GC/MS analizleri yapılarak reaksiyonun ilerleyişi takip edildi. Reaksiyon sonunda oluşan ürünün kaynama aralığı, refraktif indeks ve yoğunlukları ölçüldü. GC/MS analizi sonucuna göre ürünlerin ortalama molekül ağırlıkları, % verim değerleri, izomerler karakterize edldi ve izomer karışım yüzdeleri hesaplandı.

4.4.1. p-Ksilen - 1-Okten Reaksiyonu

0,15 mol (18,5 ml) p-Ksilen, 0,015 mol (2,4 ml) 1-Okten ve 0,5 g SAC-13 katalizör alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince her yarım saatte bir numune alınarak 5 numaralı GC/MS analiz yöntemi ile GC/MS analizi yapıldı. Reaksiyon sonu 3,16 g ürün (Verim:% 96,6) elde edildi.

Ürünün Kaynama Aralığı : 220-240°C
Refraktif İndeks : 1,4896 (25°C de)
Ortalama Molekül Ağırlığı: 218 g/mol
Yoğunluk :0,8534 g/ml
Oluşan ürünlerin İzomer Oranları :
2-(2-Oktil)-p-ksilen : % 45,8
2-(3-Oktil)-p-ksilen : % 30,1
2-(4-Oktil)-p-ksilen : % 24,1

4.4.2. p-Ksilen – 1-Deken Reaksiyonu

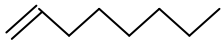
0,15 mol (18,5 ml) p-Ksilen, 0,015 mol (2,8 ml) 1-Deken ve 0,5 g SAC-13 katalizör alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince her yarım saatte bir numune alınarak 2 numaralı GC/MS analiz yöntemi ile GC/MS analizi yapıldı. Reaksiyon sonu 3,67 g ürün (Verim:% 99,47) elde edildi.

Ürünün Kaynama Aralığı : 240-260°C
Refraktif İndeks : 1,4874 (25°C de)
Ortalama Molekül Ağırlığı: 246 g/mol
Yoğunluk : 0,8516 g/ml
Oluşan Ürünlerin İzomer Oranları :
2-(2-Dekil)-p-ksilen : % 38,1
2-(3-Dekil)-p-ksilen : % 25,1
2-(4-Dekil)-p-ksilen : % 20,4
2-(5-Dekil)-p-ksilen : % 16,4

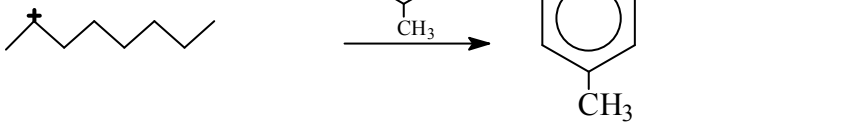
4.4.3. p-Ksilen – 1-Dodeken Reaksiyonu

0,15 mol (18,5 ml) p-Ksilen, 0,015 mol (3,32 ml) 1-Dodeken ve 0,5 g SAC-13 katalizör alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince her yarım saatte bir numune alınarak 2 numaralı GC/MS analiz yöntemi ile GC/MS analizi yapıldı. Reaksiyon sonu 3,97 g ürün (Verim:% 96,7) elde edildi.

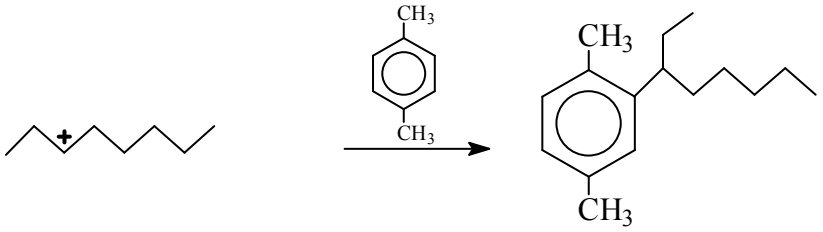
Ürünün Kaynama Aralığı : 250-270°C
Refraktif İndeks : 1,4853 (25°C de)
Ortalama Molekül Ağırlığı: 274 g/mol
Yoğunluk :0,8512 g/ml
Oluşan ürünlerin İzomer Oranları :
2-(2-Dodekil)-p-ksilen : % 30,4
2-(3-Dodekil)-p-ksilen : % 21,1
2-(4-Dodekil)-p-ksilen : % 16
2-(5-Dodekil)-p-ksilen : % 21
2-(6-Dodekil)-p-ksilen : % 11,5



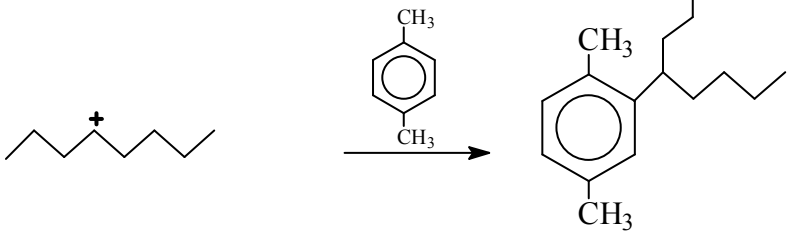
1-Okten



2-Oktil- Karbokatyonu **2-(2-Oktil)-p-ksilen**

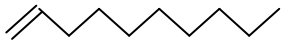


3-Oktil- Karbokatyonu **2-(3-Oktil)-p-ksilen**

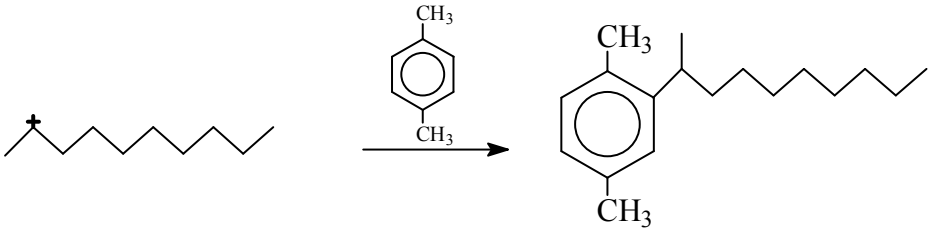


4-Oktil- Karbokatyonu **2-(4-Oktil)-p-ksilen**

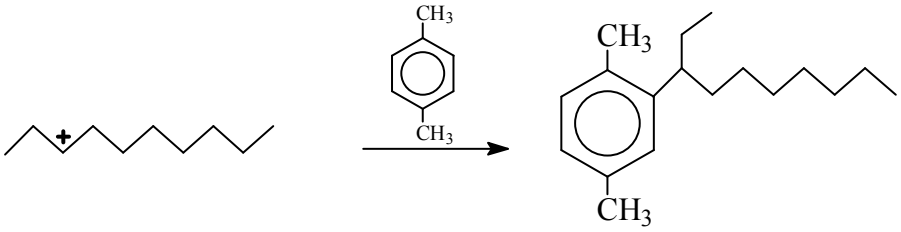
Şekil 4.10. p-Ksilen İle 1-Okten' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi



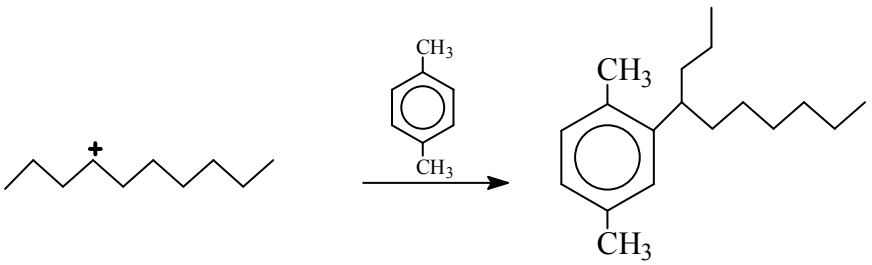
1-Deken



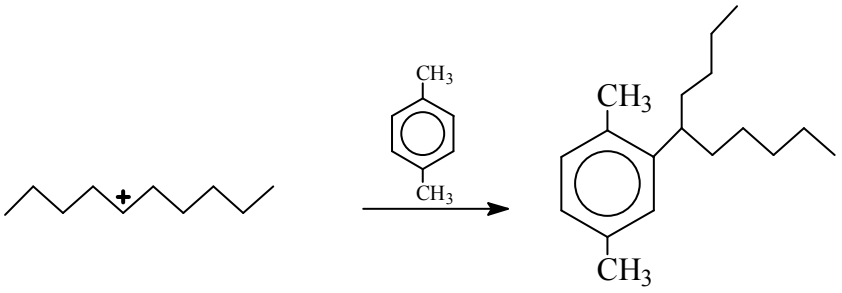
2-Dekil- Karbokatyonu **2-(2-Dekil)-p-ksilen**



3-Dekil- Karbokatyonu **2-(3-Dekil)-p-ksilen**

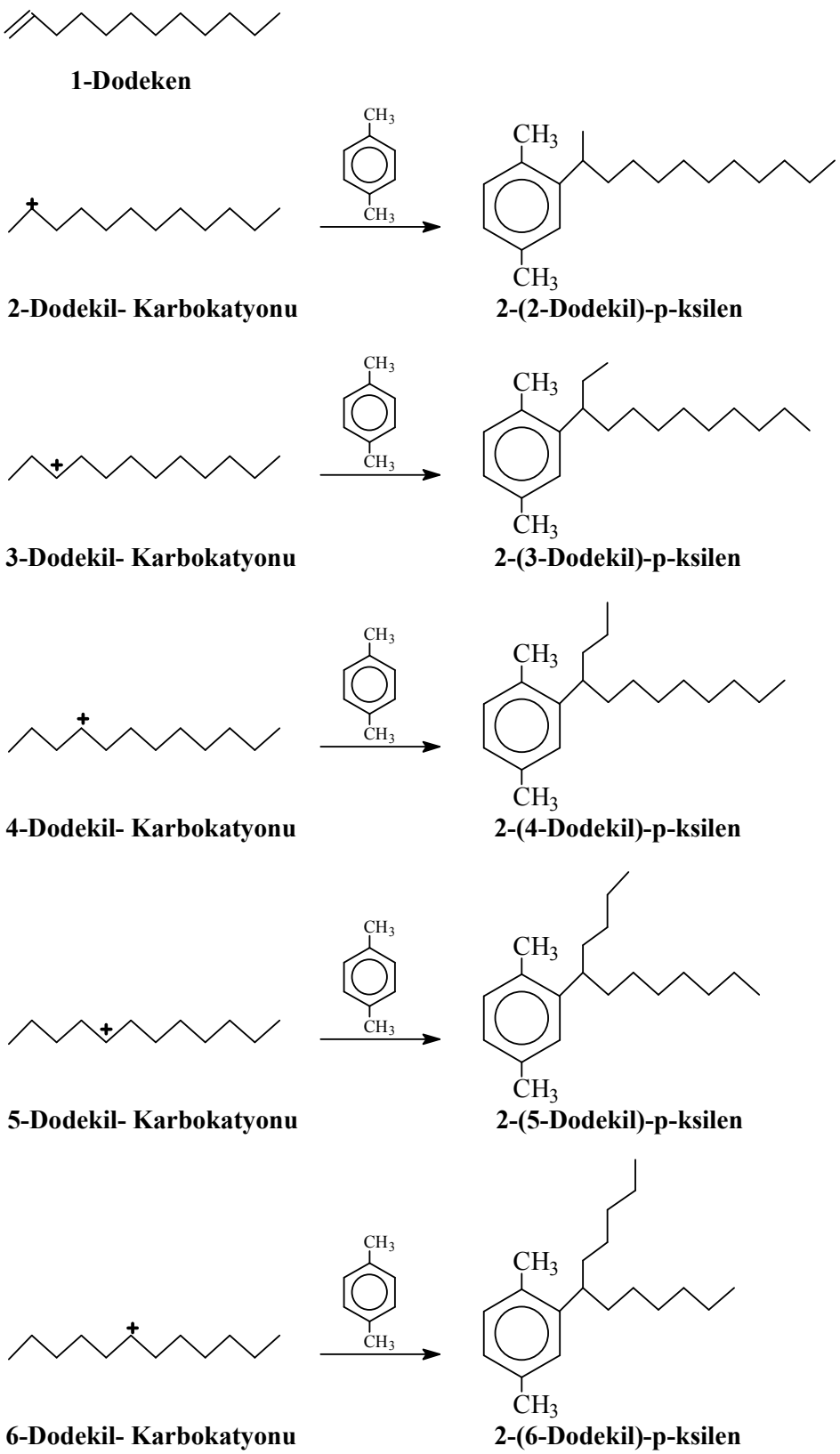


4-Dekil- Karbokatyonu **2-(4-Dekil)-p-ksilen**



5-Dekil- Karbokatyonu **2-(5-Dekil)-p-ksilen**

Şekil 4.11. p-Ksilen İle 1-Deken’ in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi



Şekil 4.12. p-Ksilen İle 1-Dodeken' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi

4.5. Kümen (İzopropilbenzen) İle Yapılan Reaksiyonlar

Aromatik bileşik olarak Kümen (izopropilbenzen) kullanılarak 1-Okten, 1-Deken ve 1-Dodeken olefinleriyle reaksiyonları gerçekleştirildi. Reaksiyonda kullanılan malzemeler moleküler elek üzerinden kurutuldu. 0,15 mol Kümen 0,015 mol olefin ve 0,5 g SAC-13 katalizörü kullanılarak reaksiyonlar gerçekleştirildi. Reaksiyon 50 ml' lik cam balon içinde geri soğutucu altında, yağ banyosunda ısıtılarak ve azot atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyonlar 110°C, 120°C ve 130°C ve gerektiğinde 140°C ve 150°C dış sıcaklıklarında 3 saat devam ettirildi. Dış sıcaklıklar bu değerler arasında değişirken reaksiyon iç sıcaklığı 105-115^{o}C arasında değişmektedir. Her yarım saatte bir reaksiyon ortamından numune alınarak GC/MS analizleri yapılarak reaksiyonun ilerleyişi takip edildi. Reaksiyon sonunda oluşan ürünün kaynama aralığı, refraktif indeks ve yoğunlukları ölçüldü. GC/MS analizi sonucuna göre ürünlerin ortalama molekül ağırlıkları, % verim değerleri, izomerler karakterize edildi ve izomer karışım yüzdeleri hesaplandı.

4.5.1. Kümen – 1-Okten Reaksiyonu

0,15 mol (20,97 ml) Kümen, 0,015 mol (2,4 ml) 1-Okten ve 0,5 g SAC-13 katalizör alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince her yarım saatte bir numune alınarak 6 numaralı GC/MS analiz yöntemi ile GC/MS analizi yapıldı. Reaksiyon sonu 3,37 g ürün (Verim:% 96,81) elde edildi.

Ürünün Kaynama Aralığı : 230-250°C
Refraktif İndeks :1,4871 (25°C de)
Ortalama Molekül Ağırlığı: 232 g/mol
Yoğunluk : 0,8472 g/ml
Oluşan Ürünlerin İzomer Oranları :
o-(2-Oktil)kümen : % 11,9
m-(2-Oktil)kümen : % 3,9
p-(2-Oktil)kümen : % 19,4
o-(3-Oktil)kümen : % 9,8

m-(3-Oktil)kümen : % 3,4
p-(3-Oktil)kümen : % 21,9
o-(4-Oktil)kümen : % 6
m-(4-Oktil)kümen : % 0,3
p-(4-Oktil)kümen : % 23,4

4.5.2. Kümen – 1-Deken Reaksiyonu

0,15 mol (20,97 ml) Kümen, 0,015 mol (2,8 ml) 1-Deken ve 0,5 g SAC-13 katalizör alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince her yarım saatte bir numune alınarak 2 numaralı GC/MS analiz yöntemi ile GCMS analizi yapıldı. Reaksiyon sonu 3,63 g ürün (Verim:% 93,03) elde edildi.

Ürünün Kaynama Aralığı : 270-290°C
Refraktif İndeks : 1,4846 (25°C de)
Ortalama Molekül Ağırlığı: 260 g/mol
Yoğunluk : 0,8460 g/ml
Oluşan Ürünlerin İzomer Oranları :
o-(2-Dekil)kümen : % 8,3
m-(2-Dekil)kümen : % 2,4
p-(2-Dekil)kümen : % 17,1
o-(3-Dekil)kümen + m-(5-Dekil)kümen : % 2,5
m-(3-Dekil)kümen : % 1,3
p-(3-Dekil)kümen + m-(4-Dekil)kümen : % 20,3
o-(4-Dekil)kümen : % 5,2
p-(4-Dekil)kümen : % 13,1
o-(5-Dekil)kümen : % 4,8
p-(5-Dekil)kümen : % 25

4.5.3. Kümen – 1-Dodeken Reaksiyonu

0,15 mol (20,97 ml) Kümen, 0,015 mol (3,32 ml) 1-Dodeken ve 0,5 g SAC-13 katalizör alınarak reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon süresince her yarım saatte bir numune alınarak 2 numaralı GC/MS analiz yöntemi ile GC/MS analizi yapıldı. Reaksiyon sonu 4,04 g ürün (Verim:% 93,62) elde edildi.

Ürünün Kaynama Aralığı : 230-250^{o}C

Refraktif İndeks : 1,4837 (25°C de)

Ortalama Molekül Ağırlığı: 288 g/mol

Yoğunluk : 0,8443 g/ml

Oluşan Ürünlerin İzomer Oranları :

o-(2-Dodekil)kümen : %6,6

m-(2-Dodekil)kümen : % 2,1

p-(2-Dodekil)kümen : % 13,8

o-(3-Dodekil)kümen : % 5,3

m-(3-Dodekil)kümen : % 1,3

p-(3-Dodekil)kümen : %13,2

o-(4-Dodekil)kümen : %5,2

m-(4-Dodekil)kümen : % 1

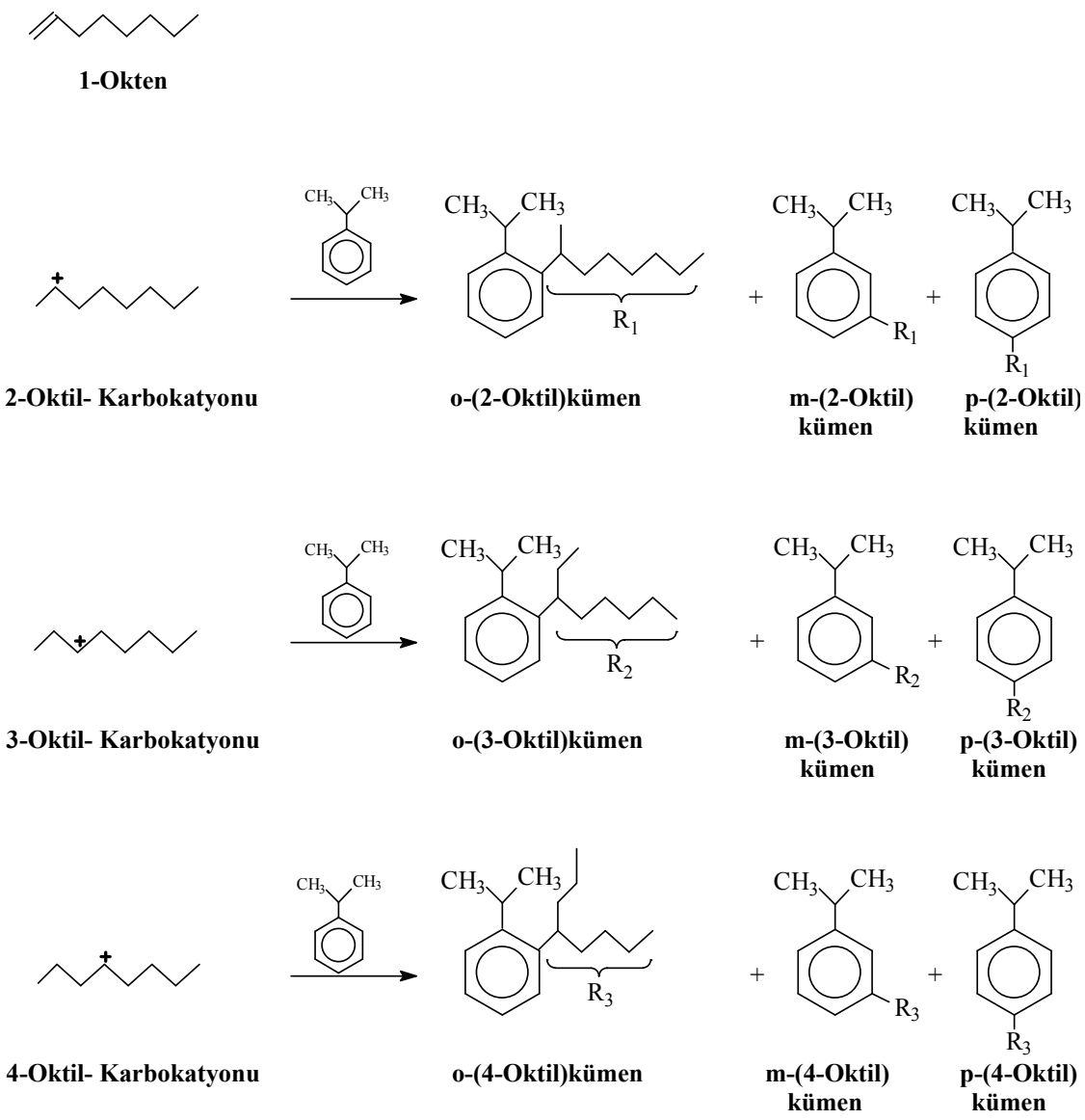
p-(4-Dodekil)kümen : %10

o-(5-Dodekil)kümen : % 5

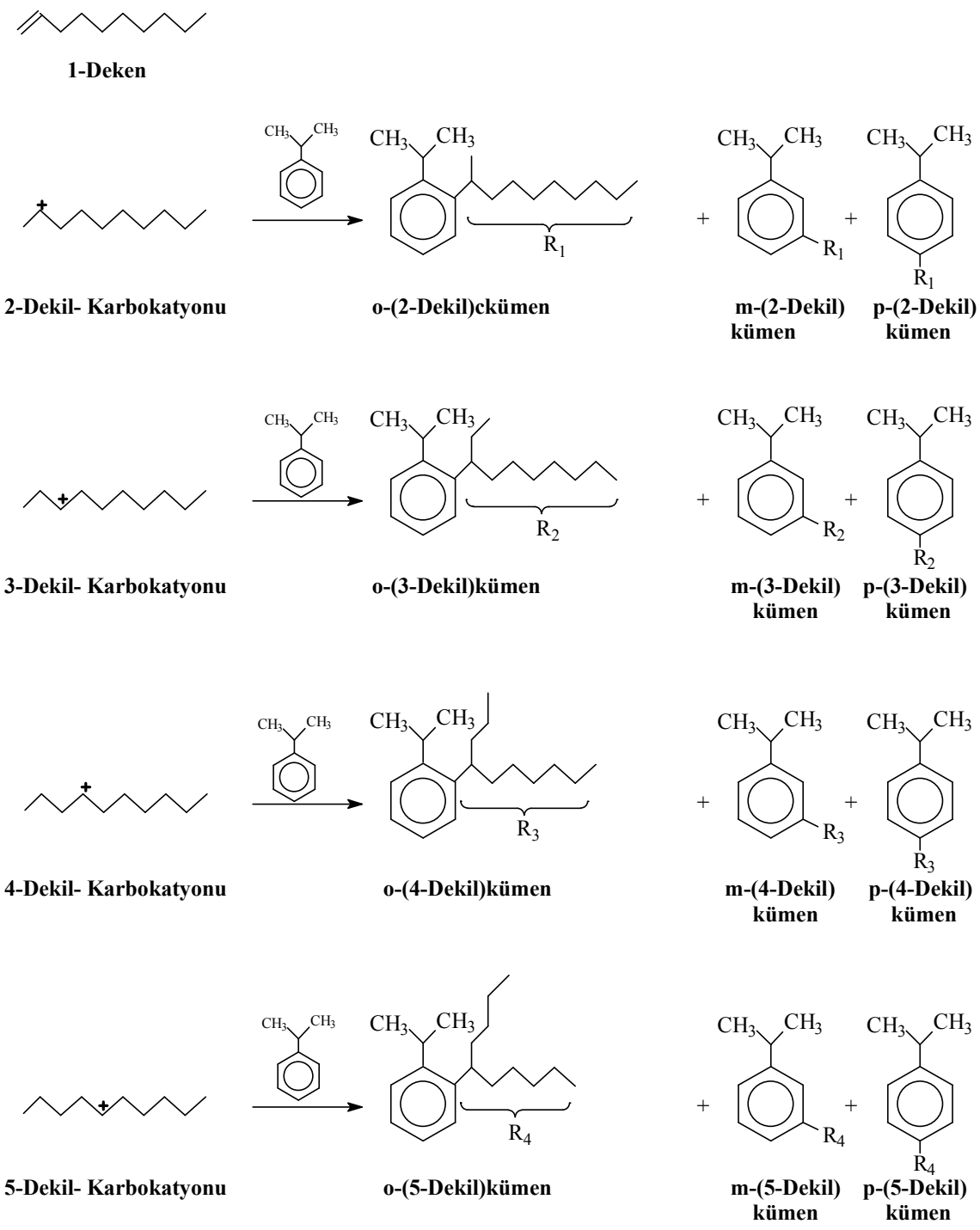
m-(5-Dodekil)kümen + o-(6-Dodekil)kümen + m-(6-Dodekil)kümen : % 8,9

p-(5-Dodekil)kümen : % 15,9

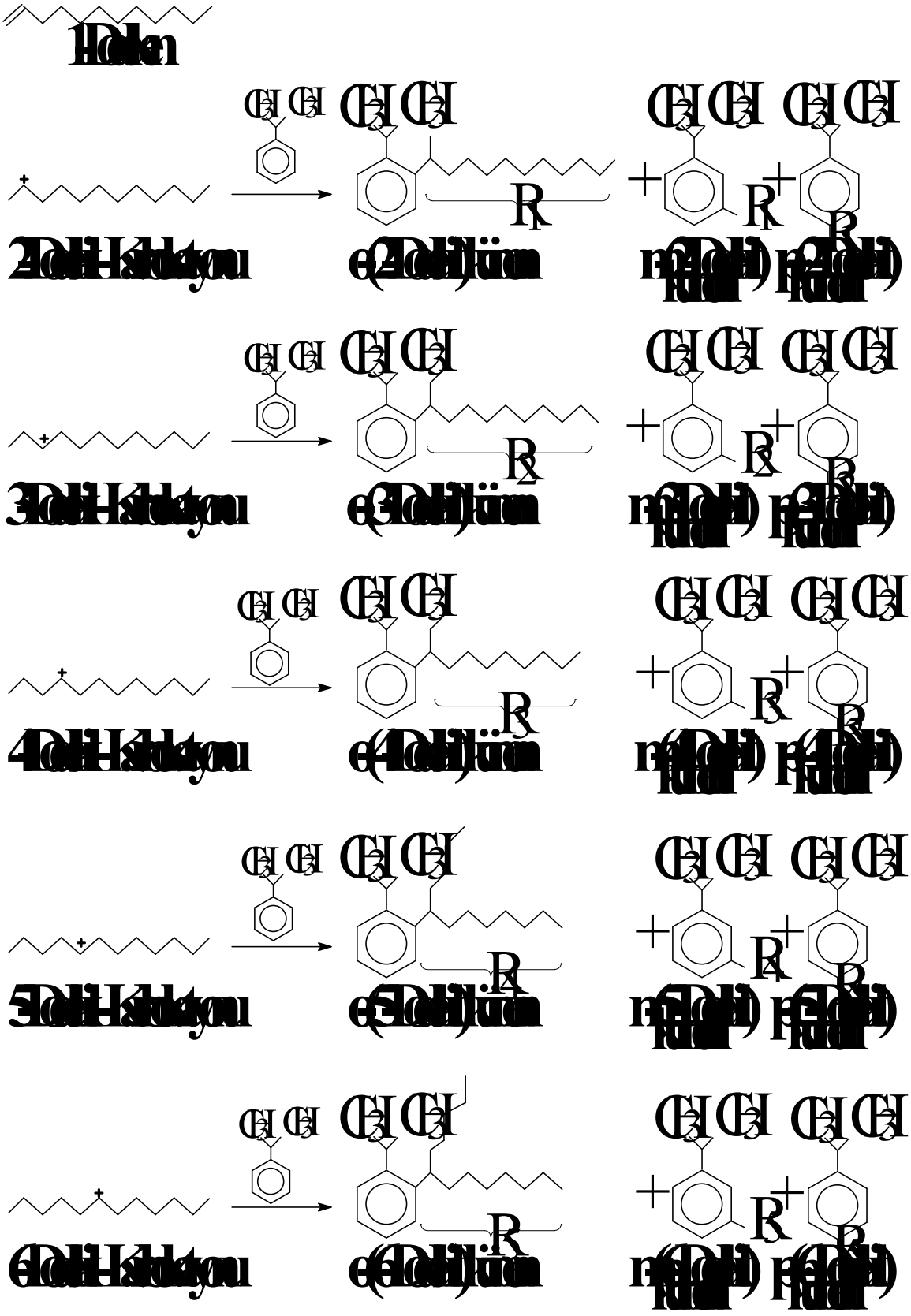
p-(6-Dodekil)kümen : % 11,7



Şekil 4.13. Kümen İle 1-Okten' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi



Şekil 4.14. Kümen İle 1-Deken' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi



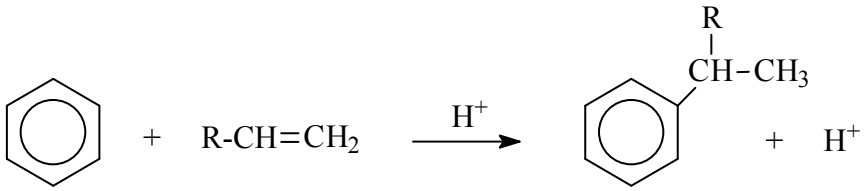
Şekil 4.15. Kümen İle 1-Dodeken' in Reaksiyonunun Şematik Gösterimi

BÖLÜM 5

BULGULAR

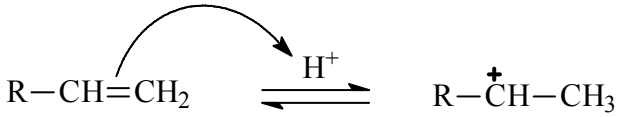
Yapılan çalışmalarda kullanılan yöntemler, deney yapılışları ve reaksiyonları, önceki bölümlerde verilmiştir. Bu bölümde yapılan deneyler sonucunda alınan GC ve MS spektrumları verilecek ve yorumlanacak. Ayrıca her reaksiyon için oluşturulan "%Oluşan Ürün-Reaksiyon Süresi" grafikleri verilecek ve yorumlanacak. Bazı reaksiyonlar için yapılan sıcaklık denemeleri grafik olarak verilecektir.

Friedel Crafts Alkilleme reaksiyonları, alkilbenzenlerin(ArR) hazırlanması için kullanılan bir yöntemdir [21]. Bronsted asidi ile katalizlenen Friedel Crafts alkillemesi için genel eşitlik aşağıdaki gibidir.

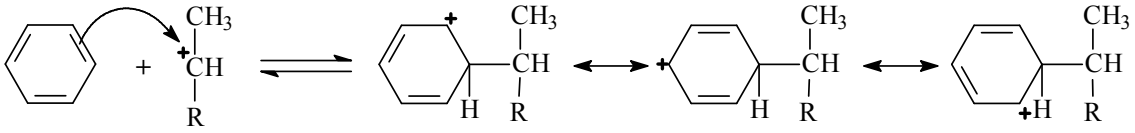


Tepkime için mekanizma karbokatyon oluşumuyla (1. basamak) başlar. Daha sonra, karbokatyon bir elektrofil olarak davranır (2. basamak) ve bir arenyum iyonu oluşturmak üzere benzen karbokatyona atak yapar. Arenyum iyonu (3. basamak) daha sonra izopropil benzeni vermek üzere bir proton kaybeder. Friedel Crafts Alkillemesi için örnek mekanizma aşağıdaki gibidir.

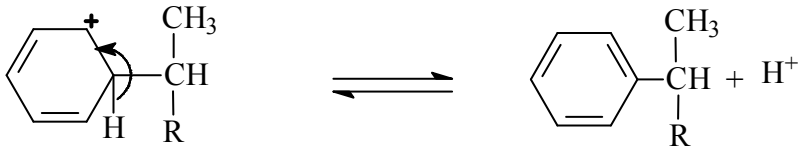
1. Basamak



2. Basamak



3. Basamak



Friedel Crafts alkillemeleri, bir alken ve bir asit karışımının kullanımı ile kısıtlı değildir. Karbokatyon (veya karbokatyon benzeri bileşikler) oluşturan diğer pek çok reaktif çiftleri kullanılabilir. Örneğin alkil halojenür ve alüminyum klorür kullanılması da mümkündür. Bir alkol ve asit karışımı kullanılarak ta Friedel Crafts alkilleme reaksiyonları yapılabilir.

Katalizör olarak kullanılan HF asidi bir Bronsted asidi iken alkilleme vasıtası olarak alkil halojenürler kullanıldığında katalizör, $AlCl_3$, $FeCl_3$ gibi Lewis asitleridir.

Bronsted-Lowry teorisine göre bir asit, proton verebilen (veya kaybeden) bir madde, baz ise proton alabilen (veya uzaklaştıran) bir maddedir.

Lewis asit-baz teorisine göre asitler elektron çifti alıcıları, bazlar ise elektron çifti vericileri olarak tanımlanır.

Reaksiyonlarda oran olarak 1 mol olefin/10 mol aromatik hidrokarbon oranı kullanılmıştır. Birçok deneme sonunda bu tür reaksiyonlarda bu oranın en verimli sonuçlar verdiği gözlenmiş ve bu yüzden bütün reaksiyonlarda bu oran kullanılmıştır. Burada aromatik bileşiğin fazla alınmasının sebeplerinden biri genel olarak aromatik bileşiklerin kaynama noktalarının olefinlerin kaynama noktalarından düşük olması sebebiyle reaksiyon sonunda ortamdan kolay uzaklaştırılabiliyor olmasıdır. Aromatik bileşiğin fazla kullanılmasının diğer bir sebebi de reaksiyon ortamında solvent etkisi göstermesindendir. Reaksiyon ortamındaki olefinin polimerleşmesi sonucu oluşan

polimerler katalizörün poröz yapısını tıkar ve katalizörün aktivitesi düşer. Aromatik bileşik fazla kullanılarak bu önlenir [48].

Reaksiyon ortamında nem olması katalizörün aktivitesini azaltacağı için reaksiyon ortamındaki kimyasal ve cam malzemeler kurutularak kullanılır.

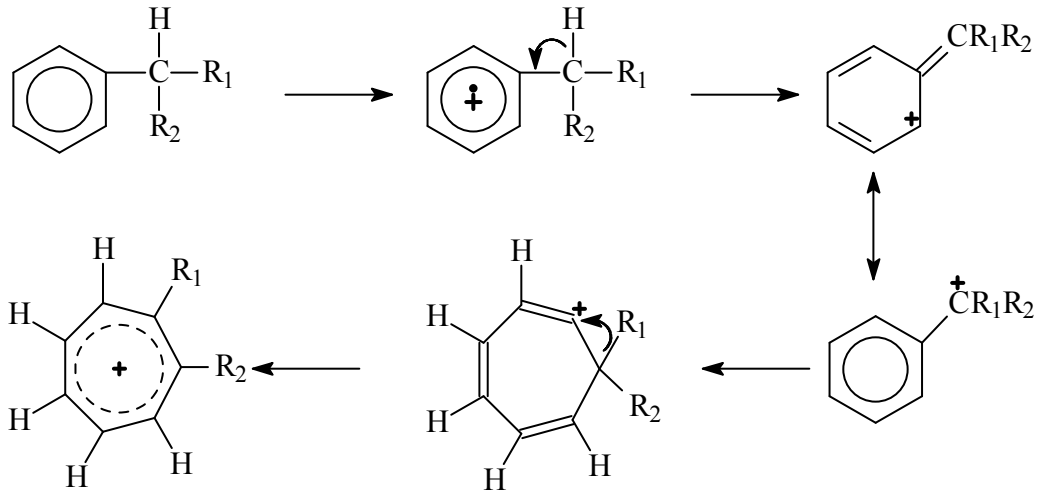
5.1 Benzen Reaksiyonları

Benzen ile 1-Okten, 1-Deken ve1-Dodeken olefinlerinin Friedel Crafts Alkilasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonların ilk yarım saat sonunda, bir saat sonunda ve üç saat sonundaki GC spektrumları verilmiştir.

Benzen – 1-Okten reaksiyonunun GC spektrumu Şekil 5.1' de verilmiştir. Spektrumda da görüleceği gibi ilk yarım saat içinde başlayan reaksiyon hızla ilerleyerek 3. saat sonunda yüksek bir verimle reaksiyon tamamlanmıştır(% Verim : % 99,88)

Benzen – 1-Okten reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin GC spektrumu ve her bir ürün izomerinin ayrı ayrı MS spektrumları Şekil 5.2' de verilmiştir. Bu spektrumda 1, 2 ve 3 numaralı üç ayrı ürün izomeri oluşmuştur. Bunlardan 1 numaralı olan 4-oktilbenzen, 2 numaralı olan 3-oktilbenzen ve 3 numaralı olan ise 2-oktilbenzen izomerleridir. Oluşan spektrumdaki pikler NIST GC/MS kütüphanesinde karşılaştırma yapılarak bu sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçlar yapılacak yorumları da destekler niteliktedir. Bu ürünleri kütle spektrumları incelendiğinde parçalanmanın bir tropilyum (sikloheptatrienil) katyonu üzerinden gerçekleştiği görülmektedir [49].

Tropilyum katyonunun oluşma mekanizması aşağıdaki gibidir.



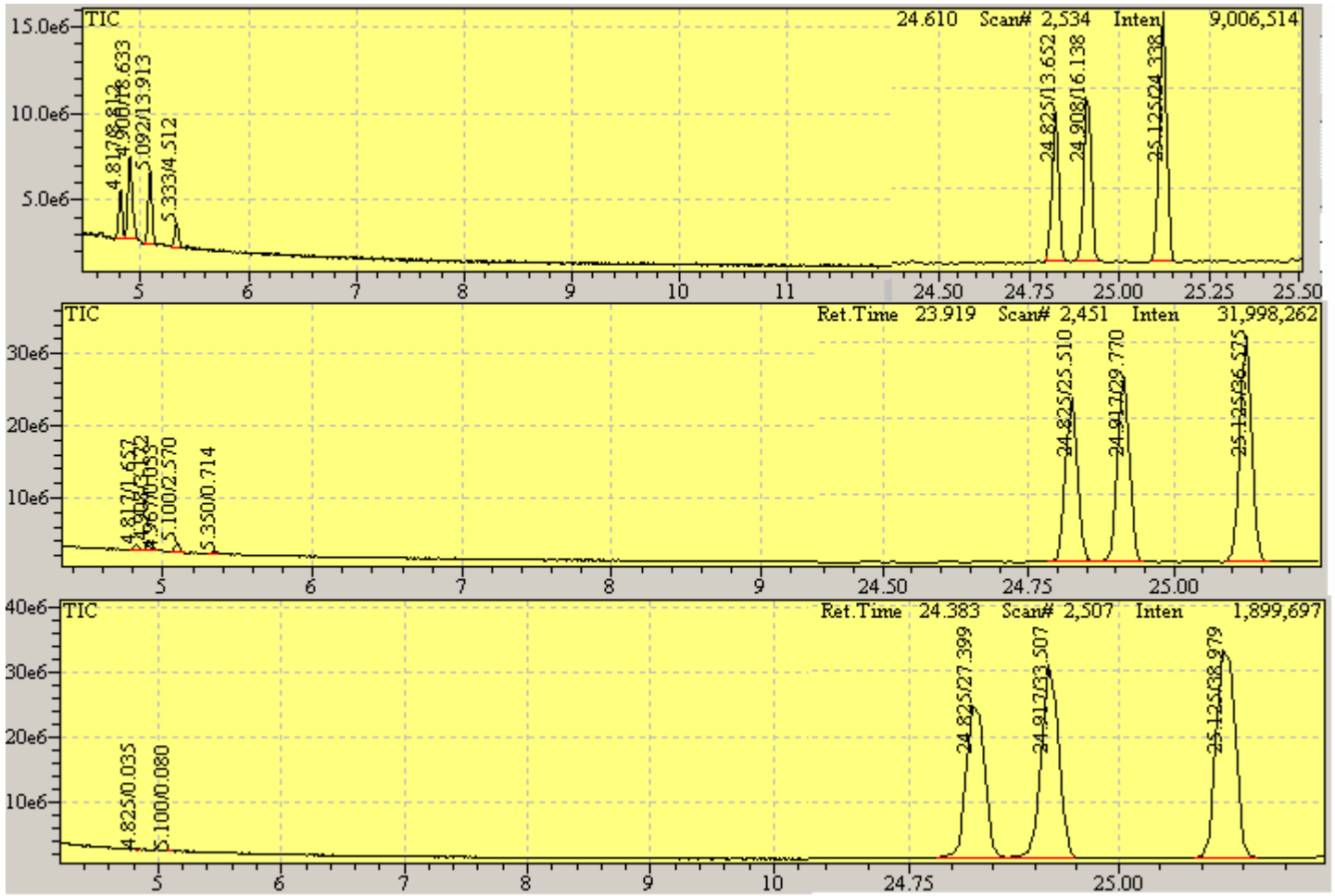
Burada oluşan sübstitue tropilyum katyonu belirgin olarak izomerleri bibirinden ayırmaktadır. 2-fenil izomerinden oluşması muhtemel tropilyum katyonunda benzene bağlı 2. karbona bağlı $–CH_3$ (metil) grubu sübstituent olarak bağlanmış durumdadır. Yani yukardaki tepkimede R_1 = $-CH_3$, R_2 = $-(CH_2)_5CH_3$ grubunu göstermektedir. Öncelikle R_2 grubu parçalanarak ayrılmaktadır. Oluşan kütle spektrumunda(3 numaralı) tropilyum katyonundan $–CH_2$ ve $-CH_3$ gruplarının kopması sonucu oluşacak bütün spektrumlar görülmektedir. R1 ise sübstituent olarak tropilyum katyonu üzerinde kalmıştır. Bu şekildeki monometil sübstitue tropilyum katyonu, 3 numaralı ürün izomeri olan 2-fenil izomerinin spektrumunda m/z = 105 temel pik olarak görülmektedir.

3-fenil izomerisinde ise 3. karbona bağlı etil grubu tropilyum katyonunda sübstituent olarak bulunmaktadır. Bu durumda 2 numaralı ürün izomeri olan 3-fenil izomerinin kütle spektrumunda monoetil tropilyum katyonu, m/z = 119 (bağıl yükseklik=36,68) piki olarak zayıf bir şekilde görülmektedir. Bu spektrumda sübstitue olmayan tropilyum katyonu m/z = 91 temel pik olarak görülmektedir.

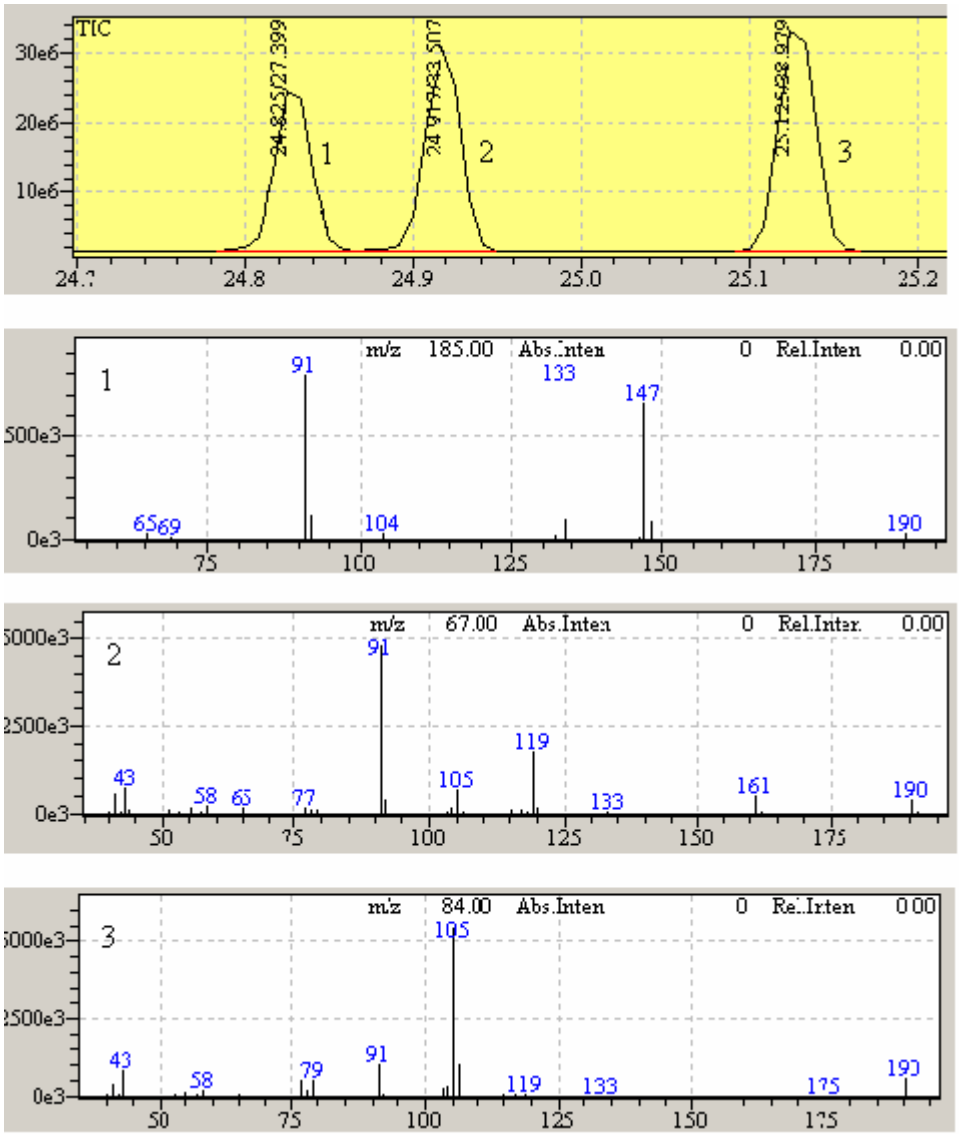
4-fenil izomerinde ise 4. karbona bağlı propil grubu($-CH_2CH_2CH_3$) tropilyum katyonunda sübstituent olarak bulunmaktadır. Bu durumda 1 numaralı ürün izomeri olan 4-fenil izomerinin kütle spektrumunda monopropil tropilyum katyonu m/z = 133(bağıl yükseklik =15,64) piki olarak daha zayıf bir şekilde görülmektedir. Yine bu spektrumda da sübstitue olmayan tropilyum katyonu m/z = 91 temel pik olarak görülmektedir.

2-fenil izomerinden 4-fenil izomerine doğru gidildikçe spektrumdaki izomerinin beklenen piki intensite olarak azalmaktadır. Bu ürün miktarının da bu sırada azaldığını gösterir. Ürün içerisindeki 2-fenil izomerinin % oranı; 39, 3-fenil izomerisinin % oranı; 33,6 ve 4-fenil izomerisinin % oranı; 27,4 şeklindedir. Bu oranlar reaksiyon sırasında oluşan 2-oktil, 3-oktil ve 4-oktil karbokatyonlarının sterik engelin etkisiyle reaksiyon verebilme kabiliyetlerini göstermektedir.Buna göre sterik engeli en az olan 2-oktil oran olarak en fazla ürün izomerini vermiştir, sterik engeli en çok olan 4-oktil ise oran olarak en az olan ürün izomerini vermiştir.

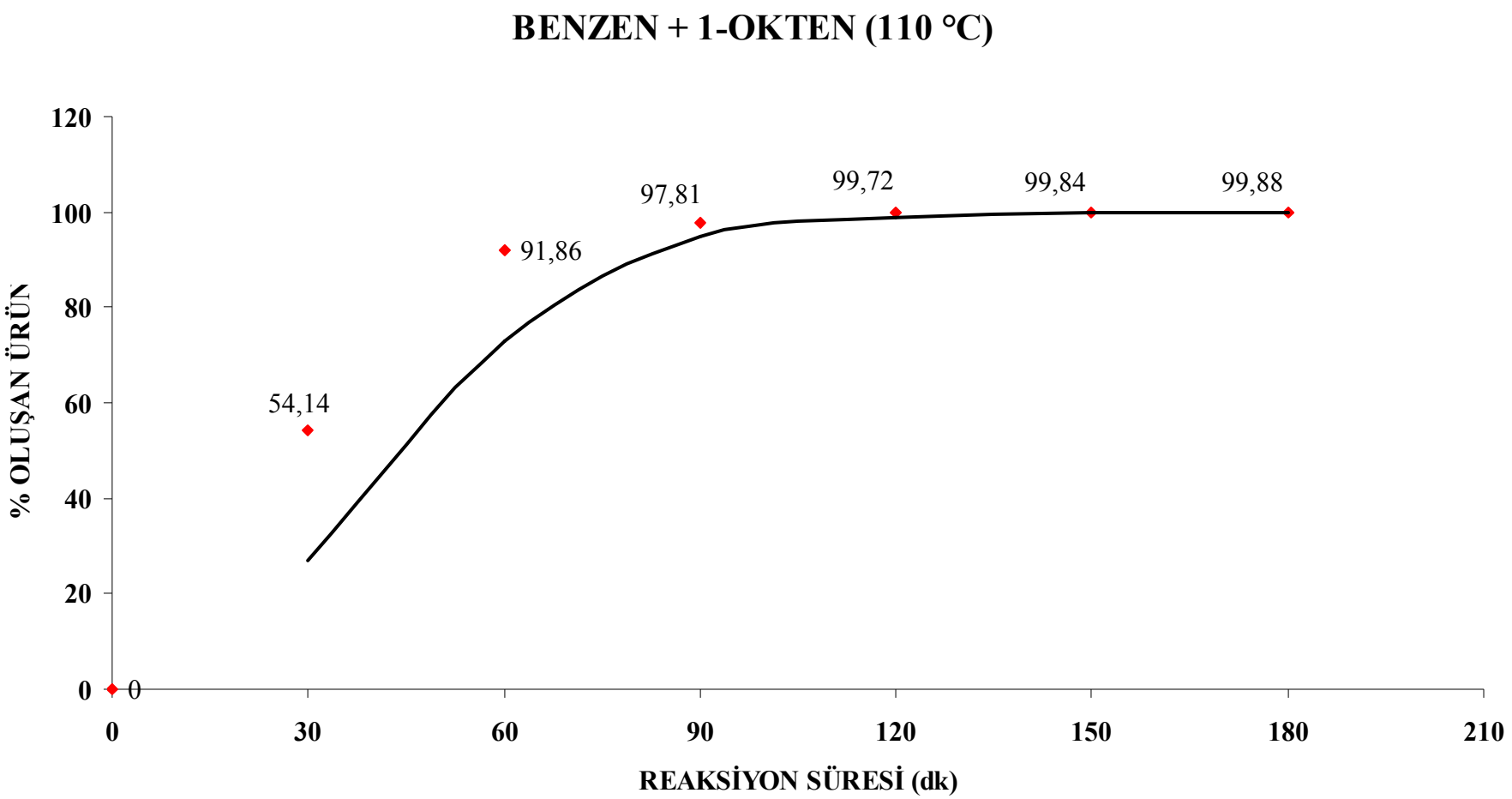
Reaksiyon sırasında her yarım saatte bir reaksiyon ortamından alınan numunelerin GC/MS analizleri sonucuna göre hazırlanan “Reaksiyon süresi - % Oluşan ürün” grafiği, Şekil 5.3’ de görülmektedir. Bu grafiğe göre 1,5 saat sonunda verim % 95’ in üzerine çıkmıştır.



Şekil 5.1. Benzen – 1-Okten Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları



Şekil 5.2. Benzen – 1-Okten Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları



Şekil 5.3. Benzen – 1-Okten Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği

Benzen – 1-Deken reaksiyonunun GC spektrumu Şekil 5.4' de verilmiştir. Spektrumda da görüleceği gibi ilk yarım saat içinde başlayan reaksiyon hızla ilerleyerek 3. saat sonunda yüksek bir verimle reaksiyon tamamlanmıştır(% Verim : % 99,7)

Benzen – 1-Deken reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin GC spektrumu ve her bir ürün izomerinin ayrı ayrı MS spektrumları Şekil 5.5' de verilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler 4 farklı izomerden oluşmaktadır. NIST GC/MS kütüphanesinin karşılaştırmalarına göre 1 numaralı pik 5-dekilbenzen izomerine, 2 numaralı pik 4-dekilbenzen izomerine, 3 numaralı pik 3-dekilbenzen izomerine ve 4 numaralı pik ise 2-dekilbenzen izomerine aittir. Yapılacak yorumlar da bu sonucu destekler niteliktedir. Burada da yine parçalanma tropilyum katyonu üzerinden gerçekleşmektedir.

4 numaralı ürün izomeri olan 2-dekilbenzen izomerinde oluşması muhtemel olan sübstitue tropilyum katyonunda sübstituent $–CH_3$ grubudur ve kütle spektrumunda monometil tropilyum katyonu m/z = 105 temel piki olarak görülmektedir.

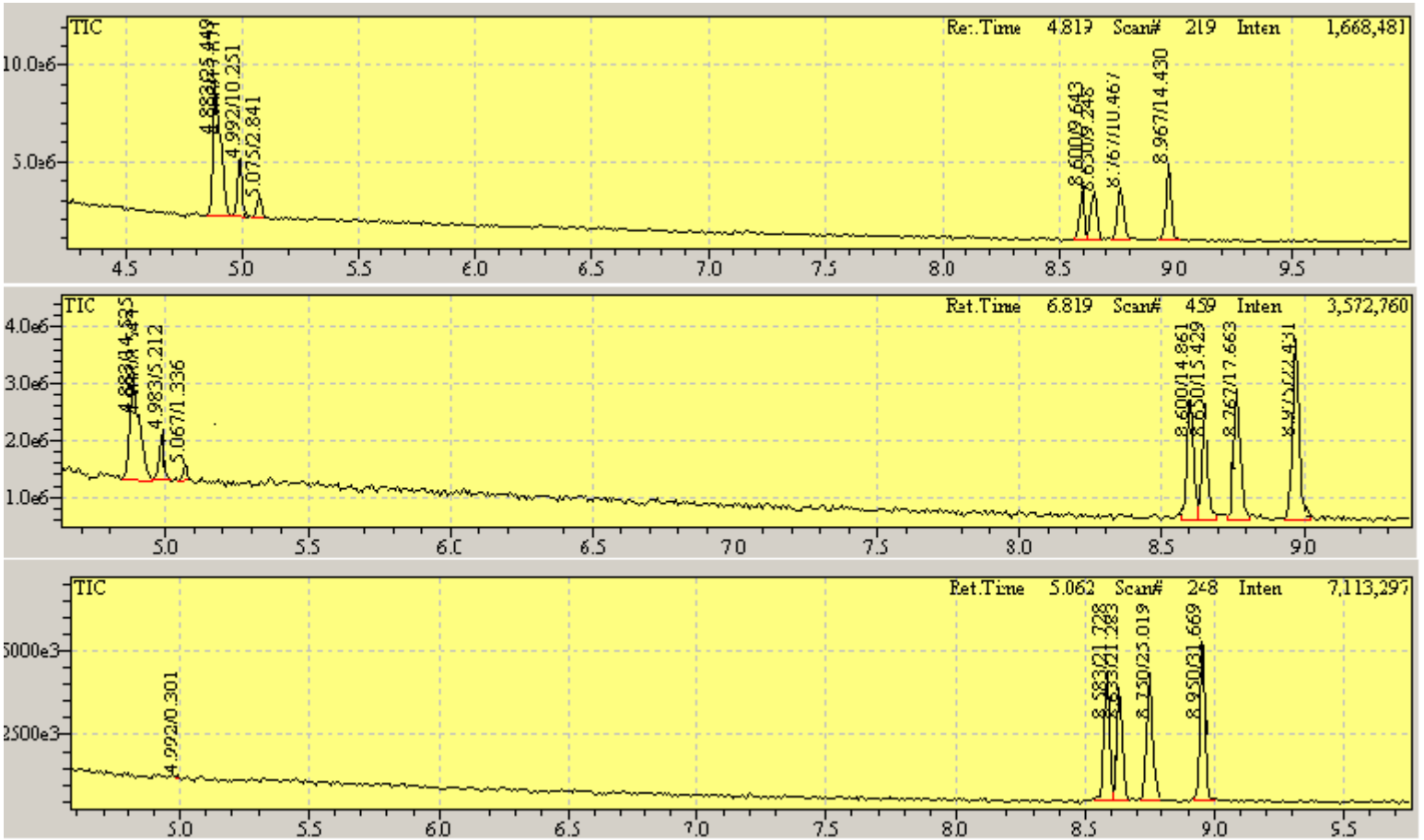
3 numarlı ürün izomeri olan 3-dekilbenzen izomerinde oluşması muhtemel olan sübstitue tropilyum katyonunda sübstituent $–CH_2CH_3$ grubudur ve kütle spektrumunda monoetil tropilyum katyonu m/z = 119(bağıl yükseklik =32,51) piki olarak görülmektedir. Bu spektrumda sübstitue olmayan tropilyum katyonu m/z = 91 de temel pik olarak görülmektedir.

2 numaralı ürün izomeri olan 4-dekilbenzen izomerinde oluşması muhtemel olan sübstitue tropilyum katyonunda sübstituent $–CH_2CH_2CH_3$ grubudur ve kütle spektrumunda monopropil tropilyum katyonu m/z = 133 (bağıl yükseklik =17,25) zayıf bir pik olarak görülmektedir. Bu spektrumda sübstitue olmayan tropilyum katyonu m/z = 91 de temel pik olarak görülmektedir.

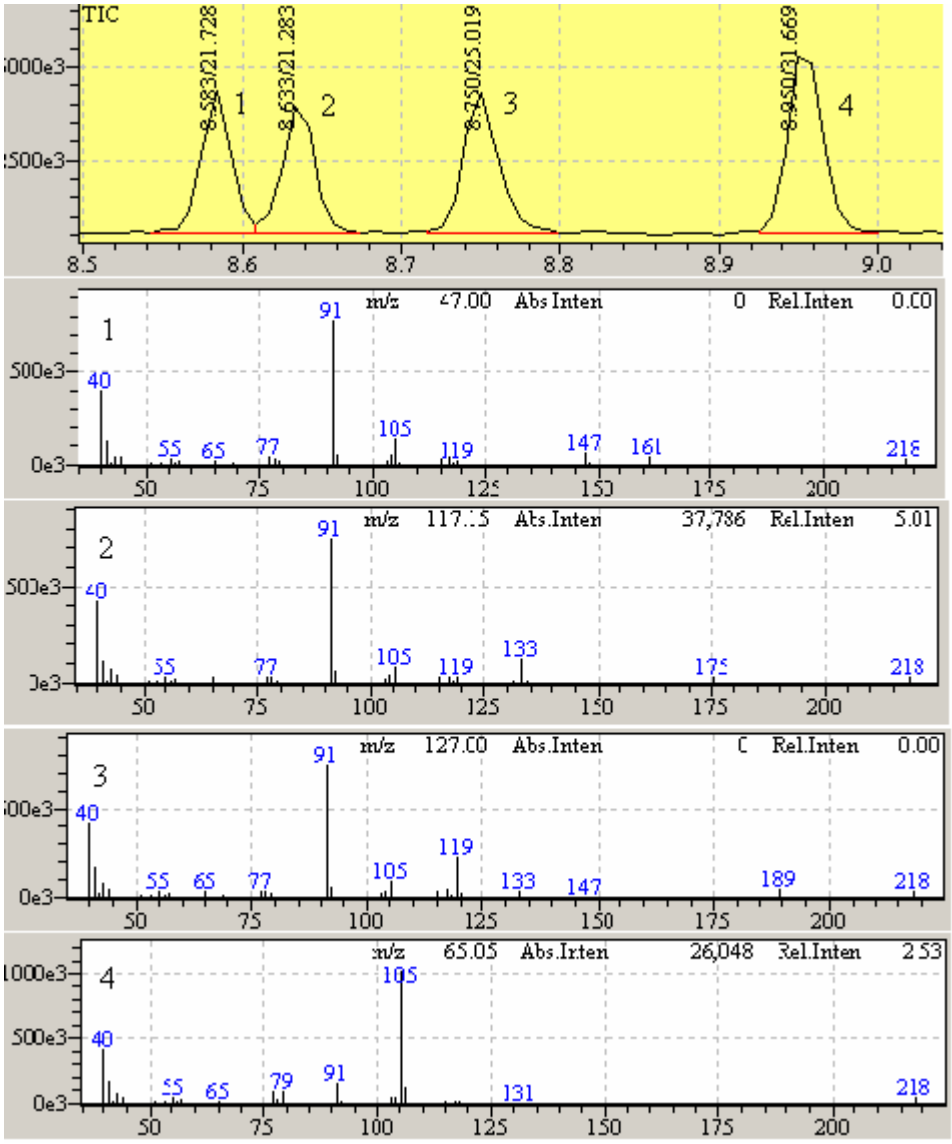
1 numaralı ürün izomeri olan 5-dekilbenzen izomerinde oluşması muhtemel olan sübstitue tropilyum katyonunda sübstituent $–CH_2CH_2CH_2CH_3$ grubudur ve kütle spektrumunda monobutil tropilyum katyonu m/z = 147(bağıl yükseklik =9,63) daha zayıf bir pik olarak görülmektedir. Bu spektrumda sübstitue olmayan tropilyum katyonu m/z = 91 de temel pik olarak görülmektedir.

Ürün içerisindeki 2-dekilbenzen izomeri % 31,8, 3-dekilbenzen izomeri % 25,1, 4-dekilbenzen izomeri % 21,3, 5-dekilbenzen izomeri % 21,8 oranında bulunmaktadır.

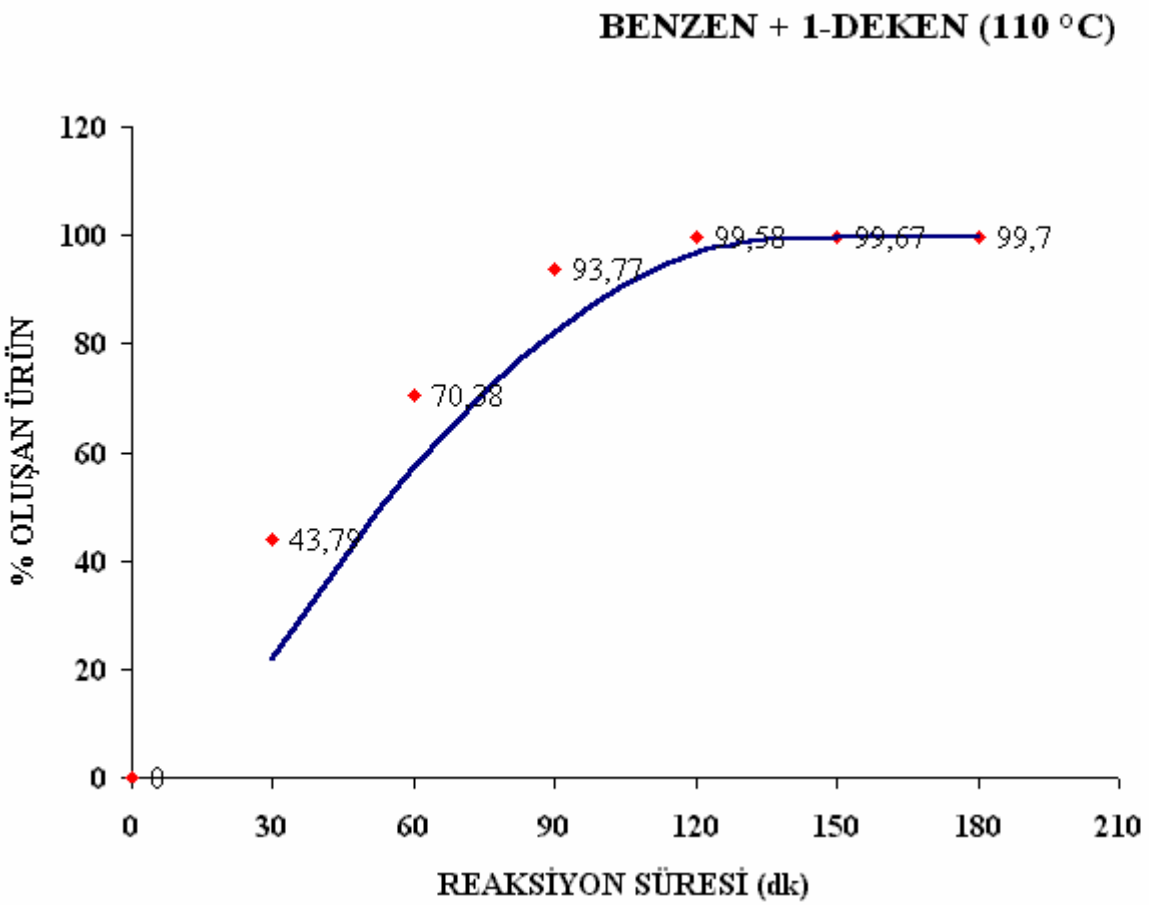
Reaksiyon sırasında her yarım saatte alınan numunelerin GC/MS analiz sonuçlarına göre hazırlanan "Reaksiyon süresi-%Oluşan ürün" grafiği Şekil 5.6' da görülmektedir. Bu grafiğe göre 2 saat sonunda reaksiyon verimi % 95 in üzerine çıkmıştır



Şekil 5.4. Benzen – 1-Deken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları



Şekil 5.5. Benzen – 1-Deken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları



Şekil 5.6. Benzen – 1-Deken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği

Benzen – 1-Dodeken reaksiyonunun GC spektrumu Şekil 5.7' de verilmiştir. Spektrumda da görüleceği gibi ilk yarım saat içinde başlayan reaksiyon ilerleyerek 3 saat sonunda yüksek bir verimle reaksiyon tamamlanmıştır(% Verim : % 99,06)

Benzen – 1-Dodeken reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin GC spektrumu ve her bir ürün izomerinin ayrı ayrı MS spektrumları Şekil 5.8' de verilmiştir. Reaksiyon sonucu oluşan ürünler 5 farklı izomeriden oluşmaktadır. NIST GC/MS kütüphanesinin karşılaştırmalarına göre 1 numaralı pik 6-dodekilbenzen, 2 numaralı pik 5-dodekilbenzen, 3 numaralı pik 4-dodekilbenzen, 4 numaralı pik 3-dodekilbenzen, 5 numaralı pik 2-dodekilbenzen izomerlerine aittir. Yapılacak yorumlar da bu sonucu destekler niteliktedir. Burada da yine parçalanma tropilyum katyonu üzerinden gerçekleşmektedir.

5 numaralı ürün izomeri olan 2-dodekilbenzenden oluşabilecek monometil tropilyum katyonu m/z = 105 temel pik olarak görülmektedir.

4 numaralı ürün izomeri olan 3-dodekilbenzenden oluşabilecek monoetil tropilyum katyonu m/z = 119 (bağıl yükseklik =39,10) zayıf bir pik şeklinde görülmektedir. Sübstitue olmayan tropilyum katyonu m/z = 91 temel piki olarak görülmektedir.

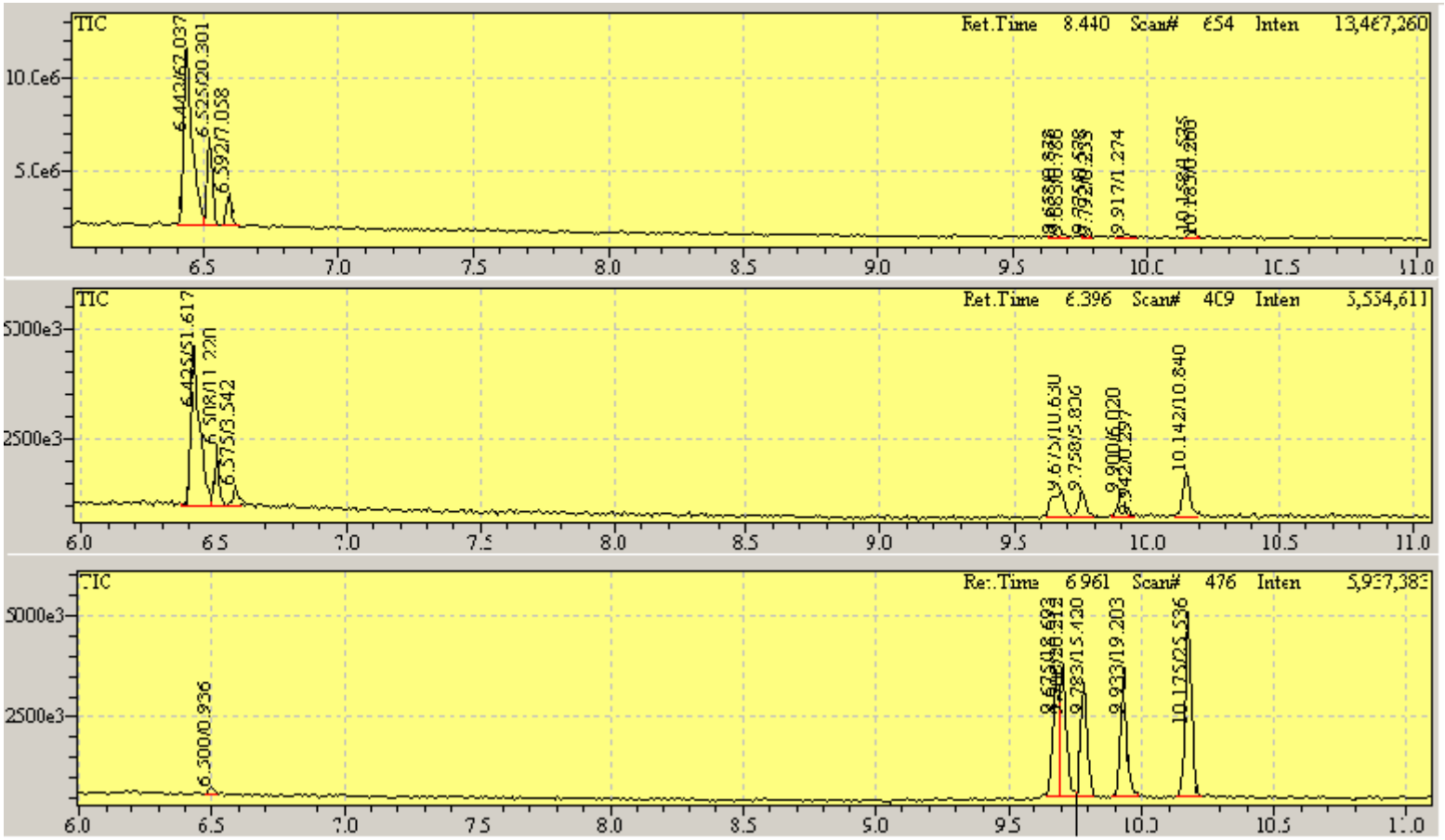
3 numaralı ürün izomeri olan 4-dodekilbenzenden oluşabilecek monopropil tropilyum katyonu m/z = 133 (bağıl yükseklik=20,59) zayıf pik şeklinde görülmektedir. Sübstitue olmayan tropilyum katyonu m/z = 91 temel piki olarak görülmektedir.

2 numaralı ürün izomeri olan 5-dodekilbenzenden oluşabilecek monobutil tropilyum katyonu m/z = 147(bağıl yükseklik =12,1) zayıf pik şeklinde görülmektedir. Sübstitue olmayan tropilyum katyonu m/z = 91 temel piki olarak görülmektedir.

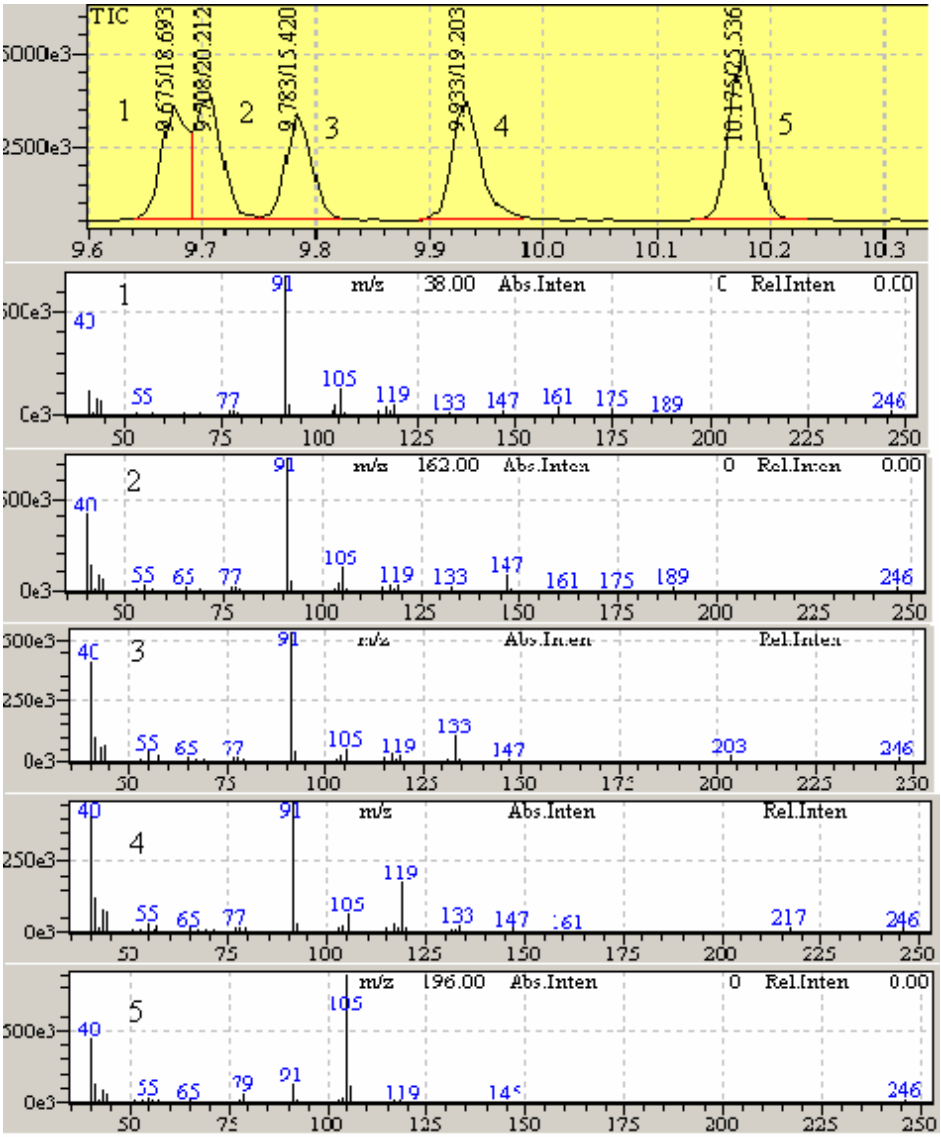
1 numaralı ürün izomeri olan 6- dodekilbenzenden oluşabilecek monopentil tropilyum katyonu m/z = 161(bağıl yükseklik =6,7) zayıf pik şeklinde görülmektedir. Sübstitue olmayan tropilyum katyonu m/z = 91 temel piki olarak görülmektedir.

Ürün içerisindeki izomerlerden 2-dodekilbenzen %25,8, 3- dodekilbenzen %19,4, 4- dodekilbenzen %15,4, 5- dodekilbenzen %20,40, 6- dodekilbenzen 18,87 oranında bulunmaktadır.

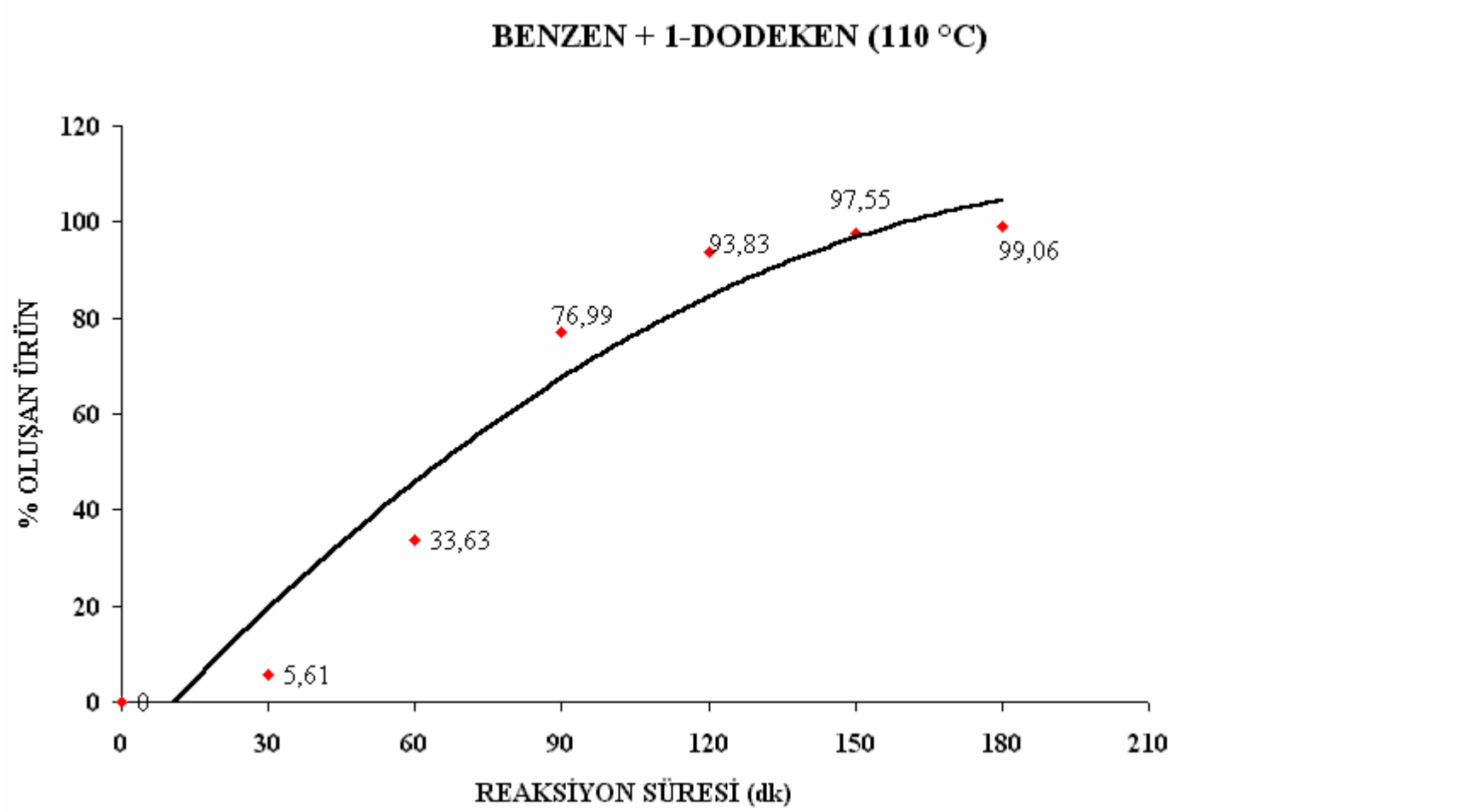
Reaksiyon sırasında her yarım saatte bir reaksiyon ortamından alınan numunelerin GC/MS analiz sonuçlarına göre hazırlanan "Reaksiyon süresi-% Oluşan ürün" grafiği Şekil 5.9' da görülmektedir. Bu grafiğe göre 2,5 saat sonunda reaksiyon verimi % 95'in üzerine çıkmıştır.



Şekil 5.7. Benzen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları



Şekil 5.8. Benzen – 1-Dodeken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları



Şekil 5.9. Benzen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği

5.2 Toluen Reaksiyonları

Toluen ile 1-Okten, 1-Deken ve1-Dodeken olefinlerinin Friedel Crafts Alkilasyon reaksiyonları gerçekleştirildi.

Toluen–1-Okten reaksiyonunun ilk yarım saat, 1 saat ve 3 saat sonundaki GC spektrumları Şekil 5.10' da verilmiştir. Spektrumlara göre ilk yarım saat içinde başlayan reaksiyon ilerleyerek 3 saat sonunda yüksek bir verimle sonuçlanmıştır(Verim=%99,79).

Toluen – 1-Okten reaksiyonu sonucunda oluşan ürünlerin GC spektrumları ve her bir ürünün sırasıyla MS spektrumları Şekil 5.11' de verilmiştir. Bu reaksiyon sonunda 6 farklı ürün izomeri oluşmuştur. Bu ürünlerden üçü o-, diğer üçü p- izomerleri içermektedir. m- ürün yoktur ya da tayin edilemeyecek kadar azdır. Çünkü toluendeki metil grubu o- ve p- yönlendirici bir gruptur ve oluşan ürünlerde sübstituentin metil grubuna göre o- ve p- pozisyonlarına bağlanması daha olasıdır.

Spektrumdaki 1 numaralı pik o-(4-oktil)toluen, 2 numaralı pik p-(4-oktil)toluen, 3 numaralı pik p-(3-oktil)toluen, 4 numaralı pik o-(3-oktil)toluen, 5 numaralı pik p-(2-oktil)toluen, 6 numaralı pik o-(2-oktil)toluen izomerlerine aittir.

Burada da benzen halkasının ürünlerinde olduğu gibi tropilyum katyonunun oluşumu söz konusudur. Oluşan sübstitue tropilyum katyonları ürün izomerlerini belirgin bir şekilde ayırmaktadır. Burada oluşacak tropilyum katyonu benzene bağlı metil grubundan dolayı bir sübstituente sahiptir. Alkil gruplarının bağlanmasıyla da ikinci sübstituent oluşmaktadır. Yani oluşan tropilyum katyonları disübstituedir.

5 ve 6 numaralı ürün izomerleri olan o- ve p-(2-oktil)toluen ürünlerinde toluene bağlı olan alkil grubunun ikinci karbonuna bağlı olan $–CH_3$ grubu metil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan dimetil sübstitue tropilyum katyonu 5 ve 6 numaralı kütle spektrumlarında m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

3 ve 4 ürün izomerleri olan p- ve o-(3-oktil)toluen ürünlerinde toluene bağlı ikinci karbona bağlı $–CH_2CH_3$ grubu metil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan etil metil sübstitue tropilyum katyonu 3 ve 4 numaralı kütle spektrumlarında m/z = 133 (bağıl yükseklik = 38) zayıf bir pik halinde görülmektedir. 3 numaralı izomerin kütle spektrumunda metil sübstitue tropilyum

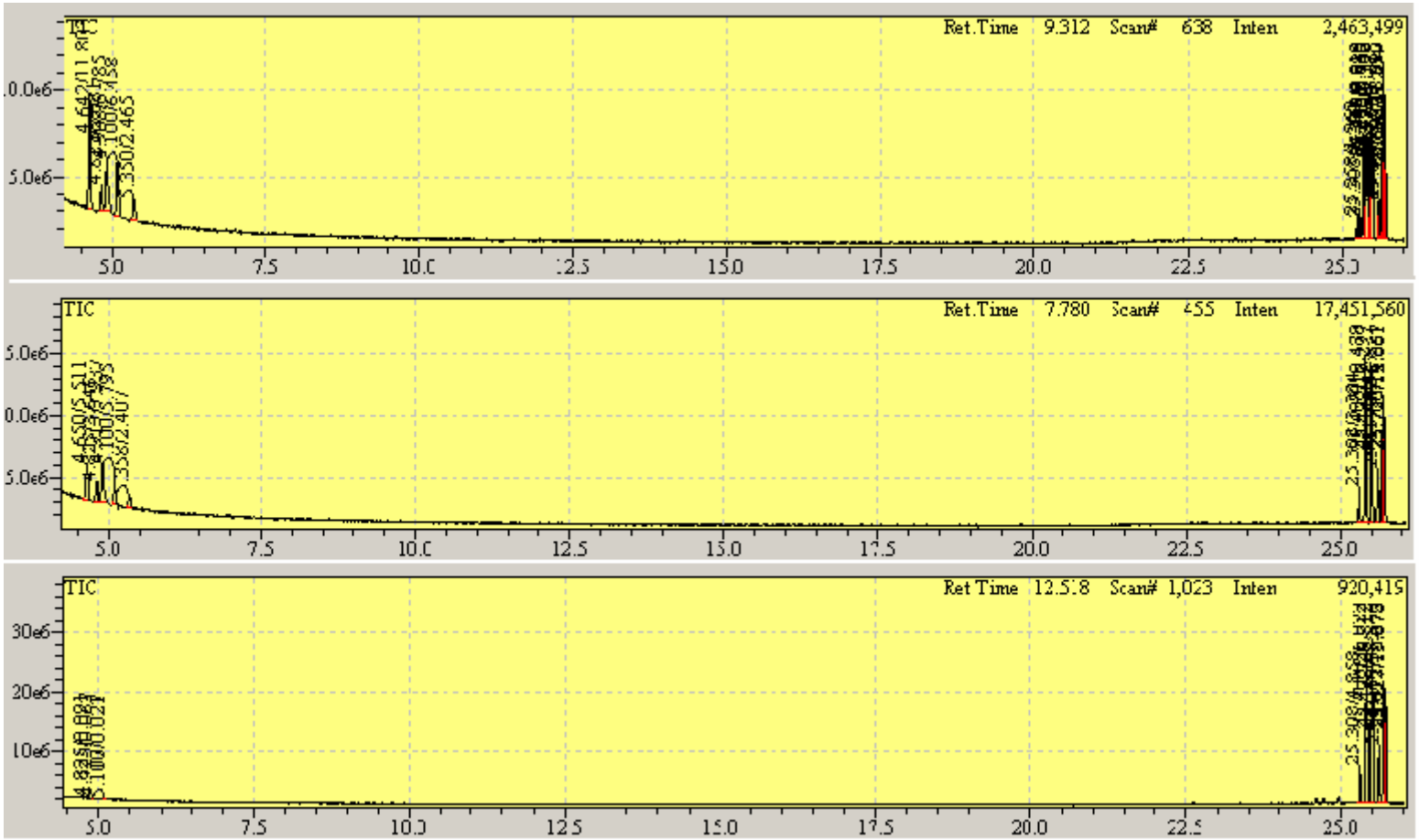
katyonu m/z = 105 temel pik olarak, 4 numaralı izomerin kütle spektrumunda dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

1 ve 2 numaralı ürün izomerleri olan o- ve p-(4-oktil)toluen ürünlerinde toluene bağlı alkil karbonuna bağlı $–CH_2CH_2CH_3$ grubu metil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan metil propil sübstitue tropilyum katyonu, 1 numaralı kütle spektrumunda m/z = 147 (bağıl yükseklik =9,27), 2 numaralı kütle spektrumunda m/z = 147(bağıl yükseklik =9,48) zayıf birer pik halinde görülmektedir. Her iki spektrumda da metil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 105 temel pik şeklinde görülmektedir.

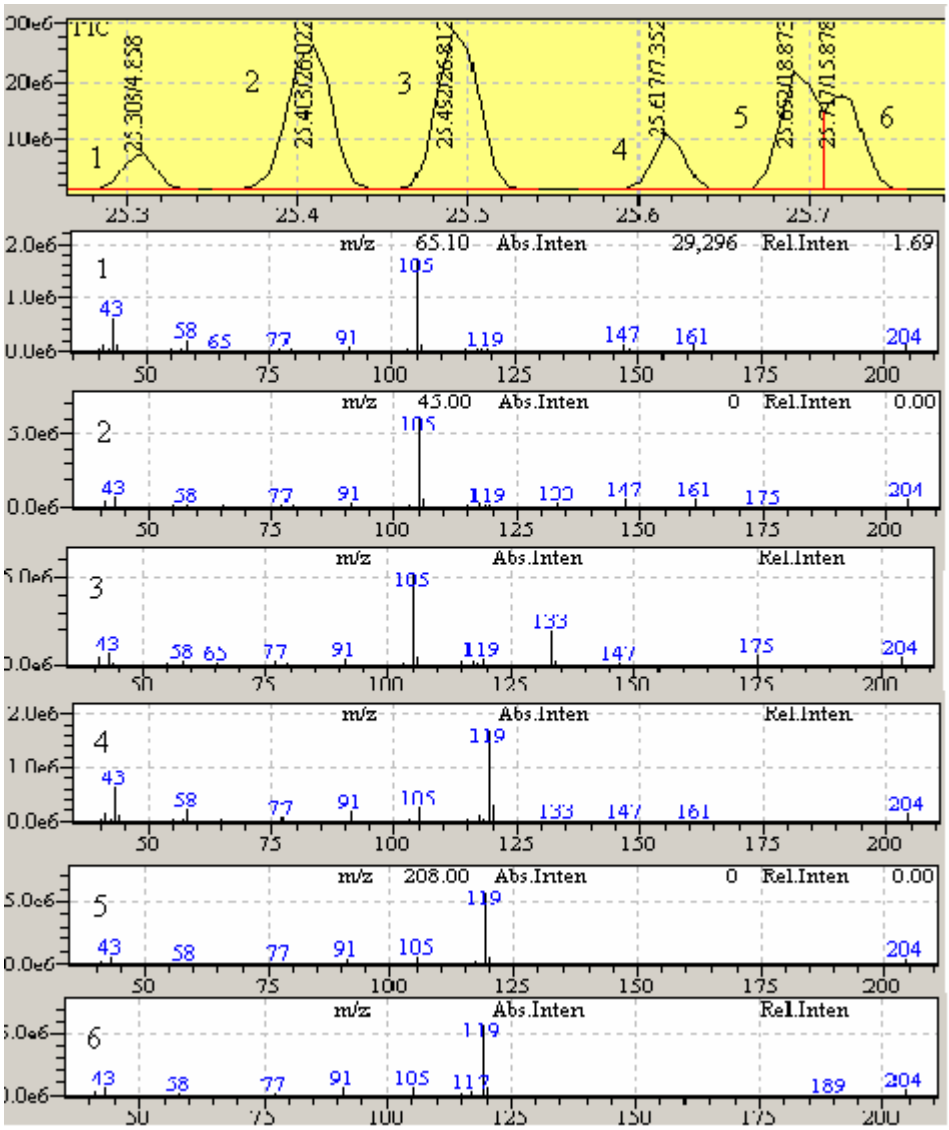
Ürün içerisindeki o-(4-oktil)toluen % 4,9, p-(4-oktil)toluen % 26,1, o-(3-oktil)toluen % 7,4, p-(3-oktil)toluen % 29,6, o-(2-oktil)toluen %15,9, p-(2-oktil)toluen %18,9 oranında bulunmaktadır.

o- ürünler içerisinde en büyük oran o-(2-oktil)toluene aittir. Bu oranın diğer o- ürünlere göre fazla olması 2-oktil karbokatyonunun o- mevkinde diğer karbokatyonlardan daha kolay reaksiyon vermesinden kaynaklanmaktadır. o- ürünlerde 4-oktil' den 2-oktile doğru gidildikçe oluşan ürün oranı artarken, p- ürünlerde 2-oktil karbokatyonundan oluşan ürün en azdır.

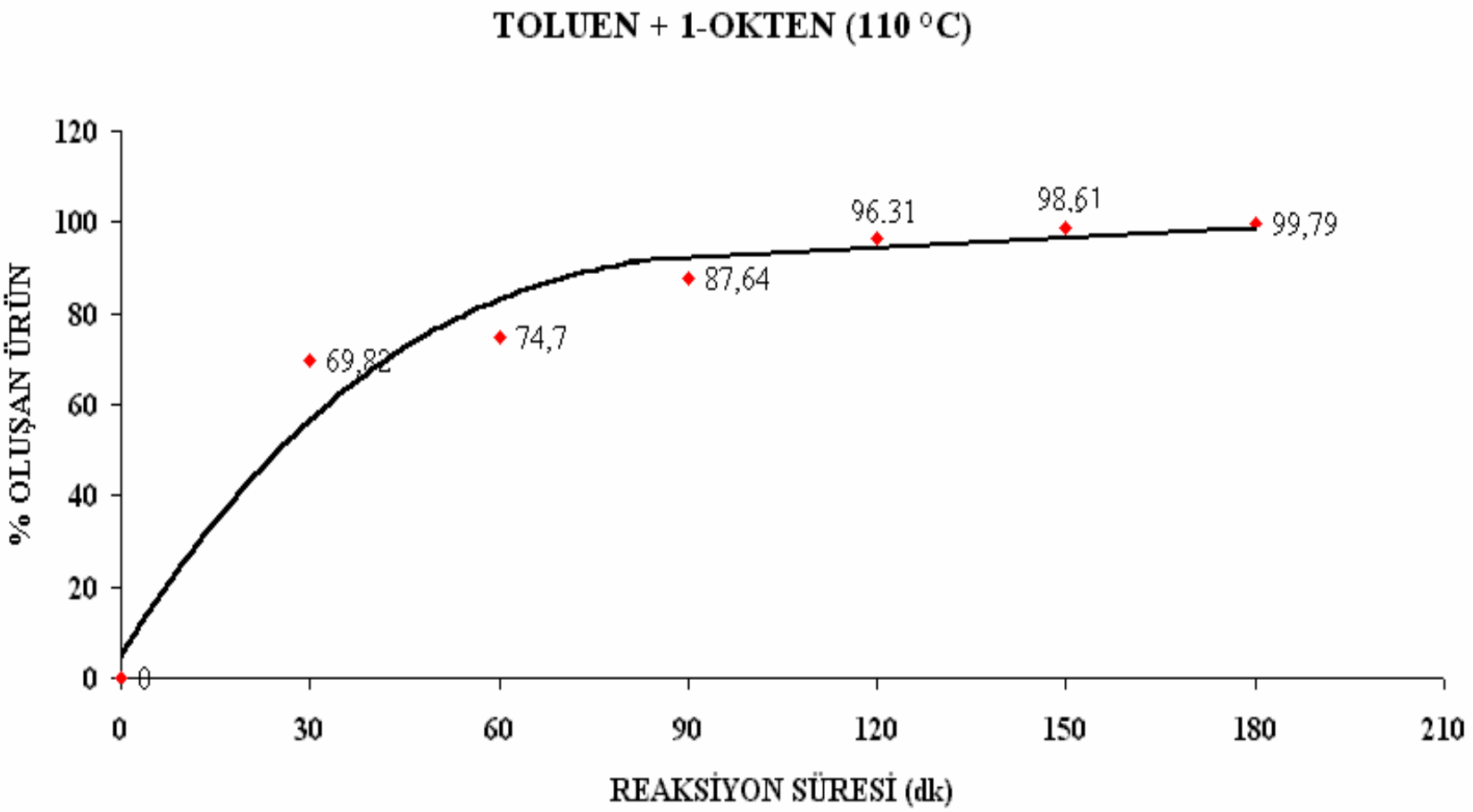
Reaksiyon sırasında her yarım saatte bir reaksiyon ortamından alınan numunelerin GC/MS analiz sonuçlarına göre hazırlanan "Reaksiyon süresi - % Oluşan ürün" grafiği Şekil 5.12' de görülmektedir. Bu grafiğe göre 2 saat sonunda reaksiyon verimi % 95' in üzerine çıkmıştır.



Şekil 5.10. Toluen – 1-Okten Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları



Şekil 5.11. Toluen – 1-Okten Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları



Şekil 5.12. Toluen – 1-Okten Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği

Toluen – 1-Deken reaksiyonunun ilk yarım saat, 1 saat ve 3 saat sonundaki GC spektrumları Şekil 5. 13' de verilmiştir. Spektrumlara göre ilk yarım saat içinde başlayan reaksiyon, 3 saat sonunda yüksek bir verimle sonuçlanmıştır (Verim = % 99.75).

Toluen – 1-Deken reaksiyonu sonunda oluşan ürünlerin GC spektrumları ve her bir ürünün sırasıyla MS spektrumları Şekil 5.14 te verilmiştir. Bu reaksiyon sonunda 8 farklı ürün izomeri meydana gelmiştir. Bu ürünlerden dördü o- izomerleri, dördü de p- izomerleri içermektedir. Toluendeki $–CH_3$ grubunun o- ve p- yönlendirme etkisinden dolayı m- ürün tayin edilememiştir.

Spektrumdaki 1numaralı pik o-(5-dekil)toluen, 2 numaralı pik o-(4-dekil)toluen, 3 numaralı pik p-(5-dekil)toluen, 4 numaralı pik p-(4-dekil)toluen, 5 numaralı pik p-(3-dekil)toluen, 6 numaralı pik o-(3-dekil)toluen, 7 numaralı pik p-(2-dekil)toluen, 8 numaralı pik o-(2-dekil)toluen izomerlerine aittir.

Burada da toluen – 1-okten reaksiyonunun kütle spektrumlarında olduğu gibi metil sübstitue tropilyum katyonunun oluşumu söz konusudur. Bu oluşum izomerleri belirgin şekilde ayırmaktadır.

7 ve 8 numaralı ürün izomerleri olan p- ve o-(2-dekil)toluen ürünlerinde toluene bağlı alkil grubu karbonuna bağlı olan $–CH_3$ grubu metil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan dimetil sübstitue tropilyum katyonu 7 ve 8 numaralı kütle spektrumlarında m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

5 ve 6 numaralı ürün izomerleri olan p- ve o-(3-dekil)toluen ürünlerinde $–CH_2CH_3$ grubu metil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan etil metil sübstitue tropilyum katyonu 6 numaralı kütle spektrumunda m/z = 133 (bağıl yükseklik = 0,84) ve 5 numarlı kütle spektrumunda m/z = 133 (bağıl yükseklik =23,4) zayıf birer pik olarak görülmektedir. 6 numaralı spektrumda dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 temel piki, 5 numaralı spektrumda metil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 105 temel pik olarak görülmektedir.

2 ve 4 numaralı ürün izomerleri olan o- ve p-(4-dekil)toluen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_3$ grubu metil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan metil propil sübstitue tropilyum katyonu 4 numaralı kütle spektrumunda m/z = 147(bağıl yükseklik = 8,01), 2 numaralı kütle spektrumunda m/z = 147(bağıl yükseklik = 1,46) zayıf birer pik olarak görülmektedir. Her iki

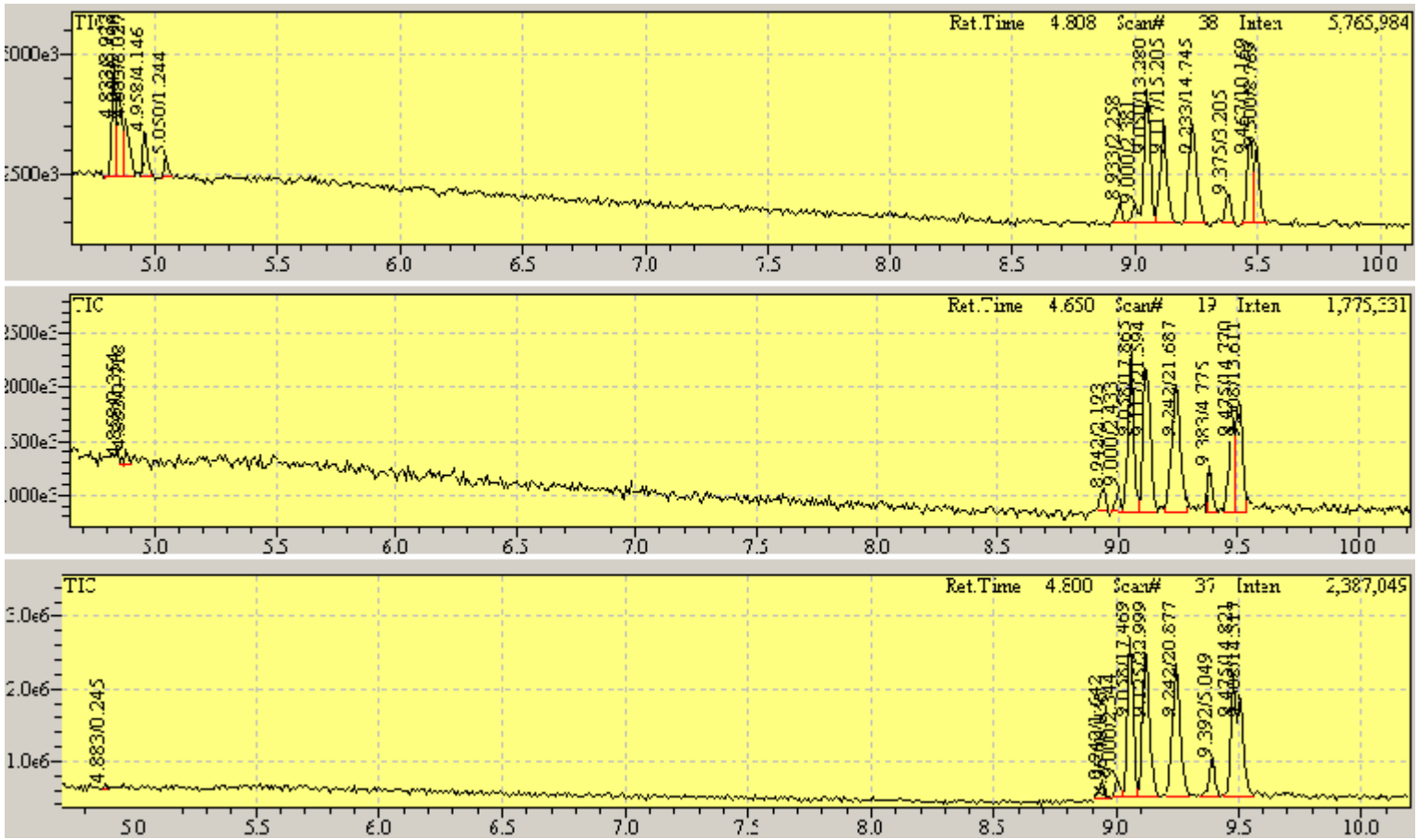
spektrumda da metil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 105 temel pik olarak görülmektedir.

1 ve 3 numaralı ürün izomerleri olan o- ve p- (5-dekil)toluen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_2CH_3$ grubu metil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan metil butil sübstitue tropilyum katyonu 1 numaralı kütle spektrumunda m/z =161 (bağıl yükseklik = 0,93), 3 numaralı kütle spektrumunda m/z = 161 (bağıl yükseklik = 9,68) zayıf birer pik olarak görülmektedir. Her iki spektrumda da metil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 105 temel pik olarak görülmektedir.

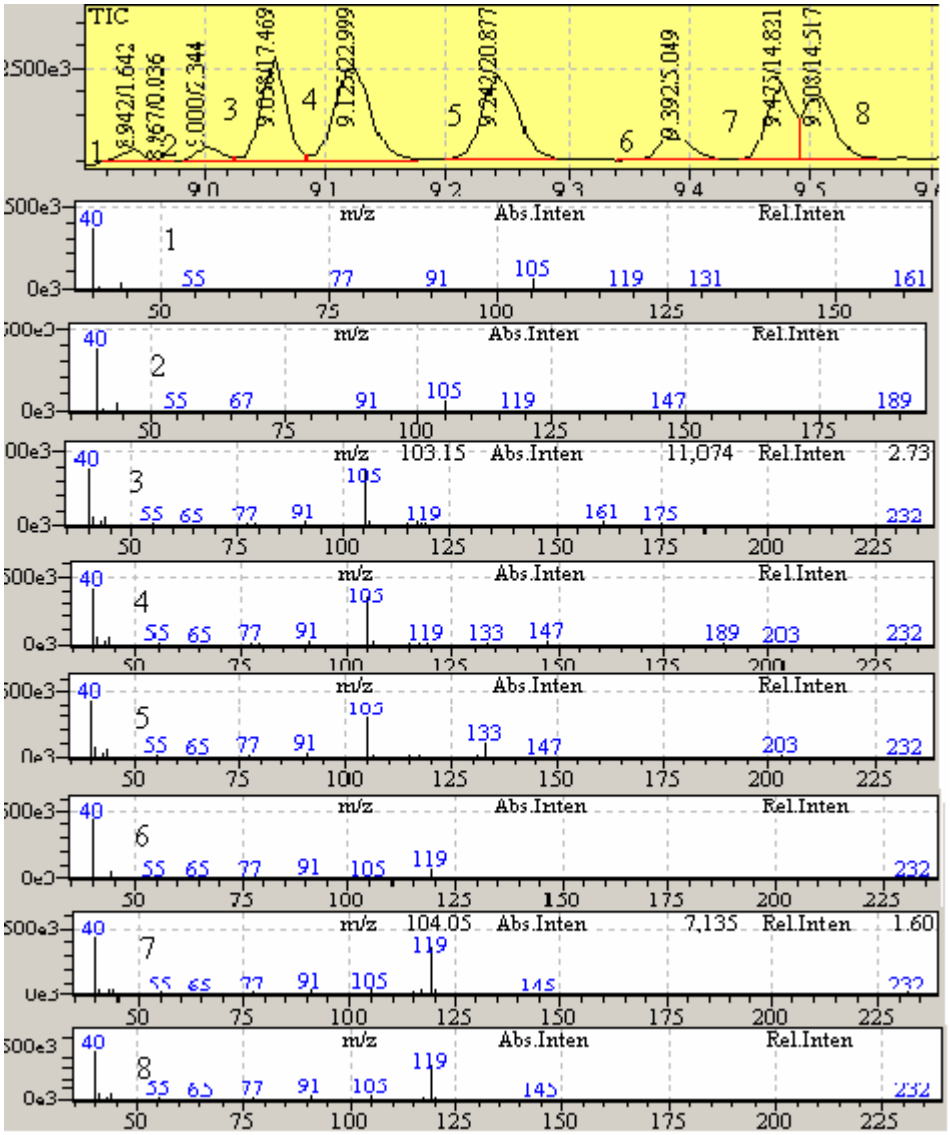
Ürün içerisindeki o-(5-dekil)toluen % 1,6, p-(5-dekil)toluen % 17,5, o-(4-dekil)toluen % 2,4, p-(4-dekil)toluen % 23, o-(3-dekil)toluen % 5,1, p-(3-dekil)toluen % 20,9, o-(2-dekil)toluen % 14,6, p-(2-dekil)toluen % 14,9 oranında bulunmaktadır.

o- ürünler içindeki en büyük oran o-(2-dekil)toluene aittir. Bu oran diğer o- mevkine bağlı ürünler içerisinde en büyük olanıdır. Bu 2-dekil karbokatyonunun o-mevkiden daha kolay reaksiyona girdiğini göstermektedir. Diğer karbokatyonlar daha fazla sterik engele sahip olduklarından reaksiyon kabiliyetleri düşüktür ve buna paralel olarak oluşan üründeki oranları da düşüktür. p- mevkine bağlanan karbokatyonlardan 5-dekil izomerinin verim olarak fazlalığı, o- pozisyonunda reaksiyona giremeyen 5-dekil karbokatyonunun p- pozisyonunda daha kolay reaksiyona girmesinden kaynaklanmaktadır. Bu, sübstitue olmayan benzenin vermiş olduğu reaksiyonlardan farklılık gösterir. Bakıldığı zaman o- izomerlerde miktarın 5-dekiltoluenden başlayarak 2-dekiltoluen izomerine doğru arttığı görülmektedir. Tersine p- izomerlerde 5-dekiltoluen izomerlerinden 2-dekiltoluen izomerlerine doğru miktarın azaldığı görülmektedir. Bununla birlikte bütün farklı sübstitue (2-dekiltoluen, 3-dekiltoluen, 4-dekiltoluen, 5-dekiltoluen) izomerler toplandığında 2-dekil toluen izomerleri toplamının diğer izomer toplamlarından fazla olduğu görülmektedir.

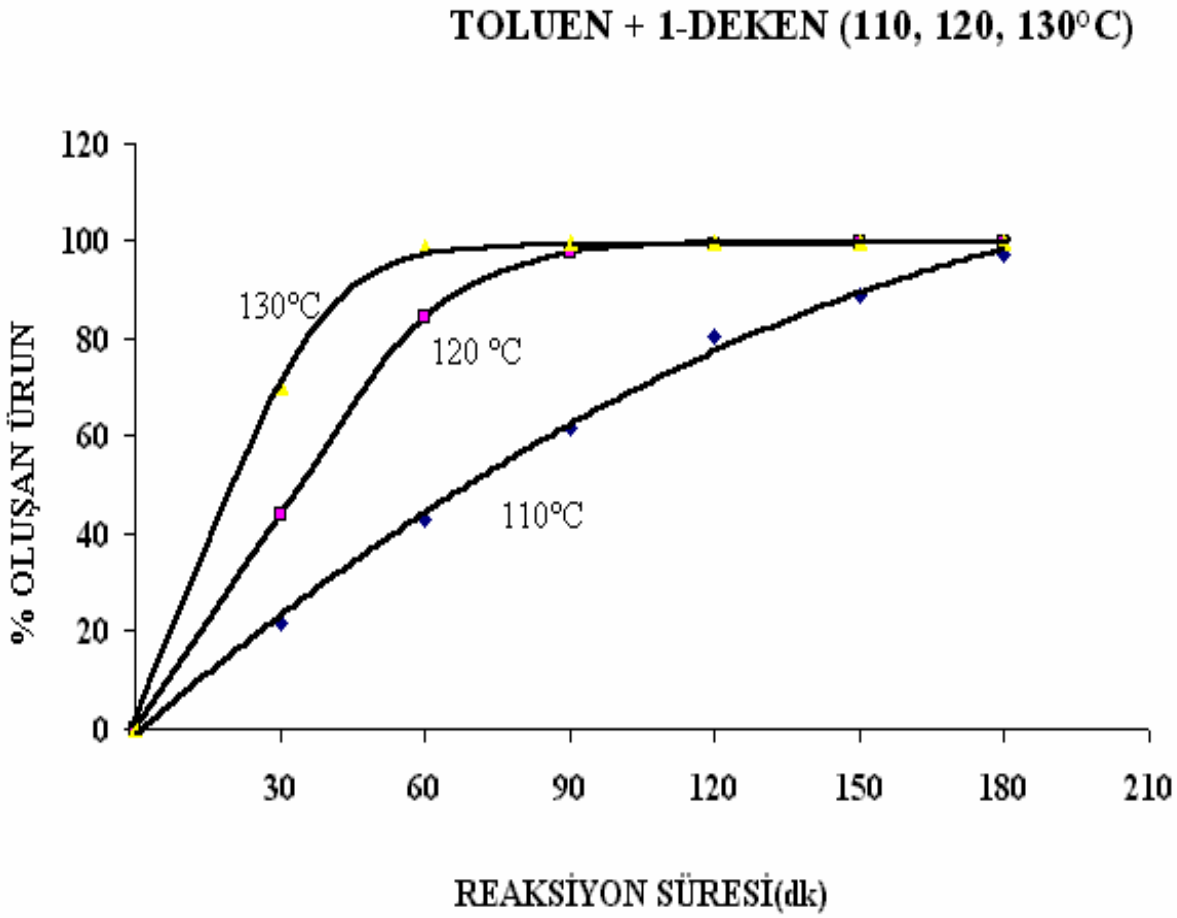
Bu reaksiyon 3 farklı dış sıcaklıkta (110, 120 ve 130°C) denendi ve her sıcaklık için "Reaksiyon süresi - % Oluşan ürün" grafiği oluşturuldu. Şekil 5.15' de üç grafik birleştirilmiş olarak görülmektedir. Buna göre sıcaklığın artmasıyla reaksiyon süresi de kısalmaktadır.



Şekil 5.13. Toluen – 1-Deken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları



Şekil 5.14. Toluen – 1-Deken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları



Şekil 5.15. Toluen – 1-Deken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği

Toluen – 1-Dodeken reaksiyonunun ilk yarım saat, 1 saat ve 3 saat sonundaki GC spektrumları Şekil 5.16' da verilmiştir. Spektrumlara göre ilk yarım saat içinde yavaş başlayan reaksiyon 3 saat sonunda yüksek bir verimle tamamlanmıştır. (Verim = % 99.75)

Toluen – 1-Dodeken reaksiyonu sonucu oluşan ürünlerin GC spektrumları ve her bir ürünün sırasıyla MS spektrumları Şekil 5.17' de verilmiştir. Bu reaksiyon sonunda 10 farklı ürün izomeri meydana gelmiştir. Bu ürünlerden beşi o-, beşi p- izomerleri içermektedir. Toluendeki $–CH_3$ grubunun o- ve p- yönlendirme etkisinden dolayı m- ürün tayin edilememiştir.

Spektrumdaki 1 numaralı pik o-(6-dodekil)toluen, 2 numaralı pik o-(5-dodekil)toluen, 3 numaralı pik p-(6-dodekil)toluen, 4 numaralı pik p-(5-dodekil)toluen, 5 numaralı pik p-(4-dodekil)toluen, 6 numaralı pik o-(4-dodekil)toluen, 7 numaralı pik p-(3-dodekil)toluen, 8 numaralı pik o-(3-dodekil)toluen, 9 numaralı pik p-(2-dodekil)toluen, 10 numaralı pik o-(2-dodekil)toluen izomerlerine aittir.

Yine burada metil sübstitue tropilyum katyonu oluşumu söz konusudur. Bu oluşum izomerleri belirgin bir şekilde ayırmaktadır.

9 ve 10 numaralı ürün izomerleri olan p- ve o-(2-dodekil)toluen ürünlerinde $–CH_3$ grubu metil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak gelmektedir. Oluşan dimetil sübstitue tropilyum katyonu 9 ve 10 numaralı kütle spektrumlarında m/z = 119 piki olarak görülmektedir.

7 ve 8 numaralı ürün izomerleri olan p- ve o-(3-dodekil)toluen ürünlerinde $–CH_2CH_3$ grubu metil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan etilmetil sübstitue tropilyum katyonu, 7 numaralı kütle spektrumunda m/z = 133 (bağıl yükseklik = 22,51), 8 numaralı kütle spektrumunda m/z = 133 (bağıl yükseklik = 0,95) zayıf birer pik olarak görülmektedir. 8 numaralı spektrumda temel pik dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z =119 iken 7 numaralı spektrumda metil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 105 temel piktir.

5 ve 6 numaralı ürün izomerleri olan p- ve o-(4-dodekil)toluen ürünleride $–CH_2CH_2CH_3$ grubu metil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan metil propil sübstitue tropilyum katyonu, 5 numaralı kütle spektrumunda m/z = 147 (bağıl yükseklik = 8,3), 6 numaralı kütle spektrumunda m/z = 147 (bağıl yükseklik = 3,47) zayıf birer pik olarak görülmektedir. Temel pik her ikisinde de metil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 105 dir.

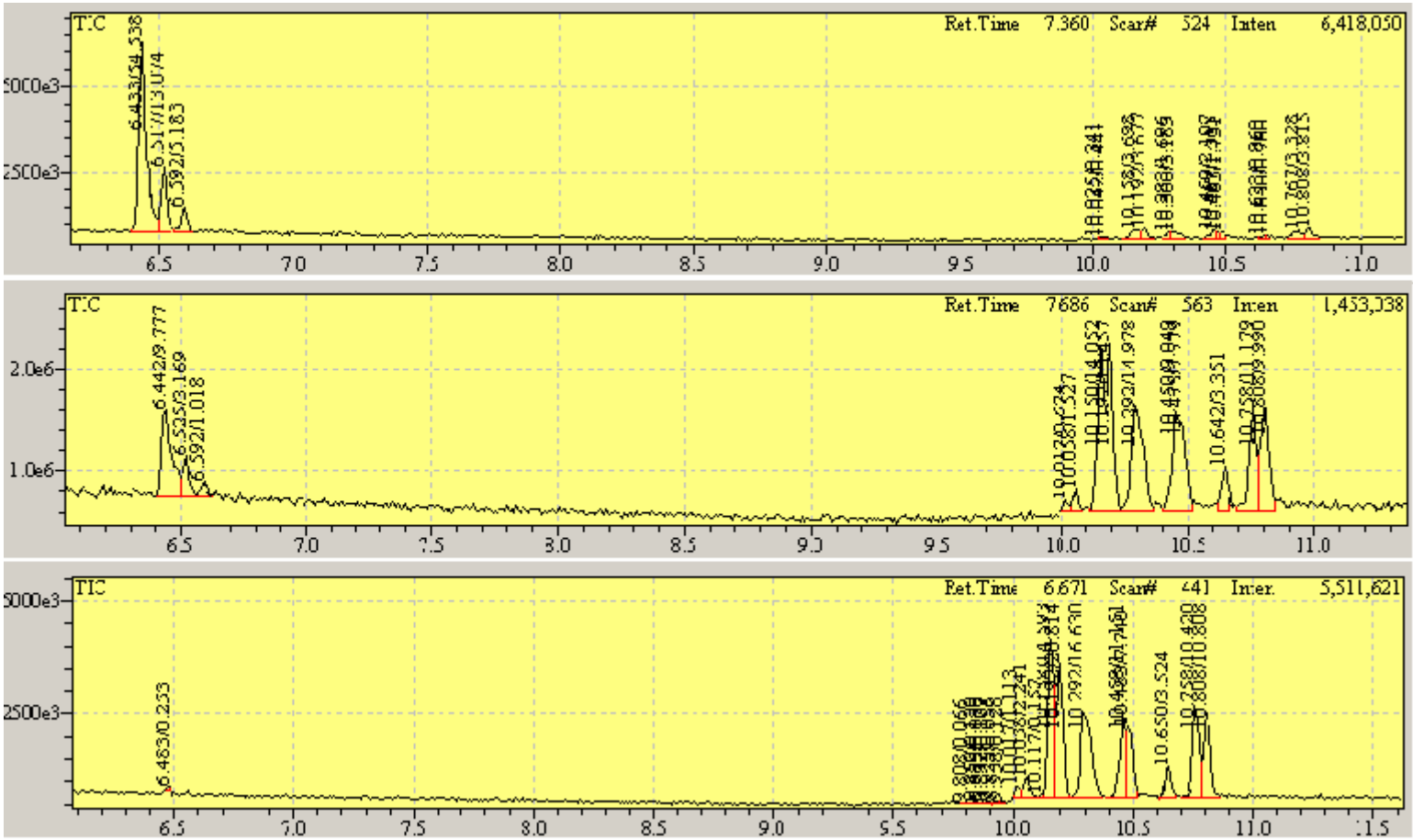
2 ve 4 numaralı ürün izomerleri olan o- ve p-(5-dodekil)toluen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_2CH_3$ grubu, metil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan butil metil sübstitue tropilyum katyonu 2 numaralı kütle spektrumunda m/z =161 (bağıl yükseklik = 1,97), 4 numaralı kütle spektrumunda m/z =161 (bağıl yükseklik = 9,55) zayıf pikleri görülmektedir.

1 ve 3 numaralı ürün izomerleri olan o- ve p-(6-dodekil)toluen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ grubu metil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan metil pentil sübstitue tropilyum katyonu 1 numaralı kütle spektrumunda m/z =175 (bağıl yükseklik = 0,76), 3 numaralı kütle spektrumunda m/z =175 (bağıl yükseklik = 6,54) zayıf birer pik olarak görülmektedir. 3 numaralı kütle spektrumunda temel pik metil sübstitue tropilyum katyonu m/z =105 tir.

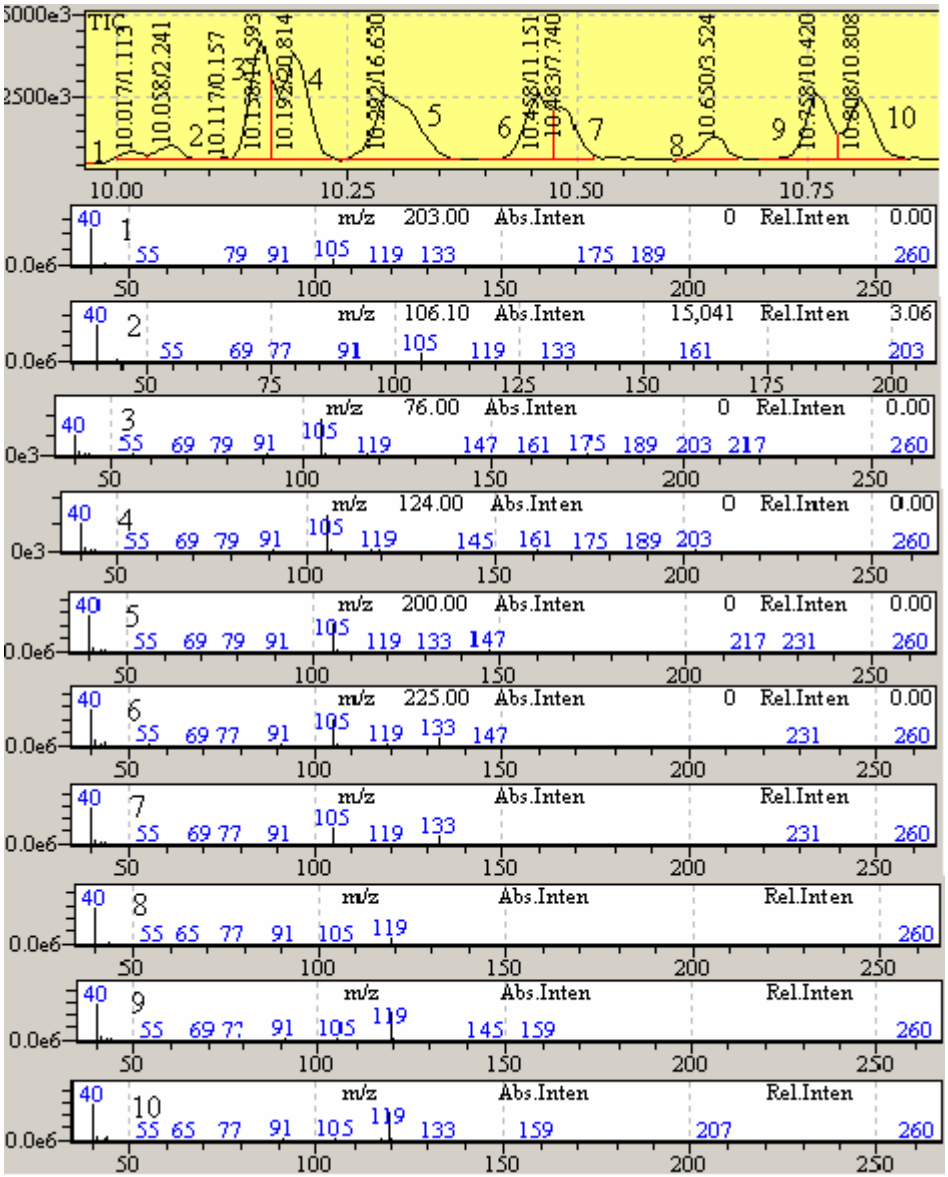
Ürün içerisindeki o-(6-dodekil) toluen % 1,1, p-(6-dodekil) toluen % % 17,3, o-(5-dodekil) toluen % 2,3, p-(5-dodekil) toluen % 17,7, o-(4-dodekil) toluen % 11,4, p-(4-dodekil) toluen % 16,9, o-(3-dodekil) toluen %3,7, p-(3-dodekil) toluen % 7,9, o-(2-dodekil) toluen % 11, p-(2-dodekil) toluen % 10,7 oranında bulunmaktadır.

o- ürünler içindeki en büyük oran o-(2-dodekil)toluen ile o-(4-Dodekil) toluene aittir. Bu sonuç, 2-dodekil ve 4-dodekil katbokatyonlarının o- mevkinden daha kolay reaksiyona girdiğini göstermektedir. p-(6-dodekil)toluen ve p-(5-dodekil)toluen oranları birbirine yakındır ve diğer p- ürünlere göre oranları daha fazladır. Buda bu karbokatyonların p- mevkinden daha kolay reaksiyona girdiğini göstermektedir.

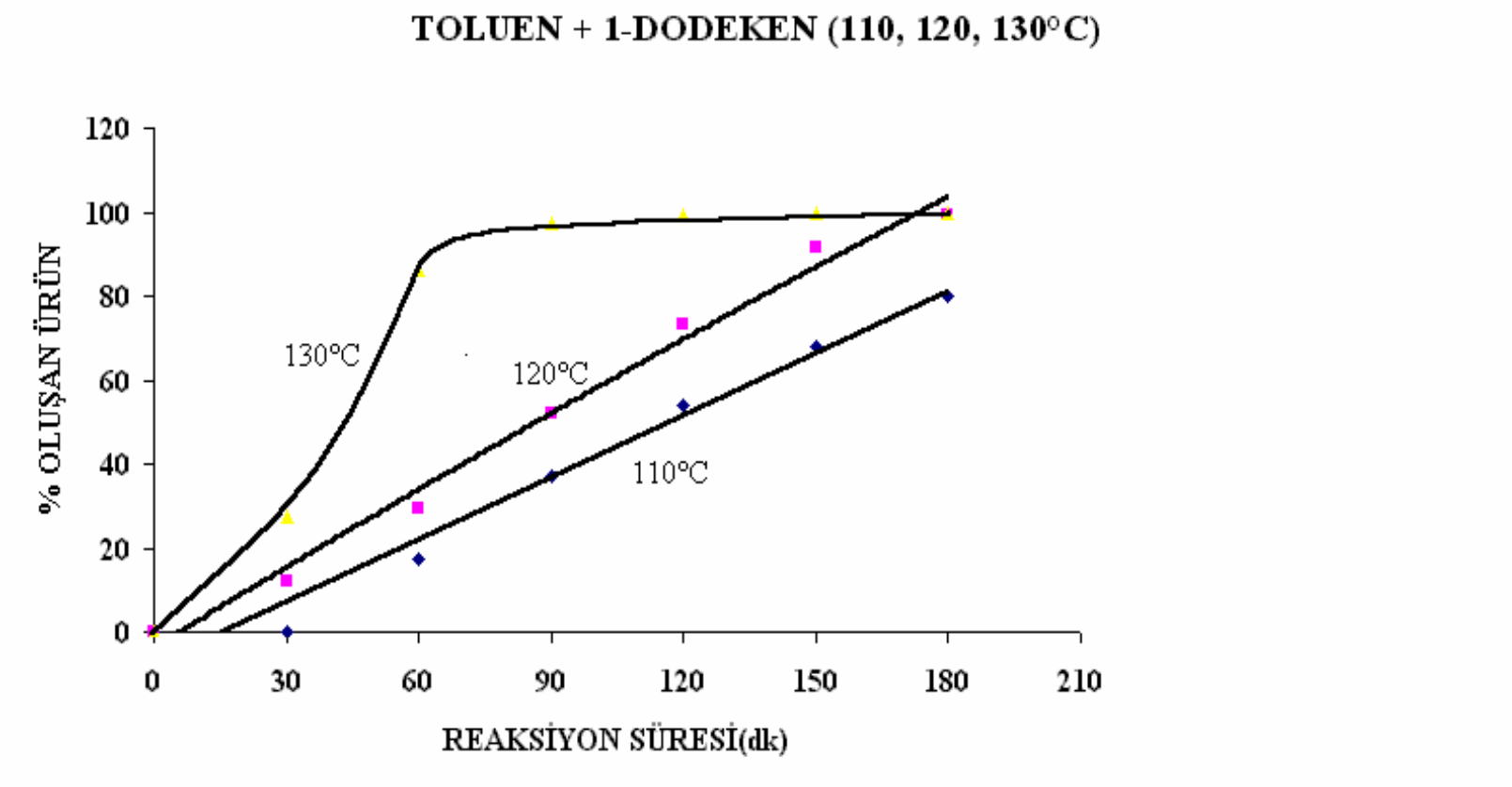
Reaksiyon 110, 120, 130°C olmak üzere üç farklı dış sıcaklıkta denendi ve her sıcaklık için “Reaksiyon süresi - % Oluşan ürün” grafiği oluşturuldu. Şekil 5. 18’ de üç grafik birleştirilmiş olarak görülmektedir. Buna göre sıcaklığın artırılmasıyla reaksiyonun tamamlanma süresi de kısalmaktadır.



Şekil 5.16. Toluen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları



Şekil 5.17. Toluen – 1-Dodeken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları



Şekil 5.18. Toluen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği

5.3. o-Ksilen Reaksiyonları

o-Ksilen ile 1-Okten, 1-Deken ve1-Dodeken olefinlerinin Friedel Crafts Alkilasyon reaksiyonları gerçekleştirildi.

o-Ksilen – 1-Okten reaksiyonunun ilk yarım saat, 1 saat ve 3 saat sonundaki GC spektrumları Şekil 5.19' da verilmiştir. Spektrumlara göre ilk yarım saat içinde başlayan reaksiyon 3 saat sonunda yüksek bir verimle sonuçlanmıştır(Verim = %99.86).

o-Ksilen – 1-Okten reaksiyonu sonunda oluşan ürünleri GC spektrumları ve her bir ürünün sırasıyla MS spektrumları Şekil 5.20' de verilmiştir. Bu reaksiyon sonunda 6 farklı ürün izomeri meydana gelmiştir. Burada o-ksilen bileşiğindeki $–CH_3$ grupları o- ve p- yönlendirici gruplardır. Bu etkilerine göre gelen grubun bağlanabileceği iki konum vardır. Bu konumlar fenil halkasının 3- ve 4- konumlarıdır.

Spektrumdaki 1 numaralı pik 4(4-oktil)-o-ksilen, 2 numaralı pik 4(3-oktil)-o-ksilen ve 3(4-oktil)-o-ksilen ,3 numaralı pik 3(3-oktil)-o-ksilen, 4 numaralı pik 4(2-oktil)-o-ksilen, 5 numaralı pik 3(2-oktil)-o-ksilen izomerlerine aittir.

Diğer benzen ve toluen reaksiyonlarında olduğu gibi o-ksilenin reaksiyon ürünlerinin kütle spektrumlarının alınması sırasında tropilyum katyonu oluşumu söz konusudur.Oluşan tropilyum katyonları, izomerleri birbirinden ayırmada kolaylık sağlamaktadır. Burada oluşacak tropilyum katyonu o-ksilendeki benzene bağlı olan iki metil grubundan dolayı disübstitue durumdadır. Bağlanan alkil grupları vasıtasıyla bağlanacak grup üçüncü sübstituent olacaktır. Yani oluşacak tropilyum katyonları trisübstitue olacaktır.

4 ve 5 numaralı ürün izomerleri olan 4(2-oktil)-o-ksilen ve 3(2-oktil)-o-ksilen ürünlerinde $–CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan trimetil sübstitue tropilyum katyonu 4 ve 5 numaralı kütle spektrumlarında m/z = 133 temel pik olarak görülmektedir.

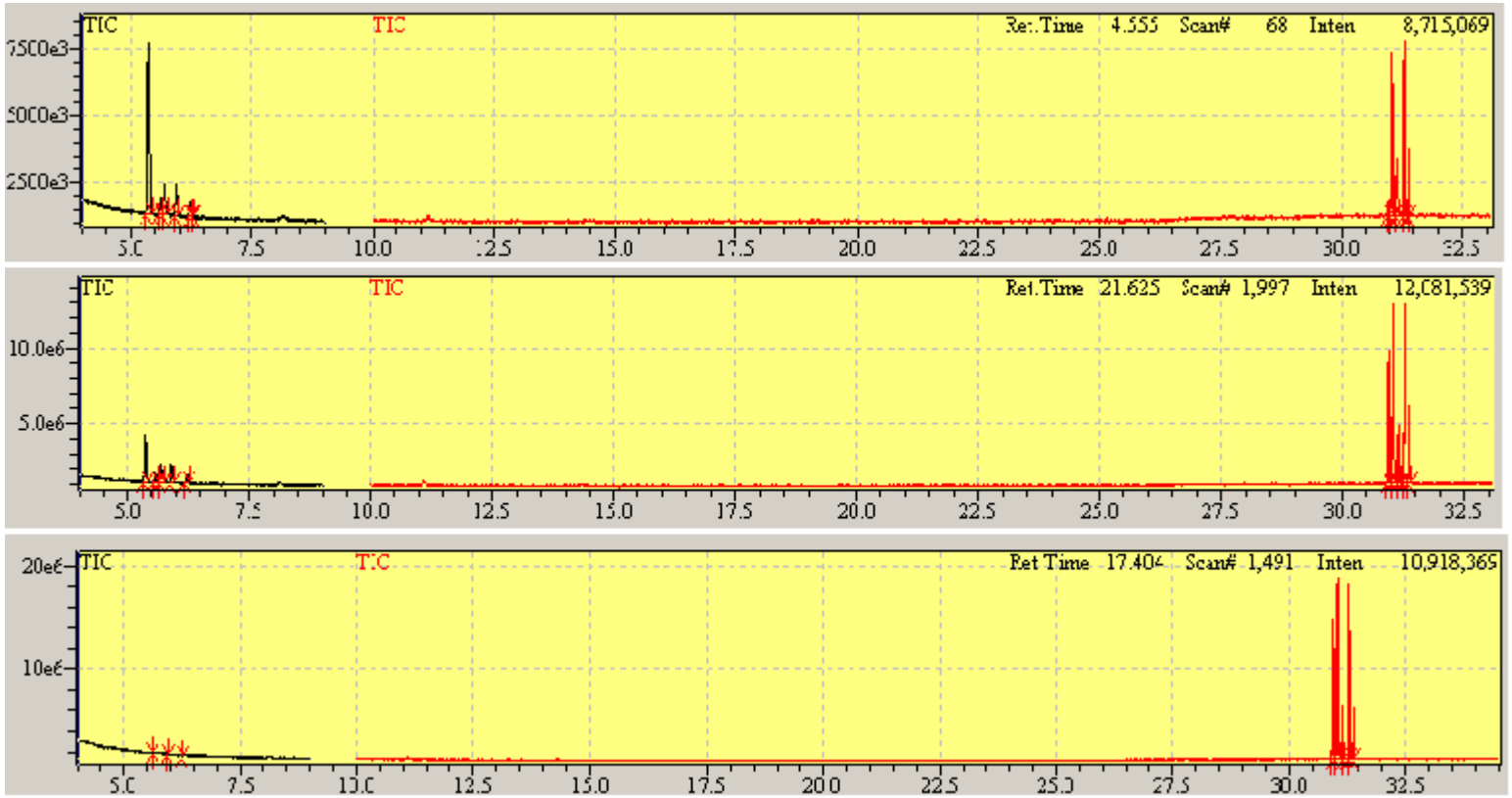
2 ve 3 numaralı ürün izomerleri olan 4(3-oktil)-o-ksilen ve 3(3-oktil)-o-ksilen ürünlerinde $–CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan dimetil etil sübstitue tropilyum katyonu 2 numaralı kütle spektrumunda m/z = 147 (bağıl yükseklik = 31,8), 3 numaralı kütle spektrumunda m/z = 147 (bağıl yükseklik = 30,9) pikleri olarak görülmektedir. Her iki spektrumda da temel pik dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 dur.

Ayrıca 2 numaralı kütle spektrumu incelendiğinde 4(3-oktil)-o-ksilenin yanı sıra 3(4-oktil)-o-ksilen ürününü de içerdiği görülmüştür. 1 numaralı ürün izomeri olan 4(4-oktil)-o-ksilen ve 2 numaralı kütle spektrumunda yer alan 3(4-oktil)-o-ksilen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan dimetil propil sübstitue tropilyum katyonu 1 numaralı kütle spektrumunda m/z = 161 (bağıl yükseklik = 10,7), 2 numaralı kütle spektrumunda m/z = 161 (bağıl yükseklik = 23,2) zayıf bir pik olarak görülmektedir. Temel pik yine dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 dur.

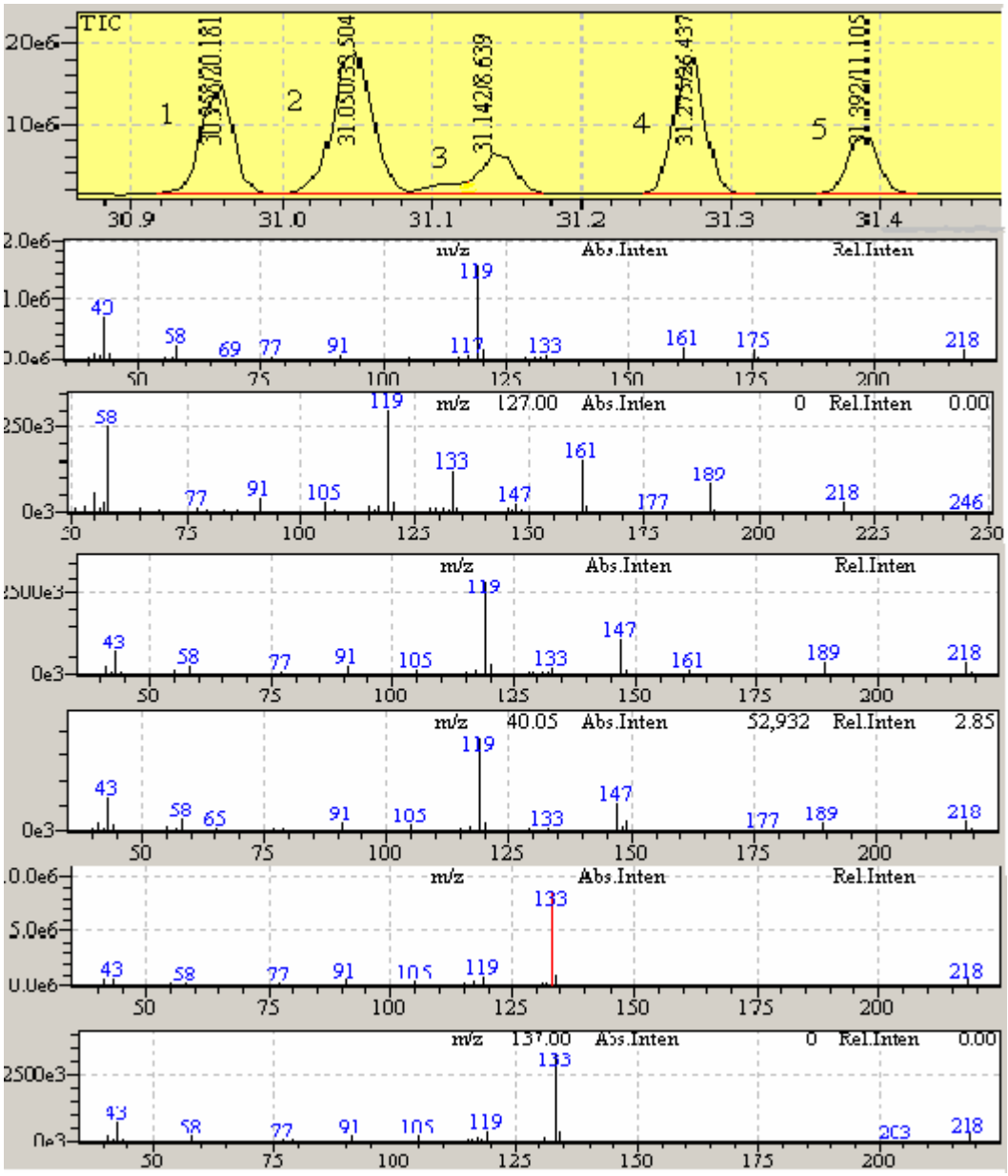
Ürün içerisindeki 3(2-oktil)-o-ksilen %11,1, 4(2-oktil)-o-ksilen %26,5, 3(3-oktil)-o-ksilen %8,6, 4(3-oktil)-o-ksilen ve 3(4-oktil)-o-ksilen toplamı % 33,6, 4(4-oktil)-o-ksilen %20,2 oranında bulunmaktadır.

Ürün içeriğine genel olarak bakıldığında 4- konmundan bağlanma sonucu oluşan ürün miktarı daha fazladır. 3- konumundan bağlanma sonucu oluşan ürün miktarı diğerine göre daha azdır. Çünkü 3- konumu, 4- konumuna göre daha sterik engellidir ve bu yüzden 4- konumunda reaksiyon olması daha kolaydır. 3-oktilden 2-oktilden gidilirken 4- konumundan bağlanma oranı azalırken 3- konumundan bağlanma oranı artmaktadır. Buda 2-oktilin dallanmasının 3-oktilden daha az olması ve bu yüzden 3- konumuna daha rahat yaklaşabilmesinden kaynaklanmaktadır.

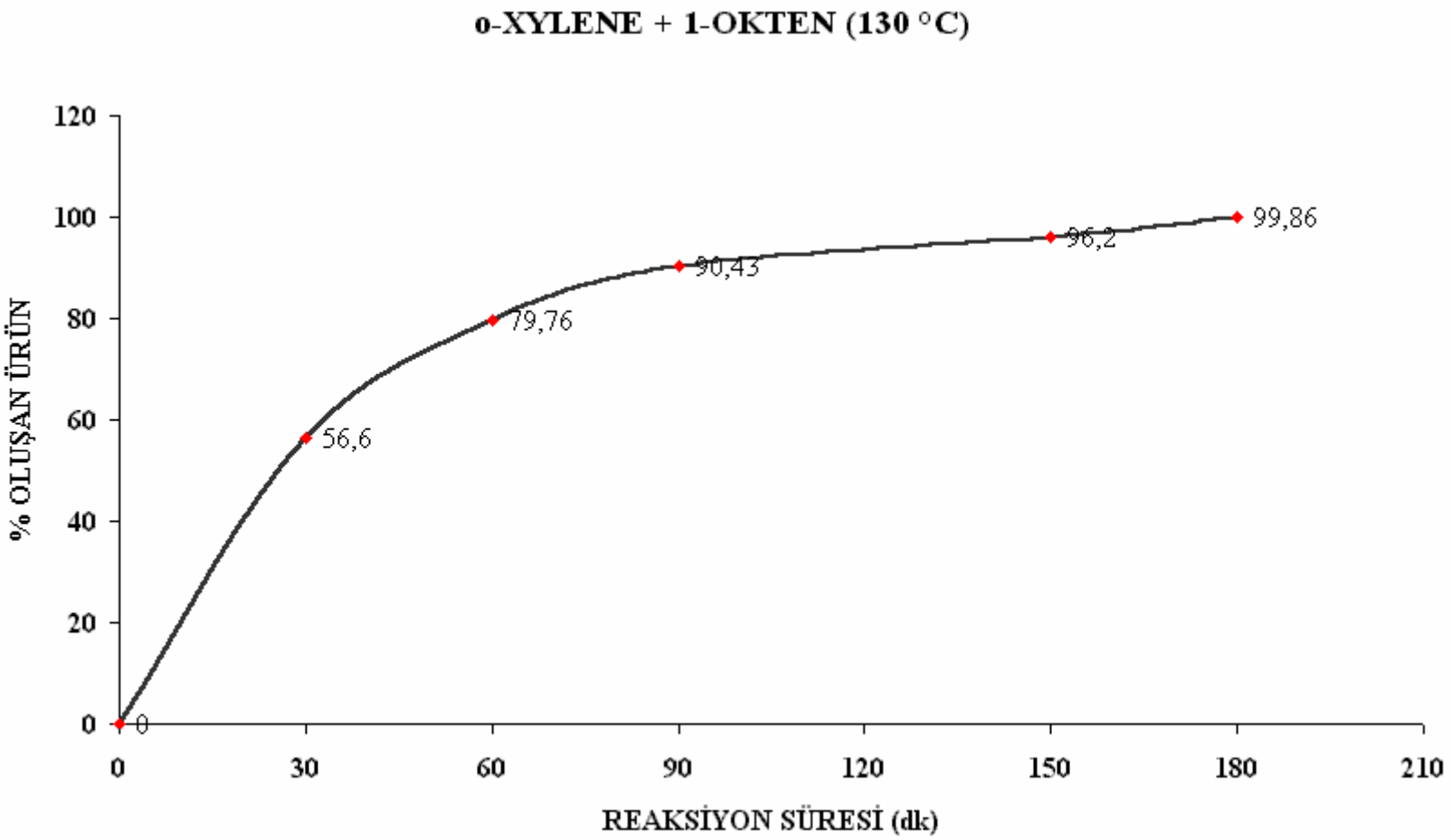
Reaksiyon sırasında her yarım saatte alınan numunelerin GC/MS analizleri sonucuna göre hazırlanan “Reaksiyon süresi - % Oluşan ürün” grafiği Şekil 5.21’ de verilmiştir. Bu grafiğe göre 2,5 saat sonunda reaksiyon verimi % 95’ in üzerine çıkmıştır.



Şekil 5.19. o-Ksilen – 1-Okten Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları



Şekil 5.20. o-Ksilen – 1-Okten Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları



Şekil 5.21. o-Ksilen – 1-Okten Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği

o-Ksilen – 1-Deken reaksiyonunun ilk yarım saat, 1 saat ve 3 saat sonundaki GC spektrumları Şekil 5.22' de verilmiştir. Spektrumlara göre ilk yarım saat içinde yavaş başlayan reaksiyon 3 saat sonunda yüksek bir verimle sonuçlanmıştır.(Verim= % 99,37)

o-Ksilen – 1-Deken reaksiyonu sonunda oluşan ürünlerin GC spektrumları ve her bir ürünün sırasıyla MS spektrumları Şekil 5.23' de verilmiştir. Bu reaksiyon sonunda 8 farklı ürün meydana gelmiştir. o-Ksilendeki $–CH_3$ grupları o- ve p- yönlendirici gruplardır. Buna göre gelen grupların bağlanabileceği iki farklı konum vardır. Bunlar fenil halkasının 3- ve 4- konumlarıdır.

Spektrumdaki 1 numaralı pik 4(5-dekil)-o-ksilen, 2 numaralı pik 4(4-dekil)-o-ksilen, 3 numaralı pik 3(5-dekil)-o-ksilen, 4 numaralı pik 3(4-dekil)-o-ksilen, 5 numaralı pik 4(3-dekil)-o-ksilen, 6 numaralı pik 3(3-dekil)-o-ksilen, 7 numaralı pik 4(2-dekil)-o-ksilen, 8 numaralı pik 3(2-dekil)-o-ksilen izomerlerine aittir.

Yine burada da tropilyum katyonu oluşumu söz konusudur. Tropilyum katyonu ksilendeki iki metil grubundan dolayı dimetil sübstitue durumdadır. Alkil grubunun bağlanması sonucu tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent bağlanmaktadır. Oluşan tropilyum katyonları izomerleri birbirinden ayırmada kolaylık sağlamaktadır.

7 ve 8 numaralı ürün izomerleri olan 4(2-dekil)-o-ksilen ve 3(2-dekil)-o-ksilen ürünlerinde $–CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan trimetil sübstitue tropilyum katyonu 7 ve 8 numaralı kütle spektrumlarında m/z =133 temel pik olarak görülmektedir.

5 ve 6 numaralı ürün izomerleri olan 4(3-dekil)-o-ksilen ve 3(3-dekil)-o-ksilen ürünlerinde $–CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan dimetil etil sübstitue tropilyum katyonu 5 numaralı kütle spektrumunda m/z =147 (bağıl yükseklik = 36), 6 numaralı kütle spektrumunda m/z =147 (bağıl yükseklik = 30) pikleri şeklinde görülmektedir. Her iki spektrumda da dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

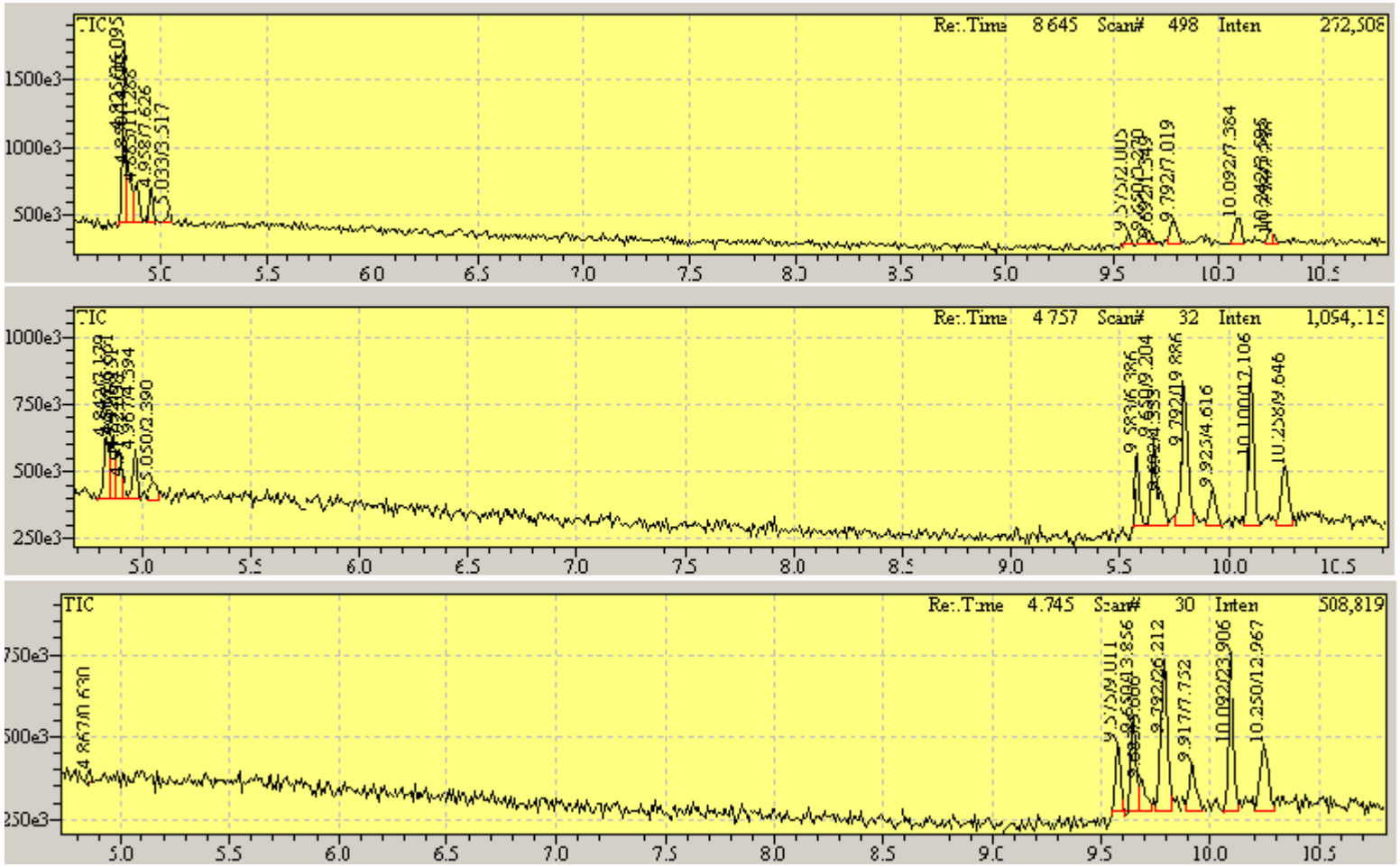
2 ve 4 numaralı ürün izomerleri olan 4(4-dekil)-o-ksilen ve 3(4-dekil)-o-ksilen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan dimetil propil sübstitue tropilyum katyonu 2 numaralı kütle spektrumunda m/z =161 (bağıl yükseklik = 7,7), 4 numaralı kütle spektrumunda m/z =161 (bağıl yükseklik = 1,1) pikleri şeklinde görülmektedir. Her iki spektrumda da dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

1 ve 3 numaralı ürün izomerleri olan 4(5-dekil)-o-ksilen ve 3(5-dekil)-o-ksilen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan dimetil butil sübstitue tropilyum katyonu 1 numaralı kütle spektrumunda m/z =175 (bağıl yükseklik = 7,2), 3 numaralı kütle spektrumunda m/z =175 (bağıl yükseklik = 6,6) pikleri şeklinde görülmektedir. Her iki spektrumda da dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

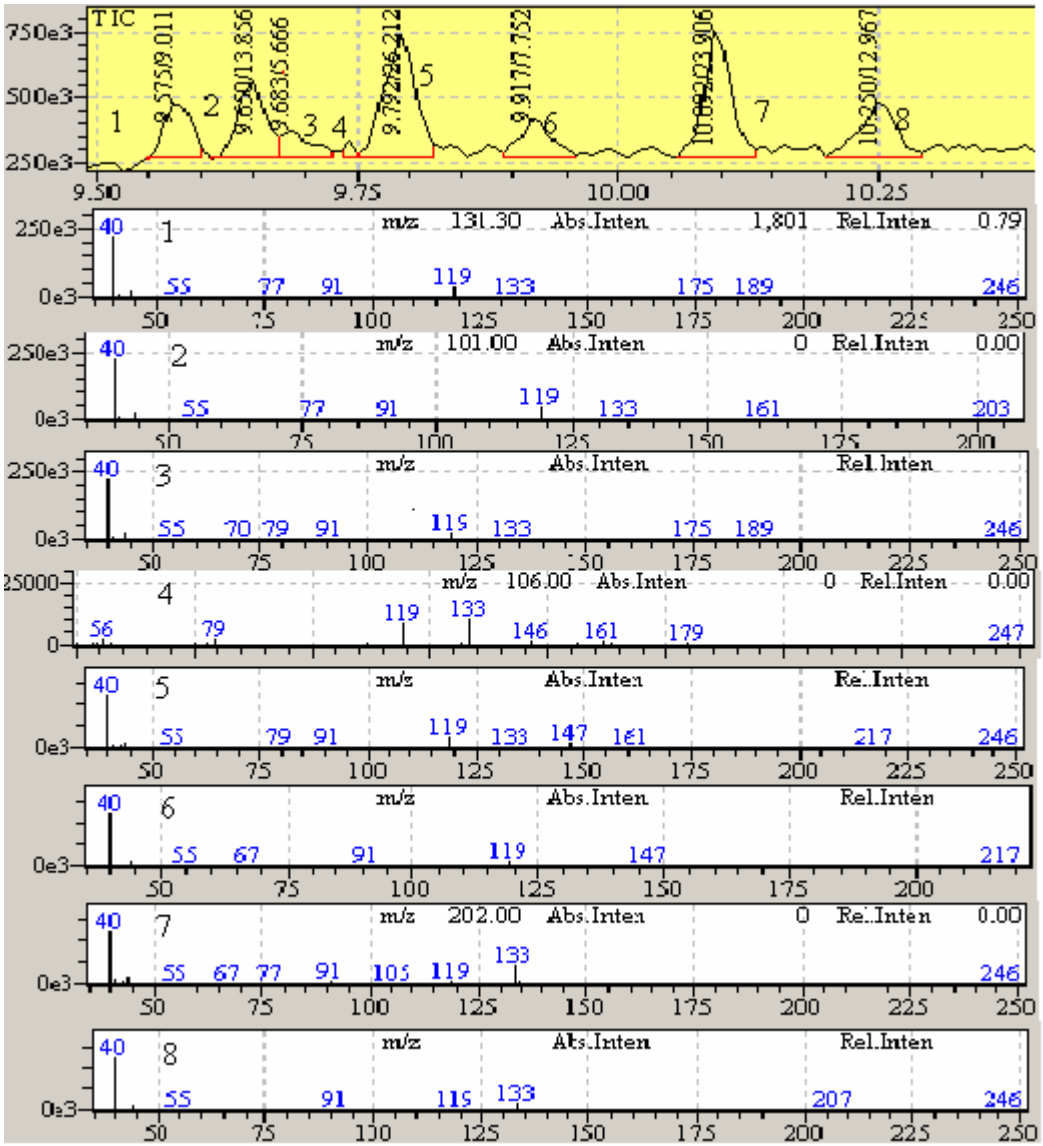
Ürün içerisindeki 3(2-dekil)-o-ksilen % 13, 4(2-dekil)-o-ksilen % 23,9, 3(3-dekil)-o-ksilen % 7,8, 4(3-dekil)-o-ksilen % 26,2, 3(4-dekil)-o-ksilen % 0,6, 4(4-dekil)-o-ksilen % 13,9, 3(5-dekil)-o-ksilen % 5,7, 4(5-dekil)-o-ksilen % 9,02 oranında bulunmaktadır.

Ürün içeriği incelendiğinde 2-dekil izomerlerinden 5-dekil izomerlerine doğru gidildikçe ürün miktarında azalma olduğu görülmektedir. Bu da 2-dekil karbokatyonundan 5-dekil karbokatyonuna doğru gidildikçe reaksiyon verme kabiliyetinin düştüğünü göstermektedir. Dikkat edilirse 4- konumundan bağlanma oranı, 3- konumundan bağlanma oranından daha fazladır. Buda 4- konumunun 3- konumuna göre daha az sterik engelli olduğuyla açıklanabilir ve reaksiyonun 4- konumunda daha kolay gerçekleştiği söylenebilir.

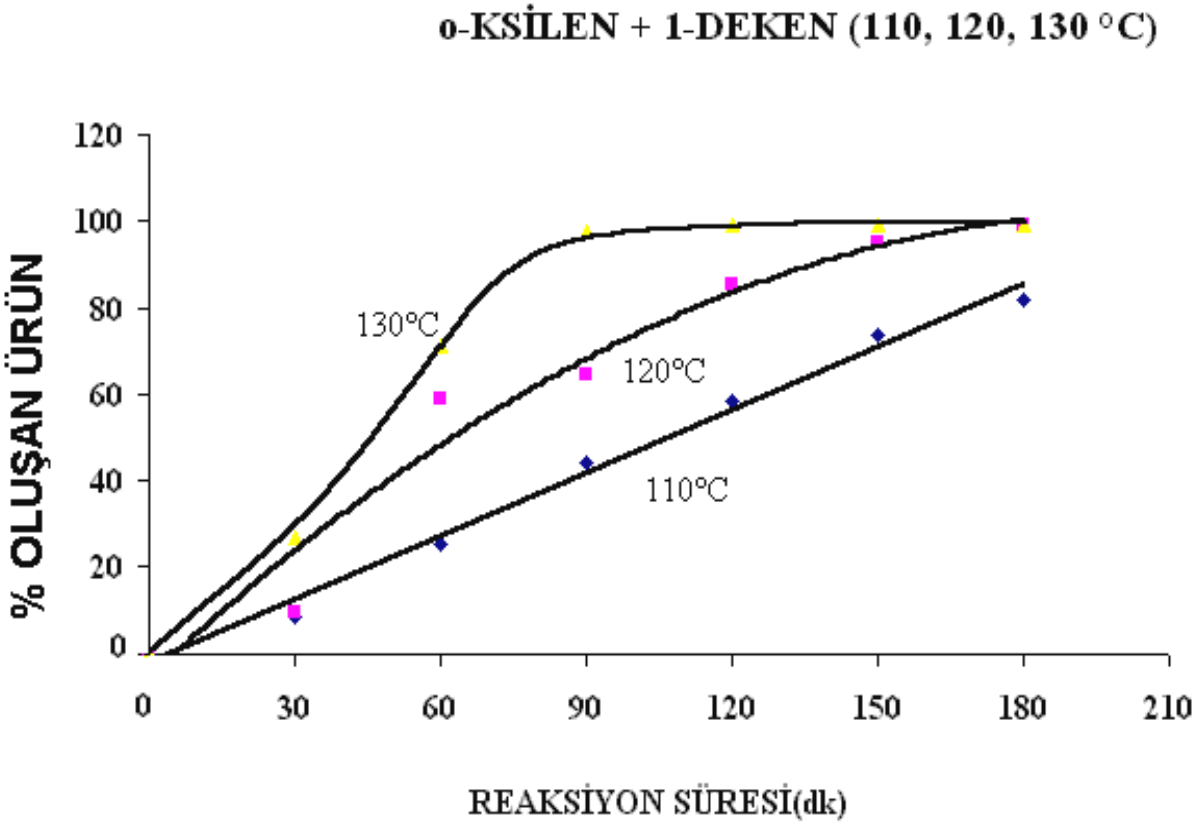
Reaksiyon 110, 120 ve 130°C dış sıcaklıklarında denenmiştir ve her reaksiyon boyunca yarım saatte bir alınan numunelerin GC/MS analiz sonuçlarına göre "Reaksiyon süresi - % Oluşan ürün" grafikleri oluşturulmuştur. Bu üç grafiğin birleştirilmiş hali Şekil 5.24' de görülmektedir. Bu grafiğe göre sıcaklık artışı reaksiyon süresini kısaltmaktadır.



Şekil 5.22. o-Ksilen – 1-Deken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları



Şekil 5.23. o-Ksilen – 1-Deken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları



Şekil 5.24. o-Ksilen – 1-Deken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği

o-Ksilen – 1-Dodeken reaksiyonunun ilk yarım saat, 1 saat ve 3 saat sonundaki GC spektrumları Şekil 5.25' de verilmiştir. Spektrumlara göre ilk yarım saat içinde yavaş başlayan reaksiyon 3saat sonunda iyi bir verimle sonuçlanmıştır.(Verim = % 86,44)

o-Ksilen – 1-Dodeken reaksiyonu sonunda oluşan ürünlerin GC spektrumları ve her bir ürünün sırasıyla MS spektrumları Şekil 5.26' da verilmiştir. Bu reaksiyon sonunda oluşan GC spektrumunda 9 pik görülmektedir ama 10 farklı ürün izomerisini içermektedir. o-Ksilendeki 3- ve 4- konumlarından çeşitli dodekil karbokatyonları bağlanarak 10 ürün meydana gelmiştir.

Spektrumdaki 1 numaralı pik 3(6-dodekil)-o-ksilen, 2 numaralı pik 4(6-dodekil) -o-ksilen, 3 numaralı pik 4(5-dodekil)-o-ksilen, 4 numaralı pik 4(4-dodekil)-o-ksilen ve 3(5-dodekil)-o-ksilen, 5 numaralı pik 3(4-dodekil)-o-ksilen, 6 numaralı pik 4(3-dodekil)-o-ksilen, 7 numaralı pik3(3-dodekil)-o-ksilen, 8 numaralı pik 4(2-dodekil)-o-ksilen, 9 numaralı pik 3(2-dodekil)-o-ksilen izomerlerine aittir.

Burada da ksilendeki metil gruplarından dolayı dimetil sübstitue tropilyum katyonu oluşumu söz konusudur. Alkil grubunun bağlanmasıyla da tri sübstitue tropilyum katyonu oluşmaktadır. Oluşan tropilyum katyonları izomerleri birbirinden ayırmaktadır.

8 ve 9 numaralı ürün izomerleri olan 4(2-dodekil)-o-ksilen ve 3(2-dodekil)-o-ksilen ürünlerinde $–CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. 8 ve 9 numaralı kütle spektrumlarında oluşan trimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 133 temel pik olarak görülmektedir.

6 ve 7 numaralı ürün izomerleri olan 4(3-dodekil)-o-ksilen ve 3(3-dodekil)-o-ksilen ürünlerinde $–CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan dimetil etil sübstitue tropilyum katyonu 6 numaralı kütle spektrumunda m/z = 147 (bağıl yükseklik = 45,0), 7 numaralı kütle spektrumunda m/z = 147 (bağıl yükseklik = 42,1) pikleri şeklinde görülmektedir. Her iki spektrumda da dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

4 ve 5 numaralı ürün izomerleri olan 4(4-dodekil)-o-ksilen ve 3(4-dodekil)-o-ksilen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan dimetil propil sübstitue tropilyum katyonu 4 numaralı kütle spektrumunda m/z = 161 (bağıl yükseklik = 16,4), 5 numaralı kütle spektrumunda m/z = 161 (bağıl yükseklik = 23,3) pikleri şeklnde görülmektedir. Her iki spektrumda da dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

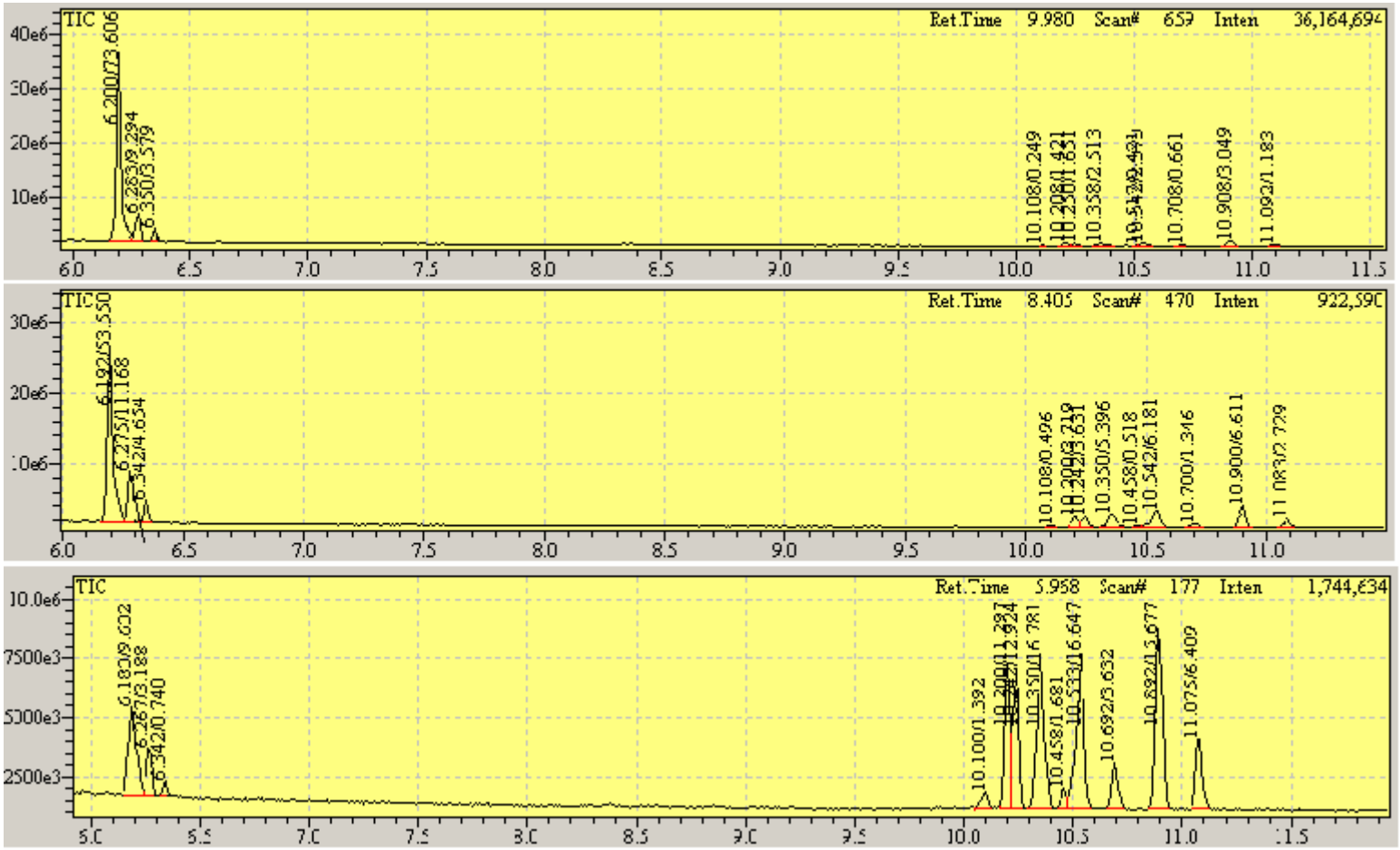
Ayrıca 4 numaralı kütle spektrumunda yer alan 3(5-dodekil)-o-ksilen, 3 numaralı kütle spektrumunda yer alan 4(5-dodekil)-o-ksilen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan dimetil butil sübstitue tropilyum katyonu 3 numaralı kütle spektrumunda m/z = 175 (bağıl yükseklik =13,5), 4 numaralı kütle spektrumunda m/z = 175 (bağıl yükseklik = 9,76) pikleri şeklinde yer almaktadır. Her iki spektrumda da dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

1 ve 2 numaralı ürün izomerleri olan 3(6-dodekil)-o-ksilen ve 4(6-dodekil)-o-ksilen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan dimetil pentil sübstitue tropilyum katyonu 1 numaralı kütle spektrumunda m/z = 189 (bağıl yükseklik = 5,5), 2 numaralı kütle spektrumunda m/z = 189 (bağıl yükseklik = 10,6) pikleri şeklinde görülmektedir. Her iki spektrumda da dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

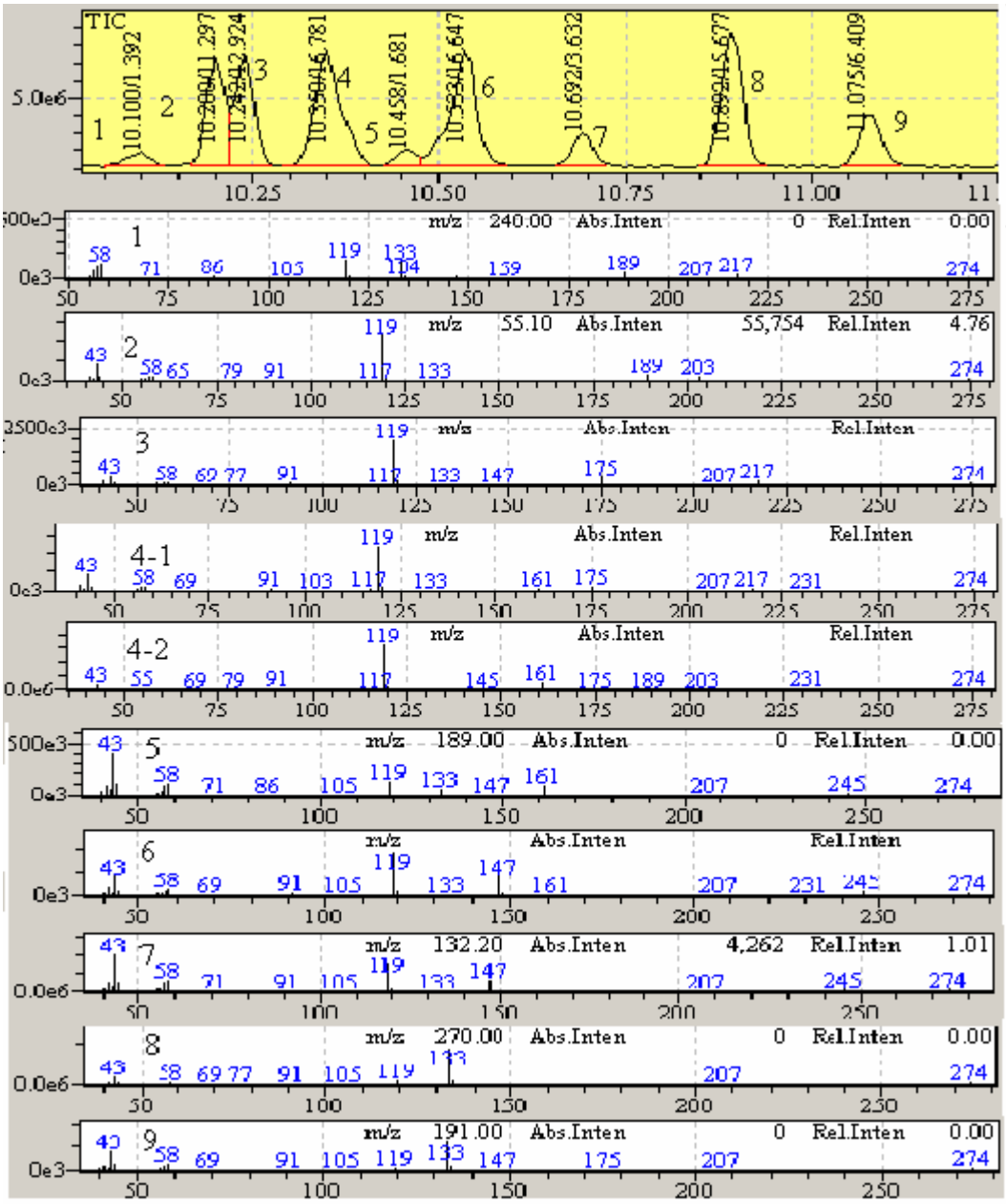
Ürün içerisindeki 3(2-dodekil)-o-ksilen % 7,4, 4(2-dodekil)-o-ksilen % 18,1, 3(3-dodekil)-o-ksilen % 4,2, 4(3-dodekil)-o-ksilen % 19,3, 3(4-dodekil)-o-ksilen % 1,9, 4(4-dodekil)-o-ksilen ve 3(5-dodekil)-o-ksilen toplamı % 19,4, 4(5-dodekil)-o-ksilen % 15, 4(6-dodekil)-o-ksilen % 13, 3(6-dodekil)-o-ksilen % 1,6 oranında bulunmaktadır.

Ürün içeriği incelendiğinde 2-dodekil karbokatyonunun oluşturduğu ürünlerden, 6-dodekil karbokatyonunun oluşturduğu ürünlere doğru gidildikçe miktarın azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, bu sırada karbokatyonların reaksiyon verme kolaylıklarının azaldığını göstermektedir. Ayrıca 4- konumuna bağlanmış ürün miktarı 3- konumuna bağlanmış ürün miktarından fazladır. Buda 4- konumunun reaksiyona daha yatkın olduğunu göstermektedir.

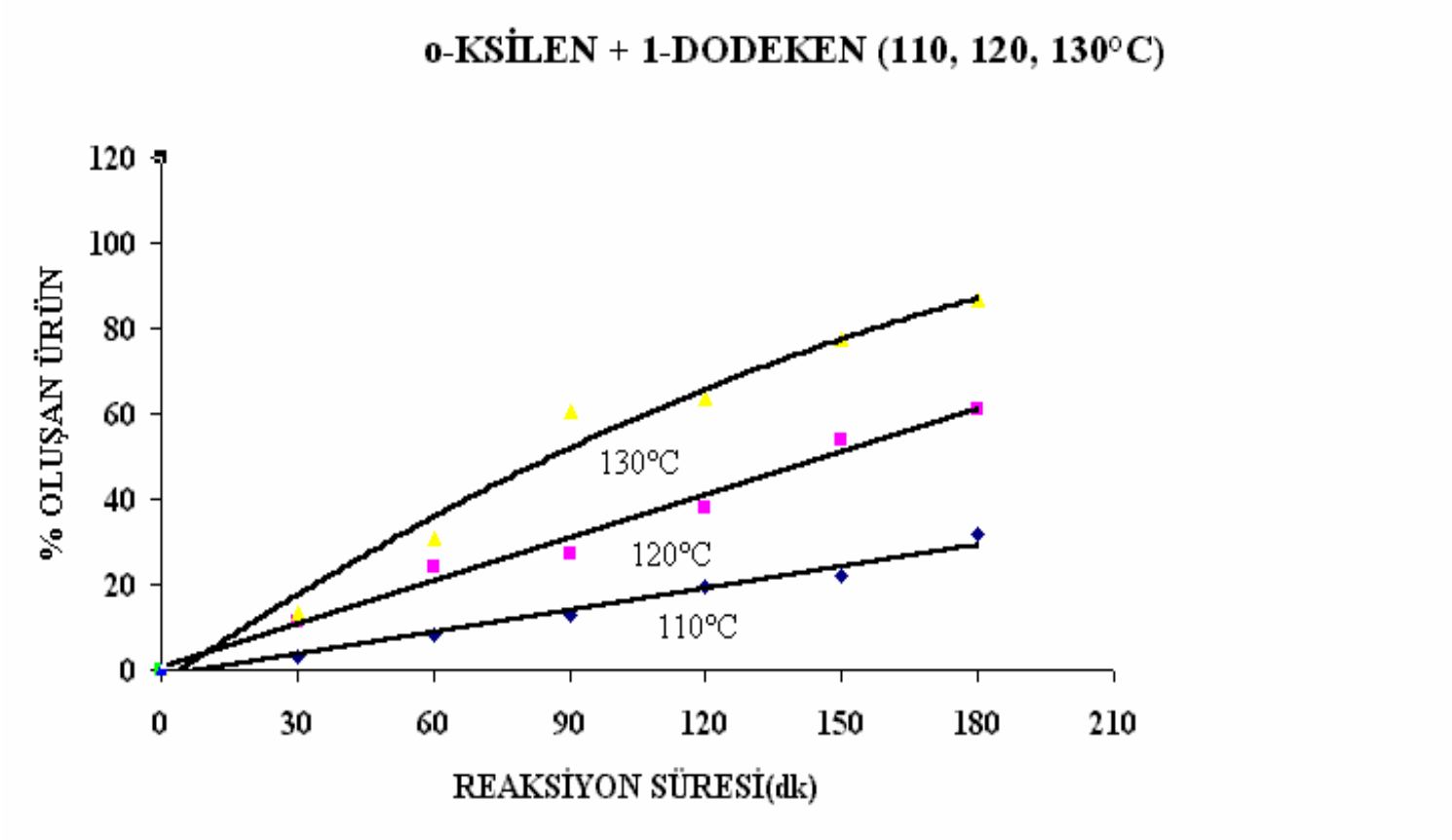
Reaksiyon 110, 120 ve 130°C dış sıcaklıklarında denenmiştir ve her reaksiyon boyunca yarım saatte bir alınan numunelerin GC/MS analiz sonuçlarına göre "Reaksiyon süresi - % Oluşan ürün" grafikleri oluşturulmuştur. Bu üç grafiğin birleştirilmiş hali Şekil 5.27' de görülmektedir. Bu grafiğe göre sıcaklık artışı reaksiyon süresini kısaltmaktadır.



Şekil 5.25. o-Ksilen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları



Şekil 5.26. o-Ksilen – 1-Dodeken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları



Şekil 5.27. o-Ksilen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği

5.4. p-Ksilen Reaksiyonları

p-Ksilen ile 1-Okten, 1-Deken ve1-Dodeken olefinlerinin Friedel Crafts Alkilasyon reaksiyonları gerçekleştirildi.

p-Ksilen – 1-Okten reaksiyonunun ilk yarım saat, 1 saat ve 3 saat sonundaki GC spektrumları Şekil 5.28' de verilmiştir. Spektrumlara göre ilk yarım saat içinde başlayan reaksiyon 3 saat sonunda yüksek bir verimle sonuçlanmıştır (Verim = % 98,66).

p-Ksilen – 1-Okten reaksiyonu sonunda oluşan ürünlerin GC spektrumları ve her bir ürünün sırasıyla MS spektrumları Şekil 5.29' da verilmiştir. Bu reaksiyon sonunda 3 farklı ürün izomeri meydana gelmiştir. p-Ksilende alkil karbokatyonunun bağlanacağı tek bir konum vardır. Bu yüzden sadece alkil karbokatyon izomerlerinin bağlanması sonucu 3 farklı ürün oluşmaktadır.

Spektrumdaki 1 numaralı pik 2(4-oktil)-p-ksilen, 2 numaralı pik 2(3-oktil)-p-ksilen ve 3 numaralı pik 2(2-oktil)-p-ksilen izomerlerine aittir.

o-Ksilende olduğu gibi p-ksilenin ürünlerinde benzene bağlı iki metil grubundan dolayı disübstitue tropilyum katyonu oluşumu söz konusudur. Bağlanan alkil grubu dallanmasından meydana gelen alkil grubu üçüncü sübstituent olarak dimetil sübstitue tropilyum katyonuna bağlanmaktadır. Oluşan tropilyum katyonları, izomerleri birbirinden ayırmaktadır.

3 numaralı ürün izomeri olan 2(2-oktil)-p-ksilen ürününde $–CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. 3 numaralı kütle spektrumunda oluşan trimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 133 temel pik olarak görülmektedir.

2 numaralı ürün izomeri olan 2(3-oktil)-p-ksilen ürününde $–CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. 2 numaralı kütle spektrumunda oluşan dimetil etil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 147 (bağıl yükseklik = 29,49) piki olarak görülmektedir. Burada dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

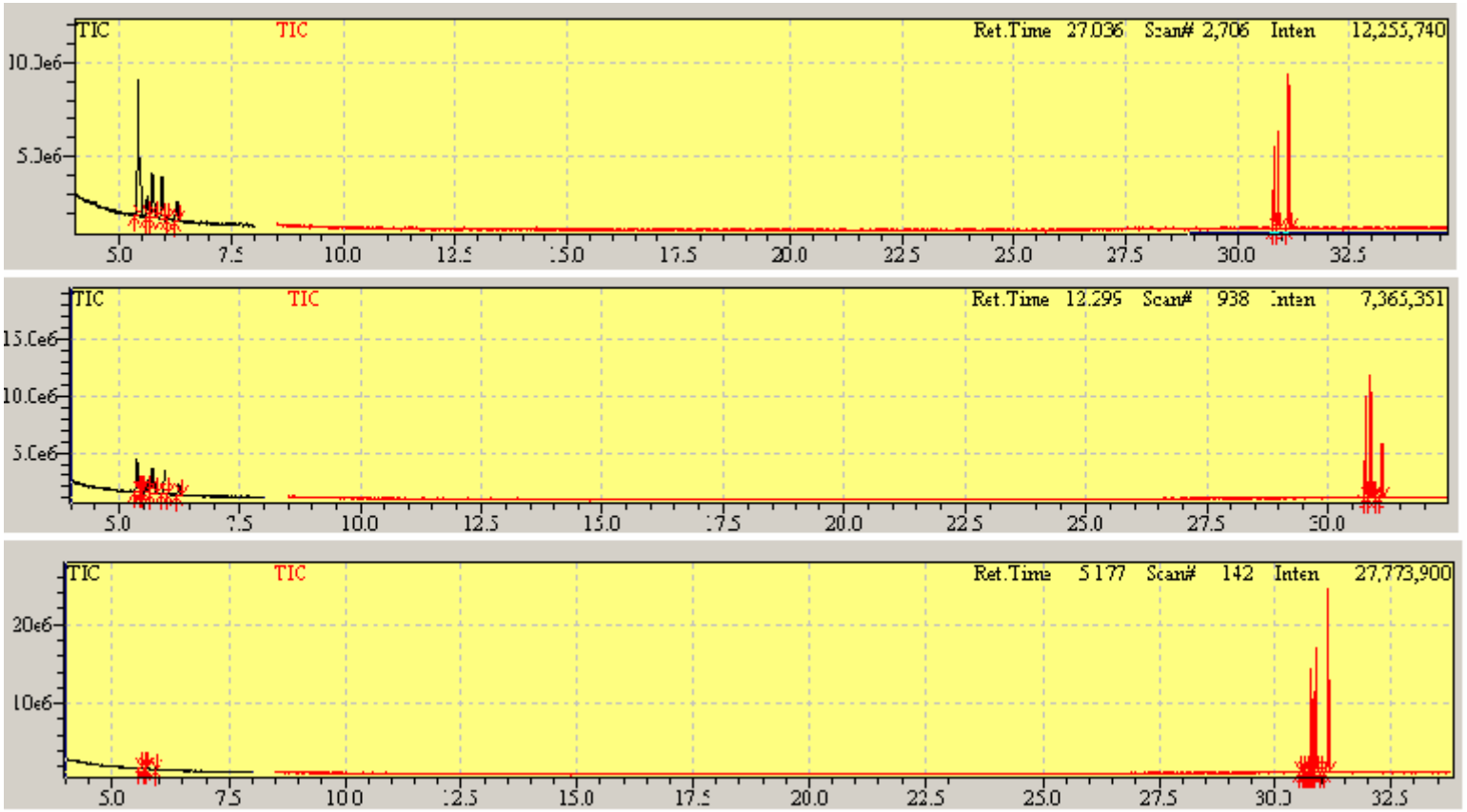
1 numaralı ürün izomeri olan 2(4-oktil)-p-ksilen ürününde $–CH_2CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. 1 numaralı kütle spektrumunda oluşan dimetil propil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 161

(bağıl yükseklik = 8,22) zayıf bir pik olarak görülmektedir. Burada dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

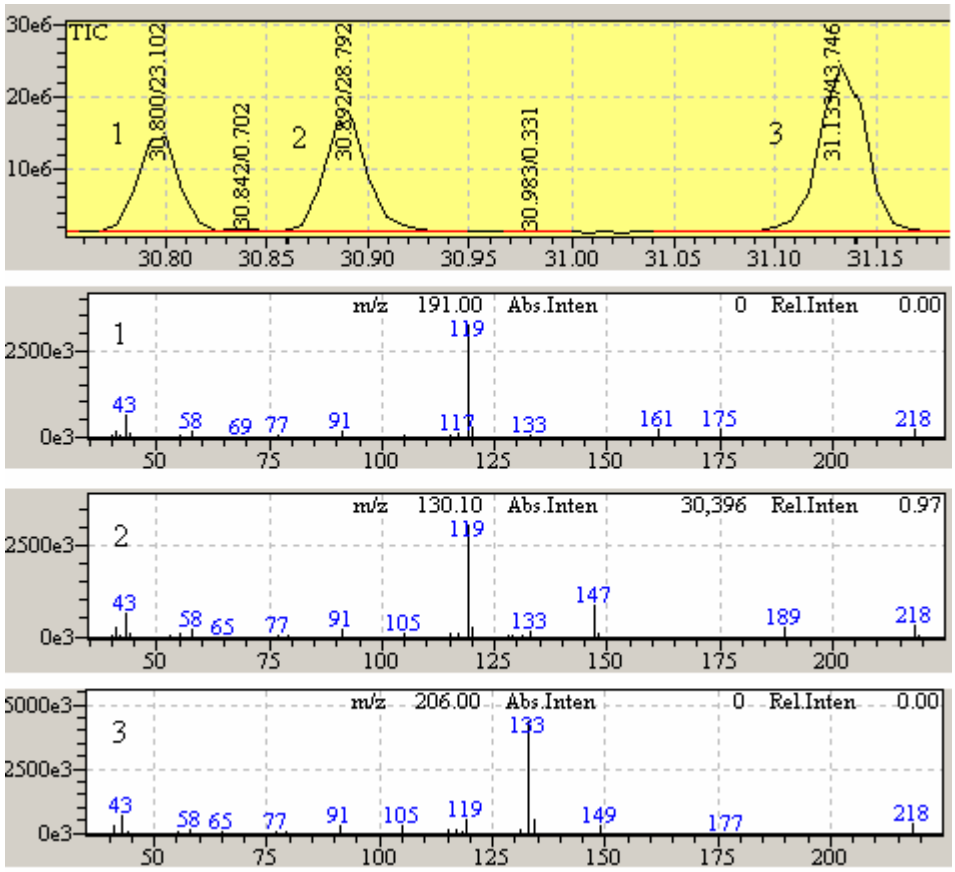
Ürün içerisindeki 2(2-oktil)-p-ksilen % 45,8, 2(3-oktil)-p-ksilen % 30,1, 2(4-oktil)-p-ksilen % 24,1 oranında bulunmaktadır.

Ürün içeriğine bakıldığında 4-oktil izomerinden 2-oktil izomerine doğru gidildikçe ürün miktarında artma görülmektedir. Buda 2-oktil karbokatyonunun p-ksilen ile reaksiyon verebilme kabiliyetinin diğer karbokatyonlardan daha fazla olduğunu göstermektedir. 2-oktilden 4-oktile doğru gidildikçe sterik engelin artması, bu sonuç üzerinde etkilidir.

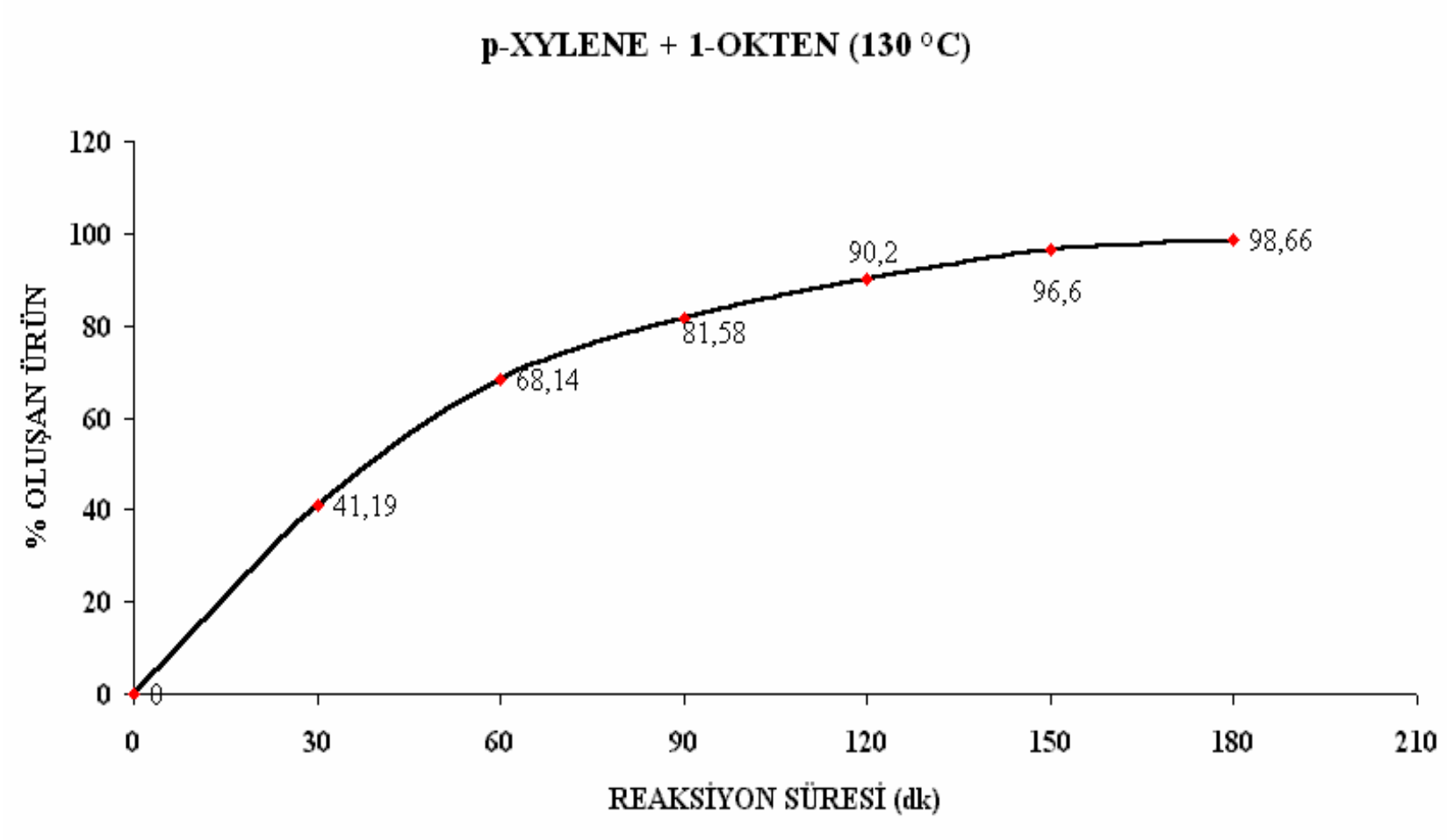
Reaksiyon süresince yarım saatte bir reaksiyon ortamından alınan numunelerin GC/MS analizleri sonucuna göre hazırlanan “Reaksiyon süresi - % Oluşan ürün” grafiği Şekil 5.30’da verilmiştir. Bu grafiğe göre 2,5 saat sonunda reaksiyon verimi % 95’ in üzerine çıkmıştır.



Şekil 5.28. p-Ksilen – 1-Okten Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları



Şekil 5.29. p-Ksilen – 1-Okten Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları



Şekil 5.30. p-Ksilen – 1-Okten Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği

p-ksilen – 1-deken reaksiyonunun ilk yarım saat, bir saat ve üç saat sonundaki GC spektrumları Şekil 5.31' de verilmiştir. Spektrumlara göre ilk yarım saat içinde yavaş başlayan reaksiyon üç saat sonunda yüksek bir verimle sonuçlanmıştır(Verim=%99,47).

p-ksilen – 1-deken reaksiyonu sonunda oluşan ürünlerin GC spektrumu ve her bir ürünün MS spektrumları şekil 5.32' de verilmiştir. Bu reaksiyon sonunda dört farklı ürün oluşmuştur. Daha öncede ifade edildiği gibi p-ksilende alkil grubunun bağlanabileceği tek bir konum vardır. Oluşan izomerler alkil karbokatyonlarının farklılığından kaynaklanmaktadır.

Spektrumdaki 1 numaralı pik 2(5-dekil)-p-ksilen, 2 numaralı pik 2(4-dekil)-p-ksilen, 3 numaralı pik 2(3-dekil)-p-ksilen, 4 numaralı pik 2(2-dekil)-p-ksilen izomerlerine aittir.

p-ksilen –1-okten reaksiyonu için yapılan yorumda da bahsedildiği gibi burada da dimetil sübstitüe tropilyum katyonu oluşmaktadır. Alkil grubundan gelen grup ise üçüncü sübstitüent olarak bağlanmaktadır. Oluşan tropilyum katyonu izomerleri ayırt etmede önemli bir rol oynamaktadır.

4 numaralı ürün izomeri olan 2(2-dekil)-p-ksilen ürününde $–CH_3$ grubu dimetil sübstitüe tropilyum katyonuna üçüncü sübstitüent olarak bağlanmaktadır. Oluşan trimetil sübstitüe tropilyum katyonu m/z = 133 temel pik olarak 4 numaralı kütle spektrumunda görülmektedir.

3 numaralı ürün izomeri olan 2(3-dekil)-p-ksilen ürününde $–CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitüe tropilyum katyonuna üçüncü sübstitüent olarak bağlanmaktadır. Oluşan dimetil etil sübstitüe tropilyum katyonu 3 numaralı kütle spektrumunda m/z = 147 (bağıl yükseklik = 28,13) piki olarak görülmektedir. Dimetil sübstitüe tropilyum katyonu m/z =119 temel pik olarak görülmektedir.

2 numaralı ürün izomeri olan 2(4-dekil)-p-ksilen ürününde $–CH_2CH_2CH_3$ grubu dimetilsübstitüe tropilyum katyonuna üçüncü sübstütient olarak bağlanmaktadır. Oluşan dimetil propil sübstitüe tropilyum katyonu 2 numaralı kütle spektrumunda m/z =161 (bağıl yükseklik = 7,71) zayıf bir pik şeklinde görülmektedir. Dimetil sübstitüe tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

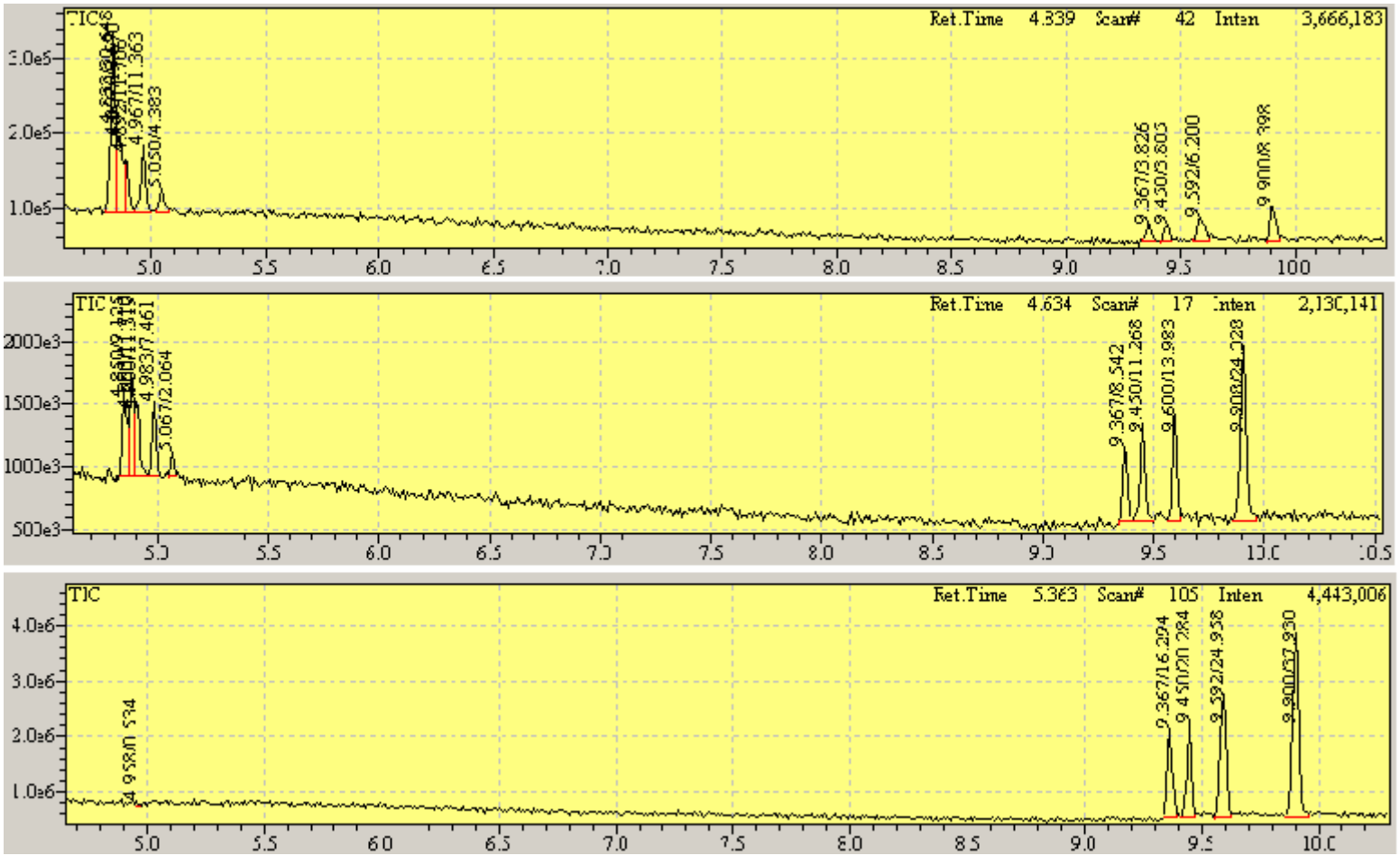
1 numaralı ürün izomeri olan 2(5 –dekil)-p-ksilen ürününde $–CH_2CH_2CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitüe tropilyum katyonuna üçüncü sübstitüent olarak bağlanmaktadır. Oluşan dimetil bütil sübstitüe tropilyum katyonu m/z =175 (bağıl yükseklik = 5,82)

zayıf pik şeklinde görülmektedir. Dimetil sübstitüe tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

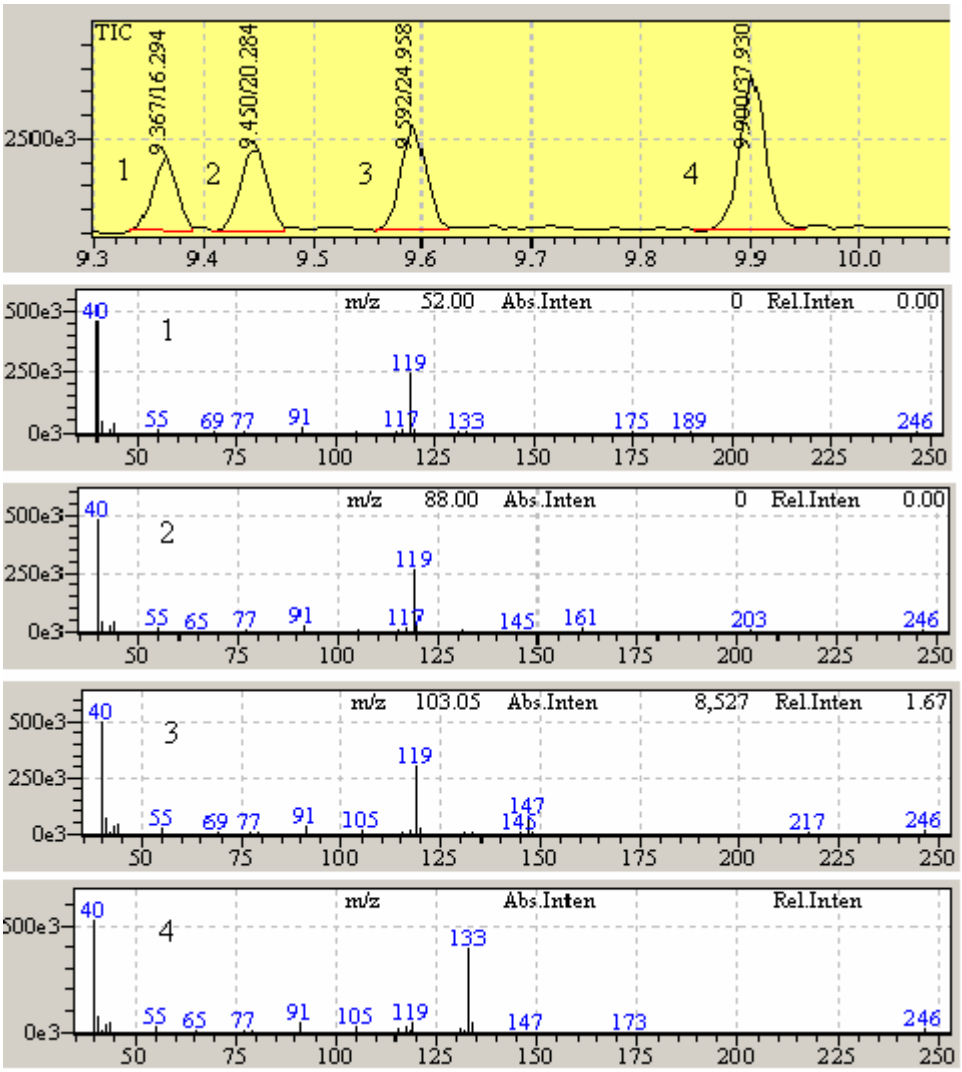
Ürün içerisindeki 2(2-dekil)-p-ksilen % 38,1, 2(3-dekil)-p-ksilen % 25,1, 2(4-dekil)-p-ksilen % 20,4, 2(5-dekil)-p-ksilen % 16,4 oranında bulunmaktadır.

Ürün içeriğine bakıldığında 2-dekil izomerinden 5-dekil izomerine doğru gidildikçe miktarda azalma olduğu görülmektedir. Buna göre 2-dekil karbokatyonundan 5-dekil karbokatyonuna doğru gidildikçe reaksiyon verebilme kabiliyeti azalmaktadır. Bunun sebeplerinden biride 2-dekilden 5-dekile doğru gidildikçe sterik engelin artmasıdır.

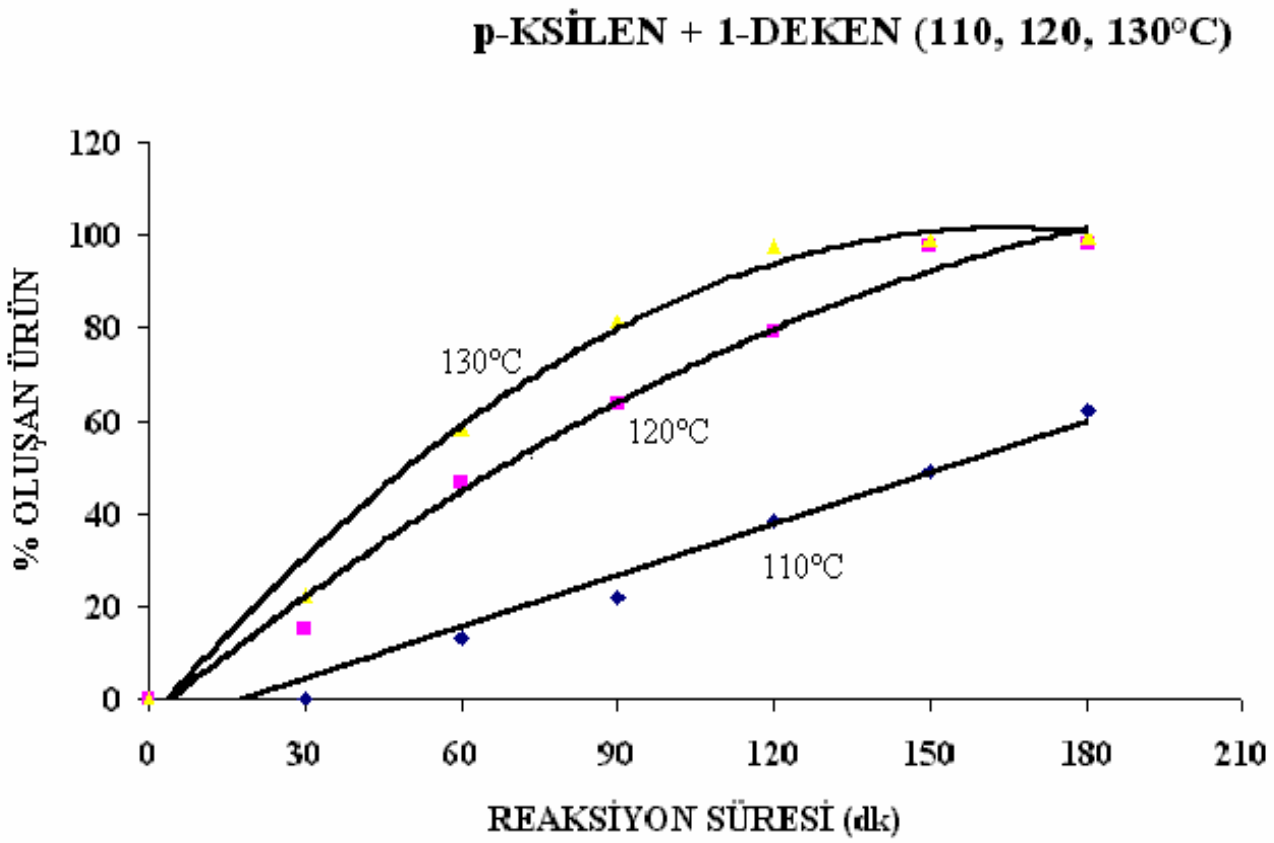
Reaksiyon 110, 120, 130°C dış sıcaklıklarında denenmiştir. Reaksiyonlar sırasında her yarım saatte alınan numunelerin GC/MS analizleri yapılmıştır. Her bir reaksiyon için oluşturulan "Reaksiyon süresi - % Oluşan ürün" grafikleri bir grafikte birleştirilerek Şekil 5.33' de verilmiştir. Grafiklere göre sıcaklık arttıkça reaksiyon süresi de kısalmaktadır.



Şekil 5.31. p-Ksilen – 1-Deken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları



Şekil 5.32. p-Ksilen – 1-Deken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları



Şekil 5.33. p-Ksilen – 1-Deken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği

p-Ksilen – 1-Dodeken reaksiyonunun ilk yarım saat, 1 saat ve 3 saat sonundaki GC spektrumları Şekil 5.34' de verilmiştir. Spektrumlara göre ilk yarım saatte yavaş başlayan reaksiyon üç saat sonunda yüksek bir verimle sonuçlanmıştır.(Verim= % 96,7)

p-Ksilen – 1-Dodeken reaksiyonu sonunda oluşan ürünlerin GC spektrumları ve her bir ürünün sırasıyla MS spektrumları Şekil 5.35' de verilmiştir. Bu reaksiyon sonunda 5 farklı ürün meydana gelmiştir. Alkil karbokatyon izomerlerinin p-ksilendeki tek bir konuma bağlanması sonucu 5 farklı ürün oluşmaktadır.

Spektrumdaki 1 numaralı pik 2(6-dodekil)-p-ksilen, 2 numaralı pik 2(5-dodekil)-p-ksilen, 3 numaralı pik 2(4-dodekil)-p-ksilen, 4 numaralı pik 2(3-dodekil)-p-ksilen, 5 numaralı pik 2(2-dodekil)-p-ksilen izomerlerine aittir.

p-Ksilende benzen halkasına bağlı 2 metil grubunun bulunmasından dolayı kütle spektrumu alınması sırasında dimetil sübstitue tropilyum katyonu oluşumu söz konusudur. Bağlanan alkil grubundan gelen grup üçüncü sübstituent olarak tropilyum iyonuna bağlanmaktadır. Oluşan tropilyum katyonları, izomerleri birbirinden ayırmaktadır.

5 numaralı ürün izomeri olan 2(2-dodekil)-p-ksilen ürününde $–CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan trimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 133 temel pik olarak 5 numaralı kütle spektrumunda görülmektedir.

4 numaralı ürün izomeri olan 2(3-dodekil)-p-ksilen ürününde $–CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. 4 numaralı kütle spektrumunda oluşan dimetil etil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 147 (bağıl yükseklik = 32,78) piki olarak görülmektedir. Dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

3 numaralı ürün izomeri olan 2(4-dodekil)-p-ksilen ürününde $–CH_2CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. 3 numaralı kütle spektrumunda oluşan dimetil propil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 161 (bağıl yükseklik = 9,35) zayıf bir pik olarak görülmektedir. Dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

2 numaralı ürün izomeri olan 2(5-dodekil)-p-ksilen ürününde $–CH_2CH_2CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. 2 numaralı kütle spektrumunda oluşan dimetil butil sübstitue tropilyum katyonu

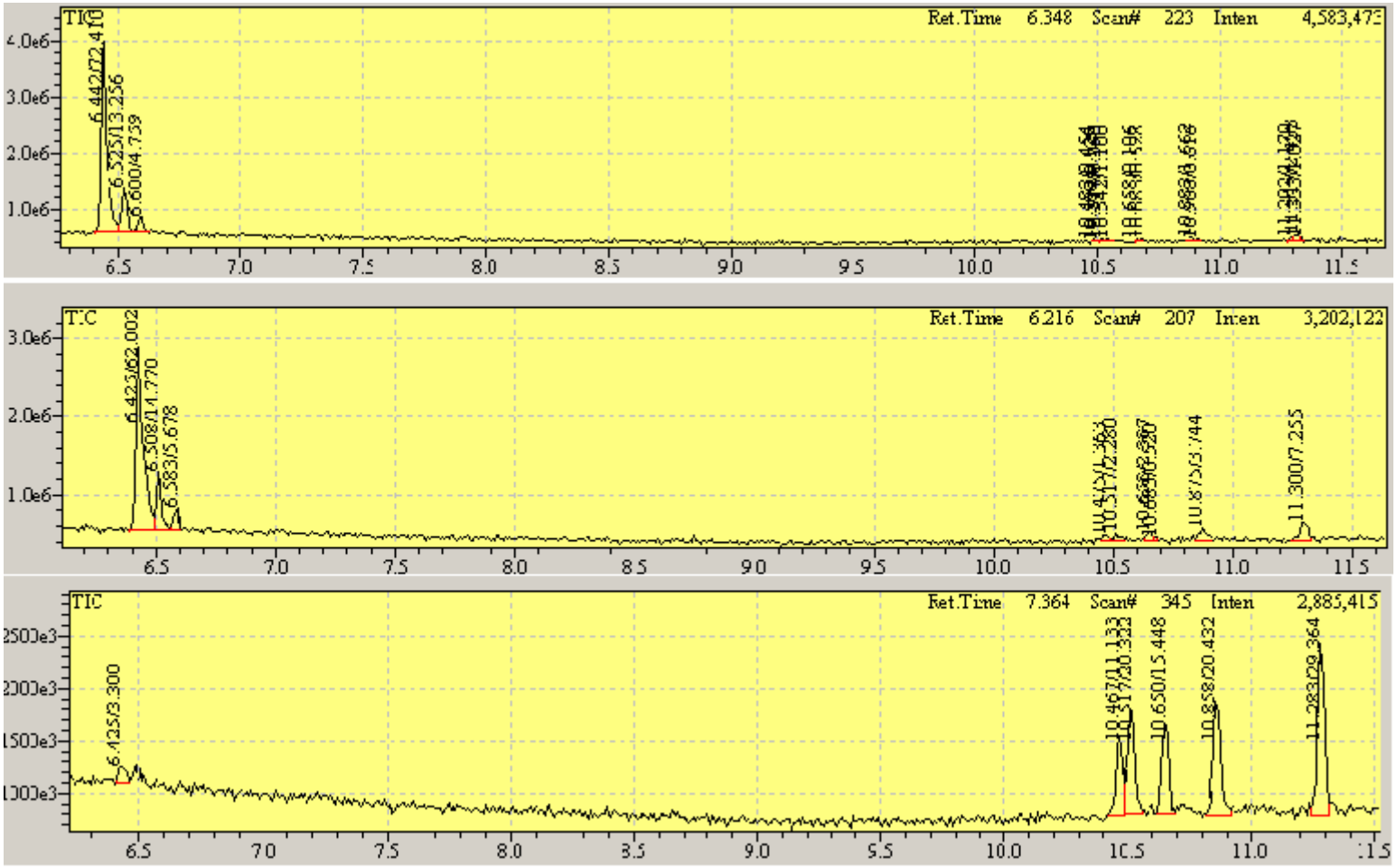
m/z = 175 (bağıl yükseklik = 7,09) zayıf bir pik olarak görülmektedir. Dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

1 numaralı ürün izomeri olan 2(6-dodekil)-p-ksilen ürününde $–CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ grubu dimetil sübstitue tropilyum katyonuna üçüncü sübstituent olarak bağlanmaktadır. 1 numaralı kütle spektrumunda oluşan dimetil pentil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 189 (bağıl yükseklik = 7,43) zayıf bir pik olarak görülmektedir. Dimetil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 119 temel pik olarak görülmektedir.

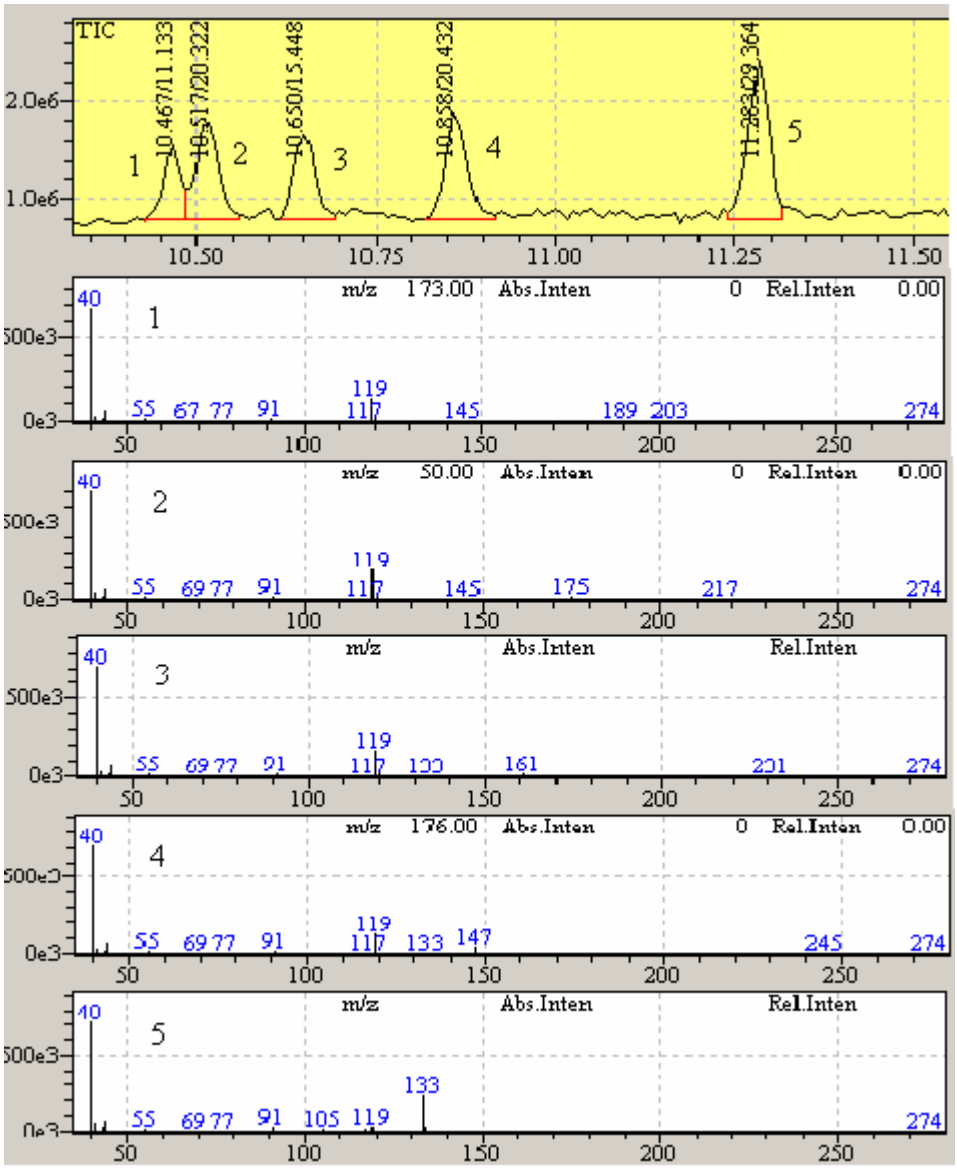
Ürün içerisindeki 2(2-dodekil)-p-ksilen % 30,4, 2(3-dodekil)-p-ksilen % 21,1, 2(4-dodekil)-p-ksilen % 16, 2(5-dodekil)-p-ksilen % 21, 2(6-dodekil)-p-ksilen % 11,5 oranında bulunmaktadır.

Yine burada da 2-dodekil karbokatyonunun oluşturduğu ürün miktarca en fazla iken 6-dodekil karbokatyonunun oluşturduğu ürün miktarca en azdır. Buda 2-dodekil karbokatyonunun reaksiyon verme kabiliyetinin en fazla olduğunu göstermektedir.

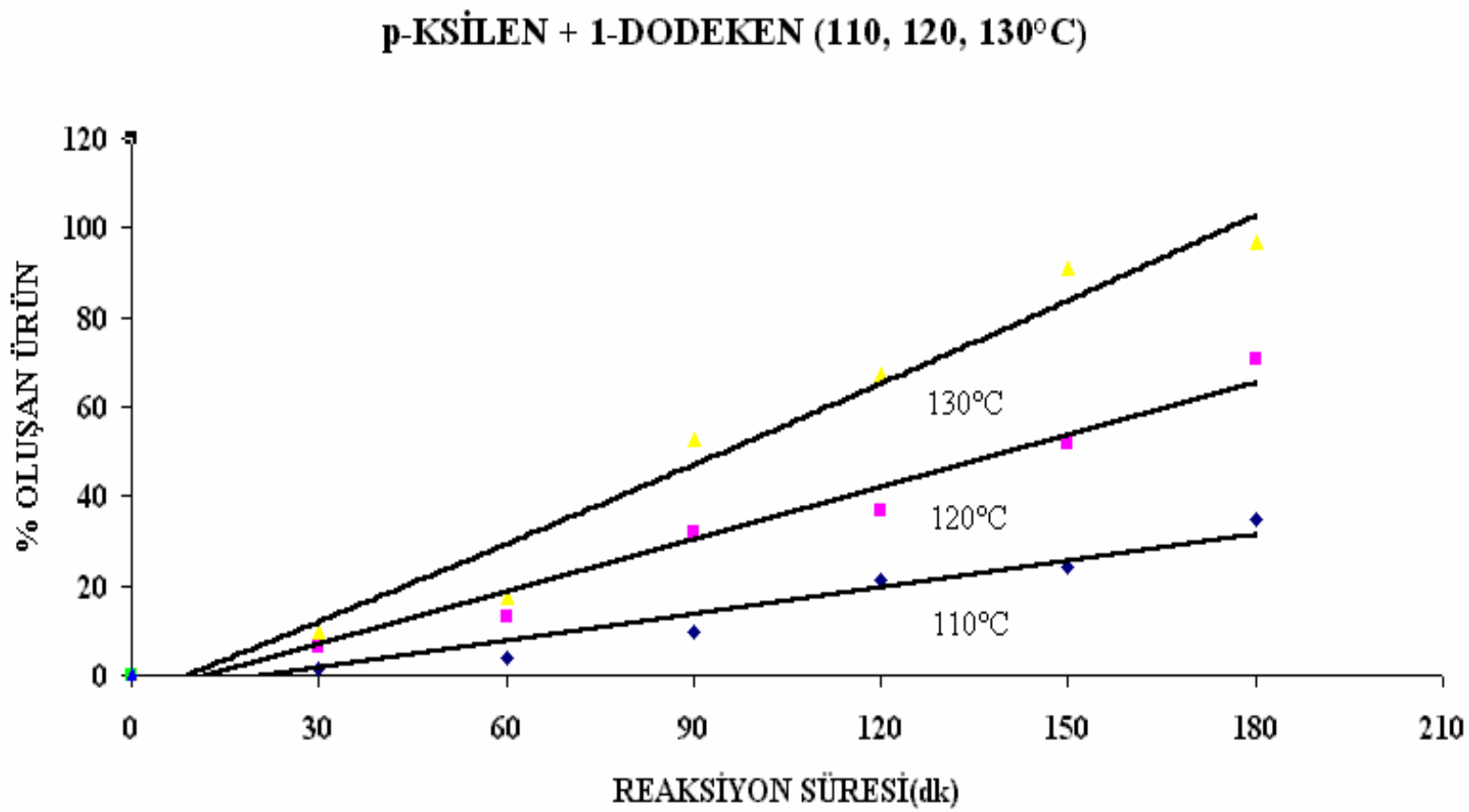
Reaksiyon 110, 120, 130°C dış sıcaklıklarda 3 saat süreyle denenmiştir. Bu reaksiyonlar sırasında her yarım saatte bir reaksiyon ortamında alınan numunelerin GC/MS analizleri yapılarak “Reaksiyon süresi - % Oluşan ürün” grafikleri oluşturulmuştur. Bu üç sıcaklık için oluşturulan grafiklerin birleştirilmiş hali Şekil 5.36’ da verilmiştir. Bu grafiklere göre reaksiyon sıcaklığının artması reaksiyon süresini kısaltmaktadır.



Şekil 5.34. p-Ksilen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları



Şekil 5.35. p-Ksilen – 1-Dodeken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları



Şekil 5.36. p-Ksilen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği

5.5. Kümen Reaksiyonları

Kümen ile 1-Okten, 1-Deken ve1-Dodeken olefinlerinin Friedel Crafts Alkilasyon reaksiyonları gerçekleştirildi.

Kümen – 1-Okten reaksiyonunun ilk yarım saat, 1 saat ve 3 saat sonundaki GC spektrumları Şekil 5.37' de verilmiştir. Spektrumlara göre ilk yarım saatte yavaş başlayan reaksiyon üç saat sonunda yüksek bir verimle sonuçlanmıştır.(Verim= % 96,8)

Kümen – 1-Okten reaksiyonu sonunda oluşan ürünlerin GC spektrumları ve her bir ürünün sırasıyla MS spektrumları Şekil 5.38' de verilmiştir. Bu reaksiyon sonunda 9 farklı ürün izomeri meydana gelmiştir.

Kümen yapı itibariyle toluene benzer, çünkü her ikisi de benzene bağlı bir alkil grubundan oluşmaktadır. Toluende $–CH_3$ grubu varken kümende $–CH(CH_3)_2$ grubu bulunmaktadır. Toluende sadece o- p- ürün izomerleri oluşurken kümende o-, m-, p- ürünler oluşmaktadır. Bunun sebebi kümendeki benzen halkasına bağlı i-propil grubunun, toluendeki $–CH_3$ (metil) grubundan daha etkin miktarda elektron sağlamasından dolayı m- konumlarda elektronca zenginleşmiştir. Bu yüzden azda olsa m- konumlardan bağlanma gerçekleşmiştir.

Spektrumdaki 1 numaralı pik o-(4-oktil)kümen, 2 numaralı pik m-(4-oktil)kümen, 3 numaralı pik o-(3-oktil)kümen, 4 numaralı pik p-(4-oktil)kümen, 5 numaralı pik m-(3-oktil)kümen, 6 numaralı pik p-(3-oktil)kümen, 7 numaralı pik o-(2-oktil)kümen, 8 numaralı pik m-(2-oktil)kümen, 9 numaralı pik p-(2-oktil)kümen izomerlerine aittir.

Kümen reaksiyonlarında da tropilyum katyonu oluşumu söz konusudur. Oluşan tropilyum katyonu kümendeki izopropil grubundan dolayı mono sübstitue durumdadır. Alkil grubundan gelen sübstituent bu tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan tropilyum katyonları izomerleri ayırt etmede önemli rol oynamaktadır.

7, 8 ve 9 numaralı ürün izomerleri olan o-, m- ve p-(2-oktil)kümen ürünlerinde $–CH_3$ grubu i-propil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. 7, 8 ve 9 numaralı kütle spektrumlarında oluşan metil i-propil sübstitue tropilyum katyonu m/z =147 temel pik olarak görülmektedir.

3, 5 ve 6 numaralı ürün izomerleri olan o-, m- ve p-(3-oktil)kümen ürünlerinde $–CH_2CH_3$ grubu i-propil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan etil i-propil sübstitue tropilyum katyonu 3 numaralı kütle

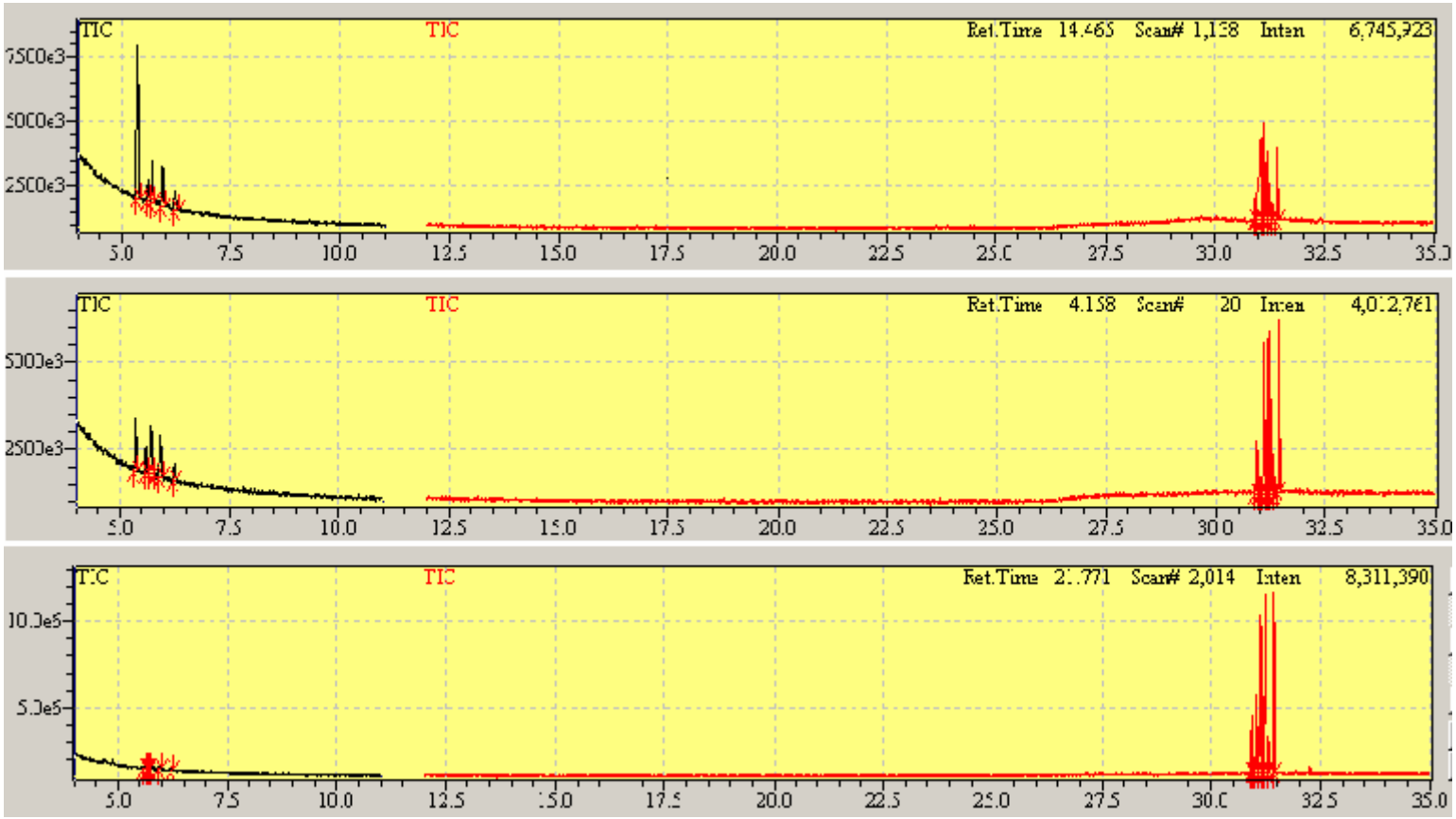
spektrumunda m/z = 161 (bağıl yükseklik = 81,7), 5 numaralı kütle spektrumunda m/z = 161 (bağıl yükseklik = 93,9)pikleri olarak ve 6 numaralı kütle spektrumunda m/z = 161 temel pik olarak görülmektedir

1, 2 ve 4 numaralı ürün izomerleri olan o-, m- ve p-(4-oktil)kümen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_3$ grubu i-propil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan i-propil propil sübstitue tropilyum katyonu 1 numaralı kütle spektrumunda m/z = 175 (bağıl yükseklik = 8,34), 2 numaralı kütle spektrumunda m/z = 175 (bağıl yükseklik = 2,89), 4 numaralı kütle spektrumunda m/z = 175 (bağıl yükseklik = 12,9) pikleri şeklinde görülmektedir

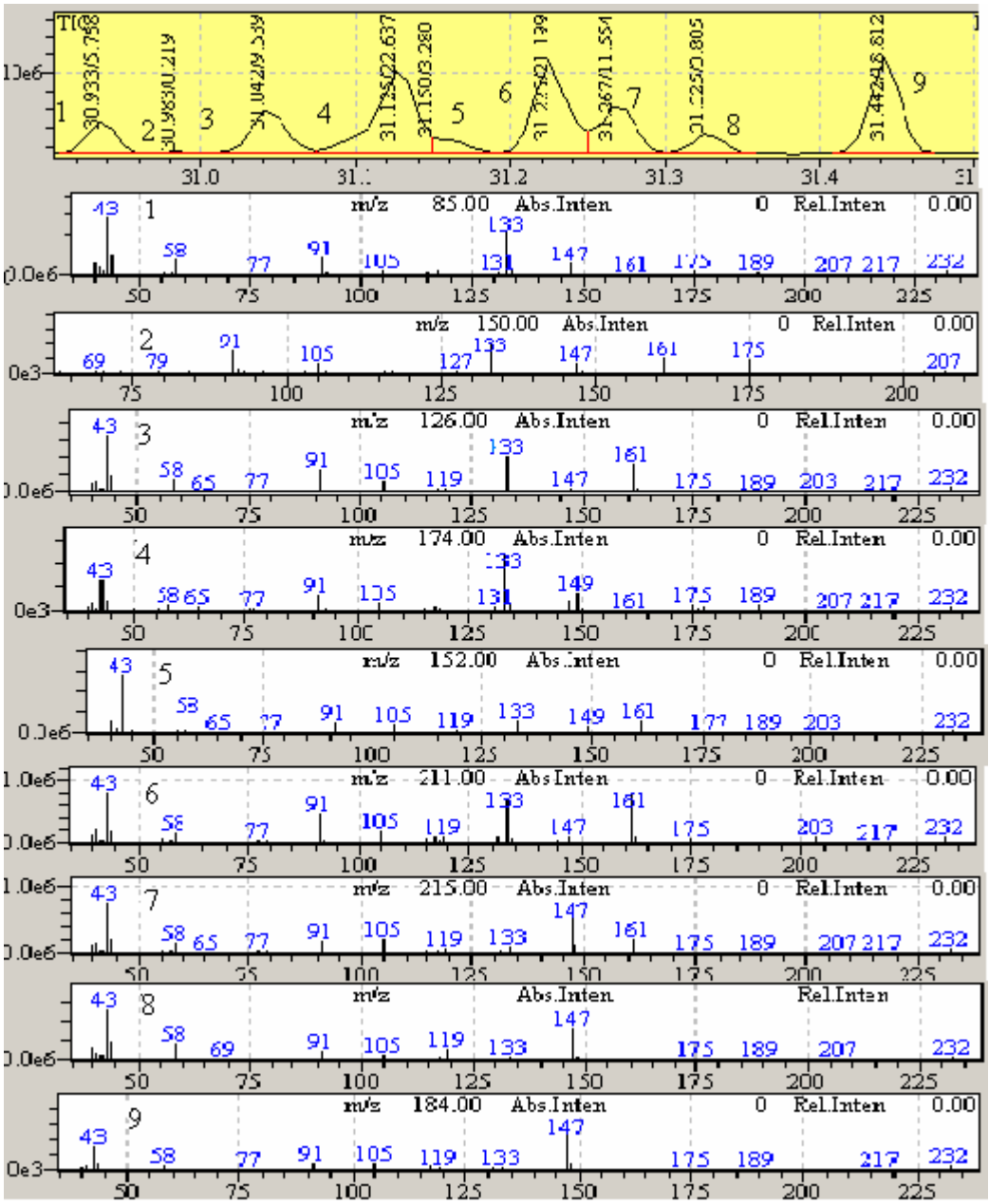
Ürün içerisindeki o-(2-oktil)kümen % 11,9, m-(2-oktil)kümen % 3,9, p-(2-oktil)kümen % 19,4, o-(3-oktil)kümen % 9,8, m-(3-oktil)kümen % 3,4, p-(3-oktil)kümen % 21,9, o-(4-oktil)kümen % 6, m-(4-oktil)kümen % 0,3, p-(4-oktil)kümen % 23,4 oranında bulunmaktadır.

Ürün içeriği incelendiğinde 2-oktil izomerlerinden 4-oktil izomerlerine doğru gidildikçe ürün miktarı azalmaktadır. Bu, 2-oktil karbokatyonundan 4-oktil karbokatyonuna doğru gidildikçe reaksiyon verme kabiliyetinin azalmasının bir sonucudur. Ayrıca ürün miktarı p->o->m- sırasında azalmaktadır. Reaksiyon verme kolaylığını gösteren bu azalmaya göre en çok ürün p- konumunda meydana gelmektedir.

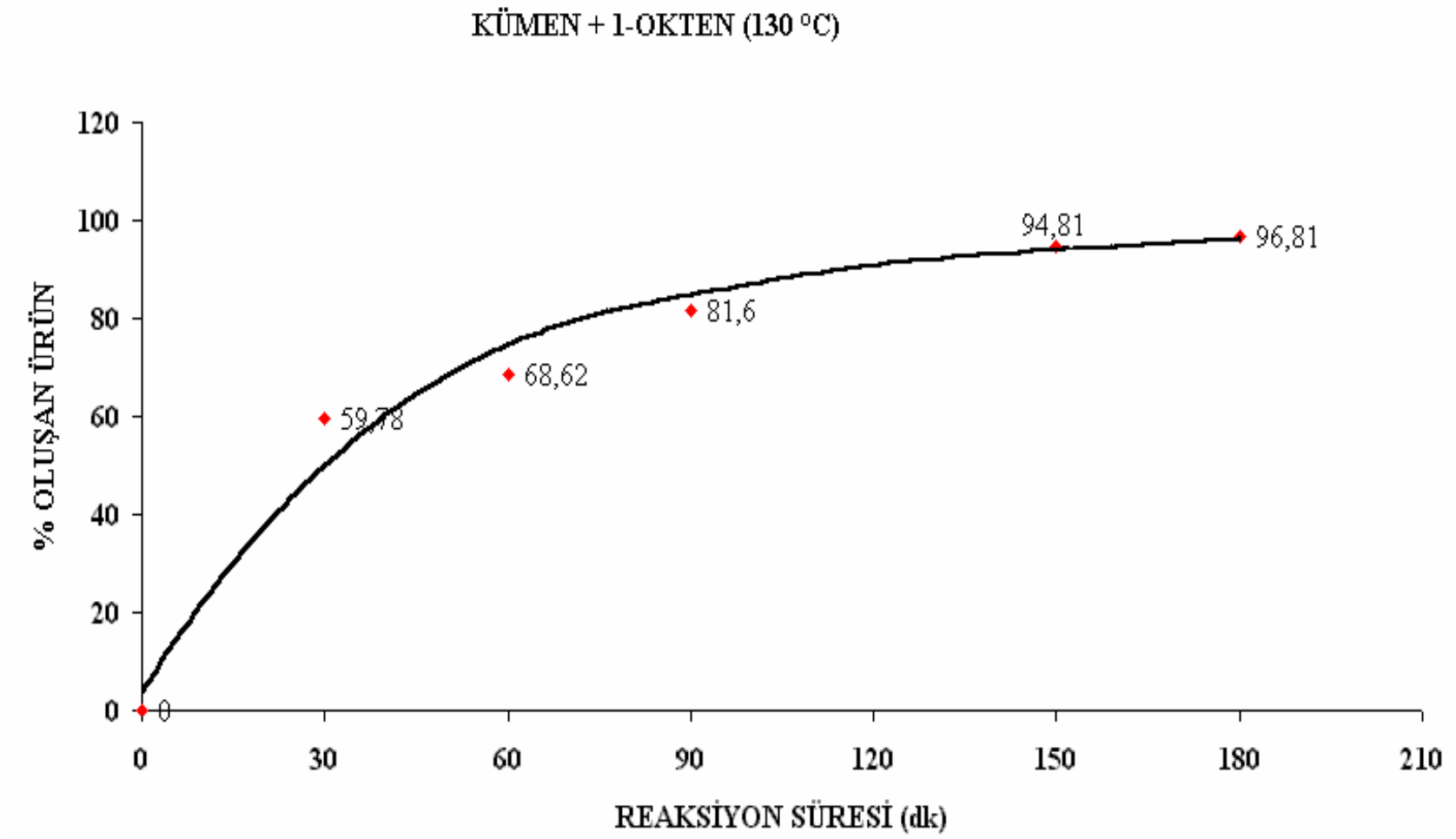
Reaksiyon sırasında her yarım saatte alınan numunelerin GC/MS analiz sonuçlarına göre hazırlanan “Reaksiyon süresi - % Oluşan ürün” grafiği Şekil 5.39’ da verilmiştir. Bu grafiğe göre 3 saat sonunda reaksiyon verimi % 95 in üzerine çıkmıştır.



Şekil 5.37. Kümen – 1-Okten Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları



Şekil 5.38. Kümen – 1-Okten Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları



Şekil 5.39. Kümen– 1-Okten Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği

Kümen – 1-Deken reaksiyonunun ilk yarım saat, 1 saat ve 3 saat sonundaki GC spektrumları Şekil 5.40' da verilmiştir. Spektrumlara göre ilk yarım saatte yavaş başlayan reaksiyon üç saat sonunda iyi bir verimle sonuçlanmıştır.(Verim= % 93,03)

Kümen – 1-Deken reaksiyonu sonunda oluşan ürünlerin GC spektrumları ve her bir ürünün sırasıyla MS spektrumları Şekil 5.41' de verilmiştir. Bu reaksiyon sonunda 10 pik görülmesine rağmen 12 farklı ürün izomeri meydana gelmiştir. Bu ürünler o-, m-, p-izomerlerini içermektedir.

Kümen – 1-Okten reaksiyonunun yorumunda da bahsedildiği gibi i-propil grubunun elektron verici etkisinin toluene göre fazla olmasından dolayı m- konumunda da reaksiyon meydana gelmektedir.

Yine kümen – 1-okten reaksiyon yorumunda bahsedildiği gibi oluşan tropilyum katyonu i-propil sübstitue durumdadır. Alkil grubunun bağlanmasıyla da disübstitue tropilyum katyonu oluşmaktadır.

Spektrumdaki 1 numaralı pik o-(5-dekil)kümen, 2 numaralı pik o-(4-dekil)kümen, 3 numaralı pik o-(3-dekil)kümen ve m-(5-dekil)kümen, 4 numaralı pik p-(5-dekil)kümen, 5 numaralı pik p-(4-dekil)kümen, 6 numaralı pik m-(3-dekil)kümen, 7 numaralı pik m-(4-dekil)kümen ve p-(3-dekil)kümen, 8 numaralı pik o-(2-dekil)kümen, 9 numaralı pik m-(2-dekil)kümen, 10 numaralı pik p-(2-dekil)kümen izomerlerine aittir.

8, 9 ve 10 numaralı ürün izomerleri olan o-, m- ve p-(2-dekil)kümen ürünlerinde $–CH_3$ grubu i-propil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. 8, 9 ve 10 numaralı kütle spektrumlarında oluşan metil i-propil sübstitue tropilyum katyonu m/z =147 temel pik olarak görülmektedir.

3 numaralı kütle spektrumunda yer alan o-(3-dekil)kümen, 6 numaralı kütle spektrumunda yer alan m-(3-dekil)kümen, 7 numaralı kütle spektrumunda yer alan p-(3-dekil)kümen ürünlerinde $–CH_2CH_3$ grubu i-propil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan etil i-propil sübstitue tropilyum katyonu 3 numaralı kütle spektrumunda m/z = 161 (bağıl yükseklik = 9,1), 6 numaralı kütle spektrumunda m/z = 161 (bağıl yükseklik = 11,9), pikleri ve 7 numaralı kütle spektrumunda m/z = 161 temel pik olarak görülmektedir. 3 ve 6 numaralı spektrumlarda i-propil sübstitue tropilyum katyonu m/z =133 temel pik olarak görülmektedir.

2 numaralı kütle spektrumunda yer alan o-(4-dekil)kümen, 5 numaralı kütle spektrumunda yer alan p-(4-dekil)kümen, 7 numaralı kütle spektrumunda yer alan

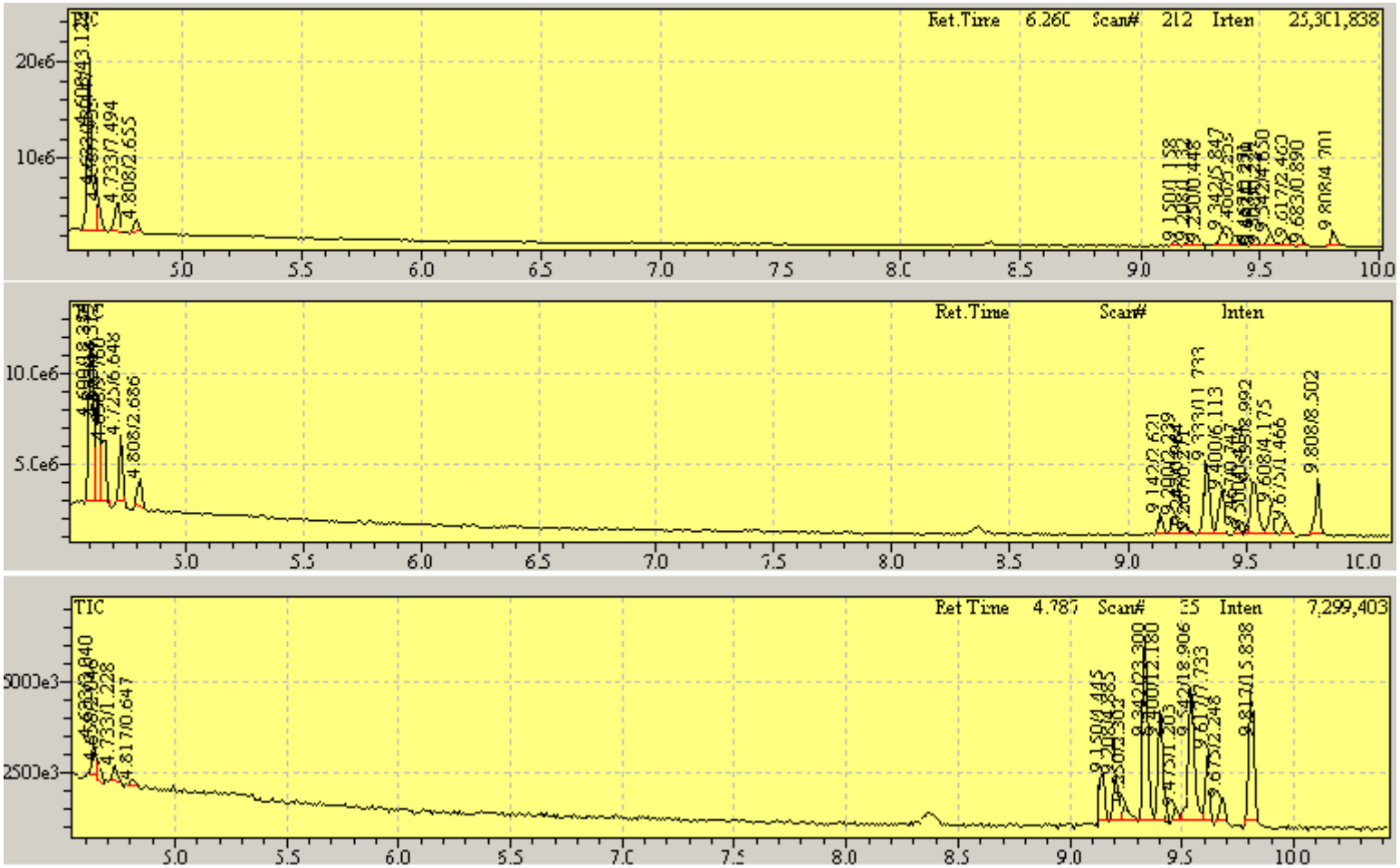
m-(4-dekil)kümen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_3$ grubu i-propil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan i-propil propil sübstitue tropilyum katyonu 2 numaralı kütle spektrumunda m/z = 175 (bağıl yükseklik = 26,5), 5 numaralı kütle spektrumunda m/z = 175 (bağıl yükseklik = 34) pikleri ve 7 numaralı kütle spektrumunda m/z = 175 temel piki şeklinde görülmektedir. 2 ve 5 numaralı spektrumlarında ve 7 numaralı pikin bu ürünü içeren kısmının kütle spektrumunda i-propil sübstitue tropilyum katyonu m/z =133 temel pik olarak görülmektedir.

1 numaralı kütle spektrumunda yer alan o-(5-dekil)kümen, 3 numaralı kütle spektrumunda yer alan m-(5-dekil)kümen, 4 numaralı kütle spektrumunda yer alan p-(5-dekil)kümen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_2CH_3$ grubu i-propil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan butil i-propil sübstitue tropilyum katyonu 1 numaralı kütle spektrumunda m/z = 189 (bağıl yükseklik = 13,4), 3 numaralı kütle spektrumunda m/z = 189 (bağıl yükseklik = 2,21), 4 numaralı kütle spektrumunda m/z = 189 (bağıl yükseklik = 20) pikleri şeklinde görülmektedir. Her üç spektrumda da i-propil sübstitue tropilyum katyonu m/z =133 temel pik olarak görülmektedir.

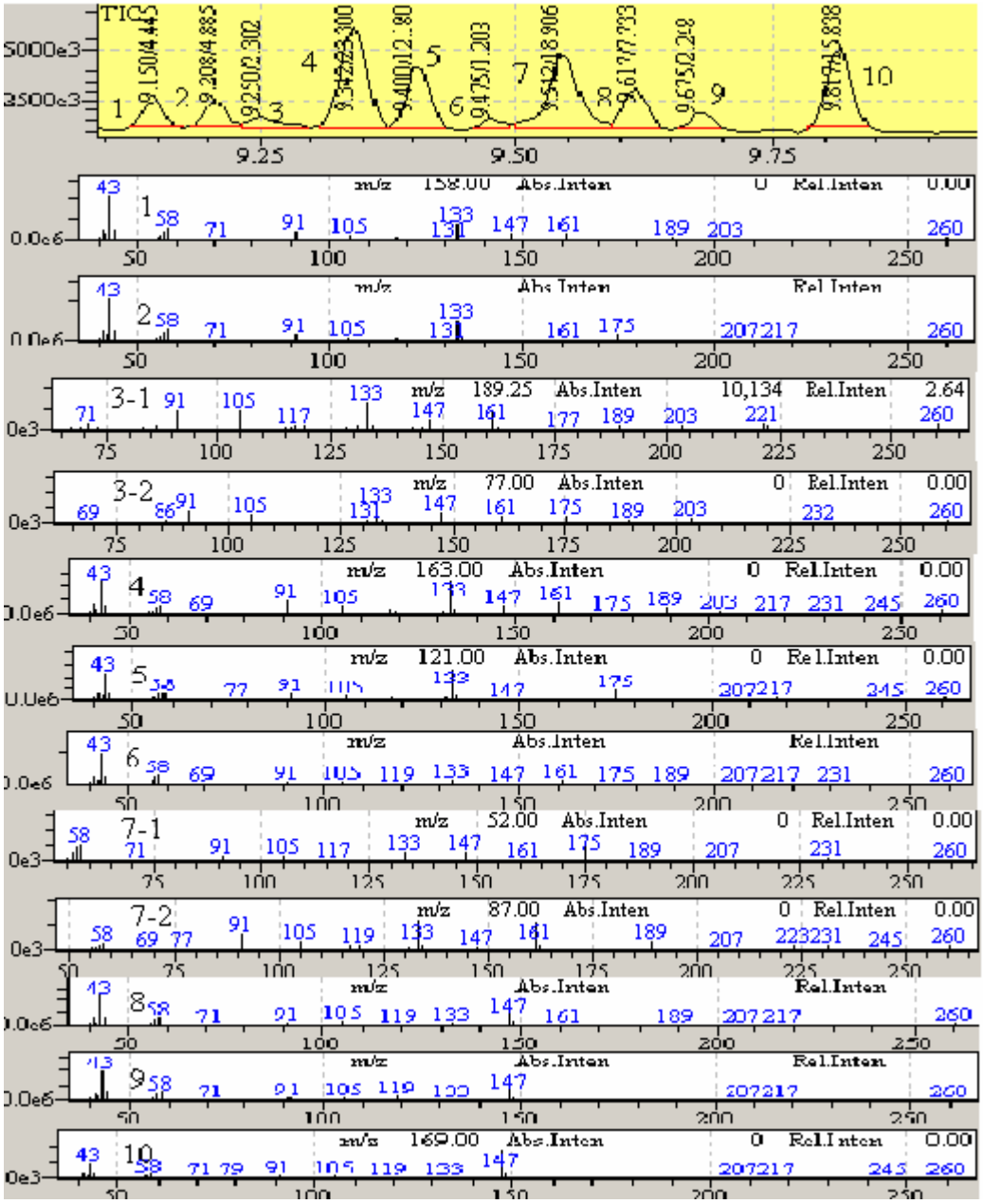
Ürün içerisindeki o-(2-dekil)kümen % 8,3, m-(2-dekil)kümen % 2,4, p-(2-dekil)kümen % 17,1, p-(3-dekil)kümen ve m-(4-dekil)kümen toplamı % 20,3, m-(3-dekil)kümen % 1,3, o-(3-dekil)kümen ve m-(5-dekil)kümen toplamı % 2,5, p-(4-dekil)kümen % 13,1, o-(4-dekil)kümen % 5,2, p-(5-dekil)kümen % 25, o-(5-dekil)kümen % 4,8 oranında bulunmaktadır.

Ürün içeriği incelendiğinde p->o->m- sırasında ürün miktarının azaldığı görülmektedir. Reaksiyon verme kolaylığını gösteren bu azalmaya göre en çok ürün p- konumunda meydana gelmektedir. p- konumuna bağlanmalar içerisinde en büyük olan 5-dekil izomerine aittir.

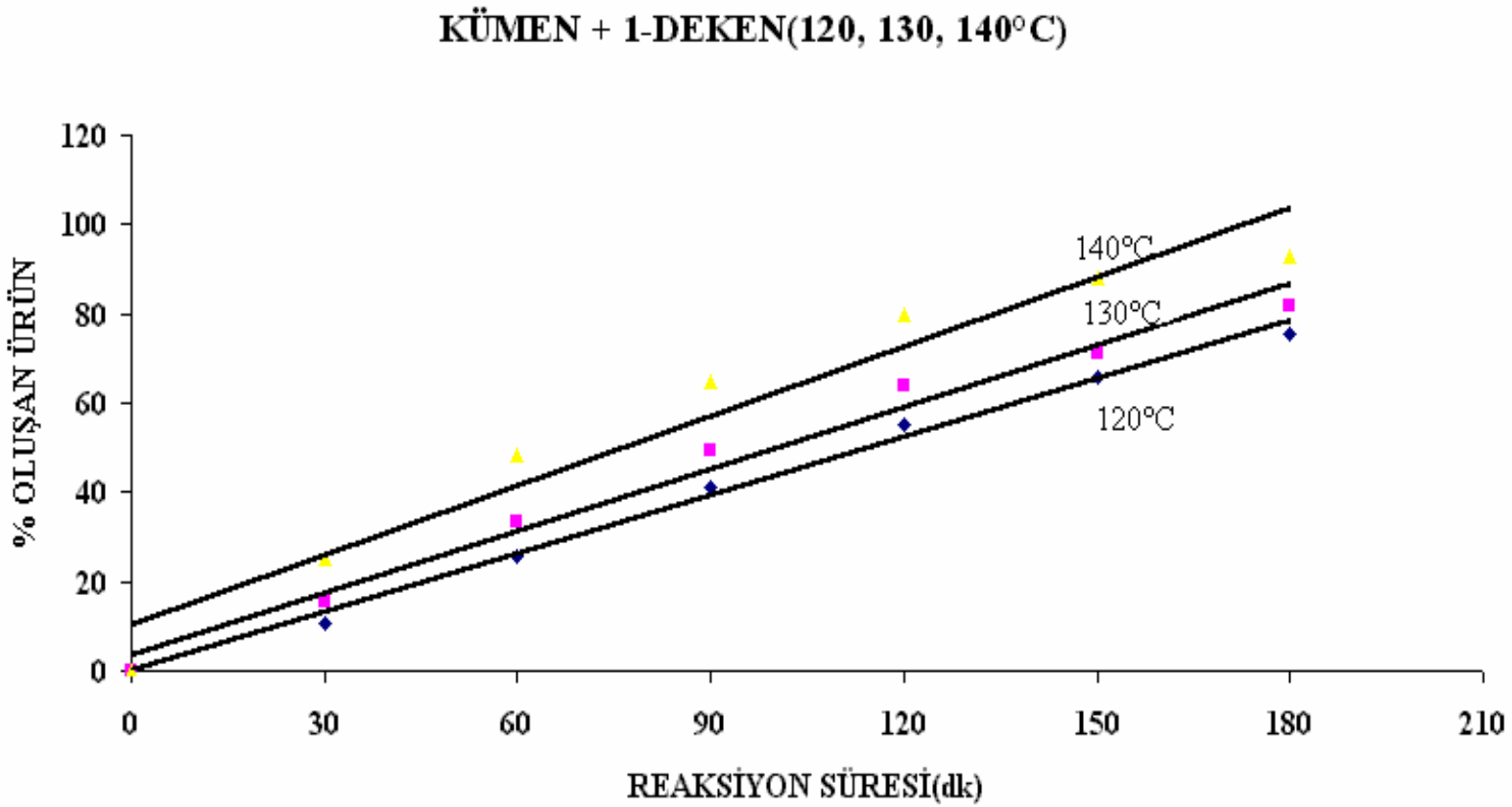
Reaksiyon 110, 120, 130°C dış sıcaklıklarda denendi. Bütün reaksiyonlar sırasında her yarım saatte alınan numunelerin GC/MS analiz sonuçlarına göre hazırlanan “Reaksiyon süresi - % Oluşan ürün” grafikleri birleştirilerek Şekil 5.42’ de verilmiştir. Grafiklere göre artan sıcaklıkla birlikte reaksiyon süresi de kısalmaktadır.



Şekil 5.40. Kümen – 1-Deken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları



Şekil 5.41. Kümen – 1-Deken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları



Şekil 5.42. Kümen – 1-Deken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği

Kümen – 1-Dodeken reaksiyonunun ilk yarım saat, 1 saat ve 3 saat sonundaki GC spektrumları Şekil 5.43' te verilmiştir. Spektrumlara göre ilk yarım saat içinde yavaş başlayan reaksiyon 3 saat sonunda yüksek bir verimle sonuçlanmıştır.(Verim= % 93,62)

Kümen – 1-Dodeken reaksiyonu sonunda oluşan ürünlerin GC spektrumu ve her bir ürünün sırasıyla MS spektrumları Şekil 5.44' de verilmiştir. Bu reaksiyon sonunda 13 pik görülmesine rağmen 15 ürün izomeri meydana gelmiştir. Bu ürünler değişik dodekil karbokatyonlarının oluşturduğu o-, m- ve p- izomerlerini içermektedir. Kümen reaksiyonlarında bahsedildiği gibi i-propil grubunun elektron verici etkisinin toluene göre fazla olmasından dolayı m- konumunda da reaksiyon meydana gelmektedir.

Ayrıca oluşan tropilyum katyonu, kümende benzene bağlı i-propil grubundan dolayı i-propil sübstituedir. Alkil grubunun bağlanmasıyla da disübstitue tropilyum katyonu oluşmaktadır.

Spektrumda 1 numaralı pik o-(4-dodekil)kümen, 2 numaralı pik o-(5-dodekil)kümen, 3 numaralı pik o-(6-dodekil)kümen, m-(6-dodekil)kümen ve m-(5-dodekil)kümen, 4 numaralı pik p-(6-dodekil)kümen, 5 numaralı pik p-(5-dodekil)kümen, 6 numaralı pik o-(3-dodekil)kümen, 7 numaralı pik p-(4-dodekil)kümen, 8 numaralı pik m-(3-dodekil)kümen, 9 numaralı pik m-(4-dodekil)kümen, 10 numaralı pik p-(3-dodekil)kümen, 11 numaralı pik o-(2-dodekil)kümen, 12 numaralı pik m-(2-dodekil)kümen, 13 numaralı pik p-(2-dodekil)kümen izomerlerine aittir.

11, 12 ve 13 numaralı kütle spektrumlarında yer alan o-, m- ve p-(2-dodekil)kümen ürünlerinde $–CH_3$ grubu i-propil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. 11, 12 ve 13 numaralı kütle spektrumlarında oluşan metil i-propil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 147 temel pik olarak görülmektedir.

6, 8 ve 10 numaralı kütle spektrumlarında yer alan o-, m- ve p-(3-dodekil)kümen ürünlerinde $–CH_2CH_3$ grubu i-propil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan etil i-propil sübstitue tropilyum katyonu 6 numaralı kütle spektrumunda m/z = 161 (bağıl yükseklik = 74,2), 8 numaralı kütle spektrumunda m/z = 161 (bağıl yükseklik = 74,3) pikleri ve 10 numaralı kütle spektrumunda m/z = 161 temel pik olarak görülmektedir. 6 ve 8 numaralı kütle spektrumlarında i-propil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 133 temel pik olarak görülmektedir.

1, 7 ve 9 numaralı kütle spektrumlarında yer alan o-, p- ve m-(4-dodekil)kümen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_3$ grubu i-propil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan i-propil propil sübstitue tropilyum katyonu 1

numaralı kütle spektrumunda m/z = 175 (bağıl yükseklik = 29,7), 7 numaralı kütle spektrumunda m/z = 175 (bağıl yükseklik = 21,7), 9 numaralı kütle spektrumunda m/z = 175 (bağıl yükseklik = 14,7) pikleri şeklinde görülmektedir. Her üç spektrumda da i-propil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 133 temel pik olarak görülmektedir.

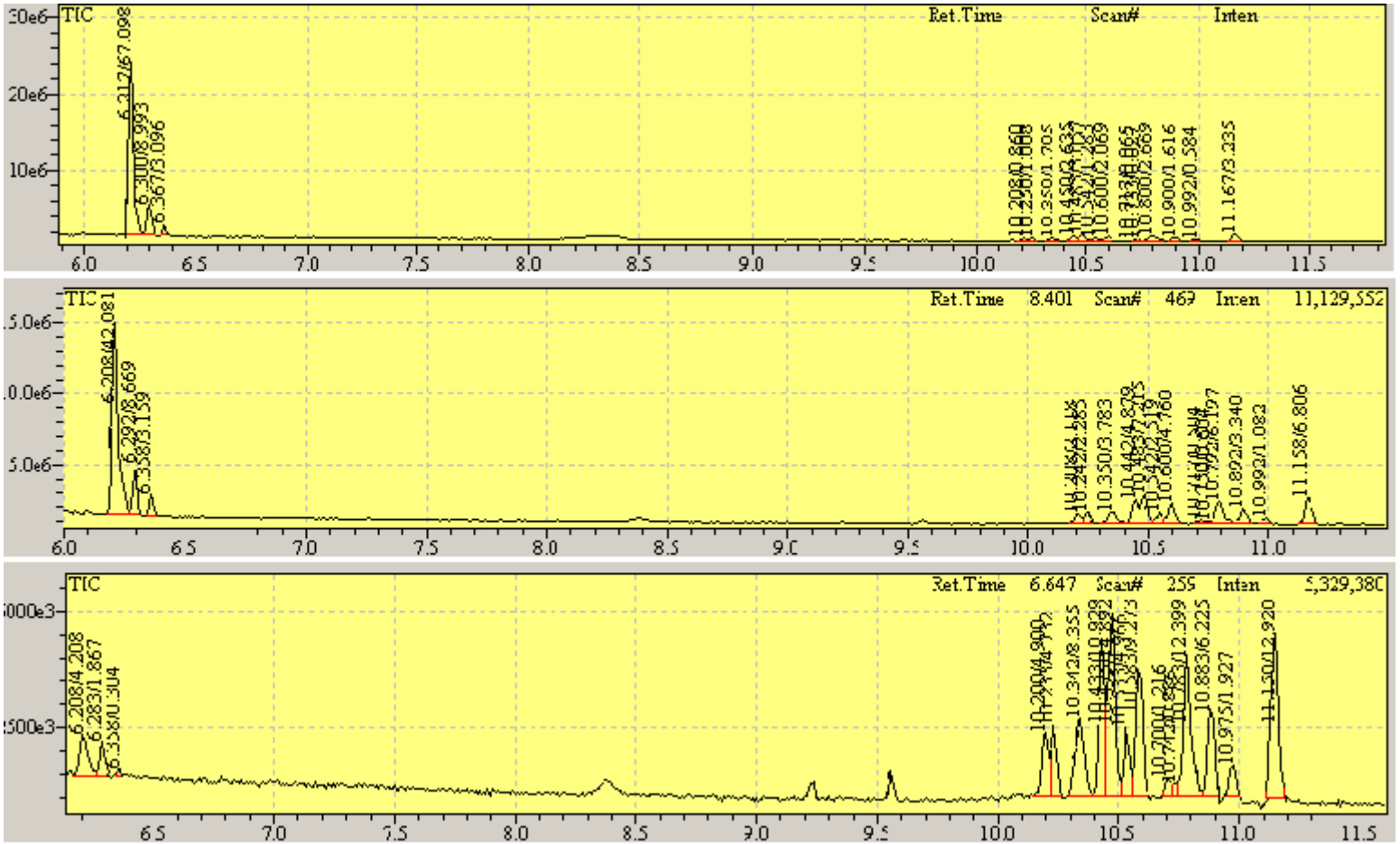
2 numaralı kütle spektrumunda yer alan o-(5-dodekil)kümen, 3 numaralı kütkle spektrumunda yer alan m-(5-dodekil)kümen ve 5 numaralı kütle spektrumunda yer alan p-(5-dodekil)kümen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_2CH_3$ grubu i-propil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan butil i-propil sübstitue tropilyum katyonu 2 numaralı kütle spektrumunda m/z = 189 (bağıl yükseklik = 31), 3 numaralı kütle spektrumunda m/z = 189 (bağıl yükseklik = 10,9), 5 numaralı kütle spektrumunda m/z = 189 (bağıl yükseklik = 28,3) pikleri şeklinde görülmektedir. Üç spektrumda da temel pik i-propil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 133 tür.

3 numaralı kütle spektrumunda yer alan o-(6-dodekil)kümen ve m-(6-dodekil)kümen, 4 numaralı kütle spektrumunda yer alan p-(6-dodelil)kümen ürünlerinde $–CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ grubu i-propil sübstitue tropilyum katyonuna ikinci sübstituent olarak bağlanmaktadır. Oluşan i-propil pentil sübstitue tropilyum katyonu 3 numaralı kütle spektrumunda o- ürün için m/z = 203 (bağıl yükseklik = 13,1), m- ürün için m/z = 203 (bağıl yükseklik = 10,7), 4 numaralı kütle spektrumunda m/z = 203 (bağıl yükseklik = 13,7) pikleri şeklinde görülmektedir. Her üç spektrumda da temel pik i-propil sübstitue tropilyum katyonu m/z = 133 tür.

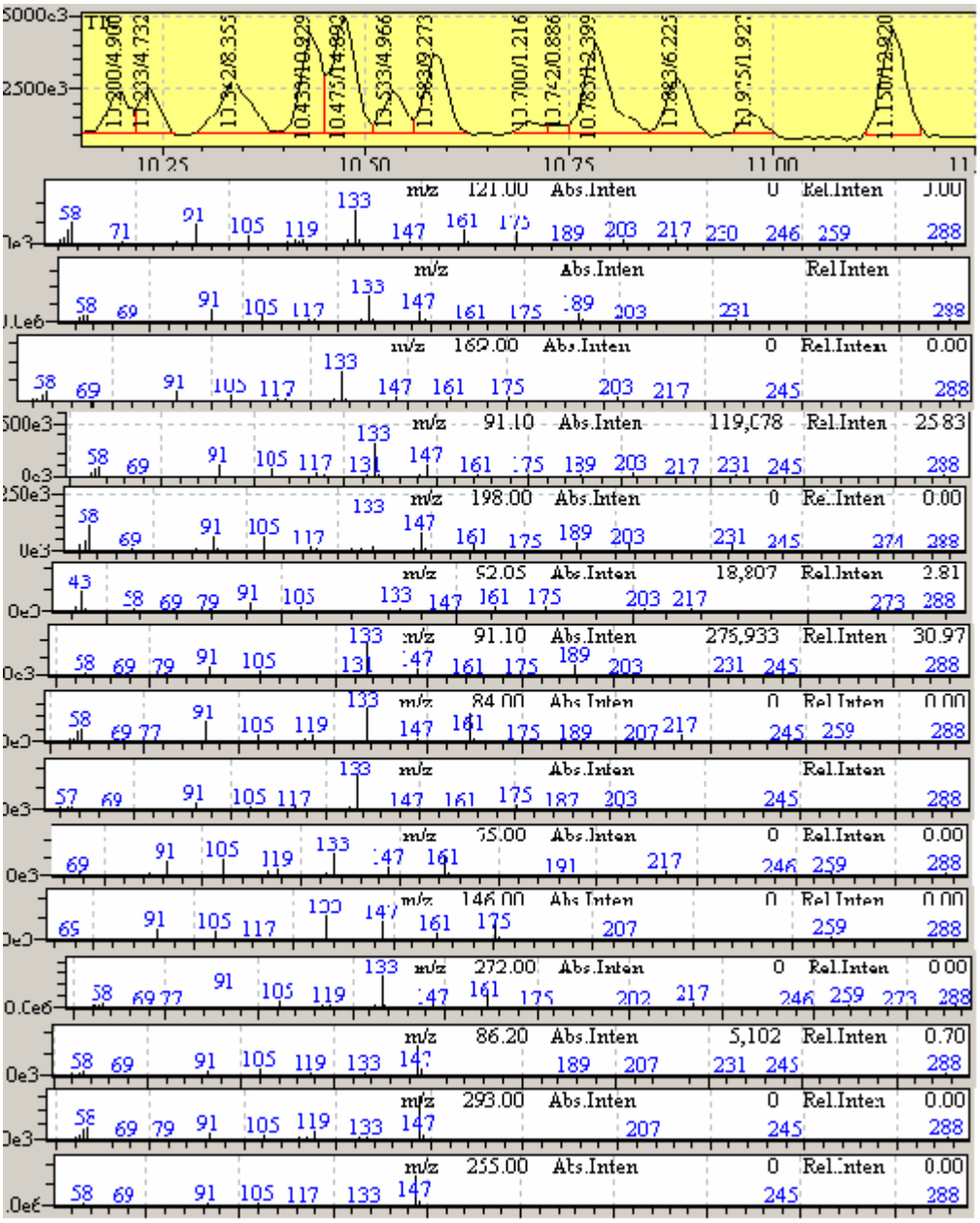
Ürün içerisindeki o-(2-dodekil)kümen %6,6, m-(2-dodekil)kümen % 2,1, p-(2-dodekil)kümen % 13,8, o-(3-dodekil)kümen % 5,3, m-(3-dodekil)kümen % 1,3, p-(3-dodekil)kümen %13,2, o-(4-dodekil)kümen %5,2, m-(4-dodekil)kümen % 1, p-(4-dodekil)kümen %10, o-(5-dodekil)kümen % 5, p-(5-dodekil)kümen % 15,9, o-(6-dodekil)kümen, m-(5-dodekil)kümen ve m-(6-dodekil)kümen toplamı % 8,9, p-(6-dodekil)kümen % 11,7 oranında bulunmaktadır.

Ürün içeriğine bakıldığında p- ürün miktarı açısından sıralama şu şekildedir; p->o->m-. Buna göre en kolay p- konumdan reaksiyon gerçekleşmektedir. 2-dodekilden 5-dodekile doğru gidildikçe o- ürün miktarı azalmaktadır. Buda sterik engelin etkisinin bir sonucudur. p- ürünler arasında en fazla olanı 5-dodekil karbokatyonunun oluşturduğu üründür. Buda p- konumdan en kolay reaksiyon veren karbokatyonun 5-dodekil karbokatyonu olduğunu göstermektedir.

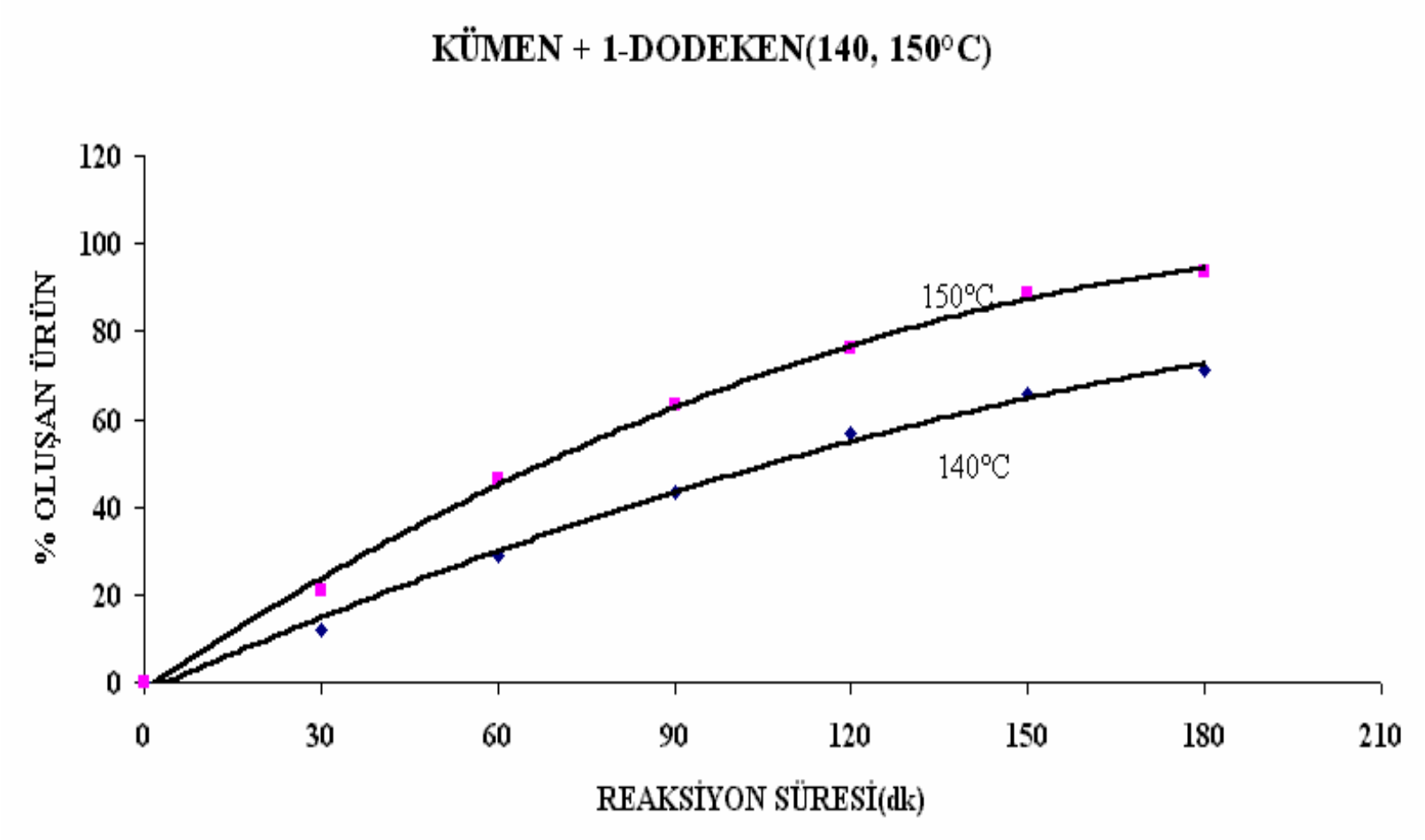
Reaksiyon 140, 150°C dış sıcaklıklarda denendi. Bütün reaksiyonlar her yarım saatte reaksiyon ortamından alınan numunelerin GC/MS analiz sonuçlarına göre hazırlanan "Reaksiyon süresi - % Oluşan ürün" grafikleri birleştirilerek Şekil 5.45' de verilmiştir. Grafiklere göre artan sıcaklıkla birlikte reaksiyon süresi de kısalmaktadır.



Şekil 5.43. Kümen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Yarım Saat, 1 Saat, 3 Saat Sonundaki GC Spektrumları



Şekil 5.44. Kümen – 1-Dodeken Ürünlerinin GC Spektrumu ve Oluşan Ürün İzomerilerinin Sırasıyla MS Spektrumları



Şekil 5.45. Kümen – 1-Dodeken Reaksiyonunun Reaksiyon Süresi-% Oluşan Ürün Grafiği

BÖLÜM 6

SONUÇ VE TARTIŞMA

Benzenin, α-olefin olarak, 1-okten, 1-deken ve 1-dodeken ile reaksiyonları, katı asit olarak seçilen SAC-13 katalizörlüğünde 110^{o}C de gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3'den de görüleceği gibi 90 dakika sonunda %97' nin üstünde bir verime ulaşılmıştır. Reaksiyon sıcaklığının 110^{o}C olarak seçilmesi, değişik sıcaklıklar denendikten sonra yapılmıştır. Bu seçilmeye örnek olarak toluenin reaksiyonlarında reaksiyon sıcaklığının, reaksiyon süresine etkisi açıkça gösterilecektir.

Burada önemli olan ulaşılabilen maksimum dönüşüm yüzdesidir. Bu yüzden benzenin reaksiyonları ve diğer bütün reaksiyonlarda süre 3 saate kadar uzatılmış, bununla birlikte diğer bütün reaktantlar ve katalizör miktarı sabit tutulmuştur. Katalizör olarak gözenekli silika taşıyıcı üzerine yüklenmiş tetra floro polietilen sülfonik asit türevi Nafion® reçinesi, katı süper asit katalizörü olarak seçilmiştir. Katalizörün nafion reçinesi oranı %13 tür [48].

Yapılan bu reaksiyonlar (benzen ve diğer reaksiyonlar) Bronsted asidi katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Oluşan izomer karışımları Nist kütüphanesiyle karşılaştırılarak karakterize edilmiştir.

Oluşan izomerlerin oranı 1-okten için 2-fenil izomeri %39,1, 3-fenil izomeri %33,5, 4-fenil izomeri %27,4 olarak bulunmuştur. 1-Deken için ise bu değerler; 2-fenil izomeri %31,8, 3-fenil izomeri % 25,1, 4-fenil izomeri %21,3, 5-fenil izomeri %21,8' dir. 1-Dodeken için ise bu değerler; 2-fenil izomeri %25,7, 3-fenil izomeri % 19,4, 4-fenil izomeri %15,6, 5-fenil izomeri %20,4, 6-fenil izomeri %18,9' dur.

Bütün izomeri karışımlarından görüleceği gibi en yüksek oranda 2-fenil izomeri oluşmaktadır. Bu literatürde verilen değerden çok daha yüksektir [32, 41, 46, 50].

Toluenin reaksiyonlarında kaynama noktasının yüksek olması nedeni ile reaksiyon 110, 120, 130^{o}C' de dış sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmiş, reaksiyon süresi 3 saat olarak

devam ettirilmiş ve elde edilen veriler Şekil 5.15 ve Şekil 5.18' de sırasıyla toluen-1-deken, toluen-1-dodeken reaksiyonları için verilmiştir. Bu grafiklerden görüleceği gibi sıcaklığın artmasıyla reaksiyon süresinin kısaldığı görülmektedir. Toluenin 1-okten ile reaksiyonu sonucunda o- ve p- konumunda reaksiyona girmiş ürünler ele geçmektedir. o- konumu için oluşan izomerlerin % oranları 2-fenil izomeri %15, 3-fenil izomeri %7,4, 4-fenil izomeri %4,9, p- konumu için meydana gelen izomerler ise 2-fenil izomeri %18,9, 3-fenil izomeri %29,6, 4-fenil izomeri %26,1' dir. Bu sonuçlardan p- mevkiine bağlanan izomerlerin yüzdelerinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar literatür ile uyum içindedir [47]. Burada o- mevkiini etkileyen toluenin metil grubunun sterik engelidir. Literatür bilgilerinin aksine SAC-13 katalizörü ile yapılan bu reaksiyonların verimleri çok yüksektir (% 99,8) ve m- izomerleri görülmemektedir. Oluşan izomerler kütle spektrumları kullanılarak karakterize edilmiştir. Bütün kütle spektrumlarında görülen ortak özellik, bozulmaların tropilyum katyonu üzerinden gerçekleştiğidir. Parçalanmalarda sübstitue tropilyum katyonu meydana gelmiştir ve sübstitusyon durumuna göre izomerin hangisi olduğu tespit edilmiştir.

o-Ksilenin reaksiyonlarında 3- ve 6- mevkileri ile, 4- ve 5- mevkileri aynı kimyasal çevreye sahiptirler. Bunun için iki ayrı konuma bağlanmış izomerler oluşmaktadır. o-ksilen-1-okten reaksiyonunda 3- konumu için oluşan izomerlerin % oranları; 2-fenil izomeri %11,1, 3-fenil izomeri %8,6, 4- konumu için oluşan izomerlerin % oranları; 2-fenil izomeri %26,5, 4-fenil izomeri %20,2 ve 4- konumuna bağlı 3-fenil ,izomeri ile 3-konumuna bağlı 4-fenil izomerinin toplamı %33,6' dır. o-ksilen-1-deken reaksiyonunda 3- konumu için oluşan izomerlerin % oranları; 2-fenil izomeri %13, 3-fenil izomeri %7,8,4-fenil izomeri %0,6, 5-fenil izomeri %5,7, 4- konumu için oluşan izomerlerin % oranları; 2-fenil izomeri %23,9, 3-fenil izomeri %26,2, 4-fenil izomeri %13,9 5-fenil izomeri %9,02' dir. o-ksilen-1-dodeken reaksiyonu sonunda elde edilen ürünün izomer oranları da yukarıdaki oranlarla benzerlik göstermektedir. Bu sonuçlara göre 4- konumuna bağlanan izomerlerin % oranlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Burada 3-konumuna bağlanma, o-ksilendeki metil gruplarının sterik engelinden dolayı daha zordur. Bu yüzden 3-konumuna bağlanan izomerlerin % oranları daha düşüktür. Ayrıca izomer oranlarına bakıldığında o-ksilen reaksiyonlarında oluşan 2-fenil izomerleri diğer izomerlere göre daha yüksek % oranlarına sahiptir.

p-Ksilenin reaksiyonlarında 2-, 3-, 5- ve 6- konumları aynı kimyasal çevreye sahiptirler. Bu yüzden 1-okten, 1-deken ve 1-dodeken için sırasıyla 3, 4 ve 5 farklı izomer meydana gelmiştir. 1-Deken için oluşan izomerler 2- konumuna bağlı olmak üzere 2-fenil izomeri %38,1, 3-fenil izomeri %25,1, 4-fenil izomeri %20,4, 5-fenil izomeri %16,4' tür. 1-Dodeken için yine 2- konumuna bağlı olmak üzere 2-fenil izomeri %30,4, 3-fenil izomeri %21,1, 4-fenil izomeri %16, 5-fenil izomeri % 21, 6-fenil izomeri %11,5' tir. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi p-ksilenin reaksiyonlarında oluşan 2-fenil izomeri yüksektir.

Kümenin reaksiyonlarında o-, m-, p-, mevkilerinin hepsinin aktif olduğu görülmektedir. Benzene bağlı propil grubu büyük bir grup olmasına rağmen o-,p- yönlendirmesi yanında m- pozisyonunuda aktifleştirmektedir. Toluen de yapı itibari ile kümene benzemektedir. Toluen reaksiyonlarının ürünlerinde sadece o- ve p- izomerler bulunmaktadır. Kümendeki propil grubu, toluendeki metil grubuna güre halkaya indüktif olarak daha fazla elektron sağlamaktadır. Bu yüzden kümende m-mevkiileride aktifleşmiş durumdadır. Kümen 1-okten reaksiyonunda o-konumu için oluşan izomerlerin % oranları; 2-fenil izomeri %11,9, 3-fenil izomeri %9,8, 4-fenil izomeri %6, m-konumu için 2-fenil izomeri %3,9, 3-fenil izomeri %3,4, 4-fenil izomeri %0,3, p-konumu için 2-fenil izomeri %19.4, 3-fenil izomeri %21,9, 4-fenil izomeri %23,4' tür. Burada bakıldığında p-konumuna bağlanan izomerlerin verimleri en yüksek olup sırası ile o- ve m- konumlarına bağlanan izomerler verimlilik açısından giderek azalmaktadır.

Toluenin yanında o-ksilen, p-ksilen ve kümenin farklı mevkiilere bağlanan izomerlerinin karakterizasyonu, yine bunların kütle spektrumlarından hareketle yapılmıştır. Bunların kütle spektrumlarına bakıldığında her birinin kararlı tropilyum katyonu oluşturduğu ve parçalanmanın bu tropilyum katyonu üzerinden gerçekleştiği görülmektedir. Parçalanmalarda oluşan sübstitue tropilyum katyonları değişik mevkilere bağlanan izomerleri vermektedir. Konu bulgular kısmında detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

Yapılan bu alkilasyon reaksiyonları sonucunda ürünler yüksek verimlerle elde edilmiştir. Burada hazırlanan farklı sübstitue aromatik bileşiklerinin uzun zincirli alkil arenleri ayrı ayrı yüzey aktif madde olarak kullanılmaya adaydır. Bununla birlikte yapılacak karışımları sayesinde istenilen özellikte anyonik yüzey aktif maddelerin hazırlanması da söz konusu olabilecektir. Literatür bilgilerinde de verildiği gibi yüzey

aktif madde karışımlarının isteğe bağlı olarak hazırlanmasıyla köpük stabilitesinin ve derecesinin ayarlanabileceği veya yüzey aktif maddenin sert sulardan etkilenme miktarının değiştirilebileceği söylenebilir. Ağır işlerde veya hafif işlerde kullanılan yüzey aktif madde karışımlarının yine bu yüzey aktif maddelerin karışımları veya kendileri tek tek kullanılarak yapılabilmesi mümkündür.

Yapılan bu sübstitue alkil aren bileşikleri bu tür uygulamalara adaydır.

KAYNAKLAR

1. Taarit, Y.B., Naccache, C., Kessas, R., Cao, Y., Alkylation of Benzene With Dodecene, The Activity and Selectivity of Zeolite Type Catalysts as a Function of The Porous Structure, Applied Catalysis A: General 184, 231-238, 1999.
2. Han, M., Cui, Z., Xu, C., Chen, W., Jin, Y., Synthesis of Linear Alkyl Benzene Catalyzed by Hβ- Zeolite, Applied Catalysis A: General 238, 99-107, 2003.
3. Almeida, J.L.G., Dufaux, M., Taarit, Y.B., Naccache, Linear Alkyl Benzene, J.A.O.C.S., 171(7), July 1994.
4. Friberg, S.E., Liang, Y.C., In Microemulsions: Structure and Dynamics, Friberg, S.E., Boyhorel, P, Eds. C.R.C. Press, Boca Raton, p. 79-91, 1987.
5. Lyklema, J., Fundamentals of Interface and Colloidal Science Vol.II Solid-Liquid Interfaces, Academic Press, London, p. 58-84, 1995.
6. Cox, M.F., In Detergents and Cleaners, Lange, K.R., Ed.Hanser Publishers, Munich, p. 43-90, 1994.
7. Laughlin, R.G., Advanced Liquid Crystals, 3, p. 99, 1978.
8. Lange, K.R., Surfactants, A Practical Handbook, Hanser Publishers, Munich, p. 12, 1999.
9. Eagland, D., Colloq. Nation. C.N.R.S., Physicochim Composes Amphiphiles, 938, p.27, 1979.
10. Smulders, E., Laundry Detergent, Wiley –VCHRH, GmbH, WEINHEIM, p. 38-98, 2002
11. Vora, B.V., Tenside Surfactant Detergent, 28, p. 287, 1991.
12. Erickson, L.C., Banerji, A., Fritsch, T.R., World Surfactant Congress,CESIO Proceedings, Barcelona, vol.1, p. 177-189, 1996.
13. Asinger, F., Erdoel Kohle Erdgas Petrochem., p. 786-852, 1967.
14. Olah, G. A., Prakash, G. K. S., Sommer, J., Superacids, Wiley, Chichester, 1985.
15. Robinson, Edward A., The Career and Scientific Work of Ronald J. Gillespie: an Appreciation and Overwiew, Coordination Chemistry Reviews, 199, 3-19, 2000.
16. Bonnett and G. Mascherpa. Inorganic Chemistry, 19, 785, 1980.
17. Heeribout, L., Semmer, Bronsted Acid Strenght of Zeolites Studied by ^{1}H-NMR; Scaling, Influence of Defects, Microporous and Macroporous Materials, 21, 565-570, 1998.

18. Bassir, M., Tork, B., Hellin, M., Conversion of The Superacid SbF_5-HF inThe Presence of Paraffins, New Journal of Chemistry, 11(5), 437-441, 1987
19. Olah, G. A., et al., Perfluorinated Resin Sulfonic Acid (Nafion-H) Catalysis in Synthesis, Synthesis-Stuttgart(7), 513-531, 1986.
20. Olah, G.A., et al., Catalysis by Solid Superacids. 20. Nafion-H Catalyzed Reductive Cleavage of Acetals and Ketals to Ethers with Triethylsilane, J. Org. Chem., 51(14), 2826-2828, 1986.
21. Solomons, T.W.G., Fryhle, C.B., Organik Kimya, s. 420, 7. Basımdan Çeviri, Literatür Yayıncılık, İstanbul, 2002.
22. Kott, K.L., Scheibel, J.J., Cripe, T.A., The Procter & Gamble Co., Assignee, Alkylbenzenesulfonate Surfactants, US Patent 6 306 817 B1, Oct. 23, 2001.
23. Fritsch, T.R., Eshelman, S.F., O'Brien, D.E., UOP LLC, Assignee, Alkyl Aromatic Process Using A Solid Alkylation Catalyst and A Benzene Rectifier, US Patent 6 069 285, May. 30, 2000.
24. Jiang, Y., Huang, M., Dong, G., Yang, J., Zhou, D., Solid Super Acid Silica-Supported Polytrifluoromethane Sulfosiloxane Catalyzed Friedel Crafts Benzylation of Benzene and Substituted Benzenes, J. of Mol. Cat. A: Chemical 159, 85-87, 2000.
25. Smith, K., El-Hiti, G.A., Jayne, A.J., Butters, M., Acetylation of Aromatic Ethers Using Acetic Anhydride Over Solid Acid Catalysts in a Solvent Free System. Scope of The Reaction for Substituted Ethers, Org. Biomol. Chem., 1, 1560-1564, 2003.
26. Jacobs,P.A., and J.A.Martens, Introduction of Zeolite Science and Practice, Edited by V.Vann Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen, Elsevier, 79-85, 1991.
27. Anan, Kirk-Othmer, Encyclopedio of Chemical Technolog , Zndedn, Vol.1, 54-67, 1963.
28. Patikins, S.H., and B.S. Friedmen, Friedel Crafts and Related Rezetions, Inter Science Publishers, Vol.2, , Chepter 1.4, 1964.
29. Roberts, R.M. and, A.A. Khalaf, Friedel Crafts Alkylation Chemistry, Marcel Dekker, New York, 75-98, 1984.
30. Davidson, A.S., and B. Milwidsky, Synthetic Detergents, Longman Scientific & Technical, Essex, 7^{th} edn., 49-52, 1987.

31. Winter, G.R., UOP Inc, Assignee, Detergent Alkylation Reactor, US Patent 4 134 734, Jan. 16, 1979.
32. Sebulsky, R.T., Henke, A.M., Alkylation of Benzene with Dodecene-1 Catalyzed by Supported Silicotungstic Acid, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 10(2), 1971.
33. Cavalli, L., Divo, C., Giuffrida, G., Pellizzon, T., Radici, P., Valtorta, L., Zatla, A., Proccedings of Actas Third CESIO International Surfactants Congress, London, June 1-5., 1992.
34. Hinds, G.E., Anionic Surfactants, Edited by W.M. Linfield, Marcel Delker Inc., New York, 1, p.17. , 1976.
35. Swisher, R.D., Surfactant Biodegradation, 2nd ed., Marcel Decker, New York, p.75, 1987.
36. Larson, R.J., Rothgeb, T.M., Shimp, R.J., Ward, T.E., Ventullo, R.M., Biodegradation of Surfactants, J.Am. Oil. Chem. Soc. 70, 645, 1993.
37. American Society for Testing and Material, Standart Test Method for Biodegradability of Alkylbenzene Sulfonates, Designation: D.2667-82, Philadelphia, p. 526-535, 1982.
38. Tarring, R.C., Int. J. Air Wat.Poll., Biodegradation Rate of Cyclic Hydrocarbon Bounded Arens, 9, 545, 1965.
39. Huber. L.,Tenside Surfactant Detergents, VCH, New York, p. 26-71, 1989.
40. Lappin, G.R., Alpha Olefins Applications Handbook, Marcel Dekker, New York, p. 35-57, 1989.
41. Scheibel, J.J., Kott, K.L., Cripe, T.A., Charles, J., Connor, D.S., The Procter & Gamble Co., Assignee, Theophile Roger Burckett-St, US Patent 6 602 840 B1, 5 August, 2003.
42. Moreno, A., Cohen, L., Berna, J.L., The Physico Chemical Behaviours of Linear Alkyl Benzene Sulfate Solutions, J. Am.Oil.Chem.Soc., 67, 547, 1990.
43. Perego, C., Ingallina, P., Recent Advances In The Industrial Alkylation of Aromatics: New Catalyst And New Processes, Catalysis Today, 73, 3-22, 2002.
44. Salman, M., Luna, M.P., Franco, C.L., Hernandez, E. at all, Catalitic Conversion of Propylene Oxide On A Super Acid Sulfonic Clay (SASC) System, J. Mol. Catalysis A: Chemical, 122, 169-174, 1997.

45. Hammer, M.A., Sun, Q., Solid Acid Catalysis Using Ion-Exchange Resins, Appl. Catalysis A: General, 221, 42-62, 2001.
46. Cao, Y., Kessas, R., Naccache, C., Taarit, Y.B., Alkylation of Benzene With Dodecene, The Activity And Selevtivity of Zeolite Type Catalyst As A Function of The Porous Structure, Appl. Catalysis A: General, 184, 231-238, 1999.
47. Arata, K., Nakamura, H., Shuji, M., Friedel-Crafts Acylation of Toluene Catalyzed by Solid Super Acids, Appl. Catalysis A: General, 197, 213-219, 2000.
48. Hammer, M.A., Farneth, W.E., Sun,Q., High Surface Area Nafion Resin/Silica Nanocomposites, J. Am. Chem. Soc., 118(33), 7708-7715, 1996.
49. Silverstein, R.M., Bassler, G.Clayton, Morrill, Terence C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5th ed., p. 15-19, John Willey & Sons, Inc., Canada, 1991.
50. Drago, C., Ingallina, P., Recent Advences In The Industrial Alkylation of Aromatics; New Catalysts and New Processes, Enitechnologie S.P.A. Via F. Maritano. 26, 20097 Son Donato Milenese M.I.Italy, Received 9 May 2001; Accepted 4 October 2001.

ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Elif BULUT
Baba Adı : Hamdi
Ana Adı : Gülsüm
Doğum Yeri : Kayseri
Doğum Tarihi : 05/12/1980

İlk ve orta öğrenimini Kayseri de tamamladı. 1998 yılında Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı ve 2002 yılında mezun oldu. Aynı yıl içerisinde Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2003 yılından beri Hes Kimya San. ve Tic. A.Ş. Araştırma-Geliştirme Laboratuarı'nda Kimyager olarak görev yapmaktadır.

e-mail : ebulut@heskimya.com.tr