İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOR ESTERLERİ ÜZERİNDEN ALKİL SÜLFATLARIN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cem Emre AKBAŞ

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimya

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOR ESTERLERİ ÜZERİNDEN ALKİL SÜLFATLARIN SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Cem Emre AKBAŞ
(509081209)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07.05.2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 07.06.2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Niyazi BIÇAK (İTÜ)
Prof. Dr. Nüket ÖCAL (YTÜ)

HAZİRAN 2010

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmalarım süresince danışmanım olarak, her zaman beni yönlendiren, her konuda desteğini gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Okan SİRKECİOĞLU'na ve çalışmamın her evresinde sayısız yardımlarını gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Niyazi BIÇAK'a teşekkürü borç bilirim. Çalışmam boyunca benimle bilgilerini paylaşan ve her konuda yardımcı olan Ar. Gör. Bünyamin Karagöz'e ve Kimya Yüksek Mühendisi Deniz GÜNEŞ'e, ayrıca Organik Kimya Anabilim dalındaki diğer hocalarım ve çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim. Her zaman desteklerini gördüğüm yıllardan beridir süregelen değerli arkadaşlarım Barış GÜRE ve Barış İLKGÜL'e teşekkür ederim. Son olarak, her zaman yanımda olan, tez çalışmam sırasında da desteklerini esirgemeyen babam İsmail AKBAŞ, annem Sevgi AKBAŞ'a, çok teşekkür ederim.

Haziran 2010

Cem Emre AKBAŞ

Kimyager

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **ix**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xiii**
ÖZET ..... **xv**
SUMMARY ..... **xvii**
1. GİRİŞ ve AMAÇ **1**
2. TEORİK KISIM **3**
2.1 Yüzey Aktif Madde 4
2.1.1 Anyonik yüzey aktif maddeler 4
2.1.1.1 Sülfatlar 4
2.2 Alkil sülfatların genel sentez yöntemleri 5
2.2.1 Alkollerin doğrudan sülfürik asitle sülfatlanması 5
2.2.2 Alkollerin Kükürt trioksit komplekleriyle sülfatlanması 6
2.2.2.1 Kükürt trioksitin fiziksel ve kimyasal özellikleri 6
2.2.2.2 Kükürt trioksit kompleksleri 6
2.2.2.3 Tersiyer amin-SO3 bir başka elde edilme yöntemi 8
2.2.3 Diğer alkil sülfat sentez yöntemleri 8
2.2.3.1 Dialkil sülfitlerin klor sülfonik asitle oksidasyonu ile 8
2.2.3.2 Alkil kloro sülfatların alkolat ve alkollerle reaksiyonu 9
2.2.3.3 Alkollerin disikloheksilkarbodimid (DCC) varlığında sülfürik asit ile sülfatlanması 9
2.2.3.4 Dialkil sülfitlerin diğer yükseltenlerle muamelesiyle alkil sülfat sentezi 10
2.2.3.5 Alkil klorosülfonatlar ile korunmuş alkil sülfat sentezi 11
2.2.3.6 Alkil klorosülfonatların ortoformatlarla reaksiyonu 12
2.3 Alkil sülfatların alkilleme reaktifi olarak kullanıldığı reaksiyonlar 12
2.3.1 Aminlerin alkillenmesi 12
2.3.2 Karboksilik asitlerin alkillenmesi 13
2.3.3 Tiyollerin alkillenmesi 14
2.3.4 Peroksi asitlerin alkillenmesi 14
2.3.5 Fenollerin alkillenmesi 14
2.3.6 Aktif metilen gruplarının alkillenmesi 14
2.3.7 Aromatik halkanın dialkil sülfatlarla Fridel-Crafts alkillenmesi 15
2.3.8 Alkil sülfatların Grignard reaktifiyle reaksiyonu 15
2.3.9 Dialkil sülfatların ROMgBr ile reaksiyonu 16
2.4 Bu çalışmada ortaya konan yöntemin önemi 16
3. DENEYSEL KISIM **19**
3.1 Kullanılan Aletler 19

3.1.1 Nükleer manyetik rezonans (NMR) Spektrometre 19
3.1.2 İnfrared spektrofotometre (IR) 19
3.1.3 Kullanılan Kimyasallar 19
3.2 Trialkil Boratların Sentezi için Genel Prosedür 19
3.3 Sülfat Esterlerinin Sentezi 20
3.3.1 Dialkil sülfatların elde edilmesi için genel prosedür 20
3.3.2 Monoalkil sülfatların elde edilmesi için genel prosedür 21
3.4 Sülfat Tayini 22
4. SONUÇ VE TARTIŞMA 23
4.1 Dialkil sülfatların sentezi 23
4.2 Mono Alkil Sülfatların Sentezi 28
4.3 Bor esterlerinin asidolizi ile sentezlenen monoalkil sülfat sentezi 28
4.4 Yorumlar 30
KAYNAKLAR 33
EKLER 36
ÖZGEÇMİŞ 49

KISALTMALAR

DCC	**:** Disikloheksilkarbodiimid
DMF	**:** Dimetil Formamid
THF	**:** Tetrahidrofuran
SDS	**:** Sodyum dodesil sülfat
NMR	**:** Nükleer Manyetik Rezonans

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Trialkil aminlerin bazlıklarının kıyaslanması..... 7
Çizelge 3.1 : Bor esterlerinin 5-10 mmHg'daki kaynama noktası 20
Çizelge 4.1 : Bor esterlerinin asidolizi ile sentezlenen dialkil sülfatların verimi..... 25
Çizelge 4.2 : Bor esterlerinin asidolizi ile sentezlenen monoalkil sülfat sentezi..... 28

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1 : Yeni metodla sentezlenen dibütil sülfatın ^{1}H-NMR spektrumu..... 23
Şekil 4.2 : Çözücü ortamında sentezlenen dibütil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu. 24
Şekil 4.3 : Dibütil sülfata ait FT-IR spektrumu. 26
Şekil 4.4 : Monobutil sülfata ait 1H-NMR spektrumu 30
Şekil A.1 : Dibütil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu..... 39
Şekil A.2 : Diizobütil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu..... 39
Şekil A.3 : Diamil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu..... 40
Şekil A.4 : Diheksil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu 40
Şekil A.5 : Di-2-etil-1-heksil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu..... 41
Şekil A.6 : Dioktil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu..... 41
Şekil A.7 : Didekanil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu 42
Şekil A.8 : Diizodekanil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu 42
Şekil A.9 : Disikloheksil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu..... 43
Şekil A.10: Monobutil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu 43
Şekil A.11: Monooktil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu 44
Şekil A.12: Dibutil sülfata ait FT-IR spektrumu 44
Şekil A.13: Diizobutil sülfata ait FT-IR spektrumu 45
Şekil A.14: Diamil sülfata ait FT-IR spektrumu 45
Şekil A.15: Dihegzil sülfata ait FT-IR spektrumu..... 46
Şekil A.16: Di-2etil hegzil sülfata ait FT-IR spektrumu 46
Şekil A.17: Dioktil sülfata ait FT-IR spektrumu 47
Şekil A.18: Didekanil sülfata ait FT-IR spektrumu..... 47

BOR ESTERLERİ ÜZERİNDEN ALKİL SÜLFATLARIN SENTEZİ

ÖZET

Mono and dialkil sülfatlar organik kimyada alkilleme reaktifi olarak yaygın bir kullanıma sahip olan yapılardır. Sodyum ve potasyum mono alkil sülfat tuzları çeşitli deterjen formülasyonunun ve diğer su bazlı dispersiyon veya emülsiyonların temel bileşenini oluşturur. Ayrıca sülfat mono esterler protein, polisakkarit ve streroid gibi biyolojik yapılarda yaygın bir şekilde bulunur.

Alkil sülfatların sentezindeki en genel metotlar alkollerin sülfürik asit ve tersiyer amin-SO_3 kompleksleri ile sülfatlanmasını kapsamaktadır. Piridin ve trialkil aminlerin SO_3 kompleksleri ile primer ve sekonder alkollerin sülfatlanmasında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.Trialkil amin-SO_3 komplekleri benzer sülfatlama etkisi gösterir, fakat saklama süresince önemli bir şekilde bozunmaya uğrar ve bu nedenle karbon sayısı 8 ile 16 arasında içeren alkolerle sulfatlama verimleri önemli ölçüde azalır. Alkollerin sülfürik asit veya kükürt trioksitle direk sülfatlanması su çekilmesi (dehydration), tekrar su katılması (hydration), eterleşme veya esterleşme gibi yan reaksiyonların oluşmasından dolayı yeterli bir verim vermemektedir. Sülfürik asit ile direk sülfatlama yoluyla yüksek saflıkta dimetil sülfat oluşturan tek alkol metanoldur. Çünkü β hidrojenin olmamasından dolayı alken, iso alken ve eter gibi yan ürünlerin oluşmasına imkan yoktur.

Kısacası, laboratuvar veya endrüstriyel ölçeklerde sülfat esterlernin elde edilmesi tersiyer amin-SO_3 kompleks tuzlarının reaktif olarak kullanıldığı klasik proseslerle sınırlanmış gibi gözükmektedir.

Bu çalışmada, mükemmel bir verimle alkil sülfat elde edilmesine imkan veren yeni, güvenli ve ucuz bir sülfatlama metodu geliştirilmiştir. Trialkil boratların sülfürik asit ile asidolizine dayanan bu yeni metotda dialkil sulfatlar 0^oC'de 1.5 mol sülfürik asidin 1mol trialkil borata damla damla ilave edilmesiyle elde edilebilmektedir. Renk değişiminin gözlenmediği asidoliz reaksiyonu oda sıcaklığında 1-2 saat içinde tamamlanır. Asidoliz reaksiyonunun ilerleyişi borik asidin çökmesiyle çıplak gözle takip edilebilmektedir. Deneysel çalışmalar reaksiyonın bu şartlarda bor esterlerinin kantitatife yakın verimlerle sülfat esterlerine dönüşmesiyle sonuçlandığını göstermiştir.

Yüksek reaksiyon verimi, ürünlerin saflığı ve işlemin kükürt trioksit veya klorsülfonik asit gibi tehlikeli kimsalların kullanılmasını gerektirmeden yapılabilmesi bu çalışmada ortaya konan yöntemin genel sülfatlama metodu olarak büyük ölçekli alkil sülfatların üretiminde kullanılmaya uygun olduğunu işaret etmektedir.

SYNTHESIS OF ALKYL SULFATE VIA ACIDOLYSIS OF BORON ESTERS WITH SULFURIC ACID

SUMMARY

Mono and dialkyl sulfates are valuable intermadiates having extensive use in organic chemisrty as alkylating agent. Sodium and potassium salts of mono alkyl sulfates are the main constituent of various detergent formulations and other water-based dispersions/emulsions. Sulfate mono esters are also widespread in biological structures as protein, polysaccharide and steroid.

Traditional methods of their preparation involve sulfation of alcohols with sulfuric acid and tertiary amine –sulfur trioxide complexes. Complexes of SO_3 with pyride and trialkyl amine have been extensively used in sulfation of primary and secondary alcohols. Trialkylamine-SO_3 complex shows similar sulfating efficiency, but deteriorates significantly during storage and it is reported that the yield is generally low when it reacts with C_8-C_{16} alcohols. Direct sulfation of alcohols with sulfuric acid or sulfur trioxide does not give satisfactory yields, owing to because of the side reactions occurring such as dehydration-hydration, etherification or esterification. Methanol is the only alcohol yielding dimethyl sulfate in high purities by direct sulfation with H_2SO_4. Methanol is lack of β-hydrogen and does not yield the by-products, such as alkenes, *iso* alkenes and the resulting product is generally free of such impurities

Briefly, current sulfating procedures for laboratory or industrial scale production of alkyl sulfates seem to be confined to use of tertiary amine-SO_3 complex salts.

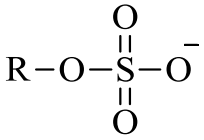
In this work, we describe a novel, safe and cheap sulfation process yielding alkyl sulfates in near quantitative yields. This process is based on acidolysis of trialky borates with sulfuric acid and simply achieved by drop wise addition of sulfuric acid (1.5 moles) to trialky borate (1.0 mole) at 0 ^{o}C. The acidolysis reaction is completed within 1-2 h at room temperature. No coloration is observed during the course of reaction. Occurrence of the acidolysis is visually followed by precipitation of the boric acid.

The crude product so obtained is almost pure as inferred from their NMR spectra.

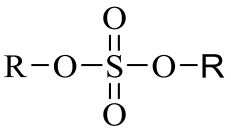
High reaction yields, avoidance the use of dangerous chemicals such as sulfur trioxide or chlorosulfonic acid make the procedure superior to common sulfation methods. Considering purities of the products and simplicity of the process, this procedure seems to be very suitable also for large-scale production of alkyl sulfates.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Alkil sülfatlar sülfürik asidin ester formlarıdır. Mono ve Di alkil sülfat şeklinde ifade edilen bu esterler organik kimyada aminleri [1], karboksilik asitleri [2]**,** alkolleri [3], tiyolleri [4] alkillemede kullanılan önemli alkilleme ajanlarıdırlar **(1.1)**.



monoalkil sülfat



Dialkilsülfat

(1.1)

Alkil sülfatların bilinen üç tane genel sentez yöntemi vardır. Bu yöntemler primer ve sekonder alkollerin sülfürik asit [5], klorosulfonik asit ve kükürt trioksit [6] ile olan reaksiyonlarıdır. Alkollerin sülfürik asitle reaksiyonu sonucunda düşük verimde alkil sülfatlar elde edilir. Bunun nedeni metanol hariç diğer alkollerin β-eliminasyonu ile alken oluşturmasıdır. Oluşan alken asit katalizli ortamda tekrar reaksiyona girerek izomer alkollerin veya bunların eterlerinin yansıra ve izomer alkenler meydana gelmektedir. Diğer sentez yöntemleri ise primer ve sekonder alkollerin SO_3-tersiyer amin [7] ve klorsülfonik asit-tersiyer amin [6] kompleks tuzları ile olan reaksiyonuyla alkil sülfatlar sentezlenmektedir. Ancak bu kompleks tuzların elde edilmesi dahi başlıbaşına bir problem olmakla kalmayıp pridinin reaksiyon ortamından uzaklaştırılması zorluğu ortaya çıkmaktadır. Literatürde bu üç genel yöntem haricinde daha az kullanılan bazı alkil sülfat sentez yöntemleri de bulunmaktadır. dialkil sülfitlerin oksidasyonu ile [8] veya Sülfüril klorürle alkollerin etkileşmesiyle oluşan alkil klorosülfatların bazik ortamda alkollerle reaksiyonu yoluyla da alkil sülfatlar sentezlenebilmektedir [9]. Bu sonuncu yöntem simetrik olmayan dialkil sülfatların da elde edilmesine imkan vermektedir. Bunların dışında disikloheksilkarbodiimid (DCC) varlığında alkollerın sülfürik asitle reaksiyonuyla da sülfat esterleri elde edilmektedir [10]. Alkil sülfatlar aminleri, karboksilik asitleri ve alkollerin alkillenmesinde kullanılmalarının yanı sıra Fridel Craft reaksiyonunda alkilleme reaktifi olarak da kullanılmaktadır [11]. Alkil sülfatlar, Grignard reaktifi ile

reaksiyona girerek alkillenmiş aromatiklerin veya daha uzun zincirli hidrokarbonların sentezine imkan sağlarlar [12]. Bu bileşikler ayrıca aktif metilen grubu içeren grupları C-alkillenmesinde [13], fenolün [14] ve peroksi asitlerin [15] O-alkillenmesinde de kullanılmaktadır.

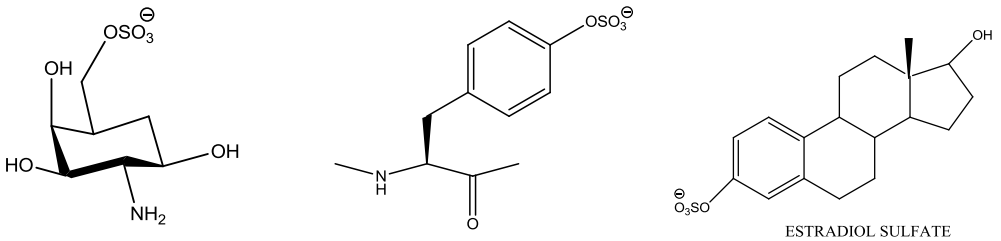
Bu çalışmada mono ve dialkil sülfat bileşiklerinin literatürde bilinmeyen bir metotla sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu yeni metodda, bor esterlerinin sülfürik asitle oda sıcaklığındaki reaksiyonundan tek bir reaksiyon kademesinde elde edilebilecekleri ortaya konmuştur. Ayrıca bu genel yöntemin monoalkil sülfatların sentezinde de kullanılabileceği gösterilmiştir.

Aynı prosedürün ufak değişiklikle ve çözücü ortamında reaksiyonla sülfonat esterlerinin sentezlenmesinde de başarıyla kullanılabileceği kanıtlanmıştır.

Elde edilen bileşiklerin yapıları ve saflıkları, ^{1}HNMR, FT-IR, kırılma indisi ölçümleri ve sülfat içeriği tayini gibi konvansiyonel analiz teknikleriyle kanıtlanmıştır.

2. TEORİK KISIM

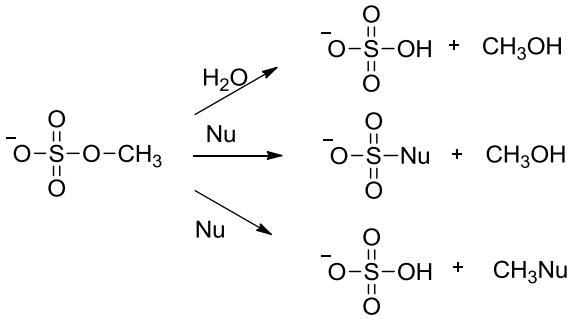
Sülfürik asidin mono ve dialkil esterleri alkil halojenürlerin alternatifi olup organik kimyada önemli alkilleme reaktifi olarak kullanıldığı bilinmektedir [8]. Alkil sülfatlar saf halde genellikle renksiz sıvı bileşiklerdir. Sülfat mono esterlerinin protein [16], polisakkaritler [17] ve steroidler [18] gibi biyolojik yapılarda bulunduğu bilinmektedir. Bu yapılardaki mono alkil sülfatlar hormon düzenleme [19], moleküler düzenleme [20], zehirsizleştirme [21] ve protein-protein etkileşimi [22] gibi biyoproseslerde yer aldığından büyük bir öneme sahiptirler (**2.1**). Ayrıca karbonhidratların sülfat esterlerinin hücreler arası iletişimde önemli bir rol oynadıkları ortaya konmuştur [23].



6-SULFO-GALACTOSAMINE TYROSINE SULFATE ESTRADIOL SULFATE

(2.1)

Yakın zamanda yapılan bir araştırmanın sonuçlarına göre, mono alkil sülfatların da sulu reaksiyon ortamlarında bile alkilleme reaktifi olarak kullanılabilmektedirler [24] (**2.2**).



(2.2)

Mono alkil sülfatlar alkilleme reaktifi olmalarının yanı sıra uzun zincirli analogları deterjan endrüstisinde yüzey aktif madde (anyonik sürfaktant) olarak uzun süredir yaygın şekilde kullanılmaktadır.

2.1 Yüzey Aktif Madde

Suda, sulu bir çözeltide veya susuz ortamda çözündüklerinde sıvı yüzeyini küçülten, yani yüzey gerilimini azaltan maddelere yüzey aktif madde denir. Bir yüzey aktif madde, örneğin suda çözünebilen ve suda çözünmeyen gibi birbirine benzemeyen iki ayrı yapısal grubu aynı molekülde içeren organik bir bileşiktir. Bileşim, çözünme, yerleşim ve benzemeyen grupların relatif büyüklükleri bileşiğin yüzey aktivitesini belirler. Yüzey aktif maddelerin istenen özelliklere sahip olup olmadıkları, kimyasal yapılarına bakılarak tahmin edilebilir [25]. Yüzey aktif maddeler hidrofilikleri veya çözünebilir grupları temel alınarak anyonik, noniyonik, katyonik ve amfoterik olarak dört sınıfa ayrılırlar.

2.1.1 Anyonik yüzey aktif maddeler

Anyonik yüzey aktif maddelerdeki hidrofilik parçacık, negatif yüklenmiş polar bir gruptur. Bu polar grup karboksilat, sülfonat, sülfat veya fosfat grubudur. Dört anyonik grubunda sodyum tuzlarının, yumuşak sudaki ve seyreltik alkali çözeltidaki çözünebilme gücü yaklaşık olarak aynıdır. Sodyum ve potasyum tuzları genellikle suda daha çok, hidrokarbonlarda daha az çözünür [26].

2.1.1.1 Sülfatlar

Sülfatlardaki hidrolitik grup $-OSO_3^-$ olup, sulfonatlardan farklı olarak hidrofobik grubun karbonu oksijen atomuna bağlıdır. Buradaki ilave oksijen sülfatları sulfonatlardan daha kuvvetli çözünebilir grup haline getirir. Ayrıca C-O-S bağı, sulfonatların C-S bağından daha kolay hidroliz olur. Uzun zincirli alkoller, ekivalent oranda sülfürik asitle muamele edildiklerinde, yüzey aktif özelliklere sahip monoalkil sülfatları meydana getirirler. Bu amaçla en çok tercih edilen alkol, dodecil (lauril) alkoldür [27]. Sülfatlanmış alkol, sodyum hidroksit ile nötralize edilerek SDS kısa adıyla bilinen anyonik yüzey aktif madde elde edilir (**2.3**).

$$\begin{aligned} C_{12}H_{25}OH + H_2SO_4 &\longrightarrow C_{12}H_{25}OSO_3H + H_2O \\ C_{12}H_{25}OSO_3H + NaOH &\longrightarrow C_{12}H_{25}OSO_3Na \end{aligned} \qquad (2.3)$$

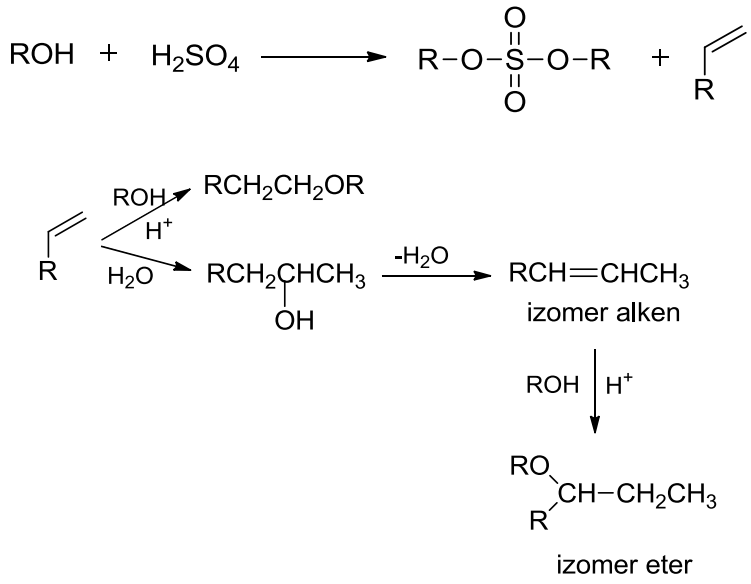
Sülfatlanmış alkoller (alkil sülfatlar) temizleme ürünlerinde kullanılan ilk sentetik yüzey aktif maddelerdir. Normal primer alkolleden oluşan sülfatlar aynı uzunlukta alkil zinciri taşıyan sabunların yumuşama karakteristiklerine ve performansına benzer özellikler gösterirler. Ancak sabunların hidrofilik grubunu oluşturan karboksilat uç grubu bazik şartlarda iyonlaşabildiği halde monoalkil sülfatlar kuvvetli asitten türevlendiklerinden her pH'da tamamen iyonlaşmış durumda bulunurlar. Bu nedenle deterjanlık etkileri pH'dan bağımsızdır.

Bu özellikleri nedeniyle yalnız deterjan endüstisinde değil emülsiyonların ve kolloidal dispersiyonların kararlı kılınması amacıyla da yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Tekstil terbiyesinde de temizleme ve ıslatma reaktifi olarak. kullanılırlar [28].

2.2 Alkil sülfatların genel sentez yöntemleri

2.2.1 Alkollerin doğrudan sülfürik asitle sülfatlanması

Bu yöntem alkil sülfatların endrüstriyel ve laboratuvar koşullarında sentezlenmesinde kullanılan en genel yöntemlerden biridir [5] (**2.4**).



(2.4)

Bu reaksiyonda görüldüğü gibi dialkil sülfatın oluşmasının yanı sıra dehidrasyon ve izomerleşme gibi birtakım yan reaksiyonlar da oluşmaktadır. Bunun sonucunda düşük verimde alkil sülfat sentezi gerçekleşmektedir. Ancak bu yöntem tek karbon içeren metanole kolayca uygulanabilmektedir. Birden fazla karbon içeren alkollerde β-eliminasyonu gerçekleştiği için bu yöntem uygun değildir.

2.2.2 Alkollerin Kükürt trioksit komplekleriyle sülfatlanması

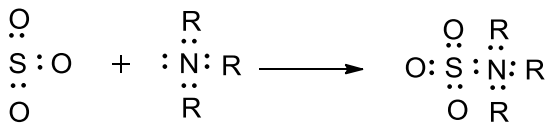
2.2.2.1 Kükürt trioksitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kükürt trioksit (SO_3) oldukça korozif elektrofilik bir reaktif olup elektron donor grup içeren organik bileşiklerle hızlı bir şekilde reaksiyona girmektedir. Alkollerle reaksiyonun çok hızlı olması ve reaksiyon sırasında ısı açığa çıkmasından dolayı molekülden ani su çıkışı nedeniyle koyu renkli katranımsı yan ürünler oluşur [29].

Kükürt trioksit kuru halde 32–44,5°C'de sıvıdır. 32°C altında kristallenerek polimerik yapıda beyaz toz haline gelmektedir. Sıvı SO_3 yukarda belirtilen nedenlerle, yani alkollerle patlarcasına şiddetli bir reaksiyon verdiğinden direkt olarak sülfatlama reaktifi olarak kullanılamaz. Gaz halinde organik bileşiklerle reaksiyona sokulmadan önce kuru hava ile seyreltilmesi gerekir [7]. Gaz hali oleum veya sülfürik asitin destillenmesiyle elde edilebilir. Kükürt trioksit sıvı kükürt dioksit veya yapısında klor içeren solventler içinde saklanabilir [7].

2.2.2.2 Kükürt trioksit kompleksleri

Elektrofilik veya lewis asidi gibi davranan kükürt trioksit lewis bazıyla veya elektron verici gruplarla kompleks oluşturmaktadır [7] (**2.5**)



(2.5)

Kükürt trioksit dioksan, dimetil sülfoksit, ve N,Ndimetil formamid [30] gibi lewis bazlarıyla veya trimetil amin, trietil amin, piridin, N,N-dimetil anilin gibi tersiyer aminlerle [7] SO_3-kompleksleri meydana getirmektedir. SO_3-amin kompleksleri oluşturularak SO_3'ün yüksek asitliği ve reaktifliği azaltılır. SO_3-amin kompleksleri ya gaz SO_3'ün tersiyer aminlerle olan reaksiyonuyla veya klorsülfonik asidin tersiyer aminlerin 1,2 dikloroetan, kloroform, ve karbontetraklorür gibi klor içeren çözücülerdeki çözeltileriyle reaksiyonuyla elde edilirler. Klorsülfonik asitle reaksiyon sırasında yan ürün olarak HCl oluşmaktadır.

Diğer bir metodda ise çözücü olarak sıvı SO_2 kullanılmakta ve SO_3-amin kompleksleri SO_2-amin kompleksleri üzerinden elde edilmektedir. Elde edlilen SO_3 kompleksinin kararlılığı ve dayanıklığı kullanılan tersiyer amine bağlıdır.

Trimetil aminin kompleksi trietil amininkine göre daha kararlıdır ancak reaktivitesi daha azdır.

Çizelge 2.1 : Trialkil aminlerin bazlıklarının kıyaslanması

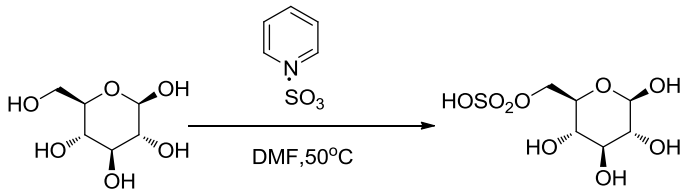
Amin	pKa, H_2O
Trimethylamin	10.72
Triethylamine	10.74
Dimethylaniline	5.06
Diethylaniline	6.56
Pyridine	5.22
2-Methylpyridine	5.96
2,6-Dimethylpyridine	6.72

SO_3-piridin kompleksi: SO_3-piridin kompleksi en ömenli SO_3-amin kompleklerinden biri olup yalnız alkollerin sülfatlanmasında değil, alifatik ve aromatik hidrokarbonların ve asit karakterli heterosiklik bileşiklerin sülfonlanmasında da kullanılmaktadır [31] (**2.6**).

$$\begin{aligned} R{-}H &+ R_3N{-}SO_3 \longrightarrow R{-}SO_3H \\ R{-}OH &+ R_3N{-}SO_3 \longrightarrow RO{-}SO_3H \\ R_2{-}NH &+ R_3N{-}SO_3 \longrightarrow R_2N{-}SO_3H \end{aligned} \qquad (2.6)$$

R:alkil,aril

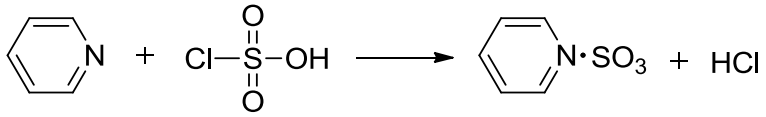
Bu reaksiyonlar genellikle 120°C altında bir sıcaklıkta ve solvent olarak 1,2 dikloroetan kullanılarak gerçekleştirilir. SO_3-piridin (1:1) kompleksi erime noktası 175°C olan beyaz kristal bir maddedir. Bu kompleks (1:2), (2:1) veya (1:1) oranlarında hazırlanmaktadır [7]. Bunlar oda sıcaklığında suda, n-heksan, kloroform, CCl_4, dioksan ve dietil eter gibi çözücülerde çözünmezler [7]. (1:1) kompleksi konsantre sülfürik asit, perklorik asit ve hidroklorik asitte çözünür. Oldukça korrozif olan bu madde su varlığında ısıtıldığında piridin ve sülfürik asite dönüşmektedir [7]. SO_3-piridin (1:1) kompleks tuzu aynı zamanda karbonhidratların sülfat esterlerinin elde edilmesinde de kullanılmıştır (**2.7**).



Glukozun sülfatlanmasi (2.7)

2.2.2.3 Tersiyer amin-SO3 bir başka elde edilme yöntemi

Tersiyer amin-SO_3 kompleksi klor sülfonik asit ile tersiyer aminlerin etkileştirilmesiyle de elde edilmektedir (**2.8**).



(2.8)

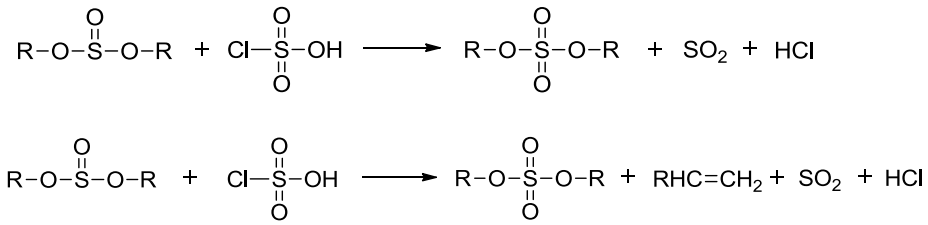
Ancak bu reaksiyon çok ekzotermik olduğundan ve reaksiyondan çok miktarda HCl gazı çıktığından tercih edilmez. Nadiren SO_3 temin edilmediği durumlarda tercih edilir.

Alkollerin doğrudan klor sülfonik asit ile sülfatlanması ise yukarda belirtilen yan reaksiyonlar nedeniyle çok düşük verimde di-alkil sülfatları verir [6].

2.2.3 Diğer alkil sülfat sentez yöntemleri

2.2.3.1 Dialkil sülfitlerin klor sülfonik asitle oksidasyonu ile

Barkenbus ve Owen tarafında 1924 yılında yapılan çalışmada alkil sülfitlerin alkil klorosülfonik asitle 100–130°C'deki reaksiyonundan %55–78 verimle dialkil sülfatlar elde edilmiştir [8]. Burada sülfit esterinin sülfat esterine yükseltgenmesi söz konusudur. Bu reaksiyon klorosülfat esterleriyle de gerçekleştirilebilir (**2.9**). Ancak burada yan reaksiyon olarak alkol bileşenin dehidrasyonu sonucunda SO_2 ve HCl'nin yanı sıra aklenler de oluşur.

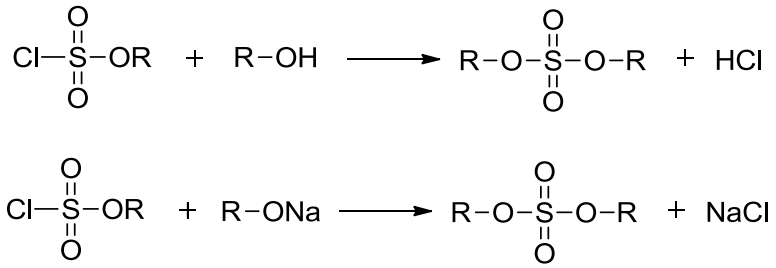


(2.9)

Bu çalışmada düşük karbon sayısına sahip sülfatların kolayca destillenebildiği; yüksek karbon sayısına sahip sülfatların ise reaksiyon ortamında direk olarak eter ile kristallendiği belirtilmiştir.

2.2.3.2 Alkil kloro sülfatların alkolat ve alkollerle reaksiyonu

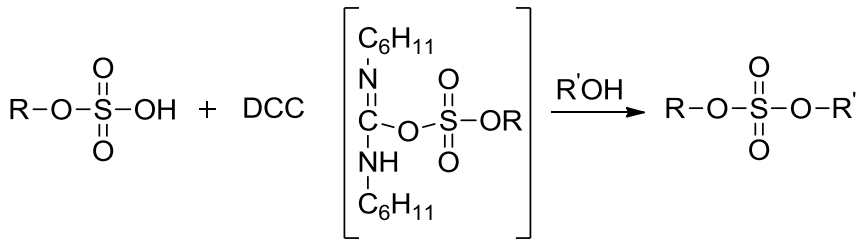
Bushong 1903 yılında düşük zincirli alkollerden yola çıkarak bunların alkil klorosülfatlar ile reaksiyonu ile simetrik ve simetrik olmayan substituye sahip di-n alkil sülfatlar sentezlemiştir [32]. Sementov ve Kiesel tarafından 1958 yılında yapılan çalışmada ise alkil klorosülfatların alkolat ve alkol ile reasiyonuyla %40–74 verimlerle uzun zincirli alkollerin (dekanol, dodekanol, tetradekanol, heksadekanol, oktadekanol) simetrik ve simetrik olmayan di-n-alkil sülfatların elde edilebileceğini göstermişlerdir [9]. Ayrıca zincir sayısı arttıkça verimin de arttığı ileri sürülmüştür (**2.10**).



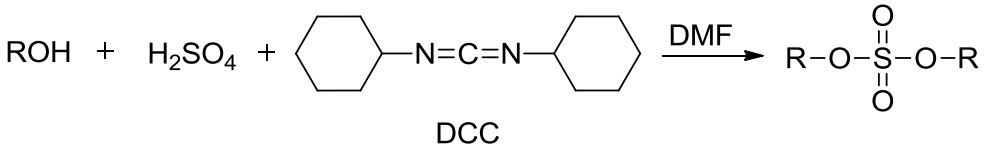
(2.10)

2.2.3.3 Alkollerin disikloheksilkarbodimid (DCC) varlığında sülfürik asit ile sülfatlanması

Bunlardan başka tanınmış bir su çekici organik madde olan disikloheksilkarbodimid (DCC) varlığında (DCC:H_2SO_4:alkol;1:1:5) alkolün hem çözücü hem de reaktif olarak kullanılmasıyla sülfürik asidin alkollerle doğrudan reaksiyonu sonucunda hem mono ve di alkil sülfatların elde edilebileceği gösterilmiştir [10]. Burada nükleofil olan alkolün fazlasını kullanmak suretiyle DCC'nin dimetilformamid (DMF) çözücüde sülfürik asitle reaksiyon sonucunda di alkil sülfatlar iyi verimlerle elde edilebilmiştir (**2.11**).



(2.11)



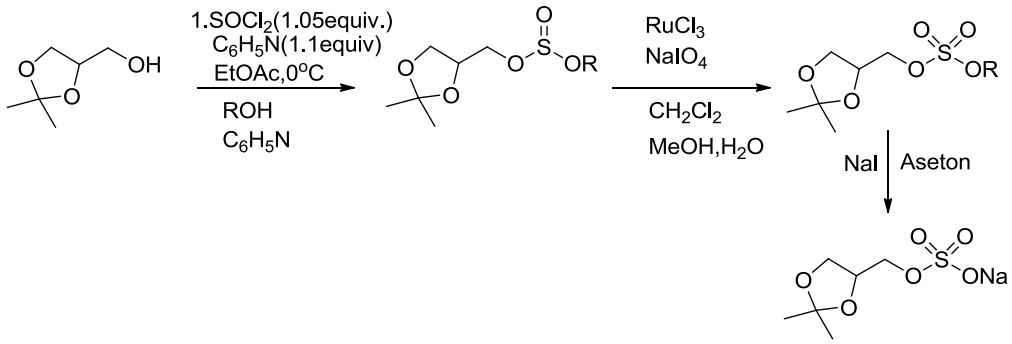
Aromatik ve alifatik karbodimidler kullanılarak DMF varlığında 1-haksadekanol,α-naftol ve 1-oktatiyolün sülfatları da elde edilmiştir. Alifatik karbodimidler ve disikloheksil karbodimid kullanıldığında yüksek verimlerle mono alkil sülfatlar elde edilmiştir. Ancak aromatik karbodiimid kullanıldığında düşük verimle de olsa mono alkil sülfatların oluştuğu da görülmüştür. Karbodiimid türevleri ile gerçekleşen reaksiyonlarda DMF, tetrahidrofuran (THF) ve dioksan gibi çözücüler kullanıldığında THF ve dioksanda reaksiyonun kontrol edilemediği ve istenmeyen yan ürünlerin oluştuğu; DMF de ise bütün karbodiimid türevlerinin çözündüğü ve reaksiyonların yüksek verimde gerçekleştiği görülmüştür.

2.2.3.4 Dialkil sülfitlerin diğer yükseltenlerle muamelesiyle alkil sülfat sentezi

Alifatik primer ve sekonder alkollerin, tıpkı sülfüril klorürle reaksiyonunda olduğu gibi tiyonil klorürle de reaksiyon vererek dialkil sülfitleri verdiği bilinmektedir.

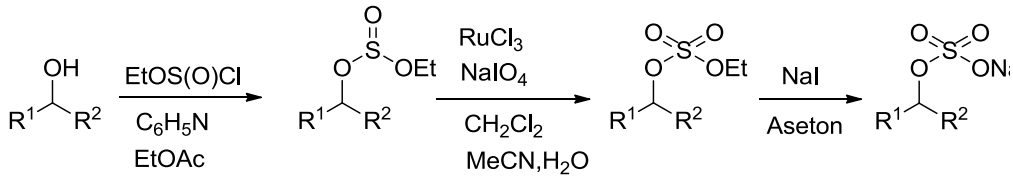
Burada tiyonil klorürün daha az elektrofilik olması dialkil sülfitleri nispeten yan ürün vermeden meydana getirmesine neden olur. Dialkil sülfitlerin sonradan $NaIO_4$ ve $RuCl_3$ ile yükseltgenmesiyle sülfat esterlerinin elde edilmesinin mümkün olduğu gösterilmiştir [23] (**2.12**).

Ancak yapılan denemelerde metil ve benzil sülfitlerin kararlı olmadıkları oksidasyondan önce ve sonra yapıların bozuldukları görülmüştür. Etil, iso-propil ve neopentil ile yapılan denemelerde ise bunların sülfitlerinin kararlı oldukları ve oksidasyon sonucunda yüksek verimde di alkil sülfatlara dönüştürülebildiği ispatlanmıştır. elde edilmiştir. En yüksek verim etil sülfit esterinde görülmüştür. Sentezlenen dialkil sülfatlar aseton ortamında NaI ile reaksiyonuyla da mono alkil sülfatların sodyum tuzlarına dönüştürülebilmiştir (**2.12**).



(2.12)

Aynı çalışmada alkollerin pridin varlığında etil klor sülfitle reaksiyonuyla %80–99 verimlerinde etil sülfit elde edilmiş, bu esterin oksidasyonuyla %90–99 verimlerinde etil ile korunmuş di alkil sülfatlar elde edilmiştir. Elde edilen bu dialkil sülfatlar yine NaI ile muamele edilerek yine yüksek verimlerle mono sülfatlara dönüştürülmüştür **(2.13).**

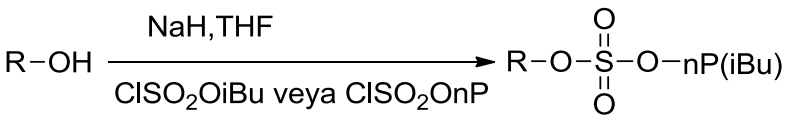


(2.13)

2.2.3.5 Alkil klorosülfonatlar ile korunmuş alkil sülfat sentezi

Levi Simpson ve Widlanski tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada iso-bütil ve neopentil grubu taşıyan klorosülfatlar sentezlenmiş ve neopentil grubunun daha yüksek bir kararlılık sağladığı görülmüştür. İzobutil grubunun kolayca hidrolize uğradığı ve bu yolla karbonhidratların izobutil sülfatları elde edildiğinde bu grubun sodyum iyodürün asetonlu çözeltisinde kolayca sodyum iyonu ile yer değiştirdiği gösterilmiştir [24].

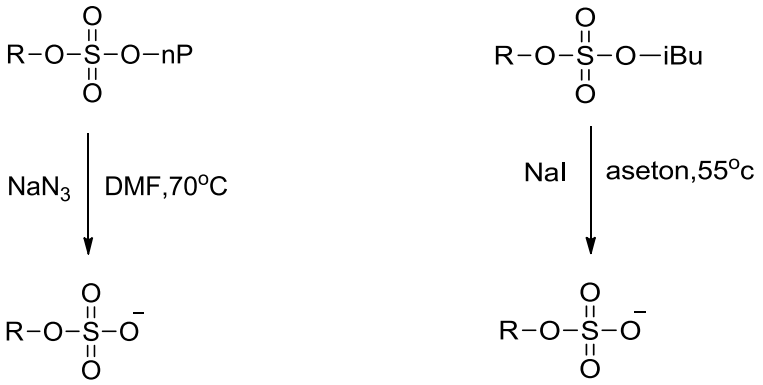
Burada ayrıca fenollerin ve karbonhidratların isobutil ve neopentil klorsülfonatlarla kolay bir şekilde reaksiyona girerek sulfat esterleri sentezlenmiştir [17] (**2.14**).



(2.14)

R:fenol, triozin, glukoz, estron

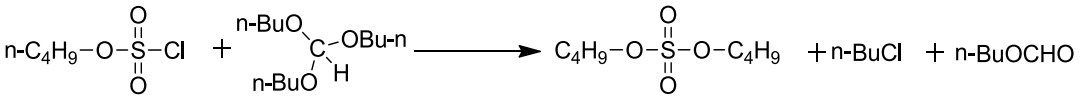
Korunmuş sülfonatlarda neopentil grubu yüksek sıcaklık ve uzun süren reaksiyon şartlarında oldukça kararlı olup sadece reaksiyon ortamından uzaklaştırılma zorluğu vardır [33]. İzobütil grubu ise sülfonatlardan uzaklaştırılması kolaydır ancak nükleofillere ve bazlara karşı daha az dayanıklıdır [34]. Neopentil ile korunmuş mono alkil sülfatlar oda sıcaklığında aylarca bozulmadan saklanılabilir. İzo-bütil ile korunmuş mono alkil sülfatlar ise -20°C'de muafaza edilir ancak oda sıcaklığında yavaş bir şekilde bozulmaya uğrar. Neopentil ve iso-bütil grupları bir polar aprotik çözücüde nükleofille uzaklaştırılabilir. Neopentil grubu DMF çözücüsünde azid nükleofili kullanılarak uzaklaştırılmıştır (**2.15**).



(2.15)

2.2.3.6 Alkil klorosülfonatların ortoformatlarla reaksiyonu

Alkil klorosülfatların ortoformat bileşikleiyle reaksiyonuyla da dialkil sülfatlar elde edilmektedir [35]. Fazla yaygın olmayan bu yöntemle simetrik olmayan dialkil sülfatları elde etmek mümkündür (**2.16**) .



(2.16)

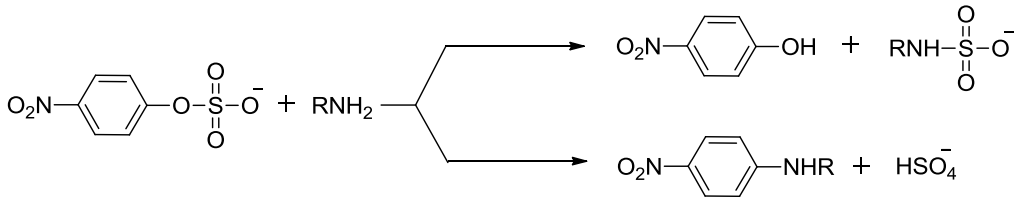
2.3 Alkil sülfatların alkilleme reaktifi olarak kullanıldığı reaksiyonlar

2.3.1 Aminlerin alkillenmesi

Primer, sekonder ve tersiyer aminlerin alkil sülfat ve sülfonatlarla alkilenebildiği uzun süredir bilinmektedir [1].

Fenil sülfatların ise alkil sülfatlardan farklı davrandıkları, N-fenil türevlerinin yanısıra sülfamik asitleri de verdikleri gösterilmiştir.

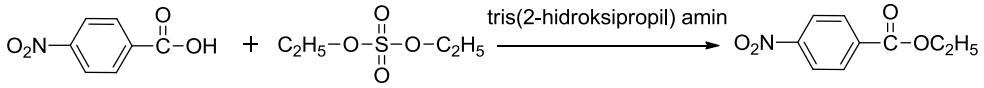
Stephen J**.** Benkovic tarafından yapılan çalışmada alkilleme reaktifi olarak p-nitro fenil sülfat kullanılarak primer, sekonder ve tersiyer aminlerin alkillendiği gösterilmiştir. Burada S-O bağından veya aromatik halkaya bağlı olan C-O bağından kırılma gerçekleşerek iki farklı reaksiyon meydana gelmektedir [1] (**2.17**).



(2.17)

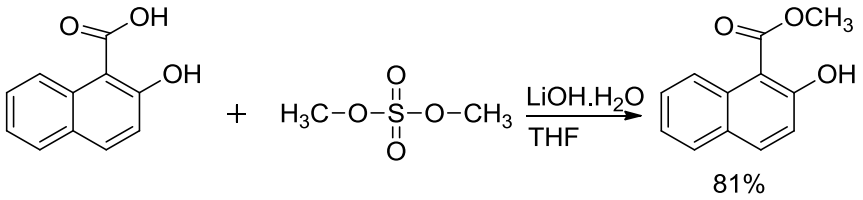
2.3.2 Karboksilik asitlerin alkillenmesi

Dialkil sülfatlar baz katalizörü varlığında karboksilik asitlerle reaksiyona girerek yüksek verimde karboksilik asidin esterlerini meydana getirir (**2.18**). Reaksiyon sırasında asit tutucu olarak tris (2-hidroksipropil) amin veya disikloheksiletil amin gibi aminler kullanılır [2].



(2.18)

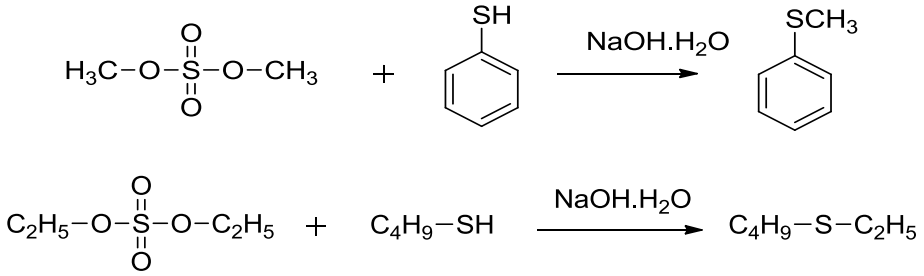
Haworth metilasyonu olarak da bilinen alkilleme reaksiyonunda ise asit bağlayıcı olarak LiOH kullanılmaktadır. Bu yolla dimetil sülfat metilleme reaktifi olarak kullanılarak 2-hidroksi 1-naftenoik asidin karboksil grubu seçimli olarak metillendiği gösterilmiştir [36,37] (**2.19**).



(2.19)

2.3.3 Tiyollerin alkillenmesi

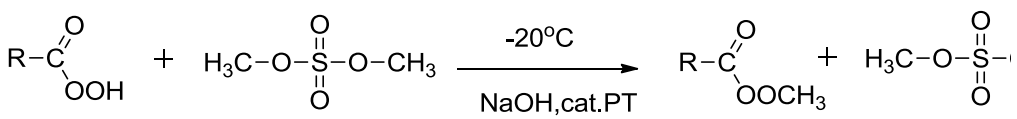
Tiyoller (merkaptanlar) sodyum hidroksit çözeltisi varlığında dialkil sülfat veya p-toluen sulfonat kullanılarak –SH grubu alkillenmektedir (**2.20**). Merkaptanların alkil sülfatlarla alkillenmesine ilişkin literatürde çok sayıda yayın bulunmaktadır [4].



(2.20)

2.3.4 Peroksi asitlerin alkillenmesi

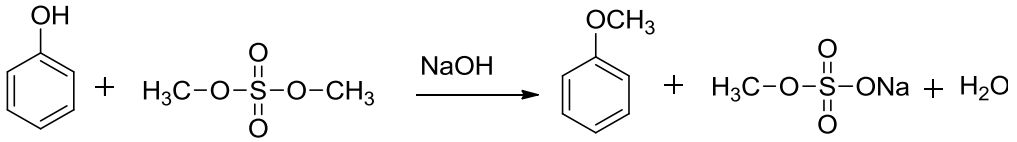
Peroksi asitlerden peroksi ester sentezi oldukça zor bir işlemdir [38]. Ancak dimetil sülfat gibi güçlü bir alkilleme reaktifiyle faz transfer katalizörü yardımıyla peroksi asitlerin alkillenmesiyle peroksi esterler elde edilebilmektedir [15] (**2.21**).



(2.21)

2.3.5 Fenollerin alkillenmesi

Fenollerin O-alkillenmesi dimetil sülfatla sulu sodyum hidroksit ortamında kolayca gerçekleşir ve fenil metil eterler meydana gelir [14] (**2.22**).

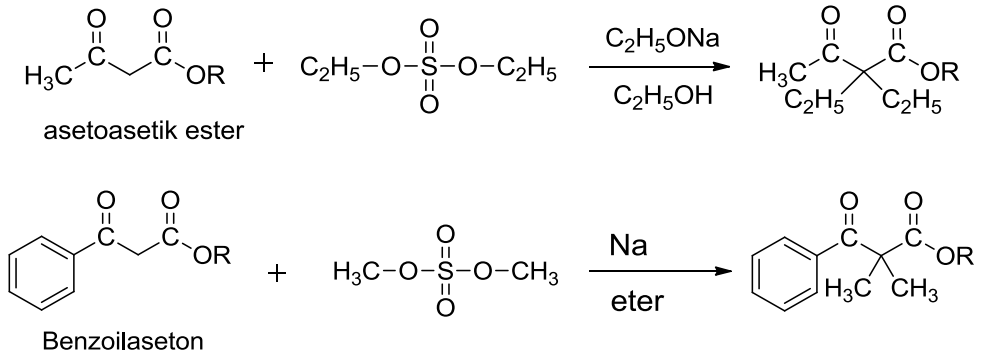


(2.22)

2.3.6 Aktif metilen gruplarının alkillenmesi

Malonik ester, asetoasetik ester, etil asetoasetik ester, siyanoasetik ester, benzoil aseton gibi aktif metilen grubu içeren bileşiklerin metilen karbonları dimetil ve dietil

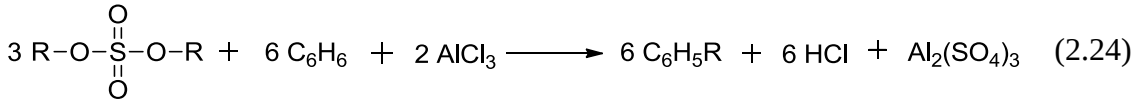
sülfat gibi güçlü alkilleme reaktifleriyle yüksek verimlerle alkillenmektedir [13] (**2.23**).



(2.23)

2.3.7 Aromatik halkanın dialkil sülfatlarla Fridel-Crafts alkillenmesi

Dimetil sülfat, dietil sülfat, diisopropil sülfat ve dibütil sülfat kullanılarak benzenin Fridel-Crafts alkillenmesi konusu ayrıntılı olarak incelenmiş ve bu yolla yüksek verimlerle benzenin mono alkil türevleri elde edilmiştir (**2.24**). Alüminyum klorür /dialkil sülfat oranı 1.44:1 seçildiğinde verimin arttığı gözlenmiştir. Reaksiyon veriminin sıcaklık, reaksiyon süresi ve $AlCl_3$ oranı arttığında arttığı görülmüştür [11].

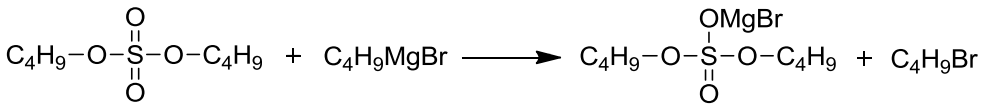


(2.24)

Bifenilin dimetil sülfat veya dietil sülfatla Fridel-Crafts alkillenmesinin meta ve para pozisyonlarında meydana geldiği ve iki farklı ürün verdiği görülmüştür. Bu şartlarda meta pozisyonundan alkillenmenin daha yüksek verimle gerçekleştiği anlaşılmıştır [11].

2.3.8 Alkil sülfatların Grignard reaktifiyle reaksiyonu

Dialkil sülfatların alkil halojenür gibi davranarak Grignard bileşikleriyle bunların alkilleme ürünlerini verdiği gösterilmiştir [39] (**2.25**).



(2.25)

Grignard reaktifi (RMgX) ile dimetil sülfatın reaksiyonu alkil hidrokarbonların sentezi için bilinen önemli bir metotdur [12]. Yine aynı reaksiyonda dimetil sülfat ve RMgX (2:1) oranında kullanıldığında hidrokarbonların alkillenmesinin yanısıra metil halojenürlerin oluştuğu görülmüştür (**2.26**).

$$(CH_3)_2SO_4 + RMgX \longrightarrow RCH_3 + CH_3OSO_2MgX$$

$$2(CH_3)_2SO_4 + RMgX \longrightarrow RCH_3 + CH_3X + (CH_3OSO_2)_2Mg \qquad (2.26)$$

2.3.9 Dialkil sülfatların ROMgBr ile reaksiyonu

Primer, sekeonder, tersiyer alkol, fenol ve enolatların bromomagnezyum türevleri dimetil sülfat veya dietil sülfatla reaksiyonundan alkoksi magnezyumların ve alkil halojenürlerin oluştuğu görülmüştür [40] (**2.27**).

$$2\ ROMgBr + 2\ (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow (RO)_2Mg + 2CH_3Br + Mg(C_2H_5SO_4)_2 \qquad (2.27)$$

Oluşan alkoksi magnezyum yapısının dimetil sülfatla alkillenmesiyle de eterik bileşikler ($ROCH_3$) meydana gelmektedir [40] (**2.28**).

$$(RO)_2Mg + 2\ (CH_3)_2SO_4 \longrightarrow 2\ ROCH_3 + Mg(CH_3SO_4)_2 \qquad (2.28)$$

Gilman ve Hoyle trifenilmetilkarbinolün bromomagnezyum türevinin dietil sülfat ile alkillenmesiyle %35 verimde trifenilmetiletil eter meydana getirdiğini göstermişlerdir [41] (**2.29**).

$$(C_6H_5)_2CHOMgBr + (C_2H_5)_2SO_4 \longrightarrow (C_6H_5)_2CHOC_2H_5 + C_2H_5(MgBr)SO_4 \qquad (2.29)$$

2.4 Bu çalışmada ortaya konan yöntemin önemi

Yukarda belirtilen sülfat esteri sentezi ile ilgili genel metotlara bakıldığında piridin-SO_3 komplekslerinin alkollerle reaksiyonunun ön plana çıktığı ve daha yaygın olduğu görülür. Ancak hem diğer yöntemlerde hem de kükürt trioksit kompleksi yönteminde reaksiyon verimleri % 70'i nadiren aşmakta ve reaksiyon ortamındaki piridin gibi diğer maddelerin uzaklaştırılması zahmetli laboratuvar çalışmalarını gerektirmektedir. Bu tez çalışmasında ilk kez hem dialkil sülfatların hem de

monoalkil sülfataların, bor esterlerinin asidolizi ile kantitatif dönüşümlerle elde edilebileceği gösterilmiştir.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Aletler

3.1.1 Nükleer manyetik rezonans (NMR) Spektrometre

^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları, 250 MHz - Bruker DPX 250 spektrofotometre $CDCl_3$ çözücüde alınmıştır.

3.1.2 İnfrared spektrofotometre (IR)

FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum One B spektrofotometre ile alınmıştır.

3.1.3 Kullanılan Kimyasallar

Borik asit (Merck), toluen (Merck), sülfürik asit (Fluka), sodyum hidroksit (Merck), P_2O_5 (Merck), n-bütanol (Merck), izobütanol (Merck), n-hekzanol (Merck), 2-etil 1-hekzanol (Fluka), n-oktanol (Merck), n-dekanol (Aldrich), izodekanol (Aldrich), sikloheksanol (Fluka) daha ileri saflaştırma yapmadan doğrudan kullanılmışlardır. Amil alkol (Aldrich) ise tekrar damıtıldıktan sonra kullanılmıştır.

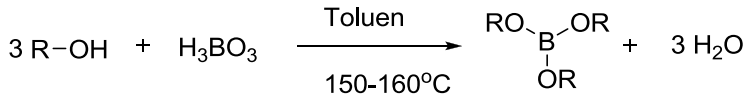
3.2 Trialkil Boratların Sentezi için Genel Prosedür

Reaksiyonlarda kullanılan bor esterleri laboratuarımızda aşağıda örneği verilen genel yöntemle hazırlanmış moleküler yapıları ve saflıkları ^{1}H-NMR spektrumlarıyla doğrulandıktan sonra sülfatlama reaksiyonlarında kullanılmışlardır.

Tipik bir prosedür şöyledir:

250 mL hacimli bir balona, 0.2 mol (12.36 g) borik asit 0.6 mol alkol ve 50 ml toluen ilave edilir. Balona Dean-Stark tutucusu ve geri soğutucu takılarak sıcaklığı 160°C'ye ayarlanmış yağ banyosuna yerleştirilir. Toluenle azeotropik olarak sürüklenen ve Dean-Stark tutucuda toplanan suyun çıkışı stokiometrik miktara ulaşıncaya kadar (2-2.5 saat) karıştırılarak ısıtılır.

Su çıkışının tamamlanmasını takiben oluşan trialkil boratlar vakumda damıtılarak berrrak ve renksiz sıvı halinde elde edilirler. Ancak, ağır alkollerin bor esterlerinin (triizodekanil borat, tridekanil borat) ısısal bozunmasından kaçınmak için içerdikleri bunların reaksiyon karışımları toluenin vakum altında uzaklaştırılmasından sonra damıtılmadan kullanılmışlardır (**3.1**).



(3.1)

Çizelge 3.1 : Bor esterlerinin 5-10 mmHg'daki kaynama noktası

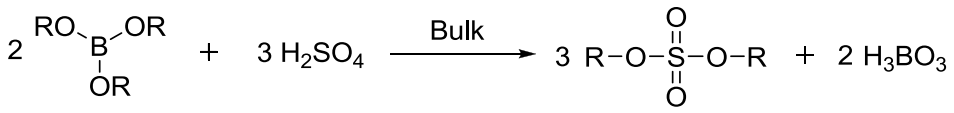
Bor esterleri	**K.N ^{o}C / 5–10 mmHg**
Tribütil borat	95–100
Triizobütil borat	85–90
Triamil borat	110
Trihekzil borat	130–140
Tri 2-etil-1-hekzil borat	165–170
Trioktil borat	170–180
Tridekanil borat	–
Triizodekanil borat	–
Trisikloheksil borat	170

3.3 Sülfat Esterlerinin Sentezi

3.3.1 Dialkil sülfatların elde edilmesi için genel prosedür

Buz banyosuna yerleştirilmiş 100 ml'lik şilifli erlene 0.15 mol trialkil borat ilave edilip üzerine 0.3 mol kuru H_2SO_4 (50 ml %97'lik H_2SO_4 + 10.2 gr P_2O_5) karıştırılmakta iken damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi bittikten sonra karıştırılma oda sıcaklığına 2 saat devam edilir. Reaksiyon sonunda borik asidin çöktüğü ve kabın dibine toplandığı görülür. Trialkil boratla ekivalent miktarda oluşan borik asidin çökmesi bittiğinde reaksiyon tamamlanır. Ürün (dialkil sülfat) süzülerek

reaksiyon ortamından ayrılır. Ele geçen ürünün ^{1}H-NMR spektrumu literatürde verilenlerle kıyaslandığında bunların hemen tamamen saf dialkil sülfat olduğunu göstermektedir. Böylece tek bir reaksiyon kabında (one pot) yüksek verimde berrak renksiz sıvı halinde ürün elde edilir (**3.2**).

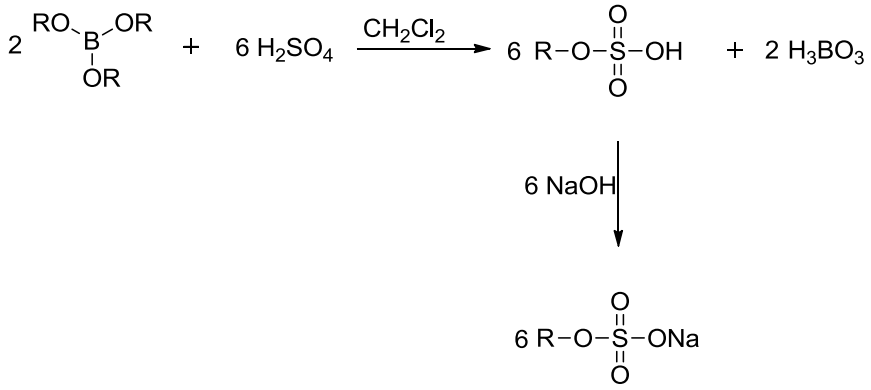


(3.2)

Trisiklohegzil borattan elde edilen ürün, disiklohegzil sülfat oda sıcaklığında katı olduğundan eterle çözüldükten sonra çözeltinin silika kolondan geçirilmesini takiben çözücünün uçurulmasıyla elde edilmiştir.

3.3.2 Monoalkil sülfatların elde edilmesi için genel prosedür

Monoalkil sülfatların sodyum tuzları aşağıdaki genel reaksiyon şemasına göre şöyle elde edilirler (**3.3**).



(3.3)

Buz banyosundaki 100 ml'lik şilifli erlene 0.1 mol trialkil borat ve 10 ml CH_2Cl_2 üzerine 0.3 mol %97 lik H_2SO_4 şiddetle karıştırılırken damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına 1-2 saat daha karıştırılır. Reaksiyon sonunda beyaz renkte olan borik asidin çökmesi gözlenir. Reaksiyonun tamamlandığı borik asidin çökmesinin tamamlanmasından anlaşılır. Ürün süzülerek reaksiyon ortamından ayrılır . Karışım buz banyosunda soğutularak üzerine monoalkil sülfata ekivalent NaOH 'in (0.3 mol,12 g) 30 ml alkoldeki çözeltisi çok yavaş damla damla ilave edilir. Bu sırada ürün(mono alkil sülfatın sodyum tuzu) beyaz bir çökelti oluşturur. Bu karışım 20 - 30 dk. daha karıştırıldıktan sonra su trompu yardımıyla süzülür. Süzgeçte toplanan katı madde önce soğuk

metanolle (15 ml) daha sonra eterle (2×15 ml) yıkanır, ve vakum etüvünde 50 ^{o}Cde 3 saat kurutulur.

3.4 Sülfat Tayini

Elde edilen mono ve dialkil sülfatların sülfat içerikleri $BaSO_4$ çöktürme yöntemiyle aşağıdaki prosedürle tayin edilmişlerdir.

Di veya mono alkil sülfat örneğinden tam 2 g alınarak 100 ml'lik bir balona konur. Üzerine 2 g NaOH'in 20 ml sudaki çözeltisi ilave edilerek geri soğutucu altında yağ banyosunda 100 ^{o}C'da 1 saat ısıtılır. Karışıma balonunun yan borusundan 1.5 g (0.011 mol) $BaCl_2$'ün 10 ml sudaki çözeltisi ilave edilerek ısıtmaya karışırken 2 saat daha devam edilir. Oluşan $BaSO_4$ balon dibinde çöker ve süzülerek ayrılır. 2 kez suyla (2 ×20 ml) yıkandıktan sonra vakumda 80 ^{o}C'de 4 saat kurutulur ve tartılır.

Ürünün yüzde sülfat içeriği şu şekilde hesaplanır:

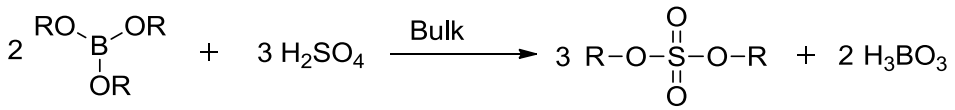
$$\% \text{ Sülfat içerigi} = \frac{m * 96}{m_o * 233.32} * 100$$

Burada m kurutmadan sonra tartılan $BaSO_4$ miktarını mo ise alınan alkil sülfat örneğinin kütlesini gösterir. Sayılar (233.32 ve 96) $BaSO_4$'ın molekül ağırlığını ve sülfat iyonunun kütlesini gösterir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

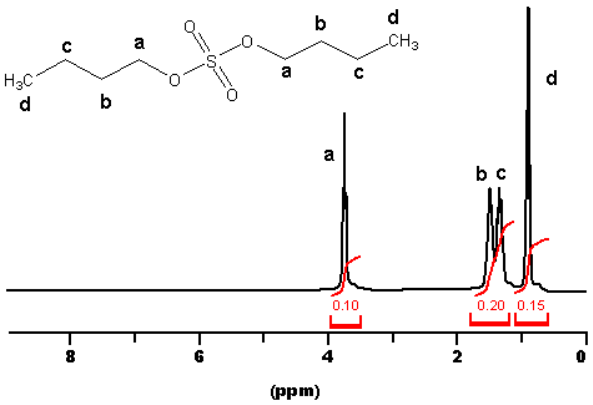
4.1 Dialkil sülfatların sentezi

Bu tez çalışmasında bor esterleri üzerinden dialkil sülaftların ve monoalkil sülfatların yüksek verimlerle sentezlenebileceği gösterilmiştir. Literatürde bilinmeyen bu yeni yöntem, bor esterlerinin sülfürik asit ile reaksiyonuna dayanmaktadır. Trialkil boratların asidolizi olarak tanımlanabilecek olan bu reaksiyonun şeması (**4.1**)'deki gibi gösterilebilir.



(4.1)

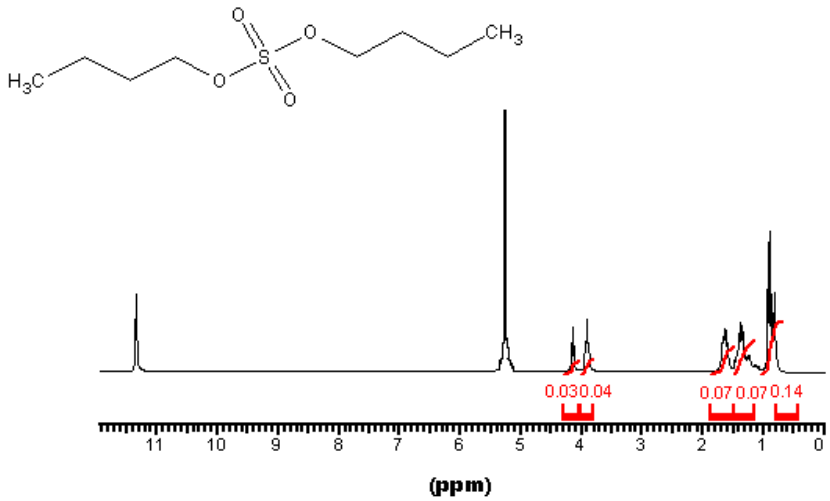
Oda sıcaklığında trialkil boratlar üzerine stokiometrik miktarda (1/1.5 mol) sülfürik asit ilavesiyle gerçekleştirilen bu reaksiyonda dialkil sülfatlar renksiz ve berrak sıvılar halinde ele geçer. Reaksiyon esnasında oluşan borik asidin çökerek kabın dibinde toplanması termodinamik bakımdan reaksiyonun ürünler lehine ilerlemesini sağlayan önemli bir etkendir.



Şekil 4. 1: Yeni metodla sentezlenen dibütil sülfatın ^{1}H-NMR spektrumu.

Butil fonksiyonunun uçtaki metil grubuna ait düzgün triplet 0.9 ppm de diğer metilenik proton sinyalleri ise 1.37 ve 1.53 ppm de ortaya çıkmıştır. Diğer tüm dialkil sülfat örnekleri tamamen benzer spektrumlar vermektedir.

Aynı reaksiyonlar çözücü ortamında diklorometanda 24 saate varan reaksiyon sürelerinde yapıldığında ise ürünlerin ^{1}H-NMR spektrumlarında sülfata bağlı metilenik protonların sinyallerinin yanı sıra 4.08 ppm de buna eşit şiddete ikinci bir pik gözlenmiştir (Şekil 4.2).



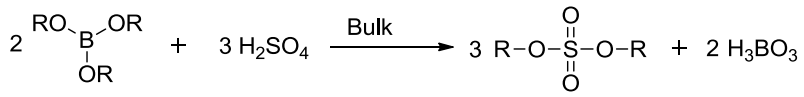
Şekil 4. 2: Çözücü ortamında sentezlenen dibütil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu.

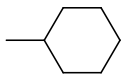
Aynı reaksiyon eter, petrol eteri ve n-hekzanda tekrarlandığında da aynı sonuç gözlenmiş, ürünlerin spektrumlarında 4.08 ppm'deki ilave pik yine ortaya çıkmıştır. Bu ilave pikin ortaya çıkmasının nedeni çalışmalarımız sırasında epey düşündürücü olmuştur.

Bunun nedeninin bu karışımda borik asidin çökmemesi olduğu düşünülmektedir. Literatürde alkollerin piridin-SO_3 kompleksleri ile diklormetan çözücüde sülfatlara dönüştürülmesi reaksiyonunda da benzer bir durumun karşılaşıldığı ve diklormetanla reaksiyon sonucunda alkil klorosülfatların da oluştuğu rapor edilmiştir [42].

Bu reaksiyonun çözücüsüz ortamda hemen kantitatif verimle gerçekleşmesinin nedeni asidoliz reaksiyonuyla oluşan borik asidin ortamda çözünmüyor olmasıdır. Borik asidin çökerek ortamdan uzaklaşması kantitatif dönüşüm sağlamakla kalmayıp herhangi bir renklenme olmadan ürünlerin oldukça saf halde elde edilmelerine imkan sağlamaktadır. Nitekim diğer alkolerin bor esterleriyle yapılan denemelerde de aynı yüksek dönüşüm oranları ve ürün verimleri gözlenmiştir (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 : Bor esterlerinin asidolizi ile sentezlenen dialkil sülfatların verimi.



R	Ürün	SO_4 içeriği % Teorik[a]	Kırılma Indisi (nD)	Dönüşüm[b] (%)	Pratik (%)Verim
$—C_4H_9$	Dibütil sülfat	45.71 (44.9)	1.4110	100	92.6
$—CH(CH_3)-C_2H_5$	Diizobütil sülfat	45.71 (45.6)	1.4052	99.6	93.1
$—C_5H_{11}$	Diamil sülfat	40.33 (40.1)	1.4200	100	90.0
$—C_6H_{13}$	Diheksil sülfat	36.09 (36.04)	1.4281	99.5	89.3
$—CH_2-CH(C_2H_5)-C_4H_9$	Di 2-etil 1-heksil sülfat	29.81 (29.12)	1.4400	99.8	90.0
$—C_8H_{17}$	Dioktil sülfat	29.81 (29.14)	1.4400	99.8	88.6
$—C_{10}H_{21}$	Didekanil sülfat	25.40 (25.0)	1.4455	99.9	86.0
$—CH(CH_3)-C_8H_{17}$	Diizodekanil sülfat	25.40 (24.95)	1.4545	99.4	84.2
	Disikloheksil sülfat	36.36 (36.1)	1.4621	99.5	82.2

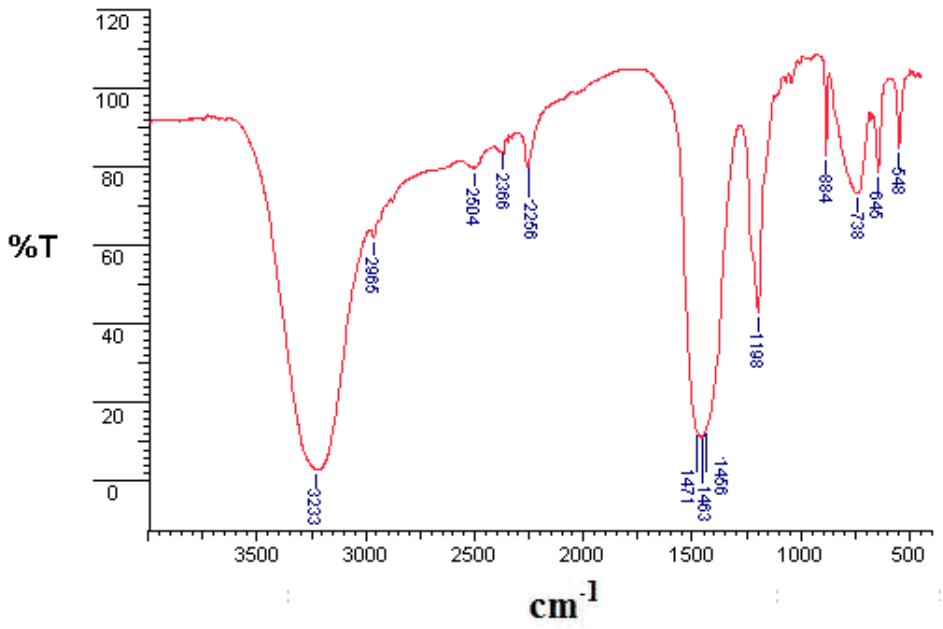
([a]) Deneysel olarak bulunan değerler parantez içinde belirtilmiştir.

([b]) ^{1}HNMR spektrumlarından tahmin edilen dönüşüm verimi.

Bu çalışmada elde edilen ürünleri daha ileri saflaştırmak için vakum damıtılması yapılması düşünülmüşse de damıtma sırasında yüksek vakumlar uygulanmış olmasına rağmen önemli miktarda ürün kaybı olduğu ve verimlerin % 10 ‘un altına düştüğü görülmüştür. Literatürde de dört karbondan fazla karbon içeren alkollerin dialkil sülfatlarının damıtma sırasında bozundukları ve bu yüzden kütle spektrumlarının bile alınamadıkları rapor edilmiştir [43].

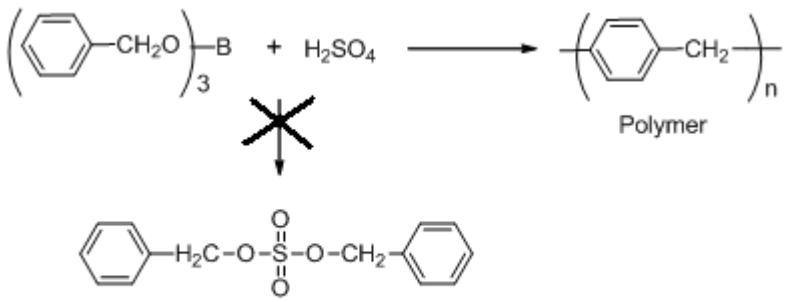
Bu nedenle bu çalışmada ürünleri damıtarak saflaştırma işleminden vazgeçilmiştir. Bunun yerine ürünleri silika kolondan geçirmek suretiyle saflaştırma yolu seçilmiştir. Ancak bu şekilde saflaştırılan ürünlerin ^{1}H-NMR spektrumlarının saflaştırma öncesindekilerin spektrumlarıyla tamamen aynı olduğu görülmüş ve bu şekilde ileri bir saflaştırılmaya gerek olmadığına karar verilmiştir. Elde edilen ürünlerin saflığı 10-11 ppm civarındaki asit bakiyesinden kaynaklanan proton sinyallerinin ortadan kalkmasıyla izlenmiştir.

Bu bileşiğin FT-IR spektrumu (Şekil 4.3) 1470 cm-^{1} ‘de tipik S=O gerilme titreşimini göstermekte ve bu pikin aynı bölgedeki alifatik C-H eğilme vibrasyonuyla çakıştığı gözlenmektedir. 3300 cm-^{1}’deki yayvan pik ürünün içerdiği nem suyuna ait O-H gerilme titreşiminden ileri gelmektedir.



Şekil 4. 3: Dibütil sülfata ait FT-IR spektrumu.

Burada önemle belirtmek gerekir ki, bu yöntemle elde edilen dialkil sülfatlar sıvı olup reaksiyon ortamından süzme veya dekantasyon işlemiyle reaksiyon ortamından kolayca ayıklanabilmektedirler. Siklohegzil alkolden türevlenen bor esteri üzerinden elde edilen disiklo hegzil sülfat takdirinde ise ürün oda sıcaklığında katı olduğundan kuru eterdeki çözeltisinin silika kolondan geçirilmesiyle saflaştırılmıştır. Ayrıca elde edilen ürünlerin kırılma indeksleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Burada belirtilmesi gereken ikinci önemli nokta dialkil sülfatların elde edilmesinde başarı ile uygulanabilen bu yöntem aromatik grup içeren alkollerin bor esterlerine uygulanamamıştır. Nitekim bu yolla dibenzil sülfatın eldesi bütün denemelere rağmen başarılı olamamıştır. Enteresan bir şekilde, benzil alkolün bor esterinin (tribenzil borat) sülfürik asitle muamelesi ani ve ekzotermik bir reaksiyonla katı bir ürün vermiştir. Bu ürünün ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları yapısının bir polimer (poli(1,4-fenilen metilen)) olduğunu göstermiştir. Yakın zamanda grubumuza münhasıran bu konuda yapılan ayrıntılı çalışma diğer bir yayın konusu olmuştur. [44, 45]. Çözücü ortamında patlama olmaksızın gerçekleştirilen bu reaksiyonda polimerleşme nedeni, asidolizle meydana gelen benzilik karbokatyonun oluşur oluşmaz aromatik halkaya elektrofilik saldırıları ile izah edilebilir (4.2) .



(4.2)

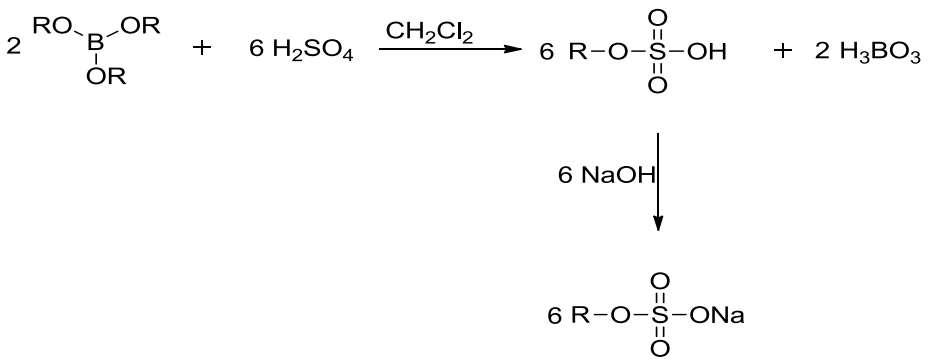
Sonuç olarak bu yolla tribenzil borattan dibenzil sülfat yerine polimer oluşmaktadır. Elde edilen poli(fenilen metilen)'nin 8500'ün üzerindeki molekül ağırlıklarında olması ve tamamen çözünebilir olması polimer kimya alanında önemli bir katkı olmuştur. Zira çeşitli benzil türevlerinin Fridel-Crafts reaksiyonuyla polimerleştirilmesi konusundaki şimdiye kadar yapılan çalışmalar ve çabalar başarılı olamamış ve ancak kısmen çözünebilir ve çok düşük molekül ağırlıklı poli benziller elde edilebilmiştir.

4.2 Mono Alkil Sülfatların Sentezi

Bor esterlerinin asidolizi prosesinin aynı zamanda monoalkil sülfatların elde edilmesinde de kullanılabileceği kanıtlanmıştır. Bu reaksiyonda bor esterinin dialkil sülfatların sentezinden farklı olarak iki misli sülfürik asitle yani, 1 mol trialkil borat başına 3 mol sülfürik asit ilavesiyle gerçekleştirilmesi tek önemli farktır. Burada sülfürik asidin ilavesini takiben açığa çıkan borik asidin daha çabuk çökmesi reaksiyonun daha hızlı meydana geldiğine yorumlanmıştır. Her ne kadar serbest asit uçlu monoalkil sülfatların kararlı olmadıkları belirtilmekte ise de soğukta ve oda sıcaklığında bu bileşiklerin susuz ortamda hemen bozunmaya uğramadıkları görülmüştür.

4.3 Bor esterlerinin asidolizi ile sentezlenen monoalkil sülfat sentezi

Aynı şartlarda gerçekleştirilen reaksiyonlarda sülfürik asit ilavesinden sonra borik asidin çökmesinin 30 dk. içinde tamamlandığı görülmüş ve 3 mol NaOH içeren metanol çözeltisinin 0 ^{o}C'de damla damla ilavesiyle oluşan mono alkil sülfatların sodyum tuzlarının hemen çöktükleri görülmüştür. Ele geçen ham ürünler metanolden tekrar kristallendirilerek saflaştırılmışlar ve genellikle beyaz renkte toz veya kristaller halinde elde edilmiştir (4.3).

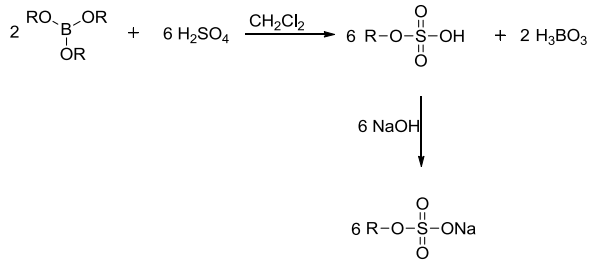


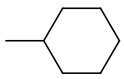
(4.3)

Ele geçen katı ürünlerin erime noktaları literatürde verilen erime noktalarıyla karşılaştırılmıştır.

Şu noktayı önemle belirtmek gerekir ki monoalkil sülfat tuzları hem çözücüsüz ortamda hem de diklormetan çözücüde elde edilebilmekte ve aynı yüksek verimlere ulaşılmaktadır (Çizelge 4.2).

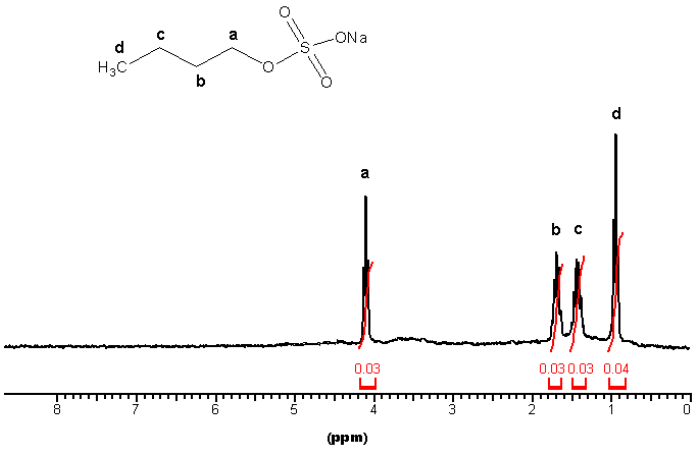
Çizelge 4.2 : Bor esterlerinin asidolizi ile sentezlenen Monoalkil sülfatların verimi.



R	Ürün	% SO_4 içeriği Teorik[a]	Pratik Verim (%)
$—C_4H_9$	Monobütil sülfat	54.54 (53.94)	95.3
$—CH(CH_3)-C_2H_5$	Monoizobütil sülfat	54.54(54.13)	94.2
$—C_5H_{11}$	Monoamil sülfat	50.52 (50.65)	93.0
$—C_6H_{13}$	Monoheksil sülfat	47.05(46.80)	92.0
$—CH_2·CH(C_2H_5)—C_4H_9$	Mono-2-etil 1-heksil sülfat	41.37 (41.81)	92.5
$—C_8H_{17}$	Monooktil sülfat	41.37 (41.22)	98.3
$—C_{10}H_{21}$	Monodekanil sülfat	36.92 (37.10)	91.9
$—CH(CH_3)—C_8H_{17}$	Monoisodekanil sülfat	36.92 (37.31)	96.6
	Monosikloheksil sülfat	45.8(46.10)	91.8

([a]): Deneysel olarak bulunan değerler parantez içinde belirtilmiştir.

Ürünlerin D_2O çözücüde alınan ^{1}H-NMR spektrumları monoalkil sülfat yapılarını doğrulamaktadır. Şekil 4.4'de tipik bir örnek olarak tribütil borattan elde edilen katı ürünün ^{1}H-NMR spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda sülfat oksijenine bağlı metilen grubunun proton sinyallerine ait olan triplet 4.09 ppm'de görülmekte, bu bölgede başkaca yabancı pik gözlenmemektedir. Bu sonuç ele geçen ürünün oldukça saf olduğunun delilidir.



Şekil 4. 4 : Monobutil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu

Bu ürünlerin FT-IR spektrumları da benzer şekilde literatürde verilen spektrumlarla birebir benzerlik göstermektedir.

Bunlardan başka elde edilen mono ve dialkil sülfat örneklerinin yapıları baryum sülfat çöktürme yöntemiyle yapılan gravimetrik sülfat analizleri ile de doğrulanmıştır. Bu analiz sonuçları % 1'den az hata payı ile dialkil sülfatların beklendiği gibi iki alkil zinciri başına 1 mol sülfat içerdiğini, mono alkil sülfatların sodyum tuzu ise bir alkil zinciri başına 1 mol sülfat içerdiklerini göstermiştir (Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2).

4.4 Yorumlar

Bu tez çalışmasında mono ve di alkil sülfatalrın elde edilmesi için yeni bir sentez metodu bulunmuş olup, bu metodun belirgin özellikleri şöyle özetlenbilir;

- Bu metotda bor esterleri üzerine yavaş sülfürik asit ilavesiyle alkil sülfatlar 2 saat gibi kısa bir sürede ısıtma gerekmeksizin elde edilebilmektedir.

- Açığa çıkan borik asit çökerek reaksiyon ortamından ayrılabildiği için asidoliz reaksiyonaları kantitatif dönüşümlerle gerçekleştirilebilir.
- Ürünlerin reaksiyon ortamından ayrılması damıtma gibi ilave işlemleri gerektirmemektedir.
- Özellikle dialkil sülfatların sentezi için literatürde bilinen metotlarda kullanılan klorsulfonik asit, sülfüril klorür, sülfonil klorür ve kükürt trioksit gibi tehlikeli kimyasalların kullanılmasına gerek bulunmamaktadır.
- Ayrıca bu yeni yöntemde başlangıç maddesi olan bor esterleri ucuz başlangıç maddeleri olan alkol ve borik asitten itibaren kolayca ve yüksek saflıkta elde edilebildikleri için bu prosesle di ve monoalkil sülfatları ucuza elde etmek için basit bir yol olmaktadır.
- Yüksek alkollerin sülfat esterleri bunların başlangıç maddeleri olan bor esterlerini damıtılarak saflaştırılmsına gerek kalmadan tek bir reaksiyon kabında hem bor esterleri hem de sülfat esterleri elde edilebilmektedir
- Literatürde bilinen klasik sentez teknikleriyle kıyaslandığında, bu çalışmda ortaya konulan bor esterlerinin asidoliz yöntemi, sülfat esterlerinin sentezi konusunda tartışılmaz bir üstünlüğe sahiptir.

KAYNAKLAR

[1] **Lee., C.E., Kick, E.K., Ellmann, J.A.,** 1998: Nucleophilic General Solid-Phase Synthesis Approach To PrepareMechanism-Based Aspartyl Protease Inhibitor Libraries.Identification of Potent Cathepsin D Inhibitors. *J. Am. Chem. Soc.* **120** (38): 9735

[2] **Frank, H.S.,** 1964: Base-Catalyzed Preparation of Methyl and Ethyl Esters of Carboxylic Acids. *J. Org. Chem*. **29**: 2490

[3] **Benedict, D.R., Bianch, T.A. and Cate L.A.,** 1979: *Synthesis.* 429

[4] **Henry, G. and Nathaniel, J.B.,** 1925: The alkylatıon of mercaptans by means of sulfonıcesters. *J. Am. Chem. Soc.* **47**: 1449–1451

[5] **White, G.F., Lillis V. and Shaw, D.J.,** 1980: An improved procedure for the preparation of alkyl sulphate esters suitable for the study of secondary alkylsulphohydrolase enzymes. *Biochem J.* **187**(1): 192–196

[6] **Reitz, H.C., Ferrel, R.E., Olcott, H.S. and Fraenkel-Conrat, H.**, 1946: Action of Sulfating Agents on Proteins and Model Substances.II. PyridinechlorosulfonicAcid. *J. Am. Chem. Soc.* **68**: 1031

[7] **Everett, E.G.,** 1962: The reactıons of sulfur trıoxıde, and of its adducts, wıth organıc compounds. *Chem. Rev*. **62**: 549–589

[8] **Barkenbus, C. and Owen, J.J.,** 1934: Preparation of primary n-alkyl sulfates. *J.Am.Chem.Soc*. **56**: 1204–1206

[9] **Sementsov, A., Robert, J.K., Martın E.M. and William, F.H.,** 1958: Preparation of higher di-n-alkyl sulfates. *J.Am.Chem.Soc*. **23**: 2020-2022

[10] **Ralph, O.M. and Charles P.H.,** 1971: Preparation of sulfate esters with various carbodiimids and solvents**.** *Journal of Chemical and Engineering Data*. **16**: 492-494

[11] **Howard, L.K. and Alexandelr L.,** 1936: Reaction of alkyl sulfate in Fridel-Crafts synthesis. *J.Am.Chem.Soc,* **58**: 2605-2607

[12] **Arthur, C.C.,** 1934: The mechanism of the reaction of dimethyl sulfate with arylmagnesium halides. *J.Am.Chem.Soc*. **56**: 1578–1580

[13] **Everett, B.,** 1938: Alkylation of reactive methylene groups with alkyl sulfates. *J.Am.Chem.Soc*, **60**: 138

[14] **Olford, E.Y.**, 1930: Methylation of phenol by di methyl sulfate. *Industrıal and engıxeerıng chemıstry.* **22**: 397–398

[15] **Stefan, B. and Anna, C.,** 2000: Alkylation of peroxyacids as a new method of peroxyester synthesis. *J. Chem. Soc, Perkin Trans.* 1: 2575–2576

[16] **Moore, K.L.,** 2003: The biology and enzymology of protein tyrosine *o*-sulfation *J.Biol.Chem*. **278**: 24243–24246

[17] **Levi, S.S. and Theodore, S.W.,** 2006: Acomperehensive approach to the synthesis of sulfate esters. *J. Am. Chem. Soc*. **128**: 1605–1610

[18] **Reed, M.J., Purohit, A., Wooo, L.W.L., Newman, S.P. and Potter, B.V.L.,** 2005: Estrogen Sulfotransferase and Steroid Sulfatase in Human Breas *Endocr Rev.* **26**(2): 171–202

[19] **Hobkirk, R.,** 1993: Steroid sulfation:Current concepts. *Trends Endocrinology and Metabolism*. **4**: 69–74

[20] **Bowman, K.G. and Bertozzi, C.R.,** 1999: Carbohydrate Sulfotransferases: Mediators of Extracellular Communication. *Chemistry & Biology*. **6**: R9-R22.

[21] **Falany, C.N.,** 1997: Enzymology of human cytosolic sulfotransferases. *Faseb J.* **11**: 206–216

[22] **Kehoe, J.W. and Bertozzi, C.R.,** 2000: Tyrosine Sulfation: A Modulator of Extracellular Protein-Protein Interactions. *Chemistry & Biology*. **7**: R57-R61.

[23] **Huıbers M., Alvaro, M., Floris, P.J.T. R. and Floris, L.V.D.,** 2006: A sulfıtylatıon –oxıdatıon protocol for the preparatıon of sulfates. *J.org.chem*. **71**: 7473–7476

[24] **Richard, W. ve Yang, Y.,** 2007: Monoalkyl sulfates as alkylating agents in water, alkylsulfatase rate enhancements and the'energy-rich''nature of sulfate half-esters. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **104**: 83–86

[25] **Kırk, R.E. and Othmer D.F.,** 1969: Surfactants. *In enclyclopedia chemical technology*. **19**: 507-593

[26] **Porter, M.R.,** 1993: Handbook of surfactants, Blackie&Sons

[27] **Karsa,D.R.,** 1990: Indrutrial application of surfactants II. *The Royal Soc.Chem.* **41:** 1-23.

[28] **Foster,N.C.,** Sulfonatıon and sulfatıon processes. *Chemithon.*1-37

[29] **Auger, Y., Delesalle, G., Fischer, J.C and Wartel M.,** 1980: Acidic behavior of sulfur trioxide with respect to basic solvents. *J. Electroanal. Chem.* **106**: 149

[30] **Kelly, D.,** 2003: Sulphonation and sulphamation. *Synlett*. **14**: 2263–2264

[31] **Bushong, F.W.,** 1903: *J.Am.Chem.Soc*. **30**: 212

[32] **Kotoris, C.C., Chen, M.J. and Taylor, S.D.,** 1998: Preparation of Benzylic α,α-Difluoronitriles, -tetrazoles, and -sulfonates via Electrophilic Fluorination. *J. Org. Chem.* **63**: 8052–8057

[33] **Xie, M. and Widlanski, T.S.,** 1996: A new protecting group for the synthesis of complex sulfonates. *Tetrahedron Lett.* **37**: 4443–4446

[34] **ERWIN, B.,** 1970: Chlorosulfates. *Chemical Reviews.* **70**: 323–337

[35] **Lamoureux, G. and Agüero, C.,** 2009: A comparison of several modern alkylating agents. *Arkivoc*. 251–264

[36] **Chakraborti, A. K., Basak, A., Grover, V.,** 1999: Chemoselective Protection of Carboxylic Acid as Methyl Ester: A PracticalAlternative to Diazomethane Protocol. *J. Org. Chem*. **64:** 8014

[37] **Milas, N.A. and Surgenov, D. M.,** 1946: Studies in Organic Peroxides. IX. T-Butyl Peresters. *J. Am. Chem. Soc.* **68**: 642

[38] **Suter, C.M. and Gerhart H.,** 1933: Grıgnard reagents from dialkyl sulfates. *J.Am.Chem.Soc*. **55:** 3496

[39] **Arthur, C.C.,** 1934: The reaction of Dialkyl sulfates with ROMgBr compounds. *J.Am.Chem.Soc*. **56**: 1342–1346

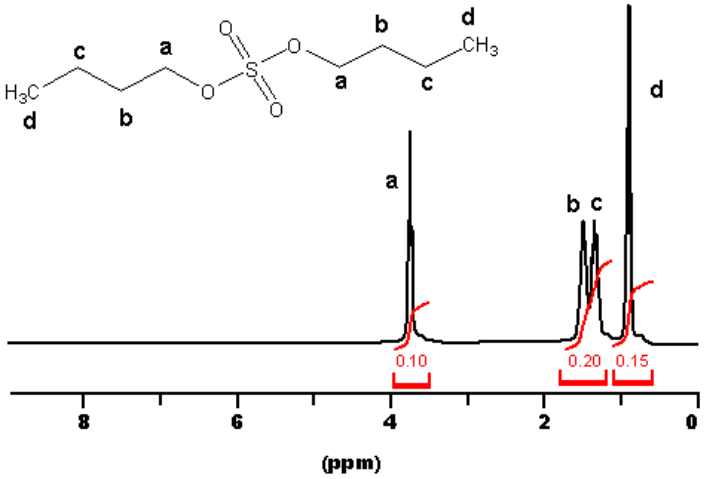
[40] **Gilman and Hoyle**, 1922 *This journal*. **44**: 2621–2969

[41] **Bordwell, F.G. and Crosby, G.W.,** 1956 : Sulfonatıon of olefins.VII. Sulffonatıon of 1,1-Diphenyl-2 methyl-1-propene. *J.Am.Chem.Soc.***78** (20): 5367-5371

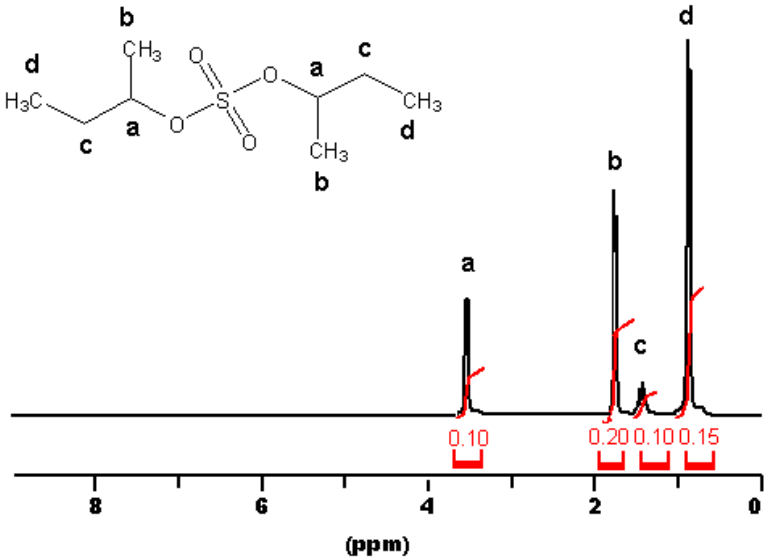
[42] **Rondeau, D., Bouchoux, G., Vogel, R. and Müller, E.,** 2000 : Electrospray and chemical ionization mass spectrometry of di-n-butyl sulfate. *Rapid Commun.Mass Spectrom.* **14** : 1410-1416

[43] **Gunes, D., Yagci, Y., Bicak, N.,** 2010**:** Synthesis of Soluble Poly(*p*-phenylene methylene) from Tribenzylborate by Acid Catalyzed Polymerization. *Macromolecules* (accepted)

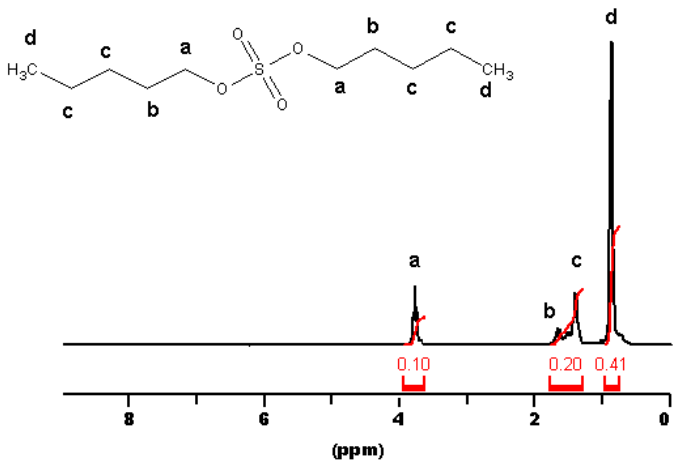
EKLER



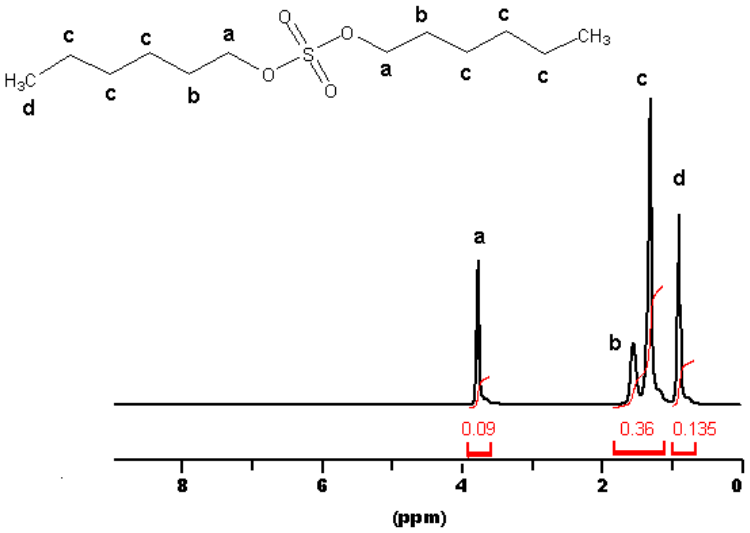
Şekil A. 1: Dibütil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu



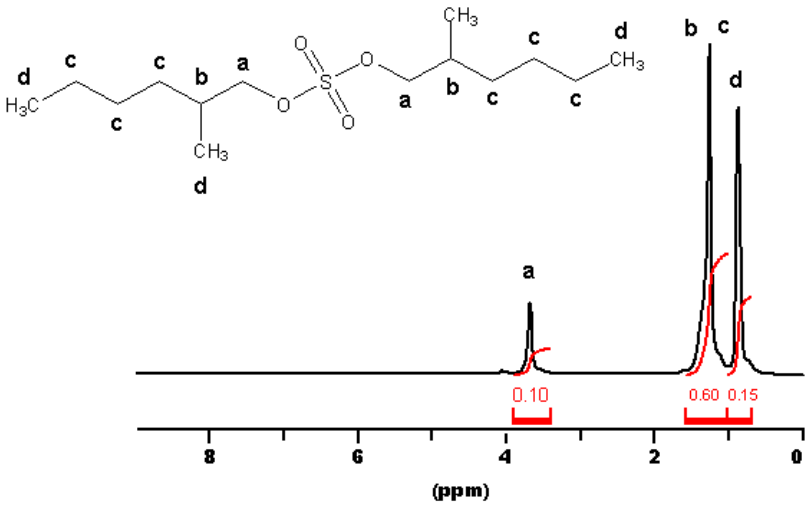
Şekil A. 2: Diizobütil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu



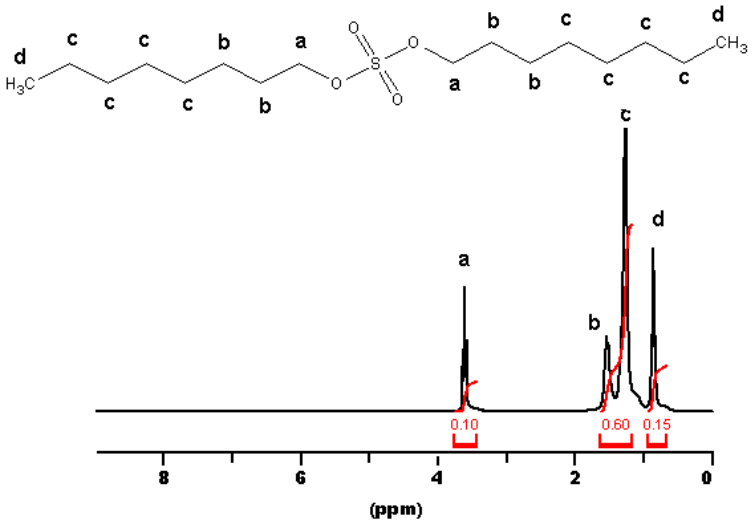
Şekil A. 3: Diamil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu



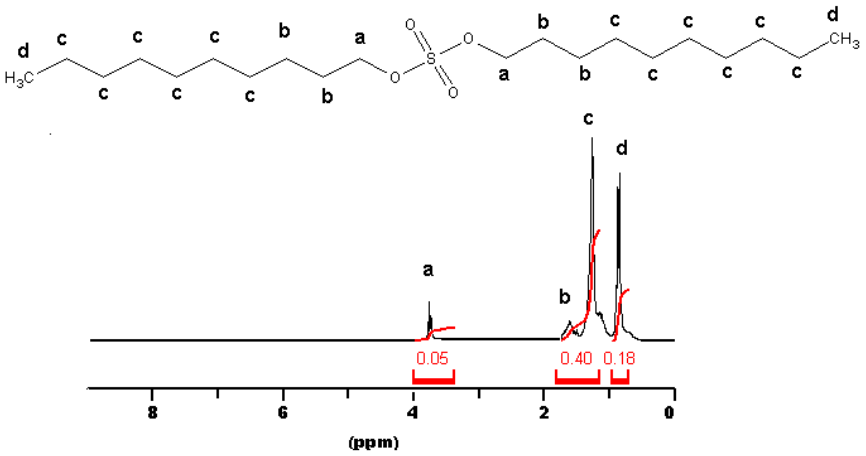
Şekil A. 4: Diheksil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu



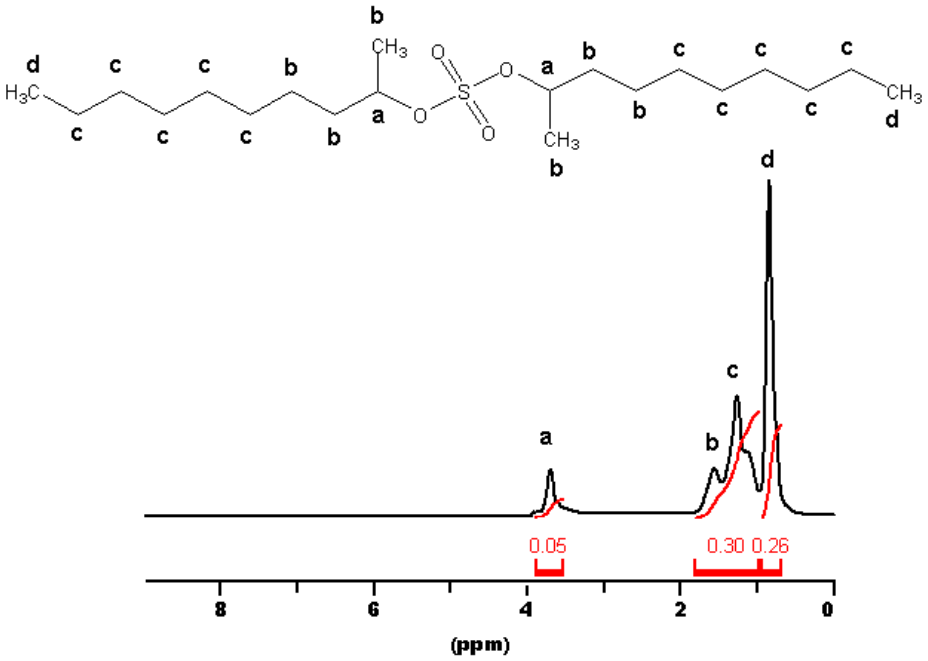
Şekil A. 5: Di-2-etil-1-heksil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu



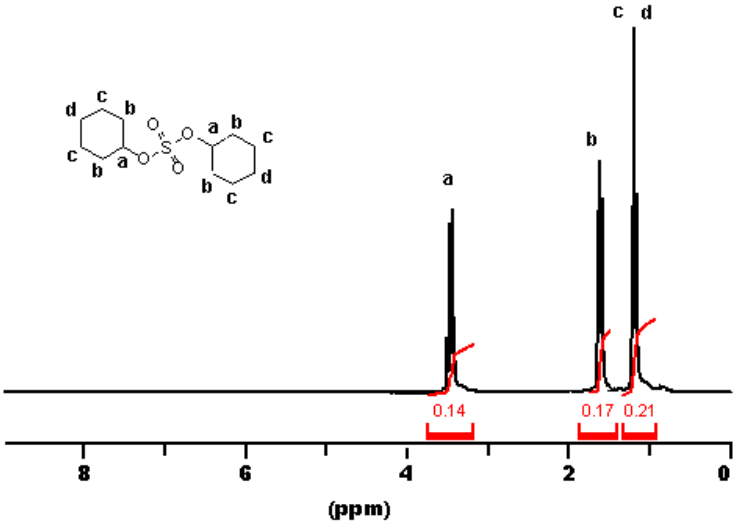
Şekil A. 6: Dioktil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu



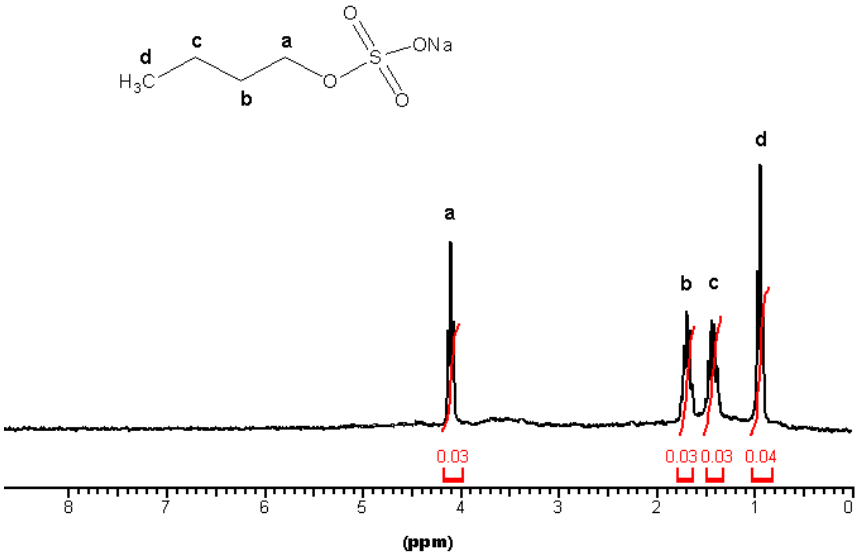
Şekil A. 7: Didekanil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu



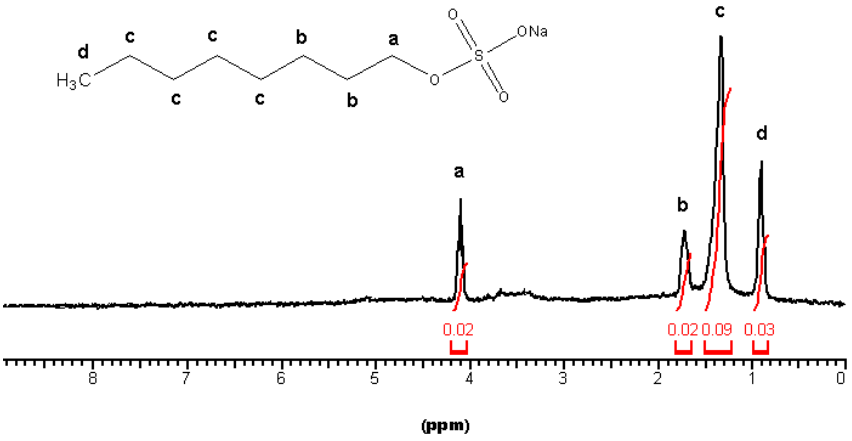
Şekil A. 8: Diizodekanil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu



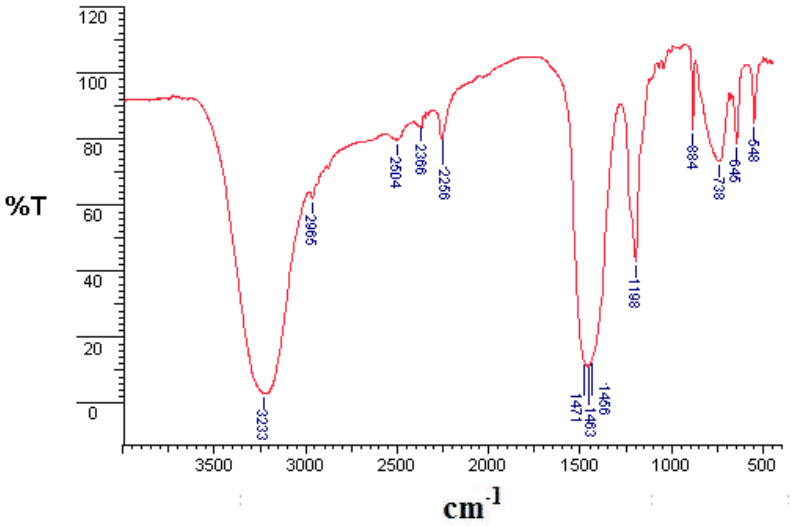
Şekil A. 9: Disikloheksil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu



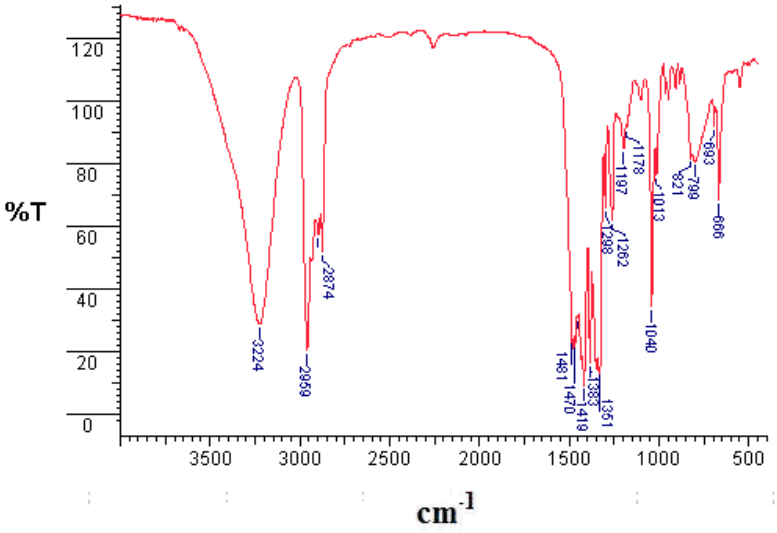
Şekil A. 10: Monobutil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu



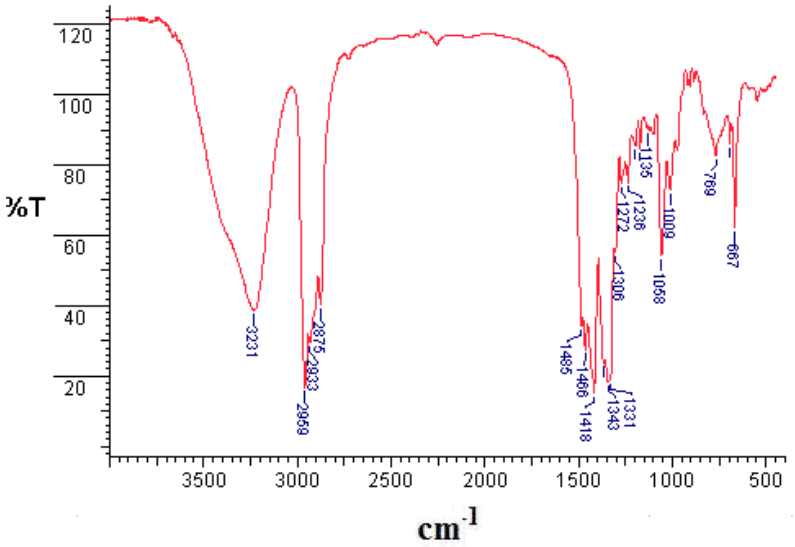
Şekil A. 11: Monooktil sülfata ait ^{1}H-NMR spektrumu



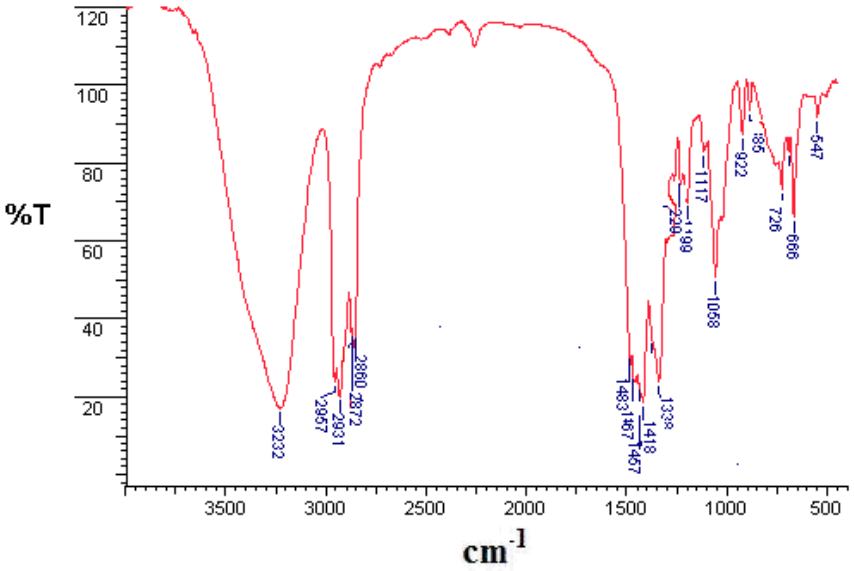
Şekil A. 12 : Dibutil sülfata ait FT-IR spektrumu



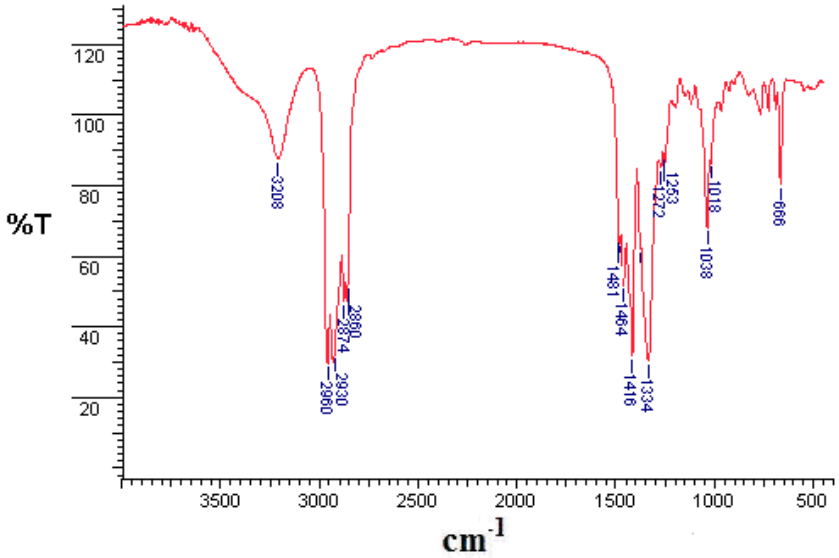
Şekil A. 13: Diizobutil sülfata ait FT-IR spektrumu



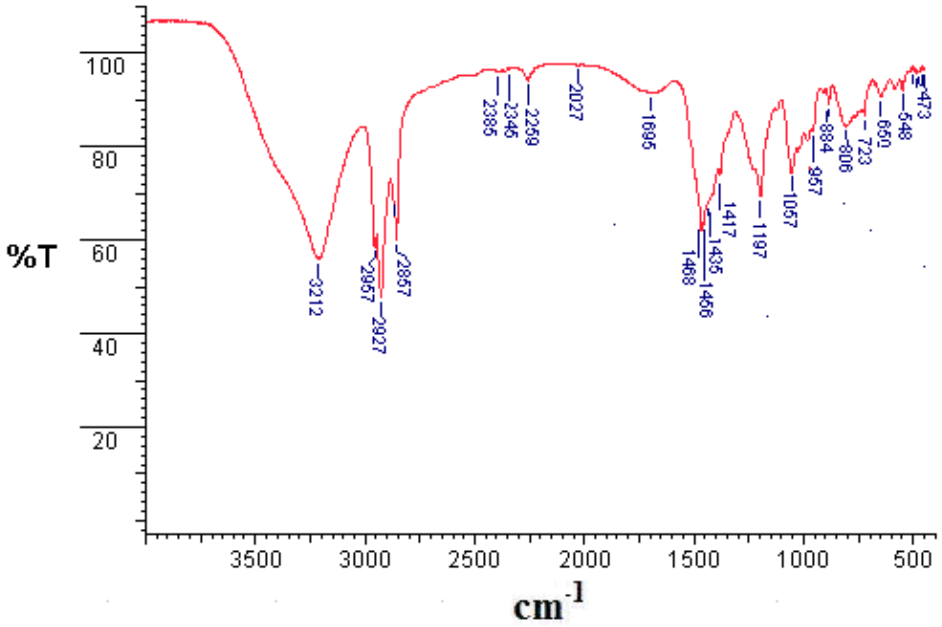
Şekil A. 14 : Diamil sülfata ait FT-IR spektrumu



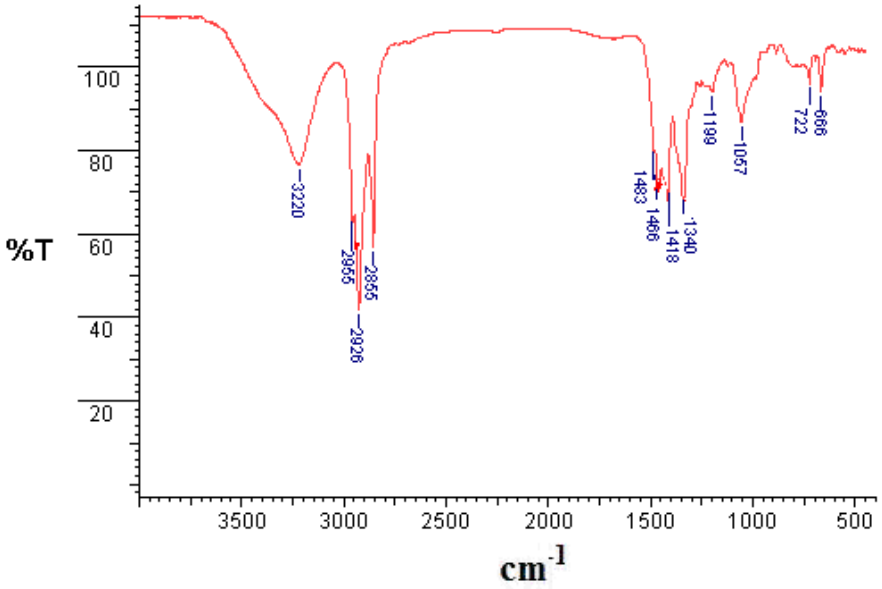
Şekil A. 15 : Dihegzil sülfata ait FT-IR spektrumu



Şekil A. 16: Di-2etil hegzil sülfata ait FT-IR spektrumu



Şekil A. 17: Dioktil sülfata ait FT-IR spektrumu



Şekil A. 18 : Didekanil sülfata ait FT-IR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

CEM EMRE AKBAŞ

Adres	:	Soğanlı mah.Mimar Sinan Cad.Hacıali sok.No:4/3 Bahçelievler /İST
Telefonlar	:	0543 312 31 03 0506 673 39 62
E-Posta	:	cememre_24@hotmail.com
Doğum Tarihi	:	07.11.1984
Medeni Hal	:	Bekar
Uyruk	:	T.C.

Eğitim Bilgileri

Yüksek Lisans	:	Üniversite adı	: İstanbul Teknik Üni.
		Fakülte	: Fen Edebiyat
		Bölüm	: Kimya
		Mezuniyet Derecesi	: 3.21 / 4.00
Üniversite	:	Üniversite adı	: Trakya Üniversitesi
		Fakülte	: Fen Edebiyat
		Bölüm	: Kimya
		Mezuniyet Derecesi	: 100 / 78.00
		Başlama / Mezuniyet Tarihi	: 2004 / 2008
Lise	:	Lise adı	: Bahçelievler Lisesi
		Mezuniyet Derecesi	: 5 / 4.16
		Başlama / Mezuniyet Tarihi	: 2000 / 2003