

**T.C.  
DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ORGANOKİL HAZIRLAMADA YENİ KUARTERNER  
AMONYUM TUZLARINI MODİFİYE EDİCİ OLARAK  
KULLANMA**

**Serhat UZAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DIYARBAKIR**

**Haziran 2011**

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ  
DİYARBAKIR

Serhat UZAN tarafından yapılan “ Organokil Hazırlamada Yeni Kuarterner amonyum Tuzlarını Modifiye Edici Olarak Kullanma ” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Halil HOŞGÖREN

Üye : Prof. Dr. Fuat GÜZEL

Üye : Doç. Dr. Haluk AYDIN

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 23 / 06 / 2011

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

08 /07 / 2011

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

## TEŞEKKÜR

Bu alıŐma, Dicle Üniversitesi Fen Fakóltesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Haluk AYDIN' nın danıŐmanlıėında yürütölmüŐtür. ÇalıŐmalarım esnasında göstermiŐ olduğu destek ve hoŐėörüsü için teŐekkürlerimi sunarım. Sentez aŐamasının her safhasında yanımda olan, değerli katkılarını gördüğüm Prof. Dr. Halil HOŞGÖREN ve bana çalıŐmalarım sırasında destek olan Uzman Mehmet ÇOLAK'a teŐekkürü borç bilirim.

Ayrıca, bana çalışma imkanı sunan Kimya Bölümüne, üzerimde emeiği olan tüm hocalarıma ve 10-FF-97 Nolu Proje ile çalıŐmamıza maddi destek veren DÜBAP'a teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>I</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>II</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>IV</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>V</b>
<b>ÇİZELGE LİSTESİ</b> .....	<b>VI</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>VII</b>
<b>EK LİSTESİ</b> .....	<b>IX</b>
<b>KISALTMA VE SİMGELER</b> .....	<b>X</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Killer.....	2
1.1.1. Kil Mineralleri.....	3
1.1.2. Organokiller.....	8
1.1.2.1. Organokillerin Kullanım Alanları.....	12
1.1.2.2. Killerle Organik Maddeler Arasındaki Etkileşim Türleri.....	18
1.2. Kuarterner Amonyum Tuzları.....	19
<b>2. MATERYAL VE METOT</b> .....	<b>21</b>
2.1. Modifiye Edilen Kil.....	21
2.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	21
2.2.1. Magnetik Karıştırıcı.....	21
2.2.2. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR).....	21
2.2.3. X-Işını Kırınım Cihazı (XRD).....	22
2.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	22
2.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	22
2.4. Kuarterner Alkilamonyum Tuzlarının Sentezi.....	22
2.4.1. N,N-dihegzil-N-(1-feniletil)-amin (TA-1).....	22
2.4.2. N,N-dihegzil-N-(1-feniletil)-N-metilamonyum İyodür (QAS-1).....	23
2.4.3. N,N-dipentil-N-(1-feniletil)-amin (TA-2).....	24
2.4.4. N,N-dipentil-N-(1-feniletil)-N-metilamonyum İyodür (QAS -2).....	24
2.4.5. N,N-di(3-metil bütül)-N-(1-feniletil)-amin (TA-3).....	25
2.4.6. N,N-di(3-metil butil)-N-(1-feniletil)-N-metilamonyum İyodür (QAS -3).....	26
2.5. Kil Modifikasyonu.....	26
2.5.1. Na-montmorillonit'in N,N-dihegzil-N-(1-feniletil)-N-metilamonyum İyonu (QAS-1) ile Modifikasyonu (OMMT-1).....	26

2.5.2. Na-montmorillonit'in N,N-dipentil-N-(1-feniletil)-N-metilamonyum İyonu (QAS-2) ile Modifikasyonu (OMMT-2).....	27
2.5.3. Na-montmorillonit'in N,N-di(3-metil bütıl)-N-(1-feniletil)-N-metilamonyum İyonu (QAS-3) ile Modifikasyonu (OMMT-3).....	27
2.6. Organokillerin Karakterizasyonunda Kullanılan Analiz Yöntemleri.....	28
2.6.1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Analizi.....	28
2.6.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi.....	31
2.6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	34
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	37
3.1. Na-MMT ve Organokillerin Karakterizasyonu.....	37
3.1.1. Örneklerin FTIR Analizi.....	37
3.1.2. Örneklerin XRD Analizi.....	40
3.1.3. Örneklerin SEM analizi.....	42
<b>4. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	47
<b>5. KAYNAKLAR</b> .....	49
EKLER.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	71

## ÖZET

### ORGANOKİL HAZIRLAMADA YENİ KUARTERNER AMONYUM TUZLARINI MODİFİYE EDİCİ OLARAK KULLANMA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Serhat UZAN

DİCLE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

2011

$\text{Na}^+$ - Montmorillonit ( $\text{Na}^+$ -MMT) 2:1 oranında tabakalı bir silikattır. Bir  $\text{Na}^+$ -MMT birimi, iki silisyum tetrahedral tabakası arasında bir oktahedral aliminyum tabakası olacak şekilde meydana gelmiştir. Kil modifikasyonu genellikle organofilik katyonlarla iyon değişim tepkimesiyle yapılır. Kuarterner amonyum tuzları katyonik adsorplananlardır ve organokil hazırlamada en çok kullanılan organik bileşiklerdir. Bu bileşikler amonyak veya aminlerin tam alkilleşme tepkimesiyle sentezlenirler.

Kuarterner amonyum tuzlarını içeren katyonik yüzey aktif ajanlar yıllardan beri etkili antiseptik ve dezenfektan olarak bilinen önemli biyositlerdir. Kuarterner amonyum tuzları yüksek antimikrobiyal aktivite gösteren fonksiyonel gruplara sahiptirler. Bu aktiflik, minimum inhibitör derişimi ya da disk difüzyon yöntemiyle karakterize edilir ve özellikle gram-pozitif bakteriler ve mantarlara karşı yüksektir.

Bu çalışmada ilkin,  $\text{Na}^+$ -MMT' in modifikasyonu için tam alkilleşme tepkimesiyle farklı kuarterner amonyum tuzları *N,N-dihegzil-N-(1-feniletıl)-N-metilamonyum iyodür (QAS-1)*, *N,N-dipentil-N-(1-feniletıl)-N-metilamonyum iyodür (QAS -2)* ve *N,N-di(3-metil butıl)-N-(1-feniletıl)-N-metilamonyum iyodür (QAS -3)* sentezlendi. İkinci safhada ise, kuarterner amonyum tuzları (QAS-1, QAS-2 ve QAS-3) ile  $\text{Na}^+$ -MMT den organo montmorillonitler (OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3) hazırlandı. Modifiyesiz ve modifiyeli materyal FTIR, XRD ve SEM ile kalitatif olarak karakterize edildi. Örneklerin XRD desenlerinden elde edilen sonuçlara göre, kuarterner amonyum tuzlarının tabakalar arasına girmesi sonucu bazal genişliğin arttığı doğrulandı.

**Anahtar Kelimeler:** Modifikasyon; Montmorillonit; Kuarterner amonyum tuzları; Organokiller

## ABSTRACT

### USE OF NOVEL QUATERNARY AMMONIUM SALTS AS A MODIFIER FOR PREPARING ORGANOCCLAYS

MSc THESIS

Serhat UZAN

DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES  
UNIVERSITY OF DICLE

2011

Na<sup>+</sup>- Montmorillonite (Na<sup>+</sup>-MMT) is a 2:1 layered silicate: a single Na<sup>+</sup>-MMT platelet is constituted by an aluminum octahedral sheet contained between two silicon tetrahedral sheets. Clay modification is generally performed by ion-exchange reactions of organophilic cations with cationic surfactants. The quaternary ammonium salts are cationic surfactants and the most used organic compounds to prepare organoclay. They are synthesized by complete alkylation of ammonia or amines.

Cationic surface active agents, including particular quaternary ammonium salts, are important biocides that for many years have been known to be effective antiseptic and disinfectant agents. Quaternary ammonium salts belong to the group of compounds which exhibit high antimicrobial activity. This activity, characterized by minimum inhibitory concentration or the disc diffusion susceptibility test is highly effective especially against gram-positive bacteria and fungi.

In this study firstly, For modification of Na<sup>+</sup>-MMT, different quaternary ammonium salts *N,N-dihexyl-N-(1-phenylethyl)-N-methylammonium iodide (QAS-1)*, *N,N-dipentyl-N-(1-phenylethyl)-N-methylammonium iodide (QAS-2)* and *N,N-di(3-methyl butyl)-N-(1-phenylethyl)-N-methylammonium iodide (QAS-3)* were synthesized by complete alkylation reaction. In the second stage, organo montmorillonites (OMMT-1, OMMT-2, and OMMT-3) were prepared from QAS-1, QAS-2 and QAS-3 with Na<sup>+</sup>-MMT. The modified and unmodified materials were characterized qualitatively by FTIR, XRD ve SEM. According to the XRD patterns of the samples, the intercalation of quaternary ammonium salts was successful as the increased basal spacing confirmed.

**Keywords:** Modification; Montmorillonite; Quaternary ammonium salts; Organoclay

## ÇİZELGE LİSTESİ

<b><u>Çizelge No</u></b>		<b><u>Sayfa</u></b>
<b>Çizelge 1.1.</b>	Killerin katyon değişim kapasiteleri	5
<b>Çizelge 1.2.</b>	Smektit grubunun bazı elemanlarının isimleri ve formülleri	7
<b>Çizelge 1.3.</b>	Kil minerallerinin kimyasal bileşimi (kütleye göre %)	8
<b>Çizelge 2.1.</b>	Na-MMT kilinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	21
<b>Çizelge 3.1.</b>	Ham ve organokil tabakaları arasındaki boşluk mesafeleri	41



## ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	Kil minerallerinin yapı taşları a) Silika tetrahedronu b) Alumina oktahedronu c) Magnezya oktahedronu	4
Şekil 1.2.	MMT'nin geometrik yapısı	6
Şekil 1.3.	Kil minerallerinin tabakaları arasına su moleküllerinin girişinin mineralin tabakalı yapısı ile ilişkisi	6
Şekil 1.4.	MMT kil tabakaları, aralanma ve dağılımının şematik gösterimi	7
Şekil 1.5.	Herhangi bir kuarterner amonyum tuzu ile hidrofilik kilin iyon değişim tepkimesinin şematik gösterimi	11
Şekil 1.6.	Kuarterner amonyum katyonlarının tabakalar arası alanda yönelme şekilleri	11
Şekil 2.1.	Gerilme titreşimleri	29
Şekil 2.2.	Eğilme titreşimleri	29
Şekil 3.1.	Ham MMT'nin FTIR spektrumu	37
Şekil 3.2.	OMMT-1'in FTIR spektrumu	38
Şekil 3.3.	OMMT-2'nin FTIR spektrumu	38
Şekil 3.4.	OMMT-3'ün FT IR spektrumu	39
Şekil 3.5.	Ham kile ait XRD analiz grafiği	40
Şekil 3.6.	OMMT-1'in XRD analiz grafiği	40
Şekil 3.7.	OMMT-2'nin XRD analiz grafiği	40
Şekil 3.8.	OMMT-3'ün XRD analiz grafiği	41
Şekil 3.9.	Örneklerin 5.000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri a) MMT, b) OMMT-1, c) OMMT-2, d) OMMT-3	44

**Şekil 3.10.** Örneklerin 20.000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri a) MMT, b) OMMT-1, c) OMMT-2, d) OMMT-3

45

## EK LİSTESİ

### Ek Listesi

### Sayfa

<b>Ek 1.</b> NMR ve IR Spektrumları.....	53
--	----

## KISALTMA VE SİMGELER

KDK	: Katyon değiştirme kapasitesi
MMT	: Montmorillonit
Ca-MMT	: Kalsiyum montmorillonit
Na-MMT	: Sodyum montmorillonit
TA-1	: 2.4.1.N,N-dihegzil-N-(1-feniletıl)-amin
TA-2	: 2.4.3.N,N-dipentil-N-(1-feniletıl)-amin
TA-3	: 2.4.5.N,N-di(3-metil bütıl)-N-(1-feniletıl)-amin
QAS-1	: 2.4.2.N,N-dihegzil-N-(1-feniletıl)-N-metilamonyum İyodür
QAS -2	: 2.4.4.N,N-dipentil-N-(1-feniletıl)-N-metilamonyum İyodür
QAS -3	: 2.4.6.N,N-di(3-metil butıl)-N-(1-feniletıl)-N-metilamonyum İyodür
OMMT-1	: QAS-1 ile modifiye edilmiş montmorillonit
OMMT-2	: QAS-2 ile modifiye edilmiş montmorillonit
OMMT-3	: QAS-3 ile modifiye edilmiş montmorillonit
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TEM	: Geçişli elekton mikroskobu
FTIR	: Fourier Transform Infrared
XRD	: X-Işını Kırınımı Analizi
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
IR	: İnfraet spektroskopisi
CDCl <sub>3</sub>	: Döterokloroform
KBr	: Potasyum bromür

## 1. GİRİŞ

Doğanın belirgin bir özelliği de nano seviyede organik ve inorganik bileşenleri mükemmel bir uyum içinde bileştirme kabiliyetidir. Bu özellikten dolayı, farklı özellik ve fonksiyonların (mekanik, yoğunluk, renk, geçirgenlik gibi) ahenkli biçimde bir araya gelmesiyle akıllı materyallerin meydana gelişi olanaklı olur. Doğada var olan organik-inorganik bazlı kompozit materyallere kabuklu deniz hayvanlarını, omurgalılarıdaki kemik ve diş dokularını örnek verebiliriz. Doğadaki bu örneklerden ilham alan insanoğlunun ilk çağlardan beri (Mısır mürekkepleri, çinilerdeki süslemeler, tarih öncesi freskler gibi) organik ve inorganik bileşenlerin özelliklerini bileştiren malzeme tasarımı merakı günümüze kadar süre gelmiştir. Bunlardan birisi olan maya mavisi, indigo denilen organik pigmentin rengini ve inorganik karakterli kil mineralin direncini uyumlu bir sinerji ile bir araya getiren ve bir karışımın ötesinde, bileşenlerin karakterinde farklı özellik gösteren insan yapımı senteze en iyi örnek olarak verilebilir (Jaber ve Miehe'-Brendle 2009).

Değişik organik maddelerle etkileşen inorganik karakterli killer, farklı özelliklerdeki organokilleri oluşturmaktadır. Bu etkileşme, insanların killeri ilk kullanmaya başladıkları zamandan beri bilinmektedir. M.Ö. 185 yıllarında ilk kez Çin'de yapılmaya başlanan porselenin ince cidarlı olması için ürenin kullanılması, kil-organik madde etkileşmelerine örnek olarak gösterilebilir. Kil-organik madde etkileşimleri üzerindeki araştırmalar, kil minerallerinin yapılarının 1940 yıllarında aydınlatılmasından sonra başlamıştır. Organik katyonlarla killerin yüzey özelliklerinin istenilen yönde değiştirilmesi için çalışmalar sürdürülmektedir.

Kil-organik madde etkileşmelerinin doğa ve endüstrideki önemi büyüktür. Topraktaki bitki ve hayvan kalıntılarından türeyen bazı organik bileşiklerin bozunmaları sonucunda oluşan ürünleri kil mineralleri kuvvetle adsorplamaktadır. Bu etkileşme ile kil ve organik madde arasında bir köprü meydana gelir ve bunun sonucunda da toprağın nem oranı ve havalanma gibi özellikleri değişir. Diğer yandan mantar öldürücü (herbisit) ve böcek öldürücü (insektisit) gibi biyolojik aktif bileşikler kil tarafından adsorplanarak inaktif hale geçtikleri gibi, değişik şartlarda tekrar aktif hale gelirler. Ya da kil yüzeyinde katalitik parçalanmaya uğrayarak zehirli etkilerini tamamen kaybederler.

Topraktaki önemi yanında endüstride de özellikle jelleştirmede, polimer nanokompozit malzeme oluşturulmasında, organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında, boya, vernik ve kozmetik alanında da sıklıkla organokil kompleksleri kullanılır. Adsorplanmış moleküller, iyonlar ya da polimerler ile kil minerali arasındaki etkileşimler termodinamik, elektrokimyasal, kromotografik ve spektroskopik yöntemlerle araştırılmaktadır.

### 1.1. Killer

Mineral karışımları ya da toprakların partikül boyutu kendiliğinden 2 µm'nin altında olan kesimleri yer ve toprak bilimcileri tarafından kil olarak tanımlanmıştır. Seramikçiler için kil, ısıtıldığında şekillendirilebilecek ölçüde plastik özellik gösteren, kurutulduğunda veya kızdırıldığında ise sertleşen doğal bir katı maddedir.

İyon değiştirme gücü yüksek olan killerin kimyasal analizleri alüminyum silikat ya da magnezyum silikat bileşikleri olduğunu göstermiştir. Mineral içerikleri ve minerallerin kimyasal bileşimlerine bağlı olarak killerin rengi beyaz, pembe, gri, yeşil, sarı, mavi ve kahverenginin çeşitli tonlarında olabilir.

Kil doğada bol miktarda bulunan minerallerdendir. Fakat saf kil bulmak oldukça zordur. Belirgin iki sınıfı vardır: kaolinit ve montmorillonit olmak üzere. Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit bulunur. Kilin yapısı itibarıyla su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir. Kili meydana getiren maddeler sulu alüminyum silikatlardır.  $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$  genel kimyasal bileşim formülü ile ifade edilen kil, çok saf olduğu zaman hidrate Alümin Silikat (kaolinit) adını alır.

Doğal yatağından alınan bir kil içinde kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiolit ve attapuljit gibi kil minareleri bulunabildiği gibi bunun yanında; kuars, amfibol, okristabolit, feldspat, kalsit, magnezit, dolomit, jips, alunit ve korendum gibi kil dışı mineraller de bulunabilmektedir. Ayrıca, bazı killerde az da olsa organik maddelere rastlanmaktadır.

Killer, çok küçük partiküllere ayrılarak su içinde uzun ömürlü süspansiyonlar vermeleri ve diğer bazı özellikleri yardımıyla, kaba safsızlıklarından ayrılarak saflaştırılabilmektedir.

İçerdiği kil mineralinin türü, kimyasal bileşimi ve oranı bir kilin kalitesini belirler. Kilin kalitesi, kil dışı minerallerin türü ve kil içindeki oranıyla da önemli ölçüde değişmektedir. Killer jeolojik oluşumlarına, fiziksel özelliklerine, kimyasal özelliklerine ve kullanılma alanlarına göre farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır.

Kimyasal analiz ile belirlenen killerin bileşimi, metal oksitleri ve kızdırma kaybı yüzdeleri olarak verilir. Killerin nitel ve nicel mineralojik analizleri, X-ışınları difraksiyonu (XRD) ile yapılır. Termal analiz (TA), diferansiyel termal analiz (DTA), termogravimetri (TG), diferansiyel termogravimetri (DTG) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) teknikleri mineralojik analizler için yardımcı yöntemler olarak kullanılmaktadır (Küçükçelebi ve ark. 2000, Gunister ve ark. 2007).

Killeri oluşturan partiküllerin şekli, boyutu ve türü optik ve elektron mikroskopları ile belirlenir. Su içinde süspansiyon haline getirilen killerin partikül boyut dağılımı, farklı yöntemlerle belirlenebilmektedir. Partiküllerin kolloidal ve elektriksel özellikleri kil süspansiyonlarına uygulanan elektroforez ile incelenmektedir.

Killerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde adsorpsiyon, geçirgenlik, titrimetri, porozimetri, kalorimetri, mikroskopi ve spektroskopi teknikleri uygulanır. Spektroskopik yöntemlerin başında, kırmızı ötesi spektroskopisi (IR) yanında görünür bölge ve mor ötesi spektroskopisi (VIS-UV) yer almaktadır. Gaz ve sıvı kromatografi yanında, kütle spektroskopisi de kullanılarak killerin verdiği tepkimeler incelenmektedir (Önal 1997).

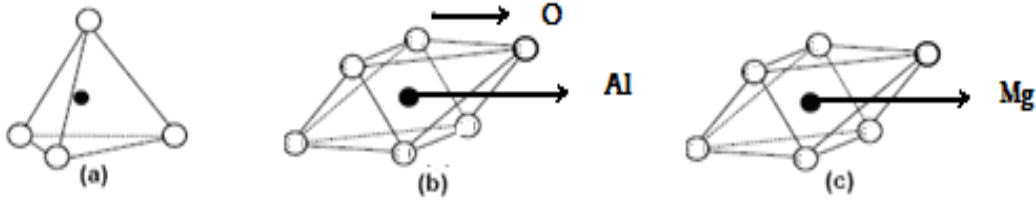
### **1.1.1. Kil Mineralleri**

Kimyasal analiz sonuçlarının, L. Pauling tarafından 1930'lu yıllarda başlatılan X-ışınları difraksiyonu çalışmaları ile birleştirilmesinden, kil minerallerinin Şekil 1.1'de görülen farklı iki yapı taşından oluştuğu ortaya çıkmıştır.

Merkezinde silisyum iyonu, köşelerinde ise oksijen iyonları bulunan birinci yapı taşı düzgün dörtyüzlü (tetrahedron) şeklindedir. Kimyasal formülü  $\text{SiO}_4^{4-}$  şeklinde yazılabilen bu düzgün dörtyüzlülerin tabanları aynı düzlemde kalmak üzere köşelerinden oksijen köprüleri ile altılı halkalar vererek birleşmesinden tetrahedron tabakası (T) veya diğer adıyla silika tabakası ortaya çıkmaktadır (Zengin 2007).

## 1.GİRİŞ

Merkezinde alüminyum iyonu, köşelerinde ise oksijen iyonları bulunan ikinci yapı taşı düzgün sekizyüzlü (oktahedron) şeklindedir. Kimyasal formülü  $AlO_6^{6-}$  şeklinde yazılabilen düzgün sekizyüzlülerin birer yüzeyleri aynı düzlem üzerinde kalacak şekilde köşelerinden oksijen köprüsü ile birleşmesinden oktahedron tabakası (O) ortaya çıkmaktadır. Bu tabakaya alümina tabakası denildiği gibi, gibsit tabakası da denilmektedir. Yük denkliliğinin sağlanması için alümina tabakasındaki oktahedronlardan yalnızca 2/3'ünün merkezinde alüminyum iyonu bulunmaktadır. Alüminyum yerine merkez iyonu olarak magnezyum geçtiğinde, her oktahedronun merkezi dolu olan ve brusit tabakası da denilen magnezya tabakası oluşur.



**Şekil 1.1.** Kil minerallerinin yapı taşları a) Silika tetrahedronu b) Alumina oktahedronu c) Magnezya oktahedronu

Silika tabakasındaki tetrahedronların tepeleri ile alümina tabakasındaki oktahedronların bir yüzeyindeki köşelerden bazılarının oksijen köprüleriyle birbirine bağlanmasından kaolinit mineralinin TO şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur. Kalınlığı 0,72 nm olan 100'ü aşkın birim katmanın üst üste istiflenmesiyle kaolinit partikülleri, bu partiküllerin gelişigüzel bir araya toplanması ile de mineralin kendisi ortaya çıkmıştır. Tetrahedron tabakasını  $Si_4O_{10}$ , oktahedron tabakasını ise  $Al_4O_4(OH)_8$  şeklinde yazdığımızda, kaolinit mineralinin kimyasal formülü  $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$  şeklinde olur. Buna göre, ideal kaolinit minerali kütlice % 46,5  $SiO_2$ , % 39,5  $Al_2O_3$  ve % 14,0  $H_2O$  içermektedir. Kristal yapısı çoğu korozif sıvıya karşı dayanıklı olan kaolinit tozu, inert madde olarak kullanılır. Kaolinit katmanları arasındaki zayıf bağlanmadan kaynaklanan tabakalı yapı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görülebilmektedir (Lagaly ve Ziesmer 2003).

İki silika tabakasındaki bazı tetrahedronların tepeleri ile bu tabakalar arasına giren bir alümina tabakasındaki oktahedronların paralel iki yüzeyindeki köşelerden

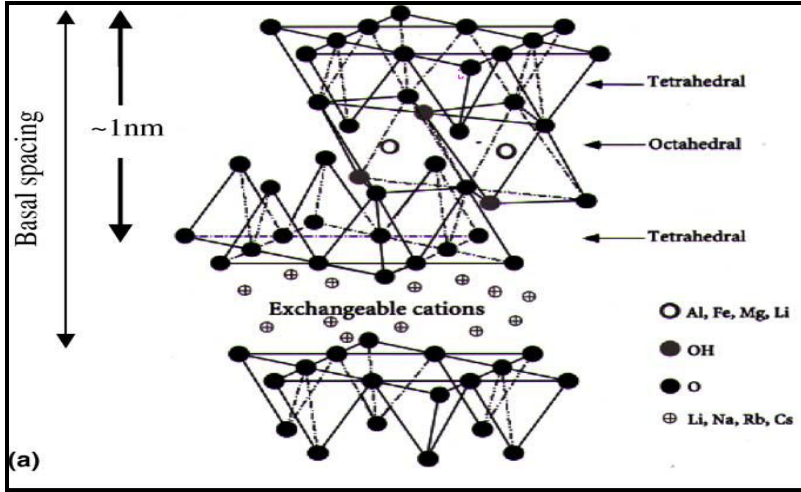


bazılarının oksijen köprüleriyle birbirine bağlanmasından Şekil 1.2'de görüldüğü gibi montmorillonit mineralinin TOT şeklinde simgelenen birim katmanı oluşmuştur. Çok sayıda TOT birim katmanının birbirine paralel olarak üst üste istiflenmesiyle montmorillonit partikülleri, bu partiküllerin gelişigüzel bir araya toplanması ile de mineralin kendisi ortaya çıkmıştır. Montmorillonit, 2:1 kil minerali oranıyla smektit gruplar içinde en fazla bulunan kil sınıfıdır. Endüstride yüzey alanı ve iyon değiştirme kabiliyetleri ile tanınan montmorillonit, katalitik, sorpsiyon ve reolojik uygulamalarda ham madde olarak çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Günister ve ark. 2006).

Silika tabakasındaki tetrahedronlardan bazılarının merkezlerine  $Si^{4+}$  yerine,  $Al^{3+}$  ve  $Fe^{2+}$  gibi, alümina tabakasındaki oktahedronların bazılarının merkezlerine ise  $Al^{3+}$  yerine,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Li^{+}$  gibi yükseltgenme basamağı daha küçük olan katyonların geçmesiyle montmorillonit minerali içinde eksi yük fazlalığı ortaya çıkmaktadır. Bu eksi yük fazlalığı katmanlar arasına giren katyonlar tarafından dengelenerek elektronötrallik sağlanmaktadır. Doğal olarak katmanlar arasına giren  $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Ca^{2+}$  ve  $Mg^{2+}$  gibi iyonlara, inorganik ve organik tüm iyonlarla yer değiştirebildiklerinden dolayı **değişebilen katyonlar** denir. Montmorillonit ve diğer kil minerallerinin ya da killerin 100 g'ı içinde bulunan değişebilen katyonların mili eşdeğer gram (**meg**) sayısına **katyon değiştirme kapasitesi (KDK)** adı verilir ( Bayram 1998). Bazı killerin katyon değişimi kapasiteleri Çizelge 1.1' de gösterilmiştir (Sabah ve Çelik 1999).

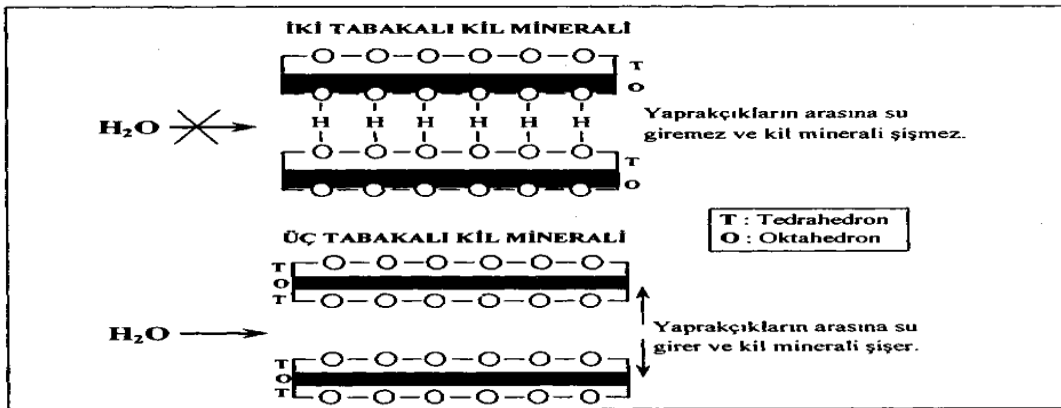
**Çizelge 1.1.** Killerin katyon değişim kapasiteleri

<b>Kil Mineralleri</b>	<b>KDK (meg/100 g)</b>
Montmorillonit	80 -150
Vermikülit	100 -150
Zeolit	170 -260
Sepiyolit-Atapulgit	20 -30
Kaolinit	3 -15

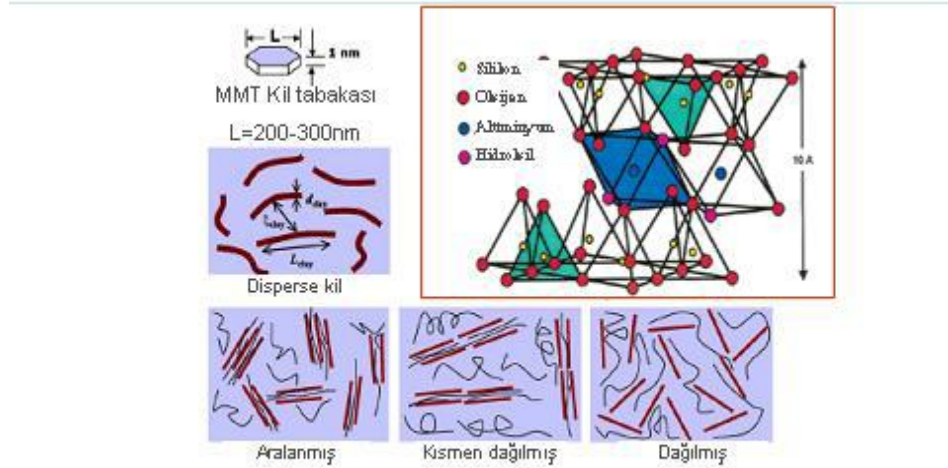


Şekil 1.2. MMT'nin geometrik yapısı (Ray ve Bousmina 2005)

Değişebilen katyonlar, doğal olarak katmanlar arasında bulunan su içindedir. Montmorillonit grubu killer 1 ile 15 kat arasında su alma kapasitesine sahiptir. Sodyum iyonu, katmanlar arasına çok miktarda suyun girerek mineralin çok şişmesine yol açarken, kalsiyum iyonu daha az miktarda suyun girmesine ve mineralin de daha az şişmesine yol açmaktadır (Günister ve ark. 2005). Bu nedenle su ile çok şişen sodyum montmorillonit (**Na-MMT**) ve az şişen kalsiyum montmorillonit (**Ca-MMT**) minerallerinin çoğu özellikleri birbirinden farklıdır (Liu 2007). Doğal Na-MMT ve Ca-MMT minerallerinin X-ışınları difraksiyonu ile belirlenen katman kalınlıkları sırayla  $d(001) = 1,2$  nm ve  $1,5$  nm civarındadır. Katmanlar arasındaki suyun uzaklaştırılmasıyla  $0,9$  nm civarına düşen katman kalınlığı, değişebilen katyonlar yerine büyük inorganik ve organik iyonların girmesiyle  $2,8$  nm'ye dek yükselebilmektedir. İyon değişimi ile Na-MMT ve Ca-MMT birbirine tersinir olarak dönüştürülebilmektedir.



Şekil 1.3 Kil minerallerinin tabakaları arasına su moleküllerinin girişinin mineralin tabakalı yapısı ile ilişkisi



Şekil 1.4. MMT kil tabakaları, aralanma ve dağılımının şematik gösterimi

Katmanlar arasındaki su ve değişebilen katyonlar göz önüne alınmadığı zaman montmorillonit mineralinin kimyasal formülü  $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  şeklinde verilebilir. Montmorillonitin en genel formülü ise  $\text{Si}_8(\text{Al}_{3,31}\text{Mg}_{0,66})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$  şeklinde yazılabilir. Burada  $\text{M}^+$  değişebilen katyonları, n ise katmanlar arasındaki suyun mol olarak miktarını göstermektedir. İzomorfik iyon değişimleri ile montmorillonitten doğal olarak türemiş olan kil mineralleri **smektit grubu** içinde toplanmıştır. Smektit grubunun bazı elemanlarının isimleri ve formülleri Çizelge 1.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. Smektit grubunun bazı elemanlarının isimleri ve formülleri

Na-montmorillonit	: $\text{Si}_8(\text{Al}_{3,31}\text{Mg}_{0,66})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0,66}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Ca-montmorillonit	: $\text{Si}_8(\text{Al}_{3,31}\text{Mg}_{0,66})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Ca}_{0,33}^{2+} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Beidellit	: $(\text{Si}_{7,33}\text{Al}_{0,67})\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0,67}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Nontronit	: $(\text{Si}_{7,33}\text{Al}_{0,67})\text{Fe}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0,67}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Saponit	: $(\text{Si}_{7,37}\text{Al}_{0,67})\text{Mg}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0,67}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Vermikulit	: $(\text{Si},\text{Al})_8(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Mg}_{0,7}^{2+} (\text{veya } \text{Na}_{1,4}^+) \cdot n\text{H}_2\text{O}$

\*n mol  $\text{H}_2\text{O}$  minerallerinin gözenekleri içinde doğal olarak bulunmakta ve zeolitik su adını almaktadır

Saf veya safa yakın kil minerallerine doğada çok az rastlanmaktadır. Oluşumları sırasında ya da oluştuktan sonraki doğal olaylar sırasında kil mineralleri birbiri ve kil dışı mineraller ile karışmaktadırlar. Kil minerallerinin ağırlıkta olduğu bu karışımlara genel olarak kil adı verilmektedir. Bir kil içinde en çok bulunan kil mineraline ana mineral denir.

**Çizelge 1.3.** Kil minerallerinin kimyasal bileşimi (kütleye göre %)

<b>Kil mineralleri</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>
Kaolinit	45-48	38-40	-	-	-	-	-	-
Montmorillonit ve Nontronit	42-55	0-28	0-30	0-0.5	0-3	0-0.25	0-0.5	0-3
İllit	50-56	18-31	2-5	0-0.8	0-2	1-4	4-7	0-1
Vermikülit	33-37	7-18	3-12	0-0.6	0-2	20-28	0-2	0-0.4
Klorit	22-35	12-24	0-15	-	0-2	12-34	0-1	0-1

### 1.1.2. Organokiller

Değişik organik maddelerle etkileşen killer, farklı özelliklerdeki organokilleri oluşturmaktadır. Bu etkileşme, insanların killeri ilk kullanmaya başladıkları zamandan beri bilinmektedir. M.Ö. 185 yıllarında, ilk kez Çin'de yapılmaya başlanan porselenin ince cidarlı olması için ürenin kullanılması, kil-organik madde etkileşmelerine örnek olarak gösterilebilir. Kil-organik madde etkileşimleri üzerindeki araştırmalar, kil minerallerinin yapılarının aydınlatılmasından sonra 1940 yıllarında başlamıştır. Organik katyonlarla killerin yüzey özelliklerinin istenilen yönde değiştirilmesi için çalışmalar sürdürülmektedir.

Kil minerallerin yüzey modifikasyonu, yeni materyal ve yeni uygulamalara olanak sağladığı için dikkat çekici bir özelliğe sahiptir. ( Ahmadi ve ark. 2009 ). Değiştirme merkezlerindeki inorganik katyonların hidrasyonu nedeniyle kil mineral yüzeyi hidrofilik olduğundan, doğal killer organik bileşikler için, etkisiz adsorbentlerdir. Killerin organik maddelere olan ilgisini artırmak için kil minerallerinin organik modifiye edicilerle modifikasyonu sonucu, bunların nanokompozitlerin sentezinde ve organik kirleticilerin sudan uzaklaştırılması gibi organik alanda kullanılmaları önemli bir stratejik aşamadır. Organokil üretme, kil minerallerin

organik katyonlarla tepkimelerine dayanır. Teknik olarak bu süreç, çözültide bulunan kuarterner amonyum katyonları ile kil tabakaları arasında bulunan katyonların iyon değişimidir (Pavia ve ark. 2008). Büyük organik katyonlar kil yüzeyine yerleştiğinde, alkil hidrokarbon gruplarından (R) türeyen bir organik faz oluşmaktadır. Bu organik faz iyonik olmayan organik maddeler için bir dağılım ortamı veya çekim merkezi oluşturmaktadır. Bu işlem, mekanizma olarak hekzan ya da oktanol gibi organik çözücüler içinde iyonik olmayan organik bileşiklerin çözünmesine benzemektedir. Ancak burada organik dağılım fazı, kil yüzeyinde sabit bulunmaktadır.

Kil mineralleri ve özellikle smektitler içindeki değişebilen katyonların genellikle 6 ile 18 karbon atomu içeren alkilamonyum, dialkilamonyum ya da kuarterner amonyum katyonları ile yer değiştirmesinden organokiller oluşmaktadır. Büyük organik ya da inorganik katyonlarla katmanları arası açılarak daha elastik hale getirilmiş olan killere **pileli killer** adı verilmektedir.

Kil-organik madde etkileşmelerinin doğa ve endüstrideki önemi büyüktür. Topraktaki bitki ve hayvan kalıntılarında türeyen bazı organik bileşiklerin bozunmaları sonucunda oluşan ürünleri kil mineralleri kuvvetle adsorplamaktadır. Bu etkileşme ile kil ve organik madde arasında bir köprü meydana gelir ve bunun sonucunda da toprağın nem oranı ve havalanma gibi özellikleri değişir. Diğer yandan mantar öldürücü (herbisit) ve böcek öldürücü (insektisit) gibi biyolojik aktif bileşikler kil tarafından adsorplanarak inaktif hale geçtikleri gibi; değişik şartlarda tekrar aktif hale gelirler ya da kil yüzeyinde katalitik parçalanmaya uğrayarak zehirli etkilerini tamamen kaybederler. Topraktaki önemi yanında, endüstride de özellikle jelleştirici olarak kullanılan organokil kompleksleri, adsorplanmış moleküller, iyonlar ya da polimerler ile kil minerali arasındaki etkileşmeler termodinamik, elektrokimyasal, kromatografik ve spektroskopik yöntemlerle araştırılmaktadır.

Organokiller, tabakaları arasına giren organik katyonun büyüklüğüne ve şekline bağlı olarak farklı iki yapı göstermektedir. On karbon atomundan daha uzun zincir yapısına sahip organik katyonlar katmanlar arasına girdiğinde, ayrı bir tabaka şeklinde mineral yüzeyinde yer almaktadır. Bu katyonların yapıya girmeleri sonucunda d(001) katman kalınlığı montmorillonitte 1,79 -2,29 nm, vermikulit mineralinde ise 2,8 nm değerine ulaşmaktadır. On karbon atomundan daha kısa zincir uzunluğuna sahip

organik katyonlar katmanlar arasına girdiğinde bazı alanlar boş kalır. Bu şekilde olan yerleşim sonucunda, yüzeyin bu katyonlar tarafından kaplanmayan kısımları hidrofilik; kaplanan kısımları ise hidrofobik karakter gösteren özellik taşımaktadır. Kısa zincirli organik katyonların yapıya girmesi sonucunda d(001) katman kalınlığı 1,38 -1,52 nm değerlerine ulaşmaktadır (Önal 1997).

Doğal killerde eksi yük fazlalığı değişebilen katyonlar ile dengelenmektedir. Değişebilen katyonların genel olarak sulu ortamda kolayca hidratlaşabilmesi ve kildeki Si-O gruplarının polar özeliğe sahip olmasından dolayı mineral yüzeyleri hidrofilik yapıdadır. Bu nedenle, doğal killer aromatik hidrokarbonlar gibi iyonik olmayan organik kirleticiler tutamamaktadır. İyon değişimi ile anorganik katyonların organik katyonlarla yer değiştirmesi sonucu mineral yüzeyi hidrofilik yapıdan organofilik yapıya dönüşmektedir.

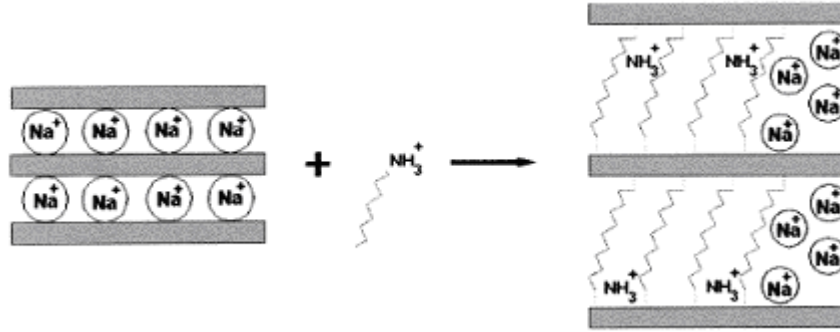
Organokillerin hazırlanmasında genellikle alkilamonyum, dialkilamonyum yanında daha çok kuarterner amonyum katyonları kullanılmaktadır. Bu katyonların farklı alkil ya da aromatik hidrokarbon grupları içermesi, farklı reolojik ve yüzey özelliklerine sahip organokillerin ortaya çıkmasına yol açmaktadır.

Organokillerin hazırlanmasında kullanılan organik katyonların büyüklüğü ve kilin tabakaları arasındaki moleküler diziliş şekline göre organokilin adsorplama özellikleri değişmektedir. Alkil zincir uzunluğuna ya da hidrofobik karakterine göre, killer organofilik ve yüzeye adsorplayıcı killer olmak üzere iki bölümde incelenmektedir.

Büyük R gruplu  $[(CH_3)_3NR]^+$  ya da  $[(CH_3)_2NRR']^+$  genel formülüne sahip kuarterner amonyum katyonları ile oluşturulan organokillere **organofilik killer** denir. Bu organokillere örnek olarak R = C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> olan heksadesiltrimetilamonyum (HDTMA), R=C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> olan dodesiltrimetilamonyum (DDTMA) ve R=C<sub>9</sub>H<sub>19</sub> olan nontrimetilamonyum katyonları ile hazırlanan killer verilebilir. Bu büyük katyonlar kildeki Na<sup>+</sup> ve Ca<sup>2+</sup> gibi değişebilen katyonlarla yaklaşık olarak stokiyometrik oranlarda yer değiştirebilmektedir. Herhangi bir kuarterner amonyum tuzu ile hidrofilik kilin iyon değişim tepkimesinin şematik gösterimi Şekil 1.5 'de verilmiştir.

Kil katmanları arasına giren alkilamonyum, dialkilamonyum ya da kuarterner amonyum katyonlarının yönlenme şekilleri, katyonun büyüklüğüne yani alkil zincir

uzunluğuna ve mineralin yük yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Mineralin tabaka yüzeylerindeki değişebilen katyonlara eşdeğer, eksi yük fazlalığına yük yoğunluğu denmektedir.



Şekil 1.5. Herhangi bir kuarterner amonyum tuzu ile hidrofilik kilin iyon değişim tepkimesinin şematik gösterimi



Şekil 1.6. Kuarterner amonyum katyonlarının tabakalar arası alanda yönlenme şekilleri

Bu katyonlar tabakalar arası alanda tek katlı, iki katlı, psödo üç moleküler (yalancı üç katlı) ya da parafin yapısı halinde dizilebilmektedir. Bu yönlenmeler Şekil 1.6'de görülmektedir (Lebaron 1999).

Yük yoğunluğu azlığında kısa zincirli katyonlar tek katlı olarak dizilmektedir. Eğer alkilamonyum zinciri yüke göre büyük ya da belirli bir zincir sayısında yük yoğunluğundan fazla ise alkilamonyum katyonları iki katlı biçimde dizilmektedir. Yük

yoğunluğu daha fazla ise psödo üç moleküler, yük yoğunluğunun aşırı olması halinde parafin yapısı şeklinde yerleşmektedir.

Büyük organik katyonlar kil yüzeyine yerleştiğinde, alkil hidrokarbon gruplarından (R) türeyen bir organik faz oluşmaktadır. Bu organik faz iyonik olmayan organik maddeler özellikle organik kirleticiler için bir dağılım ortamı oluşturmaktadır. Bu işlem, mekanizma olarak hekzan ya da oktanol gibi organik çözücüler içinde iyonik olmayan organik bileşiklerin çözünmesine benzemektedir. Ancak, burada organik dağılım fazı kil yüzeyinde sabit bulunmaktadır.

Organokilleri elde etmek için çeşitli organik katyonlar kullanıldığı gibi değişik polimerik maddeler ve organik asitlerde kullanılabilir. Bu şekilde elde edilen killerin adsorplama kapasitesi ve gözenek yapısı gibi yüzey özellikleri, tabakalar arasına giren maddenin büyüklüğüne ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak değişmektedir.

Organosmektitlerin tabakalar arası uzaklık, yüzey alanı ve gözeneklilik gibi yüzey özellikleri, tabakalar arasına giren alkil, dialkil ya da kuarterner amonyum katyonunun büyüklüğüne (alkil zincir uzunluğuna) bağlı olarak değişmektedir. Genel olarak, alkil zincir uzunluğunun artması ile tabakalar arası uzaklık artarken, yüzey alanı azalmaktadır. Ancak gözeneklilik ise fazla değişmemektedir.

### **1.1.2.1. Organokillerin Kullanım Alanları**

Organokiller özellikle organomontmorillonitler, organik sistemlerin reolojik özelliklerini etkileyerek jelleşmeyi kolaylaştırmaktadır. Bu yüzden boya, tutkal, mürekkep, gress, ilaç, yağ ve kozmetik endüstrisi yanında, petrol ve doğal gaz sondajlarında sondaj çamuruna katılarak kullanılmaktadır. En yaygın kullanım alanları polimer nanokompozitlerin üretimidir. Farklı kaplama alanlarında kullanılan organokiller, elektrokimyasal olarak yüzey kaplama işlemlerinde de kullanılmaktadır.

Organomontmorillonitler, bazı organik tepkimeler için katalizör ve seçici heterojen katalizör olarak, antimikrobiyal modifiye edicilerin modifikasyonu ile antimikrobiyal alanda kullanılmalarının yanında, hava ve su kirliliğini giderme işlemlerinde de kullanılmaktadır. Ayrıca organokiller, kirli toprakların temizlenmesinde ve membranlarda da kullanılmaktadır (Önal 1997).



Bouwe ve ark. (2011), Pb(II) tayininde kullanmak üzere, 1,10-fenantrolin (OP) ile modifiye edilmiş montmorillonit (MMT)' i düşük maliyetli elektrokimyasal bir sensör olarak geliştirdiler. Montmorillonitin modifikasyonu, pH 3.5 ve 8 de 1,10-fenantrolinin 1/1 (v/v) su-etanol çözeltisinde yapıldı. Modifikasyon sırasında, asidik koşullarda, protonlanmış OP ve tabakalar arasındaki sodyum iyonları arasında bir kation değişimi meydana gelir. Bazik koşullar altında ise, tabakanın iki tarafında bulunan sodyum iyonlarını koordine eden su moleküllerine OP'nin hidrojen bağı ile bağlanmasıyla iki tabakalı nötral OP bölgesi oluşur. OP-MMT, Pb(II) bulunan ortama ilave edildiği zaman hidrate olmuş sodyum iyonlarıyla Pb(II) yer değiştirir. Bu nedenle, adsorptif sıyırma voltametriyle bir karbon pasta elektrot yoluyla Pb(II) sensör olarak kullanıldı. Toplanan Pb(II)'nin miktarı zamanın artmasıyla artmakta ve doygunluktan sonra sabit kalmaktadır. En iyi toplanma pH'ı, elektroliz zamanı ve potansiyeli sırasıyla 60 s ve -0.8 V'dır.

Kim ve ark. (2010), Oktadesiltrimetilamonyum (ODTMA), dodesiltrimetilamonyum (DDTMA) ve hegzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) ile modifiye edilmiş çift tabakalı hidroksitler olan (ÇTH) hidrotalsit ve hidrokalamiti, perklorat adsorpsiyonunda kullandılar. 2 mM perklorat başlangıç çözeltisi için hem hidrotalsit- ve hem de hidrokalamit türleriyle ile perklorat adsorpsiyonu 0.011'den 0.197 meg/g' a kadar çıkmaktadır. Mg:Al yapılı ÇTH'nin nitrat formu  $0.197 \pm 0.033$  meg/g ile en büyük, ÇTH'nin karbonat formu ise  $0.011 \pm 0.033$  meg/g ile en küçük adsorpsiyona sahiptir. Kil mineralleri, 2 mM perkloratın başlangıç çözeltisinden 0.025'den 0.348 meg/g'a kadar değişebilen miktarlarda perkloratı uzaklaştırmıştır. Ham killere göre, daha büyük tabakalar arası uzaklığa sahip ve kationik yüzey aktif madde değişimiyle yüzeylerinde artan yükten dolayı organokiller, daha yüksek perklorat adsorpsiyonunu göstermiştir. Hidrotalsitin nitrat formu ile ÇTH nin adsorpsiyonu, yüzeydeki anyon değişimiyle oluşur. Adsorpsiyon mekanizması, X-ray kırınımı ve elektron mikroskobu taramalarıyla doğrulanmıştır. Bu çalışma, yüzey aktif madde ile modifiye edilen organokil minerallerinin, sudan perkloratın uzaklaştırılmasında kullanılabileceği ve yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş aktif karbona alternatif bir materyal olabileceği gösterilmiştir.

Boudiaf ve Bautahola (2010), sodyum montmorilloniti, asit ile aktive edilmiş montmorilloniti, pileli montmorilloniti ve hegzadesiltrimetilamonyum ile modifiyeli

montmorilloniti, 2,4,5-triklorofenol'ün adsorpsiyonunda kullandılar. Termal analiz ile, hegzadesiltrimetilamonyum ile modifiye edilen montmorillonitin bozunmasının dört adımda gerçekleştiği görüldü. Bu organomontmorillonitin yüzey alanı ham montmorillonitinkinden çok daha düşük bulundu. Pileli ve asit ile aktive edilmiş montmorillonitlerin yüzey alanı ise oldukça yüksektir. Bu durum örneğin yapısında modifikasyondan kaynaklanan, mikrogözenek ve mezogözeneklerin oluşumuyla açıklanabilir. Adsorpsiyon kapasitesi büyük olan organokillerin 2,4,5-triklorofenolu uzaklaştırma etkinlikleri de büyük olmuştur.

Tong ve ark. (2010), oktadesiltrimetilamonyum (OTA) ile modifiye edilmiş montmorillonit ile sulu çözeltiden asit kırmızı G (AKG)'nin adsorpsiyonunu araştırdılar. OTA-montmorillonit sulu çözeltiden AKG adsorpsiyonunda, etkili olan aktif karbon gibi çok daha maliyetli adsorplayıcıların yerine kullanılabilir. OTA-montmorillonit ile AKG'nin adsorpsiyonu, pH'ın artmasıyla azalmıştır. Adsorpsiyon izotermi Langmuir modeline uymaktadır. Deneysel veriler, sürecin sahte-ikinci-mertebe kinetik modeline uyduğunu göstermiştir. Adsorpsiyonun sürecinin aktivasyon enerjisi, serbest Gibbs enerjisi, entalpisi ve entropisi de değerlendirilmiştir.

Wibowo ve ark. (2010), gliserol monolaurat sentezinde, setil trimetilamonyum bromür ve tetra-n-bütilamonyum bromür ile modifiyeli montmorilloniti katalizör olarak kullanmışlar. Bu şekilde hazırlanan organokillerin katalitik aktiviteyi etkiledikleri görülmüştür. Montmorillonit esterleşme reaksiyonu için iyi bir katalizör olması yanında, yüzey aktif maddelerin modifikasyonu ile gliserol monolaurat için ilave bir seçicilik kazanmıştır. Simetrik bir amonyum tuzu olan tetra-n-bütilamonyum bromür, asimetric yüzey aktif katyondan daha büyük bir aktiviteye ve seçiciliğe neden olmaktadır. Tetra-n-bütilamonyum bromür tuzu ile hazırlanan organokil, % 80 laurik asit dönüşümünü monolaurata yaklaşık olarak % 73 seçicilik ile sağlamıştır.

Parolo ve ark. (2010), birer antibiyotik olan tetrasiklin (TS) ve minosiklin (MS) ile modifiye edilmiş sodyum ve kalsiyum montmorillonitlerin antimikrobiyal aktivitelerini canlı organizmalara karşı değerlendirdiler. Modifikasyon deneyleri, değişik pH larda ve kesikli yöntem ile yapıldı. Modifikasyonun gerçekleştiğini, X-ray kırınımı (XRD) ve IR spektroskopisini kullanarak belirlediler. Adsorpsiyon, düşük pH'larda yüksek iken; pH'ın artmasıyla azalmaktadır. MS'nin adsorpsiyonu, TS'nin

adsorpsiyonundan daha yüksektir. Kilde tabakalar arası mesafenin artması, TS ve MS'nin tabakalar arasına girdiğinin göstergesidir. IR spektrumu ile elde edilen verilere göre, montmorillonit ile etkileşimde  $\text{NHR}_3^+$  ve başka polar grupların varlığına ihtiyaç olduğu söylenebilir. Antimikrobiyal aktivite, inhibisyon testleri ile ölçülmüştür. Ham montmorillonit herhangi bir antimikrobiyal aktivite göstermezken, antibiyotikler ile modifiyeli formu antimikrobiyal aktivite göstermiştir.

Vidal ve Volzone (2009), sudan tolueni uzaklaştırmak üzere, tetrametilamonyum (TMA) ile modifiyeli montmorillonitler hazırladılar. Toluene gibi iyonik olmayan kirleticiler, organo-montmorillonitler tarafından etkili bir şekilde adsorplanabilir. Toluenin adsorpsiyonu UV-görünür spektrofotometresi ile ölçüldü. Ham montmorillonitin TMA-montmorillonite dönüştürülmesinden sonra, sulu çözeltiden toluenin adsorpsiyonu 0.2 mg/g'dan 22 mg/g' e kadar artmıştır. Adsorplanan toluenin varlığı, toluenin tipik adsorpsiyon piklerini gösteren TMA-montmorillonitin IR spektrumu ile de doğrulanmıştır. Toluenin adsorpsiyonu OH-gerilim titreşimini etkilemiştir.

Akçay ve ark. (2008), tetrabutilamonyum (TBA) ile modifiye edilmiş montmorilloniti (TBAM), floro-ibuprofen (FB)'in adsorpsiyonunda kullandılar. Adsorpsiyon kinetiğini, sahte-birinci-mertebe ve sahte-ikinci mertebeye kinetik modellerini kullanarak yorumladılar. Sahte-birinci-mertebe kinetik model, TBAM adsorpsiyonunun deneysel verileri ile en iyi korolasyonu sağlamıştır. Adsorpsiyon verileri yardımı ile Freundlich ve Dubinin-Radushkevich denklemlerinin karakteristik parametreleri bulunabilir. Organo-montmorillonit tarafında adsorplanan organik bileşik için adsorpsiyon enerjisi (E) ve adsorpsiyon kapasitesi ( $q_m$ ) Dubinin- Radushkevich (D-R) denklemi kullanılarak belirlenmiştir. DR izoterminden, elde edilen veriler ışığında sürecin fiziksel adsorpsiyon olabileceği belirlenmiştir. Termodinamik parametreler 298 ve 313 K için sırasıyla  $\Delta G^\circ = -1.897$  ve  $-3.456$  kJ/mol ,  $\Delta H^\circ = -28.727$  ve  $-30.948$  kJ/mol,  $\Delta S^\circ = -0.0964$  ve  $-0.0989$  kJ/mol K olarak bulunmuştur.

Lui ve ark. (2008), mono, di ve tri alkil zincirli yüzey aktif maddeler [hegzadesiltrimetilamonyum bromür, dimetildioktadesilamonyum bromür, etilriklorododesilamonyum bromür] ile modifiyeli organokiller hazırlandı. Adsorpsiyonda etkili olan bu materyaller, sudan fenol gibi organik kirleticileri

uzaklaştırmada çevresel uygulamalara da sahiptirler. Ham ve organokillerin karakterizasyonu X-ray kırınımı, TEM ve termal analizlerle yapıldı. Sonuçlar, hazırlanan organokillerin sulu çözeltiden fenol'ün uzaklaştırılmasında etkili olabileceğini ve bu uzaklaştırmanın modifiye edicinin cinsi ve derişiminin bir fonksiyonu olduğunu göstermiştir. Genelde, KDK değerinin ve yüzey aktif moleküldeki alkil zincir sayısının artması, uzaklaştırılan fenol yüzdesini artırmaktadır.

Yang ve ark. (2008), bir katyonik yüzey aktif madde olan setil trimetilamonyum bromür (CTAB) ile kalsiyum montmorillonit modifiye edildi. 4-klorofenolün adsorpsiyonunda kullanılan CTAB ile modifiye edilen kalsiyum montmorillonitin sonuçları, modifiye edilmemiş MMT ile karşılaştırıldığında daha etkin olduğu görülmüştür. CTAB-MMT ile modifiye edilmiş karbon pasta elektrotta, 4-klorofenol'ün yükseltgenme akım piki dikkate değer bir şekilde artmıştır. Buna dayanarak 4-klorofenolü tayin etmek için, orjinal, hassas ve kullanışlı elektrokimyasal bir metot geliştirildi. 4-klorofenol'ün yükseltgenme akım piki  $5.0 \times 10^{-8}$  mol/L 'den  $1.0 \times 10^{-5}$  mol/L'e kadar değişiklik göstermektedir. Önerilen bu metot, su numunelerinde 4-klorofenol'ün tayininde başarıyla uygulanmaktadır.

Wang ve Wang (2008), oktiltrimetilamonyum bromür (OTAB), dodesiltrimetilamonyum bromür (DTAB) ve setil trimetilamonyum bromür (CTAB) ile modifiye edilmiş organomontmorillonitler hazırladılar. Hazırlanan bu organokilleri sulu çözeltiden asidik bir boya olan Kongo Kırmızısı (KK)'nin uzaklaştırılmasında kullandılar. Ham montmorillonit (MMT) ile karşılaştırıldığında, KK için modifiye ediciler ile MMT'nin adsorpsiyon kapasitesi büyük ölçüde arttırıldı. CTBA (2.0 KDK) ile modifiye edilen MMT diğerlerine göre daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi gösterdi. CTAB-MMT tarafından KK'nin adsorpsiyon süreci, pH, sıcaklık, zaman ve boyanın başlangıç derişimi gibi parametrelerle incelendi. Sonuçlar, CTAB-MMT üzerinde KK'nin adsorpsiyon kinetiğinin, sahte-ikinci-mertebe modeline uyduğu ve KK'nin adsorpsiyon izoterminin de Langmuir denklemiyle iyi bir korelasyon sağladığını göstermektedir.

Ko ve ark. (2007), farklı kuarterner amonyum tuzları ile modifiye edilmiş montmorillonitler (Cloisite-10A, Cloisite-15A, Cloisite-30B ve Cloisite-93A) hazırladılar. Hazırladıkları bu organokilleri, p-nitrofenol, fenol ve anilini uzaklaştırmada

kullandılar. Dört farklı organokilin, p-nitrofenol, fenol ve anilin adsorpsiyon süreçlerine ait adsorpsiyon izotermi, kinetik veriler ve pH'a bağılıkları incelendi.

Yan ve ark. (2007), setiltrimetilamonyumun modifikasyonu ile hazırlanan montmorillonit (CTAB-montmorillonit) ile sudan benzoik asitin adsorpsiyonunu çalıştılar. Adsorpsiyonu, adsorplananın derişimi, iyonik kuvvet, denge zamanı ve pH gibi parametrelere bağılılığını incelediler. En yüksek adsorpsiyonun pH 9'da gerçekleştiğini belirlediler. Adsorpsiyon sürecinin kinetiği, sahte-ikinci-mertebe denkleme uydugu; çözülmüş benzoik asitin yaklaşık olarak % 61'inin CTAB-montmorillonit tarafında uzaklaştırıldığı tespit edildi. Bu sonuçlardan, CTAB-montmorilloniti benzoik asit için potansiyel bir adsorplayıcı olduğu söylenebilir.

Carmody ve ark. (2006), oktadesiltrimetilamonyum bromür (ODTMA), dodesiltrimetilamonyum bromür (DDDMA) ve di(hidrojene don yağı)dimetilamonyum ile Wgoming Na-montmorillonitini iyon değişim mekanizmasıyla modifiye ettiler. Hazırlanan organokiller hidrokarbonların adsorpsiyonunda kullanıldı. Organokillerin hidrokarbonlara karşı adsorpsiyon kapasitelerinin materyallere ve organokillerin sentezinde kullanılan yüzey aktif maddelere bağı olduğunu belirlediler. Modifiye edicinin yapısında yer alan hidrokarbon zincir sayısı artıka adsorpsiyon kapasitesinin de arttığını tespit ettiler. Hazırlanan organokilleri, petrol kirliliğinin giderilmesinde bir alternatif malzeme olarak sundular.

Volzoniae ve ark.(2005), hegzadesiltrimetilamonyum (HDTMA) katyonlarının farklı miktarları ile modifiye edilmiş montmorilloniti, CO, CH<sub>4</sub>, ve SO<sub>2</sub> gazların adsorpsiyonunda kullandılar.. Her bir montmorillonit, 0.25, 0.50, 1.00, 1.25 ve 2.00 ekivalent HDTMA ile muamele edildi. Burada KDK'leri 82 ve 98 meg/100 gr olan iki çeşit montmorillonit kullanıldı. Bunlarla havada sülfirik asite dönüşebilen SO<sub>x</sub>, fosil yakıtların tam yanmaması ile üretilen tehlikeli bir kirletici gaz olan CO'in ve doğal bir gaz olan CH<sub>4</sub>'ün adsorpsiyonunu çalıştılar. CH<sub>4</sub>'ün adsorpsiyonu, analizi karşılaştırmak ve killer ile doğal gaz arıtımını değerlendirmek için yapıldı. 25 °C ve 0.1 MPa'da CO, CH<sub>4</sub> ve SO<sub>2</sub> gaz adsorpsiyon deneyleri yapıldı. Adsorpsiyon dengesi 25 °C ve 0.1 MPa'da standart volumerik bir aparat kullanılarak ölçüldü. Organo-montmorillonitlerde SO<sub>2</sub> gazının adsorpsiyon miktarı (0.3595-1.6403 mmol/g 'e kadar), CO (0.0202 mmol/g'e kadar) ve CH<sub>4</sub> (0.027 mmol/g'e kadar) olduğu görüldü. Bu araştırmacılar,

HDTMA montmorillonitlerin, kirli havada CO ve CH<sub>4</sub> yanındaki SO<sub>2</sub>'nin uzaklaştırılabilmesinde etkili adsorplayıcılar olabileceklerini tespit ettiler.

### 1.1.2.2 Killerle Organik Maddeler Arasındaki Etkileşim Türleri

Killer, birçok inorganik ya da organik bileşiklerle etkileşerek farklı özelliklere sahip kompleks yapılar oluşturabilmektedir. Kil-organik madde etkileşimleri silika tabakaları, inorganik katyonlar, su ve organik moleküller arasında olmaktadır. Organik moleküller ve silikat yüzeyi arasındaki etkileşme, elektrostatik olmasına rağmen fiziksel ve Coulombik olmayan kuvvetler de bu etkileşmeye katkıda bulunmaktadır. Kil minerali ve adsorplanan organik madde arasındaki kimyasal etkileşim, organik molekülün yapısı (molar kütle ve zincir uzunluğu gibi) yanında, organik moleküldeki hidrofobik gruplar (-C-C-), pozitif yüklü gruplar ( $-NH_3^+$ ), negatif yüklü gruplar ( $-COO^-$ ,  $-SO_3^-$ ), elektronegatif gruplar (-C = O, -C - O -C, -OH) ve  $\pi$  bağları (-C = C-, aromatik halkalar) gibi fonksiyonel gruplara bağlı olarak değişmektedir.

Kil mineralleri ile organik maddeler arasındaki etkileşim, doğrudan iyon değişimi, kil yüzeyinde organik moleküllerin protonlanması, yarı tuz (hemisalt) oluşumu, hidrojen bağı oluşumu, % elektronlarının verilmesi, iyon-dipol oluşumu ve koordinasyon yanında zayıf fiziksel kuvvetlerin etkisiyle meydana gelmektedir.

İyon değişimi katyon ve anyon değişimi şeklinde iki türlü olmaktadır. Kil mineralleri eksi yük içerdiğinden, anyon değişimi katyon değişiminden çok daha zor gerçekleşmektedir.

Kil yüzeyinde birçok bileşik, protonlanma ile adsorplandıktan sonra katyonik hale gelebilmektedir. Organik bileşiğin kil yüzeyinde katyonik ya da moleküler halde olması, kil yüzeyinin asitliğine bağlı olarak değişmektedir. Kil üzerinde adsorplanan organik baz miktarının katyon oluşumu için kullanılan protonların sayısından fazla olduğu durumlarda; bir proton iki baz molekülü tarafından ortaklaşa kullanılmaktadır. Bunun sonucunda tabakalar arası düzlemde yan tuz (hemisalt) şeklinde adlandırılan katyonlar oluşmaktadır.

Kil mineralleri ile organik moleküller arasındaki etkileşme ile oluşan hidrojen bağı, kil mineralindeki bir su molekülü üzerindeki değişebilen metal katyonuna bir polar organik molekülün bağlanmasıyla olabildiği gibi, kil mineralinin alümina (Al - OH) ve

silika (Si - O) tabakalarının dıştaki hidroksillerine ya da oksijenlerine polar bir organik molekülün bağlanmasıyla da olmaktadır. Ayrıca kil mineralindeki değişebilen bir organik katyon başka bir organik bileşikle hidrojen bağı oluşturabilmektedir.  $\pi$  elektronlarının verilmesiyle meydana gelen adsorpsiyon, adsorplanacak organik moleküller, elektronca zengin aromatik gruplar içerdiğinde ve adsorplayıcılar kuvvetli pozitif merkezlere sahip olduğunda meydana gelmektedir.

Kil mineralindeki değişebilen katyonlar, metal ve özellikle d orbitali dolmamış olan geçiş metalleri katyonları olduğunda, anyonlarla ya da iyonik olmayan polar organik moleküllerin fonksiyonel gruplarındaki N ya da O gibi bazı elektron vericiler ile koordine kovalent bağ oluşturmaktadır. Burada değişebilen katyonlar, klasik koordinasyon kompleksleri oluşturmayıp, iyon-dipol oluşumu ile polar moleküller etkileşmektedir. Bu tip sistemlerde en önemli durum ligand değişimidir. Kil mineralindeki su ile alkol arasında böyle bir değişim olmaktadır. Zayıf fiziksel kuvvetler ya da dispersiyon kuvvetleri, bütün atomlar, iyonlar ya da moleküller arasında bulunduğundan dolayı, kil mineralindeki değişebilen iyonlar ile organik moleküller arasında bu kuvvetlerin etkisi görülmektedir.

## 1.2. Kuarternler Amonyum Tuzları

Yüzey aktivitelerinden ve başka yararlı özelliklerinden dolayı oldukça iyi bilinen kuarternler amonyum tuzları yaygın endüstriyel kullanıma sahiptirler. 1890'da Menshutkin bir alkil halojenür ile üçüncül aminlerin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonuyla kuarternler amonyum tuzlarını sentezledi. Menshutkin reaksiyonu hala kuarternler amonyum tuzlarının hazırlanmasında en iyi metot olarak görülmektedir (Menshutkin 1890).  $C_8$ 'den  $C_{16}$ 'a kadar alkil zinciri uzunluğu içeren suda çözülebilir bileşiklerde olduğu gibi, kuarternler amonyum tuzları genellikle biyoaktivite ve yüksek anti-mikrobiyal aktiviteye sahip olduğu bilinir. Örneğin; alkilbenzildimetilamonyum klorür'de *Pseudomonas aeruginosa*yı etkisiz hale getirmek için optimum alkil zinciri uzunluğu, 14 karbon atomu olarak bulunmuştur (Tomlison ve ark. 1977). Anti-mikrobiyal kuarternler amonyum tuzlarından en çok araştırılanlardan biri, n- $C_8H_{17}$  ve n- $C_{18}H_{37}$  arasında değişen alkil guruplarına sahip alkilbenzildimetilamonyum klorür homologlarının bir karışımı olan benzalkonyum klorürdür.

Son yıllarda, iyonik likid oluşumlarında kuarterner amonyum tuzları için (ILs, 100 °C'nin altında eriyen tuzlar) yeni uygulamalar bulundu (Wasserscheid ve W Keim). Oldukça küçük alifatik kuarterner amonyum katyonları  $[\text{Me}_3\text{NR}]^+$  veya  $[\text{Et}_3\text{NR}]^+$  ( $\text{R} = \text{n-C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{n-C}_4\text{H}_9$  veya  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ) ve perkloroalkiltrikloroborat anyonlarına dayanan bir grup hidrofobik ILs'nin sentezi ve özellikleri bildirilmiştir (Zhou ve ark. 2005).



## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Modifiye Edilen Kil

Southern Clay Products firmasından tedarik edilen montmorillonit kili, Na-MMT formunda olup, KDK, yoğunluğu, partikül büyüklüğü, pH, molekül ağırlığı, molekül formülü ve yüzey alanı gibi özellikleri tedarik edici firma tarafından belirlenmiş olup aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

**Çizelge 2.1.** Na-MMT kilinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Molekül Formülü	$(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Yoğunluğu (g / cm <sup>3</sup> )	2.86
Partikül büyüklüğü (micron)	10-20
pH (%3 çözelti)	8
Molekül ağırlığı (g /mol)	540,46
Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	750
KDK (meg / 100 g)	92
Yüzde Bileşim (%)	1.40 Na, 2.44 Ca, 9.99 Al, 8.88 Mg, 20.7 Si, 35.53 O, 0.37 H

Modifiye edilecek ham Na-MMT kili öncelikle 110 °C’de 6 saat süreyle kurutuldu. Kuruyan ham kil, deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde soğumaya bırakıldı.

### 2.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

#### 2.2.1. Magnetik Karıştırıcı

Modifikasyon için kil ve iyonik sıvıların sabit sıcaklıkta karıştırma işleminde Heidolph MR Hei-Standart magnetik karıştırıcısı kullanıldı.

#### 2.2.2. Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR)

Numunelerin FTIR’leri saf KBr içinde disk hazırlanarak 400 -4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında Mattson 1000 model spektrometrede ölçümler alındı.

### 2.2.3. X-Işını Kırınım Cihazı (XRD)

Numunelerin X-ray ölçümleri Rigaku model XRD cihazında 2- 80  $\theta$  aralığında, üç tarama hızında yapılmıştır.

### 2.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Numunelerin yüzey mikrografları, değişik büyütmelerde 75000 büyütme kapasitesine sahip olan JEOL JSM 5600 LV Model taramalı elektron mikroskobu ile alındı.

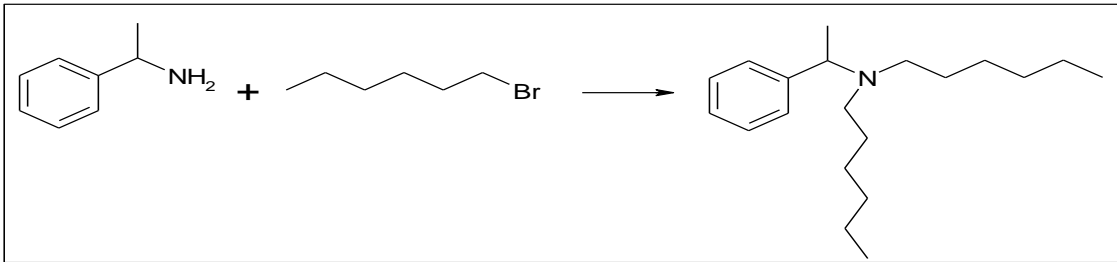
## 2.3. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasallar; ( $\pm$ )-1-Feniletilamin (DL( $\pm$ )- $\alpha$ -Metilbenzilamin), 1-Bromo-hegzan, 1-Bromo-3-metilbütan, 1-Bromopentan, trietilamin ve sodyum karbonat Fluka'dan satın alındı. Metil iyodür tarafımızdan sentezlendi. Kullanılan çözücüler; etil asetat ve hegzan Riedel-de Haën'den, etanol ve asetonitril ise Fluka'dan tedarik edildi.

## 2.4. Kuarterner Amonyum Tuzlarının Sentezi

Önce tersiyer aminler (TA-1, TA-2 ve TA-3) sonra bunların kuarternize edilmeleriyle kuarterner amonyum tuzları (QAS-1, QAS-2 ve QAS-3) sentezlendi.

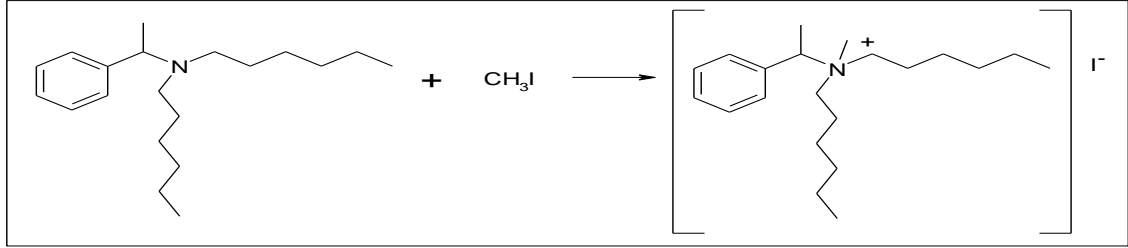
### 2.4.1.N,N-dihegzil-N-(1-feniletil)-amin (TA-1)



125 ml asetonitril içinde çözülmüş 63.6 g (0.6 mol) sodyum karbonat süspansiyonuna, 7.27 g (0.06 mol) ( $\pm$ )-1-Feniletilamin ve 29.7 g ( 0.18 mol) 1-Bromo-hegzan ilave edildi. Karışım 80 °C de, argon atmosferi altında 76 saat ısıtıldı. 76 saat sonra durdurularak soğumaya bırakıldı. Reaksiyon ortamındaki katılar vakum altında süzülerek, süzüntünün çözücüsü evapore edildi. Kalan sıvı kısım birkaç defa hegzan ile ekstrakte edildi. Hegzan evapore edildi. Kalan sıvı madde vakum destilasyonu ile destillendi. 150-151 °C ve P:3 mmHg basınçta madde saf olarak geçti (7.28 g, : % 42,00).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.910  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  (t, 6 H,  $J=6.8$  Hz), 1.260-1.368

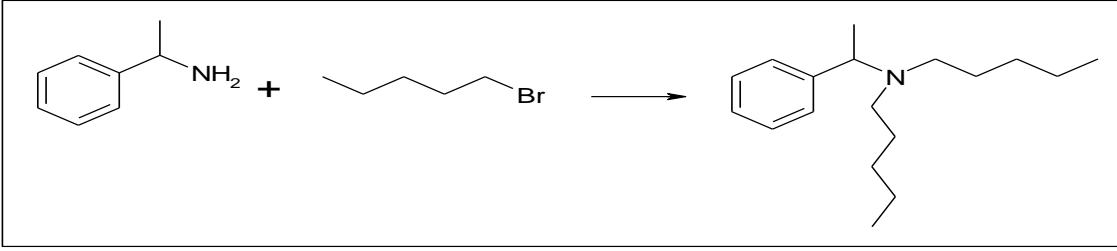
$\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_4\text{CH}_3$  (m, 16 H), 1.436  $\text{ArCH}\underline{\text{CH}_3}$  (d, 3H,  $J=6.4$  Hz), 2.346-2.512  $\text{N-CH}_2$  (m, 4H), 3.867  $\text{Ar}\underline{\text{CH}}\text{CH}_3$  (q, 1H,  $J=6.4$ ), 7.225-7.402 Ar-H (m, 5H); IR:  $\nu$  3058.31, 3027.47, 2927.23, 2859.76, 2811.57, 1596.14, 1459.28, 1373.49, 1303.13, 1092.05, 768.19, 701.69.

#### 2.4.2. N,N-dihegzil-N-(1-feniletıl)-N-metılamonyum İyodür (QAS-1)



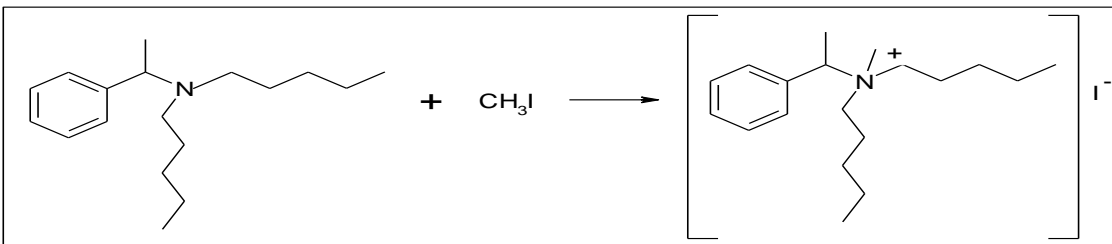
1 g (0.00306 mol) N,N-dihegzil-N-(1-feniletıl)-amin üzerine, taze destillenmiş 5.22 g (0.03676 mol) metil iyodür eklendi. Bir gün sonra reaksiyon bitişı TLC ile kontrol edildi. Metil iyodürün fazlası evapore edildi. Reaksiyon karışımı 5:1 (v/v) oranında hegzan: etil asetat ile yıkandı. Yıkama çözücüsü dekante edildi. Kalan kısım vakum altında kurutuldu. Vizkoz yağımsı ürün 1.31 g (verim ~ kantitatif) ele geçti.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.696  $-\text{CH}_2\underline{\text{CH}_2}$ (t, 6H,  $J=6.8$ ), 1.116-1.716  $\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_4\text{CH}_3$  (m, 16 H), 1.707  $\text{ArCH}\underline{\text{CH}_3}\text{N}^+$  (d, 3H,  $J=6.8$ ), 2.936  $\text{N}^+\underline{\text{CH}_3}$  (s, 3H), 3.042-3.488  $\text{N}^+\underline{\text{CH}_2}$  (m, 4H), 5.022  $\text{Ar}\underline{\text{CH}}\text{CH}_3\text{N}^+$  (q, 1H,  $J=6.8$ ), 7.266-7.545 Ar-H (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.73, 13.77, 15.96, 22.22, 22.30, 22.84, 22.92, 25.95, 26.06, 31.01, 45.90, 59.31, 60.07, 70.97, 129.05, 130.45, 131.02, 132.22 ; IR:  $\nu$  3437.15, 2954.43, 2924.54, 2857.04, 2185.93, 1457.93, 1390.44, 1378.87, 1282.44, 919.89, 712.58, 478.27 .

## 2.4.3.N,N-dipentil-N-(1-feniletıl)-amin (TA-2)



50 ml asetonitril içinde çözülmüş 31.8 g (0.3 mol) sodyum karbonat süspansiyonuna, 2.42 g (0.02 mol) ( $\pm$ )-1-Feniletılamin ve 9.063 g (0.06 mol) 1-Bromopentan ilave edildi. Karışım 80 °C de, argon atmosferi altında 6 gün ısıtıldı. 6 gün sonra durdurularak soğumaya bırakıldı. Reaksiyon ortamındaki katılar vakum altında süzülerek, süzütünün çözücüsü evapore edildi. Kalan sıvı madde birkaç defa hegzan ile ekstrakte edildi. Hegzan evapore edildi. Kalan sıvı madde vakum destilasyonu ile destillendi. 130-136 °C ve P:5 mmHg basınçta saf olarak geçti (2.21 g, : % 42,34).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.904  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  (t, 6 H,  $J=7.2$  Hz), 1.206-1.485  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  (m, 12H), 1.357  $\text{ArCHCH}_3$  (d, 3H,  $J=6.8$  Hz), 2.343-2.511 N- $\text{CH}_2$  (m, 4H), 3.865  $\text{ArCHCH}_3$  (q, 1H,  $J=6.8$ ), 7.224-7.399 Ar-H (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  14.13, 16.67, 22.65, 27.38, 29.69, 49.94, 59.03, 126.37, 127.75, 127.88, 144.98 ; IR:  $\nu$  3058.31, 3028.43, 2951.33, 2861.69, 2810.60, 1597.11, 1458.31, 1373.49, 1293.49, 1167.23, 1091.08, 770.12, 703.16.

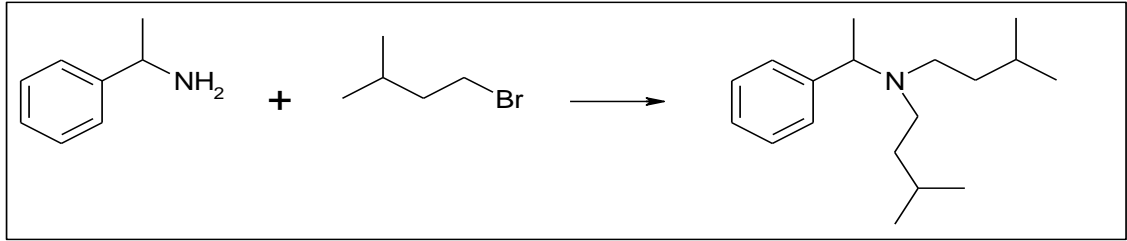
## 2.4.4.N,N-dipentil-N-(1-feniletıl)-N-metilamonyum İyodür (QAS -2)



2 g (0.00766 mol) N,N-dipentil-N-(1-feniletıl)-amin üzerine, taze destillenmiş 2.17 g (0.0153 mol) metil iyodür eklendi. Bir gün sonra reaksiyon bitişı TLC ile kontrol edildi. Metil iyodürün fazlası evapore edildi. Reaksiyon karışımı 5:1 (v/v) oranında hegzan: etil asetat ile yıkandı . Yıkama çözücüsü dekante edildi. Kalan kısım vakum altında kurutuldu. Sarı renkli katı ürün 3.08 g (verim ~ kantitatif) ele geçti. Erime noktası, 93.3-94.6 °C;  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.863-0.933  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  (dq, 6 H),

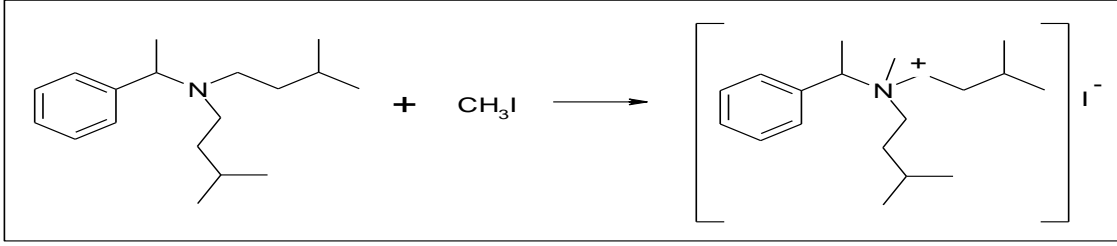
1.307-1.893  $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  (m, 12 H), 1.884  $\text{ArCHCH}_3\text{N}^+$  (d, 3H,  $J=6.8$ ), 3.116  $\text{N}^+\text{CH}_3$  (s, 3H), 3.116-3.663  $\text{N}^+\text{CH}_2$  (m, 4H), 5.121  $\text{ArCHCH}_3\text{N}^+$  (q, 1H,  $J=6.8$ ), 7.449-7.659 Ar-H (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  13.87, 13.92, 16.09, 22.23, 22.28, 22.74, 22.78, 28.52, 28.58, 46.03, 59.49, 60.16, 71.48, 129.38, 130.83, 132.19 ; IR:  $\nu$  3481.45, 2928.19, 1989.40, 1923.86, 1840.96, 1732.05, 1623.13, 1465.06, 1383.13, 1242.41, 1162.41, 1046.75, 822.17, 777.83, 706.51, 477.11.

#### 2.4.5.N,N-di(3-metil bütül)-N-(1-feniletıl)-amin (TA-3)



90 ml asetonitril içinde çözülmüş 42.4 g (0.4 mol) sodyum karbonat süspansiyonuna, 4.84 g (0.04 mol) ( $\pm$ )-1-Feniletılamin, 12,08 g ( 0.08 mol) 1-Bromo-3-metilbütan ve 4.04 g (0.04 mol) trietil amin ilave edildi. Karışım 80 °C de, argon atmosferi altında 90 saat ısıtıldı. 90 saatin sonunda karışıma 6.04 g (0.04 mol)1-Bromo-3-metilbütan ilave edilerek aynı şartlarda reaksiyona devam edildi. 168 saat sonra durdurularak soğumaya bırakıldı. Reaksiyon ortamındaki katılar vakum altında süzülerek, süzütünün çözücüsü evapore edildi. Kalan sıvı madde birkaç defa hegzan ile ekstrakte edildi. Hegzan evapore edildi. Kalan sıvı madde vakum destilasyonu ile destillendi.122-124 °C ve P:5 mmHg basınçta saf olarak geçti (4.39 g, : % 42,05).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.856  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (t, 12 H,  $J=6.4$  Hz), 1.335-1.363  $\text{CHCH}_2$  (m, 4H), 1.349  $\text{ArCHCH}_3$  (d, 3H,  $J=6.6$  Hz), 1.530-1.613  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (m, 2H), 2.365-2.524 N- $\text{CH}_2$  (m, 4H), 3.8545  $\text{ArCHCH}_3$  (q, 1H,  $J=6.6$ ), 7.217-7.388 Ar-H (m, 5H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  16.66, 22.69, 22.87, 26.23, 36.63, 47.91, 58.97, 126.40, 127.77, 127.89, 144.92; IR:  $\nu$  3165.30, 3083.37, 3061.20, 3027.47, 2957.11, 2869.40, 2811.57, 1601.93, 1465.06, 1382.17, 1367.71, 1302.17, 1281.93, 1202.89, 1170.12, 1083.37, 1032.29, 936.87, 764.34, 729.64, 700.62.

### 2.4.6.N,N-di(3-metil butil)-N-(1-feniletıl)-N-metılamonyum İyodür (QAS -3)



0.8 g (0.00306 mol) N,N-di(3-metil butil)-N-(1-feniletıl)-amin üzerine, taze destillenmiş 1.305 g (0.00918 mol) metil iyodür eklendi. Bir gün sonra reaksiyon bitışı TLC ile kontrol edildi. Metil iyodürün fazlası evapore edildi. Reaksiyon karışımı 5:1 (v/v) oranında hegzan: etil asetat ile yıkandı. Yıkama çözücüsü dekante edildi. Kalan kısım vakum altında kurutuldu. Sarı renkli katı ürün 1.23 g (verim ~ kantitatif) ele geçti. Erime noktası, 103.0-104.9 °C; <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.92-1.051 – CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(dq, 12 H), 1.571-1.876 CHCH<sub>2</sub> (m, 6H), 1.908-1.925 ArCHCH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> (d, 3H, J=6.8), 3.103 N<sup>+</sup>CH<sub>3</sub> (s, 3H), 3.125-3.751 N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub> (m, 4H), 5.098 ArCHCH<sub>3</sub>N<sup>+</sup> (q, 1H, J=6.8), 7.479-7.664 Ar-H (m, 5H); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 16.11, 22.47, 22.58, 22.62, 22.63, 26.38, 26.45, 31.06, 31.18, 46.04, 58.29, 59.04, 71.46, 129.32, 130.81,131.09, 132.18; IR: ν 3423.16, 3028.43, 3011.08, 2956.14, 2871.33, 1469.88, 1391.81, 1371.57, 1316.63, 1208.67, 1158.55, 1080.48, 1052.53, 918.55, 850.12, 780.72, 714.22, 550.36.

## 2.5. Kil Modifikasyonu

### 2.5.1. Na-montmorillonit'in N,N-dihegzil-N-(1-feniletıl)-N-metılamonyum İyonu (QAS-1) ile Modifikasyonu (OMMT-1)

Modifiye edilecek Na-montmorillonit 110 °C de 10 saat süreyle etüvde kurutuldu. Kullanılmak üzere desikatörde saklandı. İlk olarak, 1 gram Na-montmorillonit 20 ml destile- su/etanol :(2 / 5 v/v) çöçücü sisteminde süspanse edildi. Ağzı kapalı bir erlende oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırıldı. Daha önceden 7 ml destile- su/etanol:(2 / 5 v/v) çöçücü sisteminde çözünmüş olan 0.431 g (0.001 mol) N,N-dihegzil-N-(1-feniletıl)-N-metılamonyum iyodür (QAS-1) çözeltisi süspanسیون üzerine ilave edilerek, aynı şartlarda 24 süreyle karıştırmaya devam edildi. Bu süre sonunda, süspanسیون mavi bant süzgeç kağıdı ile vakum altında süzöldü. Serbest

iyodür kalmayıncaya kadar (süzüntü 0.1 M AgNO<sub>3</sub> ile test edilerek) 5 ml destile-su/etanol:(2 / 5 v/v) çözücü sistemi ile birkaç kez yıkandı. Nemli katı materyal etüvde 70 °C de kurutuldu.

### **2.5.2.Na-montmorillonit'in N,N-dipentil-N-(1-feniletıl)-N-metılamonyum İyonu (QAS-2) ile Modifikasyonu (OMMT-2)**

Modifiye edilecek Na-montmorillonit 110 °C de 10 saat süreyle etüvde kurutuldu. Kullanılmak üzere desikatörde saklandı. İlk olarak, 1 gram Na-montmorillonit 20 ml destile- su/etanol :(2 / 5 v/v) çözücü sisteminde süspanse edildi. Ağızı kapalı bir erlende oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırıldı. Daha önceden 7 ml destile- su/etanol:(2 / 5 v/v) çözücü sisteminde çözünmüş olan 0.403 g (0.001 mol) N,N-dipentil-N-(1-feniletıl)-N-metılamonyum iyodür (QAS -2) çözeltisi süspanسیون üzerine ilave edilerek, aynı şartlarda 24 süreyle karıştırmaya devam edildi. Bu süre sonunda, süspanسیون mavi bant süzgeç kağıdı ile vakum altında süzöldü. Serbest iyodür kalmayıncaya kadar (süzüntü 0.1 M AgNO<sub>3</sub> ile test edilerek) 5 ml destile-su/etanol:(2 / 5 v/v) çözücü sistemi ile birkaç kez yıkandı. Nemli katı materyal etüvde 70 °C de kurutuldu.

### **2.5.3.Na-montmorillonit'in N,N-di(3-metil bütıl)-N-(1-feniletıl)-N-metılamonyum İyonu (QAS-3) ile Modifikasyonu (OMMT-3)**

Modifiye edilecek Na-montmorillonit 110 °C de 10 saat süreyle etüvde kurutuldu. Sonra kullanılmak üzere desikatörde saklandı. İlk olarak, 1 gram Na-montmorillonit 20 ml destile- su/etanol :(1 / 2 v/v) çözücü sisteminde süspanse edildi. Ağızı kapalı bir erlende oda sıcaklığında 1 saat süreyle karıştırıldı. Daha önceden 6 ml destile- su/etanol:(1 / 2 v/v) çözücü sisteminde çözünmüş olan 0.403 g (0.001 mol) N,N-di(3-metil bütıl)-N-(1-feniletıl)-N-metılamonyum iyodür (QAS -3) çözeltisi süspanسیون üzerine ilave edilerek, aynı şartlarda 24 süreyle karıştırmaya devam edildi. Bu süre sonunda, süspanسیون mavi bant süzgeç kağıdı ile vakum altında süzöldü. Serbest iyodür kalmayıncaya kadar (süzüntü 0.1 M AgNO<sub>3</sub> ile test edilerek) 5 ml destile-su/etanol:(1 / 2 v/v) çözücü sistemi ile birkaç kez yıkandı. Nemli katı materyal etüvde 70 °C de kurutuldu.

### 2.6. Organokillerin Karakterizasyonunda Kullanılan Analiz Yöntemleri

#### 2.6.1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Analizi

İnfrared absorpsiyon spektroskopisi, yapısal analizde evrensel olarak uygulanan hızlı, ekonomik ve örnek tüketmeyen fiziksel bir yöntemdir. Teknik o kadar çok yönlüdür ki hem kristal yapı çalışmalarının fiziksel parametrelerinin incelenmesinde hem de iki madde arasındaki ilişkiyi ve saflığını kontrol etmede oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. IR tekniği, kil mineralojisi ve toprak bilimlerinde oldukça yaygın olarak kullanılan basit bir tekniktir.

İnfrared ışınması, elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikrodalgalar arasında bulunur. Dalga boyu 0,8 -500  $\mu\text{m}$  (dalga sayısı 12500 -20  $\text{cm}^{-1}$ ) olan ışımalarıdır. 12500 -4000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine yakın infrared bölgesi, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine infrared ve 400-20  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine uzak infrared bölgesi denir. Yakın ve uzak infrared bölgeleri organik maddelerin yapı analizinde pek yararlı değilken, infrared bölgesi oldukça yararlıdır.

İnfrared spektrumları iki türlü bilgi verir: (a) Organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur. (b) İki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır.

İnfrared bölgesinde soğurma, moleküllerin titreşme ve dönme düzeylerini uyarır. İnfrared ışınmasının enerjisi, moleküldeki bağları bozmaya yetmez, elektronik uyardır yapmaz; fakat atomların kütlelerine, bağların gücüne ve molekül geometrisine bağlı olarak titreşme genliklerini artırır. İnfrared soğurma bantları olarak görülen titreşimler, molekülde bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşimlerdir.

Moleküllerdeki titreşim hareketi iki türdür: (a) Gerilme titreşmesi ve (b) Eğilme titreşmesi. Gerilme titreşmesinden bağ eksenini doğrultusunda ritmik hareketlerin olması anlaşılır. Eğilme titreşmesinden ise aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketleri anlaşılır. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türdür.

Gerilme titreşiminde iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki

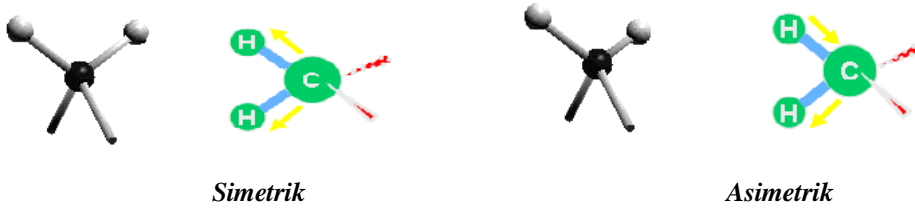


açının değişmesi ile karakterize edilir ve dört tiptir. *Makaslama*, *sallanma*, *salınma* ve *burkulma*. Titreşim tipleri Şekil 3.1 ve 3.2'da şematik olarak görülmektedir.

Aşağıda gösterilen titreşim tiplerinin hepsi ikiden fazla atom içeren bir molekülde mümkündür. Ayrıca, titreşimler tek bir merkez atomundaki bağlarla ilgili ise, titreşimlerin etkileşimi veya *örtüşmesi* meydana gelebilir. Etkileşme sonucu, mevcut titreşimlerin özelliklerinde bir değişme olur.

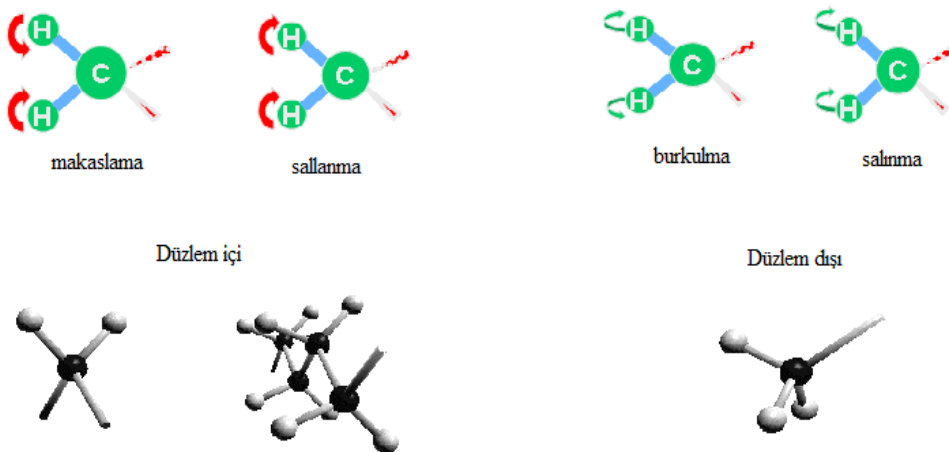
Moleküller iki türlü titreşim yaparlar

- **Gerilme** – Bağ hattı boyunca titreşim



Şekil 2.1. Gerilme titreşimleri

- **Eğilme**– Düzlem boyunca titreşim



Şekil 2.2. Eğilme titreşimleri

- Aromatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri  $3000\text{ cm}^{-1}$ 'in biraz üstünde gözlenir. Aromatik bileşiklerde ayrıca  $1450\text{ cm}^{-1}$  -  $1600\text{ cm}^{-1}$  arasındaki üç veya dört C=C gerilme titreşim bandı vardır.  $750\text{ cm}^{-1}$  -  $950\text{ cm}^{-1}$  arasındaki eğilme titreşimine ait bantlarla,  $1600\text{ cm}^{-1}$  -  $2000\text{ cm}^{-1}$  arasında bulunan bu titreşimlerin üst tonlarının sayısı ve birbirine göre bağıl şiddetleri benzen halkasına kaç süstitüentin bağılı olduğunu ve bunların hangi konumlarda yer aldığını belirler.
- Alifatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri  $3000\text{ cm}^{-1}$ 'in biraz altında gözlenir. Ayrıca  $1400\text{ cm}^{-1}$  civarında bir çift C-H eğilme bandı vardır. Alken türü bileşiklerde C=C gerilme titreşimi  $1650\text{ cm}^{-1}$  civarındadır. Allenlerin (C=C=C)  $1950\text{ cm}^{-1}$ 'de ketenlerin (C=C=O)  $2150\text{ cm}^{-1}$ 'de, izosiyanatların (-N=C=O)  $2250\text{ cm}^{-1}$ 'de belirgin bantları vardır. Alkinlerin  $2200\text{ cm}^{-1}$ 'deki C=C gerilme titreşimi  $3300\text{ cm}^{-1}$ 'de kuvvetli bir bantla birlikte çıkıyorsa terminal bir alkin (-C=C-H) söz konusudur.
- Aldehitlerde  $1700\text{ cm}^{-1}$ 'deki C=O gerilme titreşimi,  $2800\text{ cm}^{-1}$  civarında bir veya iki C-H gerilme bandı ile birlikte gözlenir. Ester, lakton ve karboksilli asitlerde C=O gerilme titreşimi,  $1100\text{ cm}^{-1}$  -  $1300\text{ cm}^{-1}$  arasında çıkan C-O gerilme titreşimi ile birliktedir. Karboksilli asitlerde ayrıca  $3000\text{ cm}^{-1}$  civarında O-H gerilme titreşimine ait bant da gözlenir. Amidlerde,  $1650\text{ cm}^{-1}$  civarındaki C=O gerilme bandına  $3200\text{ cm}^{-1}$  ve  $3400\text{ cm}^{-1}$  civarında bir çift N-H gerilme bandı eşlik eder. Asit anhidritlerde  $1840\text{ cm}^{-1}$  ve  $1770\text{ cm}^{-1}$  civarında bir çift bant gözlenir.
- Alkol ve fenollerde serbest O-H gerilmesi  $3600\text{ cm}^{-1}$  de keskin bir bant, hidrojen bağı yapan O-H gerilmesi,  $3100\text{ cm}^{-1}$  -  $3500\text{ cm}^{-1}$  arasında geniş bir bant şeklinde gözlenir. Bu bileşiklerin spektrumunda ayrıca  $1300\text{ cm}^{-1}$  civarında C-O gerilme,  $1000\text{ cm}^{-1}$  -  $1200\text{ cm}^{-1}$  arasında ise O-H eğilme bantları vardır. Eterlerde  $1100\text{ cm}^{-1}$  ile  $1200\text{ cm}^{-1}$  arasında gözlenen C-O gerilme bandı belirgindir. Aminlerde N-H gerilme bantları  $3200\text{ cm}^{-1}$  -  $3500\text{ cm}^{-1}$  arasındadır. Hidrojen bağı oluşumundan O-H grubu kadar olmasa bile bir miktar etkilenir. Aminlerde N-H eğilme bandı  $1600\text{ cm}^{-1}$  de, C-N gerilme bandı ise  $1300\text{ cm}^{-1}$  de belirgin bir biçimde gözlenir. Nitril bileşiklerinin  $2200\text{ cm}^{-1}$  deki bandı çok belirgindir. Nitro bileşiklerinde simetrik ve asimetrik N-O gerilme titreşimlerine ait bantlar,  $1500\text{ cm}^{-1}$  -  $1600\text{ cm}^{-1}$  ve  $1300\text{ cm}^{-1}$  -  $1400\text{ cm}^{-1}$  arasındadır.

Organik bileşiklerde, fonksiyonlu gruplar için belli gerilme ve eğilme titreşimleri vardır. İnfrared bölgesi spektrumlarında, fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bantlarının görüldüğü 4000 -1500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesine fonksiyonlu grup bölgesi denir.

1500 -400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki soğurma bantları ise tek tek fonksiyonlu gruplardan çok molekülün tümünün titreşmesine aittir ve iki bileşiğin aynı olup olmadığını anlamak için incelenir. Bu bölgeye parmak izi bölgesi denir.

İnfrared spektrometrelerinin spektrum kayıt hızının düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı sorunların olduğu bilinir. Spektrum kaydı dakikalar aldığı için hızlı işlemlere, örneğin kromatografi kolonu çıkışındaki maddelere uygulanamaz. Günümüzde, infrared spektrumlarının kaydı için yeni bir yöntem olan Michelson interferometresi kullanılır. İnterferogramın Fourier dönüşümünü yapan yeni nesil IR spektrofotometresinin eski yöntemlere göre pek çok üstünlükleri vardır. Her dalga boyunu tek tek taramadığı için spektrum birkaç saniyede alınır. Yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir. Spektrum dijital şekilde kaydedildiğinden bir karışımın analizinde bileşenlerden birinin spektrum verileri, karışımın spektrum verilerinden çıkarılarak diğer bileşenlerin spektrum verileri elde edilir.

### 2.6.2. X-Işını Kırınımı Analizi (XRD)

Katı maddelerin çoğu kristaldir. Kristaller ise düzlem yüzeylerin sınırlandırdığı üç boyutlu şekillerdir. Yüzeylerin kesiştiği yerlerdeki açılar, belli bir madde için hep aynı olup, o maddenin karakteristik bir özelliği olarak sayılabilir.

İdeal bir kristal, özdeş yapıtaşlarının uzayda dizilişiyle oluşturulur. Basit kristallerde ( bakır, gümüş, altın, demir, alüminyum ve alkali metaller) en küçük yapısal birimler, tek atomlardır. Ancak en küçük yapısal birim, birkaç atom veya molekül olabilir.

Tüm kristallerin yapısı bir örgü ile tanımlanabilir. Bu örgünün her düğüm noktasında bulunan atomlar grubuna baz denir. Bu bazın uzayda tekrarlanmasıyla kristal oluşur. Bir örgü  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$  gibi üç temel öteleme vektörü ile tanımlanır. Bu durumda, örgü, uzayda periyodik olarak sıralanmış noktalar dizisidir. Bunun iki boyutlu karşılığı “ağ” adını alır. Örgü ve baz kavramları arasındaki bağıntı şöyle ifade edilebilir:

Örgü + Baz= Kristal yapı

Uzayda bir kristal düzlemi, aynı doğru düzlemi üzerinde olmayan üç nokta ile belirlenir. Eğer bu noktalar farklı birer kristal eksenini üzerinde yer alıyorsa, düzlemi belirtilen noktaların koordinatları a, b, c gibi örgü sabitleri cinsinden verilebilirler.

Ancak, kristal yapı analizlerinde için daha kullanışlı bir yöntem, her bir düzlem için indisler tanımlanmalıdır. Bu indisleri belirleyen kurallar şunlardır.

- Belirtmek istenen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalar, örgü sabitleri a, b, c cinsinden bulunur.
- Bu sayıların tersleri alınır ve aynı orana sahip en küçük üç tamsayı elde edilecek şekile indirgenir. Bir parantez içinde (hkl) gösterilen bu sayı kümesi o düzlemin indisi olur.

(hkl) indisleri, bir düzlemi veya birbirine paralel tüm düzlemleri belirtebilir. Bir düzlem, eksenlerden birini negatif tarafta keserse buna karşılık gelen indis negatif olur ve indisin üzerinde bir “-“ işaretiyle gösterilir.

Kristal yapı, foton, nötron ve elektronların kırınımı yoluyla incelenir. Kırınım dalga boyuna ve kristal yapısına bağlıdır.

Bir kristaldeki kırınım olayının basit bir açıklaması, W.L. Bragg tarafından yapılmıştır. Gelen bir dalganın kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalardan yansımalarının bir düzlem aynadaki gibi ( yani, yansıma açısı= geliş açısı ) olduğunu varsayalım. Kırınım olayı farklı tabakalardan yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur. Burada yansıma sırasında, X-ışınlarının elastik olarak saçıldığı, yani enerjilerinin değişmediği varsayılır.

Paralel örgü düzlemlerinin d aralıklarıyla sıralandığını varsayalım. Gelen ışın kâğıt düzlemi içindedir. Komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $2d \sin\theta$  olur ve  $\theta$  düzlemlerle olan açıdır. Yapıcı girişim olayı için, ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar arasındaki bu yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekir:  $2d \sin \theta = n\lambda$ . Bu, Bragg yasasıdır. Bragg yansımalarının gerçekleşebilmesi için  $\lambda < 2d$  olması gerekir.

Bir tek düzlemden yansımanın düzlem ayna gibi olmasına rağmen, ancak belirli  $\Theta$  açılarında tüm paralel düzlemlerden yansıyan ışınlar yapıcı girişim sonucu kuvvetli bir yansımaya yol açarlar. Her düzlem ideal bir yansıtıcı olsaydı sadece birinci düzlemden yansıma olur ve her dalga boyunda yansıma gerçekleşirdi. Fakat, her düzlem gelen ışının sadece  $10^{-3}$ -  $10^{-5}$  oranlarında yansıtır. İdeal bir kristalde Bragg yansımasının oluşması için  $10^3$ -  $10^5$  sayıda düzlem gerekebilir. X-ışınları ile yapılan kristalografi çalışmalarında tek kristal ve toz kırınım yöntemi kullanılır.

Tek kristal yönteminde, X-ışınları bir kolimatör yardımı ile filtre edilerek, döner bir eksen üzerine takılı olan örnek kristalin üzerine düşürülür ve kırınıma uğrayarak kristalden çıkan demet, kristali saran bir fotoğraf filmi üzerine kaydedilir. Bu metotta dikkat edilecek önemli noktalardan bir tanesi, kristalin belirli düzlemlerinden birisinin dönme eksenine paralel olarak yerleştirilmesidir. Bunu sağlamak amacıyla kristal bir ganyometre üzerine yerleştirilir. Bu metodun sağladığı en büyük avantaj, ortaya çıkan yansımada, kristalin ayrı düzlemler takımına ait yansımaların birbirlerinden kolaylıkla ayrılabilmesidir.

Toz kırınım yöntemi, kristal yapı hakkında bilgi edinmek amacı ile en yaygın olarak kullanılan yöntemlerden bir tanesidir. Bu yöntemin en büyük avantajı, tek kristal kullanılmadan kristal desenini bulmayı mümkün kılmasıdır. Bu yöntemde, toz haline getirilmiş kristal örneklerinin üzerlerine belirli bir doğrultudan tek dalga boylu X-ışınları düşürülür. Örnek üzerine düşen X-ışınları tek dalga boylu olmakla birlikte, kristallerin bu ışının geliş doğrultusuna göre yönelmeleri değişik olacaktır.

Bu şekilde yönelen kristallerden pek çokları kırınım için uygun yönelimlere sahip olmayabilirler, ancak pek çokları da uygun doğrultuda olacak ve hatta birbirlerinden çıkan kırınıma uğramış ışın demetlerini de kuvvetlendireceklerdir. Öyleyse toz örneğin kütlesi, olası tüm eksenler üzerinde bir kez çevrilen tek kristal gibi düşünülebilir ve bu kristalin verebileceği tüm yansımaları verebilir.

XRD analizi, kil minerallerinin tanımlanmasında ve özelliklerinin saptanmasında kullanılan en hızlı ve güvenilir yöntemlerden biridir.

XRD analizi organik killerin polimer matrisi içindeki dağılımını ve tabaka aralarını incelemekte oldukça sık kullanılan bir yöntemdir. Özellikle silikaların birbirini tekrar eden tabakalı yapıları, bu analizi ön plana çıkarmaktadır. Analizlerden elde edilen

X-ışını kırınımı grafikleri, piklerin sapma yoğunluklarına göre yapının konvansiyonel, araya sokulmalı; interkale veya yapraklanmış; eksfoliye olup olmadığının saptanmasında kullanılır.

Polimer zincirlerinin silika tabakaları arasına sokulması, bazal genişlikte bir açılma olmasını sağlar. Bu yüzden XRD karakteristik pikinde düşük açılara kayma gözlenir. Araya sokulmalı bu yapılarda bazal genişlikte artma olmasına rağmen tabakalar arasında çekici kuvvetler bulunmakta ve bu kuvvetler sayesinde tabakalar bir arada düzen içinde bulunmaktadır. Yapraklanmış yapıya sahip kompozitlerin XRD grafiklerinde ise matris içinde tamamen dağılmış kil plakaları sayesinde hiçbir pik gözlenmemektedir .

### 2.6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM, scanning electron microscopy), geçişli elektron mikroskobu (TEM, transmission electron microscopy )' nda olduğu gibi, bir elektron optik kolonu, vakum sistemi ve elektronik devrelerden meydana gelmektedir. SEM' de sadece üç adet mercekle bulunduğundan kolonun boyu TEM' e göre daha kısa ve örneğin altında mercekle bulunmadığından örnek yeri daha geniş yapılmıştır. SEM' de örneklerin yüzeyi incelendiğinden, örnek kalınlığı önemli değildir. Örneğin boyutunu sınırlayan tek parametre, örnek yerinin büyüklüğüdür. Bu da üretici firma tarafından belirlenir. SEM' de, TEM' de bulunmayan tarama ve gösterge devreleri bulunduğundan elektronik sistemi oldukça karmaşıktır.

Elektron optik kolonun tepesindeki elektron tabancasından elde edilen elektron demeti örnek yüzeyinde 4 nm' den daha küçük yarıçaplı bir bölgeye odaklanabilir. Örnek üzerine odaklanan bu elektron demeti, yüzeyi tarar ve bu tarama esnasında elektron bombardımanı ile örnek arasında bir takım etkileşimler olabilir. Bu etkileşimleri genel olarak şöyle özetleyebiliriz:

- a) Örneğin kendisi ikincil elektron yayar
- b) Primer elektronların bazıları geri saçılır
- c) Elektronlar örnek tarafından absorblanır
- d) Örnek X-ışınları yayar

Diğer etkileşimlerden ayrı olarak, örnekten yayılan ikincil elektronlar uygun bir dedektör yardımıyla kaydedilir. Elde edilen sinyaller güçlendirilir. Tarama esnasında primer elektronlarla eş zamanlı olarak elde edilen bu ikincil elektronlar katot ışınları tüpünde parlaklığın oluşturulmasında kullanılır. Bu yüzden, örnekten yayılan ikincil elektronların sayısı ile ekranda oluşan görüntünün parlaklığı arasında doğrudan bir ilişki vardır.

Monitördeki görüntünün büyüklüğü ile örnek üzerinde taranan alanın büyüklüğü arasındaki oran büyütme miktarını verir.

$$\text{SEM Büyütme Oranı} = \frac{\text{Elektron demeti tarafından ekrana düşürülen bir çizginin uzunluğu}}{\text{Örnek üzerinde elektron demetinin bir izinin boyu}}$$

SEM' de büyütme ve çözünürlük tamamen, örneği tarayan ışın demetini kontrol eden elektronik devreler yardımı ile belirlenir. Maksimum büyütme genellikle 300 000 - 600 000X'dır.

İlke olarak, SEM' de çözünürlük, örnek üzerine gönderilen ışın demetinin yarıçapına bağlı olmakla beraber, örneğe ve örneğin hazırlanma yöntemlerine de bağlıdır. Ayrıca, ışık yoğunluğu, voltaj, tarama hızı, örneğin son lense olan uzaklığı ve örnek yüzeyinin detektöre göre açısı gibi enstrümantal parametreler de rezolüsyon üzerinde etkilidir. Optimum koşullar altında 1 nm 'lik rezolüsyona ulaşmak mümkündür.

Herhangi bir örneğin yüzeyi hakkında bilgi edinilmek istendiğinde SEM kullanılabilir. Hatta elektronlar örneğe çarptığında, örnekten X-ışınları yayıldığından, uygun bir detektör yardımıyla kantitatif analiz bile yapılabilir. Bunun için gerekli olan tek şart örneğin vakum altında elektron bombardımanına dayanabilmesidir.

Birçok örnek, sadece yüzey parlatma ve temizleme işlemine tabi tutulur. Ancak su gibi buharlaşıcı bileşen içeren örnekler, önce vakumda kurutulmalı. Çok iyi iletken olmayan, örneğin, polimerik malzemelerin yüzeyi altın veya karbon gibi iletken bir madde ile kaplanmalıdır. Altın çok ince kaplandığından ve çok iyi ikincil elektronlar ürettiğinden iyi bir görüntü oluşmasını sağlar. Altın veya daha ucuz yöntem olan karbon

kaplama işlemi, örnek üzerine gelen elektron demeti ile örneğin elektriksel kontağının sağlanması, dolayısıyla tarama işlemi sırasında ekranda görüntünün elde edilmesi için kullanılır.

Ham ve modifiye killerin yüzey morfolojisi SEM analiz cihazıyla ölçüldü. Elektron mikroskopunun gelişmesiyle farklı türdeki kil minerallerinin şekilleri ve partikül boyutlarının belirlenmesi mümkün olmuştur. Literatürlerde, elektron mikroskopuyla yapılan çalışmalarda görülmektedir ki, kil mineralin kaynağı, türü ve zayıf ya da iyi kristalli oluşuna göre mikroskoptan elde edilen görüntüler değişmektedir



### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

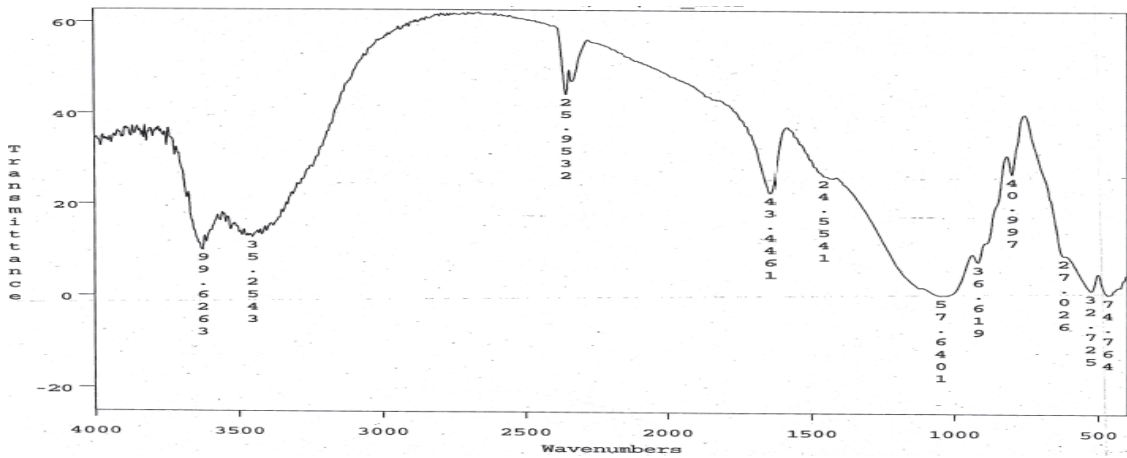
Organokil karakterizasyonu genelde FTIR, TGA, XRD ve SEM gibi analiz yöntemleriyle yapılır. FTIR ile modifiye edicinin fonksiyonel gruplarının belirli pik yerlerinin tespitiyle kile bağlanıp bağlanmadığı belirlenir. TGA analizinde modifiye edilmiş kilin ısıya karşı dayanıklılığı ham kilinki ile karşılaştırılır. Modifikasyondan sonra modifiye edicinin kilin tabakaları arasına katyon değişim reaksiyonu ile girip girmediği ve girmişse nasıl bir etki yarattığı XRD analiziyle yansıma açıları ve tabakalar arası mesafenin hesaplanmasıyla tespit edilir. SEM analizinde ise ham ve modifiye edilmiş kilin görüntüleri karşılaştırılarak meydana gelen değişiklik görsel olarak belirlenir.

#### 3.1. Na-MMT ve Organokillerin Karakterizasyonu

##### 3.1.1. Örneklerin FTIR Analizi

Ham ve modifiye edilmiş kil kalitatif olarak FTIR ile incelenerek, kuarterner amonyum iyonlarının Na- MMT'ye bağlanıp bağlanmadığı gözlemlendi.

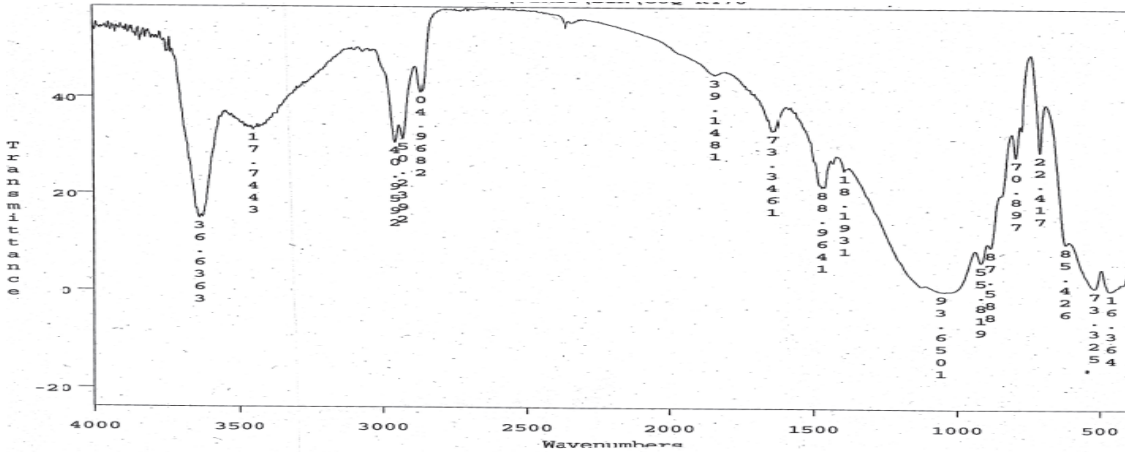
Montmorillonitler hem tetrahedral hem de oktahedral yapı birimlerini içerirler. Standart bir montmorillonit için en karakteristik FTIR absorpsiyon pikleri şöyle sıralanabilir:  $3400\text{ cm}^{-1}$  civarı ve  $1600\text{ cm}^{-1}$  civarı görülen pikler H-OH titreşiminden ileri gelmektedir (Önal 1997).  $3622\text{ cm}^{-1}$  O-H gerilme,  $915\text{ cm}^{-1}$  ve  $841\text{ cm}^{-1}$  O-H deformasyon,  $818\text{ cm}^{-1}$  Al-O düzlemdışı ve  $770\text{ cm}^{-1}$  Al-O-Si düzlem içi gerilme titreşimleridir.  $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$  Si-O-Si asimetrik gerilme titreşimleridir (Gültek 1998).



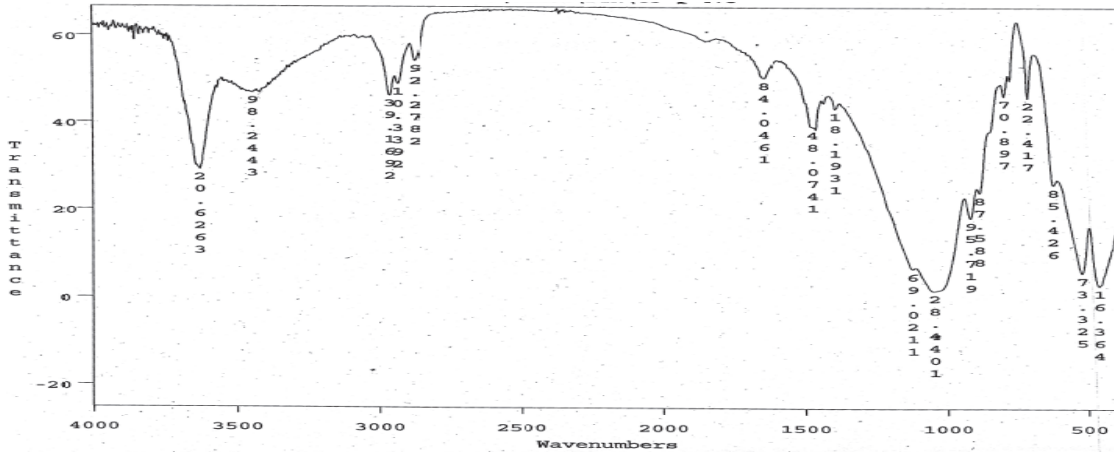
Şekil 3.1. Ham MMT 'nin FTIR spektrumu

### 3.BULGULAR VE TARTIŞMA

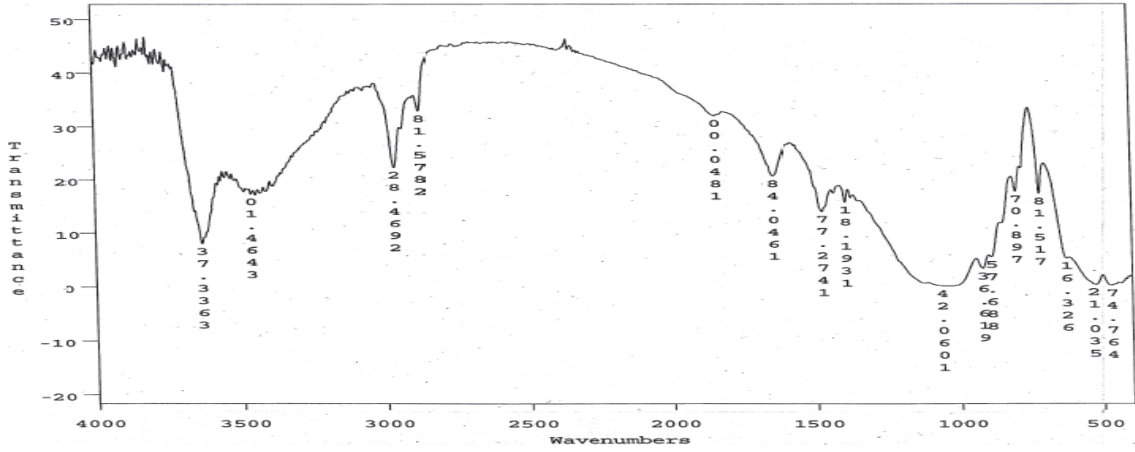
Şekil 3.1’de ham kil spektrumunda  $1644\text{ cm}^{-1}$  civarındaki keskin ve  $3452\text{ cm}^{-1}$  deki yayvan pik adsorplanmış suya ait gerilme ve bükülmelerine karşılık gelmektedir. Kilin yapısında bulunan silisyum - oksijen ve aliminyum - oksijen bağları sırasıyla  $1046\text{ cm}^{-1}$  ve  $620\text{ cm}^{-1}$  civarında görülmektedir. Magnezyum - oksijen bağını gösteren pik ise  $467\text{ cm}^{-1}$  ve  $527\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkmaktadır.  $3626\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen keskin pik hidroksil gruplarının varlığını gösterir (Günister ve ark.2007, Kim ve ark. 2006, Mandalia ve Bergaya 2006).  $799\text{ cm}^{-1}$  ve  $1046\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pikler ise sırasıyla silisyum-oksijen-silisyum ve silisyum-alüminyum-oksijen bağlarıdır (Tabak ve ark. 2007, Türkaslan 2006).  $527\text{ cm}^{-1}$  ve  $467\text{ cm}^{-1}$ ’de ise silisyum-oksit ve magnezyum-oksit bağları görülmektedir (Güniter ve ark. 2007, Rehab ve Salahuddin 2005).  $2359\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pik ise havada bulunan  $\text{CO}_2$  gazından kaynaklanmaktadır.  $1644\text{ cm}^{-1}$  ve  $1455\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen piklerin keskinliği ise H-OH titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.2. OMMT-1’in FTIR spektrumu



Şekil 3.3. OMMT-2’nin FTIR spektrumu

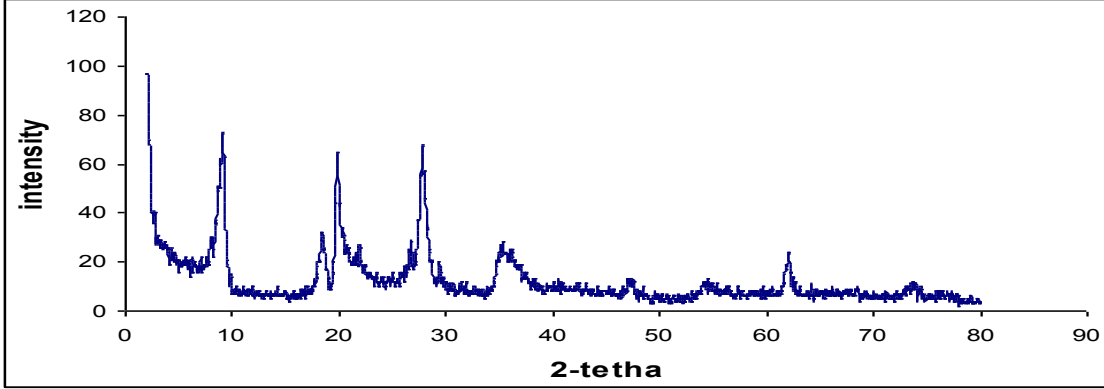


**Şekil 3.4.** OMMT-3 'ün FTIR spektrumu

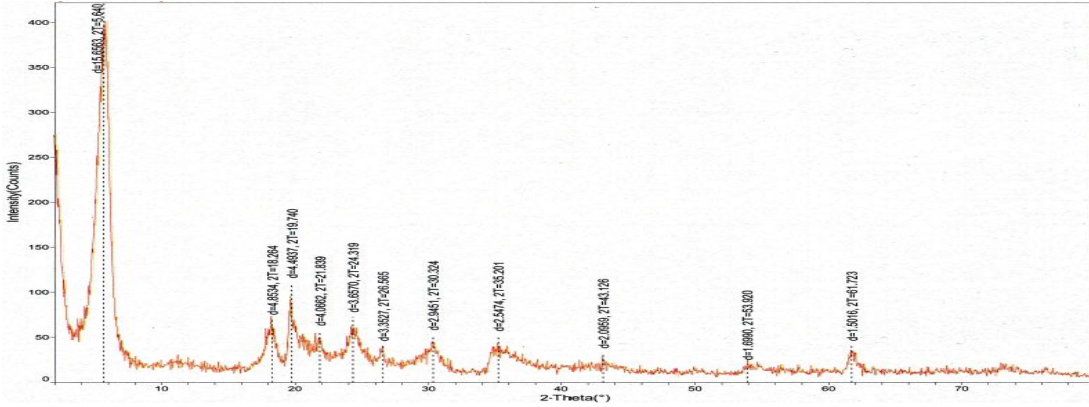
Ham MMT'teki yapısal hidroksil gruplarının –OH gerilme titreşimine dayanan  $3626.99 \text{ cm}^{-1}$ 'deki absorpsiyon bandı OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3'te sırasıyla  $3636.63$ ,  $3626.02$ ,  $3633.73 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Ham MMT'nin suyunun  $3452,53 \text{ cm}^{-1}$ 'deki –OH gerilme titreşimi absorpsiyon bandı modifikasyondan sonra OMMT-1, OMMT-2, OMMT-3 için sırasıyla  $3447.71$ ,  $3442.89$  ve  $3464.10 \text{ cm}^{-1}$ 'e ve  $1644,34 \text{ cm}^{-1}$ 'deki –OH eğilme titreşimi absorpsiyon bandı sırasıyla  $1643.37$ ,  $1640.48$  ve  $1640.48 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Modifiye olmuş MMT'nin suyuna ait gerilme ve eğilme titreşim absorpsiyon bantlarının şiddetinde azalma görülmektedir. Absorpsiyon bantlarının şiddetindeki azalma, yüzey aktif katyon iyonlarıyla, hidrate olmuş  $\text{Na}^+$  katyonlarının yerdeğiştirmesi sonucu azalan  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun varlığını göstermektedir. OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3'ün FTIR spektrumlarında sırasıyla  $2959.04$ - $2869.40$ ,  $2961.93$ - $2872.29$  ve  $2964.82$ - $2875.18 \text{ cm}^{-1}$  arasında  $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_3$ 'ün simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerine ait karakteristik absorpsiyon bantları ve  $1469.88$ - $1391.81$ ,  $1470.84$ - $1391.18$ ,  $1472.77$ - $1391.81 \text{ cm}^{-1}$  arasında  $-\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_3$ 'ün eğilme titreşimlerine ait karakteristik absorpsiyon bantları görülmektedir. Yine MMT-1, MMT-2 ve MMT-3 için sırasıyla  $714.22$ ,  $714.22$ ,  $715.18 \text{ cm}^{-1}$ 'de çıkan pikler mono sübtitüe benzen halkasının –CH eğilme titreşimlerinden birini göstermektedir. Bu gözlemler ham MMT'nin yüzey özelliklerinin, yüzey aktif maddelerle modifiye edilerek hidrofobikten hidrofobik karaktere dönüştürüldüğünü göstermektedir.

### 3.1.2. Örneklerin XRD analizi

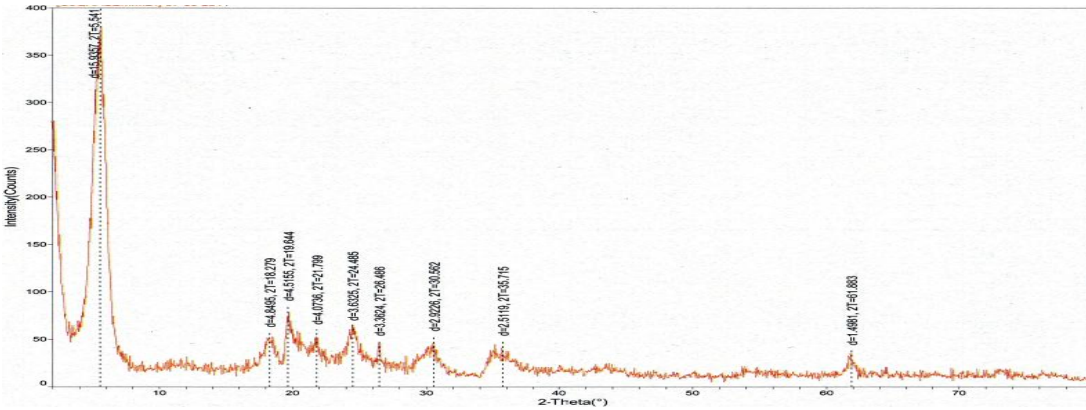
XRD analizi ile katyon değişimi sonucu modifiye edicinin kilin tabakaları arasına girmesiyle yarattığı etki incelenebilir. Bu çalışmada, kullanılan Na-MMT ve organokillerin XRD grafikleri sırasıyla Şekil 3.5, Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8’ de, ham kil ve yukarıda sözü elden organokillere ait tabakalar arası mesafeler ise Çizelge 3.1’ de yer almaktadır.



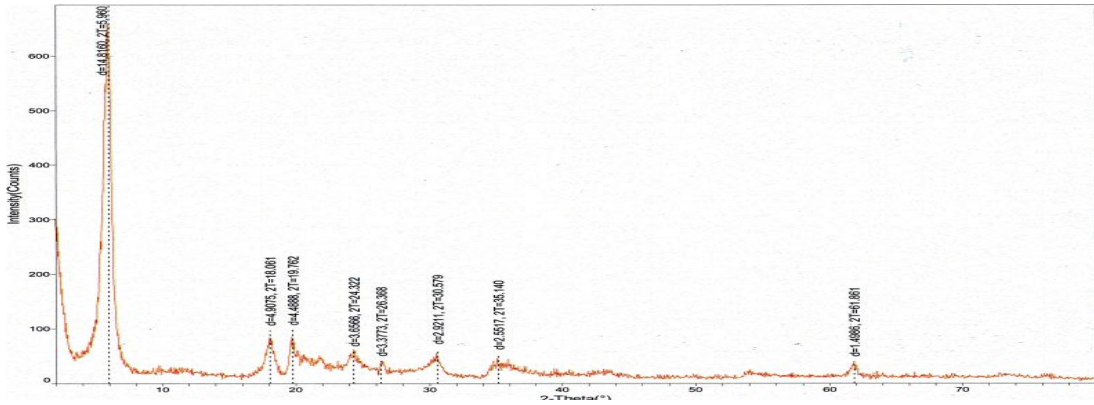
Şekil 3.5. Ham kile ait XRD analiz grafiği



Şekil 3.6. OMMT-1’in XRD analiz grafiği



Şekil 3.7.OMMT-2’nin XRD analiz grafiği



Şekil 3.8. OMMT-3'ün XRD analiz grafiği

Kil minerallerinin karakterizasyonunda XRD ile yapılan çalışmalar göstermiştir ki, farklı kil mineralleri farklı düzlemler içerdiklerinde karakteristik pikler elde edilmektedir. Hatta XRD verileri, belirli kil mineralleri için parmak izi olarak bile alınabilir (Gültek 1998). Yukarıda grafiklerde ve Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi, Montmorillonite özgül (001) hkl düzlemine ait yansımalar, MMT, OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3 için sırasıyla  $2\Theta=9.079^\circ$ ,  $5.640^\circ$ ,  $5.541^\circ$  ve  $5.960^\circ$  değerlerinde keskin pik olarak görülmektedir. Bu değerlerin kullanılmasıyla Bragg eşitliğinden faydalanarak yapılan hesaplamalarda, örneklerin tabakalar arası mesafeleri ( d ) ise MMT, OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3 için sırasıyla  $9.73$ ,  $15.6563$ ,  $15.9357$  ve  $14.8160$  Å olarak hesaplandı. Bu sonuçlar yüzey aktif iyonların montmorillonitin tabakalar arası boşluklarına girdiğini göstermektedir. Görüldüğü gibi tabakalar arası mesafenin artışına en büyük katkıyı, içerdiği QAS-2 iyonundan dolayı OMMT-2 yapmaktadır. Bu da, ham kile göre % 63.78' lik bir artışa tekabül etmektedir.

Çizelge 3.1. Ham ve organokil tabakaları arasındaki boşluk mesafeleri

Numune	$2\Theta$	d(A <sup>0</sup> )
MMT	9.079	9.73
OMMT -1	5.640	15.66
OMMT -2	5.541	15.94
OMMT -3	5.960	14.82

$2\Theta$  ° (yansıma açısı) değerlerindeki azalma tabakalar arasındaki mesafe(d) değerlerindeki artışı gösterir. Yani  $2\Theta$  ° değeri büyük olan örneğin tabakalar arası mesafe değeri küçük olacaktır. Elde edilen bu sonuçları başka çalışmalarda sonuçlarla kıyaslayacak olursak; Na-MMT'in tabakalar arasındaki mesafesi (d)  $9.6 \text{ \AA}$  iken etanolamin ile modifiye edildikten sonra bu mesafe  $14.26 \text{ \AA}$  a ( % 48.54 ), dietanol aminle modifiye edildikten sonra  $13.94 \text{ \AA}$  a ( % 45.2 ) yükselmiştir (Rehab ve Salahuddin 2009). Diğer bir çalışmada ise dimetilbenzil hidrojenat ile modifiye edildikten sonra Na-MMT'nin tabakalar arası mesafesi (d)  $12 \text{ \AA}$  dan  $19.2 \text{ \AA}$  'a ( % 60 ) yükselmiştir (Herrera-Alonso ve ark. 2009). Diğer bir literatürde ise Na-MMT'nin tabakalar arası mesafesi (d)  $12.8 \text{ \AA}$  iken; metilen-bis-orto-kloro anilin ile modifiye edildikten sonra  $15.1 \text{ \AA}$  'a ( % 18 ) yükselmiştir (Dan ve ark. 2006). N-etil pridinyum tetra floroborat ile modifiye edilen Na-MMT'nin tabakalar arası mesafesi ise  $11.7 \text{ \AA}$  dan  $14.1 \text{ \AA}$  a ( % 20.5 ) yükselmiştir (Kim ve ark. 2006). Bu sonuçları bizim elde ettiğimiz organokillerinkine kıyasladığımız da kayda değer sonuçlar elde ettiğimiz aşikârdır.

Yukarıdaki sonuçlardan yola çıkarak şekil 3.5, şekil 3.6, şekil 3.7 ve şekil 3.8 grafiklerinde de görüldüğü gibi, yüzey aktif maddelerle modifiye edilmiş killerin, tabakalar arası mesafesini artırıcı etkileri kıyaslanacak olursa OMMT-2 > OMMT-1 > OMMT-3 sonucu çıkar. OMMT-3'ün tabakalar arası mesafesinin en küçük çıkmasının nedeni, daha kısa dallanmış 5 karbonlu iki alkil zinciri içerdiği için diğer organokillerle göre daha küçük molekül boyutuna sahip olan QAS-3 iyonu ile modifiye edilmiş olmasıdır. OMMT-2 ve OMMT-1 'nin tabakalar arası mesafenin birbirine yakın çıkmasının sebebi ise, sırasıyla 5 ve 6 karbonlu iki düz alkil zinciri içerdikleri için birbirine çok yakın molekül boyutlarına sahip olan QAS-2 ve QAS-1 tuzu ile modifiye edilmiş olmasından kaynaklanmakta olduğunu düşünmekteyiz.

#### 3.1.3. Örneklerin SEM Analizi

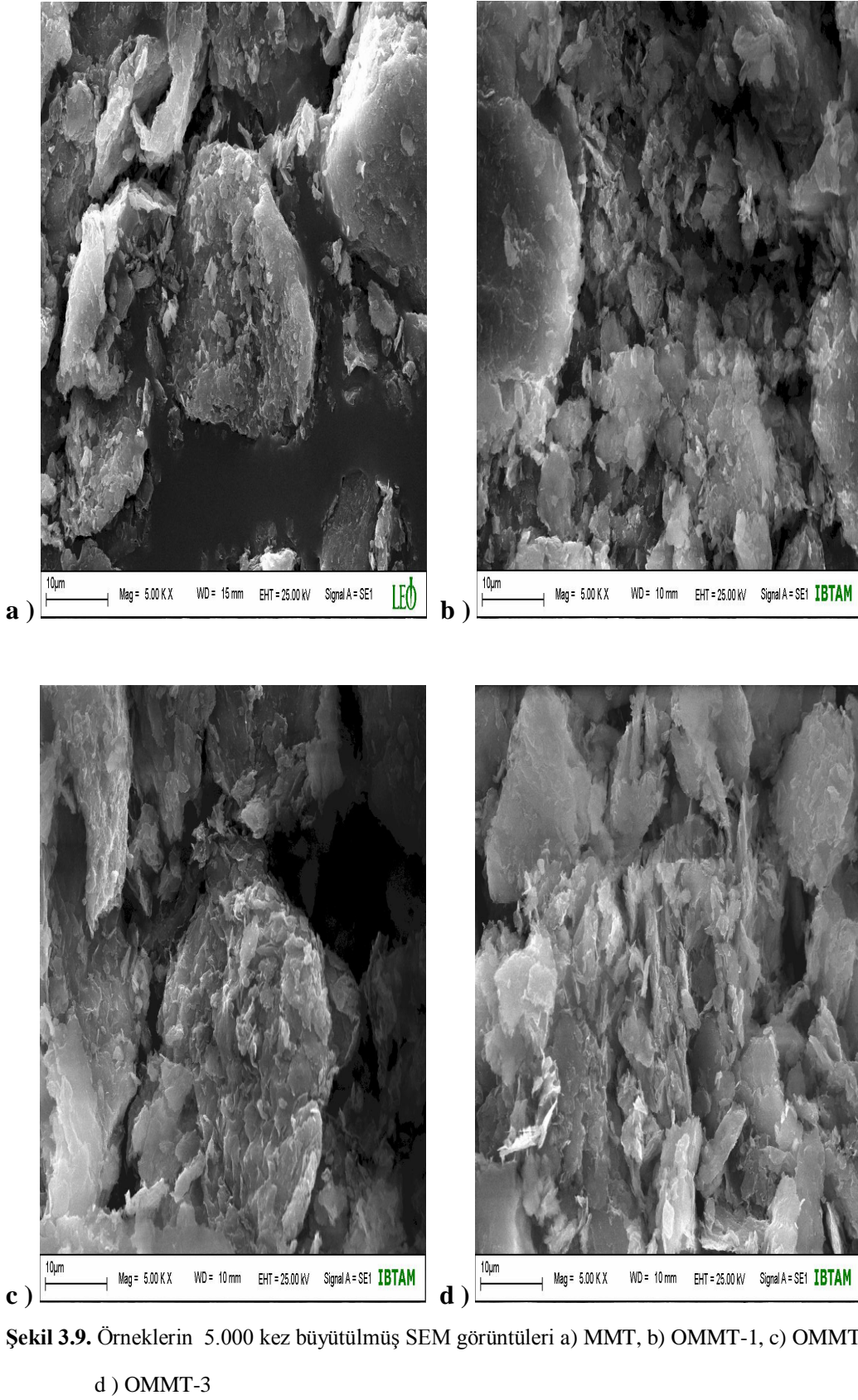
SEM analizleri sonuçları genellikle diğer yöntemleri (FTIR ve XRD) destekleyici olarak kullanılır.

Montmorillonit mineralinin elektron mikroskopuyla elde edilen görüntüleri, genellikle geniş dalgalı bir mozaik tabakasını andıran düzensiz tüyler gibi son derece

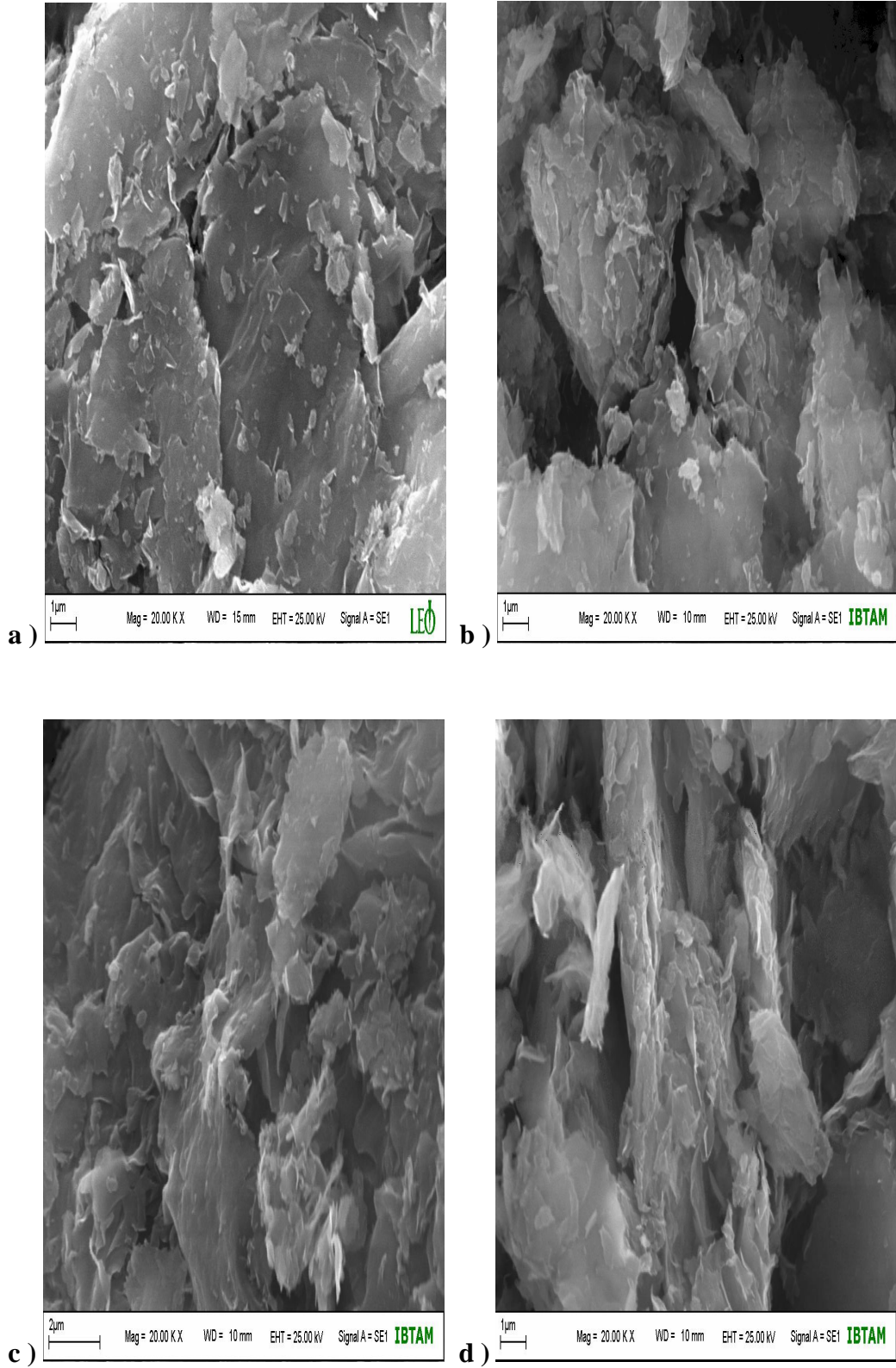
küçük partiküllerden oluşmaktadır. Şekil 3.9 ve 3.10 (a)'da da görüldüğü gibi saf bir montmorillonitten elde edilen görüntüler bu şekilde olmasına rağmen, mineralin içerdiği değişebilir katyonların türleri ve farklı miktarları, montmorillonit yüzeyindeki yansımaları değiştireceğinden, organokillerin SEM görüntüleri de farklı olacaktır (Gültek 1998).

Aşağıdaki SEM görüntülerinden de anlaşılacağı gibi, ham kil ve modifiye edilmiş killerin morfolojik yapıları kıyaslandığında, kil yüzeyinin görünümünde belirgin değişikliklerin meydana geldiği görülmektedir. Bu görüntülerde ana farklılık kuarterner amonyum iyonlarının kil tabakalarının arasına yerleşmesi ve kil katmanları arasında oluşan mesafenin artmasıdır. Bu da, yine bize farklı kuarterner amonyum iyonlarının yüzeyde farklı şekilde adsorplandığını gösterir. Modifikasyondan sonra organik katyonların tabakalar arasına girmesi sonucu meydana gelen mesafe artışı açıkça görülmektedir. Bu sonuç XRD'den elde edilen sonuçlardaki uyumaktadır.









Şekil 3.10. Örneklerin 20.000 kez büyütülmüş SEM görüntüleri a) MMT, b) OMMT-1, c) OMMT-2, d) OMMT-3

Yukarıda MMT, OMMT-1, OMMT-2 ve OMMT-3 örneklerin her biri için verilen dört görüntü içinde yorumlamada kullanmak üzere 5.000 ve 20.000 kez büyütülen görüntüler seçildi. Öncelikle, ham kil ve organokillerin yassı bir morfolojiye sahip partiküllerden oluştuğu görülmektedir. İşlem görmemiş ham kilin yüzeyindeki kırılmalar organokillerin yüzeyindeki kırılmalar ile kıyaslandığında, kuarterner amonyum iyonlarıyla modifiye edilmiş killerin yüzeyi, ham kile göre değiştiğini daha dolambaçlı ve pürüzlü bir yüzeye büründükleri görülmektedir. Bu kırılmaların daha belirgin bir hale dönüşmesi yapıda çatlak oluşumunun ilerlemesini engelleyen bir durumdur (Yılmazer 2004). Çatlak oluşumunun engellenmesi ise darbelere karşı direnen ve daha dayanıklı bir yapının elde edildiği anlamına gelir.

SEM görüntülerinden yararlanarak yapılan yorumları, daha önce yapılan FTIR ve XRD analizlerinde çıkan sonuçlarla paralellik arz etmektedir.

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Literatürde yer almayan sentezleme koşulları optimize edilen üç yeni tersiyer amin ve kuarterner amonyum tuzunu sentezledik. Sentezlenen kuarterner amonyum tuzlarıyla, çok farklı ve geniş kullanım alanına sahip üç yeni organomontmorilloniti hazırlayıp karakterize ettik.

Daha sonra yapılacak çalışmalar için öneriler:

- Hazırlananlara ilave olarak yeni kuarterner amonyum tuzlarını sentezlemek,
- Kuarterner amonyum tuzları ve hazırlanan organokillerin antimikrobiyal aktivitelerini incelemek,
- Hazırlanan organokillerden yararlanarak kompozit malzemeler hazırlamak,
- Organokilleri, organik kirleticileri uzaklaştırmada adsorplayıcı olarak kullanmak,
- Yukarıda sözü edilen alanlarda kiralitenin etkisini incelemek üzere yeni kiral QAS'lar sentezlemek,
- Hazırlanacak yeni kiral organokilleri, rasemik karışımların rezülüsyonunda kiral sabit faz (CSP) olarak kullanmaktır.



## 5. KAYNAKLAR

Ahmadi, S. J., G'Sell, C., Huang, Ren, Y., Mohaddespour, N. A., Hiver, J. M. 2009. Mechanical properties of NBR/clay nanocomposites by using a novel testing system. *Composites Science and Technology*, 69:2566–2572.

Akçay, G., Kılıç, E., Akçay, M. 2008. The equilibrium and kinetics studies of flurbiprofen adsorption onto tetrabutylammonium montmorillonite (TBAM). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 335: 189-193.

Bayram, Ö. 1998. Ünye Montmorillonitine Değişik Katyonların Bağlanması İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Boudiaf, H., Boutahala, M. 2010. Preparation and characterization organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, baskıda.

Bouwe, R., Tonle, I., Letaief, S., Ngameni, E., Detellier, C. 2011. Structural characterisation of 1,10-phenanthroline-montmorillonite intercalation compounds and their application as low-cost electrochemical sensor for Pb(II) detection at the sub-nanomolar level. *Applied Clay Science*, 52: 258-265.

Carmody, O., Frost, R., Xi, Y., Kokot, S. 2006. Adsorption of hydrocarbons on organo-clays – Implications for oil spill remediation. *Colloid and Interface Science*, 305: 17-24.

Dan, C.H.; Lee, M.H.; Kim, Y.D. 2006. Effect Of Clay Modifiers on The Morphology And Physical Properties Of Thermoplastic Polyurethane / Clay Nanocomposites. *Polymer*, 47: 6718-6730.

Gültek, A. 1998. Kil- Polimer-sol-jel Hibrit Materyallerinin Sentezi ve Fizikokimyasal özelliklerinin belirlenmesi. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 14.

Günister, E., İşçi, S., Alemdar, A., Güngör, N. 2005. Effect of The Molecular Weight of E None- Ionic Polymer on the Rheologic Properties of Na- Activated Bentonitic Clay. *Revue Roumanie de Chimie*, 50: 831-835.

Günister, E., Güngör, N., Ece, Ö.İ. 2006. The Investigations of Influence of Btdacl And Dtabr Surfactants on Rheologic, Electrokinetic and XRD Properties of Na-Activated Bentonite Dispersions. *Materials Letters*, 60: 666–673.

Günister,E., Ünlü, C.H., Atıcı, O., Ece, O.I., Gungor,N. 2007. Interactions of BDTDACI and DTABr Surfactants With Montmorillonite in Aqueous Systems. *Journal of Composite Materials*, 2: 153-164.

Herrera-Alonso, J.M., Marand, E., Little, J.C. 2009. Transport Properties in Polyurethane / Clay Nanocomposites As Barrier Materials: Effect of Processing Conditions. *Journal of Membrane Science*, 337(1-2): 208-214.

Jaber, M and Miehé-Brendle, J. 2009. *Ordered Porous Solids*, Chapter 2, Elsevier B.V. p:31.

Kim, J., Komarneni, S., Parette, R., Canon, F., Katsuki, H. 2010. Perklorat uptake by synthetic layered double hydroxides and organo-clay minerals. *Applied Clay Science*, 51: 158-164.

Kim, N.H., Malhotra, S.V., Xanthos, M. Modification of Cationic Nanoclays with Ionic Liquids. *Microporous and Mesoporous Materials*, 96: 29–35.

Ko, C., Fan, C., Chiang, P., Wang, M., Lin, Kuo. 2007. p-Nitrophenol, phenol ve aniline sorption by organo-clays. *Journal of Hazardous Materials*, 149: 275-282.

Küçükçelebi, H., Taşer, M., Armağan, N. 2000. Ilgın-Harami Kömür Yatağı Kilinin Kristal Yapısı. *S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 17: 59–66.

Lagaly ,G., Ziesmer,S. 2003. *Colloid Chemistry of Clay Minerals: The Coagulation of Montmorillonite Dispersions*, 100-102: 105–128.

Lebaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J. 1999. Polymer-Layered Silicat Nanocomposites: An Overview. *Applied Clay Science*, 15:11–29.

Liu,P. 2007. Polymer Modified Clay Minerals. *Applied Clay Science*, 38: 64–76.

Lui, R., Frost, R., Martens, W., Yuan, Y. 2008. Synthesis, characterization of mono, di, tri, alkyl surfatant intercalated Wyoming montmorillonite for the removal of phenol from aqueous systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 327: 287-294.

Mandalia,T., Bergaya,F. 2006. Organo Clay Mineral–Melted Polyolefin Nanocomposites Effect Of Surfactant/CEC Ratio. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67: 836–845.

Mensehutkin, N. 1890. *Z.Phys. Chem.*, 5: 589-601.

Mensehutkin, N. 1891. *Z.Phys. Chem.*, 6: 41.

Önal, M. 1997. Reşadiye/Tokat Bentonitinden elde edilen sodyum montmorillonit ile hazırlanan organokillerin adsorplama özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Paiva, L.B., Morales, A.R., Díaz, F.R.V. 2008. Organoclay: Properties, preparation and applications . Appl. Clay Sci. 42: 8–24.

Parolo, M., Avena, M., Pettinari, G., Zajonkovsky, I., Valles, J., Baschini, M. 2010. Antimicrobial properties of tetracycline and minocycline-montmorillonites. Applied Clay Science, 49: 194-199.

Ray, S.S., Bousmina, M. 2005 Biodegradable Polymers and Their Layered Silicate Nanocomposites: In Greening the 21st Century Materials World, Progress in Materials Science, 50: 962- 1079.

Rehab, A., Salahuddin, N., 2005 Nanocomposite Materials Based on Polyurethane Intercalated Into Montmorillonite Clay. Materials Science and Engineering A, 399: 368-376.

Sabah, E., Çelik, M.S. 1999. Sepiyolitinin Özellikleri ve Kullanım Alanları, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir.

Tabak, A., Afsin, B., Caglar, B., Koksal, E. 2007. Characterization and pillaring of a Turkish bentonite (Resadiye). Journal of Colloid and Interface Science, 313: 5–11.

Tomlison, E., Brown, M.R.W., Davis, S.S. 1977. Effect of colloidal association on the measured activity of alkylbenzyltrimethylammonium chlorides against *Pseudomonas aeruginosa*. J. Med. Chem, 20: 1277-1282.

Tong, D., Zhou, C., Lu, Y., Yu, H., Zhang, G., Yu, W. 2010. Adsorption of Acid Red G dye on octadecyl trimethylammonium montmorillonite. Applied Clay Science, 50: 427-431.

Türkaslan, E. B. 2006. İletken Polimer-Kil Kompozitlerinin Sentezi ve Bu Kompozitlerin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Vidal, N., Volzone, C. 2009. Analysis of tetramethylammonium-montmorillonite and retention of toluene from aqueous solution. Applied Clay Science, 45: 227-231.

Volzone, C., Rinaldi, J., Ortiga, J. 2005. Retention of gases by hexadecyltrimethylammonium-montmorillonite clays. Journal of Environmental Management, 79: 247-252.

Wang, L., Wang, A. 2008. Adsorption properties of Congo Red from Aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*, 160: 173-180.

Wasserscheid, P., Keim, W. 2000. Ionic liquids-new “solutions” for transition metal catalysis. *Angew. Chem.,Int. Ed.*, 39: 3773-3789.

Wibowo, T., Abdullah, A., Zakaria, R. 2010. Organo-montmorillonites as catalysts for selective synthesis of glycerol monolaurate. *Applied Clay Science*, 50: 280-281.

Yan, L., Wang, J., Yu, H., Wei, Q., Du, B., Shan, X. 2007. Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite. *Applied Clay Science*, 37: 226-230.

Yang, H., Zheng, X., Huang, W., Kangbing, W. 2008. Modification of montmorillonite with cationic surfactant and application in electrochemical determination of 4-chlorophenol. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 65: 281-284.

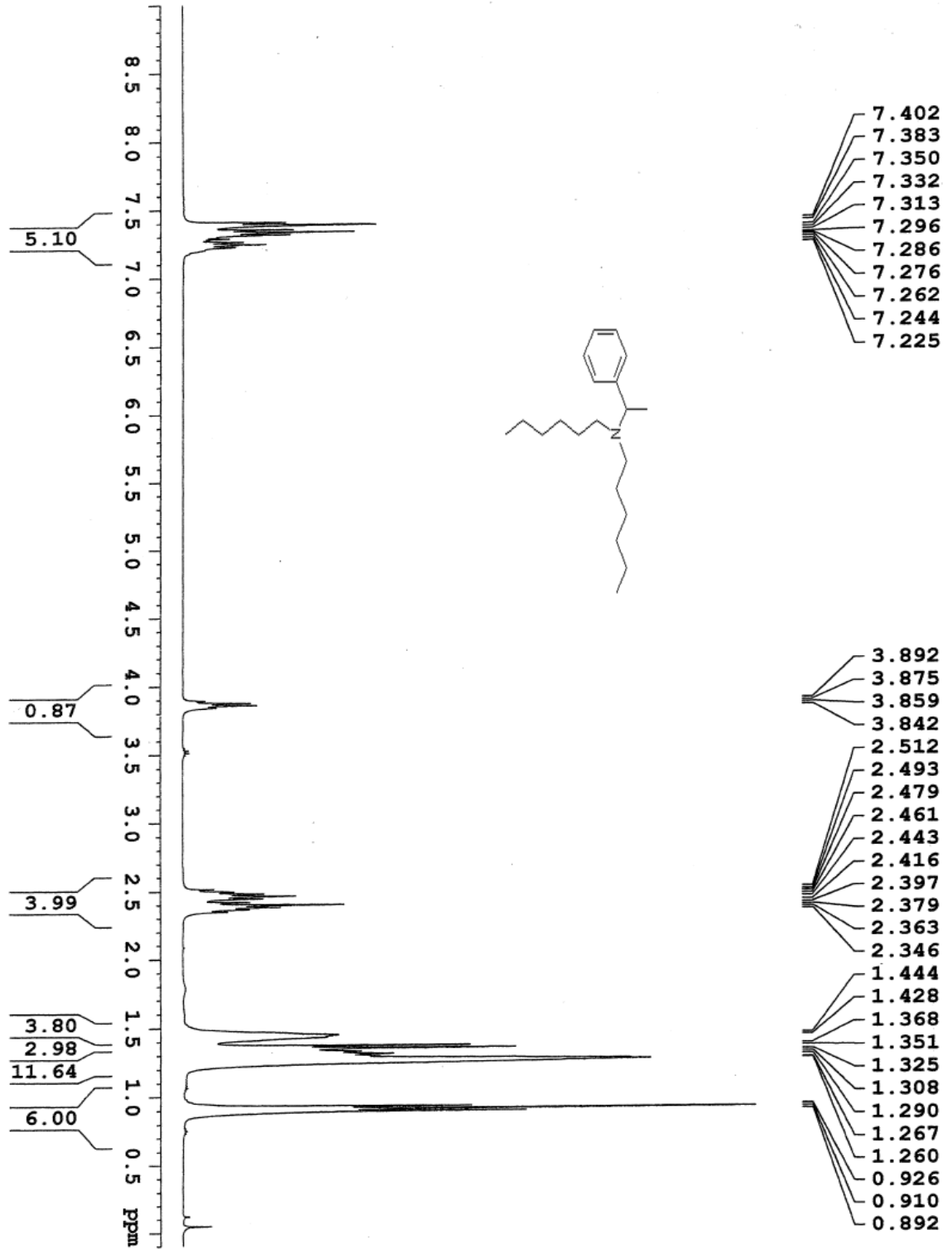
Yılmaz Ü. 2004. Geri kazanılmış Termoplastiklerden Nanokompozit Malzemelerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu. Tübitak Projesi, Ankara.

Zengin, S. 2007. Farklı Montmorillonit Kil Numunelerinin Dielektrik Özellikleri Üzerine Nemin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Zhou, Z., Matsumoto, H., Tatsumi, K. 2005. Low-Melting, Low-Viscous, Hydrophobic Ionic Liquids: Aliphatic Quaternary Ammonium Salts with Perfluoroalkyltrifluoroborates. *Chemistry-A European Journal*, 11: 752-756.

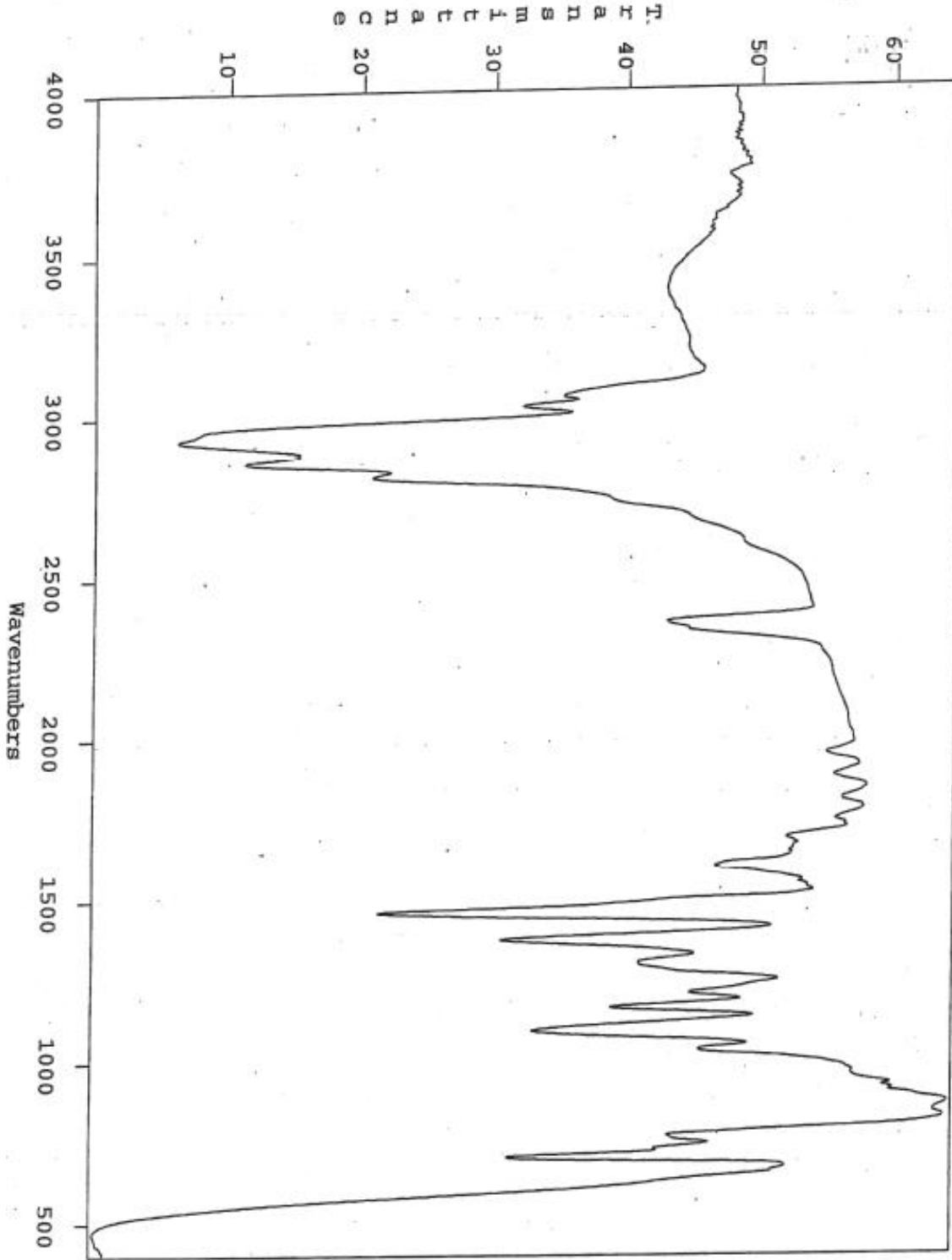


## EK 1 NMR ve IR SPEKTRUMLARI

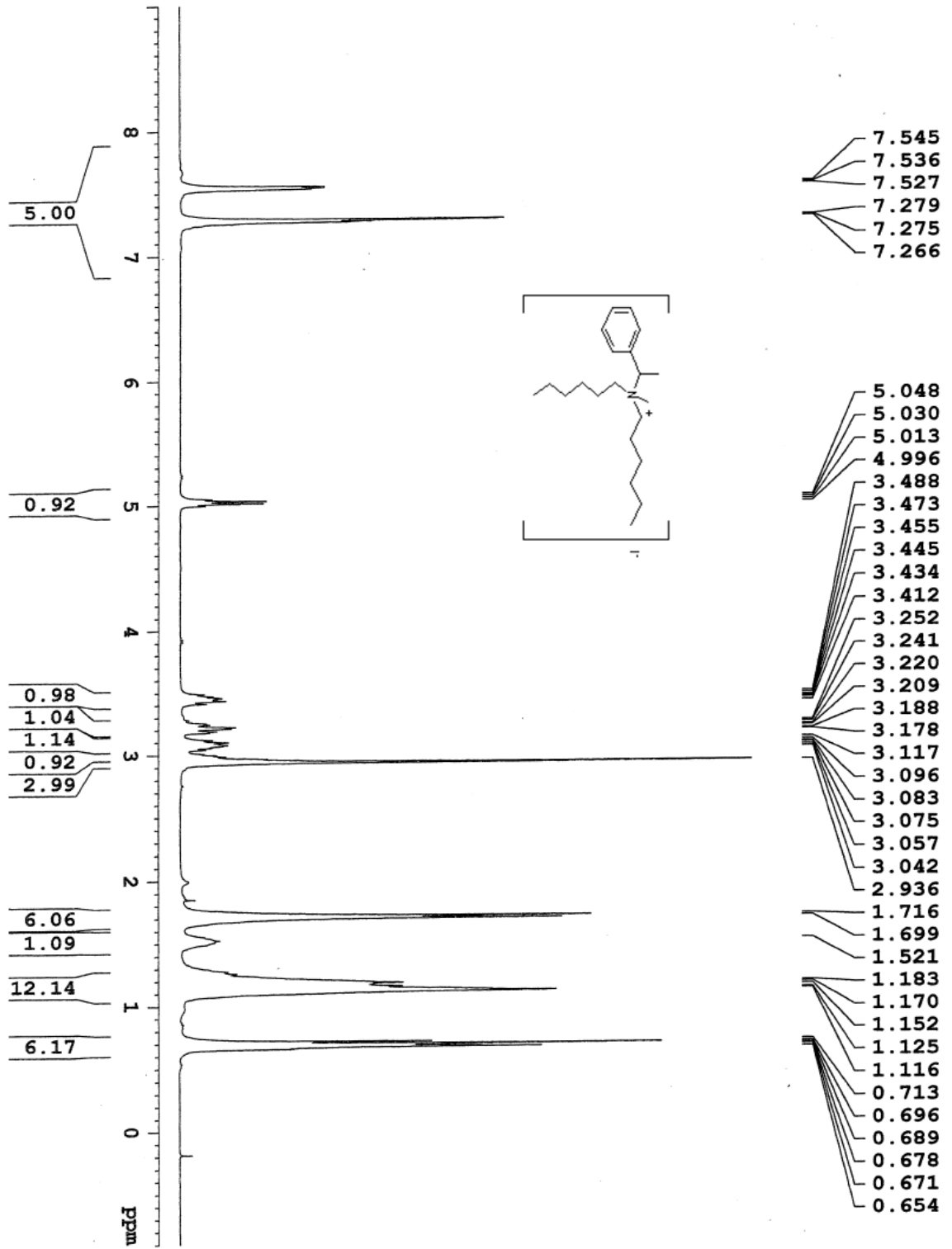
(TA-1) bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

Ek 1 devam

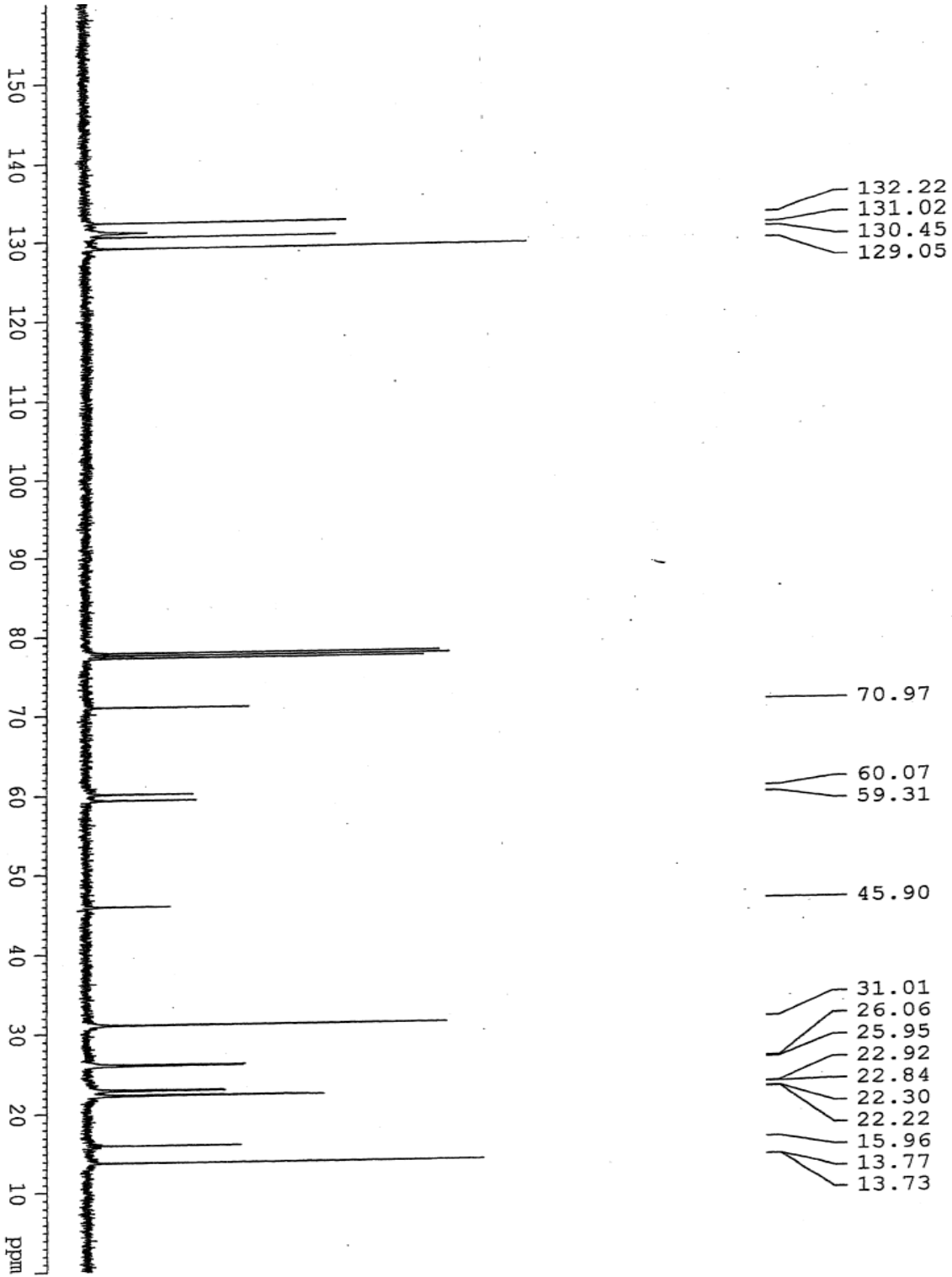
(TA-1) bileşğinin IR spektrumu



## Ek 1 devam

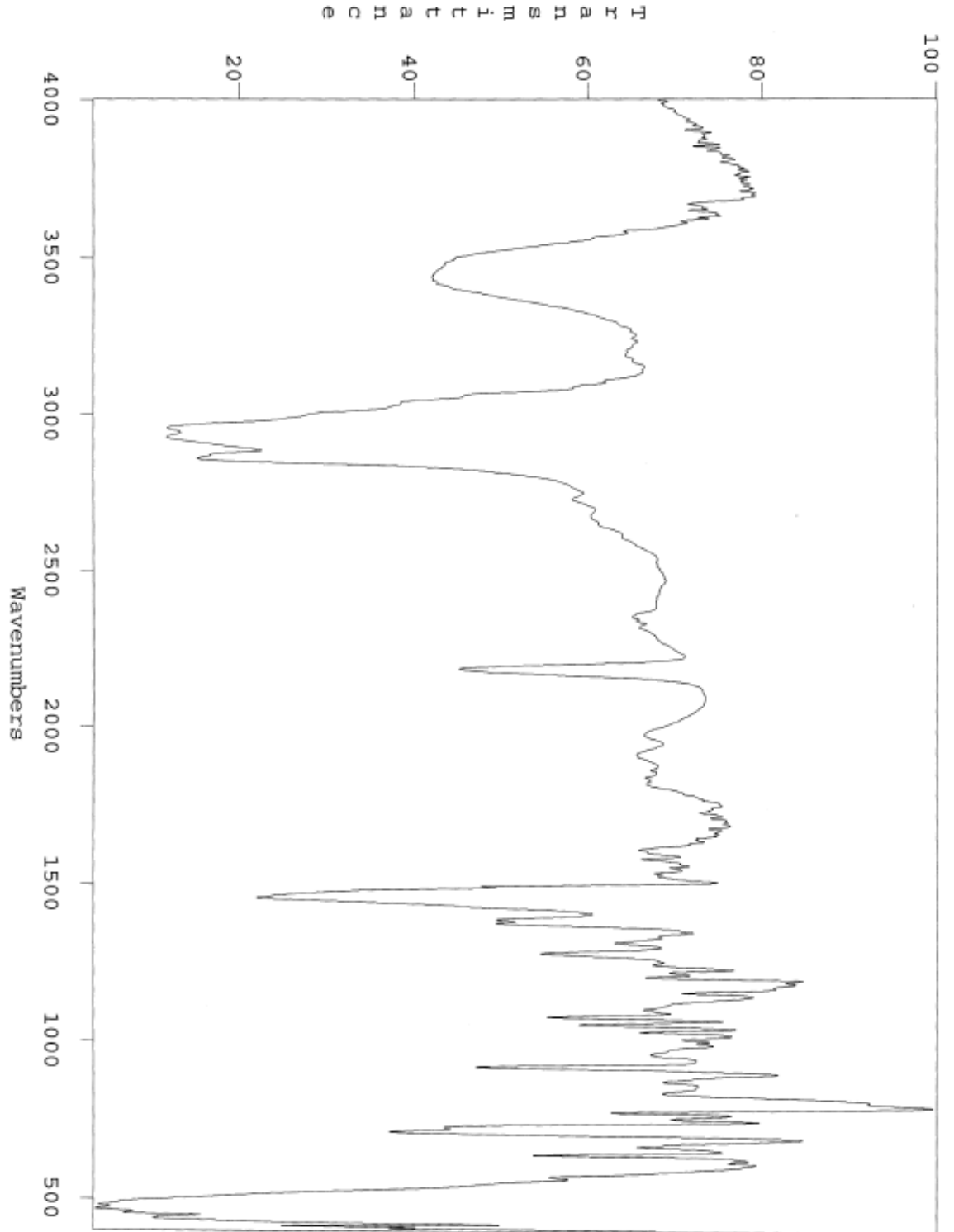
(QAS-1) bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

## Ek 1 devam

(QAS-1) bileşğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

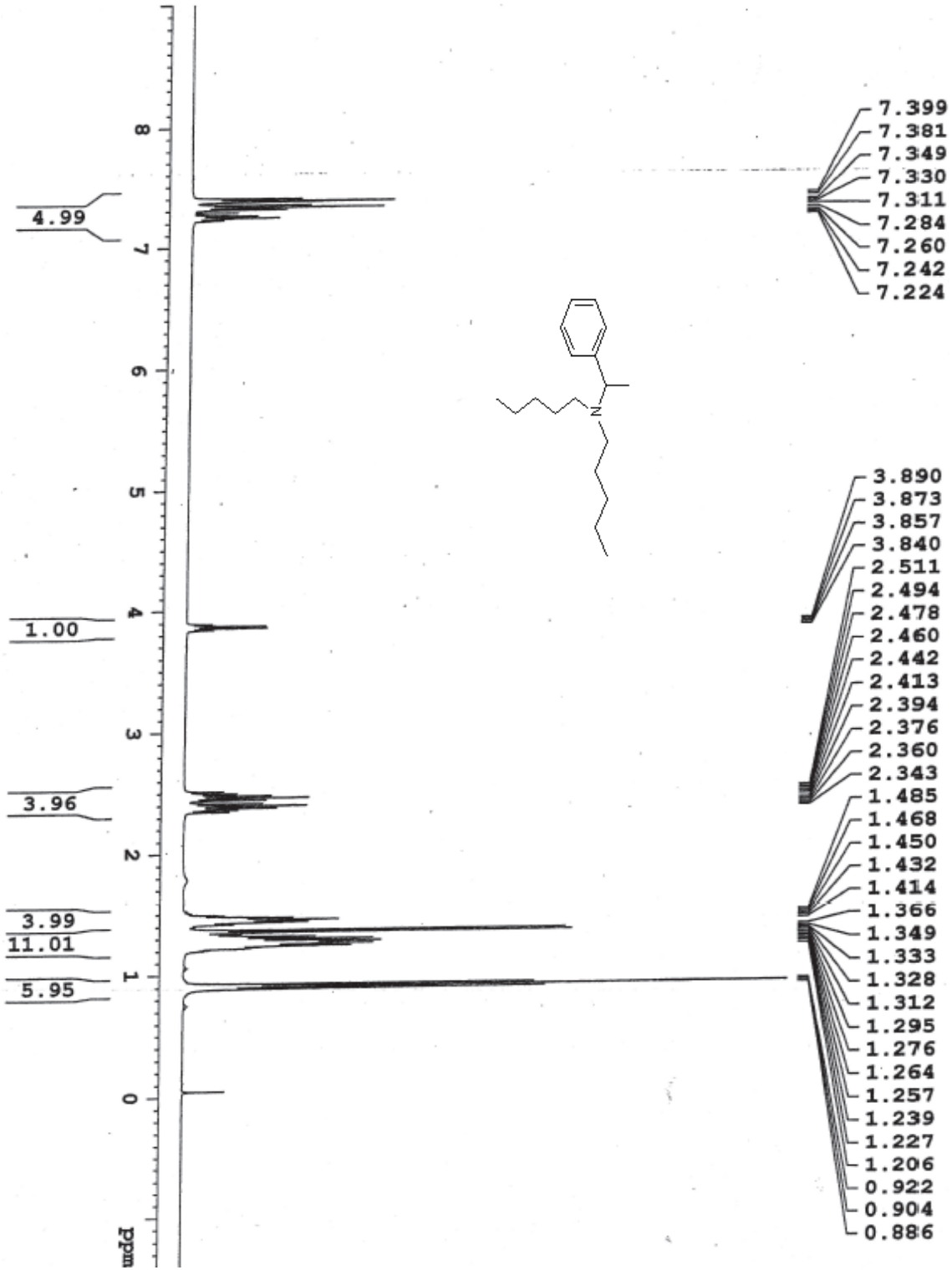
**Ek 1 devam**

(QAS-1) bileşiminin IR spektrumları

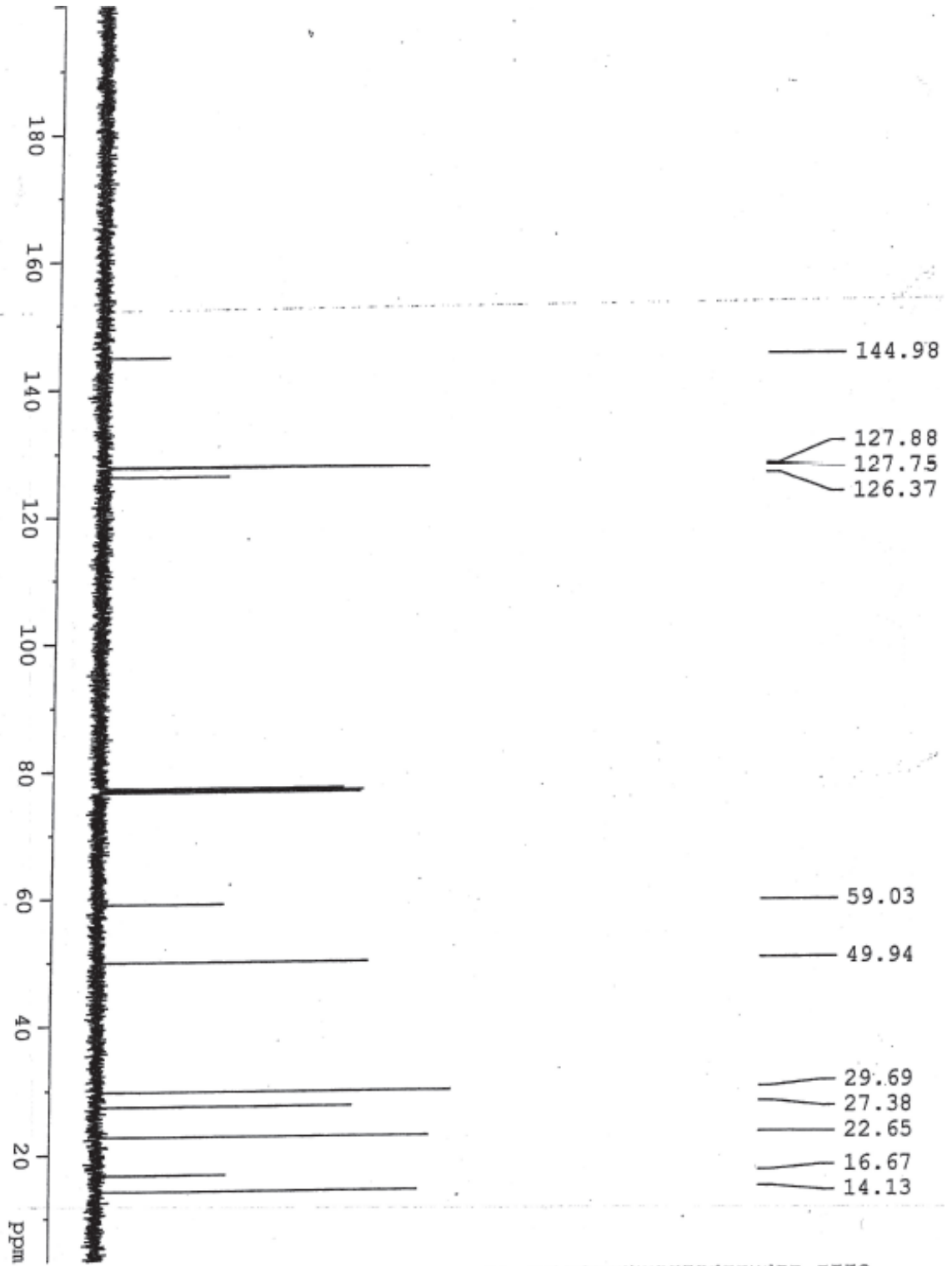


Ek 1 devam

(TA-2) bileşğinin <sup>1</sup>H NMR spektrumu

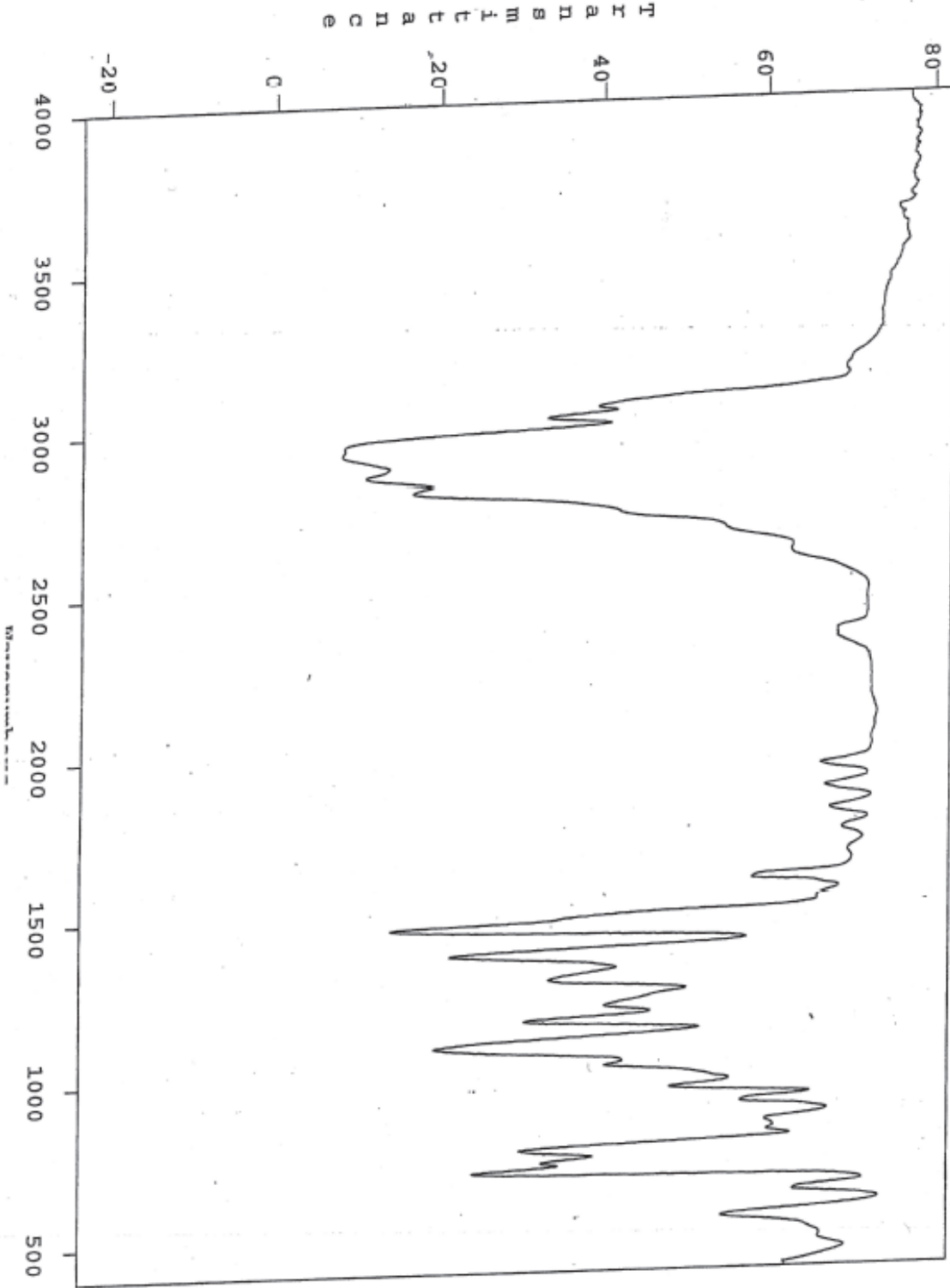


## Ek 1 devam

(TA-2) bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

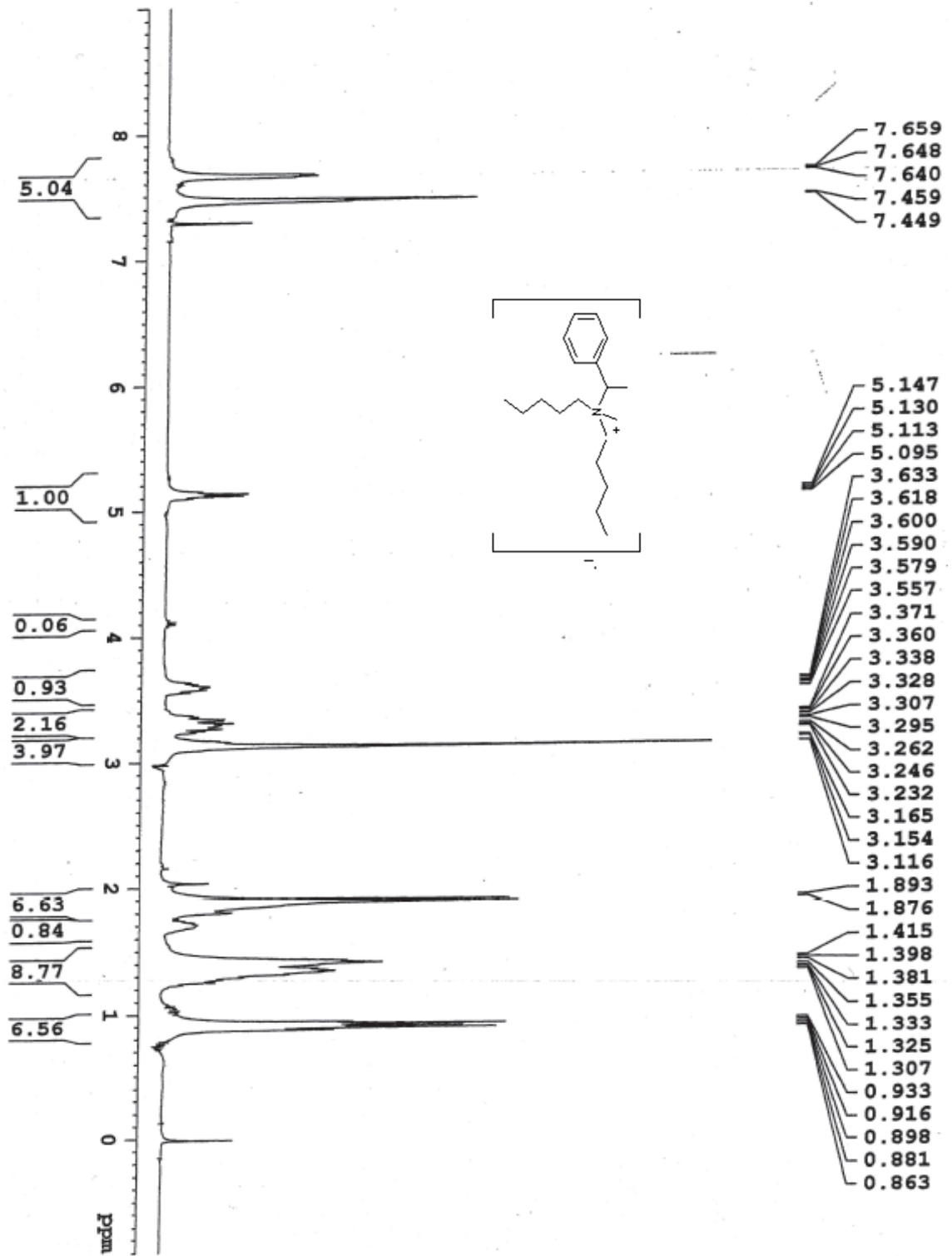
**Ek 1 devam**

(TA-2) bileşğinin IR spektrumu



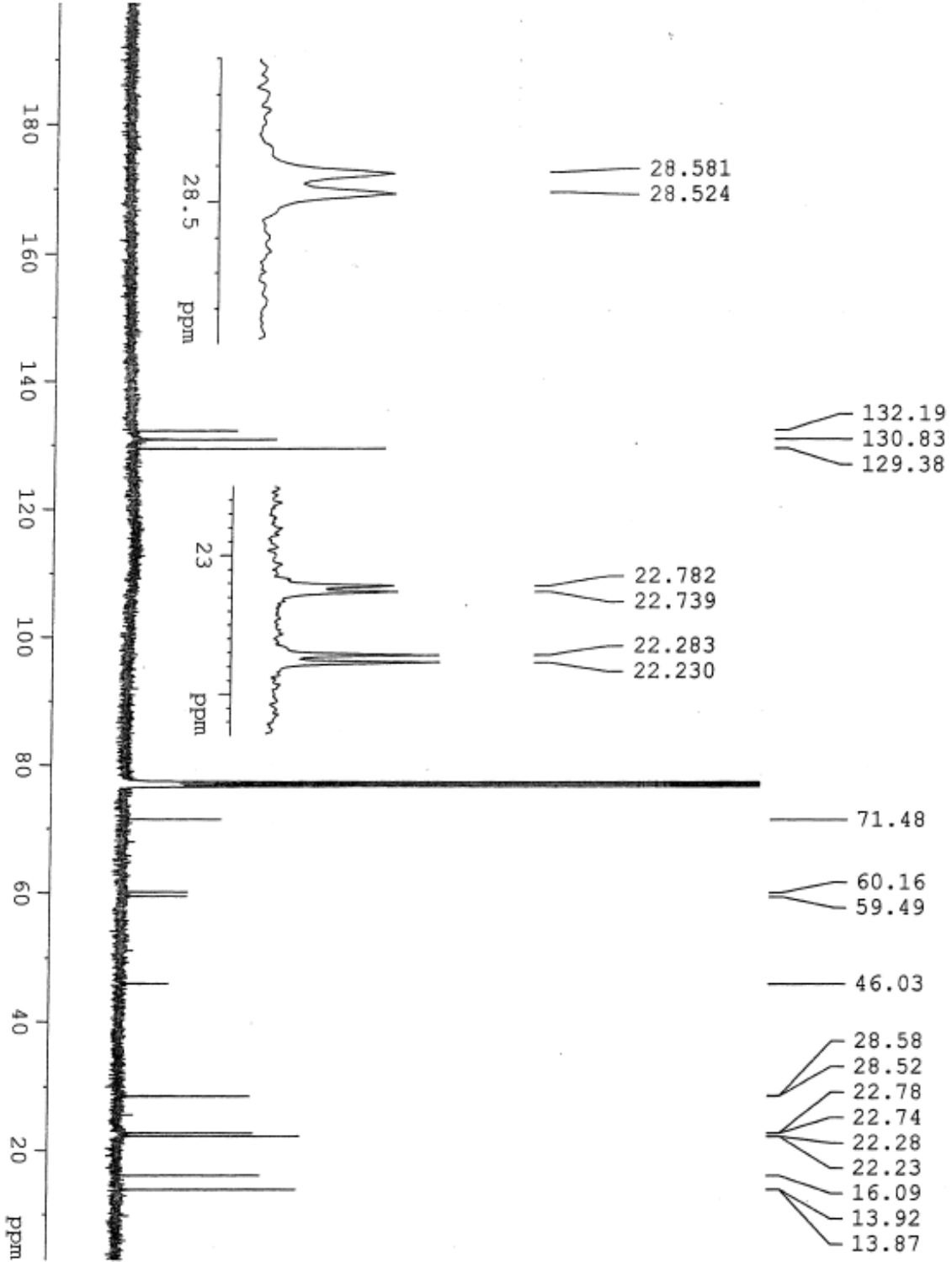


## Ek 1 devam

(QAS-2) bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

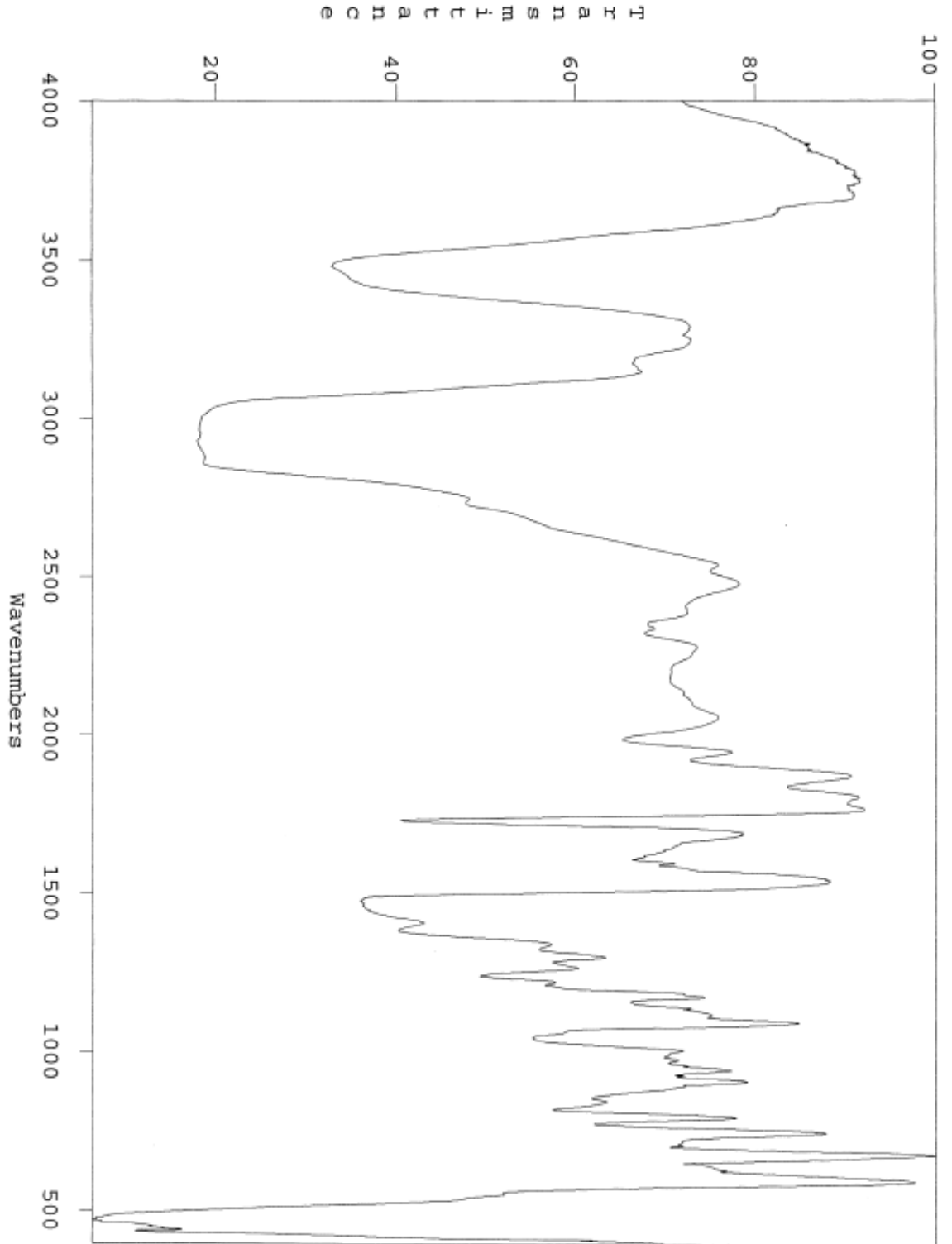
Ek 1 devam

(QAS-2) bileşğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



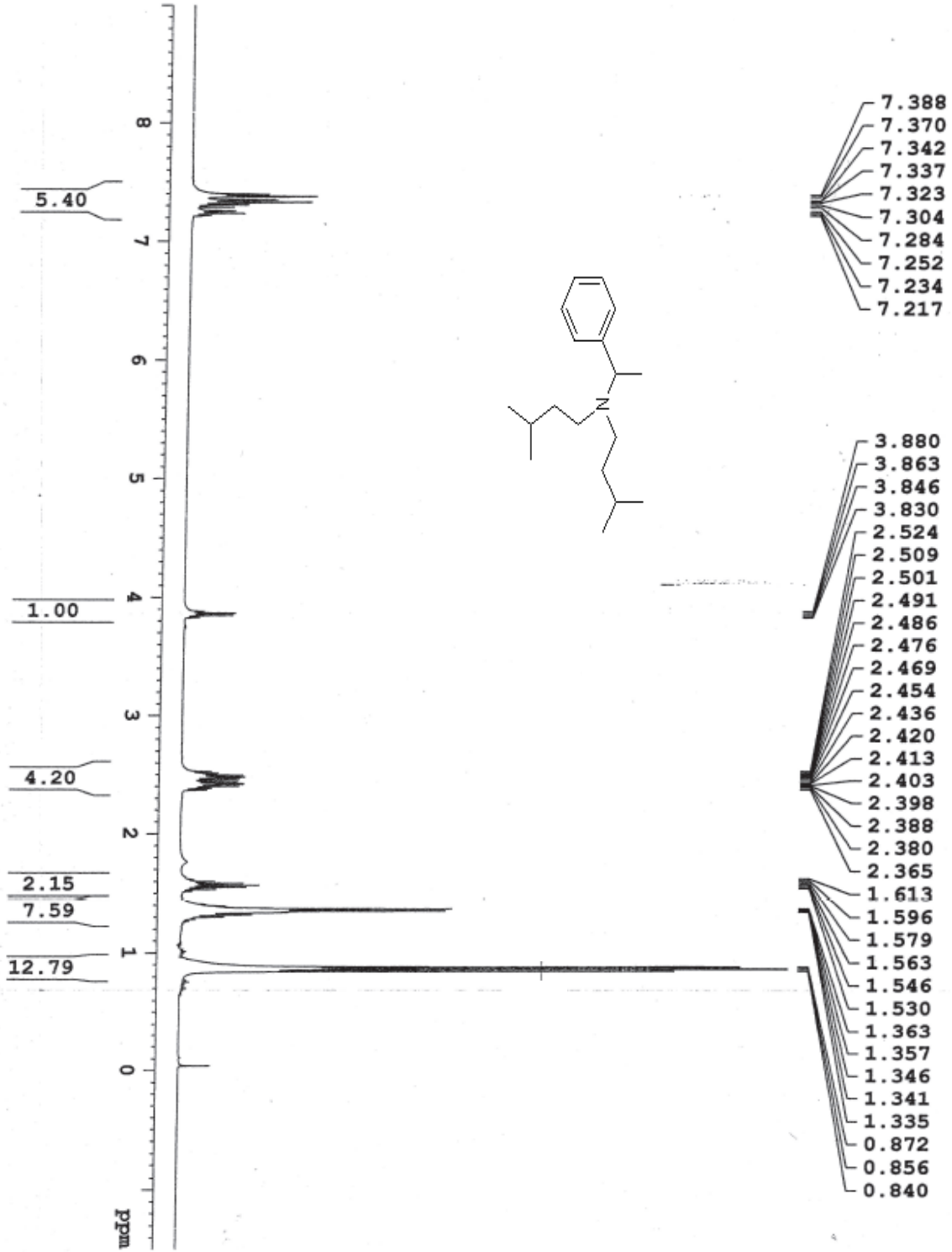
**Ek 1 devam**

(QAS-2) bileşiminin IR spektrumu

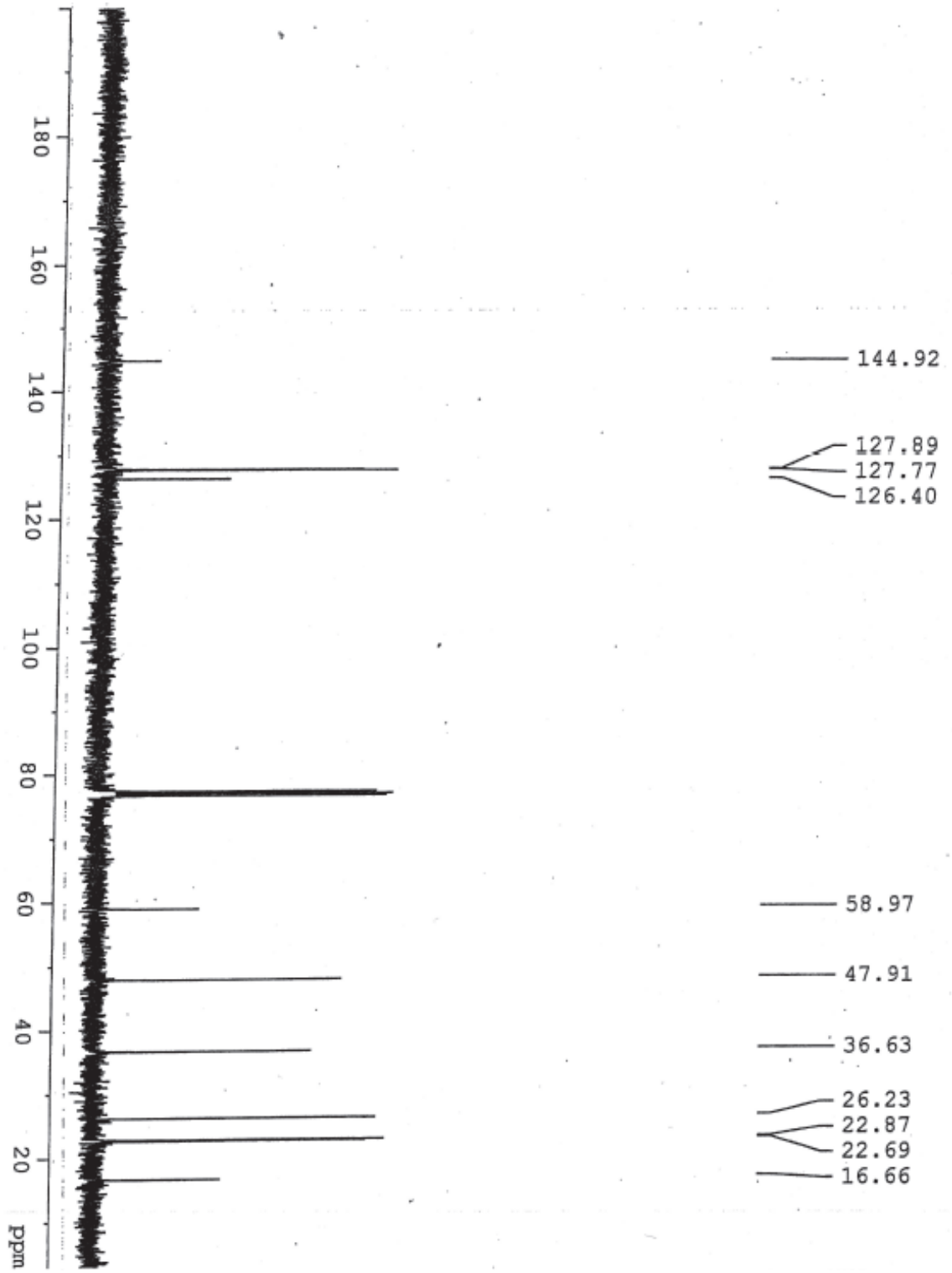


Ek 1 devam

(TA-3) bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

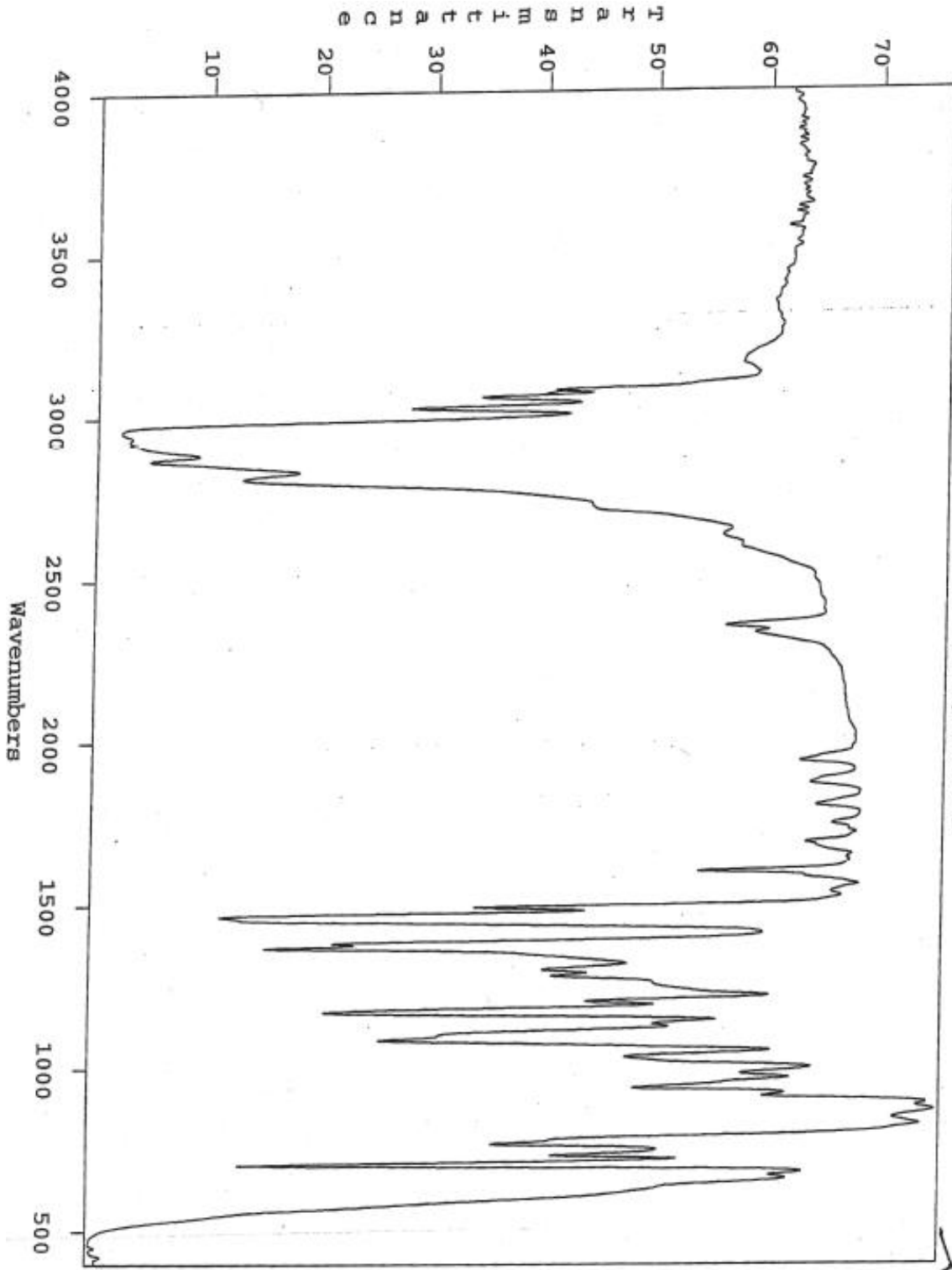


## Ek 1 devam

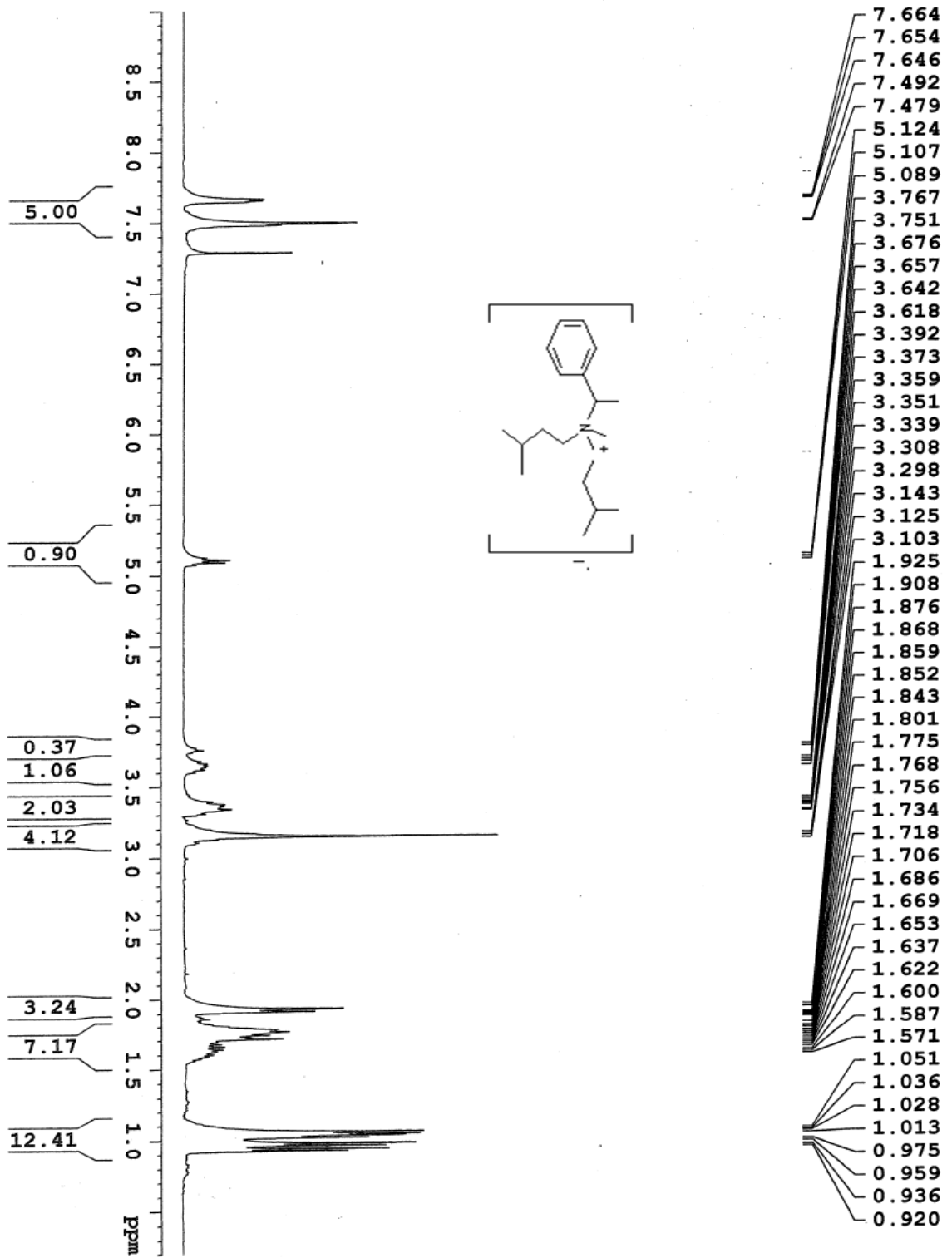
(TA-3) bileşiminin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Ek 1 devam

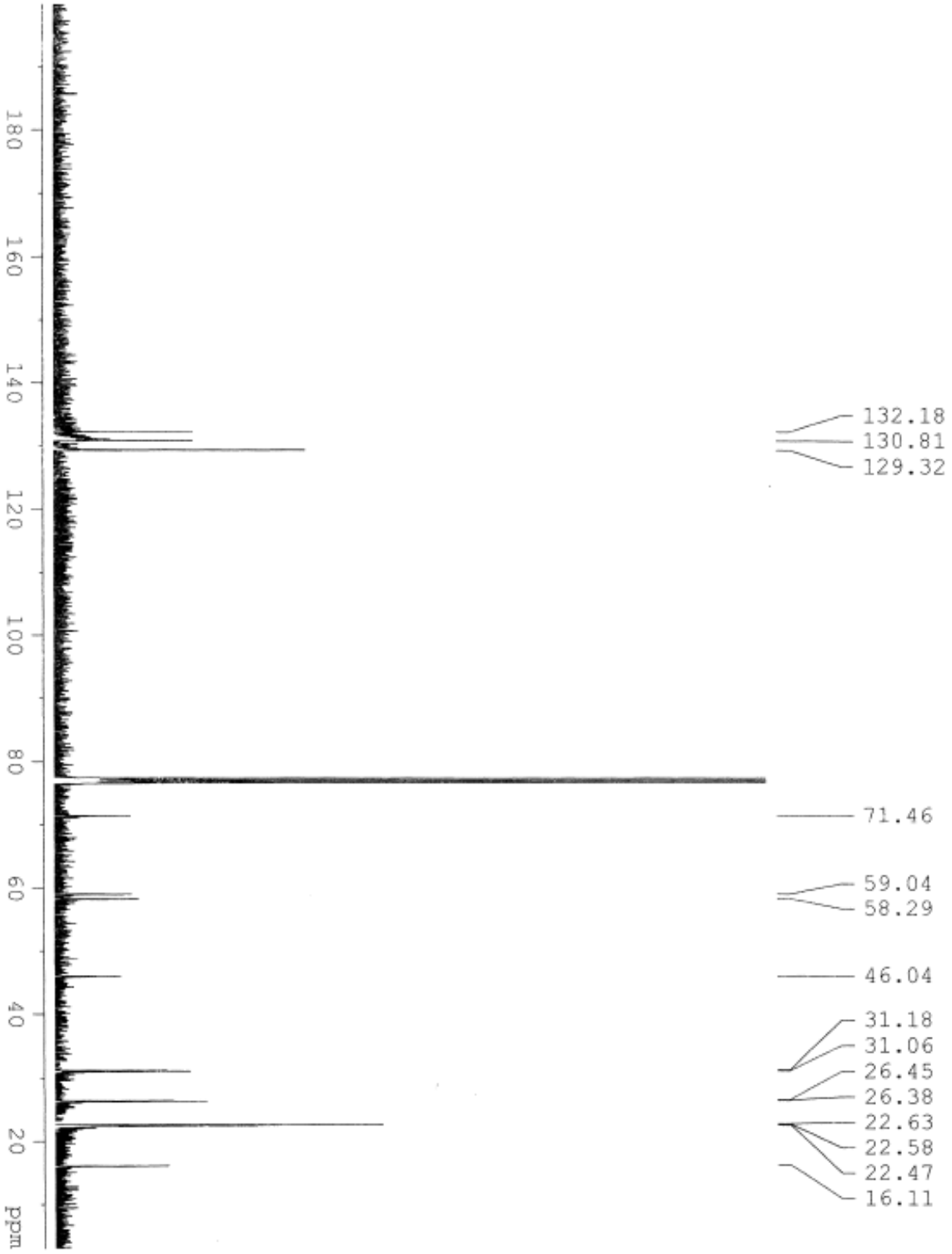
(TA-3) bileşğinin IR spektrumu



## Ek 1 devam

(QAS-3) bileşiminin  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

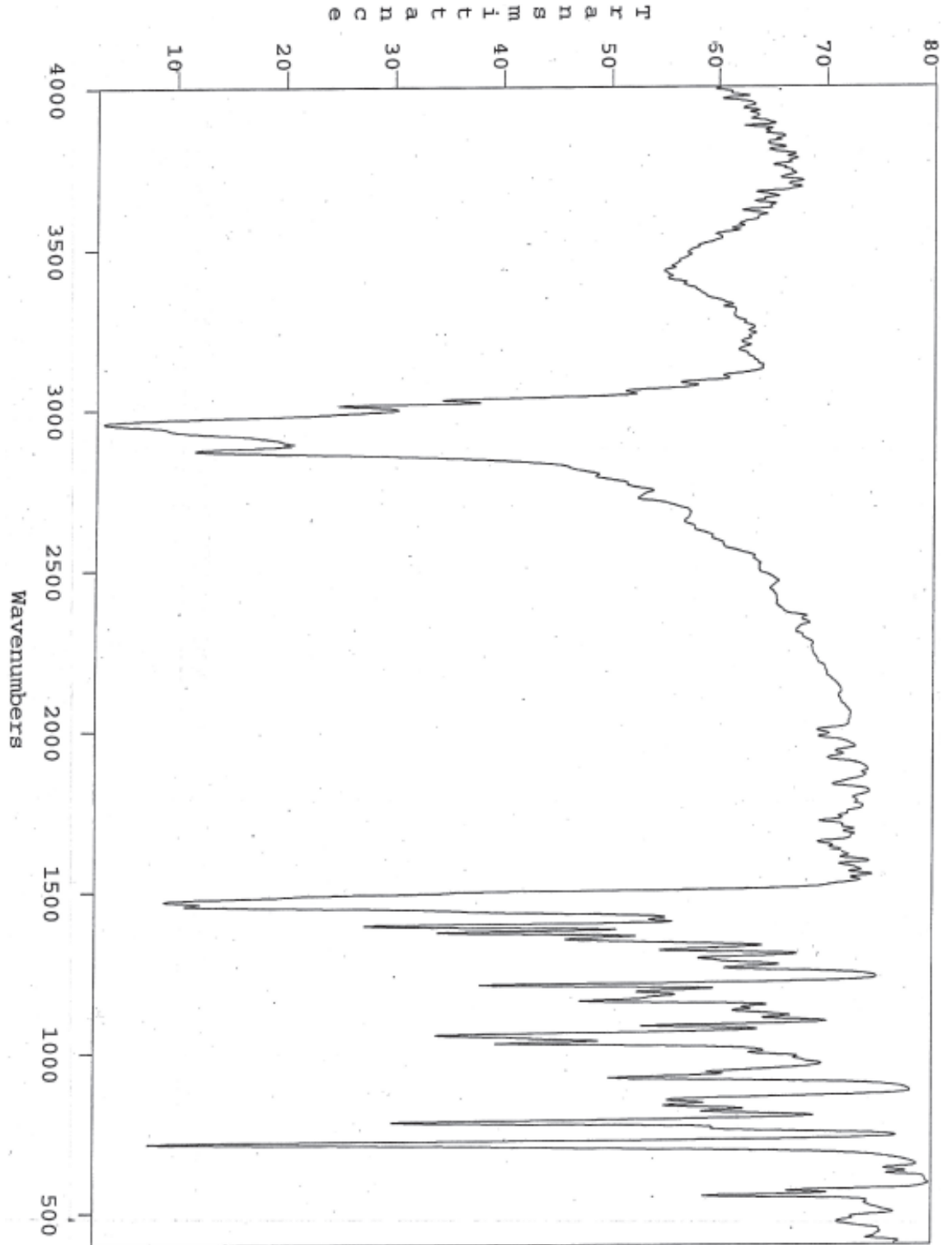
## Ek 1 devam

(QAS-3) bileşğinin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



**Ek 1 devam**

(QAS-3) bileşiminin IR spektrumu





## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

**Adı Soyadı** : Serhat UZAN  
**Doğum Yeri** : Diyarbakır/Merkez  
**Doğum Tarihi** : 07.04.1984  
**Medeni Hali** : Bekar  
**Yabancı Dili** : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

**Lise** : Yunus Emre Lisesi, Diyarbakır – 2001

**Lisans** : Dicle Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Haziran-2008

**Yüksek Lisans** : Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D., Haziran-2011