

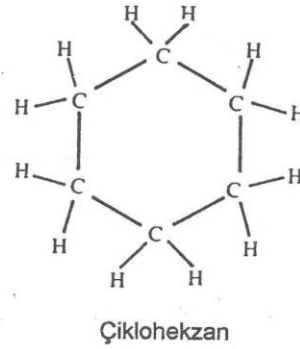
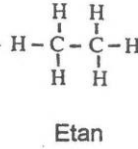
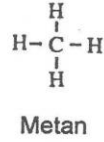
I.hafta

1. ORGANİK JEOKİMYAYA GENEL BAKIŞ

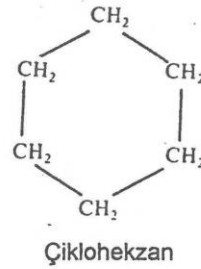
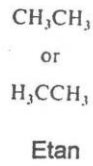
Petrol jeokimyası çalışan bir kimsenin organik jeokimya ile ilgili bazı tanımlamaları bilmesi gereklidir. Organik bileşiklerin sayısız tiplerinden yalnızca birkaçı önemli petrol bileşenleridir. Biz burada onlara ait sınıflandırılmalarını tartışacağız.

Kimyasal terimler içerisinde, hidrokarbon yalnızca hidrojen ve karbon içeren bir bileşiktir. Petrolün kendisi bazen hidrokarbonlar olarak tanımlanır (Kimyacılar tarafından değil). Petrol üretiminde jeologlar arasında gözde tanımlama ise "bulunması zor hidrokarbonların araştırılması" şeklindedir. Petrol önemli oranlarda hidrokarbonlar içermesine rağmen, aynı zamanda da önemli miktarlarda nitrojen, sülfür, oksijen ve diğer elementleri de içerir.

Basit hidrokarbon örnekleri metan, etan ve çikloheksandır; bunlara ait yapılar aşağıdadır.



Dikkat edilirse bu bileşiklerin her birinde her karbon atomu dört bağlıdır. Bu her zaman herhangi bir organik bileşik içerisinde geçerlidir. Fakat biz bütün hidrojenlerin yazılması sırasındaki sıkıcı işlemlerden kurtulmak için bazı kısaltmış işaretler kullanabiliriz. Çok yaygın bir gösteriş şekli bütün hidrojen atomlarının verilen atom yalnızca tek bir hidrojenle bağlı olduğu ve bu atom etrafında bütün hidrojenlerin toplam sayısının gösterildiği şeklindedir. Metan, etan ve çikloheksanın moleküller yapısı bunun için şu şekilde temsil edilir.



Uzun karbon zincirleri için başka basitleştirmelerde yapabilir. Örneğin pentan molekülünün birbirini izleyen iki temsili şekli aşağıdaki şekildedir ve bunlar birbirlerinin aynıdır.



Hatta bilimsel yayınlarda kullanılmayan daha kısa ifade şekilleri de geliştirilmiştir. Bu durumda her karbon atomu bir nokta ile temsil edilir, ve karbon karbon bağları bu noktalara bağlı olan çizgiler şeklinde gösterilir. Örneğin pentan ve çikloheksan aşağıda görülen basitleştirilmiş yapılarla temsil edilirler.



Pentan

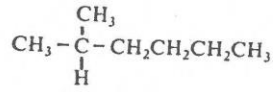


Çikloheksan

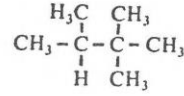
Pentan için çizilen zig zag şeklindeki gösterim her karbon atomunu açık olarak gösterdiği için benimsenmektedir.

Hidrokarbonların basit serileri çizgisel yapılara sahiptir; böyle moleküller n-parafinler yada n-alkanlar olarak adlandırılırlar. N- harfinin bulunuşu onların karbon zinciri içerisinde halka bulunmadığını ifade eder. On adet basit n-alkanın isimleri ve onların ifade ediliş şekilleri Tablo.1.1' de verilmektedir.

Karbon atomları çizgisel düzenlemeler içerisinde her zaman bağa ihtiyaç duymazlar. Yapıların çok sayılı olması durumunda ise dallanma olabilir. C_7H_{16} Formülüyle gösterilen çok sayılı bileşiğin iki ayrı gösterimi aşağıdadır.



2-Metilheksan



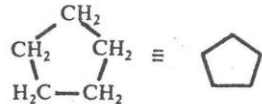
2,2,3-Trimetilbütan

* En son eki hidrokarbon moleküllerinin doymuş olduğunu ifade eder, bunun için onlar ikili veya üçlü bağlara sahip değildir.

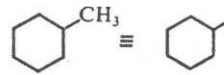
Tablo 1.1 n-parafinler için adlama ve kısaltmalar

İsim		Semboller	
Metan	CH ₄	CH ₄	yok
Etan	C ₂ H ₆	CH ₃ CH ₃	yok
Propan	C ₃ H ₈	CH ₃ CH ₂ CH ₃	∧
Bütan	C ₄ H ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	∨
Pentan	C ₅ H ₁₂	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃	∩
Hekzan	C ₆ H ₁₄	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	∪
Heptan	C ₇ H ₁₆	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	∩
Oktan	C ₈ H ₁₈	CH ₃ (CH ₂) ₆ CH ₃	∪
Nonan	C ₉ H ₂₀	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH ₃	∩
Dekan	C ₁₀ H ₂₂	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	∪

Bileşikler karbon atomu halkaları içerecek şekilde oluşabilirler. Böyle bileşiklerden bir tanesi olan çikloheksandan daha önce bahsedildi. Bu çiklik hidrokarbonlar halkadaki karbon atomları sayısı göz önünde bulundurularak isimlendirilir ve 'çiklo' öneki ile bağlanırlar. Örnekler aşağıda verilmektedir.



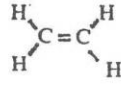
Çiklopentan



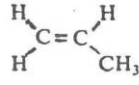
Metilçikloheksan

Yukarıda bahsedilen bütün bileşikler doymuş hidrokarbonlar olarak adlandırılırlar, çünkü bunlar hidrojenle doygunlardır. Doymuş hidrokarbonlar moleküller parçalanma olmaksızın molekül içerisine daha fazla hidrojen alamazlar.

Hidrokarbonların diğer önemli bir grubu ise doymamış olanlardır, bunlar ilave hidrojenle birleşirler. Böyle bileşiklerden birçoğu karbon-karbon çift bağına sahiptir; doymamış hidrokarbonlar alken'ler yada Olefinler olarak adlandırılırlar. Bunlara ait örnekler; Ethen, propen ve çikloheksen'dir ve bunların yapıları aşağıda görülmektedir. Doymamış hidrokarbonlar da alkanlara benzer şekilde adlandırılırlar.



Eten
(Etilen)

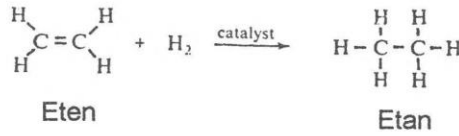


Propen
(Propilen)



Çiklohekzen

Dikkat edilirse karbon-karbon çift bağı bir tane yerine paralel iki çizgi ile gösterilmektedir. Alkenler katalizör varlığında hidrojen ilavesiyle alkanlara dönüşebilirler. Ethan oluşturmak için etilen'in hidrojenle doyurulması aşağıda görülmektedir.



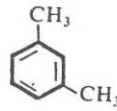
Doymamış hidrokarbonların son derece önemli diğer bir sınıfı ise Aromatiklerdir. İlk bakışta bunlar çift bağdan oluşan çiklik alkanlar olarak görülür, fakat gerçekte bunlar son derece kararlı bileşiklerdir ve alkanlardan kimyasal olarak çok farklıdır. Bazı tipik ve önemli aromatikler aşağıda gösterilmekte ve isimlendirilmektedir.



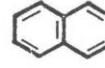
Benzen



Toluen



m-Ksilen



Naftelen

Aromatikler çiklik yapı içerisinde birbirini izler şekilde tek veya çift karbon-karbon bağına sahiptir. Aromatik moleküller için basitleştirilmiş uluslararası form halka içerisinde yuvarlakla temsil edilen tarzda gösterilmektedir. Örneğin, toluen ve naftalenin yapısı aşağıdaki şekilde temsil edilir.



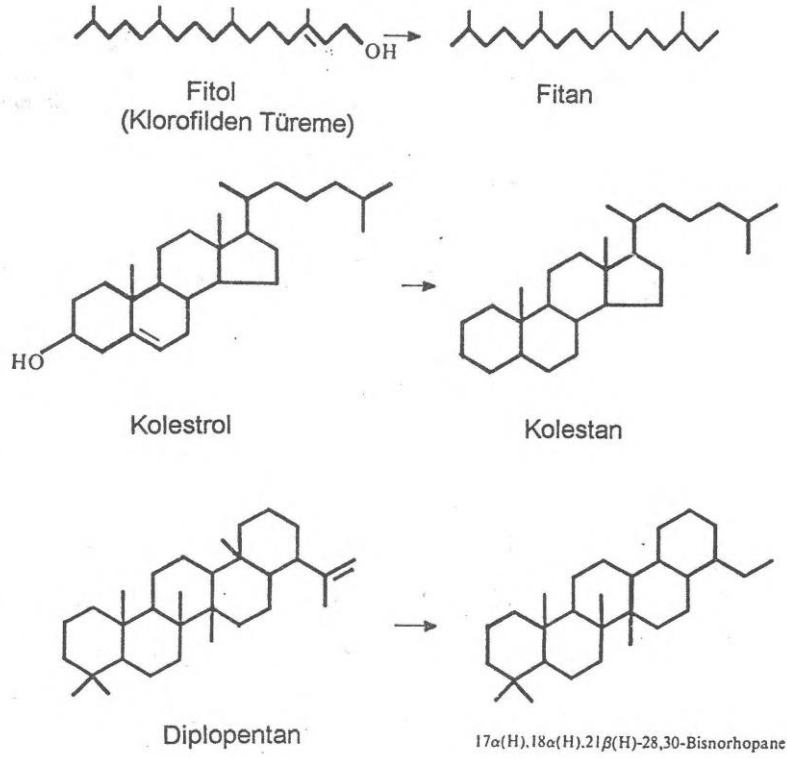
Toluen



Naftelen

Bizim tartıştığımız hidrokarbonlar nispeten küçük ve basit moleküllerdir. Bunlar önemli petrol bileşenleridir, fakat yaşayan organizmalar içerisinde bulunan organik moleküllerden çok farklıdır. Canlı organizmalar içerisindeki pek çok molekül basit hidrokarbonlardan daha büyük ve daha kompleksdir, bunlar tipik olarak fonksiyonel gruplar

içerisinde nitrojen, sülfür, fosfor ve oksijen içerir. Petrol içerisinde bulunan küçük hidrokarbonlar genellikle biyojenik moleküllerin yaygın bozuşmasının son ürünleridir. Aslında, bazı kompleks hidrokarbonlar biyolojik öncülerle doğrudan ilişkili olabilen fosil organik materyal içerisinde bulunur. Şekil I.I.'de bunlardan elde edilmiş böyle üç hidrokarbon ve molekül görülmektedir. Şekil I.I. de görülen üç hidrokarbondan her biri bileşiklerin jeokimyasal yönden önemli grubunu temsil etmektedir. Fitin izoprenoid hidrokarbondur; böyle bileşikler her dört karbon atomuna metil gruplarıyla bağlanmış karbon atomlarının düz zincirlerinden oluşur. İzoprenodler petrol ve şeyller içerisinde bulunur ve sekizden kırka kadar değişen karbon atomları içerirler. Kolestan steranların temsilcisidir ve üç adet altı-üyelî halka ile bir adet beş üyelî halkadan oluşur ve bunlar şekil I.I. de görüldüğü şekilde bağlıdır. Şekil I.I.'de üç adet doymuş hidrokarbon görülmektedir bunlar; 28,30 bisnorhopan ve triterpan'dır. Bütün bu şekildeki bileşikler beş adet altı üyelî halkanın şekilde görüldüğü gibi bağlanmasıyla oluşur. Birçok steran ve triterpanlar petrol ve sedimanter kayalar içerisinde bulunurlar.

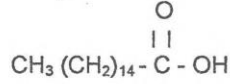


Şekil I.I. Jeokimyasal yönden bazı önemli hidrokarbon gruplarının temsilcileri ve onların biyolojik öncüleri.

Bunlar organik molekülün parçaları olduğunda, atomlar karbon ve hidrojen farklı şekilde heteroatomları temsil ederler ve bunlar heterobileşikler olarak adlandırılırlar.

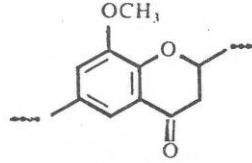
Nitrojen, oksijen ve sülfür organik moleküllerin yaygın bileşenleridir, ve bileşikler NSO bileşikleri olarak bilinen heteroatomları içerirler, bunların birçoğu çok küçük miktarlarda bulunmaktadır.

Fosil organik materyal içerisinde bulunan heterobileşiklerin çok küçük miktarlarını izole ve analiz etmek çok zordur. Heterobileşiklerin en yaygın olarak kullanılanı yağ asitleridir. Yağ asidi molekülü uzun hidrokarbon zincirinden oluşur ve bu zincir karboksil (COOH) grubuyla son bulur. Tipik yağ asidi palmitik asittir ve bunun yapısı aşağıda gösterilmektedir.



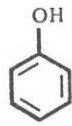
Palmitik Asit

Heterobileşiklerin diğer bir önemli sınıfı porfirinlerdir. Bu moleküller birçok durumda klorofilden elde edilir. Klorofil şekil 12'deki tipik nikel porfirine benzetilir. Pek çok organik molekül bulunmaktadır. Bunlar petrol içerisinde bulunmazlar fakat diğer organik materyaller içerisinde yaygın olan bileşiklerdir. Bunlar arasında en önemlileri olarak lignin, karbonhidratlar ve amino asitler sayılabilir. Lignin ağacın en önemli bileşenidir. Bu bir polimerdir ve bir çok monomerden oluşur, tahmini yapısı aşağıdaki gibidir.

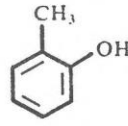


Lignin subunit (monomer)

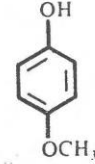
Lignin monomerleri molekülleri oluşturmak için bir araya gelirler, bunların molekül ağırlıkları 3000-10.000 amu (atomik kütle birimi) arasında değişir. Lignin tekrar ayrıştığında ise fenoller oluşturur. Örnekler aşağıda verilmiştir.



Fenol



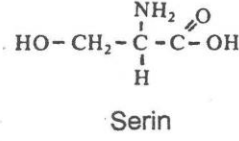
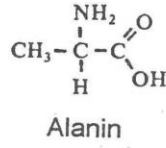
o-Kresol



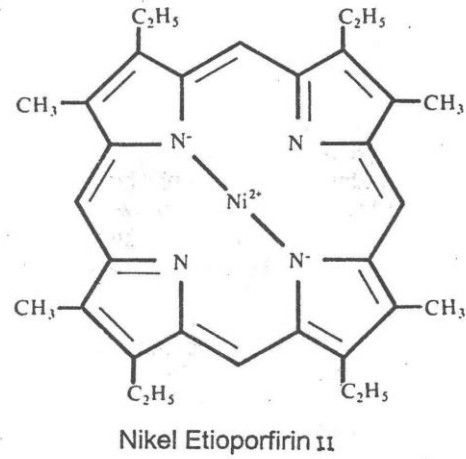
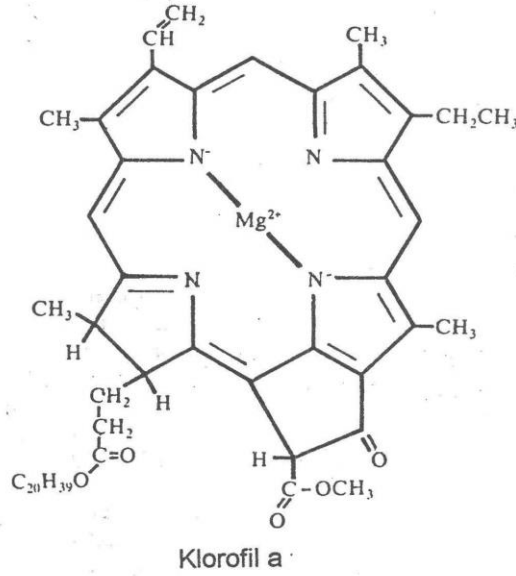
p-Hidroksiyanisol

Fenoller aromatik halkaya bağılı hidroksil grubuna sahip kuvvetli bacteriocides'lerdir. Selüloz bir polisakkarid'dir, bunun anlamı birçok basit şeker moleküllerinden oluşan yüksek molekül ağırlıklı polimer demektir. Selüloz'un genel formülü ($C_6H_{10}O_5$) dir ve biyosferde çok fazla miktarda bulunan bir bileşiktir. Selüloz karbonhidratlar olarak bilinen büyük sınıf bileşiklere aittir.

Amino asitler proteinler için yapı bloklarıdır. Proteinlerde doğal olarak yaklaşık 20 Aminoasit bulunur ve her protein amino asitlerin tam serisinden meydana gelir. Çok yaygın olan iki adet asit örneği serine ve alanine'dir, bunların yapıları şu şekildedir.



İlerleyen bölümlerde, genellikle bileşiklerin bu sınıflarına değinilecek ve onlara uygun jeokimyasal bakış içerisinde yer verilecektir.



Şekil I.2. Klorofil ve tipik nikel porfirinin yapıları