

ALKANOLAMİDLERİN SENTEZİ ve ÖZELLİKLERİ

HAKAN KOLANCILAR*

ÖZET

Alkanolamidler, noniyonik yüzey aktif maddelerin bir üyesidirler. Yüksek bazikliğe sahip olmalarından deterjan olarak kullanılamazlar. Alkanolamidler ve deterjanlar karıştırıldıklarında deterjanların yıkama ve köpürme özellikleri daha iyi olur. Bu yayında, alkanolamidlerin sentezi ve özellikleri anlatıldı.

SUMMARY

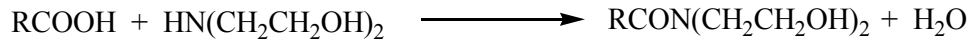
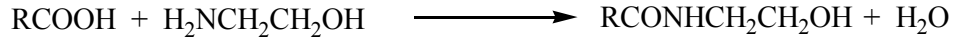
The Synthesis and Characteristics of Alkanolamides

The alkanolamides are one of members of surface active agents. Because they are highly basic (pH= 9), they can not be employed as detergents. When the alkanolamides and detergents were mixed, the washing and the foaming characteristics improved. In this article, we reviewed the synthesis and characteristics of alkanolamides.

Alkanolamidlerin Sentezi

Noniyonik yüzey aktif maddeler, çeşitli metal iyonları varlığında veya asitik ve sert sularda görev yapabilirler. Koloidal elektrolit olmadıklarından sulu çözeltilerde iyonize olamazlar. Hidrofilik özelliklerini içerdikleri hidroksil grubundan ve eter oksijeninden alırlar.

Yağ asit alkanolamidleri (yağ asit alkilolamidleri) noniyoniklerin önemli bir üyesidir. Yağ asitleri ile alkanolaminlerin kondenzasyonu sonucu oluşan bileşiklerdir.



R=11-17

Yağ asitleri yerine türevleri olan metil esterleri, halojenürleri, anhidridleri, trigliseritleri ve amidleri kullanılabilir. Alkanolamin olarak genellikle mono ve dietanolamin kullanılır. Nadir olarakta monoisopropanolamin kullanılır. Bu aminlerde “mono” ve “di” öneki, azota bağlı alkilol grubundan ileri gelir. Aminlerde, bu alkilol grubu tek ise aminler “mono”, iki ise “di” önekini alırlar.

Kullanılan başlangıç maddelerine bağlı olarak alkanolamidlerin bileşimleri çok çeşitlidir. Bu reaksiyona giren alkanolaminin iki fonksiyonel grup içermesinden ileri gelir. Alkanolamidler, yükseltelen sıcaklıklarda (60-140 °C) mono veya dialkanolaminlerin yağ asitleri ile 1:1 veya 2:1 oranında reaksiyona sokulması ile oluşan ürünlerdir.

*Araş.Gör.Dr.Hakan Kolancılar, Trakya Ün.Fen-Ed Fak. Kimya Böl. EDİRNE

Alkanolaminin hidroksil grubunun yan reaksiyonlara girmesi ile önemli miktarda aminesterler ve amidesterler gibi yan ürünlerde oluşur. Ayrıca başlangıç maddeleri olarak dialkanolaminler kullanıldığı zaman küçük miktarlarda amindiester ve amiddiesterler de meydana gelir.

Koko, laurik, oleik ve stearik monoetanolamidler ve monoisopropanolamidler, monoalkanolamid grubunu oluşturan ilk üyelerdir. Bu tür alkanolamidlerin, son 15 yıl içinde kullanılmaları azalmıştır. Monoalkanolamidler genellikle hidrofilik yüzey aktif maddeler ile kolayca çözünebilir fakat suda çözünmeyen katı maddelerdir. Çözünmeleri hariç, diğer bütün özellikleri ve kullanımları dietanolamidlere benzemektedir.¹

Yağ asit alkanolamidlere benzeyen başka bir grupta polioksietilen yağ asit amidleridir. Bunlar 1 veya 2 mol etilen oksitin yağ asit amidleri ile reaksiyona girmelerinden elde edilirler. Bu reaksiyonda, amidin azotu üzerinde bulunan iki hidrojen etilen oksit ile yer değiştirmektedir. Fakat birinci hidrojen değiştikten sonra ikinci hidrojen yer değiştirecek kadar aktif olmamaktadır. Bunun sonucunda ise fazla miktarda sekonder amid içeren bir ürün oluşur. Polioksietilen yağ asit amidleri genellikle beğenilmesine rağmen yağ asit amidleri fazla miktarda etilen oksit ile reaksiyona sokulduklarında uzun zincirli bileşikler elde edilir ve farklı özelliklere sahip ürünler oluşur.¹

Yağ asit alkanolamidleri yüksek pH değeri ($\cong 9$) gösterdiğinden tek başına deterjan olarak kullanılamazlar. Ama diğer deterjanlarla karıştırıldığında, onların yıkama ve köpürme özelliğini artırırlar. Bu nedenle, çamaşır yıkama deterjanlarından yüksek kaliteli şampuanlara kadar kendisine kullanım alanı bulur.

Yağ asit alkanolamidlerinin hazırlaması için ilk patenti Wolf Kritchevsky² aldı. W. Kritchevsky, 2 mol dietanolamin ile 1 mol yağ asitini kondense etti. Yağ asiti yerine türevleri olan trigliseridi, esterleri, anhidridleri, amidleri ve halojenürlerini de denedi.

Reaksiyon, atmosfer basınç altında ve meydana gelen ürünlerin bozulmadığı sıcaklık olan 100-300 °C de meydana gelmiştir.

Bu tip alkanolamidler, Ninol tipi 2:1 alkanolamidleri olarak bilinir. Bunlar % 60-70 oranında alkanolamidi, yan reaksiyonlarla meydana gelen ürünleri ve reaksiyona girmemiş yağ asiti ile önemli miktarda reaksiyona girmeyen ve bu tipin suda çözünmesini sağlayan dietanolamini içerirler.

Reaksiyon ürünü saydam, sarımsı kahverenginde, pH'sı 9 civarında olan viskoz bir sıvıdır.

Edwin M.Meade³, 1 mol yağ asiti esterleri, bir katalizör varlığında 1 mol dietanolamin ile reaksiyona soktu. Reaksiyon, alkali metal alkoksit yanında, atmosfer veya atmosfer basıncının üstündeki bir baskıda 100 °C'de ve yaklaşık 3 saatte tamamlanır. Bu tip alkanolamidler genellikle % 90'dan fazla alkanolamid içerirler ve yüksek aktiviteli alkanolamidler veya süperamidler olarak adlandırılırlar.

Burada da yan ürünler meydana gelir fakat daha küçük miktarlardadır. Süperamidlerin suda çözünürlüklerinin az olmasının nedeni serbest alkanolaminleri düşük oranlarda içermelerindedir. Süperamidler için başlangıç maddesi olarak yağ asitlerin metil esterleri kullanılır. Etil veya metil alkol gibi düşük molekül ağırlıklı bir alkol ile bir trigliseritteki gliserolün yer değiştirmesi, Bradshaw ve Mevly⁴ tarafından tarif edilen ester değiştirme metodu ile kolaylıkla başılır.

Her iki yöntemle yapılan alkanolamidlerin bileşimleri Tablo I'de görülmektedir.⁵

Tablo I Alkanolamidlerin Bileşimleri

	Kritchevsky Patenti	Meade Patenti
Serbest Yağ asit alkanolamidi %	63.5	90.0
Serbest Dietanolamin %	29.0	7.0
Serbest Yağ asiti %	4.0	0.5
Serbest Esteramid %	3.5	2.5

Bu iki yöntem üzerinde değişiklik yapılarak daha iyi sonuçlar veren reaksiyon patentleri alınmıştır, bunlardan bazıları aşağıda anlatılmıştır.

Giuliana C.Tesoro⁶, yağ asiti esteri veya gliseridi, primer veya sekonder alkanolaminleri ile düşük basınç altında (30-60 mmHg) ve düşük sıcaklıkta (55-75 °C) sodyum metoksit varlığında reaksiyona sokmuştur.

J.A.Monick⁵, yağ asit alkanolamidlerin sentezi için bir ince film reaktörü geliştirmiştir. Bu sürekli bir prosestir. Reaksiyon, alkali metal veya alkali metosid gibi bir katalizör varlığında bir mol dietanoamin ile bir mol yağ asiti metil esterlerinin kondensasyonundan ibarettir. Reaktörde, 10 saniye gibi kısa bir zamanda % 91-94 saflıkta alkanolamidler üretilir.

Robert Ernst⁷, iki basamaklı bir reaksiyon yöntemi geliştirmiştir. İlk basamakta yağ asitinin alkanolaminin fazlası ile reaksiyona girmesi sonucu yüksek oranda amin ve amidesterler meydana gelir. İkinci basamakta alkali metal katalizörünün ilavesi ile amin ve amidesterler istenilen süstitüe olmamış alkanolamidlere dönüşürler.

John W.Lohr⁸, trigliserid ile alkanolamini reaksiyona sokmuş ve reaksiyona girmeyen alkanolamin ile yan ürün olarak oluşan gliserini fosforik asit ile uzaklaştırarak % 95 saflıkta alkanolamid üretmiştir.

Arnaudis⁹, 130-140 °C'de etilen oksidi lauramide katmış ve % 79.5 laurik asit dietanolamidi, % 7.2 aminester, % 0.6 serbest yağ asiti ve % 9.2 sabunlaşmamış madde içeren bir ürün elde etmiştir. Yağ asit amidlerinin oksitillenmesi ile teknikte önemli ürünler elde edilebilir.

S.H.Feairheller¹⁰, donyağı ve tripalmitin'i etanolamin ile atmosfer basınç altında 50-60 °C'de yağ / amin (1 / 10) oranında 8 saat ısıtarak yağ asit etanolamidi elde ettiler. Amin olarak dietanolamin kullanıldığında reaksiyon olmadığı gözlemlendi. Bu yöntemde, daha düşük sıcaklık kullanılması, fazla miktarda enerji tasarrufu sağlayacağından diğer yöntemlere üstünlük sağlar.

Alkanolamidlerin Özellikleri¹¹

Alkanolamidler, sahip oldukları nadir özelliklerden dolayı diğer yüzey aktif maddelere göre, kendilerine daha kolay kullanım alanı bulmuşlardır.

Alkanolamidlerin bu özelliklerini anlatmaya geçmeden önce, elde edilen alkanolamidlerin görünüşleri Tablo II'de verilmektedir.

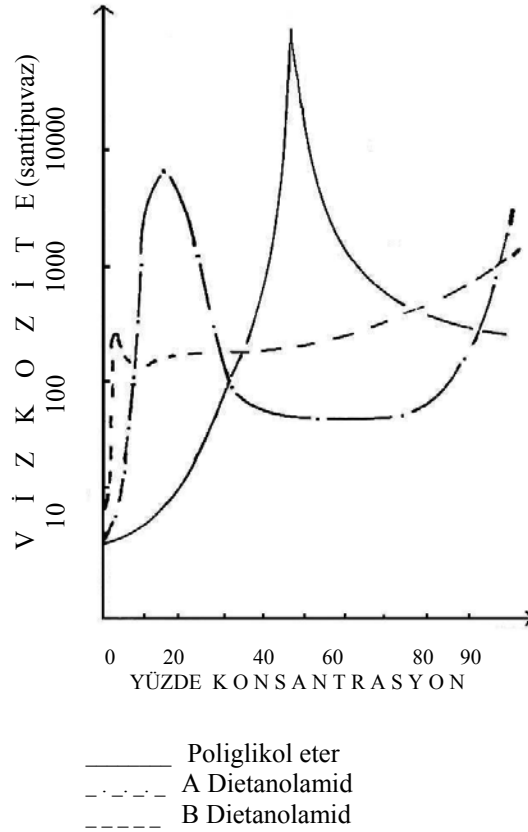
Viskozite Arttırma Özelliği

Alkanolamidlerin önemli özelliklerinden biri, sulu çözeltilerin viskozitesini arttırmasıdır. Bu özellik tam açıklanamamakla birlikte kompleks karışımla, su moleküllerinin assosiyasyon yaptığı kabul edilir. Alkanolamidlerin bu özelliği sadece sulu çözeltiler için geçerli olup, alkol gibi organik çözücülerle hazırlanan çözeltilerin viskozitelerini arttırmadıkları saptanmıştır. Viskozite arttırma özelliğini, poliglikol eter ve hindistan ceviz yağından elde edilen dietanolamidinin 2 çeşidi ile çizilen grafik 1'de görebiliriz.

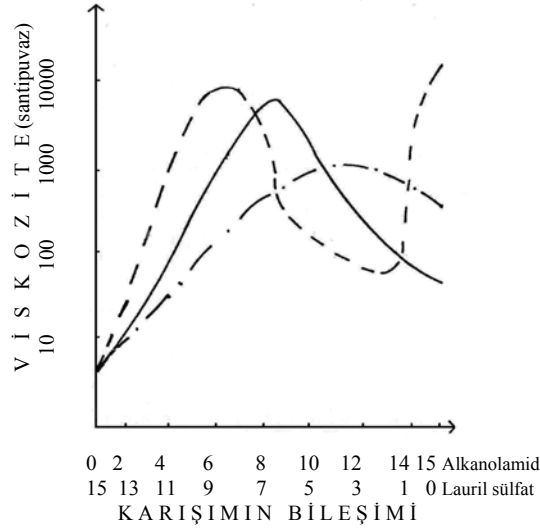
Tablo II Alkanolamidlerin Görünüşleri

B İ L E Ş İ M İ		Aminin asite oranı	G Ö R Ü N Ü Ş
Yağ Asitleri	Alkanolamin		
Laurik asit	Dietanolamin	2:1	Yumuşak beyaz pasta, suda çözünür.
Hindistan ceviz Yağı	Dietanoamin	2:1	Sarı sıvı, suda çözünür.
Metil laurat	Dietanolamin	1:1	Beyaz vaks, suda çözünürlüğü azdır.
Hindistan ceviz Yağı	Dietanolamin	1:1	Kehribar renginde sıvı, kerosende çözünür.
Laurik asit	Monoetanolamin	1:1	Beyaz vaks, suda çözünmez.
Laurik asit	İsopropanolamin	1:1	Beyaz vaks, suda çözünmez.
Oleik asit	Dietanolamin	2:1	Kehribar renginde, kerosende çözünür.
Stearik asit	Monoetanolamin	1:1	Sert beyaz vaks, suda çözünmez.

Grafikten anlaşıldığı gibi poliglikol eterin % 40-50 gibi yüksek bir konsantrasyonda viskoziteyi arttırmasına karşılık dietanolamidler % 10 'dan daha düşük bir konsantrasyonda viskoziteyi arttırırlar.



Grafik 1 Viskozitenin Konsantrasyonla Artışı



- 1:1 Laurik asit dietanolamid
- 1:1 Hindistan cevizi yağı dietanolamid
- .-.- 2:1 Laurik asit dietanolamid

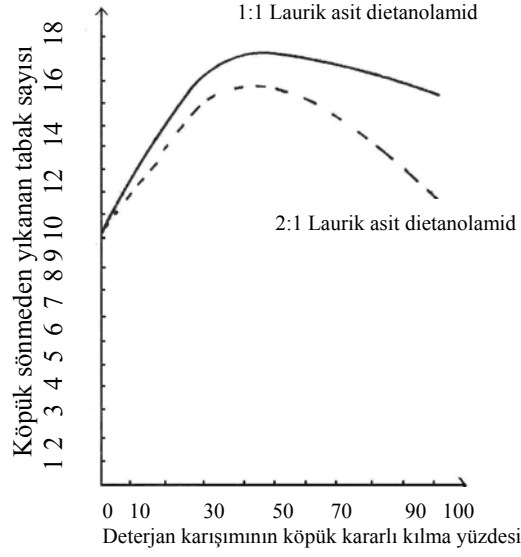
Grafik 2 Alkanolamidlerin Viskoziteyi Artışı

Alkanolamidler, deterjanların viskozitelerini arttırmalarında da kullanılabilirler. Grafik 2’de alkil sülfat-la karıştırılan dietanolamidler görülmektedir. Kolayca görüldüğü gibi 1:1 dietanolamidlerin viskozite arttırma özellikleri 2:1 dietanolamidlerden daha etkilidir.

Laurik asit monoetanolamidi ve laurik asit isopropanolamidi gibi suda çözünmeyen ürünler de deterjanlarda çözünerek mükemmel bir şekilde viskozite arttırırlar.

Köpük Kararlı Kılma Özelliği

Alkanolamidler, deterjanların köpüklerinin sönmelerini geciktirirler. Alkil aril sülfonatlar, bulaşık yıkamada tek başlarına kullanıldıklarında, baştaki bol köpük hızla söner ve yağlı suya dönüşür. Bu, deterjanlarda istenmeyen bir özelliktir. Alkil aril sülfonatlar alkanolamidler ile karıştırıldıklarında bu sakınca giderilir.



Grafik 3 Alkanolamidlerin Köpük Kararlı Kılması

Grafik 3’de dietanolamidin iki çeşidi ile karıştırılan alkil aril sülfonatın köpük sönmeden tabak yıkama sayısı görülmektedir. Köpük sönmeden % 50 den fazla tabak yıkanmıştır. Dietanolamidin 1:1 tipi, 2:1 tipinden daha etkilidir.

Alkanolamidlerin bu özelliği üzerine yağ asitlerinin etkisi, yapılan bir deneme ile ortaya çıkmıştır. Bu denemede, alkil aril sülfonatla dietanolamidin (2:1 tipi) 1:1 oranlarında karıştırılıp, kirli tabaklar yıkanmış ve arta kalan köpüğün yüksekliği ölçülmüştür. Bu denemenin sonuçları Tablo III’te görülmektedir.

Tablo III Alkanolamidlerin Köpük Kararlı Kılma Özelliği Üzerine Yağ Asitlerinin Etkisi

2:1 Dietanolamid’te kullanılan yağ asitleri	Deterjan karışımının köpük ağırlığı	
	Başlangıç	Sonuç
Sülfonat yalnız kullanıldığında	48	2
Kaprik asit	49	11
Laurik asit	48	16
Miristik asit	40	6
Palmitik asit	33	3
Oleik asit	29	2
Stearik asit	26	0

Köpük kararlı kılma özelliği, laurik asitte daha fazla olup molekül ağırlığı arttıkça azalmaktadır.

Pas Giderme Özelliği

Alkanolamidlerin araştırılan diğer bir özelliği de pas giderme özelliğidir. Anyonik deterjanların birçoğu metallerdeki paslanmayı arttırdıkları halde dietanolamidlerin sulu çözeltileri demir veya çelik korozyonunu önler. Bu bakımdan ticari önemi fazladır.

Deterjan Etkisi

Alkanolamidlerin üzerinde durulması gereken diğer bir özelliği de deterjanlık özelliğidir. Hindistan ceviz yağının ve laurik asit alkanolamidlerinin deterjanlık özellikleri, temizleme özelliği iyi olan alkil aril sülfonatlar ile noniyoniklerin arasında yer alacak şekilde iyidir.

Tekstil endüstrisinde yağlı lekeleri çıkarmak için temizleme vasıtası olarak geniş bir şekilde suda çözünen dietanolamidler kullanılır.

Suda çözünmeyen laurik asit monoetanolamidler, alkil aril sülfonatlarla karıştırıldıklarında ham pamuğa zarar vermeden doğal vaksları ve yağları pamuktan uzaklaştırırlar.

Diğer Özellikleri

Deriyi koruma özellikleri, onların deterjanlarda ve el kremlerinde kullanımlarını sağlar. Koku maddelerinin kalıcı özelliklerini arttırlar. Çamaşırlara uygun parlaklık ve ütütutma özelliği verirler. Undekanoik asitten elde edilen mono ve dietanolamidler enteresan bir özellik gösterir. Janistyn⁹, bu bileşiği incelemiş ve fungusit ve dermatolojik özellik gösterdiğini bulmuştur. Bu bileşikler, deriyeye uygunluğu ve toksik olmaması nedeni ile dermatolojik özellikleri fungusitlerden daha iyidir. Özellikle insanlardaki mantar hastalıklarının yıkanma ve temizlenmesinde önem kazanırlar. Islatma ve emülsiyon yapma özellikleri de iyidir.

L.J.Garrison ve R.D.Matson¹² laurik asit dietanolamidin biyolojik parçalanmasını incelemişler ve bu amidin çok çabuk bir şekilde parçalandığını bulmuşlardır.

Teşekkür

Bu çalışmada bana desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Süheyla ÖZERİŞ'e ve yardımlarını gördüğüm Doç.Dr.Yavuz PELİSTER'e teşekkürlerimi sunarım.

Kaynaklar

- 1- Encyclopedia of chemical technology, John Wiley & Sons., Newyork, 3.Baskı, 22, 373, 1983.
- 2- Kritchevsky, W., U.S.Patent, 2, 089, 212 1937.
- 3- Meade, E.M., Brit.Patent, 631, 637 1949.
- 4-Davidsohn, A., Milwidsky, B.M., Synthetic Detergents, Leonard Hill, London, 131, 1972.
- 5- Monick, J.A., J.Am.Oil Chem., 39, 213 1962.
- 6- Tesoro, G.C., U.S.Patent, 2,844609 1958.
- 7- Ernst, R., U.S.Patent, 3, 024, 260, 1962.
- 8- Lohr, J.W., U.S.Patent, 3, 040, 075, 1962.
- 9- Linder,K., Tenside-Textilhilfsmittelwas- chrohstoffe, 1, 906, 1964.
- 10- Feairheller, S.H., Bistline, R.G., v.d., J.Am.Oil Chem., 71(8), 863, 1994.
- 11- Sanders, H.L., J.Am.Oil Chem., 35, 548, 1958.
- 12- Garrison, L.J., Matson, R.D., J.Am.Oil Chem., 41, 802, 1964.