T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI FONKSİYONEL GRUPLAR TAŞIYAN KATYONİK GEMİNİ SURFAKTANTLARIN SENTEZİ

ALPER DİKMEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. MESUT BOZ

EDİRNE- 2014

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Ayten SAĞIROĞLU
Kimya Anabilim Dalı Başkanı

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

Yrd. Doç. Dr. Mesut BOZ
Tez Danışmanı

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

Jüri Üyeleri İmza

Prof. Dr. Mesut KAÇAN

Yrd. Doç. Dr. Hasan ÖZYILDIRIM

Yrd. Doç. Dr. Mesut BOZ

Tarih: 27/03/2014

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORGANİK KİMYA ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

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

27/03/2014

Alper Dikmen

Yüksek Lisans Tezi

Farklı Fonksiyonel Gruplar Taşıyan Katyonik Gemini Surfaktanların Sentezi

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Bu tez çalışmasında amit ve aminoasit fonksiyonel gruplarına sahip katyonik gemini sürfaktanların sentezi yapılmıştır. Amit fonksiyonlu katyonik gemini sürfaktanların sentezi için gerekli ara ürünler 3-dimetilaminopropilamin ile farklı açil halojenürlerin amitleşmesiyle elde edilmiştir. Bir ucunda amit fonksiyonel uzun bir alkil zinciri bulunan tersiyer amin ara ürünün dihaloalkanlar ile S_N2 tipi reaksiyonuyla amit fonksiyonel katyonik gemini sürfaktanların sentezleri toplam iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Sentezlerde birinci aşamada dekanoil klorür, dodekanoil klorür (Lauroil klorür), heksadekanoil klorür (palmitoil klorür) açil halojenür olarak kullanılmış, ikinci aşamada bağlantıyı oluşturmak içinse dihaloalkan olarak 1,3-dibromo propan, 1,6-dibromo heksan ve 1,10-dibromo dekan kullanılmıştır. Dokuz adet amit fonksiyonel katyonik gemini sürfaktan sentezlenmiştir.

Amino asit fonksiyonel katyonik gemini sürfaktanların sentezi L-lizin metil ester dihidroklorür, L-Serine, L-Tirozin ve N-Asetil L-Sistein amino asitleri kullanılarak denenmiş, fakat bunlardan sadece L-lizin metil ester dihidroklorür ile gemini sürfaktan eldesi başarılmıştır. Öncelikle L-lizin metil ester dihidroklorür, bromoasetil bromür ile açillendirilmiş böylece aminoasit bağlantılı dihalojenür ara ürünü elde edilmiştir. İkinci aşamada ise bu ara ürünün farklı dimetilalkilaminlerle reaksiyonu vasıtasıyla dört adet L-Lizin bağlantısına sahip katyonik gemini sürfaktanın sentezi başarılmıştır. Bromoasetil bromür ile diğer aminoasitler fonksiyonellendirilememiştir.

Yıl: 2014

Sayfa Sayısı: 94

Anahtar Kelimeler: Katyonik gemini sürfaktan, Amit, Aminoasit, Tersiyer amin, Dihaloalkan, Nükleofilik yer değiştirme.

Master Thesis

The Synthesis of Cationic Gemini Surfactants with Different Functional Groups

Trakya University, Institute of Natural Sciences

Department of Chemistry

ABSTRACT

In this study, the synthesis of cationic gemini surfactants with amide and aminoacid functional groups were made. Required intermediates were produced from amidization of 3-dimethylaminopropylamine and acyl halides for the synthesis of amide functionalized cationic gemini surfactants. The synthesis of amide functionalized cationic gemini surfactants by S_N2 type reaction of dihaloalkanes and tertier amine intermediates with amide functionalized long alkyl chain was performed in total two steps. In the first step, decanoyl chloride, dodecanoyl chloride (Lauroyl chloride), hexadecanoyl chloride (palmitoyl chloride) were used as acyl halide. In the second step, to making spacers 1,3-dibromopropane, 1,6-dibromohexane, 1,10-dibromodecane were used as dihaloalkane. Totally, nine amide functionalized cationic gemini surfactants were synthesized.

In the synthesis of aminoacid functionalized cationic gemini surfactants, L-Lysine methyl ester dihydrochloride, L-Serine, L-Tyrosine and N-Acetyl L-Cystein were used but, the synthesis of aminoacid functionalized gemini surfactants was succeed only with L-Lysine methyl ester dihydrochloride. Initially, acylation of L-Lysine methyl ester dihydrochloride with bromoacetylbromide was performed consequently, aminoacid functionalized dihalogen compound was synthesized. Secondly, the synthesis of four cationic gemini surfactants with L-Lysine spacer were succeed by reaction of this intermediate with different dimethylalkylamines. Functionalization of other aminoacids with bromoacetylbromide was not achieved.

Yıl: 2014
Number of Pages: 94
Keywords: Cationic gemini surfactant, Amide, Aminoacid, Tertiary amine, Dihaloalkane, Nucleophilic substitution.

ÖNSÖZ

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

Yüksek lisans tez konusu olan bu çalışmada farklı fonksiyonel gruplar taşıyan katyonik gemini sürfaktanın sentezi yapılarak yapıları aydınlatılmıştır.

Tez çalışması boyunca her aşamada bilgi birikimini ve deneyimlerini esirgemeyen ve yardımcı olan danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Mesut BOZ'a teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarım esnasında paylaşım ve her türlü destekleri için başta Ömer Gül, İlyas Çalışkan, Sedat Semih Baştürk, Arş. Gör. Ali Osman Karatavuk, Abdullah Çelik, Hakan Ercan, Talip Yıldız, Onur Göksu, Merve Çamurcu, Halide Özlem Karaağaç, Büşra Çevik, Refik Poyraz Dindar ve Bahri Baran Güçlü'ye teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde maddi, manevi destek veren ve her zaman yanımda olan bana destek veren annem Ayla Dikmen, babam Kasım Dikmen ve ablam Ülkü Dikmen'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET.....I
ABSTRACT.....II
ÖNSÖZ.....III
SİMGELER DİZİNİ.....VII
KISALTMALAR.....VIII
BÖLÜM 1.....1
BÖLÜM 2.....3
2.1. Sürfaktanlar.....3
2.1.1 Misel Oluşumu.....5
2.1.2 Yüzey Aktivitesi.....6
2.2 Gemini Sürfaktanlar.....7
2.2.1 Fonksiyonel Grup Taşıyan Gemini Sürfaktanlar.....8
2.2.1.1 Amit Fonksiyonlu Gemini Sürfaktanlar.....9
2.2.1.2 Amino Asit Bazlı Gemini Sürfaktanlar.....10
2.2.1 Gemini Sürfaktanların Özellikleri.....12
2.2.2 İyonik Olmayan Gemini Sürfaktanlar.....12
2.2.3 Amfoterik Gemini Sürfaktanlar.....13
2.2.5 Anyonik Gemini Sürfaktanlar.....13
2.2.6 Katyonik Gemini Sürfaktanlar.....15
2.2.6.1 Katyonik Gemini Sürfaktanların Sentezleri.....17
2.2.6.2 Katyonik Gemini Sürfaktanların Ekolojik ve Toksilojik Etkileri.....19
BÖLÜM 3.....20
MATERYAL VE METOT.....20
3.1 Kullanılan Kimyasallar.....20
3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler.....22

3.3 Kullanılan Yöntemler 23

BÖLÜM 4 27

DENEYLER VE SONUÇLAR 27

4.1 N-(3-(dimetilamino)propil)dekanamid Sentezi 28

4.2 N-(3-(dimetilamino)propil)dodekanamid Sentezi 29

4.3 N-(3-(dimetilamino)propil)heksadesilamid Sentezi 30

4.4 N,N'-bis(3-dekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilpropan-1,3-diamonyum bromür Sentezi 31

4.5 N,N'-bis(3-dekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilheksan-1,6-diamonyum bromür Sentezi 32

4.6 N,N'-bis(3-dekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametildekan-1,10-diamonyum bromür Sentezi 33

4.7 N,N'-bis(3-dodekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilpropan-1,3-diamonyum bromür Sentezi 34

4.8 N,N'-bis(3-dodekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilheksan-1,6-diamonyum bromür Sentezi 35

4.9 N,N'-bis(3-dodekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametildekan-1,10-diamonyum bromür Sentezi 36

4.10 N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-bis(3-heksadesilmidopropil)propan-1,3-diamonyum bromür Sentezi 37

4.11 N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-bis(3-heksadesilamidopropil)heksan-1,6-diamonyum bromür Sentezi 38

4.12 N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-bis(3-heksadesilmidopropil)dekan-1,10-diamonyum bromür Sentezi 39

4.13 N,N'-bis(2-bromoasetil)metil lizinat Sentezi 40

4.14 N,N'-(((6-metoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetiloktan-1-amonyum) bromür Sentezi 41

4.15 N,N'-(((6-metoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetildekan-1-amonyum) bromür Sentezi 42

4.16 N,N'-(((6-metoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetildodekan-1-amoyum) bromür Sentezi 43

4.17 N,N'-(((6-metoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoethan-2,1-diil))bis(N,N-dimetilheksadekan-1-amonyum) bromür Sentezi 44

4.18 N-asetil-S-(2-bromoasetil)sistein Sentezi 45

4.19 O-(2-bromoasetil)serin Sentezi 46

4.20 N,N'-bis(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadekaflorodesil)-N,N,N',N'-tetrametiletan-1,2-diamonyum bromür 47

4.21 Dietil 2-asetamido-2-(12-bromododesil)malonat Sentezi 48

4.22 2-amino-3-(4-(2-bromoasetoksi)fenil)propanoik asit Sentezi 49

BÖLÜM 5 50

SONUÇ VE TARTIŞMALAR 50

BÖLÜM 6 56

EK A 56

KAYNAKLAR 91

ÖZGEÇMİŞ 94

SİMGELER DİZİNİ

ω- :	Omega
Et- :	Etil grubu
RX :	Alkil halojenür
R- :	Alkil grubu
g :	Gram
s :	Singlet
t :	Triplet
m :	Multiplet
Me- :	Metil grubu
q :	Kuartet
quin :	Kuintet
dd :	Double Dublet

KISALTMALAR

^{1}H NMR : ^{1}H Nükleer manyetik rezonans

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

FT-IR : Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopi

KMK : Kritik misel konsantrasyonu

NMR : Nükleer manyetik rezonans

THF : Tetrahidrofuran

DMF : Dimetil Formamit

MHz : Megahertz

DMSO : Dimetil sülfoksit

$CDCl_3$: Dötoro Kloroform

S : Spacer (Ara Bağlantı)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Sürfaktan molekülü 3

Şekil 2.2: Sürfaktanları sınıflandırılması 4

Şekil 2.3: Misel yapısının oluşumu 5

Şekil 2.4: Sürfaktanın ortamdan kiri uzaklaştırması 6

Şekil 2.5: Farklı amfifil parçalarına sahip gemini sürfaktanlar 7

Şekil 2.6: Sürfaktanların adlandırılması 8

Şekil 2.7: N,N'-diheptadesil-N,N,N',N'-tetrametilpentane-1,5-diamonyum bromür (16-5-16) ve N,N'-didesil-N,N,N',N'-tetrametilheptane-1,7-diamonyum bromür (10-7-10) 8

Şekil 2.8: Antikanser özelliğe sahip amit fonksiyonlu katyonik monomerik sürfaktan 9

Şekil 2.9: Antibakteriyel özellik gösteren amit fonksiyonlu katyonik sürfaktanlar 9

Şekil 2.10: Amino asit bazlı gemini sürfaktanlar 10

Şekil 2.11: Amino asit fonksiyonel gemini sürfaktan çeşitleri 11

Şekil 2.12: D-Glukoz iyonik olmayan gemini sürfaktan 12

Şekil 2.13: Amfoterik sürfaktanın ortam pH değerine göre davranışı 13

Şekil 2.14: Sülfonat, fosfat, karboksilat grupları içeren anyonik gemini sürfaktanlar 14

Şekil 2.15: Sülfonat grubu içeren anyonik gemini sürfaktan 14

Şekil 2.16: Düz zincirli katyonik gemini sürfaktan 15

Şekil 2.17: Primer, sekonder ve tersiyer aminler 15

Şekil 2.18: Bazı katyonik gemini sürfaktanlar 16

Şekil 2.19: Anti HIV özellik gösteren katyonik gemini sürfaktan 17

Şekil 2.20: Katyonik gemini sürfaktan sentezi 17

Şekil 2.21: Katyonik gemini sürfaktan sentezi 18

Şekil 2.22: Kiral katyonik gemini sürfaktanlar 18

Şekil 3.1: Amit Fonksiyonel Ara Ürünlerin Sentezi 23

Şekil 3.2: Amit Fonksiyonlu Katyonik Gemini Sürfaktanların Sentezi 24

Şekil 3.3: L-Lizin Fonksiyonel Ara Ürünün Sentezi 25

Şekil 3.4: L-Lizin Fonksiyonel Katyonik Gemini Sürfaktanların Sentezi 26

Şekil 4.1: N-(3-(dimetilamino)propil)dekanamid Sentezi 28

Şekil 4.2: N-(3-(dimetilamino)propil)dodekanamid Sentezi 29

Şekil 4.3: N-(3-(dimetilamino)propil)palmitamid Sentezi 30

Şekil 4.4: N,N'-bis(3-decanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilpropan-1,3-diamonyum bromür Sentezi 31

Şekil 4.5: N,N'-bis(3-dekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilheksan-1,6-diamonyum bromür Sentezi 32

Şekil 4.6: N,N'-bis(3-dekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametildekan-1,10-diamonyum bromür Sentezi 33

Şekil 4.7: N,N'-bis(3-dodekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilpropan-1,3-diamonyum bromür Sentezi 34

Şekil 4.8: N,N'-bis(3-dodekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilheksan-1,6-diamonyum bromür Sentezi 35

Şekil 4.9 : N,N'-bis(3-dodekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametildekan-1,10-diamonyum bromür Sentezi 36

Şekil 4.10: N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-bis(3-palmitamidopropil)propan-1,3-diamonyum bromür Sentezi 37

Şekil 4.11: N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-bis(3-palmitamidopropil)heksan-1,6-diamonyum bromür Sentezi 38

Şekil 4.12: N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-bis(3-palmitamidopropil)dekan-1,10-diamonyum bromür Sentezi 39

Şekil 4.13: N,N'-bis(2-bromoasetil) metil lizinat Sentezi 40

Şekil 4.14: N,N'-(((6-etoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetiloktan-1-amonyum) bromür Sentezi 41

Şekil 4.15: N,N'-(((6-etoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetildekan-1-amonyum) bromür Sentezi 42

Şekil 4.16: N,N'-(((6-etoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetildodekan-1-amoyum) bromür Sentezi 43

Şekil 4.17: N,N'-(((6-etoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetilheksadekan-1-amonyum) bromür Sentezi 44

Şekli 4.18: N-asetil-S-(2-bromoasetil)sistein Sentezi 45

Şekil 4.19: O-(2-bromoasetil)serin Sentezi 46

Şekil 4.20: N,N'-bis(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadekaflorodesil)-N,N,N',N'-tetrametiletan-1,2-diamonyum bromür 47

Şekil 4.21: Dietil 2-asetamido-2-(12-bromododesil)malonat Sentezi 48

Şekil 4.22: 2-amino-3-(4-(2-bromoasetoksi)fenil)propanoik asit Sentezi 49

Şekil 6.1: N-(3-(dimetilamino)propil)dekanamid ^{1}H NMR spektrumu 57

Şekil 6.2: N-(3-(dimetilamino)propil)dekanamid ^{13}C NMR spektrumu 58

Şekil 6.3: N,N'-bis(3-dekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilpropan-1,3-diamonyum bromür ^{1}H NMR spektrumu 59

Şekil 6.4: N,N'-bis(3-dekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilpropan-1,3-diamonyum bromür ^{13}C NMR spektrumu 60

Şekil 6.5: N,N'-bis(3-dekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilheksan-1,6-diamonyum bromür ^{1}H NMR Spektrumu 61

Şekil 6.6: N,N'-bis(3-dekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilheksan-1,6-diamonyum bromür ^{13}C NMR Spektrumu 62

Şekil 6.7: N,N'-bis(3-dekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametildekan-1,10-diamonyum bromür ^{1}H NMR Spektrumu 63

Şekil 6.8: N,N'-bis(3-dekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametildekan-1,10-diamonyum bromür ^{13}C NMR Spektrumu 64

Şekil 6.9: N-(3-(dimetilamino)propil)dodekanamid ^{1}H NMR Spektrumu 65

Şekil 6.10: N-(3-(dimetilamino)propil)dodekanamid ^{13}C NMR Spektrumu 66

Şekil 6.11: N,N'-bis(3-dodekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilpropan-1,3-diamonyum bromür ^{1}H NMR Spektrumu 67

Şekil 6.12: N,N’-bis(3-dodekanamidopropil)-N,N,N’,N’-tetrametilpropan-1,3-diamonyum bromür ^{13}C NMR Spektrumu 68

Şekil 6.13: N,N’-bis(3-dodekanamidopropil)-N,N,N’,N’-tetrametilheksan-1,6-diamonyum bromür ^{1}H NMR Spektrumu 69

Şekil 6.14: N,N’-bis(3-dodekanamidopropil)-N,N,N’,N’-tetrametilheksan-1,6-diamonyum bromür ^{13}C NMR Spektrumu 70

Şekil 6.15: N,N’-bis(3-dodekanamidopropil)-N,N,N’,N’-tetrametildekan-1,10-diamonyum bromür ^{1}H NMR Spektrumu 71

Şekil 6.16: N,N’-bis(3-dodekanamidopropil)-N,N,N’,N’-tetrametildekan-1,10-diamonyum bromür ^{13}C NMR Spektrumu 72

Şekil 6.17: N-(3-(dimetilamino)propil)palmitamid ^{1}H NMR Spektrumu 73

Şekil 6.18: N-(3-(dimetilamino)propil)palmitamid ^{13}C NMR Spektrumu 74

Şekil 6.19: N,N,N’,N’-tetrametil-N,N’-bis(3-palmitamidopropil)propan-1,3-diamonyum bromür ^{1}H NMR Spektrumu 75

Şekil 6.20: N,N,N’,N’-tetrametil-N,N’-bis(3-palmitamidopropil)propan-1,3-diamonyum bromür ^{13}C NMR Spektrumu 76

Şekil 6.21: N,N,N’,N’-tetrametil-N,N’-bis(3-palmitamidopropil)heksan-1,6-diamonyum bromür ^{1}H NMR Spektrumu 77

Şekil 6.22: N,N,N’,N’-tetrametil-N,N’-bis(3-palmitamidopropil)heksan-1,6-diamonyum bromür ^{13}C NMR Spektrumu 78

Şekil 6.23: N,N,N’,N’-tetrametil-N,N’-bis(3-palmitamidopropil)dekan-1,10-diamonyum bromür ^{1}H NMR Spektrumu 79

Şekil 6.24: N,N,N’,N’-tetrametil-N,N’-bis(3-palmitamidopropil)dekan-1,10-diamonyum bromür ^{13}C NMR Spektrumu 80

Şekil 6.25: Etil 2,6-bis(2-bromoasetamido)heksanoat ^{1}H NMR Spektrumu 81

Şekil 6.26: Etil 2,6-bis(2-bromoasetamido)heksanoat ^{13}C NMR Spektrumu 82

Şekil 6.27: N,N'-(((6-etoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetiloktan-1-amonyum) bromür ^{1}H NMR Spektrumu 83

Şekil 6.28: N,N'-(((6-etoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetiloktan-1-amonyum) bromür ^{13}C NMR Spektrumu 84

Şekil 6.29: N,N'-(((6-etoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetildekan-1-amonyum) bromür ^{1}H NMR Spektrumu 85

Şekil 6.30: N,N'-(((6-etoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetildekan-1-amonyum) bromür ^{13}C NMR Spektrumu 86

Şekil 6.31: N,N'-(((6-etoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetildodekan-1-amoyum) ^{1}H NMR Spektrumu 87

Şekil 6.32: N,N'-(((6-etoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetildodekan-1-amoyum) ^{13}C NMR Spektrumu 88

Şekil 6.33: N,N'-(((6-etoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetilheksadekan-1-amonyum) bromür ^{1}H NMR Spektrumu 89

Şekil 6.34: : N,N'-(((6-etoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetilheksadekan-1-amonyum) bromür ^{13}C NMR Spektrumu 90

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Sürfaktan, apolar ve polar gruplardan oluşan bir moleküldür. Polar bir baş grup ve apolar bir kuyruğa sahiptir. Bu polar ve apolar grupların bileşimine amfifil denilir. Sürfaktanlar bu amfifil yapısı sayesinde hem polar hem de apolar çözücüler de çözünebilir. Bu özelliği sayesinde katı-sıvı veya sıvı-sıvı arasındaki yüzey gerilimini azaltır. Sürfaktan bu özelliği sayesinde polar kısmı su moleküllerine tutunur, apolar kısmı ise kirlere tutunarak kirlerin ortamdan uzaklaştırılmasını sağlamaktadır. Bu etkisi sayesinde sürfaktan hem sanayide hem de günlük hayatta oldukça yaygın kullanılmaktadır. Kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinde, kimya endüstrisinde, ilaç, gıda, tekstil sektöründe, nanoteknolojide, boyarmaddelerde ve tarımsal kimyasallarda sürfaktan kullanılmaktadır[1].

Sabun sürfaktanların en çok bilinen üyesidir. Sabun bitkisel ve hayvansal yağların alkali metal hidroksitleri ile reaksiyonu sonucunda elde edilir. Sabun, su ile iki etki göstermektedir. Birincisi hava-su yüzeyini etkileyerek köpük oluşturması. İkinci etkisi ise yağı bulunduğu yüzeyden alarak sabunlu suya aktarmasıdır. Tüm dünyada genel olarak kullanılan başlıca sürfaktanlar; lineer alkilbenzen sülfonatlar (LAS_S), alkol eter sülfatlar (AES_S), alifatik alkoller (AE_S), alkol sülfatlar (AS_S) ve sabundur[2].

Bilimsel çalışmalarda son yıllarda yapılan çalışmaların çoğu biyosürfaktanlara ve gemini (dimerik) sürfaktanlara odaklanmış durumdadır. Gemini sürfaktanlar monomerik sürfaktanlara göre daha iyi çözündürme, emülsiyon oluşturma, köpürme ve

düşük konsantrasyon da düşük kritik misel konsantrasyonuna sahip olma, biyolojik aktivite ve biyobozunabilirlik gibi özellikleri bakımından monomerik sürfaktanlara göre daha üstündür.

Sürfaktanlar; Anyonik, Katyonik, İyonik olmayan, Amfoterik sürfaktanlar olarak sınıflandırılmaktadır. Dünyada anyonik sürfaktanlar %50 oranında, iyonik olmayan ve amfoterik sürfaktanlar ise %45 oranında, katyonik sürfaktanlar ise %5'ni oluşturmaktadır[2].

Gemini sürfaktanlar hakkındaki literatürdeki ilk patentin 1935 yılında alındığı bilinmektedir. Gemini sürfaktanlar; Anyonik, Katyonik, İyonik olmayan, Amfoterik (Zwitterionic) gemini sürfaktanlar olarak sınıflandırılabilir[2].

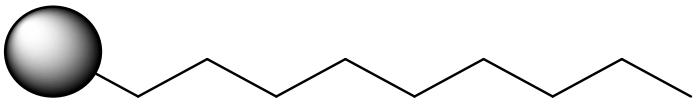
Gemini sürfaktanlar hem aynı amfifil hemde farklı amfifil parçaları birleştirilerek sentezlenebilir. Böylece hem simetrik hem de asimetrik gemini sürfaktanlar sentezlenerek sonsuz sayıda farklı gemini sürfaktanın sentezlenebilmesi akademik çevrelerin ve endüstrinin dikkatlerini üzerine çekmektedir. Gemini sürfaktanlar düz karbon zincirlerinden ve fonksiyonel grup taşıyan karbon zincirlerinden meydana gelebilmektedir [3]. Fonksiyonel grup taşıyan gemini sürfaktanlar, düz zincirli gemini sürfaktanlara göre; daha düşük kritik misel konsantrasyonu, antimikrobiyal, antibakteriyel, biyolojik uyumluluk, ve biyobozunabilirlik özelliklerine sahiptir. Amid ve ester fonksiyonel gemini sürfaktanlar biyobozunabilirlik ve antibakteriyel özelliklere sahiptir. Amino asit bazlı gemini sürfaktanlar ise antimikrobiyal, antibakteriyel özelliklere sahiptir. Amino asit bazlı gemini sürfaktanlar biyouyumluluk sayesinde farmasötik açıdan önemlidir. Bu tez çalışmasında uzun düz zincirli amit fonksiyonlu ve amino asit fonksiyonlu katyonik gemini sürfaktanlar sentezlenmiştir.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAKLAR

2.1. Sürfaktanlar

Sürfaktan kelimesi ingilizce yüzey aktif maddesinden gelmektedir. Sürfaktan, '**surf**ace **act**ive **a**ge**nt**' kelimesindeki harflerin birleşiminden meydana gelmektedir. Sürfaktanlar klasik olarak polar ve apolar grupların bir arada olduğu moleküllerdir (Şekil 2.1). Apolar kısım genellikle düz ve uzun karbon zincirlerinden meydana gelmektedir. Apolar olan bu kısıma hidrofobik kuyruk denir. Polar olan kısma ise hidrofilik baş grup denir[4].



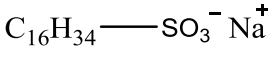
Polar baş grup (Hidrofilik) Apolar kuyruk kısmı (Hidrofobik)

Şekil 2.1: Sürfaktan Molekülü

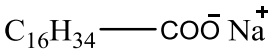
Sürfaktanlar genellikle polar baş kısımlarına göre sınıflandırılırlar. Sürfaktanlar genel olarak iyonik ve iyonik olmayan sürfaktanlar olarak ikiye ayrılır. İyonik sürfaktanlar; anyonik, katyonik, amfoterik olmak üzere üç gruba ayrılır. Anyonik sürfaktanlar da çoğunlukla anyonik grup olarak sülfat, sülfonat, fosfat ve karboksilatlar kullanılır.

Katyonik sürfaktanlar ise çoğunlukla kuarterner amonyum, fosfonyum bileşikleridir. Amfoterik sürfaktanlar ise hem katyonik hem de anyonik gruplar içerirler. İyonik olmayan sürfaktanlar ise yapılarında alkol, eter, ester ve amit gibi fonksiyonel gruplar bulundururlar. İyonik olmayan sürfaktanlar endüstride yoğun bir şekilde kullanılan sürfaktanlardandır[6].

Anyonik

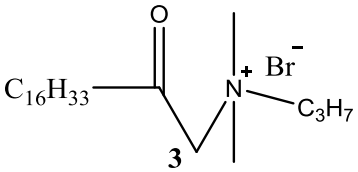


1

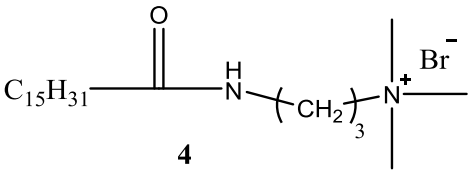


2

Katyonik

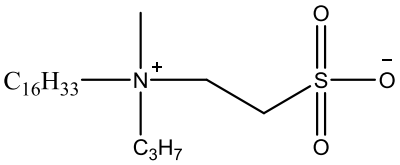


3

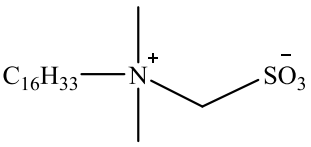


4

Amfoterik

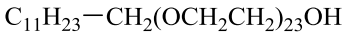


5

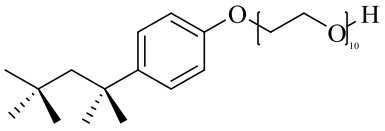


6

İyonik Olmayan



7

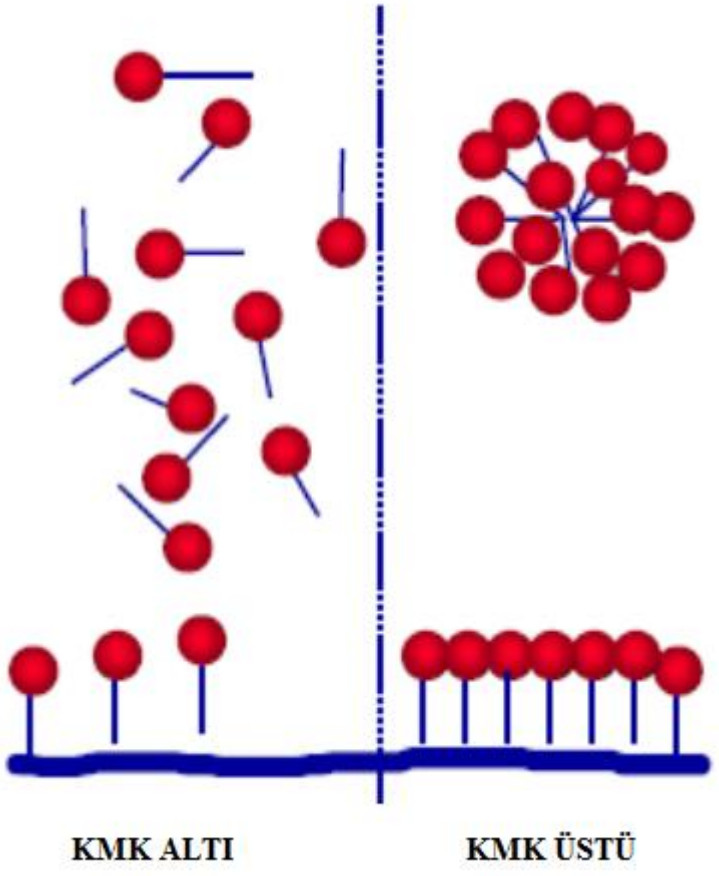


8

Şekil 2.2: Sürfaktanların sınıflandırılması

2.1.1 Misel Oluşumu

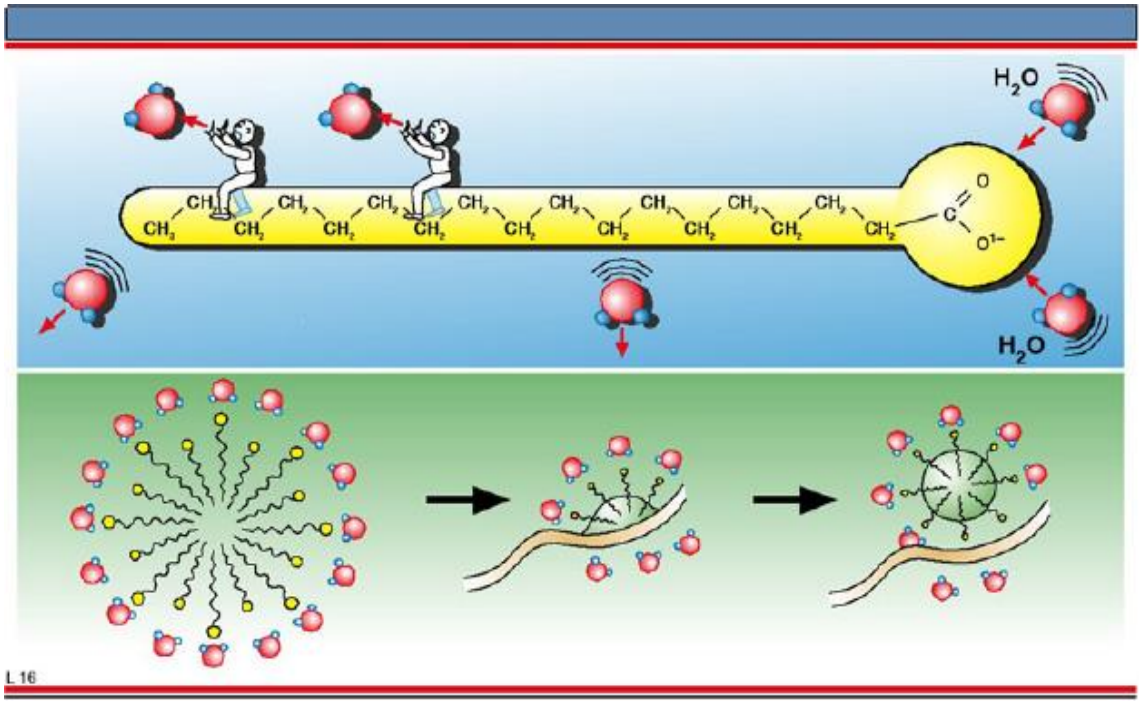
Çözeltide dağılmış sürfaktan moleküllerinin konsantrasyonunun artmasıyla belirli bir seviyeden sonra agregat oluşumu gözlenir. Agregat; su içerisinde sürfaktanın hidrofilik başlarının çözücüye dönük, hidrofobik kuyrukların bir araya gelerek küme oluşturmasıdır. Apolar bir çözücüde ise; hidrofobik kuyruk kısımları çözücüye dönük, hidrofilik baş grupları bir araya gelerek küme oluşturur. Bu agregatlara misel denir. Bu konsantrasyona da kritik misel konsantrasyonu (KMK) denir. Misel oluşmasının nedeni sürfaktanların, konsantrasyonu arttırıldığında serbest enerjileri artar. Bu enerjiyi de misel oluşturarak azaltırlar. Sürfaktan moleküllerinin bir çözelti içerisinde bir araya gelerek kritik misel konsantrasyonunu aşarak oluşturduğu misel yapısı şekil 2.3'de gösterilmiştir[5].



Şekil 2.3: Misel Oluşumu

2.1.2 Yüzey Aktivitesi

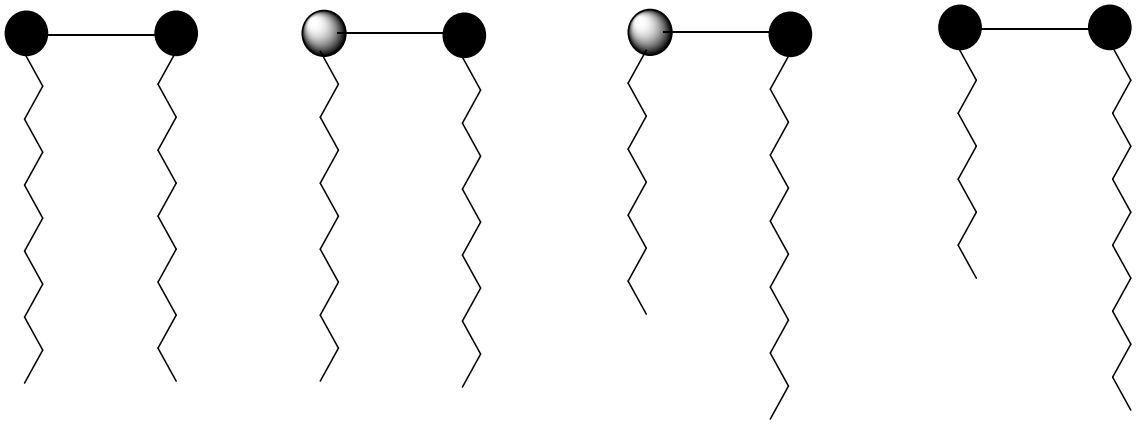
Sıvıların yüzeylerininin gerilmiş bir zar gibi davranması özelliğine yüzey gerilimi denir. Bir sıvının içerisindeki moleküller çevrelerindeki moleküllerce bütün yönlerde eşit kuvvetle çekilir. Hâlbuki sıvı yüzeyindeki moleküller sıvının içine doğru çekilirken dışarıya doğru çekim kuvveti olmaz. Böylece sıvının yüzeyindeki moleküller sıvın içine doğru çekilmiş olur. Bunun sonucunda sıvının yüzeyi gerilmiş esnek bir zar gibi davranır. Sürfaktan molekülün apolar ve polar grupları içermesi ve çözelti içerisinde bunların farklı fazlarda bulunması nedeniyle fazlar arasındaki yüzey geriliminin düşürülmesini sağlamaktadır[5]. Yüzey gerilimini düşürerek fazlar arasında geçişi sağlayan sürfaktanlardır. Sürfaktanlar bu özellikleri sayesinde bir ortamda bulunan polar veya apolar bir molekülü tutarak ortamdan uzaklaştırabilmektedir. Bunun en basit örneği şekil 2.4'te gösterildiği gibi polar kısım su moleküllerine tutunurken, apolar kısım kir moleküllerine tutunarak ortamdan kirin uzaklaştırılmasını sağlamaktadır.



Şekil 2.4: Sürfaktanın ortamdan kiri uzaklaştırması

2.2 Gemini Sürfaktanlar

İki monomerik sürfaktanın bir bağlantı ile birbirine bağlanması sonucunde gemini sürfaktanlar elde edilir. Gemini sürfaktanlar, iki özdeş ya da farklı amfifil kısımlardan oluşan yeni bir sınıf sürfaktan tipini temsil etmektedir[7]. (Şekil 2.5)

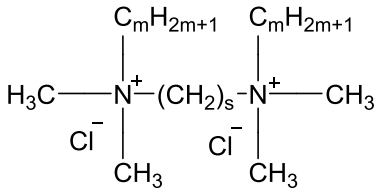


Şekil 2.5: Farklı amfifil parçalarına sahip gemini sürfaktanlar

Şekil 2.5'te gösterildiği gibi farklı amfifil parçaların birleştirilmesinden sentezlenir. Ayrıca bu iki amfifil parçayı birbirine bağlayan kimyasal grupta farklı uzunlukta ve yapıdadır. Gemini sürfaktanların bu yapısı sayesinde farklı gemini sürfaktanların sentezinin gerçekleştirilebilmesini sağlamaktadır. Gemini sürfaktanlar, trimerik, tetramerik ve oligomerik sürfaktanların sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilmektedir. Bu nedenle gemini sürfaktanlar çok büyük bir potansiyele sahiptir. Ancak trimerik, tetramerik ve oligomerik sürfaktanlar, gemini sürfaktanlar gibi büyük bir potansiyele sahip değildir. Çünkü başlangıç maddeleri sınırlıdır[8]. Gemini sürfaktanlar, monomerik sürfaktanlara göre daha düşük kritik misel konsantrasyonuna sahip olma, yüksek verimde suyun yüzey gerilimini azaltma özelliklerine sahiptir.

Gemini sürfaktanlar iyonik olmayan, amfoterik, anyonik, katyonik olmak üzere sınıflandırılır [9]. Gemini sürfaktanların kolay isimlendirilmesi için önce apolar kuyruklardaki ve bağlantı grubundaki karbon atomlarının sayıları kullanılarak bir isimlendirme yapılmaktadır (Şekil 2.6). Apolar kuyruk grubundaki karbon sayısı 'm' ,

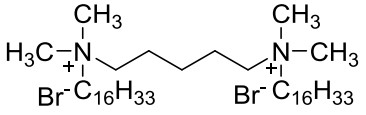
bağlantıdaki karbon sayısı ‘s’ ile ifade edilerek m-s-m şeklinde isimlendirme yapılmaktadır[8].



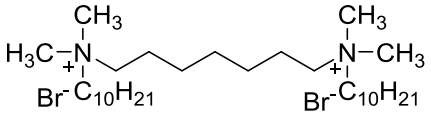
9

Şekil 2.6: Gemini Sürfaktanların Adlandırılması

Bu isimlendirme metodu ile gemini sürfaktanlar çok daha kolay isimlendirilebilmektedir (Şekil 2.7).



10



11

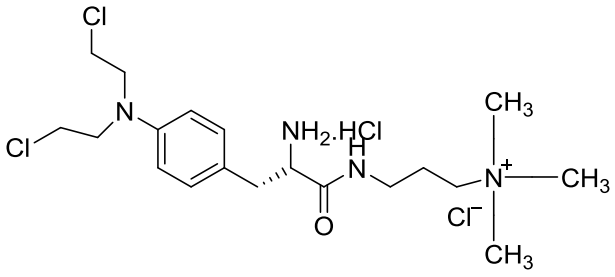
Şekil 2.7: N,N’-diheptadesil-N,N,N',N’-tetrametilpentane-1,5-diamonyum bromür (16-5-16), N,N'-didesil-N,N,N',N'-tetrametilheptane-1,7-diamonyum bromür (10-7-10)

2.2.1 Fonksiyonel Grup Taşıyan Gemini Sürfaktanlar

Gemini sürfaktanlar yapılarında fonksiyonel grup bulundurduklarında farklı özellikler kazanabilmektedir. Gemini sürfaktanlar taşıdıkları bu fonksiyonlara göre biyolojik olarak parçalanabilme, antimikrobiyal, antibakteriyel, anti kanser özelliklerine sahip olabilmektedirler. Gemini sürfaktan yapısında amit veya amino asit fonksiyonel gruba sahipse biyolojik olarak parçalanabilme, antibakteriyel antimikrobiyal özelliklerine sahiptirler[8].

2.2.1.1 Amit Fonksiyonlu Gemini Sürfaktanlar

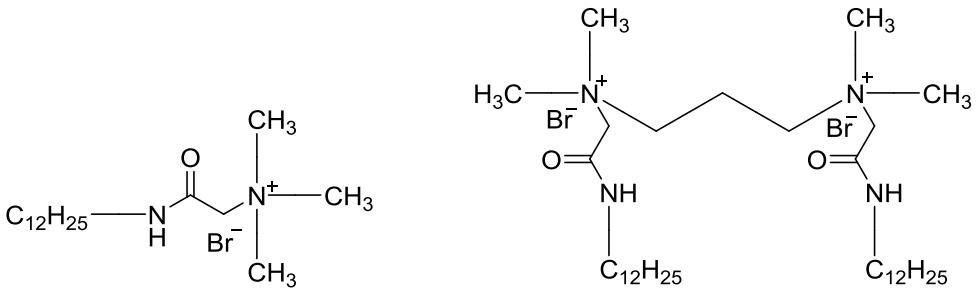
Sürfaktan molekülleri farklı fonksiyonel yapılara sahip olduklarında farklı özellikler kazanabilmektedir. Yapılan araştırmalarda sentezlenen amit fonksiyonlu katyonik monomerik sürfaktanın anti kanser özelliğe sahip olduğu belirlenmiştir (Şekil 12) [9]. Sentezlenen bu bileşik kemoterapi tedavisinde kullanılmaktadır. Amit fonksiyonlu gemini sürfaktanlar monomerik sürfaktanlara göre daha düşük kritik misel konsantrasyonuna sahiptir. Amit fonksiyonlu katyonik gemini sürfaktanlar antibakteriyel, antimikrobiyal ve biyolojik olarak parçalanabilme özelliğine sahiptirler.



12

Şekil 2.8: Antikanser özelliğe sahip amit fonksiyonlu katyonik monomerik sürfaktan

Katyonik amit fonksiyonlu gemini sürfaktanlar antibakteriyel özelliğe sahiptirler. Katyonik amfifiller bakteri hücrelerinin negatif yüklü membranından geçerek bakteriyi inhibe eder. Ayrıca biyouyumluluk sayesinde vücut içerisinde herhangi bir sitotoksisite göstermezler. Ayrıca antimikrobiyel özellik göstermektedirler[10,11] (Şekil 2.9).

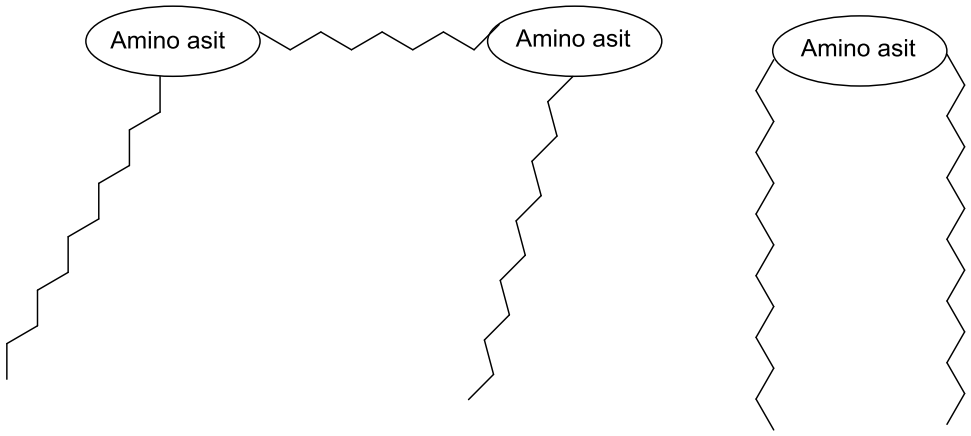


13 **14**

Şekil 2.9: Antibakteriyel özellik gösteren amit fonksiyonlu katyonik sürfaktanlar

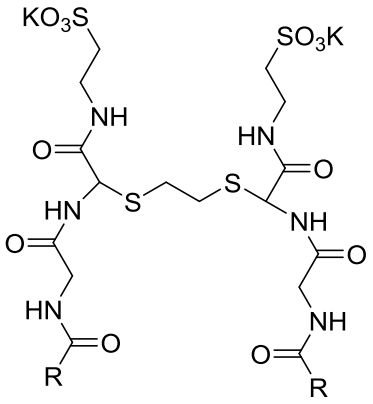
2.2.1.2 Amino Asit Bazlı Gemini Sürfaktanlar

Gemini sürfaktanların hazırlanmasında amino asitler çok farklı polar gruplara sahip olmasından dolayı sıklıkla kullanılmaktadır. Amino asit bazlı gemini sürfaktanların yapısında, polar baş grubu olarak amino asit bileşiği ve apolar bir alkil zinciri bulunmaktadır[12] (şekil 2.10).

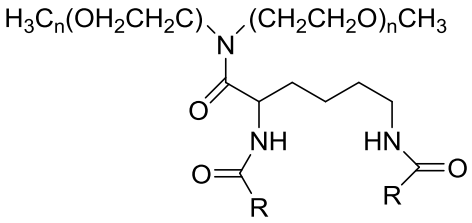


Şekil 2.10: Amino asit bazlı gemini sürfaktanlar

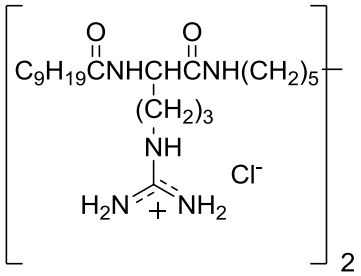
Ayrıca enantiyomerik saf gemini sürfaktan sentezi gerçekleştirilmesini sağlamaktadır. Böylece kiral gemini sürfaktan sentezide gerçekleştirilmektedir. Biyouyumlulukları ve daha az tahriş edici özelliklere sahip oldukları belirlendi. Ayrıca aşıların formüle edilebilmesi için iyi bir immün yardımcı maddeler olduğu kanıtlanmıştır[12] (Şekil 2.11).



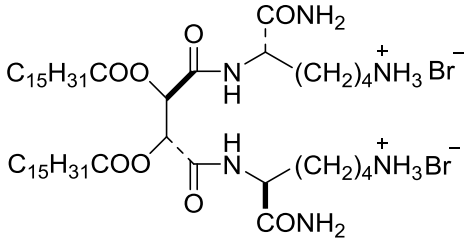
15



16



17



18

Şekil 2.11: Amino asit fonksiyonel gemini sürfaktan çeşitleri

Amino asitler kullanılarak anyonik, noniyonik, katyonik gemini sürfaktanlar sentezlenebilmektedir. Amino asit bazlı gemini sürfaktanlar literatürde yeni yeni yer almaktadır. Amino asitli gemini sürfaktanlar, amfoterik sürfaktan özelliği gösterebilmektedir. Çünkü yapılarında bir asit ve amin grubu içerirler. Ancak tüm amino asit bazlı gemini sürfaktanlar amfoterik özellik göstermemektedirler. Amino asit bazlı gemini sürfaktanların en önemli özelliği biyolojik aktiviteleri, antibakteriyel özellikleri, biyouyumlulukları, biyobozunabilir olmaları, cilde herhangi bir zarar vermemeleridir. Bu özelliklerinden dolayı amino asit bazlı gemini sürfaktanlar üzerindeki çalışmaların sayısı artmaktadır. Amino asit bazlı gemini sürfaktanlar, gemini sürfaktanlara göre yüzey gerilimini düşürme, agregatlaşma ve biyolojik aktifliği bakımından daha etkilidir. Stabilizasyonda, gemini sürfaktanlara göre 20 kat daha etkilidir. Ayrıca amino asit bazlı gemini sürfaktanlar gen transferinde, gen transfer ajanı olarak görev almaktadır[8].

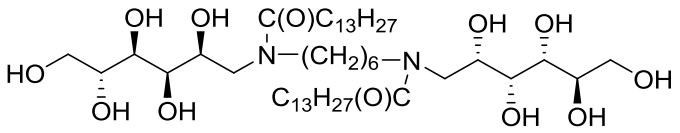
2.2.1 Gemini Sürfaktanların Özellikleri

- Gemini sürfaktanlar kendilerine karşılık gelen monomerik sürfaktanlara göre daha düşük kritik misel konsantrasyonuna sahiptir.
- Gemini sürfaktanlar suyun yüzey gerilimini azaltmada monomerik sürfaktanlardan çok daha etkilidir.
- Gemini sürfaktanlar; katıların dağılmasını sağlama, ıslatılmasını arttırma, emülsiyon oluşturma ve köpürme kabiliyetlerine sahiptirler.

2.2.2 İyonik Olmayan Gemini Sürfaktanlar

İyonik olmayan gemini sürfaktanlar hakkındaki çalışmalar son 35 yıl içinde artmıştır. Dünyada ki gemini sürfaktan üretiminin % 40'nı iyonik olmaya gemini sürfaktanlar oluşturmaktadır. İyonik olmayan gemini sürfaktanlar genellikler yapılarında O, S, N gibi elektronegatif atomlar bulundurmaktadır. Bu gruplar sürfaktanın polar kısmını oluşturmaktadır.

İyonik olmayan sürfaktanlar yapılarında anyonik veya katyonik sürfaktanlar gibi herhangi bir iyon bulundurmazlar. İyonik olmayan gemini sürfaktanlar, iyonik olmayan monomerik sürfaktanlara göre daha düşük kritik misel konsantrasyonuna sahiptir. İyonik olmayan gemini sürfaktanlar genellikle polietilen oksit bazlı sürfaktanlardır. İyonik olmayan gemini sürfaktanlar yapılarında amit grubu içerdiğinden katyonik özellik gösterebilir[8]. Bu sürfaktanların yapılarında genellikle şekil 2.12'de gösterildiği bir amit ve polioksi etilen grupları yer almaktadır.



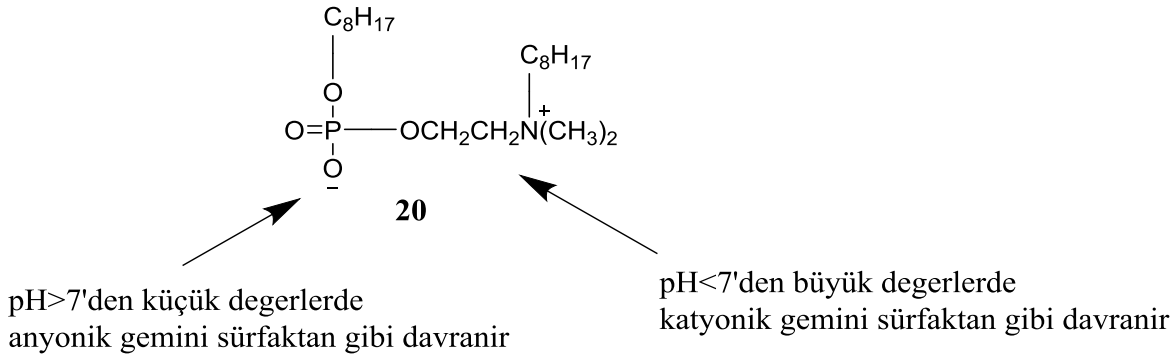
19

Şekil 2.12: D-Glukoz iyonik olmayan gemini sürfaktan

2.2.3 Amfoterik Gemini Sürfaktanlar

Amfoterik gemini sürfaktanlar yapılarında biri katyonik diğeri ise anyonik olmak üzere iki fonksiyonel grup bulundurmaktadır. Amfoterik gemini sürfaktanların nasıl davranacağını ortamın pH'ı belirlemektedir. Alkalin pH değerlerinde anyonik, asidik pH değerlerinde katyonik gemini sürfaktan gibi davranmaktadırlar. İzoelektronik noktaya yakın bir pH değerindeyse en çok su da çözünen kısmı amfoterik etki göstermektedir. Amfoterik sürfaktanlar biyouyumlulukları, daha düşük kritik misel konsantrasyonları ve tahriş edici özelliklerinin az olması sayesinde yapılan akademik çalışmalarda ilgi odağı olmuşlardır[8].

Amfoterik gemini sürfaktanların sentezi oldukça maliyetlidir ancak biyouyumluluğu sayesinde ilaç ve kozmetik sektöründe kullanımları yaygındır[13].



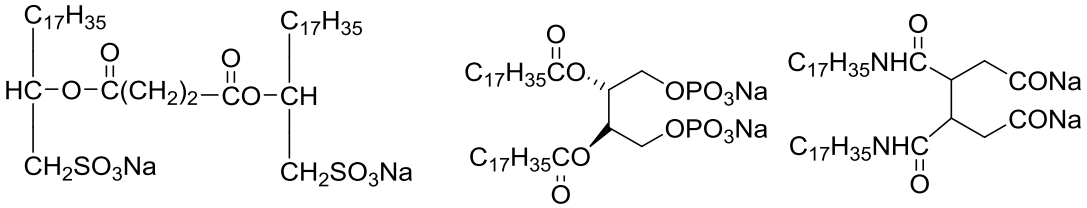
Şekil 2.13: Amfoterik sürfaktanın ortam pH değerine göre davranışı

2.2.5 Anyonik Gemini Sürfaktanlar

Dünyada en çok bilinen anyonik sürfaktan, sabundur. Anyonik sürfaktanlar, dünyadaki sürfaktan üretiminin %50'sini kapsamaktadır. Bunun en önemli nedeni ise anyonik sürfaktanlar; çok iyi temizleme ve ıslatma ajanlarıdır aynı zamanda emülsiye edici özellikleri sayesinde deterjanlarda, kozmetik ve kişisel bakım ürünlerinde, tekstil sektöründe kullanılmaktadır.

Anyonik gemini sürfaktanlar amfifilik iki anyon grubu ve iki katyon grubu su içerisinde çözünmektedir. Genel olarak bu katyon grupları bir alkali metal

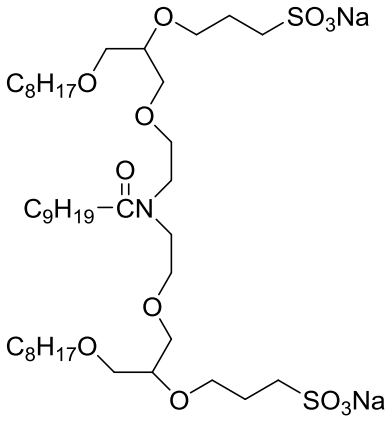
(Na^+, K^+ gibi) gruplarıdır[3]. Anyonik gemini sürfaktanlar iki amfifilik gruba sahip olmasından dolayı emülsiye edici özelliği, ıslatma ve temizleme özelliği monomerik anyonik sürfaktanlara göre çok daha üstündür. Anyonik gemini sürfaktanlar genellikle; sülfatları, sülfonatları, ve karboksilat gibi pek çok farklı fonksiyonel grupları içerebilirler[14]. Dolayısıyla da anyonik gemini sürfaktanları hazırlamak için pek çok farklı başlangıç maddesi kullanılabilmektedir(şekil 2.14).



21 **22** **23**

Şekil 2.14: Sülfonat, fosfat ve karboksilat grupları içeren anyonik gemini sürfaktanlar

Sülfonat, sülfat, karboksilat grubu taşıyan anyonik gemini sürfaktanların, amfifilik kısımlarını birbirine bağlayan bağlantı gruplarının farklı zincir uzunluklarında olmasıyla anyonik gemini sürfaktanların yüzey aktivitesi ve agregasyon özelliklerinde farklılıklar gözlenmektedir[14,15] (Şekil 2.15).



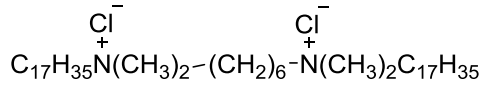
24

Şekil 2.15: Sülfonat Grubu İçeren Anyonik Gemini Sürfaktan

2.2.6 Katyonik Gemini Sürfaktanlar

Literatürde bilinen ilk gemini sürfaktan, katyonik gemini sürfaktandır. Katyonik gemini sürfaktanların en önemli özellikler antibakteriyel, antimikrobiyal, agregatlaşma, antistatik, yüzey aktivitesi ve eşsiz yüzey adsorblama özellikleridir. Ayrıca çok yüksek sıcaklıklara dayanıklı olabilmesi sayesinde termofilik bakterilere de etki edebilmektedir. Negatif yüklü bileşikleri üzerine adsorbe etmesi mümkün olduğundan korozyon önleyici etkisi bulunmaktadır. Bu etkileri sayesinde büyük bir ticari öneme sahiptir. Katyonik gemini sürfaktanların antibakteriyel, antimikrobiyal, biyouyumluluk, biyobozunabilirlik özellikleri nedeniyle ticari açıdan önemlidir.

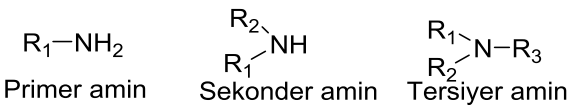
Katyonik gemini sürfaktanların yapısında amfifilik iki katyonik baş grup ve iki halojenür (Cl^-, Br^- gibi) iyonu bulunmaktadır. Katyonik gemini sürfaktanlar iki katyonik baş grubun yanı sıra iki hidrofobik kuyruk kısmına sahiptir[16] (Şekil 2.16).



25

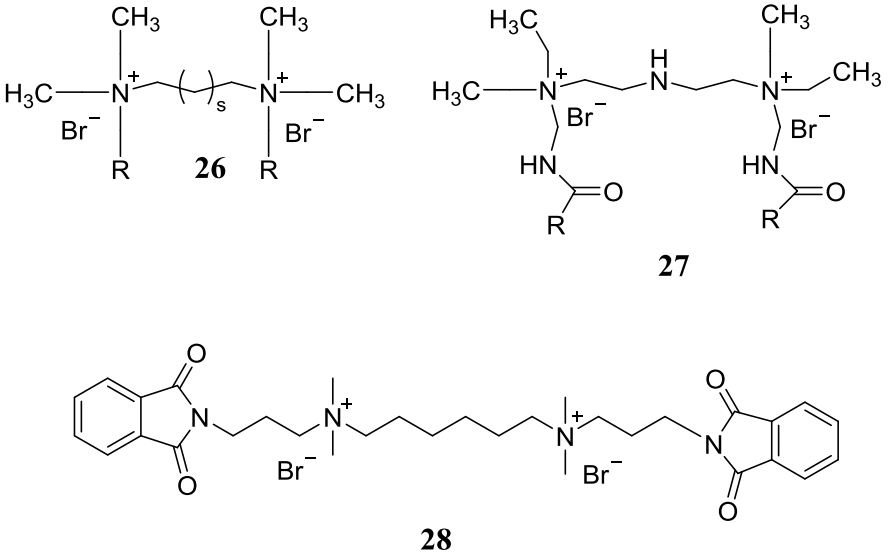
Şekil 2.16: Düz Zincirli Katyonik Gemini Sürfaktan

Katyonik gemini sürfaktanların sentezi diğer gemini sürfaktanların sentezlerinden daha zordur. Katyonik gemini sürfaktanlar daki bu katyonik baş grup genellikle tetrakoordinal kuarterner amonyum grubudur. Genellikle kuarterner amonyum tuzlarının sentezinde primer, sekonder, ve tersiyer aminler başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır[8] (Şekil 2.17).



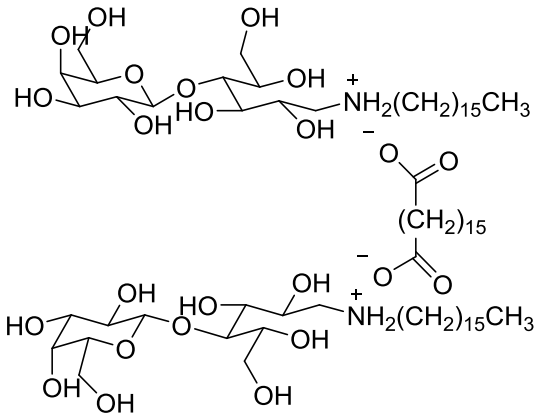
Şekil 2.17: Primer, Sekonder ve Tersiyer Aminler

Primer, sekonder ve tersiyer aminler ayrıca sözde kuarterner amonyum tuzu özelliği de gösterebilmektedir[8]. Gerçek kuarterner amonyum tuzu ile sözde kuarterner amonyum tuzu arasındaki en önemli fark sözde kuarterner amonyum tuzlarının pH=7 ve daha düşük değerlerde sürfaktan özelliği gösterebilmeleridir. Bu aminler kullanılarak sentezlenen katyonik gemini sürfaktanlardan birkaç örnek gösterilmektedir[8,16] (Şekil 2.18).



Şekil 2.18: Bazı katyonik gemini sürfaktanlar

Antikanser, antimikrobiyal, antibakteriyel gibi birçok özellikleri sayesinde farmasötik açıdan oldukça önemlidir. Farmasötik alanda pek çok katyonik gemini sürfaktan kullanılmaktadır. Örneğin laktozdan iki basamakta sentezlenen katyonik gemini sürfaktanın anti HIV özellik gösterdiği belirlenmiştir[3,8] (şekil 2.19).



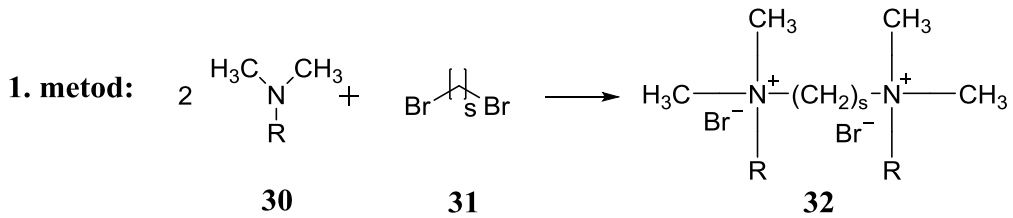
29

Şekil 2.19: Anti HIV özellik gösteren katyonik gemini sürfaktan

Katyonik gemini sürfaktanların bu kadar önemli olmasının diğer bir nedeni ise farklı kuyruk ve fonksiyonel grupların ilavesiyle sonsuz sayıda katyonik gemini sürfaktan sentezinin tasarlanabilmesidir. Ayrıca katyonik gemini sürfaktanların sentez yöntemleri kullanılarak, oligomerik katyonik sürfaktanların sentezi çeşitli başlangıç maddeleri kullanılarak gerçekleştirilebilir. Trimerik ve tetramerik katyonik sürfaktanlar; pahalı başlangıç maddelerine sahip olmaları, daha az reaktif ve sınırlı sayıda ki başlangıç maddelerine ihtiyaç duymaları nedeniyle katyonik gemini sürfaktanlara göre daha sınırlı bir potansiyele sahiptir[8].

2.2.6.1 Katyonik Gemini Sürfaktanların Sentezleri

Katyonik gemini sürfaktanların sentezi için iki önemli metot vardır[8]. Bu metotlardan ilki bir tersiyer bir aminin dihaloalkan ile reaksiyonuyla katyonik gemini sürfaktan elde edilir (şekil 2.20).

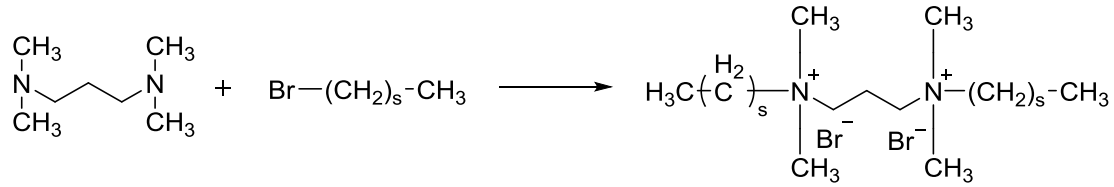


30 **31** **32**

Şekil 2.20: Katyonik gemini sürfaktan sentezi

Gemini sürfaktan eldesi için diğer bir metod ise bis-(dimetilamin)alkanların alkilhalojenür ile reaksiyonudur (şekil 2.21).

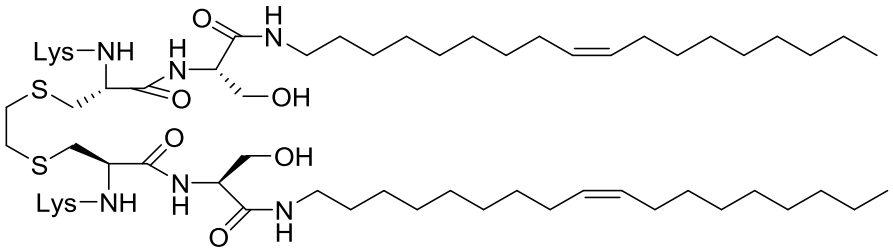
2. metod:



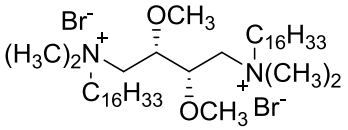
33 **34** **35**

Şekil 2.21: Katyonik gemini sürfaktan sentezi

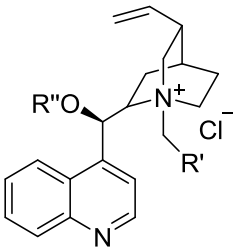
Kiral katyonik gemini sürfaktanlar da sentezlenmiştir[8]. Bunlar amino asit bazlı, düz alkil grupları içeren veya kuarterner amonyum azotunun dört farklı gruba bağlanması sonucu elde edilebilmektedir[8] (Şekil 2.20) .



36



37



38

Şekil 2.22: Kiral katyonik gemini sürfaktanlar

2.2.6.2 Katyonik Gemini Sürfaktanların Ekolojik ve Toksilojik Etkileri

Ekolojik ve Toksilojik davranışların her ikisi de molekülün türü ve uzun alkil zincirlerin yapısına da bağlıdır. Ester, amino asit ve amit bazlı katyonik gemini sürfaktanlar biyolojik olarak parçalanabilme özelliklerine sahiptir. Bu katyonik gemini sürfaktanlar biyolojik olarak parçalandıklarında amin oksit ürünü vermektedirler. Katyonik gemini sürfaktanların toksisitesi hakkında genel bir bilgi vermek mümkün değildir. Çünkü katyonik gemini sürfaktanlar çok çeşitlidir. Bazen toksilojik etkisinden uzun alkil zincirleri sorumludur. Göz ve cilt tahrişinde behenil ve stearil türevleri arasındaki karşılaştırmada behenil türevinin tahriş potansiyelini önemli ölçüde azalttığı saptandı[16].

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1 Kullanılan Kimyasallar

Dekanoil klorür (Merck)

Lauroil klorür (Merck)

Palmitoil klorür (Merck)

3-dimetilaminopropilamin (Fluka)

1,3-dibromo propan (Aldrich)

1,6-dibromo heksan (Fluka)

1,10-dibromo dekan (Fluka)

N-Asetil L-sistein (Sigma Aldrich)

L-Tirozin (Aldrich)

L-Lizin metil ester dihidroklorür (Alfa Aesar)

L-Serine (Sigma)

Bromo asetil bromür (Merck)

N,N,N’,N’-tetrametil etilen diamin (Fluka)

N,N-Dimetil heksadesilamin (Fluka)

N,N-Dimetil dodesilamin (Aldrich)

N,N-Dimetil desilamin (Merck)

N,N-Dimetil oktilamin (Merck)

Piridin (Merck)

Sodyum hidrür (Merck)

1-İyodo-1H,1H,2H,2H perflorodekan (Sigma)

Potasyum bromür (Merck)

Sodyum hidroksit (Tekkim)

Potasyum hidroksit (Tekkim)

Potasyum karbonat (Merck)

Trifloroasetik asit (sigma aldrich)

Kalsiyum klorür (Tekkim)

Dietil eter (Merck)

Aseton (Merck)

Kloroform (Merck)

Dikloro metan (Merck)

Etanol (Merck)

THF (Merck)

3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

Brook Crompton 2 aşamalı vakum pompası

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

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

Wisd WiseTherm manyetik karıştırıcılı ceketli ısıtıcı; 13 kademe sıcaklık, 13 kademe karıştırıcı hız ayarı maksimum 450°C

Elektro-manyetik, 300°C termostatlı ısıtıcı

Elektrothermal ceketli, 450°C termostatlı ısıtıcı

Gec Avery dört haneli terazi

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

Mattson 1000 FTIR Spektrofotometresi

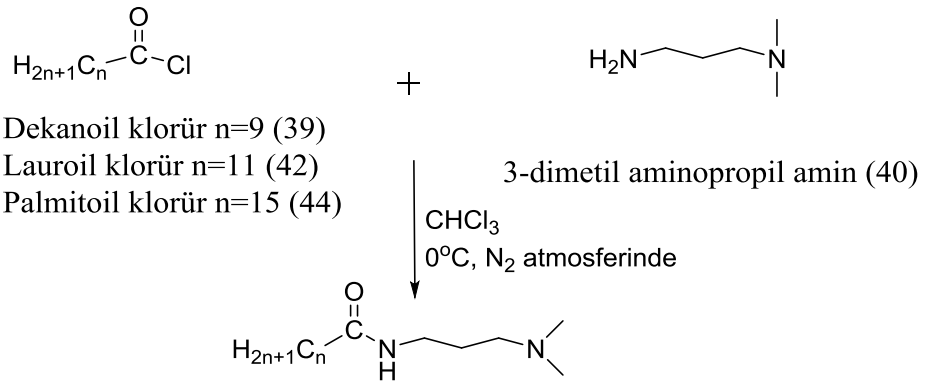
Shimadzu IR 470 IR Spektrofotometresi

Varian 300 MHz Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi

3.3 Kullanılan Yöntemler

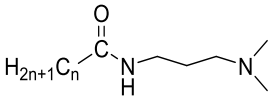
Bu tez çalışmasında amit ve amino asit fonksiyonel gruplara sahip katyonik gemini sürfaktanların sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşikler kristallendirme ile saflaştırılarak yapıları IR, ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Amit fonksiyonel katyonik gemini sürfaktanların sentezi bir ucunda amit fonksiyonlu uzun alkil zinciri bulunan tersiyer bir amin ile bir dihaloalkanın S_N2 tipi reaksiyonuyla elde edilebilir[17]. İlk aşamada 3-dimetilaminopropilamin ile 10, 12 ve 16 karbonlu asit klorürlerin reaksiyonu ile serbest tersiyer amin grubu içeren amit ara ürünlerin sentezi gerçekleştirilebilir. İkinci aşamada ise bu ara ürünlerin dihaloalkanlarla reaksiyonu sonucunda amit fonksiyonel kuarterner amonyum tipi gemini sürfaktanların sentezinin başarılması hedeflenmiştir. Bu amaçla öncelikle; dekanoil klorür, lauroil klorür ve palmitoil klorür ile 3-dimetilaminopropilaminin reaksiyonuyla N-(3-(dimetilamino)propil)dekanamid, N-(3-(dimetilamino)propil)dodekanamid ve N-(3-(dimethilamino)propil)palmitamid ara ürünleri sentezlenip 1,3-dibromopropan, 1,6-dibromoheksan, 1,10-dibromodekan ile reaksiyonu sonucunda amit fonksiyonel gemini sürfaktanların sentezi planlanmıştır.



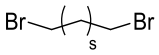
N-(3-(dimetilamino)propil)dekanamid n=9 (41)
N-(3-(dimetilamino)propil)dodekanamid n=11 (43)
N-(3-(dimethilamino)propil)heksadesilamid n=15 (45)

Şekil 3.1: Amit Fonksiyonel Ara Ürünlerin Sentezi



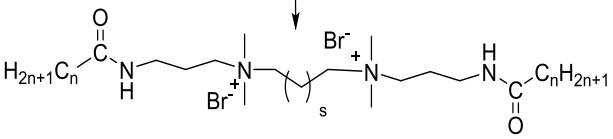
N-(3-(dimetilamino)propil)dekanamid n=9 (41)
N-(3-(dimetilamino)propil)dodekanamid n=11 (43)
N-(3-(dimethilamino)propil)heksadesilamid n=15 (45)

+



1,3-dibromo propan s=1 (46)
1,6-dibromo heksan s=4 (48)
1,10-dibromo dekan s=8 (50)

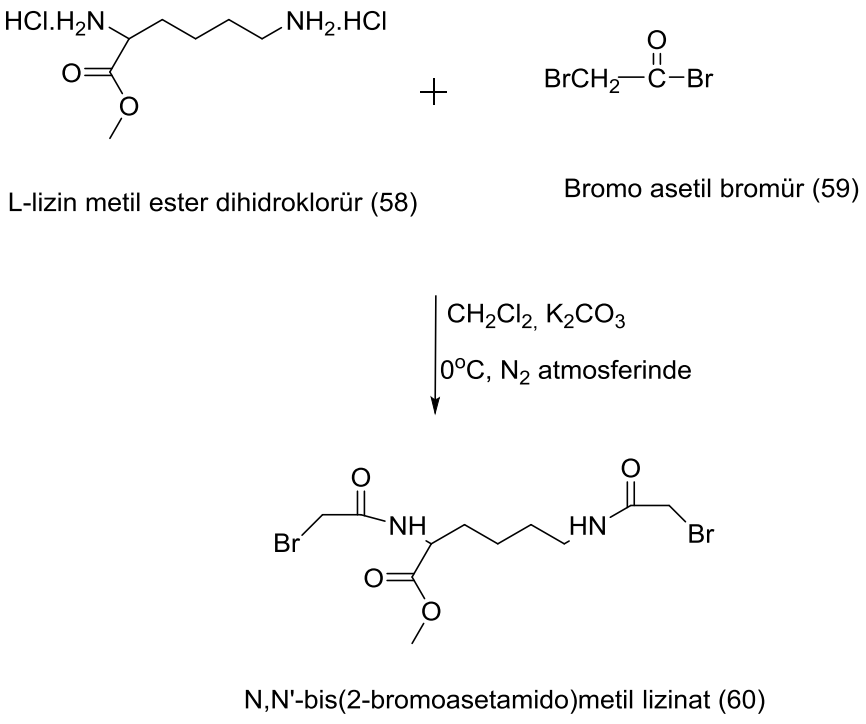
Aseton
Refluks



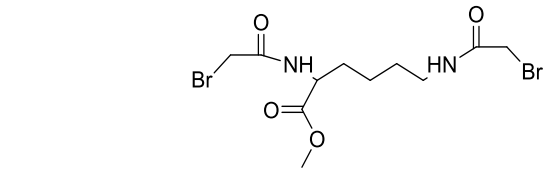
N^1,N^3-bis(3-dekanamidopropil)-N^1,N^1,N^3,N^3-tetrametilpropan-1,3-diamonyum bromür n=9, s=1 (47)
N^1,N^6-bis(3-dekanamidopropil)-N^1,N^1,N^6,N^6-tetrametilheksan-1,6-diamonyum bromür n=9, s=4 (49)
N^1,N^{10}-bis(3-dekanamidopropil)-N^1,N^1,N^{10},N^{10}-tetrametildekan-1,10-diamonyum bromür n=9, s=8 (51)
N^1,N^3-bis(3-dodekanamidopropil)-N^1,N^1,N^3,N^3-tetrametilpropan-1,3-diamonyum bromür n=11, s=1 (52)
N^1,N^6-bis(3-dodekanamidopropil)-N^1,N^1,N^6,N^6-tetrametilheksan-1,6-diamonyum bromür n=11, s=4 (53)
N^1,N^{10}-bis(3-dodekanamidopropil)-N^1,N^1,N^{10},N^{10}-tetrametildekan-1,10-diamonyum bromür n=9, s=8 (54)
N^1,N^1,N^3,N^3-tetrametil-N^1,N^3-bis(3-heksadesilamidopropil)propan-1,3-diamonyum bromür n=15, s=1 (55)
N^1,N^1,N^6,N^6-tetrametil-N^1,N^6-bis(3-heksadesilopropil)heksan-1,6-diamonyum bromür n=15, s=4 (56)
N^1,N^1,N^{10},N^{10}-tetrametil-N^1,N^{10}-bis(3-heksadesilopropil)dekan-1,10-diamonyum bromür n=15, s=8 (57)

Şekil 3.2: Amit fonksiyonlu katyonik gemini sürfaktanların sentezi

L-lizin metil ester dihidroklorür'ün bromo asetil bromür ile reaksiyonuyla her iki amin grubuda asetillenebilir. Asetillenmeden sonra oluşan amino asit dihalojenürün bir tersiyer amin ile S_N2 tipi reaksiyonu vasıtasıyla L-lizin fonksiyonel katyonik gemini sürfaktanlar elde edilebilir. Bu amaçla asetillenmesi sonucu elde edilen dihalojenürün sırasıyla; N,N-dimetiloktilamin, N,N-dimetildesilamin, N,N-dimetildodesilamin, N,N-dimetilheksadesilamin ile S_N2 tipi reaksiyonu üzerinden L-lizin fonksiyonel katyonik gemini sürfaktanların sentezi planlanmıştır[18].

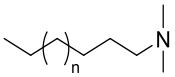


Şekil 3.3: L-lizin fonksiyonel ara ürünün sentezi



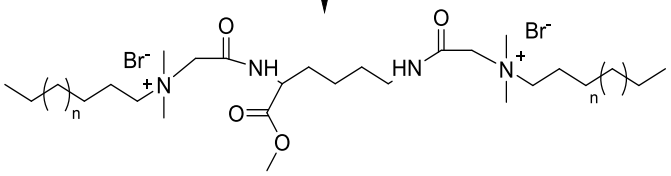
N,N'-bis(2-bromoasetil)metil lizinat (60)

+



N,N-Dimetil oktilamin n=3 (61)
N,N-Dimetil desilamin n=5 (63)
N,N-Dimeil dodesilamin n=7 (65)
N,N-Dimetil heksadesilamin n=11 (67)

Aseton
Refluks



N,N'-(((6-metoksi-6-oksoheksan-1,5-dil)bis(azanedil))bis(2-oksoetan-2,1-dil))bis(N,N-dimetiloktan-1-amonyum) bromür n=3 (62)
N,N'-(((6-metoksi-6-oksoheksan-1,5-dil)bis(azanedil))bis(2-oksoetan-2,1-dil))bis(N,N-dimetildekan-1-amonyum) bromür n=5 (64)
N,N'-(((6-metoksi-6-oksoheksan-1,5-dil)bis(azanedil))bis(2-oksoetan-2,1-dil))bis(N,N-dimetildodekan-1-amonyum) bromür n=7 (66)
N,N'-(((6-metoksi-6-oksoheksan-1,5-dil)bis(azanedil))bis(2-oksoetan-2,1-dil))bis(N,N-dimetilheksadekan-1-amonyum) bromür n=11 (68)

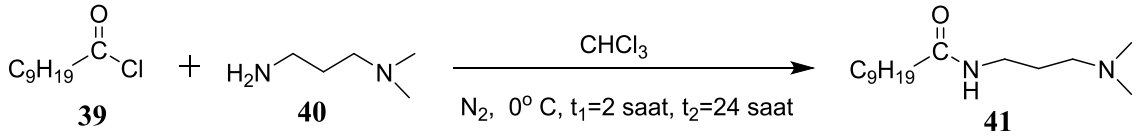
Şekil 3.4: L-lizin fonksiyonel katyonik gemini sürfaktanların sentezi

L-Tirozin, N-Asetil-L-Sistein ve L-Serin amino asitleri, L-Lizin'de olduğu gibi (Şekil 3.3 ve 3.4) bromo asetil bromürle fonksiyollendirilerek bir tersiyer aminle reaksiyonu sonucu L-Sistein, L-Serin, L-Tirozin fonksiyonel amino asitleri hedeflenmiştir [19, 20]. Florlu hidrofobik zincire sahip katyonik gemini sürfaktanların sentezi 1-iyodo-1H,1H,2H,2H- perflorodekan ve N,N,N',N'-tetrametilendiaminden başlayarak katyonik gemini sürfaktan sentezi yöntemlerden metod 2'ye göre (Syf 18) planlandı [21,22,23,24].

BÖLÜM 4

DENEYLER VE SONUÇLAR

4.1 N-(3-(dimetilamino)propil)dekanamid Sentezi



Şekil 4.1

Deney:

Balonun boyunlarından birine damlatma hunisi, diğerine geri soğutucu takıldı. Soğutucunun üzerinden azot girişi yapılarak gaz tuzağı kuruldu. 3-dimetilaminopropilamin (40) (5,19 g, 50 mmol) ve 70 ml kloroform iki boyunlu balona alındı. Sistemden azot geçişi sağlandı. Sisteme dekanoil klorür (39) (9,5355 g, 50 mmol) 30 dakika boyunca damla damla eklendi. 0^o C'de 2 saat, daha sonra oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışım bir ayırma hunisine alındı. Organik faz sırasıyla su, doygun K_2CO_3 ve doygun tuz çözeltileriyle ekstrakte edildi. Organik faz kalsiyum klorür ile kurutuldu. Kloroform evaporatör ile ortamdan uzaklaştırıldı. 11,4 gram beyaz kristal madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, IR spektrumları alındı. Bileşiğin NMR spektrumundan oldukça saf olduğu görüldü. 2. aşamada saflaştırılmaya gerek duyulmadan kullanıldı.

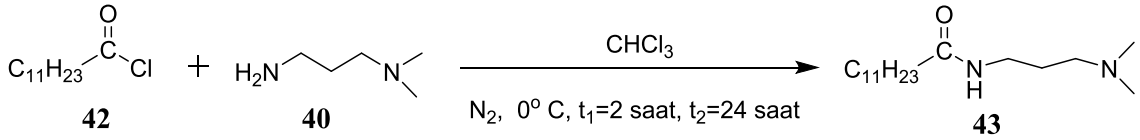
Ürün verimi : % 94

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2944, 2864, 1648, 1561, 1465, 1379, 1250

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.87 (t, 3H), 1.26-1.62 (m, 16H), 2.14 (t, 2H), 2.23 (s, 6H), 2.37 (t, 2H), 3.35 (t, 2H), 6.97 (s, 1H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.41, 14.56, 23.01, 25.36, 26.14, 26.23, 29.66, 29.79, 32.26, 34.82, 37.38, 39.24, 45.53, 58.74, 174.65

4.2 N-(3-(dimetilamino)propil)dodekanamid Sentezi



42 **40** **43**

Şekil 4.2

Deney:

Balonun boyunlarından birine damlatma hunisi, diğerine geri soğutucu takıldı. Soğutucunun üzerinden azot girişi yapılarak gaz tuzağı kuruldu. 3-dimetilaminopropilamin (43) (5,19 g, 50 mmol) ve 70 ml kloroform iki boyunlu balona alındı. Sistemden azot geçişi sağlandı. Sisteme lauroil klorür (42) (10,93 g, 50 mmol) 30 dakika boyunca damla damla eklendi. 0^o C'de 2 saat, daha sonra oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışım bir ayırma hunisine alındı. Organik faz sırasıyla su, doygun K_2CO_3 ve doygun tuz çözeltileriyle ekstrakte edildi. Organik faz kalsiyum klorür ile kurutuldu. Kloroform evaporatör ile ortamdan uzaklaştırıldı. 10,94 g. beyaz renkli kristal madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, IR spektrumları alındı. Bileşiğin NMR spektrumundan oldukça saf olduğu görüldü. 2. aşamada saflaştırılmaya gerek duyulmadan kullanıldı.

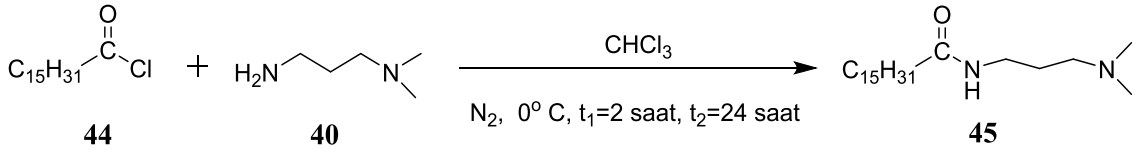
Ürün verimi : % 78

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2964, 2834, 1668, 1531, 1485, 1349, 1220

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.89 (t, 3H), 1.26-1.66 (m, 20H), 2.16 (t, 2H), 2.25 (s, 6H), 2.40 (t, 2H), 3.36 (t, 2H), 6.98 (s, 1H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.42, 14.55, 23.08, 26.14, 26.32, 29.71, 29.79, 29.90, 30.00, 32.30, 37.37, 39.37, 46.65, 58.90, 174.44

4.3 N-(3-(dimetilamino)propil)heksadesilamid Sentezi



44 **40** **45**

Şekil 4.3

Deney:

Balonun boyunlarından birine damlatma hunisi, diğerine geri soğutucu takıldı. Soğutucunun üzerinden azot girişi yapılarak gaz tuzağı kuruldu. 3-dimetilaminopropilamin (46) (5,19 g, 50 mmol) ve 70 ml kloroform iki boyunlu balona alındı. Sistemden azot geçişi sağlandı. Sisteme palmitoil klorür (45) (15,16 ml, 50 mmol) 30 dakika boyunca damla damla eklendi. 0^o C'de 2 saat, daha sonra oda sıcaklığında 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışım bir ayırma hunisine alındı. Organik faz sırasıyla su, doygun K_2CO_3 ve doygun tuz çözeltileriyle ekstrakte edildi. Organik faz kalsiyum klorür ile kurutuldu. Kloroform evaporatör ile ortamdan uzaklaştırıldı. 11,88 g. beyaz renkli kristal madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, IR spektrumları alındı. Bileşiğin NMR spektrumundan oldukça saf olduğu görüldü. 2. aşamada saflaştırılmaya gerek duyulmadan kullanıldı.

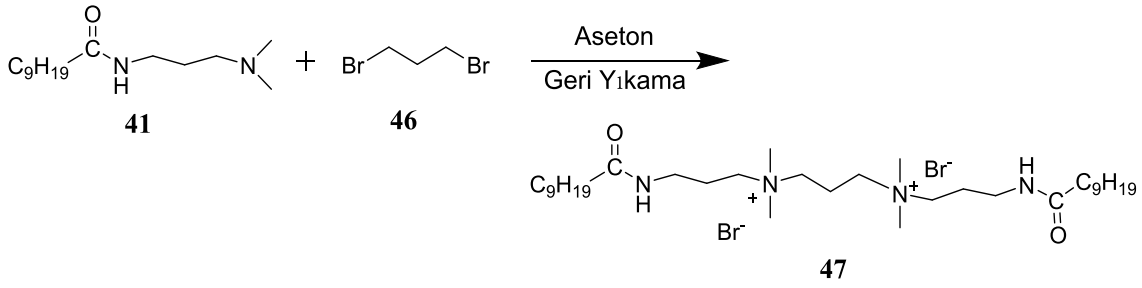
Ürün verimi : % 70

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2934, 2888, 1650, 1501, 1495, 1329, 1240

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.87 (t, 3H), 1.26-1.60 (m, 28H), 2.16 (t, 2H), 2.29(s, 6H), 2.44 (t, 2H), 3.35 (t, 2H), 6.96 (s, 1H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.45, 14.58, 23.06, 25.37, 26.16, 29.56, 29.77, 29.93, 30.09, 32.35, 34.84, 37.38, 39.09, 45.44, 58.62, 174.58

4.4 N,N'-bis(3-dekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilpropan-1,3-diamonyum bromür Sentezi



Şekil 4.4

Deney:

N-(3-(dimetilamino)propil)dekanamid (48) (8,4 g, 32 mmol) 250 ml'lik şilifli bir balona alındı. Üzerine 100 ml aseton ve 1,3-dibromopropan (49) (1,62 ml, 16 mmol) eklendi. 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğutulmaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun kristal olarak çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek ayrıldı ve asetondan tekrar kristallendirilerek saflaştırıldı. 8,5 g beyaz renkli kristal madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları alındı.

Ürün Verimi : % 75

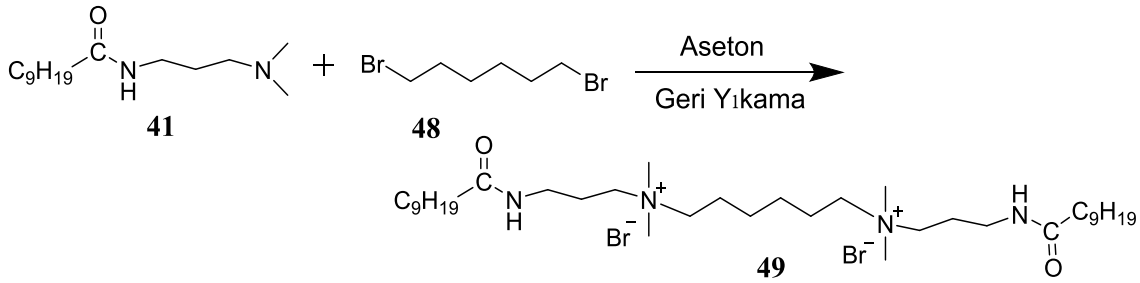
Erime Noktası: 103-110^{o}C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2914, 2858, 1650, 1501, 1435, 1329, 1220

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.91 (t, 6H), 1.29-1.60 (m, 28H), 2.11-2.29 (m, 10H), 3.08 (t, 8H), 3.43 (s, 12H), 3.77 (t, 4H), 6.96 (s, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.40, 23.08, 26.37, 29.83, 29.95, 30.05, 30.13, 30.19, 32.38, 36.79, 36.99, 37.39, 39.24, 52.33, 61.65, 63.50, 176.00

4.5 N,N'-bis(3-dekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilheksan-1,6-diamonyum bromür Sentezi



41 48 49

Şekil 4.5

Deney:

N-(3-(dimetilamino)propil)dekanamid (51) (9 g, 30 mmol) 250 ml'lik şilifli bir balona alındı. Üzerine 100 ml aseton ve 1,6-dibromoheksan (52) (2,26 ml, 15 mmol) eklendi. 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğutulmaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun kristal olarak çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek ayrıldı ve asetondan tekrar kristallendirilerek saflaştırıldı. 9,25 g beyaz renkli kristal madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları alındı.

Ürün Verimi : % 81

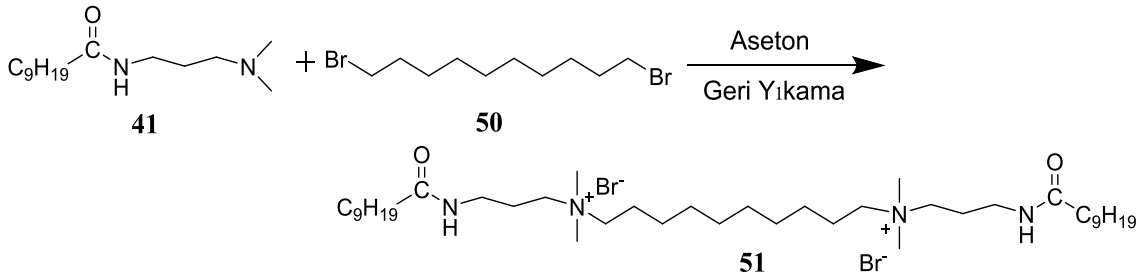
Erime Noktası: 120-136^{o}C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2954, 2853, 1665, 1558, 1425, 1330, 1120

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.88 (t, 6H), 1.26-1.64 (m, 36H), 2.25 (m, 8H), 2.84 (s, 12H), 3.12 (t, 6H), 3.44 (s, 12H) 6.96 (s, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.61, 23.04, 25.05, 28.46, 29.53, 29.67, 29.75, 29.87, 30.06, 30.09, 32.33, 34.47, 37.40, 38.90, 45.34, 52.26, 58.19, 174.00

4.6 N,N'-bis(3-dekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametildekan-1,10-diamonyum bromür Sentezi



Şekil 4.6

Deney:

N-(3-(dimetilamino)propil)dekanamid (54) (8 g, 31 mmol) 250 ml'lik şilifli bir balona alındı. Üzerine 100 ml aseton ve 1,10-dibromodekan (55) (3,33 ml, 15 mmol) eklendi. 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun kristal olarak çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek ayrıldı ve asetondan kristellendirilerek saflaştırıldı. 7,23 g beyaz renkli kristal madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları alındı.

Ürün Verimi : % 61

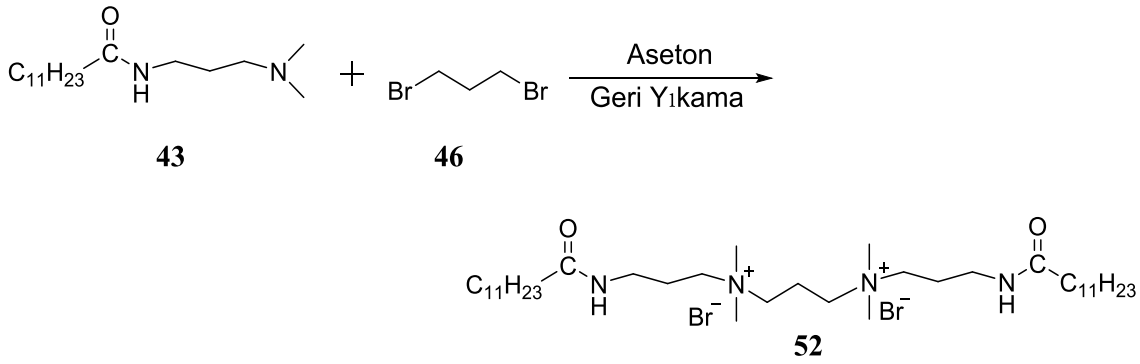
Erime Noktası: 109-113^{o}C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2984, 2833, 1655, 1538, 1425, 1330, 1240

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.88 (t, 6H), 1.26-1.61 (m, 36H), 2.25 (m, 8H), 2.82 (t, 8H) 3.24 (s, 12H), 3.42 (t, 6H), 6.96 (s, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.41, 23.09, 26.16, 29.79, 30.00, 32.37, 34.06, 37.40, 39.90, 52.32, 58.51, 58.74, 174.60

4.7 N,N'-bis(3-dodekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilpropan-1,3-diamonyum bromür Sentezi



43 **46** **52**

Şekil 4.7

Deney:

N-(3-(dimetilamino)propil)dodekanamid (57) (4,26 g, 15 mmol) 250 ml'lik şilifli bir balona alındı. Üzerine 100 ml aseton ve 1,3-dibromopropan (58) (0,76 ml, 7,5 mmol) eklendi. 24 saat geri soğutucu alında kaynatıldı. Soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun kristal olarak çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek ayrıldı ve asetondan tekrar kristallendirilerek saflaştırıldı. 2,72 g beyaz renkli kristal madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları alındı.

Ürün Verimi : % 60

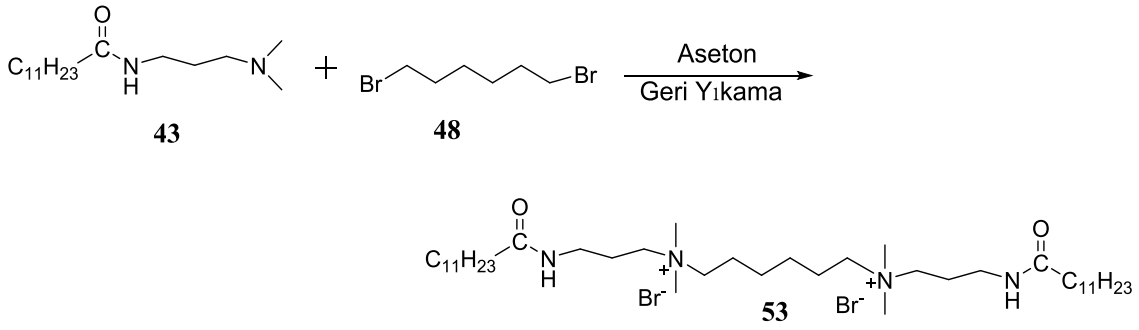
Erime Noktası: 102-114^{o}C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2941, 2874, 1657, 1539, 1425, 1348, 1247

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.88 (t, 6H), 1.25-1.58 (m, 36H), 2.10 (m, 4H), 2.27 (t, 6H), 2.94 (t, 8H), 3.39 (s 12H), 3.74 (t, 4H), 7.77 (s, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.41, 23.09, 23.51, 26.37, 29.83, 29.95, 30.05, 30.13, 30.19, 32.30, 36.99, 52.32, 61.31, 63.50, 176.00

4.8 N,N'-bis(3-dodekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametilheksan-1,6-diamonyum bromür Sentezi



Şekil 4.8

Deney:

N-(3-(dimetilamino)propil)dodekanamid (60) (4,42 g, 15 mmol) 250 ml'lik şilifli bir balona alındı. Üzerine 100 ml aseton ve 1,6-dibromoheksan (61) (1,15 ml, 7,5 mmol) eklendi. 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun kristal olarak çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek ayrıldı ve asetondan tekrar kristallendirilerek saflaştırıldı. 3,33 g beyaz renkli kristal madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları alındı.

Ürün Verimi : % 59

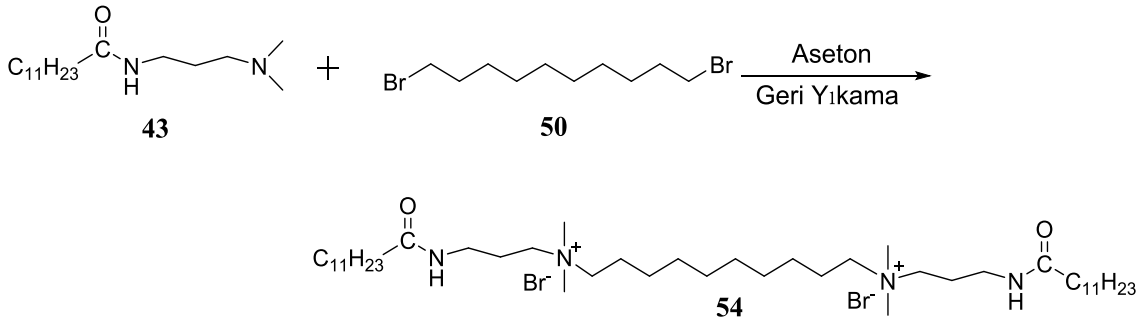
Erimer Noktası: 122-127^{o}C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2941, 2874, 1657, 1539,, 1488, 1346, 1197

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.88 (t, 6H), 1.25-1.59 (m, 34H), 2.04 (m, 4H), 2.31 (t, 4H) 3.22 (s, 12H), 3.41 (t, 4H), 3.71 (t, 4H), 3.85 (t, 4H) 7.78 (s, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.70, 23.08, 23.44, 26.29, 29.00,29.80, 30.11, 30.64, 32.35, 36.52, 36.95, 51.82, 63.00, 65.72, 175.99

4.9 N,N'-bis(3-dodekanamidopropil)-N,N,N',N'-tetrametildekan-1,10-diamonyum bromür Sentezi



43 50 54

Şekil 4.9

Deney:

N-(3-(dimetilamino)propil)dodekanamid (63) (11,1 g, 39 mmol) 250 ml'lik şilifli bir balona alındı. Üzerine 100 ml aseton ve 1,10-dibromodekan (64) (4,5 ml, 20 mmol) eklendi. 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun kristal olarak çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek ayrıldı ve asetondan tekrar kristallendirilerek saflaştırıldı. 10,23 g beyaz renkli kristal madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları alındı.

Ürün Verimi : % 42

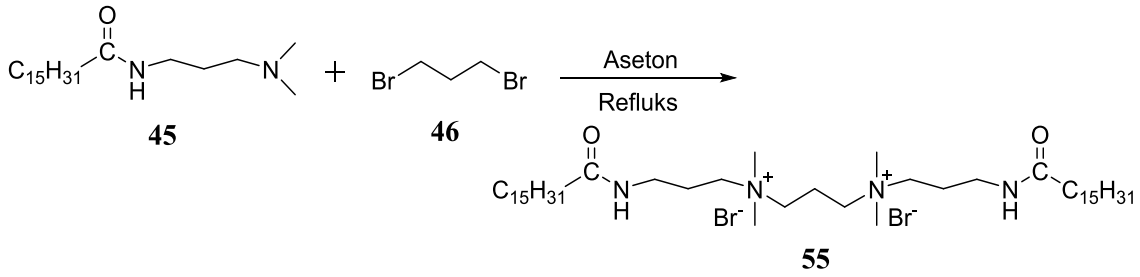
Erime Noktası: 110-120^{o}C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2941, 2874, 1657, 1539, 1478, 1350, 1234

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.87 (t, 6H), 1.25-1.82 (m, 52H), 2.00 (t, 4H), 2.30 (t, 4H), 3.27 (s, 12H), 3.40 (t, 4H), 3.62 (t, 4H), 3.77 (t, 4H) 7.82 (s, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.41, 23.09, 26.36, 29.79, 30.10, 30.11, 30.64, 32.37, 34.36, 37.40, 38.90, 40.89, 52.32, 58.51, 59.74, 174.60

4.10 N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-bis(3-heksadesilmidopropil)propan-1,3-diamonyum bromür Sentezi



Şekil 4.10

Deney:

N-(3-(dimetilamino)propil)heksadesilamid (66) (11,88 g, 35 mmol) 250 ml'lik şilifli bir balona alındı. Üzerine 100 ml aseton ve 1,3-dibromopropan (67) (1,72 ml, 17,5 mmol) eklendi. 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun kristal olarak çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek ayrıldı ve asetondan tekrar kristallendirilerek saflaştırıldı. 9,16 g beyaz renkli kristal madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları alındı.

Ürün Verimi : % 72

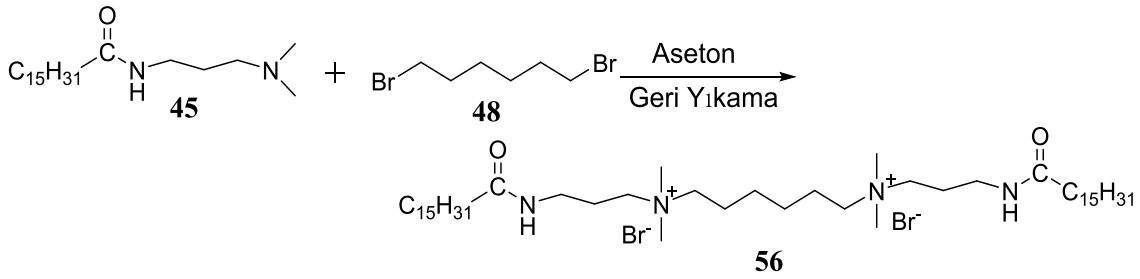
Erime Noktası: 108-116^{o}C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2954, 2876, 1641, 1550, 1468, 1340, 1254

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.88 (t, 6H), 1.26-1.59 (m, 52H), 2.07 (t, 4H), 2.26 (t, 4H), 3.00 (s, 12H), 3.38 (t, 10H), 8.13 (s, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.46, 23.06, 26.27, 28.30, 28.60, 29.77, 29.77, 29.87, 30.05, 32.33, 36.49, 36.91, 51.58, 63.27, 65.44, 175.82

4.11 N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-bis(3-heksadesilamidopropil)heksan-1,6-diamonyum bromür Sentezi



45 48 56

Şekil 4.11

Deney:

N-(3-(dimetilamino)propil)heksadesilamid (69) (20 g, 58 mmol) 250 ml'lik şilifli bir balona alındı. Üzerine 100 ml aseton ve 1,6-dibromoheksan (70) (8,8 ml, 29 mmol) eklendi. 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun kristal olarak çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek ayrıldı ve asetondan tekrar kristellendirilerek saflaştırıldı. 8,06 g beyaz renkli kristal madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları alındı.

Ürün Verimi : % 51

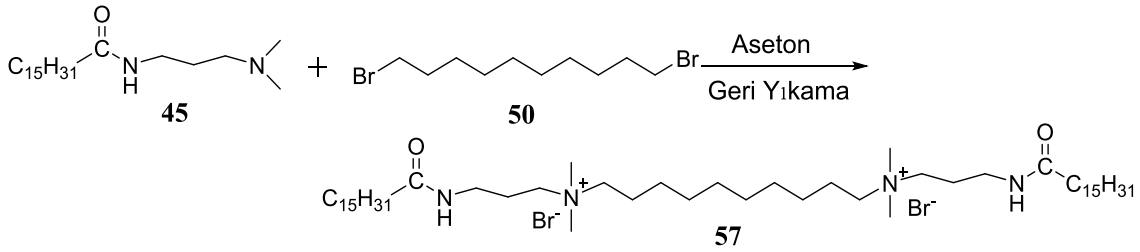
Erime Noktası: 115-122^{o}C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2950, 2850, 1671, 1583, 1458, 1364, 1232

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.88 (t, 6H), 1.25-1.58 (m, 60H), 2.10 (t, 4H), 2.27 (t, 4H), 2.94 (t, 4H), 3.39 (s, 12H), 3.74 (t, 8H), 7.77 (s, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.45, 14.58, 23.06, 26.16, 29.56, 29.77, 29.93, 30.09, 32.35, 37.38, 39.09, 52.55, 58.62, 60.73, 174.58

4.12 N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-bis(3-heksadesilmidopropil)dekan-1,10-diamonyum bromür Sentezi



45 50 57

Şekil 4.12

Deney:

N-(3-(dimetilamino)propil)heksadesilamid (72) (18 g, 53 mmol) 250 ml'lik şilifli bir balona alındı. Üzerine 100 ml aseton ve 1,10-dibromodekan (73) (5,85 ml, 26 mmol) eklendi. 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğumaya bırakılarak kuarterner amonyum tuzunun kristal olarak çökmesi sağlandı. Çöken kristaller süzülerek ayrıldı ve asetondan tekrar kristellendirilerek saflaştırıldı. 6,06 g beyaz renkli kristal madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları alındı.

Ürün Verimi : % 30

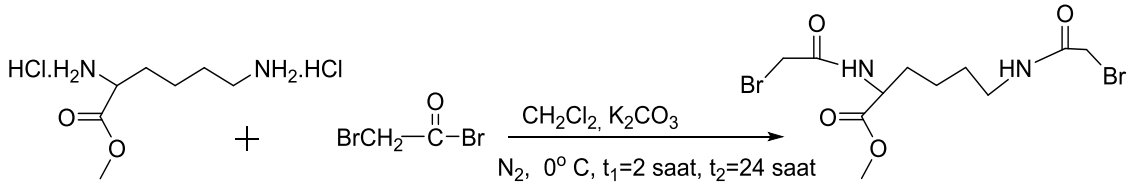
Erime Noktası: 113-121^{o}C

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 2968, 2814, 1653, 1548, 1437, 1364, 1285

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.87 (t, 6H), 1.25-1.63 (m, 80H), 1.82 (t, 4H), 2.10 (t, 4H), 2.30 (t, 4H), 3.22 (t, 4H), 3.41 (s, 12H), 3.54 (t, 8H), 7.77 (s, 2H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.47, 14.53, 28.53, 29.11, 29.71, 30.14, 32.35, 33.22, 34.51, 40.62, 51.70, 63.40, 65.41, 175.99

4.13 N,N'-bis(2-bromoasetil)metil lizinat Sentezi



58 **59** **60**

Şekil 4.13

Deney:

Boyunlardan birine bir damlatma hunisi diğerine bir geri soğutucu adapte edilen 100 ml lik çift boyunlu bir balona L-lizin metil ester dihidroklorür (6,99 g, 30 mmol) ve potasyum karbonat (12 g, 86 mmol) alındı. Diklorometan (70 ml) balona ilave edilerek balon buz banyosu üzerine oturtuldu. Soğutucunun üzerine azot girişi ve gaz tuzağı adapte edildi ve sistemden azot gazı geçirildi. Damlatma hunisine bromo asetil bromür (12,12 g, 60 mmol) alınarak, manyetik karıştırıcı ile karıştırılan sisteme 15 dakika süresince damla damla ilave edildi. 24 saat süreyle karıştırdıktan sonra karışıma su ilave edilerek, bir ekstraksiyon balonuna alındı. Su ve doygun tuz çözeltisi ile ekstrakte edildi. Organik faz $CaCl_2$ ile kurutuldu. Süzülerek, diklorometan evaporatörde uçuruldu, balonda beyaz kristallerin oluştuğu gözlemlendi. Bakiye beyaz kristaller (6 g) halinde balonda kaldı. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları alındı. Kuarternizasyon reaksiyonunda saflaştırılmadan kullanıldı. 2. aşamada saflaştırılmaya gerek duyulmadan kullanıldı.

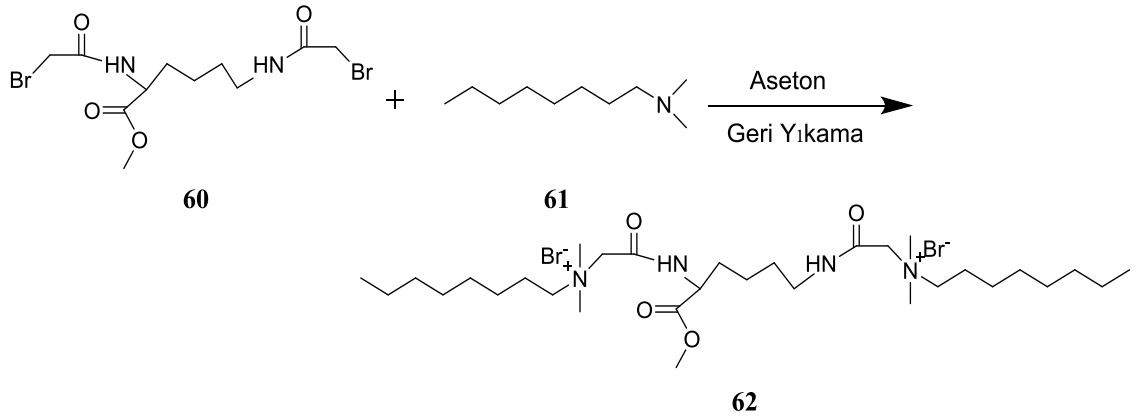
Ürün Verimi : % 93

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3055, 2978, 1651, 1600, 1446, 1421, 1293, 1268

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 1.39 (m, 2H), 1.62 (m, 2H), 1.81 (q, 2H), 3.32 (t,2H), 3.79 (s, 2H), 3.92 (q, 4H), 4.60 (q, 1H), 6.62 (s, 1H), 7.07 (s, 1H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 22.53, 29,00, 29,17, 29.73, 32.24, 40.04, 52.57, 53.24, 164.65, 173.35

4.14 N,N'-(((6-metoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetiloktan-1-amonyum) bromür Sentezi



60 61 62

Şekil 4.14

Deney:

250 ml'lik şilifli bir balona N,N'-bis(2-bromoasetil)metil lizinat (78) (5 g, 12 mmol) alındı. Üzerine aseton (100 ml) ve N,N-dimetil oktilamin (79) (3,825 g, 24 mmol) eklendi. Balona bir geri soğutucu adapte edilerek 24 saat kaynatıldı. Daha sonra aseton evaporatörde ortamdan uzaklaştırıldı. Bakiye soğuk asetonda tekrar tekrar yıkanarak süzüldü. 8.1 g sarı renkli jel madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları alındı. Bileşiğin NMR spektrumundan oldukça saf olduğu görüldü.

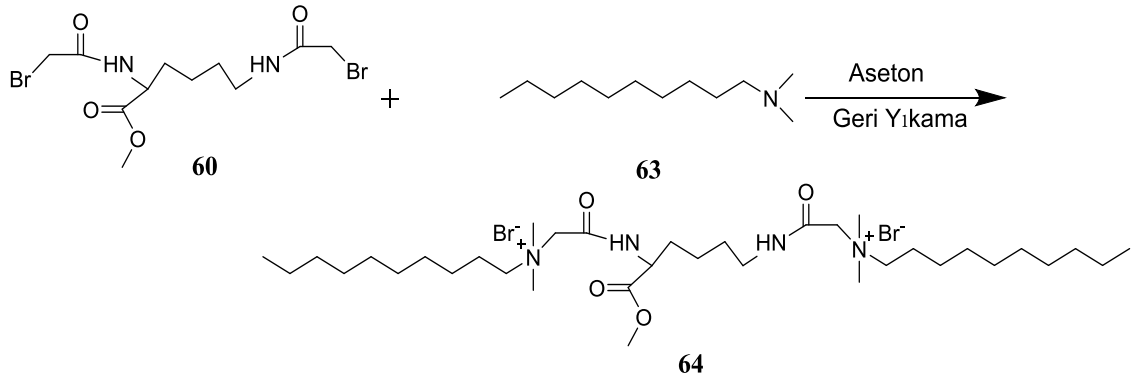
Ürün Verimi : % 93

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3055, 2978, 1651, 1600, 1446, 1421, 1293, 1268

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.99 (t, 6H), 1.36 (m, 21H), 1.64 (m, 2H), 1.94 (m, 6H), 3.56 (m, 16H), 3.83 (s, 6H), 4.85 (t, 1H), 8.88 (s, 1H), 9.29 (s, 1H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.69, 23.30, 23.53, 29.79, 30.00, 30.25, 32.57, 39.16, 51.94, 52.92, 53.12, 53.86, 63.94, 66.55, 164.65, 165.12, 173.33

4.15 N,N'-(((6-metoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetildekan-1-amonyum) bromür Sentezi



60 63 64

Şekil 4.15

Deney:

250 ml'lik şilifli bir balona N,N'-bis(2-bromoasetil)metil lizinat (81) (7 g, 17 mmol) alındı. Üzerine aseton (100 ml) ve N,N-dimetil desilamin (82) (6,3 g, 34 mmol) eklendi. Balona bir geri soğutucu adapte edilerek 24 saat kaynatıldı. Daha sonra aseton evaporatörde ortamdan uzaklaştırıldı. Bakiye soğuk asetonda tekrar tekrar yıkanarak süzüldü. 9,43 g sarı renkli jel madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları alındı.

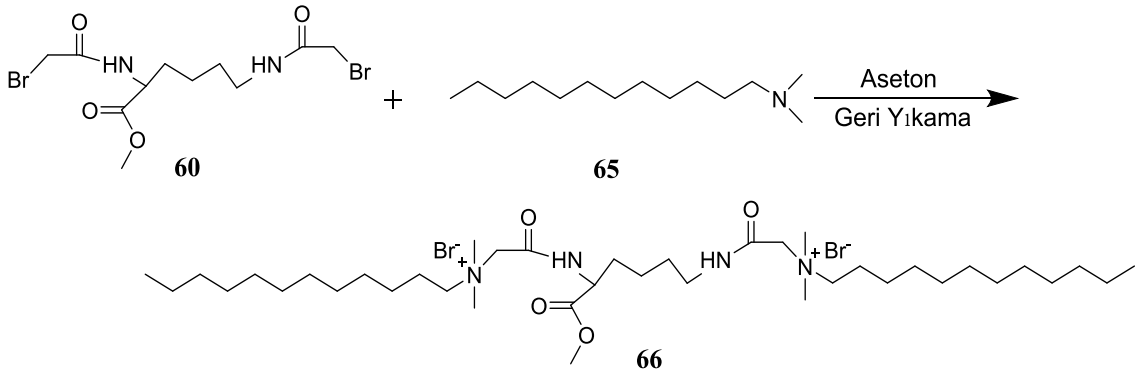
Ürün Verimi : % 73

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3055, 3000, 2978, 1651, 1600, 1446, 1421, 1293, 1268

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.81 (t, 6H), 1.64 (m, 37H), 3.39 (m, 16H), 3.66 (s, 6H), 4.81 (t, 1H), 8.63 (s, 1H), 9.01 (s, 1H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.27, 22.09, 26.59, 29.53, 29.66, 29.81, 32.27, 38.79, 52.62, 52.79, 52.87, 53.00, 53.64, 63.62, 66.51, 66.57, 164.25, 164.69, 172.75

4.16 N,N'-(((6-metoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoetan-2,1-diil))bis(N,N-dimetildodekan-1-amoyum) bromür Sentezi



Şekil 4.16

Deney:

250 ml'lik şilifli bir balona N,N'-bis(2-bromoasetil)metil lizinat (84) (6 g, 15 mmol) alındı. Üzerine aseton (100 ml) ve N,N-dimetil dodesilamin (85) (6,39 g, 30 mmol) eklendi. Balona bir geri soğutucu adapte edilerek 24 saat kaynatıldı. Daha sonra aseton evaporatörde ortamdan uzaklaştırıldı. Bakiye soğuk asetonda tekrar tekrar yıkanarak süzüldü. 6,89 g sarı renkli jel madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları alındı.

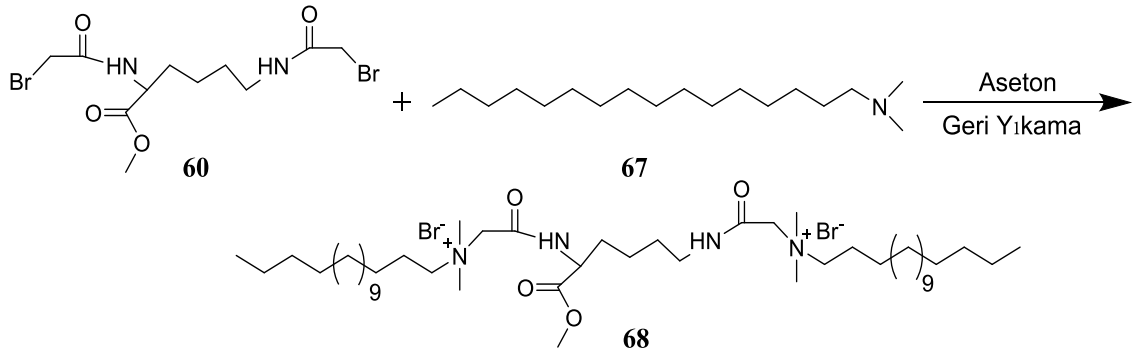
Ürün Verimi : % 57

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3055, 3014, 1651, 1600, 1446, 1421, 1293, 1268

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.87 (t, 6H), 1.25-1.73 (m, 45H), 3.38 (m, 16H), 3.72 (s, 6H), 4.56 (t, 1H), 8.79 (s, 1H), 9.18 (s, 1H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.36, 22.91, 23.14, 23.26, 26.55, 29.43, 32.20, 39.74, 43.52, 52.63, 52.72, 52.94, 53.63, 63.55, 63.64, 66.27, 66.42, 164.23, 164.69, 172.84

4.17 N,N'-(((6-metoksi-6-oksoheksan-1,5-diil)bis(azanediil))bis(2-oksoethan-2,1-diil))bis(N,N-dimetilheksadekan-1-amonyum) bromür Sentezi



60 67 68

Şekil 4.17

Deney:

250 ml'lik şilifli bir balona N,N'-bis(2-bromoasetil)metil lizinat (87) (0,8 g, 2 mmol) alındı. Üzerine 100 ml aseton ve N,N-dimetil heksadesilamin (88) (1,07 g, 4 mmol) eklendi. Balona bir geri soğutucu adapte edilerek 24 saat kaynatıldı. Daha sonra aseton evaporatörde ortamdan uzaklaştırıldı. Bakiye soğuk asetonda tekrar tekrar yıkanarak süzüldü. 0,89 g sarı renkli jel madde elde edildi. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR ve IR spektrumları alındı.

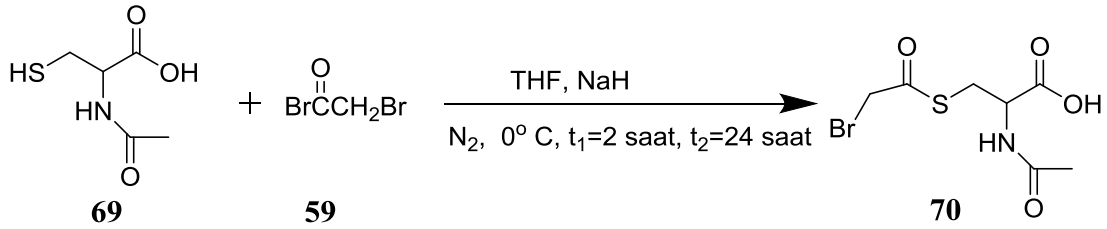
Ürün Verimi : % 48

FT-IR (KBr, cm^{-1}) : 3055, 3004, 1651, 1600, 1446, 1421, 1293, 1268

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : 0.87 (t, 6H), 1.25-1.82 (m, 61H), 3.44 (m, 16H), 3.72 (s, 6H), 4.72 (t, 1H), 8.79 (s, 1H), 9.19 (s, 1H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : 14.41, 23.07, 29.79, 29.86, 30.01, 30.08, 32.35, 38.72, 52.61, 52.71, 52.89, 52.99, 53.59, 63.51, 66.52, 66.69, 164.24, 164.66, 172.72

4.18 N-asetil-S-(2-bromoasetil)sistein Sentezi



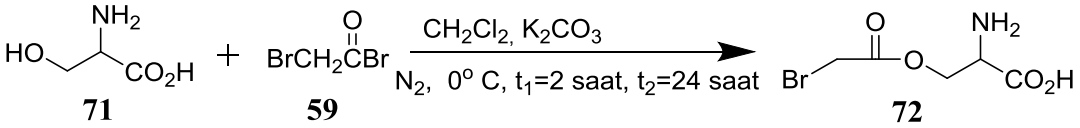
69 **59** **70**

Şekil 4.18

Deney:

Balon buz banyosunun üzerine oturtuldu ve balonun boyunlarından birine damlatma hunisi, diğerine geri soğutucu bağlandı. Soğutucunun üzerine azot girişi ve gaz tuzağı bağlandı. N-Asetil L-Sistein (90) (1,63 g, 10 mmol) 100 ml lik çift boyunlu balona alındı. Balona THF (70 ml) ve NaH (0,48 g, 20 mmol) eklendi. Sistemden 5 dakika boyunca azot gazı geçirildi. Buz banyosu üzerinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılan sisteme damlatma hunisine alınan bromo asetil bromür (94) (2,02 g, 10mmol), damla damla 30 dk süresince balona damlatıldı. Balon içeriği 2 saat süreyle buz banyosunda, 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Ekstraksiyon balonuna alınan organik faz sırasıyla su ve doygun tuz çözeltileriyle ekstrakte edildi. Organik faz $CaCl_2$ üzerinde kurutularak süzüldü. THF evaporatörde uzaklaştırıldı. Balonda kalan bakiyenin ^1H NMR spektrumundan istenen ürünün oluşmadığı anlaşıldı.

4.19 O-(2-bromoasetil)serin Sentezi

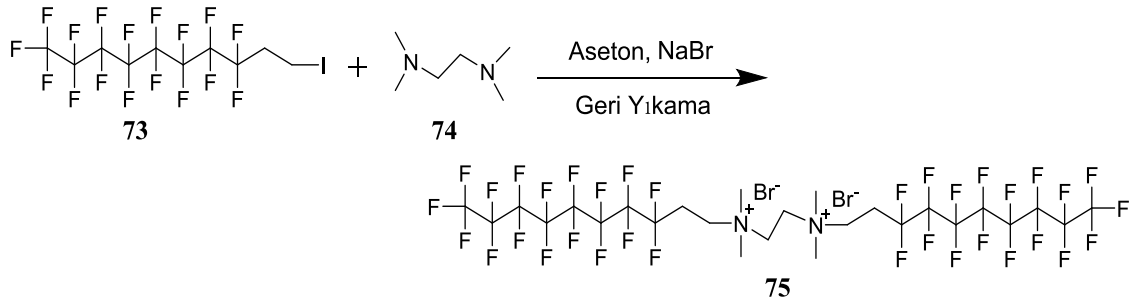


Şekil 4.19

Deney:

Balon buz banyosunun üzerine oturtuldu ve balonun boyunlarından birine damlatma hunisi, diğerine geri soğutucu bağlandı. Soğutucunun üzerine azot girişi ve gaz tuzağı bağlandı. L-Serine (93) (1,05 g, 10 mmol) 100 ml lik çift boyunlu balona alındı. Balona potasyum karbonat (6,2 g, 45 mmol) ve diklorometan (70 ml) eklendi. Sistemden 5 dakika boyunca azot gazı geçirildi. Buz banyosu üzerinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılan sisteme damlatma hunisine alınan bromo asetil bromür (94) (2,02 g, 10mmol), damla damla 30 dk süresince balona damlatıldı. Balon içeriği 2 saat süreyle buz banyosunda, 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sisteme su ilave edilerek karışım ekstraksiyon balonuna alındı ve metilen klorür fazı sırasıyla su ve doygun tuz çözeltileriyle ekstrakte edildi. Organik faz $CaCl_2$ üzerinde kurutularak süzüldü. Diklorometan evaporatörde uzaklaştırıldı[19,20]. Balonda kalan bakiyenin ^1H NMR spektrumundan istenen ürünün oluşmadığı anlaşıldı.

4.20 N,N'-bis(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-heptadekaflorodesil)-N,N,N',N'-tetrametiletan-1,2-diamonyum bromür

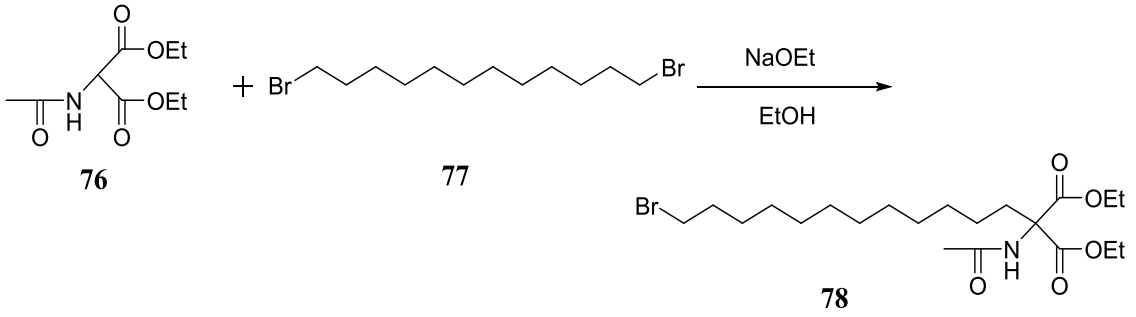


Şekil 4.20

Deney:

1-İyodo-1H,1H,2H,2H-perflorodekan (96) (1,148 g, 2 mmol) 100 ml'lik tek boyunlu balona alındı. Ardından 100 ml aseton, sodyum bromür (0,51 g, 5 mmol) ve N,N,N',N'-tetrametil etilen diamin (97) (0,15 ml, 1 mmol) eklendi. Balon içeriği geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Balonda kalan bakiye süzülerek organik faz ayrıldı. Organik faz evaporatörde uçurularak uzaklaştırıldı[21,22,23]. Balonda kalan bakiyenin ^{1}H NMR spektrumundan istenen ürünün oluşmadığı anlaşıldı.

4.21 Dietil 2-asetamido-2-(12-bromododesil)malonat Sentezi

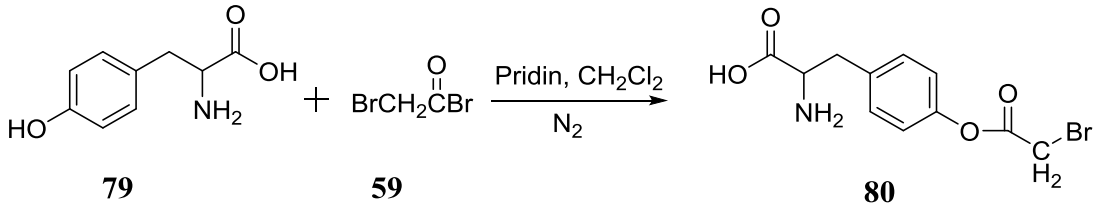


Şekil 4.21

Deney:

40 ml etanol bulunan bir balon içerisine parça parça sodyum metali (0,69 g, 30 mmol) eklenip NaOEt elde edildi. Daha sonra buz banyosun oturtularak 15 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Balona dietil aset amido malonat (99) (0,65 g, 3 mmol) eklendi ve 15 dk daha karıştırıldı. Balona 1,12-dibromo dodekan (100) (3,28 g, 10 mmol) eklendi. 2 saat süreyle buz banyosu üzerinde, 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sisteme 3 ml su eklenip etanol fazı evaporatörde uzaklaştırıldı. Ekstraksiyon balonuna alınan bakiye-su karışımına su-eter ekstraksiyonu yapıldı. Organik faz $CaCl_2$ üzerinden kurutularak süzüldü. Eter evaporatörde uzaklaştırılıp 0,93 g. madde elde edildi[24]. Balonda kalan bakiyenin ^1H NMR spektrumundan istenen ürünün oluşmadığı anlaşıldı.

4.22 2-amino-3-(4-(2-bromoasetoksi)fenil)propanoik asit Sentezi



79 **59** **80**

Şekil 4.22

Deney:

Balon buz banyosunun üzerine oturtuldu ve balonun boyunlarından birine damlatma hunisi, diğerine geri soğutucu bağlandı. Soğutucunun üzerine azot girişi ve gaz tuzağı bağlandı. L-Tirozin (102) (0,905 g, 5 mmol) 100 ml lik çift boyunlu balona alındı. Balona pridin (0,4 g, 5 mmol) ve diklorometan (70 ml) eklendi. Sistemden 5 dakika boyunca azot gazı geçirildi. Buz banyosu üzerinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılan sisteme damlatma hunisine alınan bromo asetil bromür (103) (2,02 g, 10mmol), damla damla 30 dk süresince balona damlatıldı. Balon içeriği 2 saat süreyle buz banyosunda, 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sisteme su ve HCl (0,185 g, 5 mmol) ilave edilerek karışım ekstraksiyon balonuna alındı ve metilen klorür fazı sırasıyla su ve doygun tuz çözeltileriyle ekstrakte edildi. Organik faz $CaCl_2$ üzerinde kurutularak süzüldü. Diklorometan evaporatörde uzaklaştırıldı. Balonda kalan bakiyenin ^1H NMR spektrumundan istenen ürünün oluşmadığı anlaşıldı

BÖLÜM 5

SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Bu çalışmada amit fonksiyonel gruba sahip 9 adet ve amino asit fonksiyonel gruba sahip 4 adet katyonik gemini sürfaktanlar sentezlenmiştir.

41 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda 6,97 ppm de CO-**NH** amit grubuna ait singlet, 3,35 ppm NH-**CH_2** protonlarına ait kuartet, 2,37 ppm N-**CH_2** protonlarına ait triplet, 2,23 ppm de N-**CH_3** protonlarına ait singlet, 2,14 ppm CO-**CH_2** protonlarına ait triplet ve 1,62-0,87 ppm arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 174,65 ppm de amidin **C=O** karbonu, 58,74 ppm N-**CH_2** karbonu, 46,53 ppm N-**CH_3** metil gruplarının karbonu ve 39,24-14,41 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

43 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumunda 6,99 ppm de CO-**NH** amit grubuna ait singlet, 3,34 ppm NH-**CH_2** protonlarına ait kuartet, 2,41 ppm N-**CH_2** protonlarına ait triplet, 2,25 ppm de N-**CH_3** protonlarına ait singlet, 2,16 ppm CO-**CH_2** protonlarına ait triplet ve 1,66-0,89 ppm arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 174,44 ppm de amidin **C=O** karbonu, 58,90 ppm N-**CH_2** karbonu, 46,85 ppm N-**CH_3** metil gruplarının karbonu ve 39,65-14,42 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

45 nolu bileşiğe ait ^{1}H NMR spektrumunda 6,96 ppm de CO-**NH** amit grubuna ait singlet, 3,35 ppm NH-**CH_2** protonlarına ait bir kuartet, 2,44 ppm N-**CH_2** protonlarına

ait triplet, 2,29 ppm de N-**CH_3** protonlarına ait singlet, 2,16 ppm CO-**CH_2** protonlarına ait triplet ve 1,68-0,87 ppm arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 174,58 ppm de amidin **C=O** karbonu, 58,62 ppm N-**CH_2** karbonu, 46,44 ppm N-**CH_3** metil gruplarının karbonu ve 39,09-14,45 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

47 nolu katyonik gemini sürfaktanın ^1H NMR spektrumunda 6,96 ppm de CO-**NH** simetrik amit grubuna ait singlet, 3,77 ppm de NH-**CH_2** simetrik dört protona ait bir multiplet, 3,43 ppm de N^+-**CH_3** simetrik 12 protona ait singlet, 3,08 ppm de N^+-**CH_2** simetrik dört protona ait bir multiplet, 2,24 ppm de CO-**CH_2**,N^+CH_2-**CH_2**-CH_2N^+ protonlarına ait multiplet, 2,11 ppm $NHCH_2$-**CH2** protonlarına ait multiplet ve 1,60-0,91 ppm arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 176,00 ppm de amidin **C=O** karbonu, 63,50 ppm N^+-**CH_2** karbonu, 61,65 ppm N^+-**CH_2**-CH_2CH_2NH karbonu, 52,33 ppm N^+-**CH_3** metil gruplarının karbonu ve 39,24-14,42 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

49 nolu katyonik gemini sürfaktanın ^1H NMR spektrumunda 6,96 ppm de CO-**NH** simetrik amit grubuna ait singlet, 3,44 ppm NH-**CH_2** simetrik dört protona ait bir multiplet, 3,12 ppm N^+-**CH_2** protonlarına ait multiplet, 2,84 ppm de N^+-**CH_3** simetrik protonlarına ait singlet, 2,25-2,20 ppm CO-**CH_2** protonlarına ait multiplet ve N^+-CH_2-**CH_2**-CH_2NH protonlarına ait multiplet ve 1,64-0,88 ppm arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 174,00 ppm de amidin **C=O** karbonu, 60,49 ppm N^+-**CH_2** karbonu, 58,19 ppm N^+-**CH_2**-CH_2CH_2NH karbonu, 52,36 ppm N^+-**CH_3** metil gruplarının karbonu ve 39,24-14,42 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

51 nolu katyonik gemini sürfaktanın ^1H NMR spektrumunda 6,99 ppm de CO-**NH** simetrik amit grubuna ait singlet, 3,42 ppm NH-**CH_2** simetrik dört protona ait bir multiplet, 3,24 ppm N^+-**CH_2** simetrik protonlarına ait multiplet, 2,82 ppm de N^+-**CH_3** protonlarına ait singlet, 2,25 ppm CO-**CH_2** protonlarına ait multiplet, 2,11 ppm N^+-CH_2-**CH_2** protonlarına ait multiplet ve 1,61-0,88 ppm arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 174,60 ppm de amidin **C=O** karbonu, 59,74 ppm N^+-**CH_2** karbonu, 58,51 ppm N^+-**CH_2**-CH_2CH_2NH karbonu, 52,32 ppm N-**CH_3** metil gruplarının karbonu ve 39,90-14,42 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

52 nolu katyonik gemini sürfaktanın ^{1}H NMR spektrumunda 7,77 ppm de CO-**NH** simetrik amit grubuna ait singlet, 3,74 ppm NH-**CH_2** simetrik dört protona ait bir multiplet, 3,39 ppm N^+-**CH_3** protonlarına ait singlet, 2,94 ppm de N^+-**CH_2** simetrik protonlarına ait multiplet, 2,27 ppm CO-**CH_2** protonlarına ait multiplet, 2,10 ppm N^+-CH_2-**CH_2** protonlarına ait multiplet ve 1,58-0,88 ppm arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 176,00 ppm de amidin **C=O** karbonu, 63,50 ppm N^+-**CH_2** karbonu, 61,31 ppm N^+-**CH_2**-CH_2CH_2NH karbonu, 52,33 ppm N^+-**CH_3** metil gruplarının karbonu ve 36,99-14,42 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

53 nolu katyonik gemini sürfaktanın ^{1}H NMR spektrumunda 7,78 ppm de CO-**NH** simetrik amit grubuna ait singlet, 3,71 ppm NH-**CH_2** simetrik dört protona ait bir multiplet, 3,41 ppm N^+-**CH_2** simetrik protonlarına ait multiplet, 3,22 ppm de N^+-**CH_3** protonlarına ait singlet, 2,31 ppm CO-**CH_2** protonlarına ait triplet, 2,04 ppm N^+-CH_2-**CH_2** protonlarına ait multiplet ve 1,59-0,88 ppm arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 175,99 ppm de amidin **C=O** karbonu, 65,72 ppm N^+-**CH_2** karbonu, 63,00 ppm N^+-**CH_2**-CH_2CH_2NH karbonu, 51,82 ppm N^+-**CH_3** metil gruplarının karbonu ve 36,95-14,42 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

54 nolu katyonik gemini sürfaktanın ^{1}H NMR spektrumunda 7,82 ppm de CO-**NH** simetrik amit grubuna ait singlet, 3,62 ppm NH-**CH_2** simetrik dört protona ait bir multiplet, 3,40 ppm N^+-**CH_2** simetrik protonlarına ait multiplet, 3,27 ppm de N^+-**CH_3** protonlarına ait singlet, 2,30 ppm CO-**CH_2** protonlarına ait triplet, 2,10 ppm N^+-CH_2-**CH_2** protonlarına ait multiplet ve 1,82-0,87 ppm arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 174,60 ppm de amidin **C=O** karbonu, 59,74 ppm N^+-**CH_2** karbonu, 58,51 ppm N^+-**CH_2**-CH_2CH_2NH karbonu, 52,32 ppm N^+-**CH_3** metil gruplarının karbonu ve 40,89-14,42 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

55 nolu katyonik gemini sürfaktanın ^{1}H NMR spektrumunda 7,77ppm de CO-**NH** simetrik amit grubuna ait singlet, 3,72 ppm NH-**CH_2** simetrik dört protona ait bir multiplet, 3,38 ppm N^+-**CH_3** protonlarına ait singlet, 3,00 ppm de N^+-**CH_2** simetrik protonlarına ait multiplet, 2,20 ppm CO-**CH_2** protonlarına ait multiplet, 2,09 ppm N^+-CH_2-**CH_2** protonlarına ait multiplet ve 1,82-0,88 ppm arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 175,82 ppm de amidin **C=O** karbonu, 65,44 ppm

N^+-**CH_2** karbonu, 63,27 ppm N^+-**CH_2**-CH_2CH_2NH karbonu, 51,58 ppm N^+-**CH_3** metil gruplarının karbonu ve 36,91-14,42 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

56 nolu katyonik gemini sürfaktanın ^{1}H NMR spektrumunda 7,77 ppm de CO-**NH** simetrik amit grubuna ait singlet, 3,74 ppm NH-**CH_2** simetrik dört protona ait bir multiplet, 3,39 ppm N^+-**CH_3** protonlarına ait singlet, 2,94 ppm de N^+-**CH_2** simetrik protonlarına ait multiplet, 2,27 ppm CO-**CH_2** protonlarına ait mltiplet, 2,10 ppm N^+-CH_2-**CH_2** protonlarına ait multiplet ve 1,58-0,88 ppm arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 174,58 ppm de amidin **C=O** karbonu, 60,73 ppm N^+-**CH_2** karbonu, 58,62 ppm N^+-**CH_2**-CH_2CH_2NH karbonu, 52,55 ppm N^+-**CH_3** metil gruplarının karbonu ve 39,09-14,42 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

57 nolu katyonik gemini sürfaktan ^{1}H NMR spektrumunda 7,77 ppm de CO-**NH** simetrik amit grubuna ait singlet, 3,54 ppm NH-**CH_2** simetrik dört protona ait bir multiplet, 3,41 ppm N^+-**CH_2** simetrik protonlarına ait multiplet, 3,22 ppm N^+-**CH_3** simetrik metil gruplarına ait singlet,2,30 ppm CO-**CH_2** protonlarina ait triplet, 2.10 ppm N^+-CH_2-**CH_2** protonlarına ait multiplet ve 1,82-0,87 ppm arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 175,99 ppm de amidin **C=O** karbonu, 65,41 ppm N^+-**CH_2** karbonu, 63,40 ppm N^+-**CH_2**-CH_2CH_2NH karbonu, 51,70 ppm N^+-**CH_3** metil gruplarının karbonu ve 43,62-14,42 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

60 nolu maddenin ^{1}H NMR spektrumunda 7,07 ppm CO-**NH**-CH amit grubuna ait singlet, 6,62 ppm CO-**NH**-CH_2 amit protonuna ait singlet, 4,60 ppm NH-**CH**-CO protonuna ait multiplet, 3,92 ppm CO-**CH_2**-Br metilen grubuna ait singlet, 3,79 ppm–O**CH_3** metil grubuna ait singlet, 3,32 ppm NH-**CH_2** protonuna ait multiplet, 1,81 ppm CH-**CH_2** metilen protonuna ait multiplet, 1,62 ppm $NHCH_2$-**CH_2** protonlarına ait multiplet, 1,39 ppm $CHCH_2$-**CH_2**-CH_2 protonuna ait multiplet, ^{13}C NMR spektrumunda 173,35 ppm de amidin **C=O** karbonu, 166,91 ppm de esterin **C=O** karbonu, 53,24 ppm NH-**CH**-CH_2, 52,57 ppm O-**CH_3**, 40,54 ppm de NH-**CH_2** karbonu ve 32,14-22,53 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir

62 nolu katyonik gemini sürfaktanın ^{1}H NMR spektrumunda 9,29 ppm de CO-**NH**-CH_2-CO amit grubunun protonuna ait singlet, 8,88 ppm CO-**NH** protonuna ait singlet, 4,85 ppm NH-**CH**-CH_2 protonu önce triplete sonrada 4,93-4,65 ppm de double

dublete yarılıyor, 3,83 ppm N^+-**CH_2**-CO ve O-**CH_3** protonlarına ait singlet, 3,56 ppm de N^+-**CH_3** ve NH-**CH_2** protonlarına ait multiplet, 1,97-0,99 ppm arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 173,33 ppm esterin **C=O** karbonu, 165,12 ppm amidin **C=O** karbonu, 164,65 ppm diğer amidin **C=O** karbonu, 66,55 ppm N^+-**CH_2**-CO metilen karbonu, 63,94 ppm N^+-**CH_2** karbonu, 53,16-51,34 ppm arasında O-**CH_3**, N^+-**CH_3**, NH-**CH** karbonları, ve 39,16-14,69 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

64 nolu katyonik gemini sürfaktanın ^{1}H NMR spektrumunda 9,01 ppm de CO-**NH**-CH-CO amit grubunun protonuna ait singlet, 8,63 ppm CO-**NH** protonuna ait singlet, 4,67 ppm NH-**CH**-CH_2 protonu önce triplete sonrada 4,81-4,49 ppm de double dublete yarılıyor, 3,66 ppm N^+-**CH_2**-CO ve O-**CH_3** protonlarına ait singlet, 3,39 ppm de N^+-**CH_3** ve NH-**CH_2** protonlarına ait multiplet, 1,64-0,81 ppm arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 172,75 ppm esterin **C=O** karbonu, 164,69 ppm amidin **C=O** karbonu, 164,25 ppm diğer amidin **C=O** karbonu, 66,67 ppm N^+-**CH_2**-CO metilen karbonu, 66,51 ppm diğer N^+-**CH_2**-CO karbonu, 63,62 ppm N^+-**CH_2** karbonu, 53,64-52,62 ppm arasında O-**CH_3**, N^+-**CH_3**, NH-**CH** karbonları ve 38,79-14,42 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

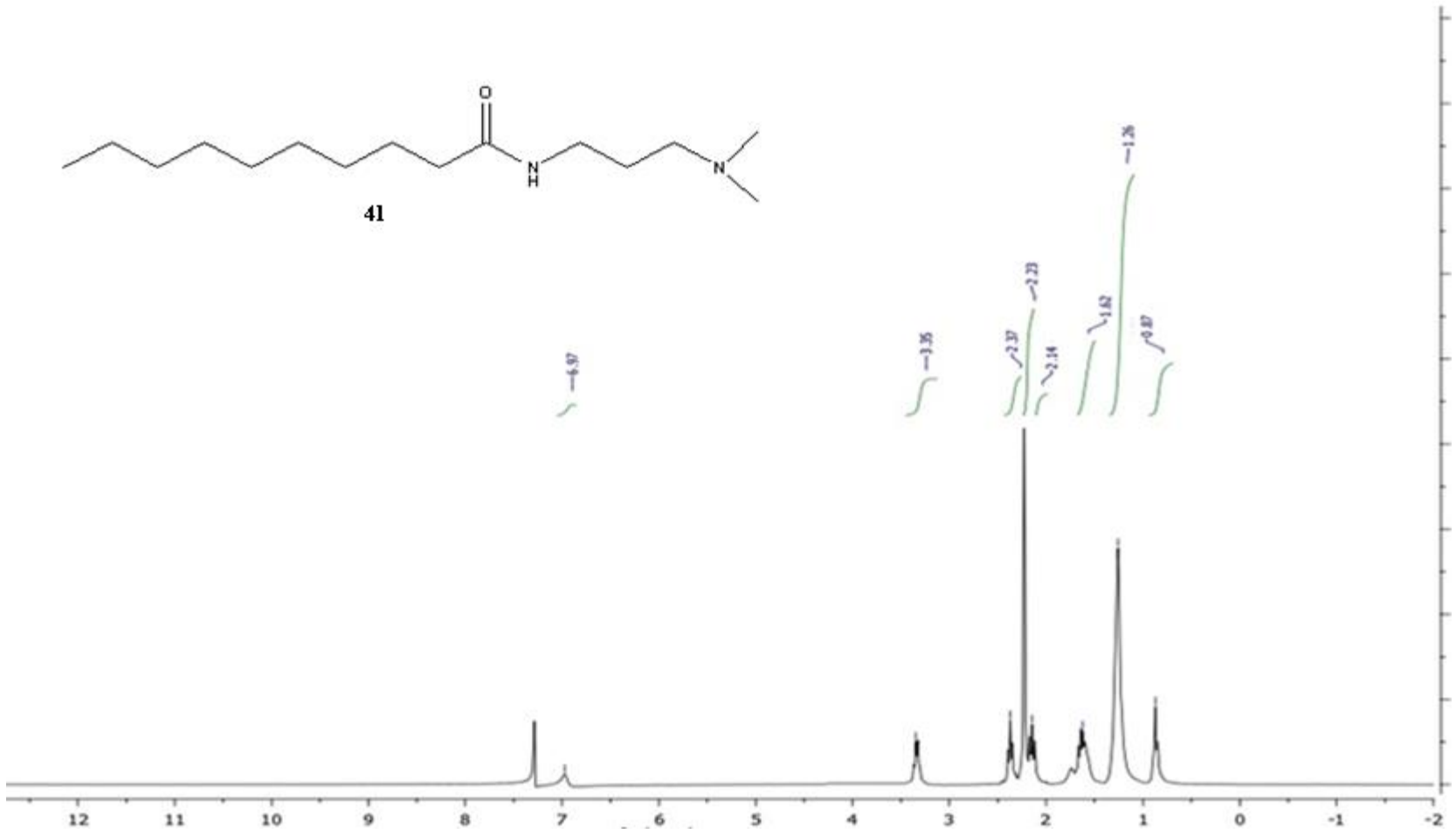
66 nolu katyonik gemini sürfaktanın ^{1}H NMR spektrumunda 9,19 ppm de CO-**NH**-CH-CO amit grubunun protonuna ait singlet, 8,79 ppm CO-**NH** amit grubunun protonuna ait singlet, 4,67 ppm NH-**CH** protonu önce triplete sonrada 4,79-4,56 ppm de double dublete yarılıyor, 3,72 ppm N^+-**CH_2**-CO ve O-**CH_3** protonlarına ait singlet, 3,38 ppm de N^+-**CH_3** ve NH-**CH_2** protonlarına ait multiplet, 1,73-0,87 ppm arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 172,84 ppm esterin **C=O** karbonu, 164,69 ppm amidin **C=O** karbonu, 164,23 ppm diğer amidin **C=O** karbonu, 66,67 ppm N^+-**CH_2**-CO metilen karbonu, 66,51 ppm diğer N^+-**CH_2**-CO karbonu, 63,62 ppm N^+-**CH_2** karbonu ve 53,63-52,63 ppm arasında O-**CH_3**, N^+-**CH_3**, NH-**CH** karbonları ve 39,74-14,42 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

68 nolu katyonik gemini sürfaktanın ^{1}H NMR spektrumunda 8,99 ppm de CO-**NH**-CH-CO amit grubunun protonuna ait singlet, 8,65 ppm CO-**NH** amit grubunun protonuna ait singlet, 4,69 ppm NH-**CH**-CH_2 protonu önce triplete sonrada 4,76-4,56 ppm de double dublete yarılıyor, 3,67 ppm N^+-**CH_2**-CO ve O-**CH_3** protonlarına ait singlet, 3,38 ppm de N^+-**CH_3** ve NH-**CH_2** protonlarına ait multiplet, 1,82-0,87 ppm

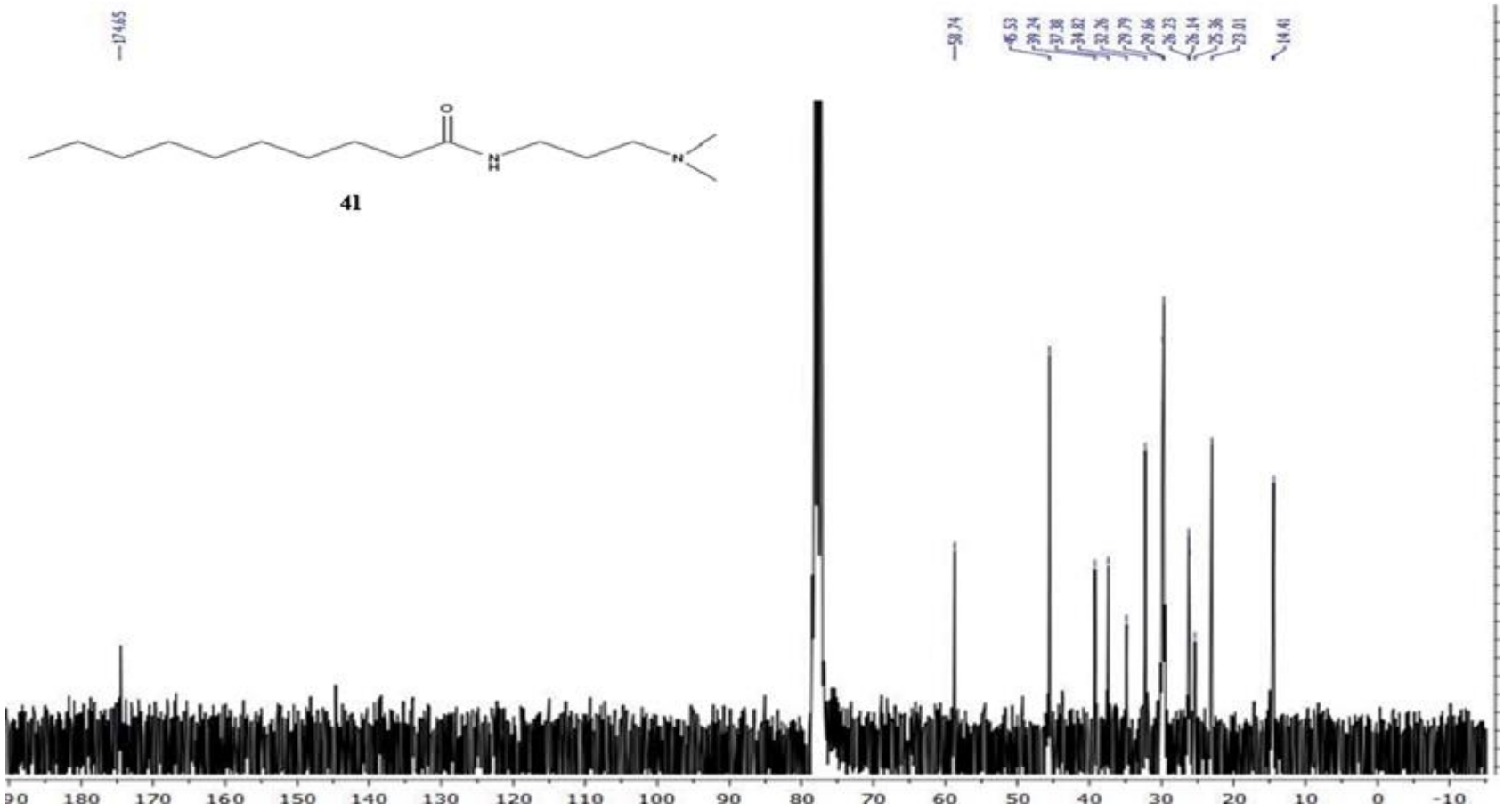
arasında diğer yarılmalar gözlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumunda 172,27 ppm esterin **C=O** karbonu, 164,66 ppm amidin **C=O** karbonu, 164,34 ppm diğer amidin **C=O** karbonu, 66,69 ppm N^+-**CH_2**-CO karbonu, 66,52 ppm diğer N^+-**CH_2**-CO karbonu, 63,62 ppm N^+-**CH_2**- karbonu ve 53,59-52,61 ppm arasında O-**CH_3**, N^+-**CH_3**, NH-**CH** karbonları ve 38,72-14,42 ppm arasında diğer karbonlar gözlenmiştir.

BÖLÜM 6

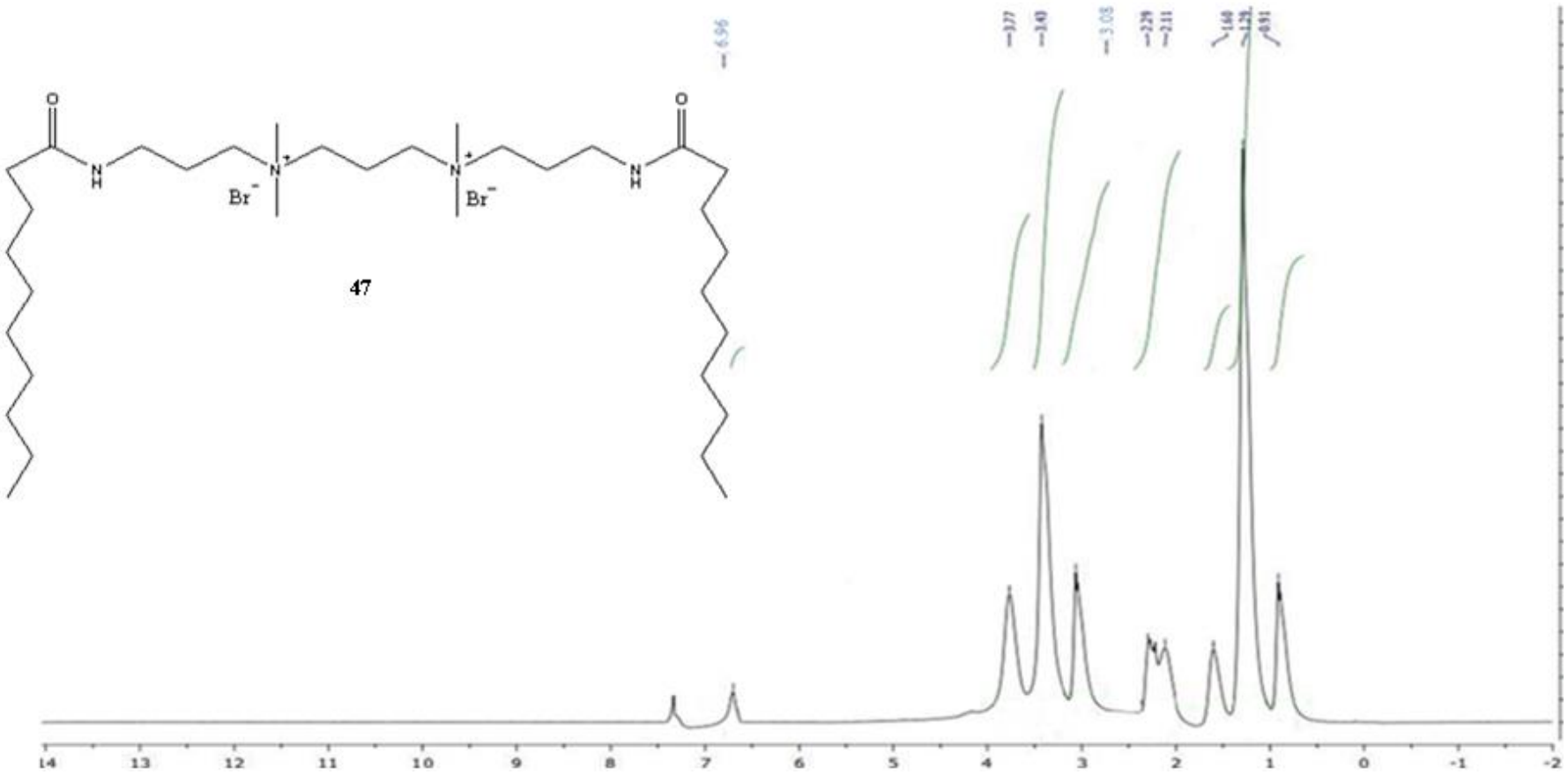
EK A



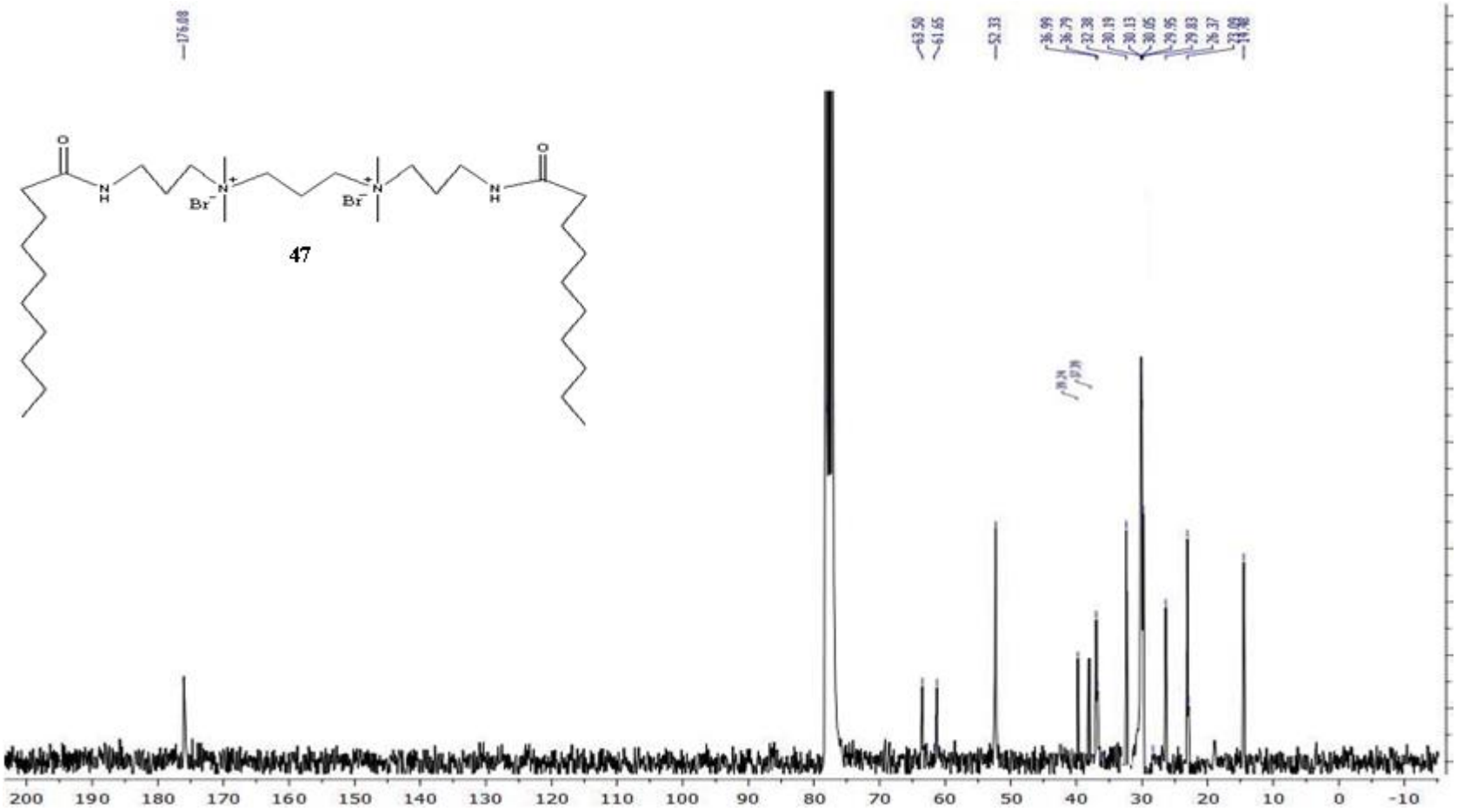
Şekil 6.1: 41 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu



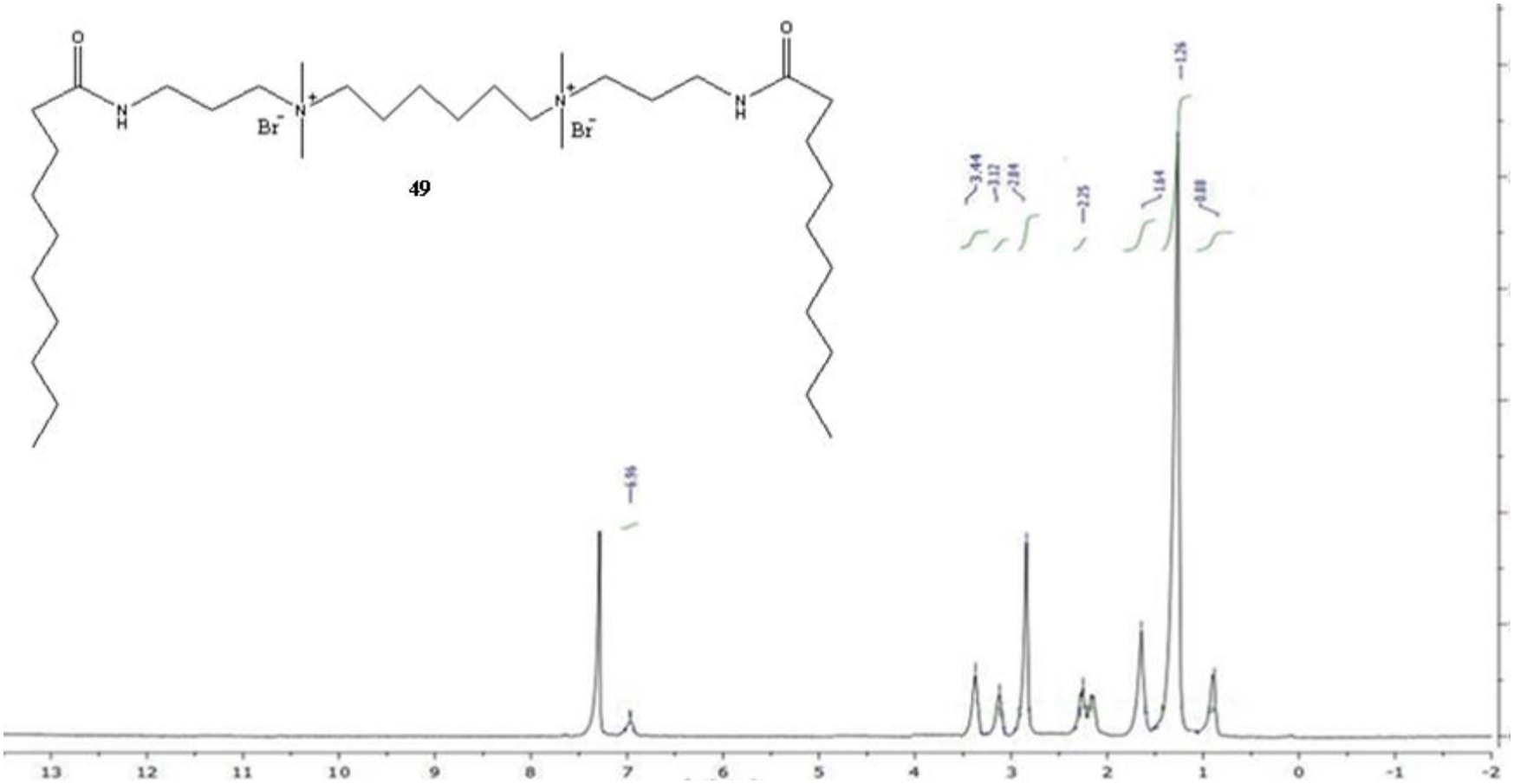
Şekil 6.2: 41 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu



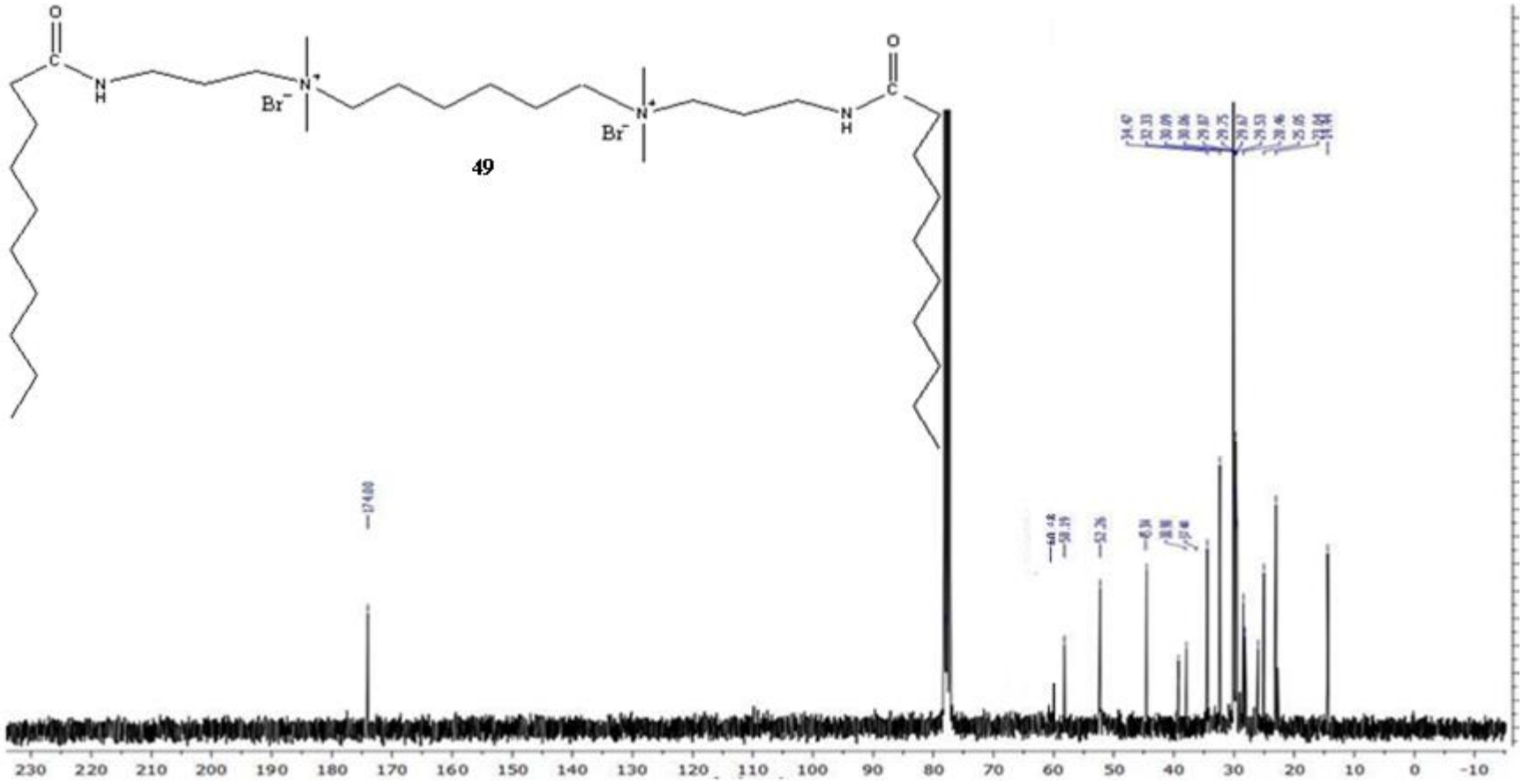
Şekil 6.3: 47 nolu bileşiğin ^{1}H NMR spektrumu



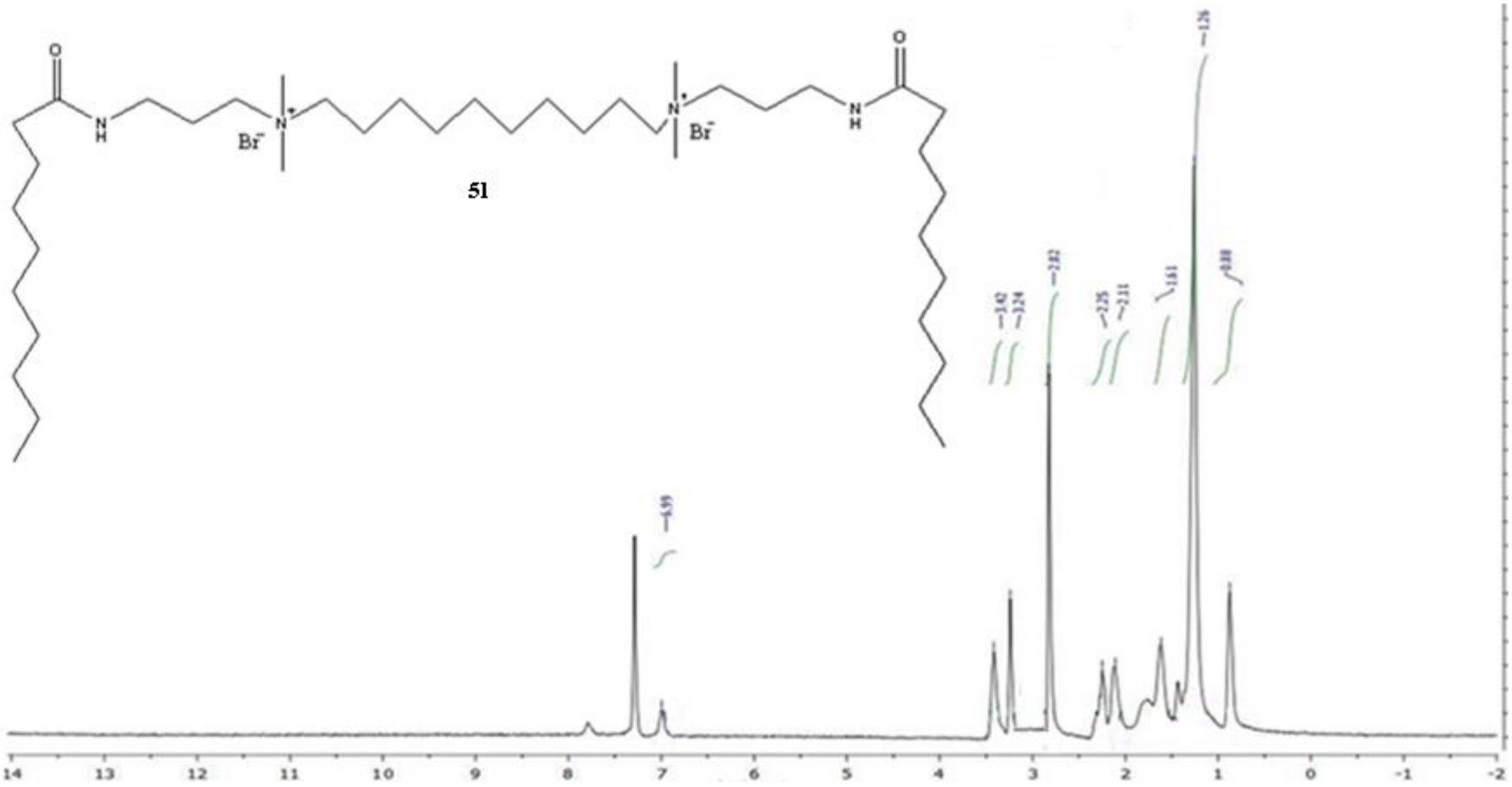
Şekil 6.4: 47 nolu bileşiğin ^{13}C NMR spektrumu



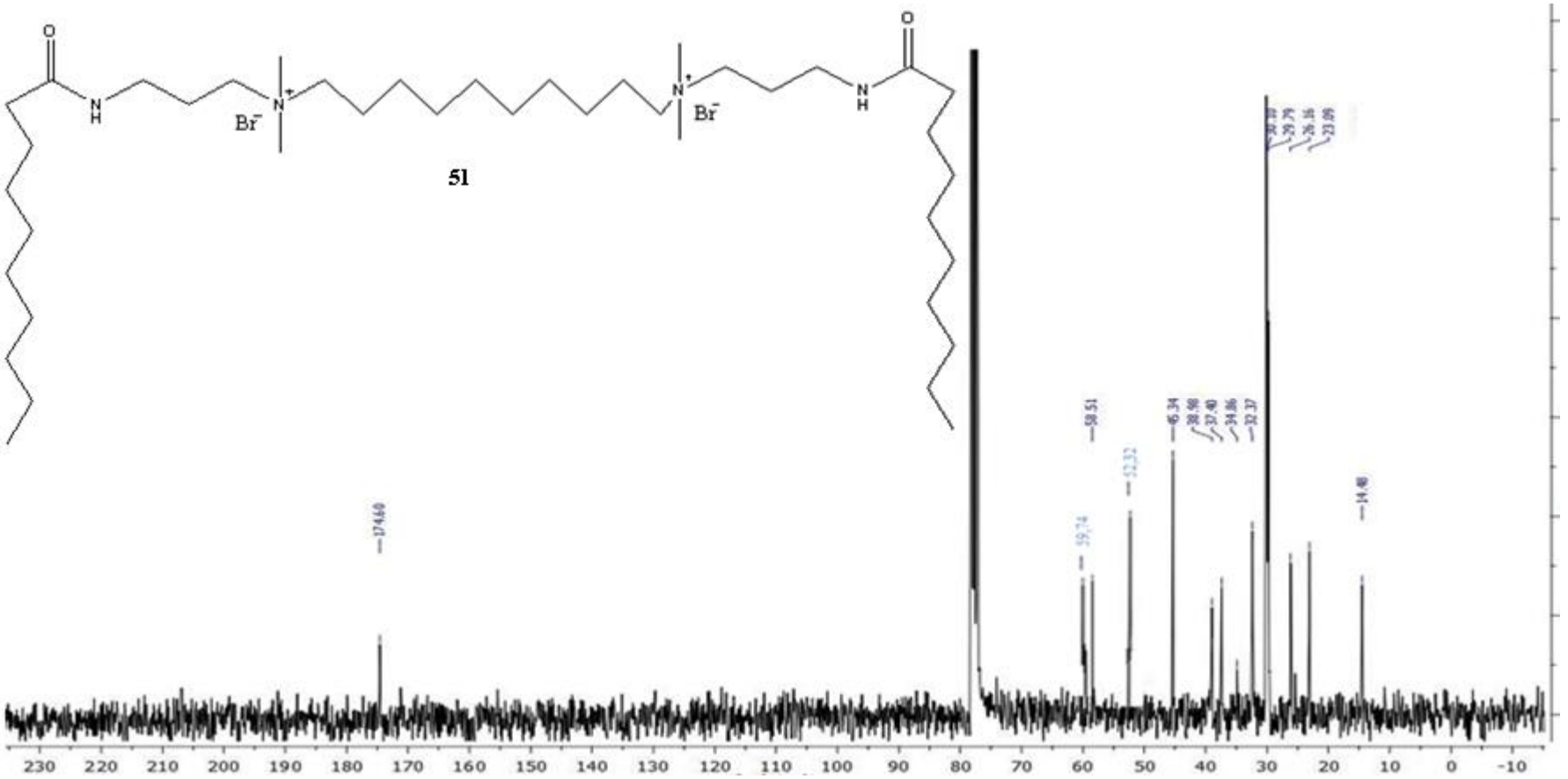
Şekil 6.5: 49 nolu bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu



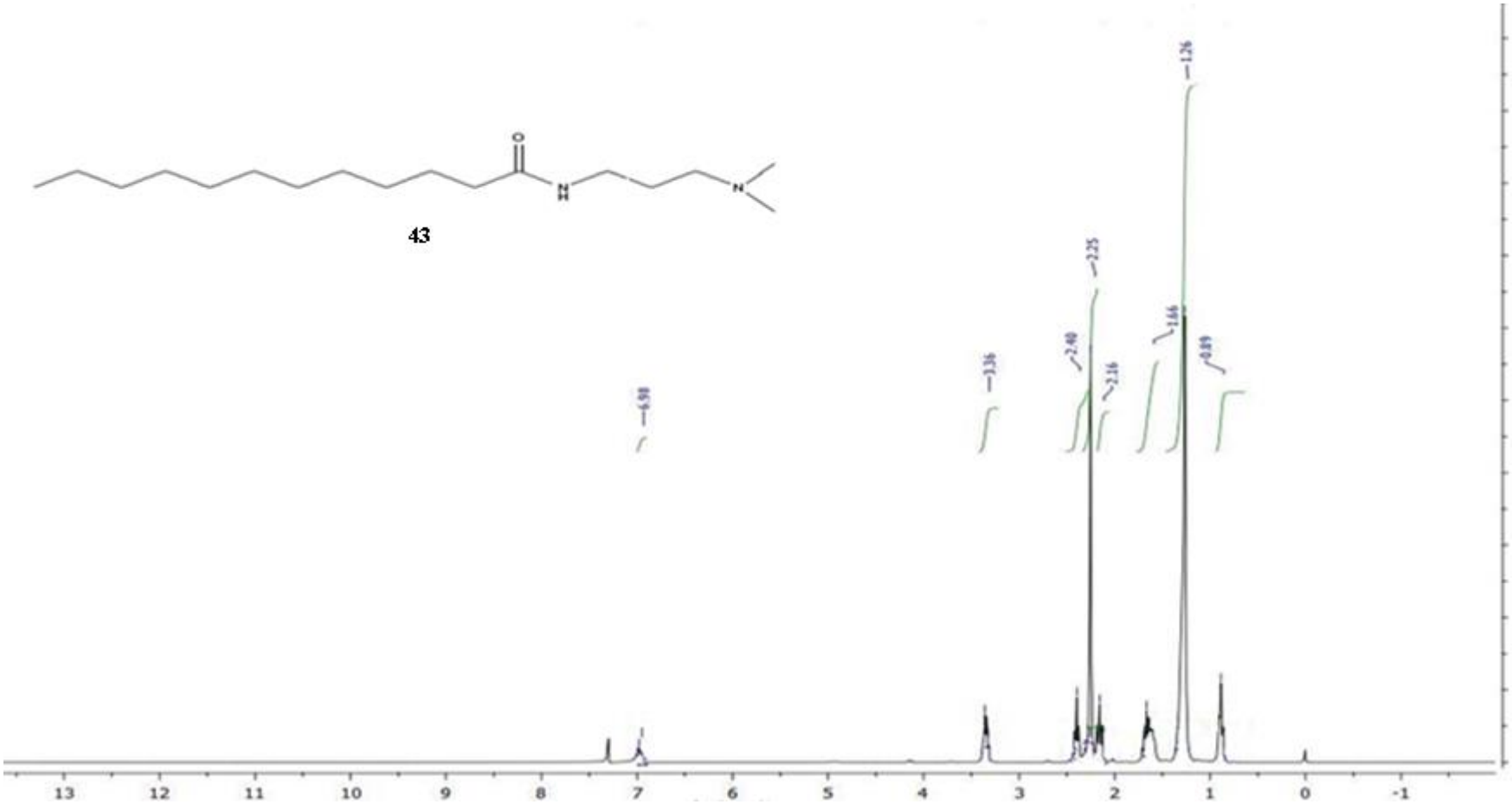
Şekil 6.6: 49 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu



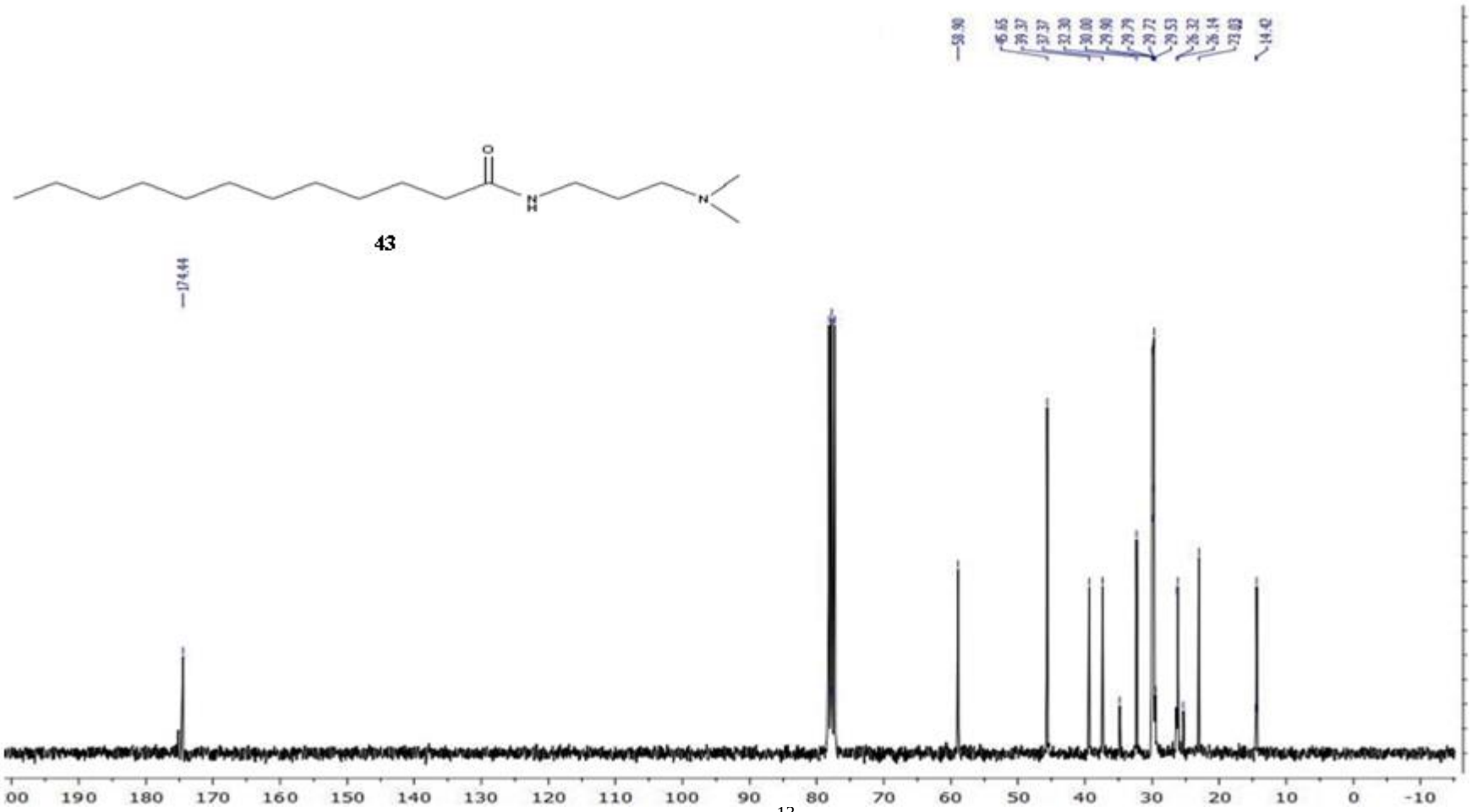
Şekil 6.7: 51 nolu bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu



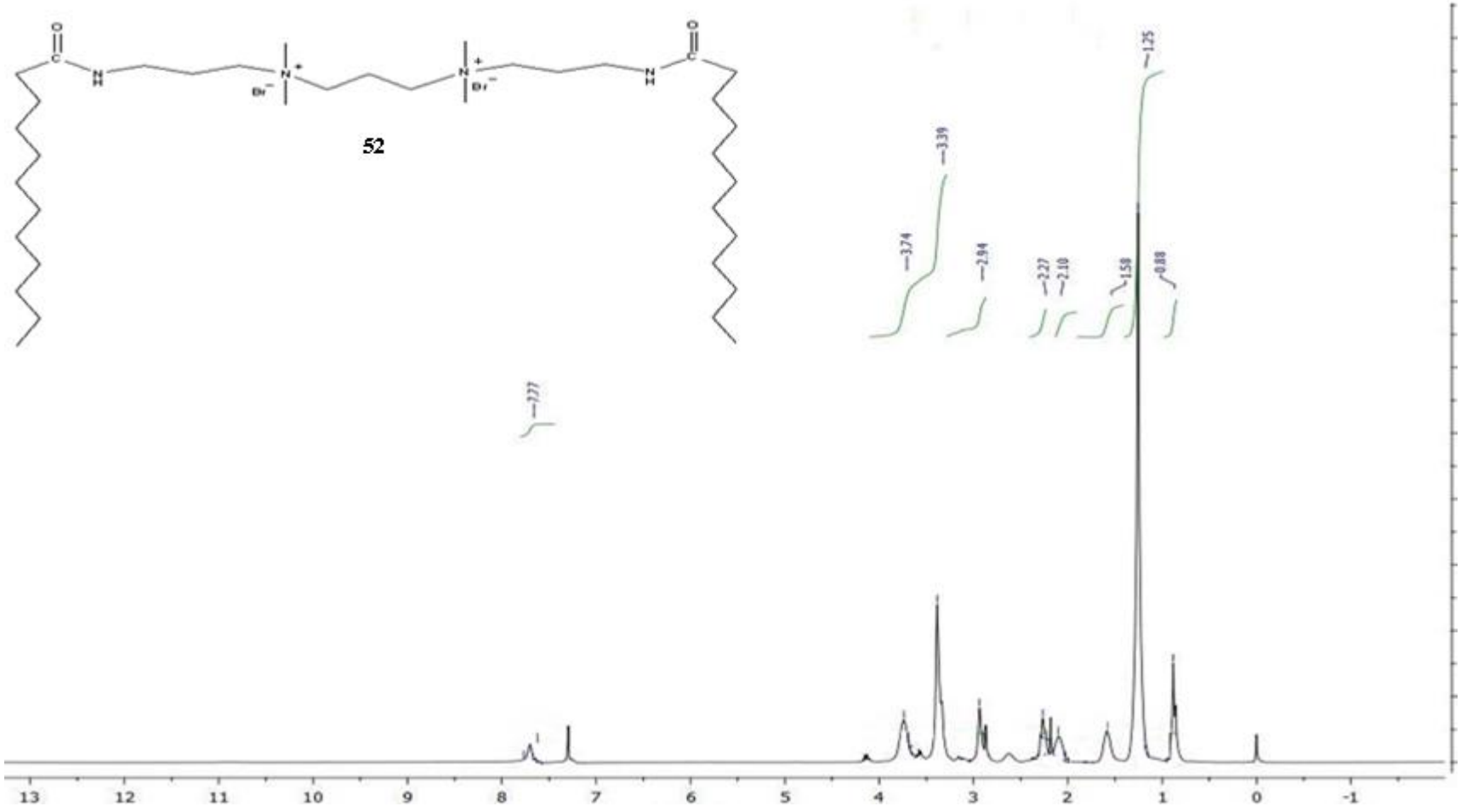
Şekil 6.8: 51 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu



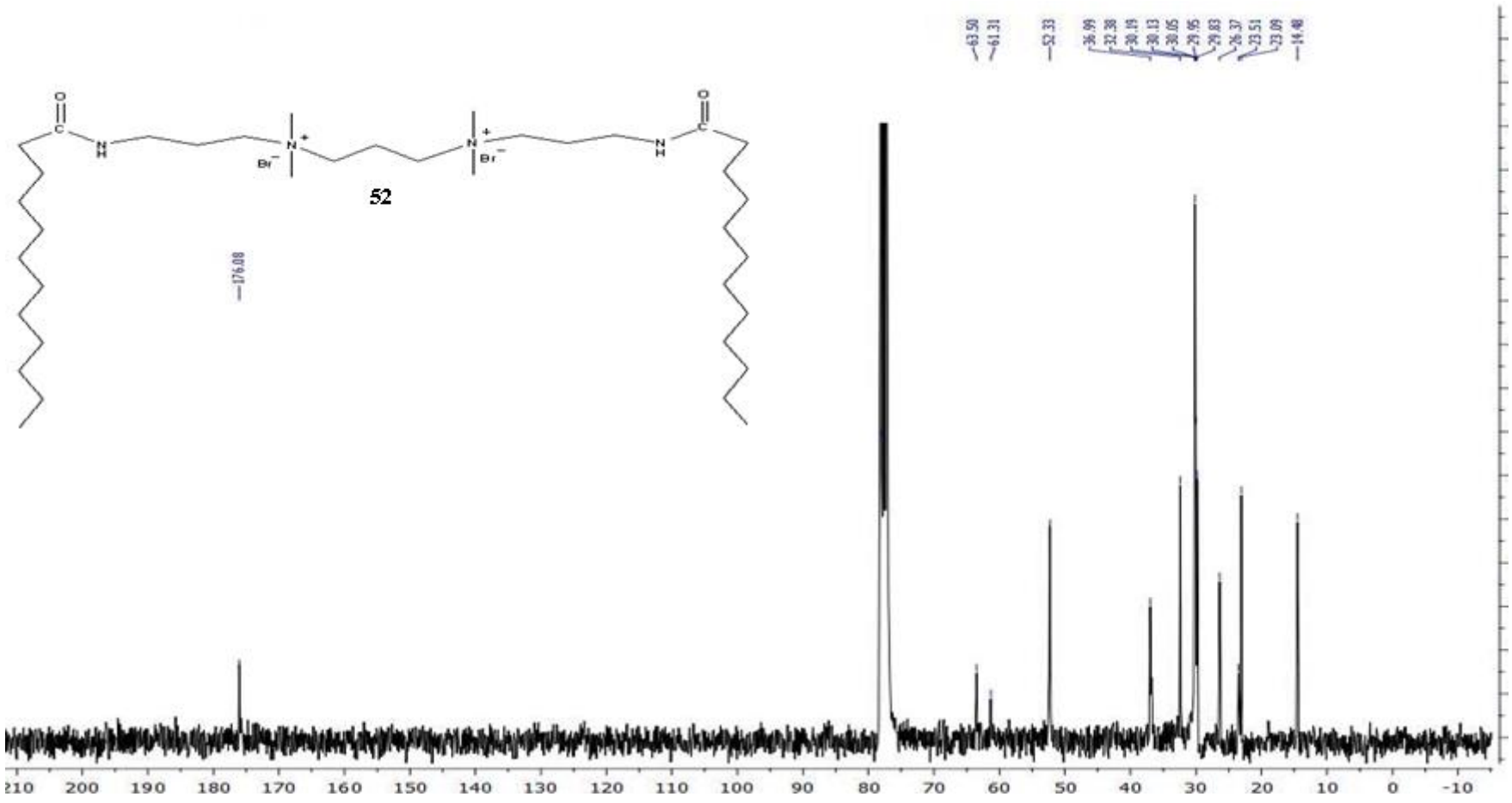
Şekil 6.9: 43 nolu bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu



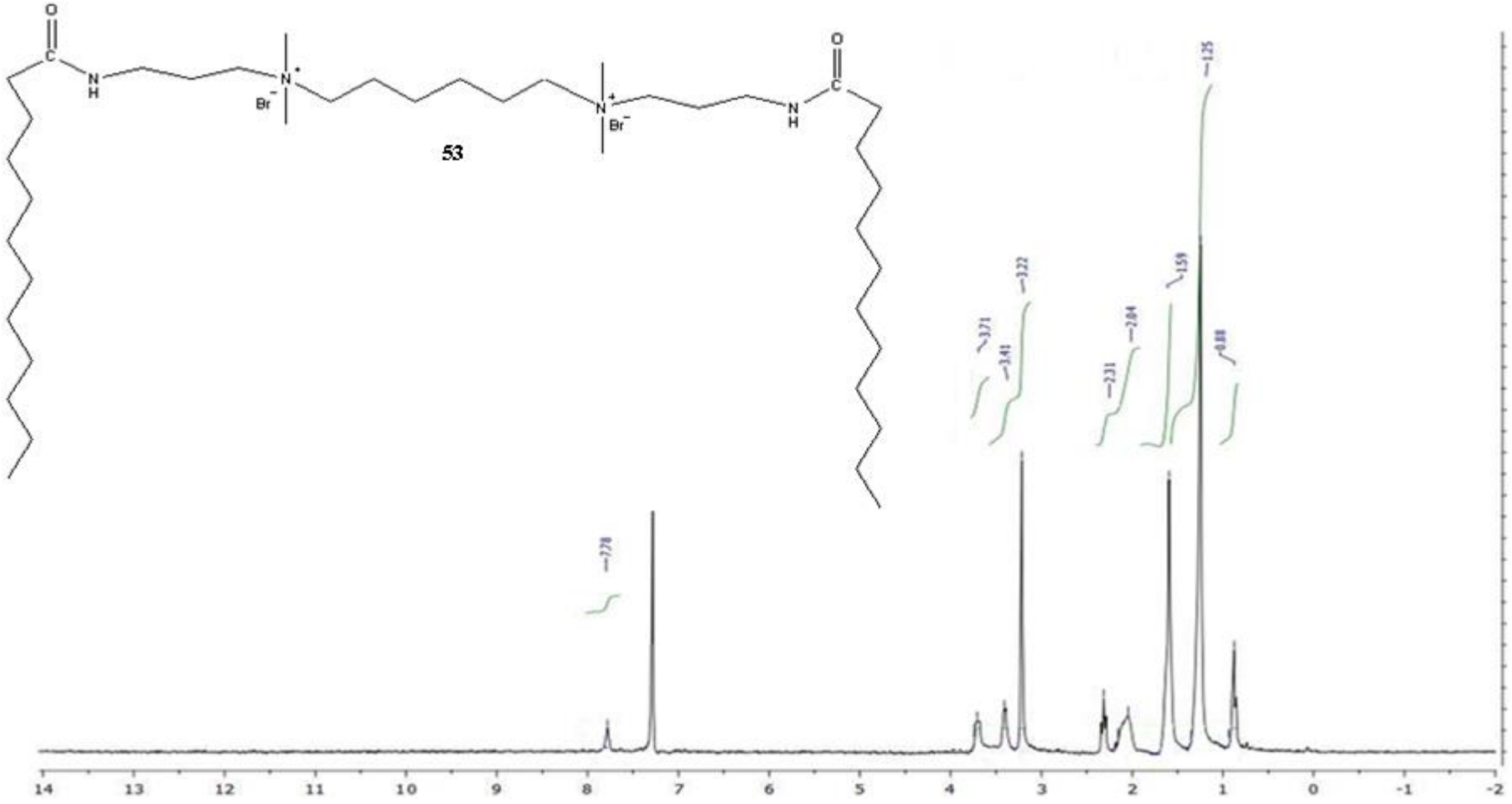
Şekil 6.10: 43 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu



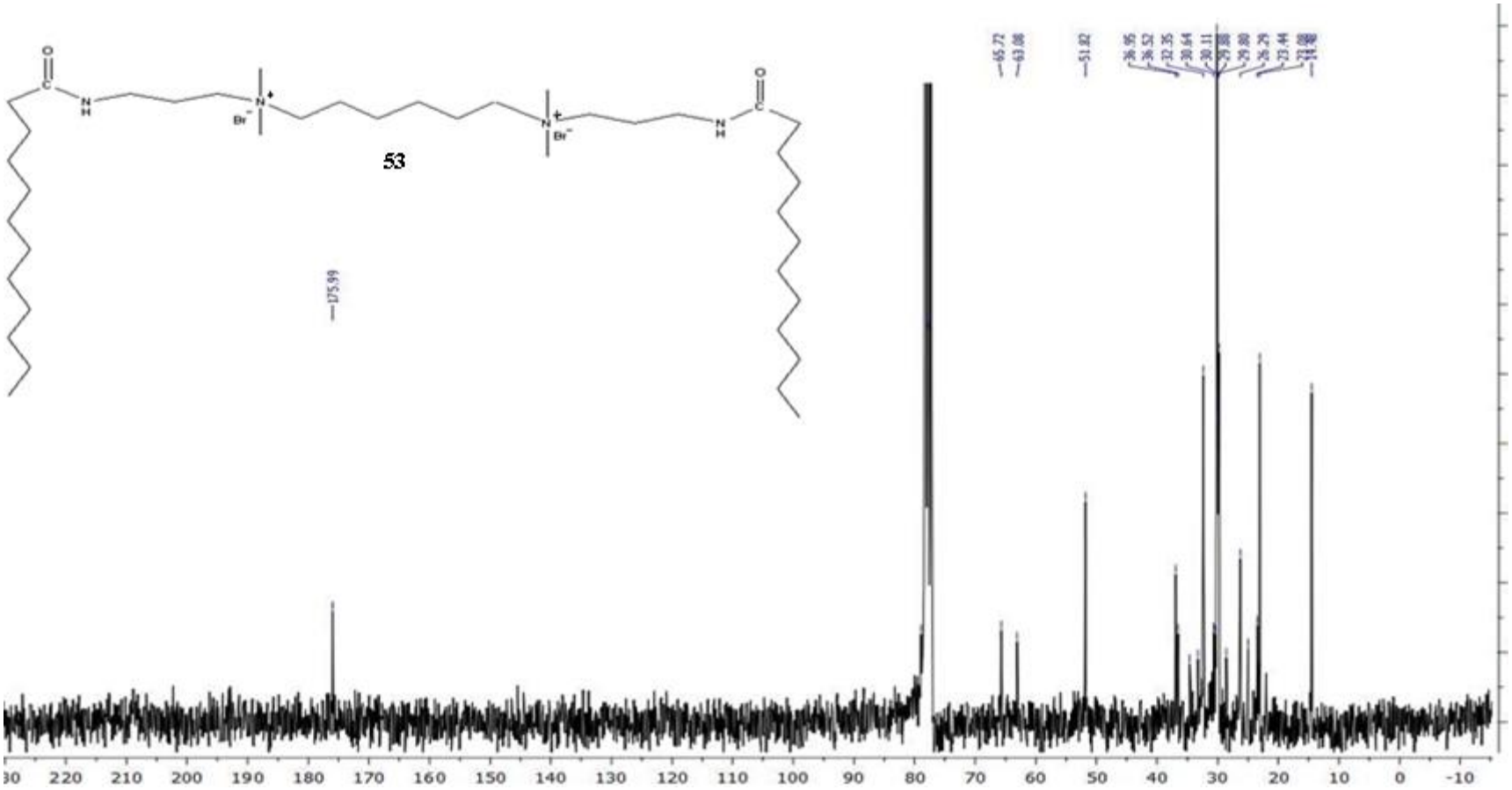
Şekil 6.11: 52 nolu bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu



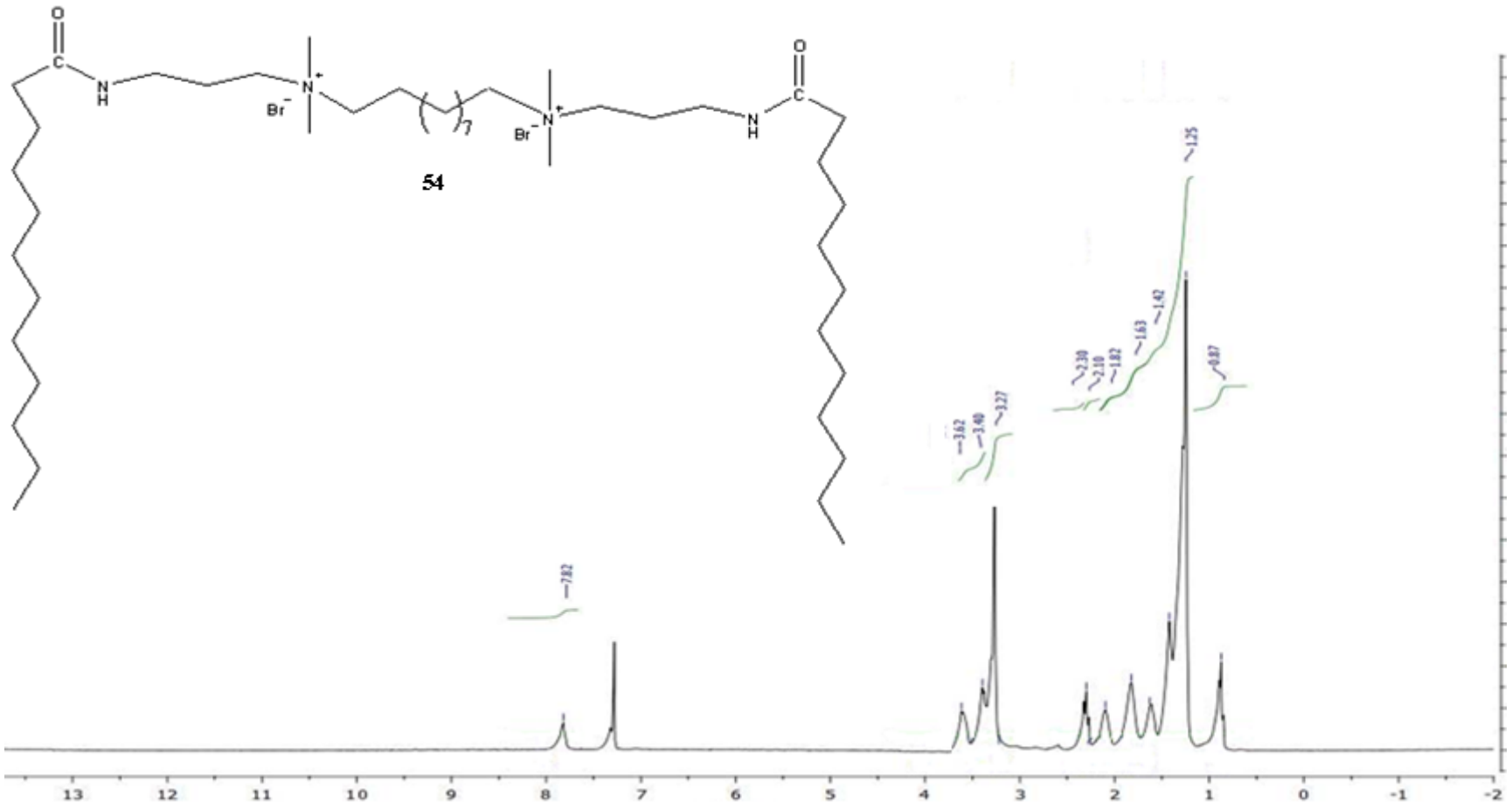
Şekil 6.12: 52 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu



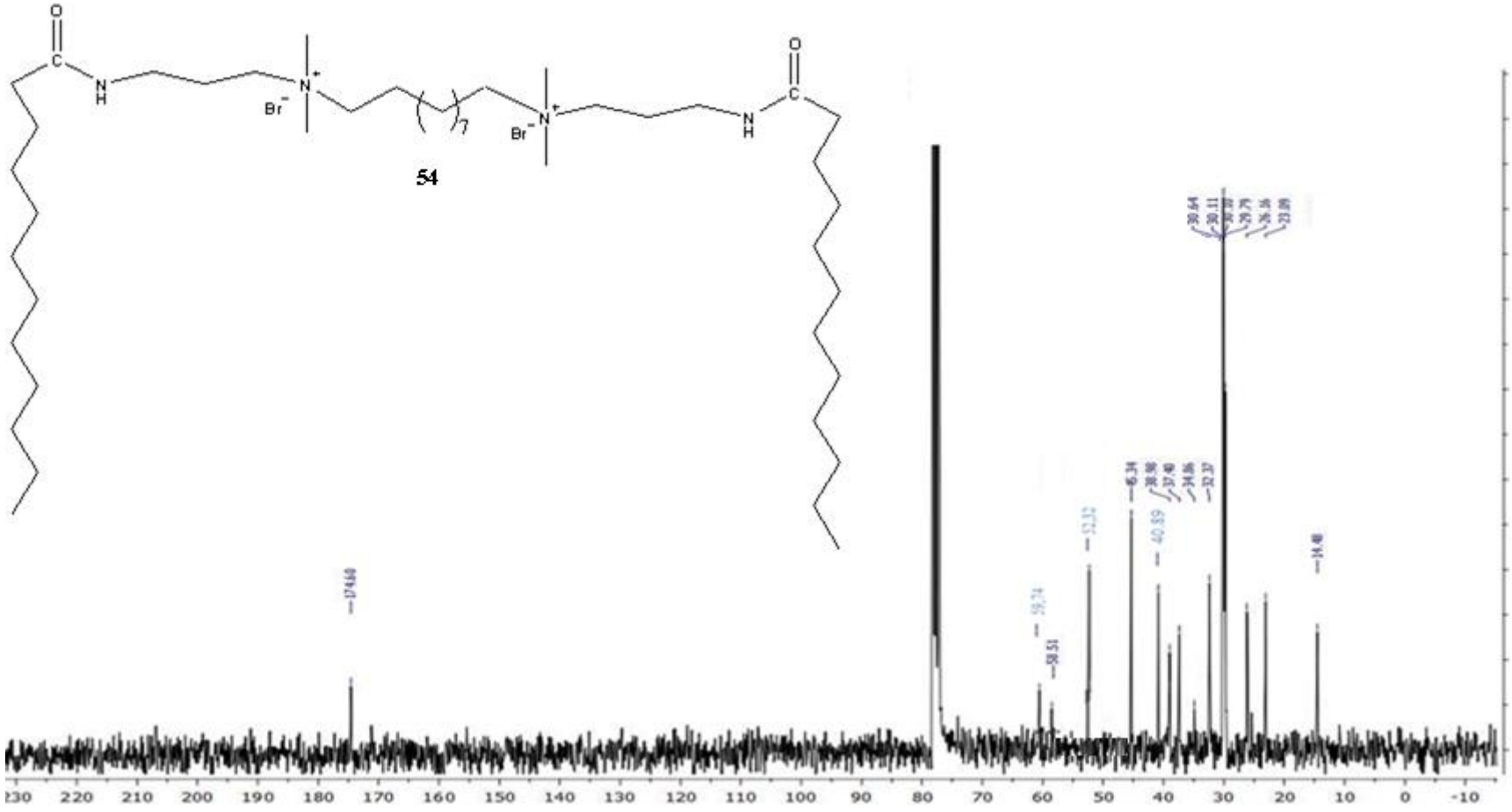
Şekil 6.13: 53 nolu bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu



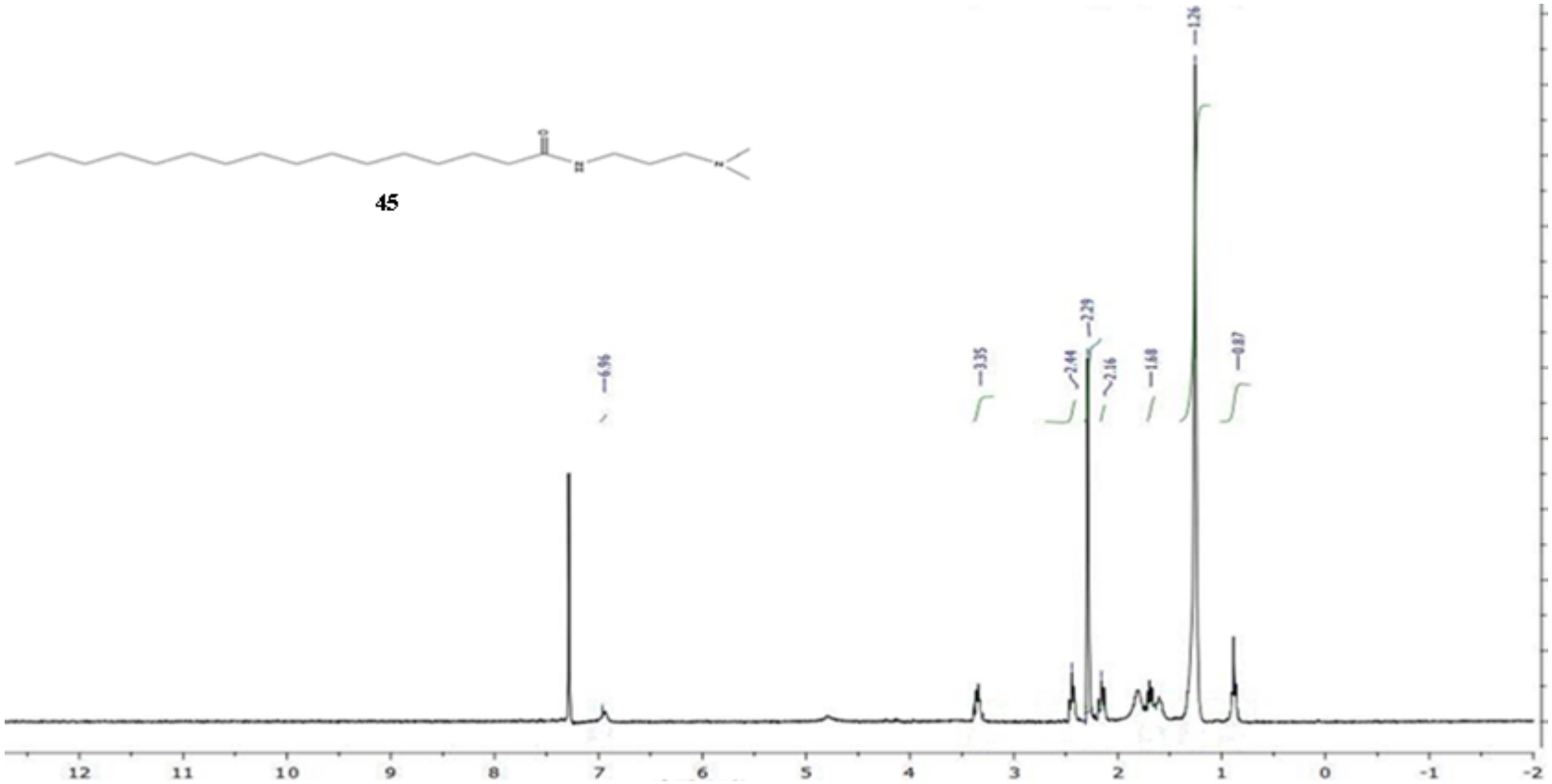
Şekil 6.14: 53 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu



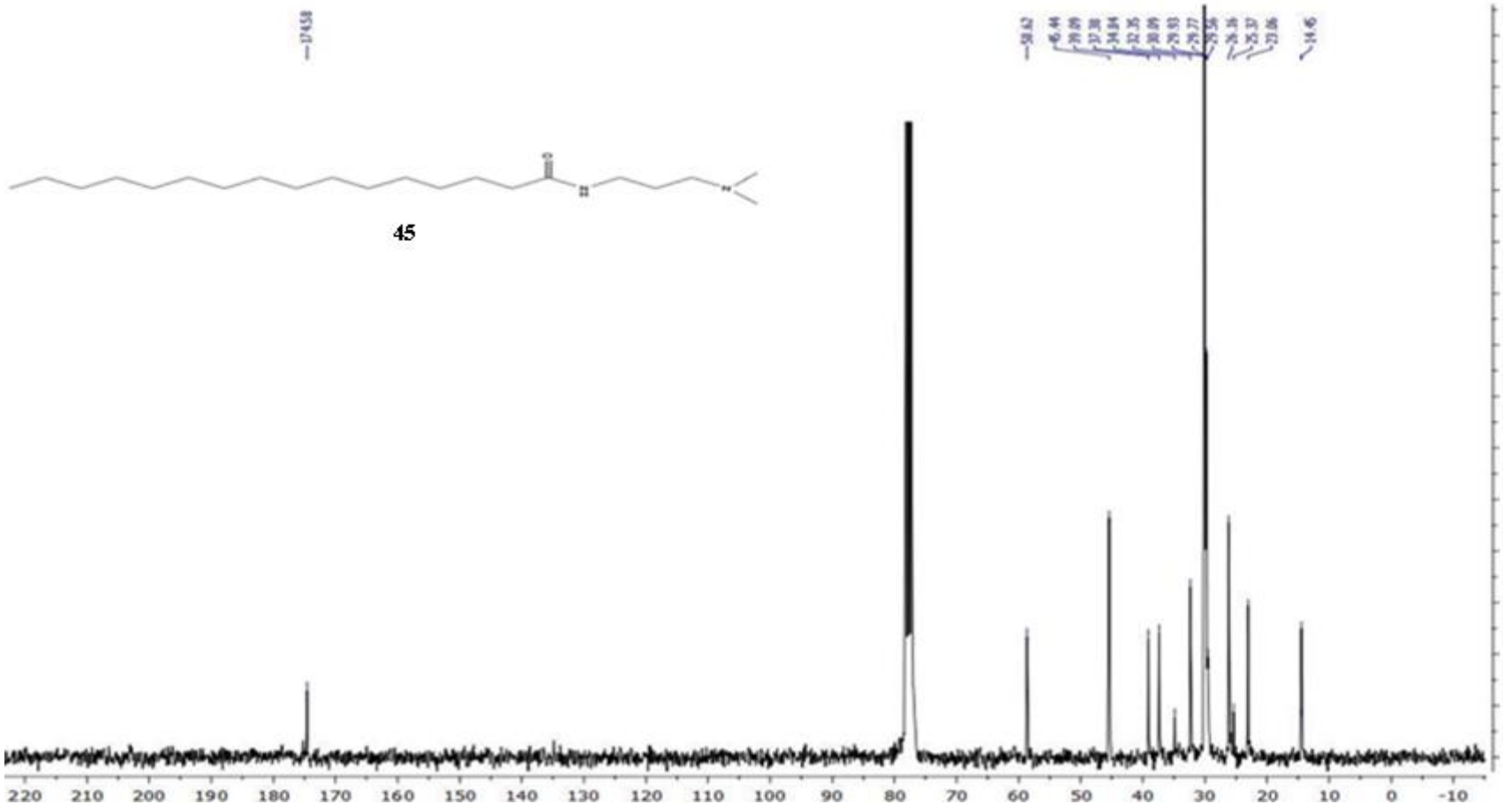
Şekil 6.15: 54 nolu bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu



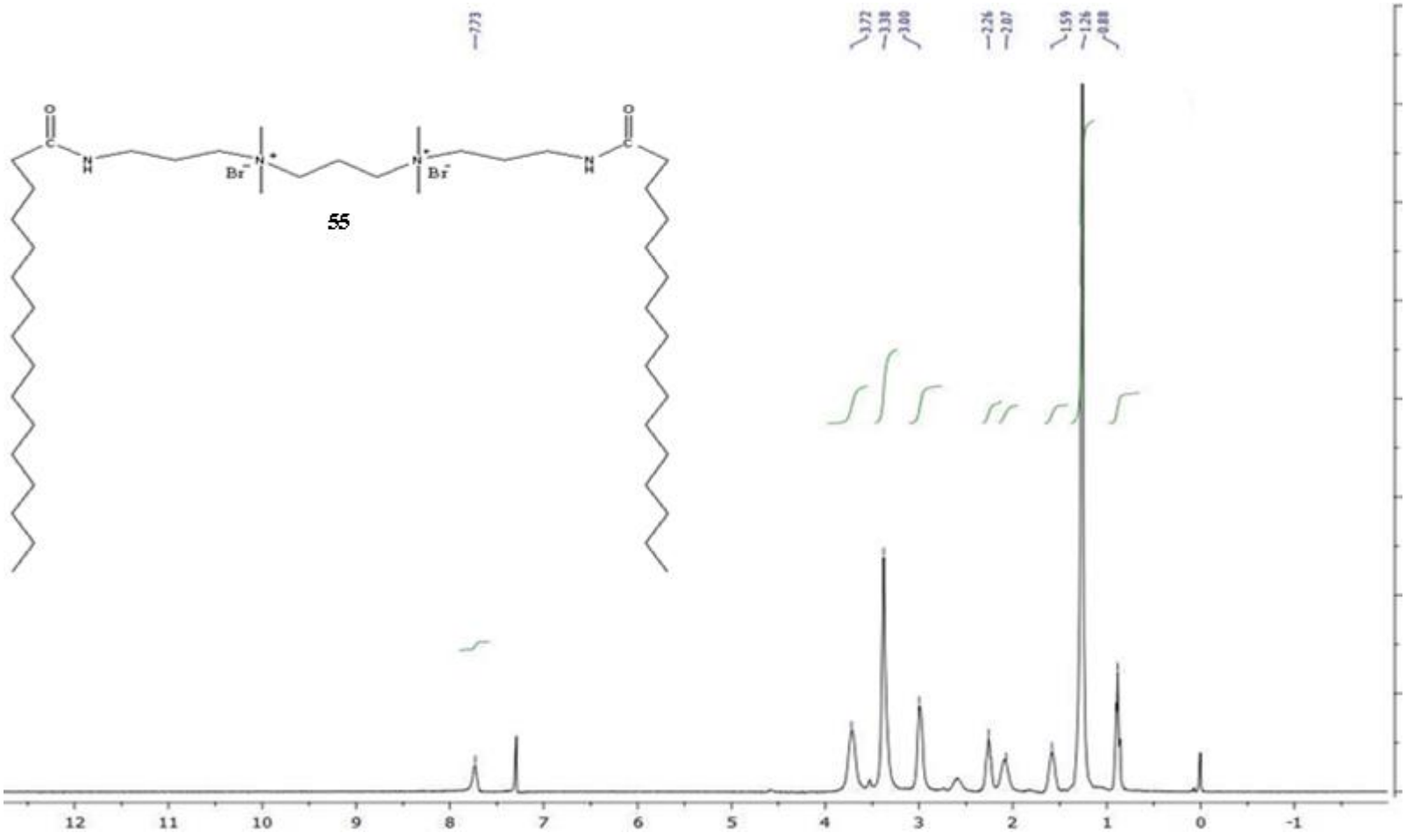
Şekil 6.16: 54 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu



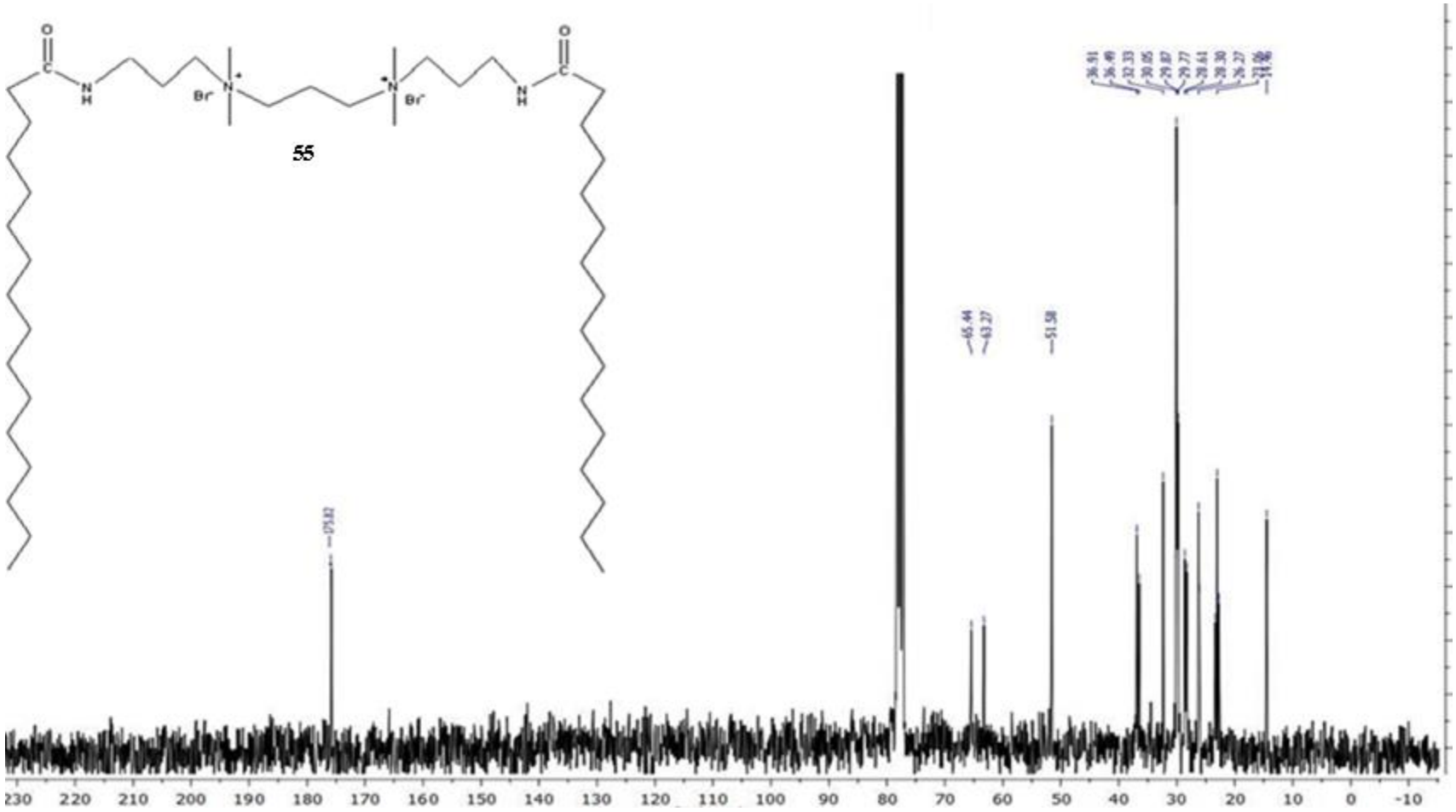
Şekil 6.17: 45 nolu bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu



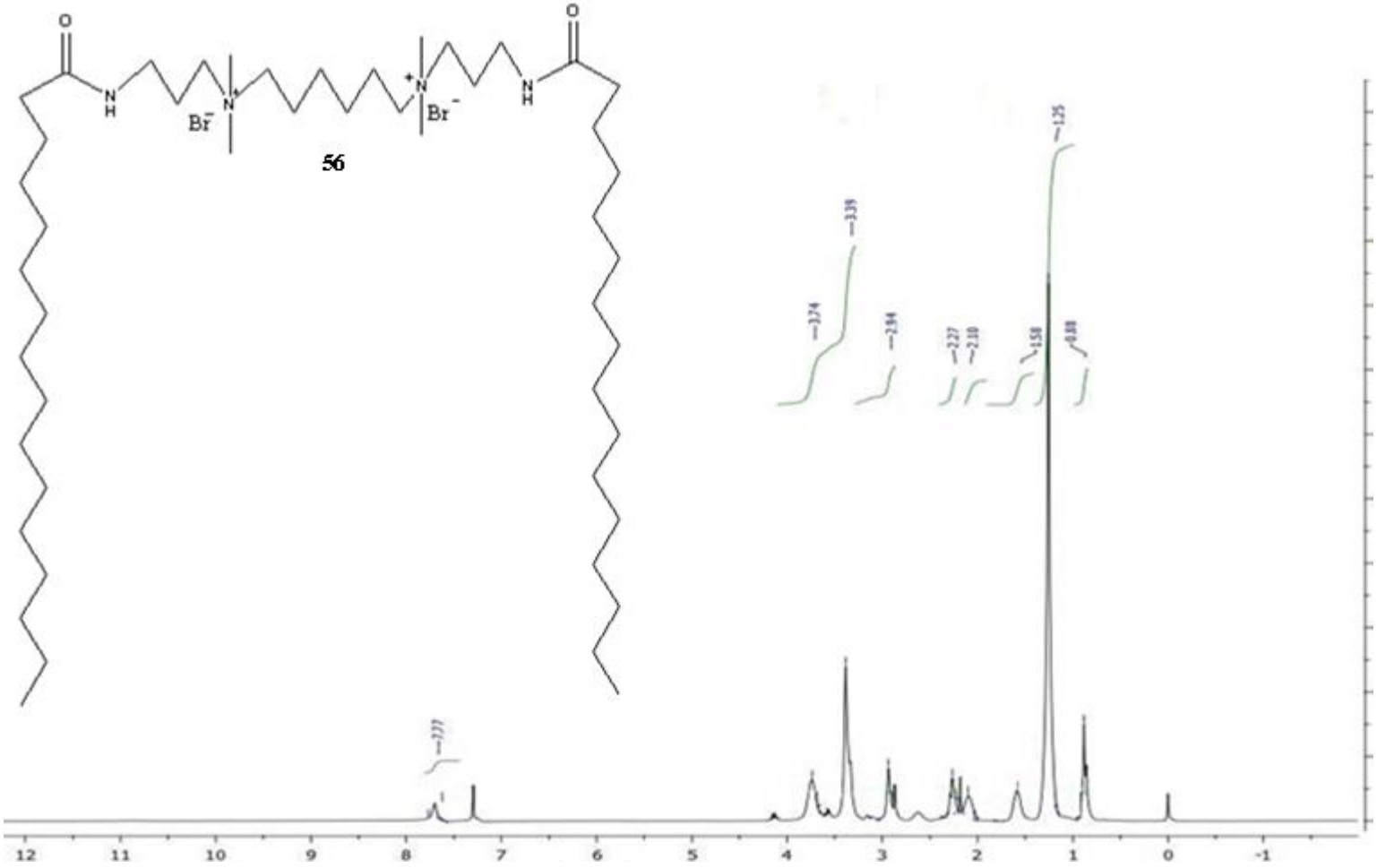
Şekil 6.18: 45 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu



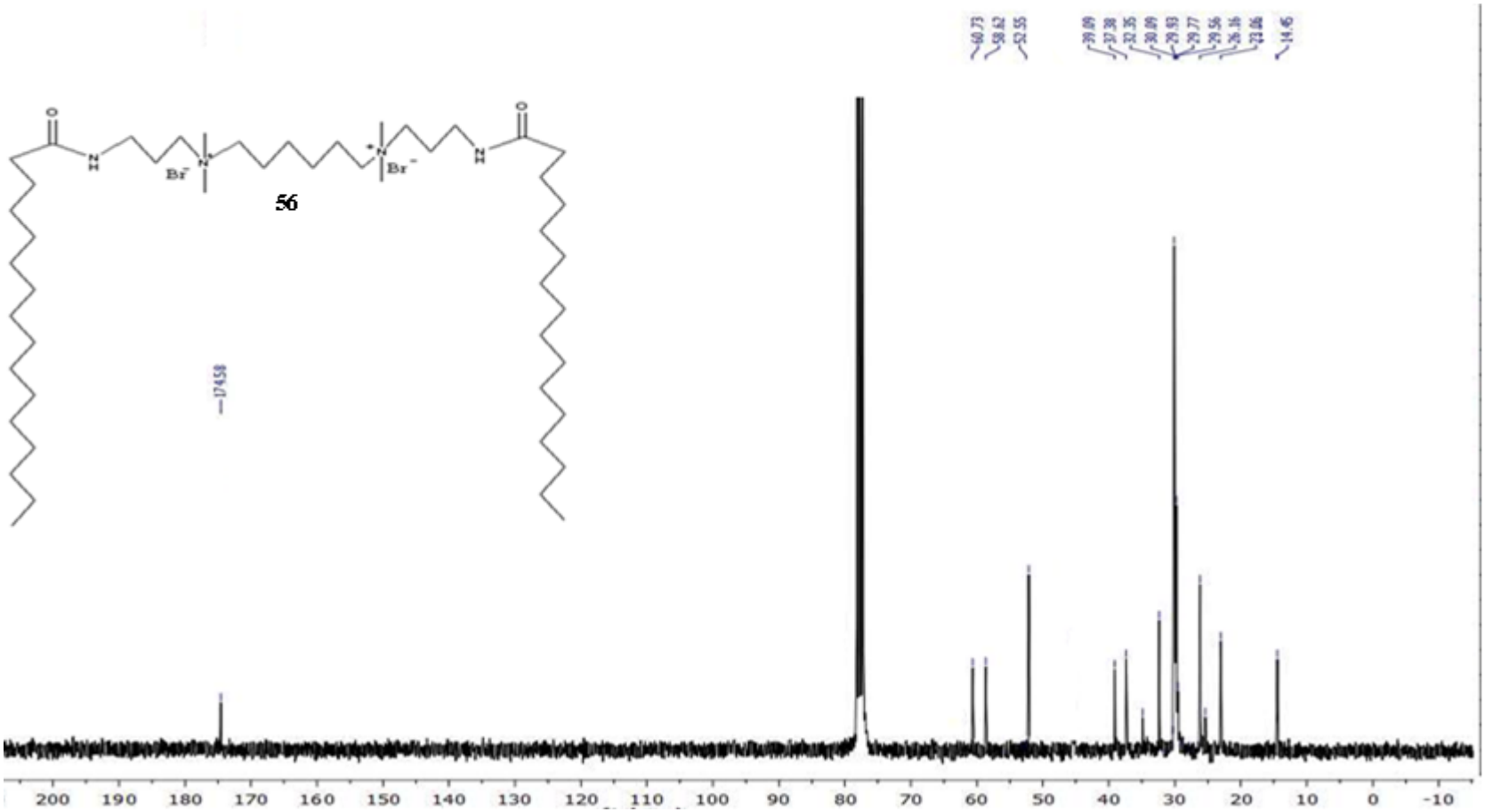
Şekil 6.19: 55 nolu bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu



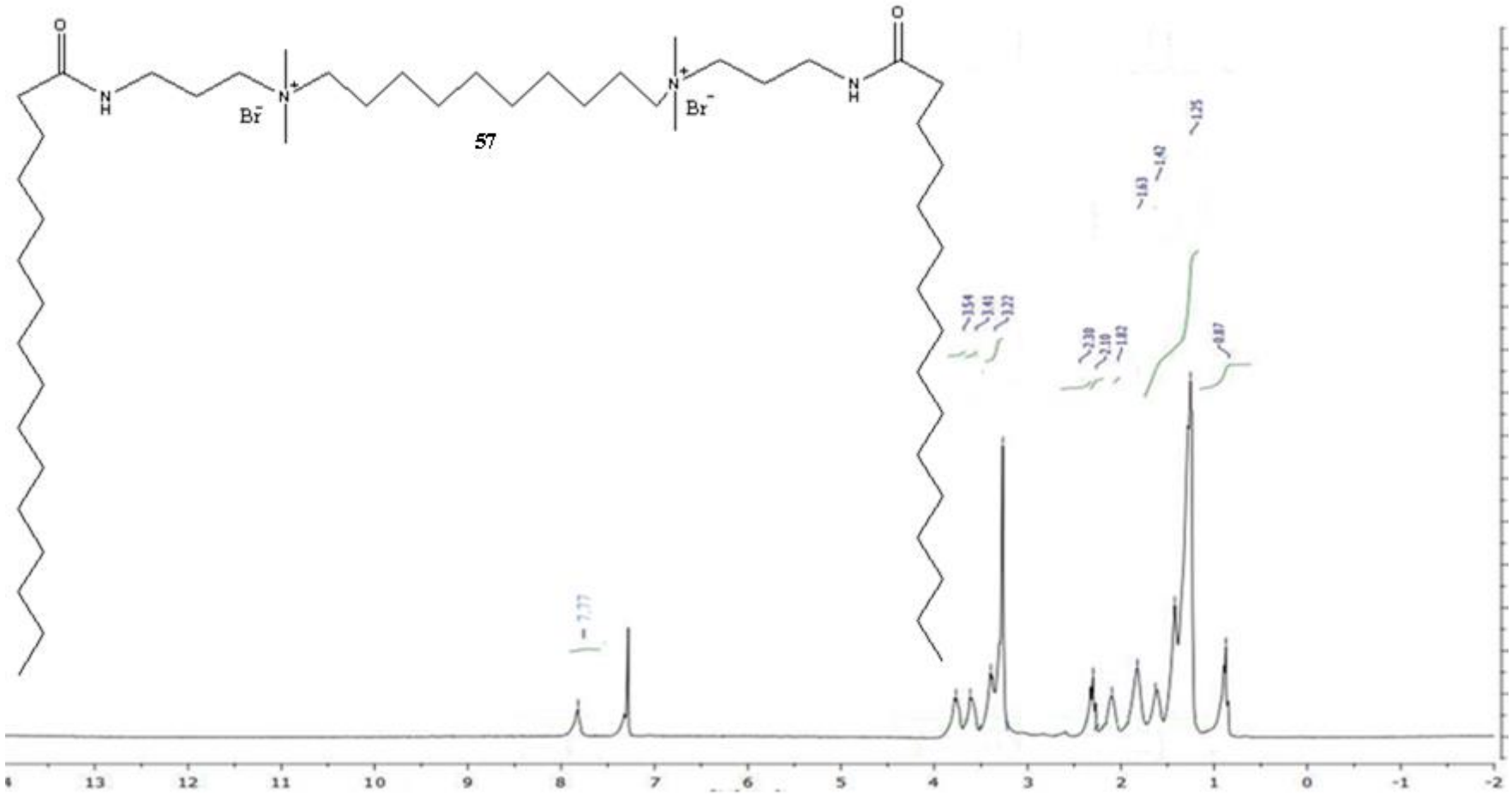
Şekil 6.20: 55 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu



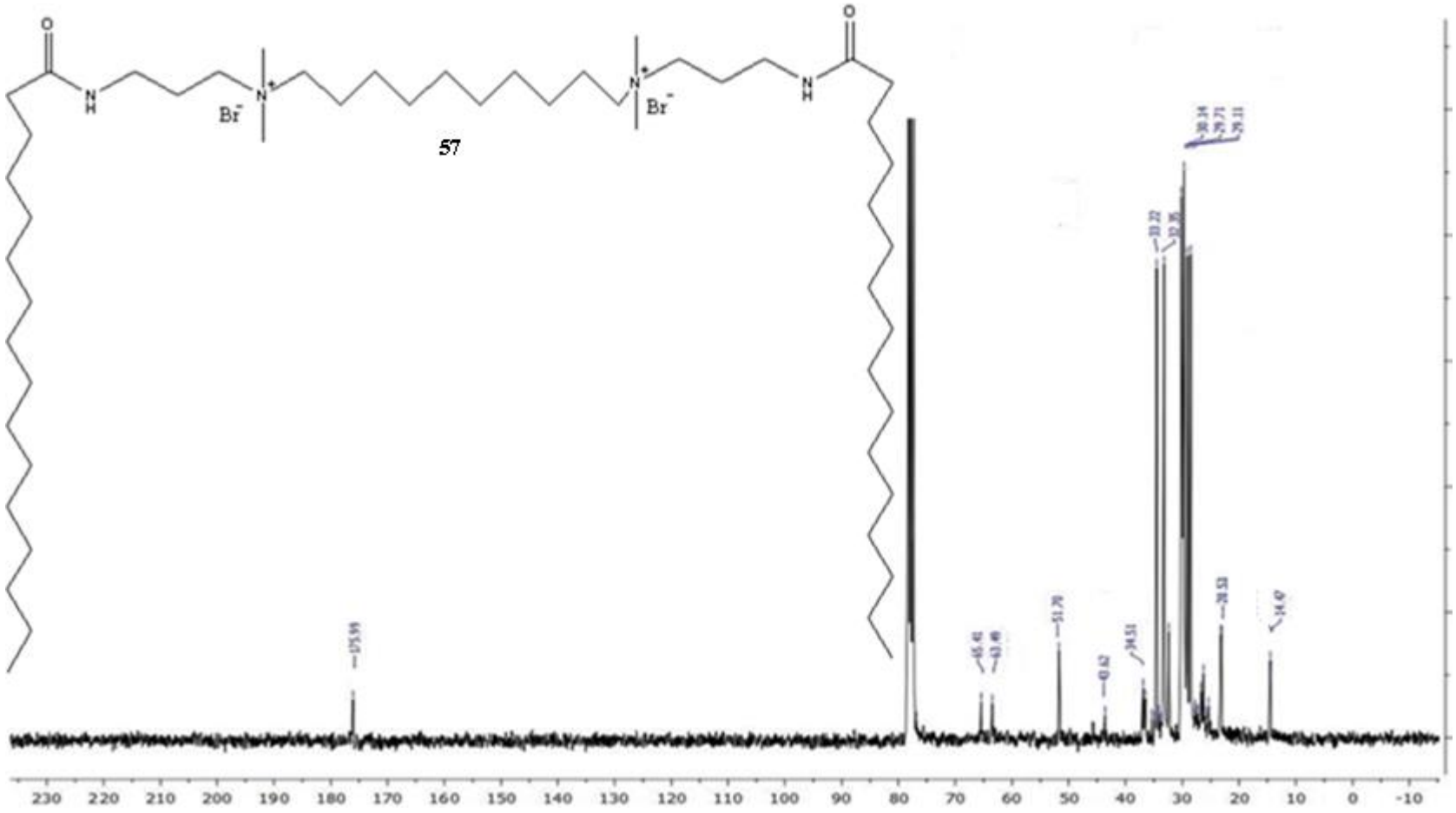
Şekil 6.21: 56 nolu bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu



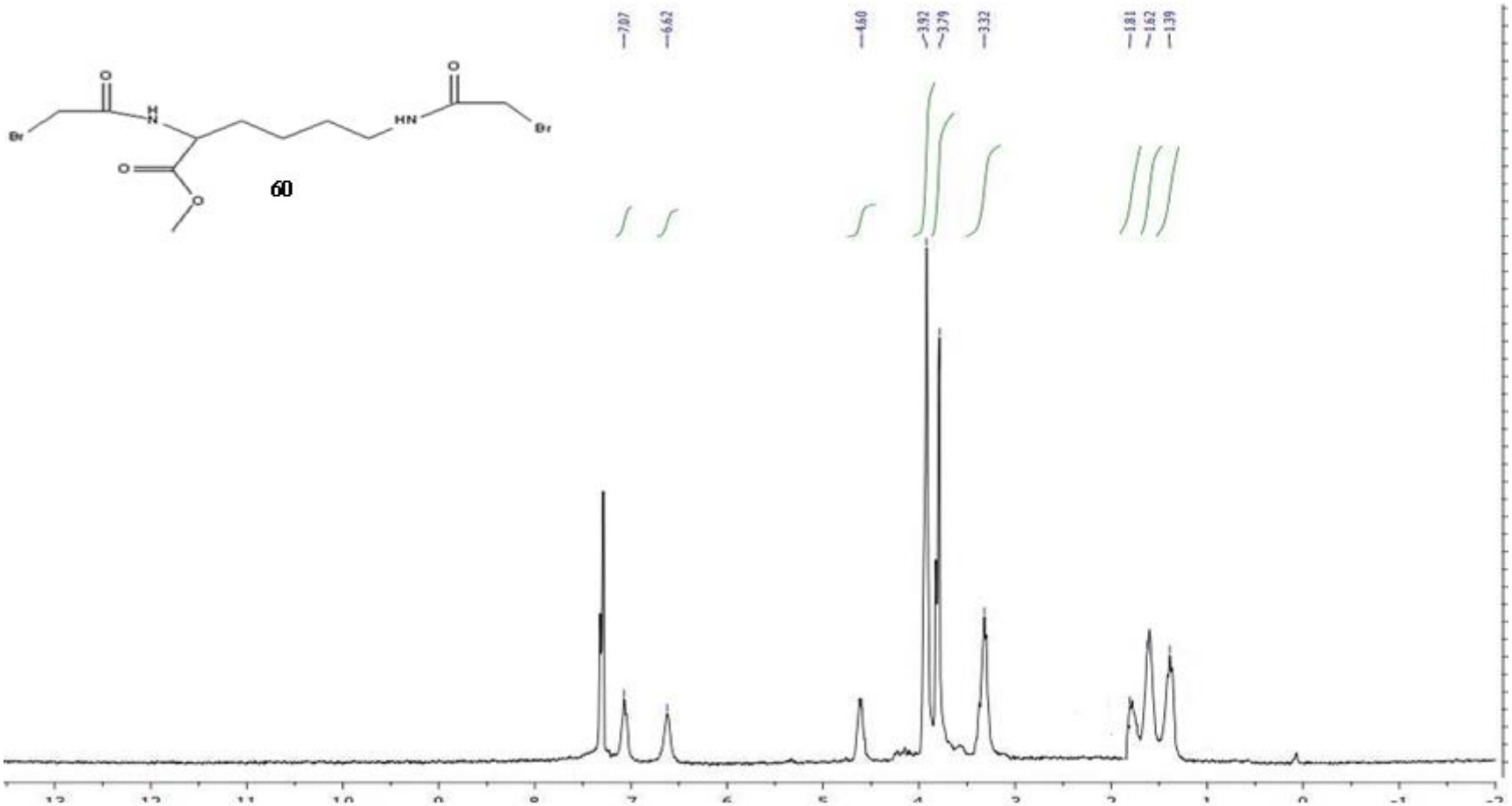
Şekil 6.22: 56 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu



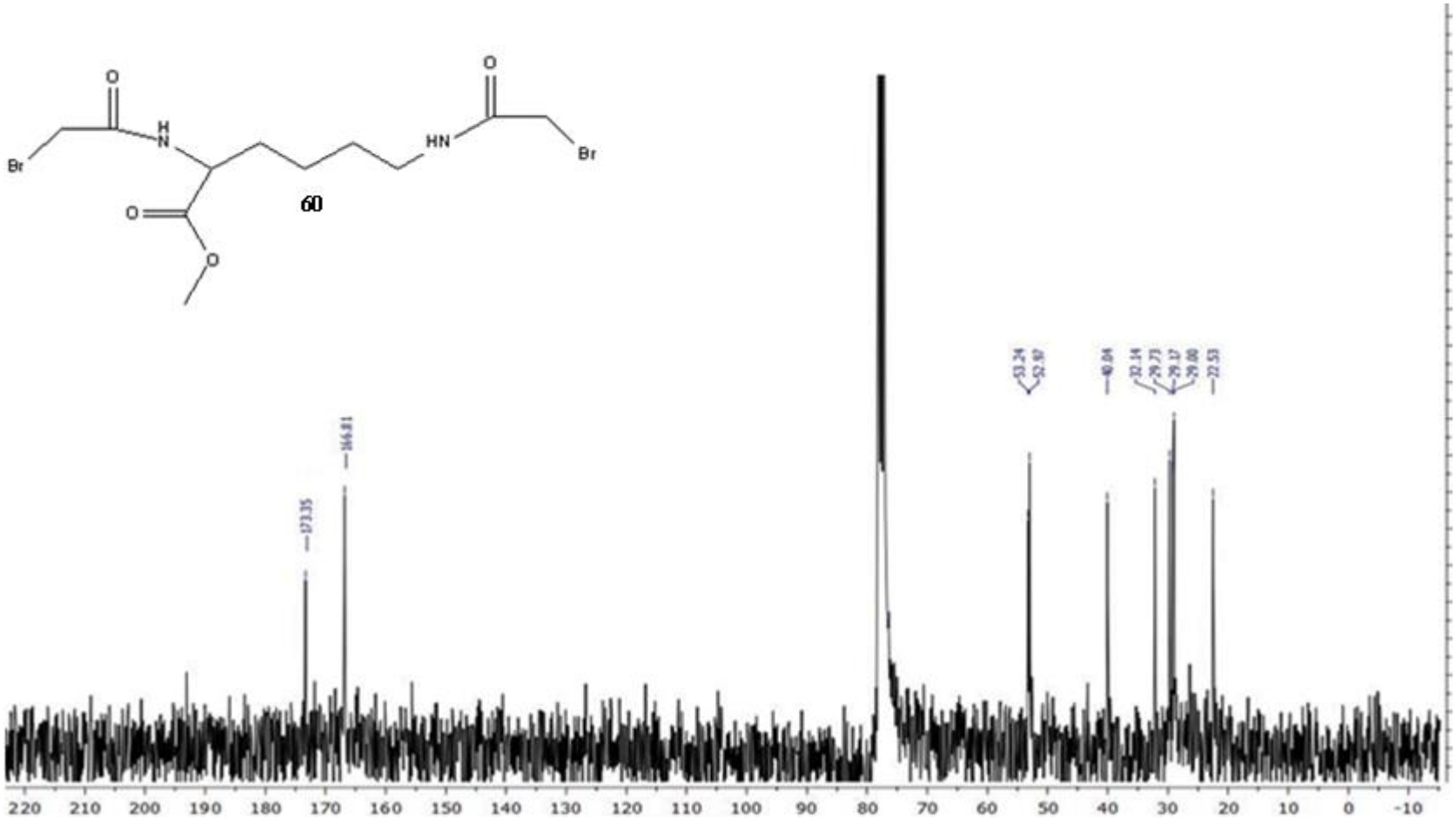
Şekil 6.23: 57 nolu bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu



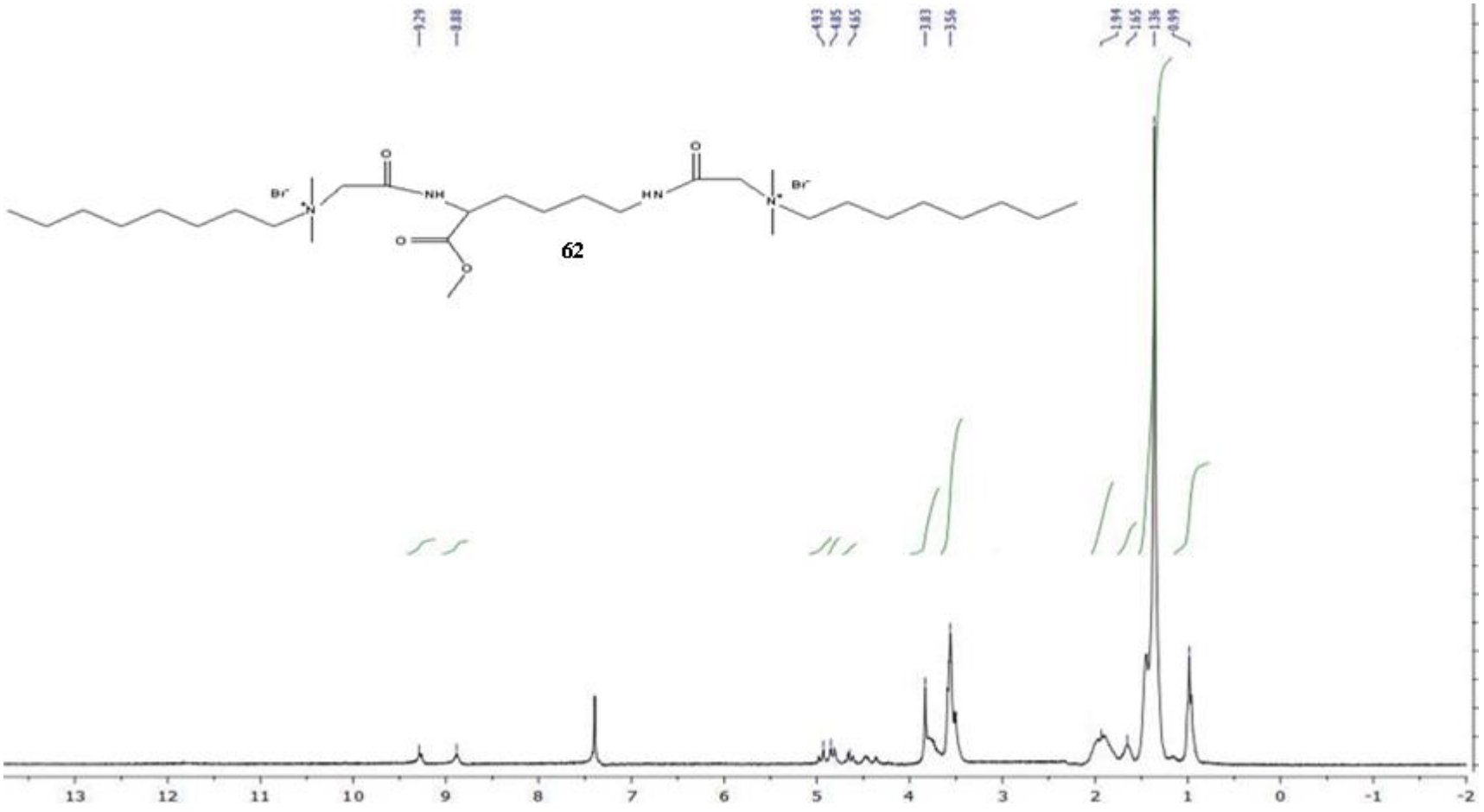
Şekil 6.24: 57 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu



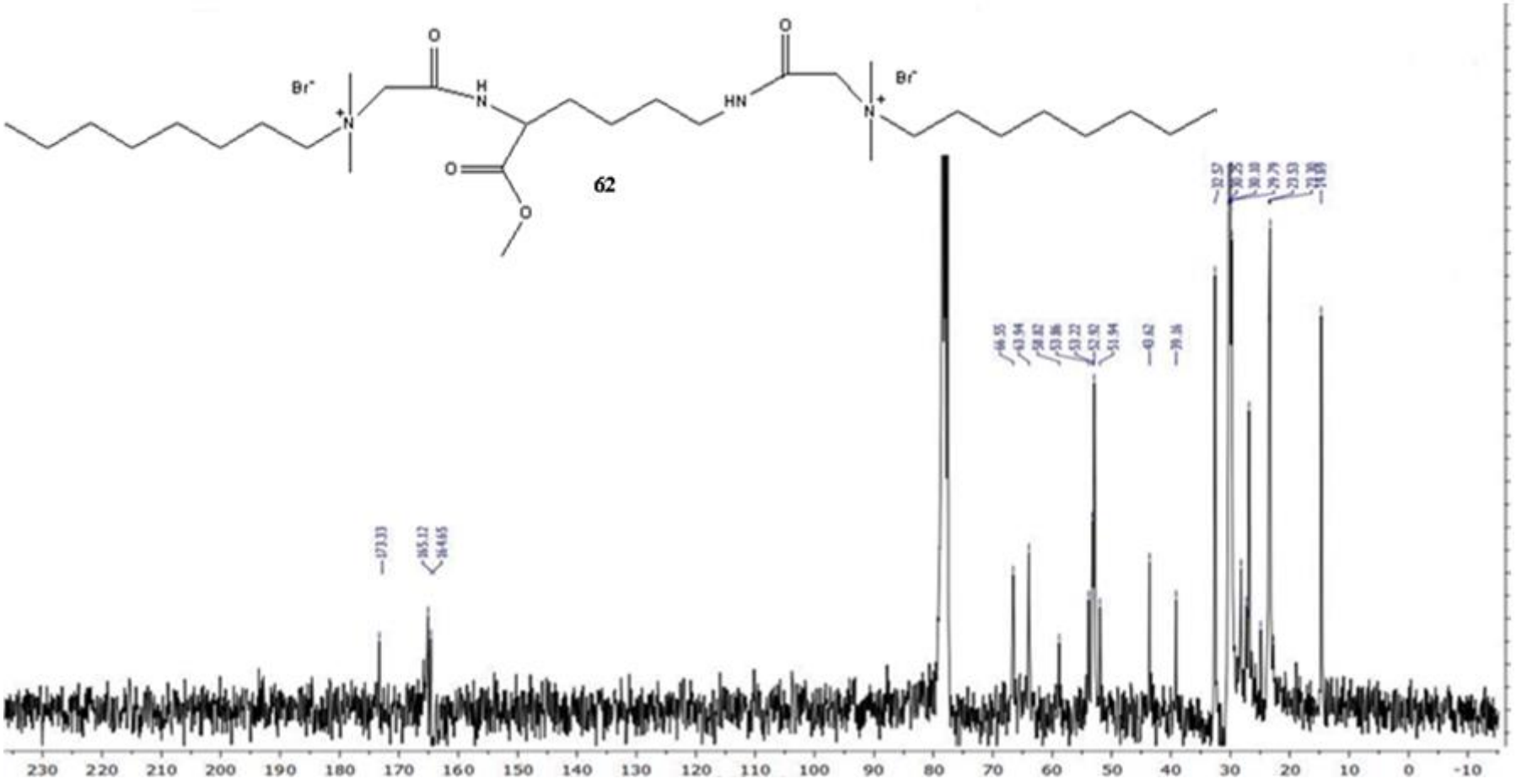
Şekil 6.25: 60 nolu bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu



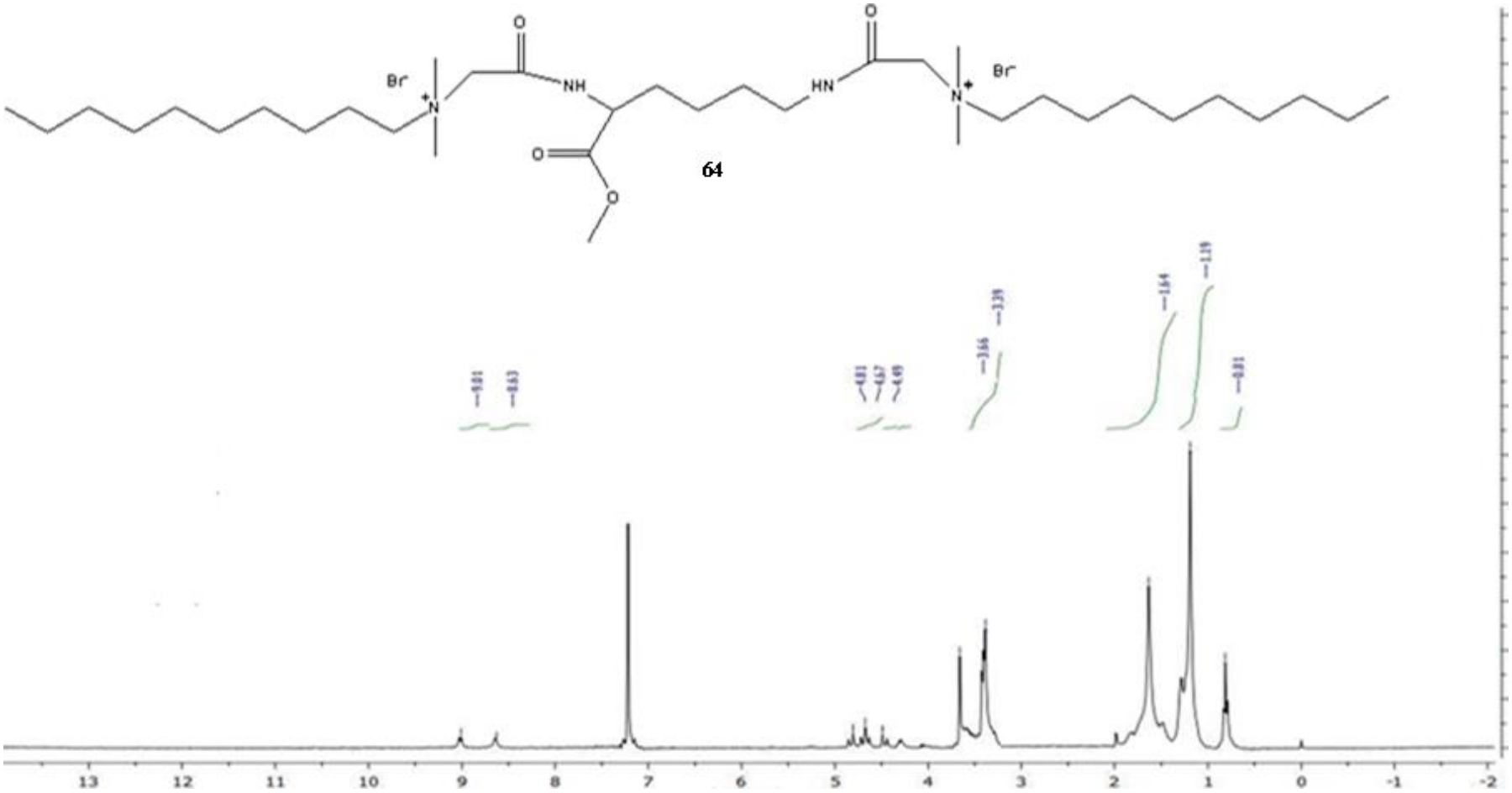
Şekil 6.26: 60 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu



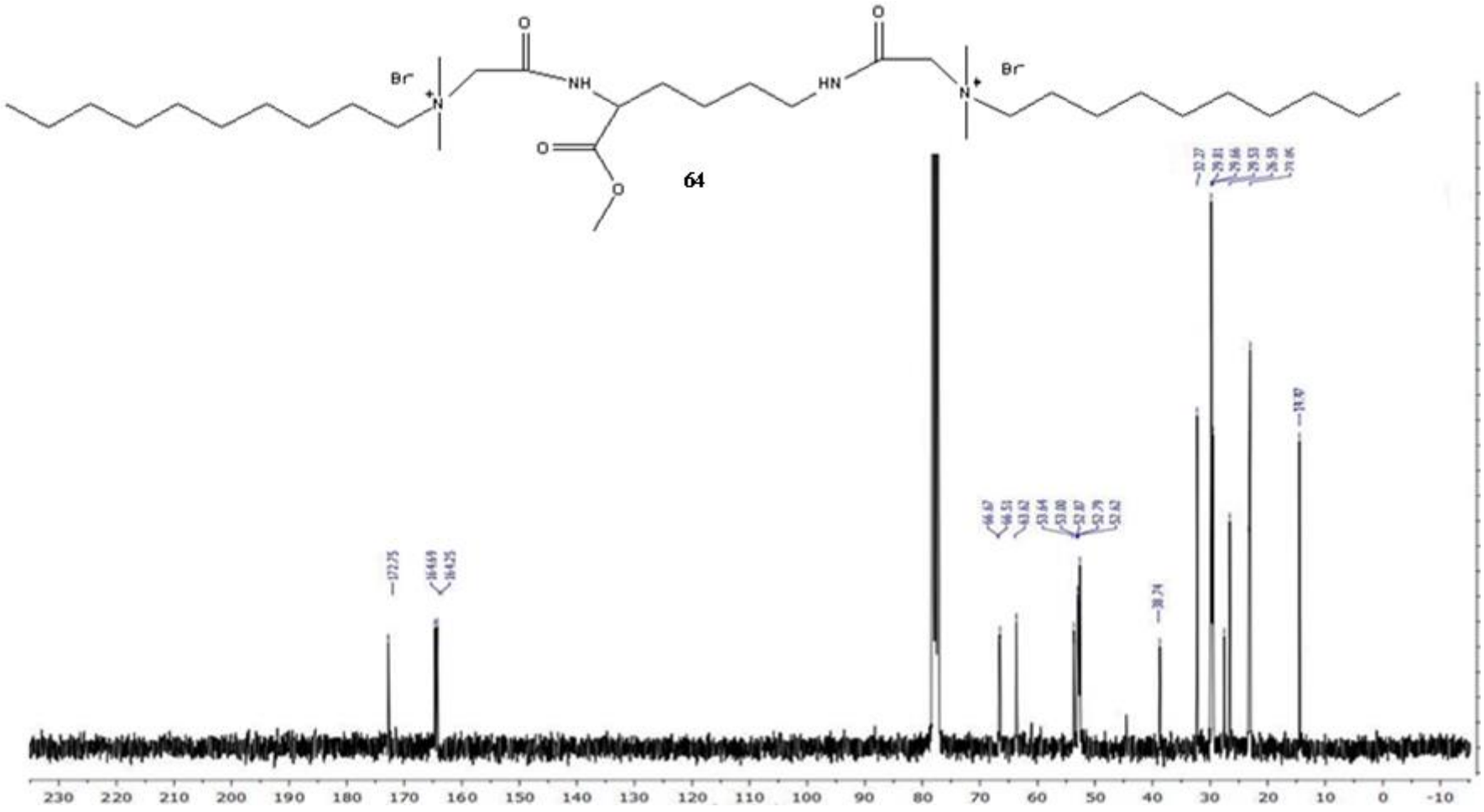
Şekil 6.27: 62 nolu bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu



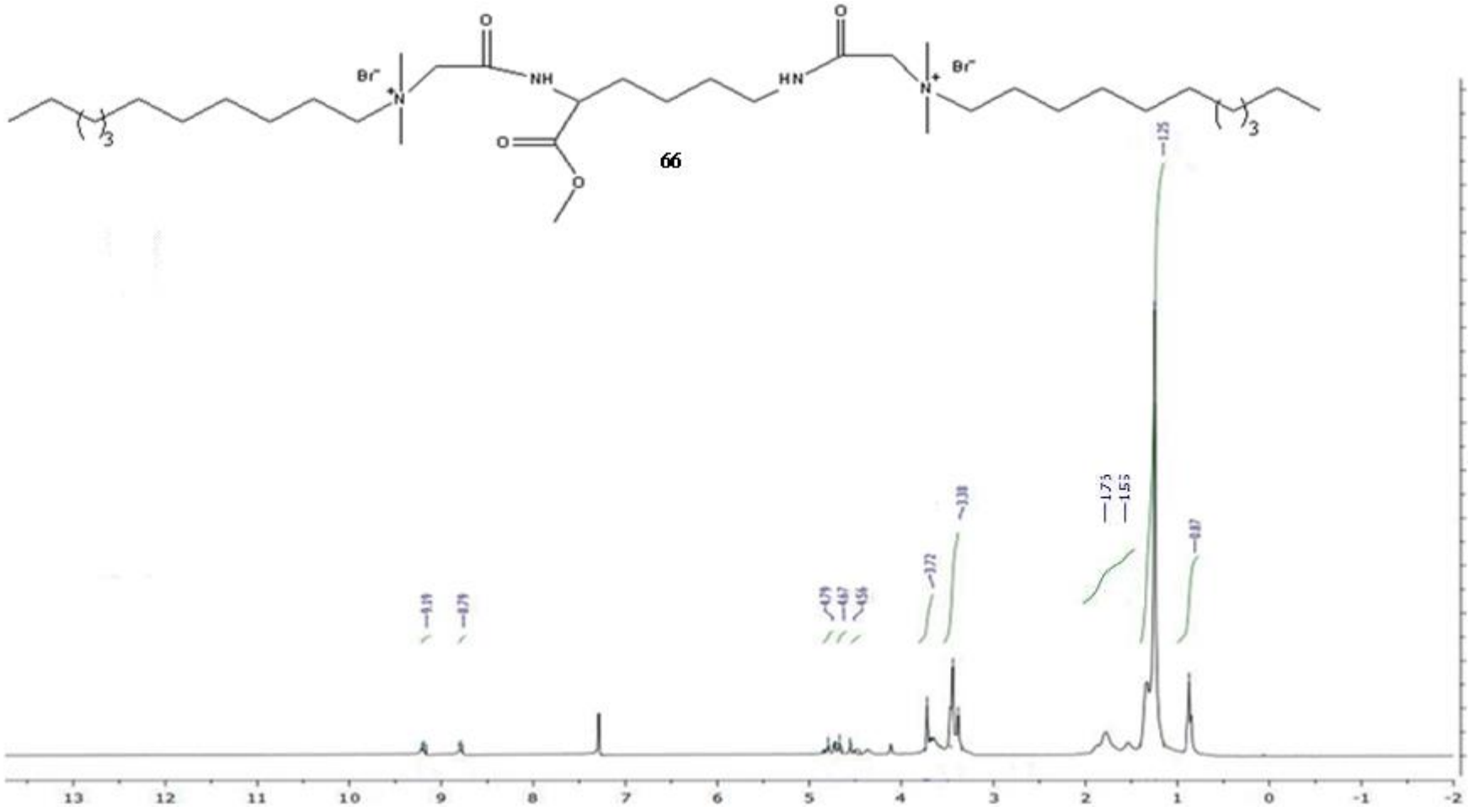
Şekil 6.28: 62 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu



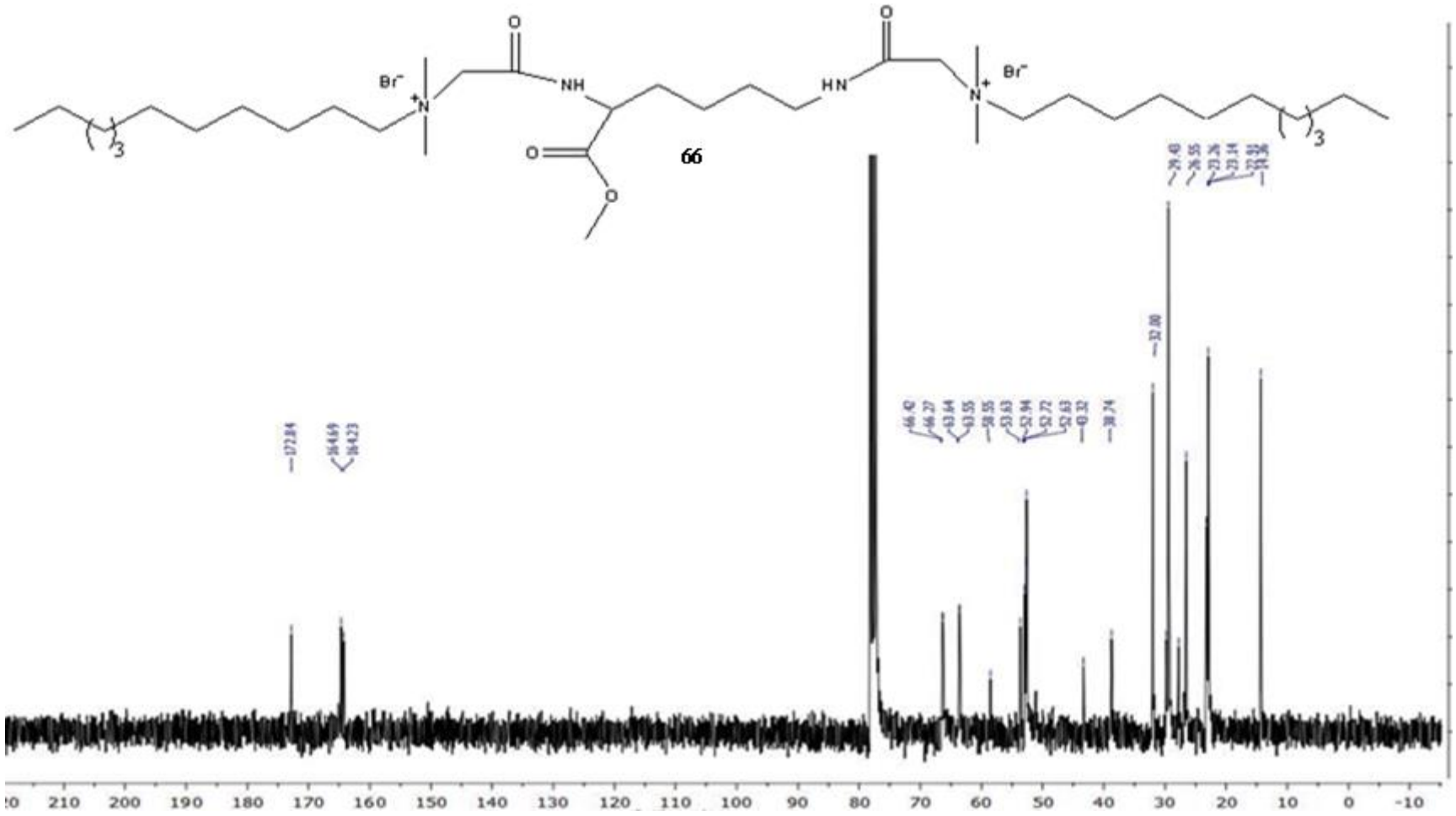
Şekil 6.29: 64 nolu bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu



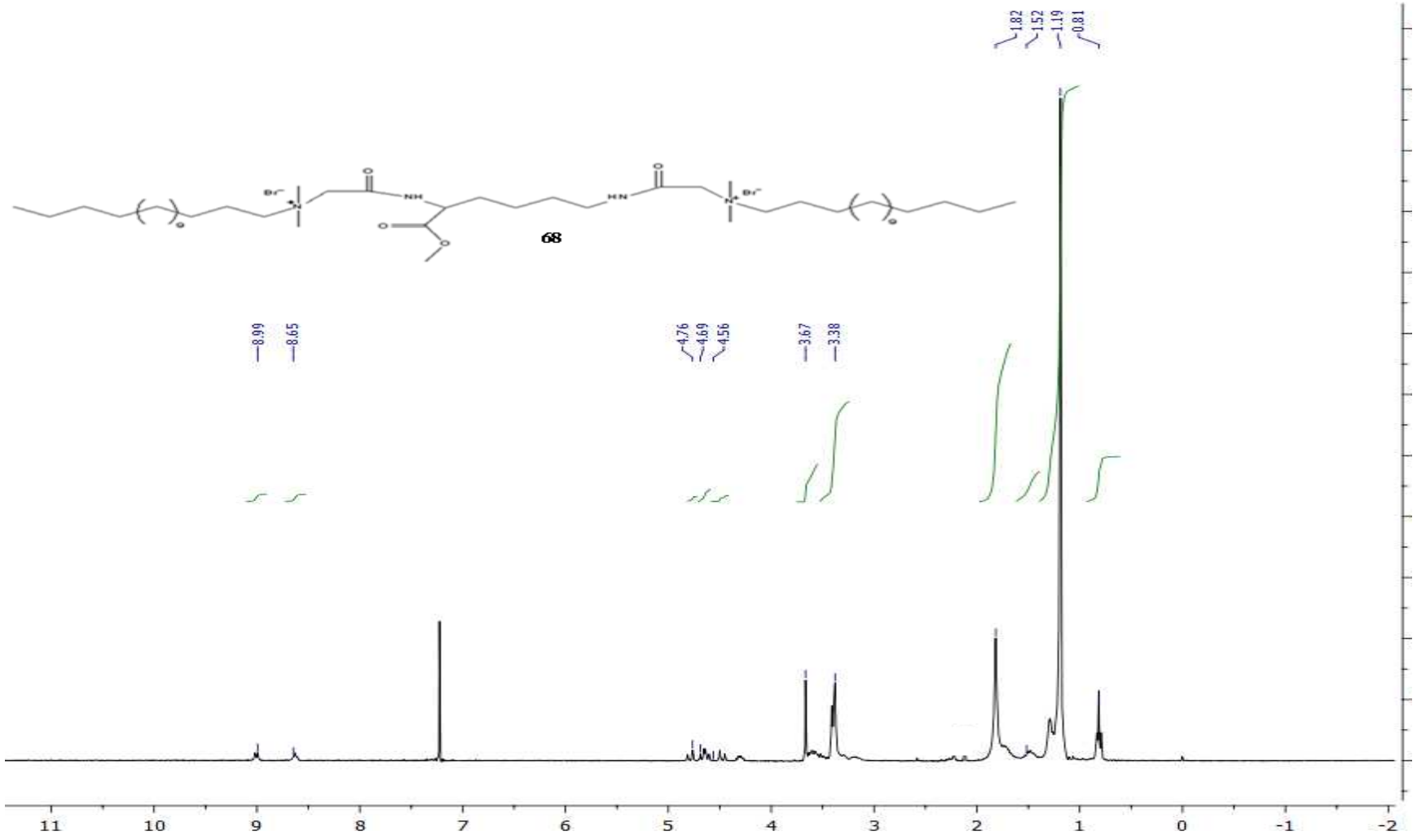
Şekil 6.30: 64 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu



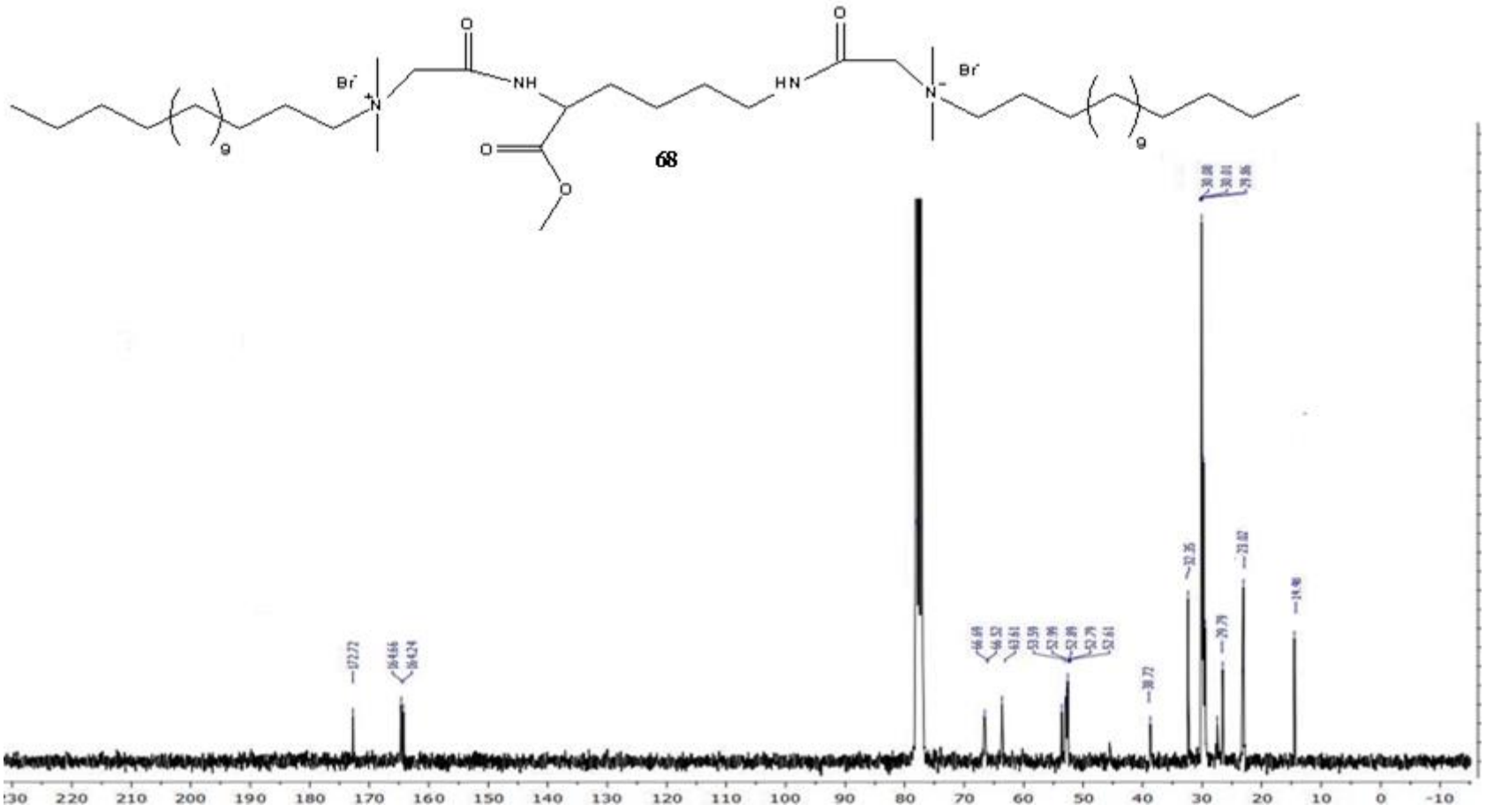
Şekil 6.31: 66 nolu bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu



Şekil 6.32: 66 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrumu



Şekil 6.33: 68 nolu bileşiğin ^{1}H NMR Spektrumu



Şekil 6.34: 68 nolu bileşiğin ^{13}C NMR Spektrum

KAYNAKLAR

[1] Laurier L. Schramm, ***Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petrolium Industry***, Cambridge University Press, Cambridge Universiity, (2000)

[2] Laurier L. Schramm, Elaine N. Stasiuk, ***Surfactants and their applications,*** Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C, 99, 3–48, (2003)

[3] John Texter, **Reaction and Synthesis in Sürfactant Systems**, Marcel Dekker Inc. New York, (2001)

[4] Rosario Ruiz-Baños, ***The Scientific Network of Surfactants: Structural Analysis,*** Journal Of The American Society For Information Scince and Technology, 57(7):949–960, (2006)

[5] https://www.erams.com/static/wqtool/PDFs/bmps_colorado/00564.pdf

[6] http://www.nanoparticles.org/pdf/Salager-E300A.pdf.

[7] F. M. Menger. and C. A. Littau, ***Gemini Surfactants: A New Class of Self-Assembling Molecules,*** J. Am. Chem. SOC. 115, 10083-10090,(*1993)*

[8] Raoul Zana, Jiding Xia***, Gemini Surfactant Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applicalions***, Marcel Dekker Inc, New York, (2005)

[9] Jiaul Hoque, Padma Akkapeddi, ***Cleavable Cationic Antibacterial Amphiphiles: Synthesis, Mechanism of Action, and Cytotoxicities***, Langmuir, 28, 12225-12234, (2012)

[10] Maryse Rapp, Isabelle Giraud, ***Synthesis and Pharmocokinetic Profile of a Quarternary Ammonium Derivative of Chlorambucil, a Potantial Anticancer Drug for he Chemoterapy of Chondrosarcoma,*** Bioorganic & Medicinal Chemistry, 11, 5007-5012, (2003)

[11] Qun Xu • Liyan Wang • Fenglan Xing, ***Synthesis and Properties of Dissymmetric Gemini Surfactants***, J Surfact Deterg, 14, 85–90, (2011)

[12] Maria Rosa Infante and Pere Clapes, ***Amino Acid-based Surfactants,*** C. R. Chimie, 7, 583–592, (2004)

[13] Tianhua Zhou, Jianxi Zhao, ***Synthesis and thermotropic liquid crystalline properties of zwitterionic gemini surfactants containing a quaternary ammonium and a sulfate group, Journal of Colloid and Interface Science,*** 338, 156–162 (2009)

[14] Sen Zhu, Fa Cheng, Jun Wang, ***Anionic Gemini surfactants: Synthesis and aggreation properties in aqueous solutions,*** Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspect, 281, 35-39,(2006)

[15] Sen Zhu, Lijuan Liu, ***Influence of Spacer Nature on the Aggregation Properties of Anionic Gemini Surfactants in Aqueous Solutions,*** J. Surfact Deterg. 14, 221-225, (2011)

[16] Kabir-ud-Din* and Waseefa Fatma, ***Role of cationic gemini surfactants toward enhanced ninhydrin–tryptophan reaction***, J. Phys. Org. Chem. 20, 440–447, (2007)

[17] Halide Akbaş, Aylin Elemenli, Mesut Boz, ***Aggreation and THermodynamic Properties of Some Cationic Gemini Surfactants***, J. Surfact. Deterg. s11743-011-1270-7, (2012)

[18] Hong Tan, Huining Xiao, ***Synthesis and antimicrobial characterization of novel L-lysine gemini surfactants pended with reactive groups***, Tetrahedron Letters, 49, 1759–1761, (2008)

[19] Chuanlong Wu a,b,c, Xiangkai Fu***, New simple and recyclable O-acylation serine derivatives as highly enantioselective catalysts for the large-scale asymmetric direct aldol reactions in the presence of water***, Tetrahedron, 67, 4283-4290, (2011)

[20] Mathias Muth,† Wiebke Bender, ***Systematic Development of High Affinity Bis(ammonio)alkane-type Allosteric Enhancers of Muscarinic Ligand Binding,*** J. Med. Chem. *46*, 1031-1040, (2003)

[21] Pei Xun Li,*, Chu Chuan Dong, ***Adsorption of Gemini Surfactants with Partially Fluorinated Chains at Three Different Surfaces: Neutron Reflectometry Results,*** Langmuir, 27(2), 656–664, (2011)

[22] Thi Huong Viet Ngo, Christine Damas *, Re´gine Naejus, Robert Coudert, ***Synthesis and comparative behaviour study of fluorocarbon and hydrocarbon cationic surfactants in aqueous media,*** Journal of Fluorine Chemistry, 131, 704–708, (2010)

[23] Om D. Gupta,a Paul Douglas Armstrongb and Jean'ne M. Shreevec, ***Quaternary trialkyl(polyfluoroalkyl)ammonium salts including liquid iodides,*** Tetrahedron Letters, 44, 9367–9370, (2003)

[24] Chuanlong Wu,[a] Xiangkai Fu, ***A Highly Efficient, Large-Scale, Asymmetric Direct Aldol Reaction Employing Simple Threonine Derivatives as Recoverable Organocatalysts in the Presence of Water,*** Eur. J. Org. Chem. 1291–1299, (2011)

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Ankara Altındağ'da doğdu. İlköğretimini Mareşal Fevzi Çakmak İlköğretim ve Hacı Bektaş-ı Veli İlköğretim okullarında tamamladı. Orta öğrenimini Yunus Emre Lisesinde tamamladı. 2007 yılında Trakya Üniversitesi Kimya Bölümünü kazandı ve 28.06.2011 tarihinde Trakya Üniversitesinden mezun oldu. 2011 yılında Trakya Üniversitesi Organik Kimya Ana Bilim Dalında yüksek lisan eğitimine başladı. Polimer Destekli Reaktiflerin Organik Sentezlerde Kullanımı' konulu seminerini başarıyla gerçekleştirdi.