

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FONKSİYONEL AMİN BİLEŞİKLERİYLE MODİFİYE
KETONİK REÇİNE SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mehmet Ali Aydemir

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FONKSİYONEL AMİN BİLEŞİKLERİYLE MODİFİYE
KETONİK REÇİNE SENTEZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Mehmet Ali Aydemir
(509121018)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün Kızılcın

OCAK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509121018 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Mehmet Ali Aydemir ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Amin bileşikler ile modifiye ketonik reçine sentezi” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Nilgün Kızılcan**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Oya Atıcı**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayfer Saraç
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **15 Aralık 2014**
Savunma Tarihi : **21 Ocak 2015**

Geleceğime,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam esnasında bana yol gösteren, yardımlarını ve bilgisini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ahmet AKAR'a;

Ayrıca çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Abdullah Aydoğan'a ve bana her türlü desteği sağlayan Prof. Dr. Nilgün Kızılcın'a ve değerli arkadaşlarıma yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Son olarak tüm eğitim hayatım boyunca bana gösterdikleri her türlü özveriden, vermiş oldukları maddi, manevi desteklerinden dolayı aileme teşekkür ederim.

Aralık 2014

Mehmet Ali Aydemir
Kimyager

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1 Keton Karbonil Grubu.....	1
1.2 α - Hidrojenlerin Asitliği ve Keto-Enol Tautomerisi	1
1.2.1 Aldol Katılmaları ve Kondenzasyonları	2
1.3 Ketonik Reçineler.....	5
1.3.1 Siklohekzanon-Formaldehit Reçinesi	6
1.3.2 Ketonik Reçinelerin İn Situ Modifikasyonları.....	8
1.3.3 Ketonik Reçinelerin Sonradan Modifikasyonları	11
1.4 Mannich Reaksiyonları.....	12
1.4.1 Formaldehit-Amin Reaksiyonları	14
1.4.2 Mannich Reaksiyonlarında Ketonlar	15
1.5 Triazon Bileşikleri.....	16
2. DENEYSEL KISIM.....	19
2.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	19
2.2 Cihazlar	19
2.2.1 FTIR	19
2.2.2 NMR.....	20
2.2.3 Erime Noktası	20
2.3 Deney Sistemi	20
2.4 Başlangıç Maddesi Sentezi.....	21
2.4.1 Glikoluril sentezi (GLI)	21
2.4.2 Sikloüre sentezleri.....	22
2.5 Reçine Sentezi	24
2.5.1 Siklohekzanon – Formaldehit Reçinesi (1:1) (CFR 1).....	24
2.5.2 Siklohekzanon – Formaldehit Reçinesi (1:1.4) (CFR 1.4).....	25
2.5.3 Dietanolamin (DEA) ile Modifiye Reçine (1:1) (DA 20 – CFR)	25
2.5.4 Glikolamin (2-(2-aminoetoksil)etanol) ile modifiye siklohekzanon – formaldehit Reçinesi (1:5) (GA 20-CFR)	26
2.5.5 Monoetanolamin ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye siklohekzanon – formaldehit reçinesi (1:5) (MA CU20-CFR)	27
2.5.6 Monoetanol amin ile elde edilmiş Sikloüreyle modifiye siklohekzanon – Formaldehit Reçinesi (1:10) (MA CU10-CFR)	27

2.5.7 Monoetanol amin ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – Formaldehit Reçinesi (1:5) (Sikloüre sonradan eklemeli) (MA CU20-CFR-A)	28
2.5.8 Monoetanolamin ile elde edilmiş Sikloüreyle modifiye Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesi (2:5) (MA CU40-CFR)	28
2.5.9 Alendronik asit ile elde edilmiş Sikloüreyle modifiye Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesi (1:5) (AA CU20-CFR)	29
2.5.10 Glikolamin (2-(2-aminoetoksil)etanol) ile elde edilmiş Sikloüreyle modifiye Sikloheksanon – Formaldehit Reçinesi (1:5) (GA CU20-CFR)	30
3. SONUÇLAR VE YORUMLAR	31
3.1 Sikloüre bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu	32
3.1.1 Monoetanolamin ile sikloüre sentezi ve karakterizasyonu (MA CU)	32
3.1.2 Alendronik asit ile sikloüre sentezi ve karakterizasyonu (AA CU)	34
3.1.3 Glikolamin (2-(2-aminoetoksil)etanol) ile sikloüre sentezi ve karakterizasyonu (GA CU)	36
3.2 Reçinelerin sentezi ve karakterizasyonu	38
3.2.1 Dietanolamin (DEA) ile Modifiye Reçine (1:5) (DA20 – CFR)	39
3.2.2 Monoetanolamin ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi sentezi ve karakterizasyonu (1:5) (MA CU20-CFR)	41
3.2.3 Monoetanolamin ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi sentezi ve karakterizasyonu (1:10) (MA CU10-CFR)	43
3.2.4 Monoetanolamin ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi sentezi ve karakterizasyonu (2:5) (MA CU40-CFR)	45
3.2.5 Alendronik asit ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi sentezi ve karakterizasyonu (1:5) (AA CU20-CFR)	47
3.2.6 Glikolamin (2-(2-aminoetoksil)etanol) ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi sentezi ve karakterizasyonu (1:5) (GA CU20-CFR)	49
3.2.7 Glikolamin (2-(2-aminoetoksil)etanol) ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi sentezi ve karakterizasyonu (1:5) (GA20-CFR)	50
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	56

KISALTMALAR

CFR	: Sikloheksanon/formaldehit reçinesi
CU	: Sikloüre bileşigi
CF RES 1	: SzSikloheksanon/formaldehit mol oranı 1'e 1 olan reçine
CF RES 1.4	: Szsikloheksanon/formaldehit mol oranı 1'e 1 olan reçine
EA CU	: Etanolamin ile elde edilmiş sikloüre yapısı
GLI	: Glikolüril yapısı
DA 20-CFR	: Molce %20 dietanolamin içeren reçine
GA 20-CFR	: Molce %20 glikolamin içeren reçine
AA CU	: Alendronik asit ile elde edilmiş sikloüre
GA CU	: Glikol amin ile elde edilmiş sikloüre
MA CU	: Monoetanol amin ile elde edilmiş sikloüre
MA CU10-CFR	: Mol olarak %10 monoetanol amin ile elde edilmiş sikloüre içeren CFR
MA CU20-CFR	: Mol olarak %20 monoetanol amin ile elde edilmiş sikloüre içeren CFR
MA CU20-CFR-A	: Mol olarak sonradan eklenen %20 monoetanol amin ile elde edilmiş sikloüre içeren CFR
MA CU40-CFR	: Mol olarak %40 monoetanol amin ile elde edilmiş sikloüre içeren CFR
AA CU20-CFR	: Mol olarak %20 alendronik asit ile elde edilmiş sikloüre içeren CFR
GA CU20-CFR	: Mol olarak %20 glikolamin ile elde edilmiş sikloüre içeren CFR
TBACl	: Tetrabutylamonyumklorür
DEA	: Dietanolamin
MEA	: Monoetanolamin
DCM	: Diklorometan
THF	: Tetrahidrofuran
CCl₄	: Karbontetraklorür
CDCl₃	: Döterokloroform

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Keto-enol tautomerisi.	2
Şekil 1.2 : Asidik ortamda keto-enol tautomerisi.	2
Şekil 1.3 : Bazık ortamda keto-enol tautomerisi.	2
Şekil 1.4 : Enolat anyonu oluşumu.	3
Şekil 1.5 : Alkoksit anyonu oluşumu.	3
Şekil 1.6 : Aldol oluşumu.	3
Şekil 1.7 : Aldol kondenzasyon reaksiyonu.	4
Şekil 1.8 : Çapraz aldol kondenzasyon reaksiyonu.	4
Şekil 1.9 : Propanol-formaldehit aldol katılması reaksiyonu.	4
Şekil 1.10 : Formaldehit/sikloheksanon oranının ürün üzerine etkisi.	5
Şekil 1.11 : Sikloheksanon-formaldehit reçinesi oluşumu.	6
Şekil 1.12 : Enalizasyon basamağı.	6
Şekil 1.13 : Çapraz aldol katılması basamağı.	7
Şekil 1.14 : Reçine oluşum basamağı.	7
Şekil 1.15 : 1:1.4 oranlı sikloheksanon-formaldehit reçinesi.	7
Şekil 1.16 : Farklı oranlarda reçine olası yapıları.	8
Şekil 1.17 : Sikloheksanon-asetofenon-formaldehit reçinesi olası yapısı.	9
Şekil 1.18 : Bisphenol-ACP in situ modifiye sikloheksanon-formaldehit reçine.	10
Şekil 1.19 : Silikon ile sikloheksanon-formaldehit reçinesi.	10
Şekil 1.20 : Formaldehit-sikloheksanon reçinesinde α -hidrojen bromlanması.	11
Şekil 1.21 : Reçinenin fosfor oksiklorit ile olan ürünü.	12
Şekil 1.22 : Aşırısı alınmış dimetildiklorosiloksan bileşiği ile elde edilen reçine.	12
Şekil 1.23 : Mannich reaksiyonu ile aminometilleme reaksiyonu.	13
Şekil 1.24 : Mannich reaksiyonu ile halkalaşmış Mannick bazı.	13
Şekil 1.25 : Aromatik halkadan Mannich reaksiyonu.	14
Şekil 1.26 : Formaldehit-amin reaksiyonu.	14
Şekil 1.27 : α -Hidrojeni İçeren Bazı Bileşikler.	15
Şekil 1.28 : Asidik ortamda asetofenonun aminometilleme reaksiyonu.	16
Şekil 1.29 : Bazık ortamda asetofenonun aminometilleme reaksiyonu.	16
Şekil 1.30 : Cu kataliz ile oluşturulan triazon bileşiği.	17
Şekil 1.31 : Katalizör kullanmadan kullanılan triazon bileşiği.	17
Şekil 2.1 : Reçine yapımı için deney düzeneği.	20
Şekil 2.2 : Bileşiklerin sentezi için yağ banyolu deney düzeneği.	21
Şekil 2.3 : Glikolüre yapısı oluşum reaksiyonu.	21
Şekil 2.4 : EA CU yapısı oluşum reaksiyonu.	22

Şekil 2.5 : AA CU yapısı oluşum reaksiyonu.	22
Şekil 2.6 : GA CU yapısı oluşum reaksiyonu.	23
Şekil 2.7 : CFR 1 Yapısı.	24
Şekil 2.8 : CFR 1.4 Yapısı.	25
Şekil 2.9 : DA 20 – CFR muhtemel Yapısı.	25
Şekil 2.10 : GA 20-CFR kodlu bileşiğin muhtemel yapısı.	26
Şekil 2.11 : MA CU20-CFR kodlu bileşiğin muhtemel yapısı.	27
Şekil 2.12 : MA CU20-CFR-A kodlu bileşiğin muhtemel yapısı.	28
Şekil 2.13 : AA CU20-CFR kodlu bileşiğin muhtemel yapısı.	29
Şekil 2.14 : GA CU20-CFR kodlu bileşiğin muhtemel yapısı.	30
Şekil 3.1 : MA CU FT-IR spektrumu.	33
Şekil 3.2 : MA CU ¹ H-NMR spektrumu.	33
Şekil 3.3 : MA CU ¹³ C-NMR spektrumu.	34
Şekil 3.4 : AA CU FT-IR spektrumu.	35
Şekil 3.5 : AA CU ¹ H-NMR spektrumu.	35
Şekil 3.6 : AA CU ¹³ C-NMR spektrumu.	36
Şekil 3.7 : GA CU FT-IR spektrumu.	37
Şekil 3.8 : GA CU ¹ H-NMR spektrumu.	38
Şekil 3.9 : GA CU ¹³ C-NMR spektrumu.	38
Şekil 3.10 : DA20 – CFR FT-IR spektrumu.	40
Şekil 3.11 : DA20 – CFR ¹ H NMR spektrumu.	40
Şekil 3.12 : MA CU20-CFR FT-IR spektrumu.	41
Şekil 3.13 : MA CU20-CFR ¹ H NMR spektrumu.	42
Şekil 3.14 : MA CU20-CFR ¹³ C NMR spektrumu.	42
Şekil 3.15 : MA CU10-CFR IR spektrumu.	43
Şekil 3.16 : MA CU10-CFR ¹ H NMR spektrumu.	44
Şekil 3.17 : MA CU10-CFR ¹³ C NMR spektrumu.	44
Şekil 3.18 : MA CU40-CFR IR spektrumu.	45
Şekil 3.19 : MA CU40-CFR ¹ H NMR spektrumu.	46
Şekil 3.20 : MA CU40-CFR ¹³ C NMR spektrumu.	46
Şekil 3.21 : AA CU20-CFR IR spektrumu.	47
Şekil 3.22 : AA CU20-CFR ¹ H NMR spektrumu.	48
Şekil 3.23 : AA CU20-CFR ¹³ C NMR spektrumu.	49
Şekil 3.24 : GA CU20-CFR IR spektrumu.	50
Şekil 3.25 : GA20-CFR muhtemel yapısı.	50
Şekil 3.26 : GA CU20-CFR IR spektrumu.	51
Şekil 3.27 : GA20-CFR ¹ H NMR spektrumu.	52
Şekil 3.28 : GA20-CFR ¹³ C NMR spektrumu.	52

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : FTIR spektrumu için bazı fonksiyonel grupların dalga boyları.	20
Çizelge 3.1 : Başlangıç maddelerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri.	31
Çizelge 3.2 : Hammaddelerin çözünürlük tablosu.	31
Çizelge 3.3 : Sikloüre bileşiklerinin çözünürlük tablosu.	32
Çizelge 3.4 : Sentezlenen reçinelerin çözünürlük tablosu ve erime noktaları.	39

FONKSİYONEL AMİN BİLEŞİKLERİYLE MODİFİYE KETONİK REÇİNE SENTEZİ

ÖZET

α – Hidrojen içeren ketonlar ile aldehitlerin reaksiyonundan ketonik reçineler elde edilir. En çok kullanılan ketonik reçine termoplastik sikloheksanon-formaldehit reçinesidir. Diğer polimerler ile karşılaştırıldığında daha düşük molekül ağırlığına sahip sikloheksanon-formaldehit reçinesi, tek başına kullanılmayıp diğer polimerik maddeler ile karıştırılarak yüzey kaplama, vernik, mürekkep, kâğıt sektöründe katkı maddesi olarak kullanılırlar.

Son yıllarda sikloheksanon-formaldehit reçinelerinin farklı reaksiyon koşulları ve değişik modifiye edicilerle in situ ve sonradan modifikasyonları yapılarak, sikloheksanon-formaldehit reçinelerinin kimyasal fonksiyonlitesini arttırmaya yönelik çalışmalar ön plana çıkmıştır.

Bu çalışmada sikloheksanon ile formaldehitin bazik ortamda ve ısı kataliziyle polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Değişik sikloheksanon-formaldehit mol oranlarında; sikloheksanonun α -hidrojenleri üzerinden dietanolamin, sikloüre bileşikleri ve glikolamin bileşikleri ile in situ ve sonradan modifiye reçineler elde edilmiştir.

Bu yöntem ile elde edilen bileşiklerin fonksiyonelite içermeyen sikloheksanon-formaldehit reçinelerine göre farklı özellikler gösterdiği, oranlarına bağlı olarak oluşturulan reçinelerin kimyasal ve fiziksel yapılarında farklılıklar olduğu gözlemlenmiş, gözlemlenen değişimler spektroskopik yöntemler vasıtasıyla belirlenmiştir.

Elde edilen reçinelerin çözünürlük, FTIR, NMR ve erime noktası analizleri yapılarak reçinelerin özelliklerinde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Yapılan incelemelerden yola çıkılarak üretilen reçinelerin muhtemel yapıları belirlenmiştir. Bu reçinelerin muhtemel yapıları çizilerek, belirtilen yöntemlerle ispatlanmıştır.

Yapılan çalışmalar ile elde edilen bileşiklerin endüstriyel uygulanmasını sağlamak amacıyla, endüstriyel olarak kullanım alanı oldukça geniş olan poliüretan bileşiğinde kullanımı ve bu bileşikler kullanılarak elde edilen poliüretan bileşiklerinin kimyasal ve fiziksel değişimlerini, katkı maddesi olarak kullanımında oluşacak ürünlerdeki değişimlerin neler olduğu incelenmektedir.

Oluşan ürünlere katılmış olan miktar bazında yapılan çalışmalar içinden en uygun olan ürün bulunarak uygulanan miktarın optimizasyonu sağlanmıştır. Bu değerler içerisinde kütlece %20'lik madde eklemek polimer içerisinde maksimum fiziksel ve kimyasal etki gözlemlenmesine neden olmuştur denilebilir. Bu nedenle yapılan çalışmalarda kullanılan miktarın bu olacağı söylenebilir.

İçeriğinde ki azot miktarı çeşitli yöntemlr vasıtasıyla ölçülerek miktarın en uygun oranı yanma miktarına bağlı olarak tespit edilecek ve yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen ürünler farklı koşul ve reaktanlar varlığında testlere tabi tutulacaktır

Burada ki en önemli etkenlerden biride oluşturulan polimerlerin asıl yapılarını tayini için kullanılan yöntemler ile elde edilen polimerlerin tespiti. Bu nedenle yapılan çalışmalar sonucu verilen sonuç ürünlerin azot miktarları tayin edilerek moleküler yapıda ne kadar azot içerdiğine bağlı olarak yapısal formülasyonlarının ne olduğuna karar verilebilmektedir. Bu noktada elde edilen bileşiklerin NMR spektrumlarında pik oranları baz alınabilir. Bulunan bileşikler belirli oranların üzerinde olup olmadıkları ve bu oranların molekül içinde nasıl dağıldıklarını tespit ederek yapılan çalışmanın asıl amacı olan polimerlerin üretimi ve tespiti konusunda sonuçlar başarılı elde edilmiştir.

Endüstriyel anlamda kullanılan bileşiklerin içerisinde bu reçinelerin kullanımı ve bu polimerler içinde bulundurulması ile yanmazlık sağlama ise farklı bakış açıları getirmektedir. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki bu gibi bileşiklerin polimerler içerisinde farklı oranlarda kullanımı polimerin yapısal özelliklerini değiştirebilmektedir.

Bu nedenle elde edilen sikloüre bileşikleri ve bu bileşiklerden elde edilen reçineler daha sonrasında poliüretana uygulanıp fiziksel ve kimyasal stabilitesi, bu maddelerin azot miktarı artışına göre yanmazlık artış oranları incelenecektir.

SYNTHESIS OF MODIFIED KETONIC RESINS WITH FUNCTIONAL AMINE COMPOUNDS

SUMMARY

Ketonic resins are obtained by the reaction of ketones which contains α -hydrogen and aldehydes. Most common ketonic resins are cyclohexanone-formaldehyde resins. If we compare with the other ketonic resins cyclohexanone-formaldehyde resins show low molecular weight and they are not used as single mostly they are mixed with other polymers and can be applied as additive for industry of coating, dope, ink, paper. Numerous reports about aliphatic and alicyclic ketone-formaldehyde resins exist for many commodity applications like paints, foam, adhesives, and molding materials. Cyclohexanone-formaldehyde resin (CFR) has good utility because it has excellent glossy and transparent properties. Due to their high compatibility and solubility with wide range of film formers, resins (CFR) play a key role in the field of coatings (paints, inks, varnish, lacquers and light stabilizers as a blend for the improvement of coating properties and as an adhesive in multilayered laminated sheets.

Synthesis of ketonic resin containing copolymers has been extensively studied since the ketonic resin segments improves adhesive, solubility, gloss, and light stability of parent polymers. In a recent communication, we briefly reported the synthesis of well-defined acetophenoneformaldehyde resin containing ABA type block copolymers by atom transfer radical polymerization (ATRP).

Ketones containing α -hydrogens react with formaldehyde in alkaline solution to give thermoplastic ketone-formaldehyde resins. Their molecular weight is in the range of 1000. In the coating industry, these resins are used as additives to modify the properties of high molecular weight film formers.

Recently, cyclohexanone-formaldehyde resins are modified *in situ* and after the polymerization with different conditions and different modifiers to increase the chemical functionality of obtained polymers.

In situ modification of cyclohexanone-formaldehyde resin (CF-R) has been studied by base catalyst condensation previously. The modifier compounds were phenols, bisphenols, melamine, p-toluenesulphonamide (Kızılcın et al., 1993; Kızılcın and Akar, 1996) salicylic acid, o-cresol, p-cresol, citric acid (Kızılcın and Akar, 1999), polydimethylsiloxane (Kızılcın and Akar, 2005).

In this study cyclohexanone-formaldehyde polymerizations are made in basic media and temperature catalysis. In different mole ratios, with in situ or after modification reaction of cyclohexanone with monoethanolamine, cyclourea and glycolamine compounds via α -hydrogens.

If we compare the modified and unmodified cyclohexanone-formaldehyde resins, they show different properties from each other, observed different physical properties and chemical structures in different ratios, observed changes identified by spectroscopic methods.

Modifier compounds are usually added to the reaction flask either at the beginning of polymer preparation or the later stage of resin formation, depending on their

reactivity. The proper choice of modifier compounds usually results in satisfactory physical properties, such as solubility, melting point, and chemical reactivities.

Obtained resins' NMR, FTIR and melting point analyses show the occurring changes in structures. With these researches, the possible structure forms are identified. These structures are approved and drawn by the stated analysis methods.

The change of the materials we used for the modifications of Cyclohexanone-formaldehyde resins have very variable properties that we obtained the results from the spectroscopic methods. Glycolamine and monoethanolamin make polymers more liquid than the other types of the polymer addition characteristics.

Some of the obtained polymer can be soluble in water some of them are not soluble in any solution and some of the polymers have low melting point compare to other polymeric blends. But for the end of the polymer product all of them show nonflammability than the cyclohexanone-formaldehyde resins that could be achieve more potential than cyclohexanone-formaldehyde resins.

Because of this reasons and the results showing us the importance of the additive usage in cyclohexanone-formaldehyde resins. That leads us to very different aspect and has more potential than cyclohexanone-formaldehyde resins.

For this purpose glycolamin, monoethanolamin and alendronic acid and theirs cyclourea compound studied and studies leads us to study in different ratios of the addition to the cyclohexanone-formaldehyde resin compositions. %20, %10 and %40 studied in the purpose of determining the effect of different ratios for the functionalization of the formaldehyde-cyclohexanone resin compositions. Determined that the %20 addition of the material as mass ratio of the additive has optimum effects on polymer.

In the studies of %10 a few changes in the polymeric structure has seen and the chemical and physical properties didn't change at all. In the %40 studies polymeric structure changed a lot and the cyclohexanone-formaldehyde resin compositions cyclohexanone-formaldehyde characteristics are vanished by the additive used in the polymeric composition.

The difficulties of the study were the solubility and the low molecular weight of the obtained polymers. Because polymeric structures can not be measured by the Gel Permeation Chromatography (GPC) techniques. Values that we obtained from the polymeric structures are less than the value of GPC can measure. Besides other techniques to measure the structure are not suitable for the polymeric compositions.

On the other hand obtained polymeric structures has very interesting solubility in organic solvent such as dichloromethane and Toluene. In the normal characteristics of cyclohexanone-formaldehyde resins, they are soluble in this organic solvents but some of the polymeric composition we obtained from the studies don't solve neither

DCM nor Toluene. But some of the polymeric structure we achieved to solve them in water solvents.

For the reason of some of the polymeric structure solve in the water separating the Formaldehyde from the polymeric structure is another struggle to solve while studying these compound. At the normal process of cyclohexanone-formaldehyde formaldehyde can be separated by the adding water on the solution we obtained in the final solution, in this studies we could not use water because of the solubility of the polymeric structure. For this purpose tried to evaporate in the vacuum evaporator and driers.

For the purpose of usage in industrial area, synthesized polymers are used in polymer has a common use in industrial area; Polyurethane. Chemical and physical property changes in obtained polyurethanes with these resins will be determined, and different characteristics with different obtained additive usages will be studied.

Against all odds nonflammability of the polymeric structures are obtained and can be tested in the future studies of this thesis project.

For the purpose nonflammability will be determined by flammability test of modified polyurethanes with the obtained cyclourea compounds which are increased nitrogen amount in the polymer.

1. GENEL BİLGİLER

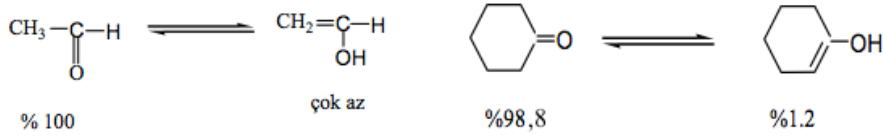
1.1 Keton Karbonil Grubu

Karbonil grubu (C=O), oksijenle çift bağ oluşturmuş bir karbon atomu taşır. Melezleşme sonucu oluşan karbon çekirdeği etrafındaki üç tane sp^2 orbitali ile karbonil karbonu üç ayrı atoma σ (sigma) bağları ile bağlanır. Geriye kalan p orbitali, oksijenin p orbitali ile girişimde bulunarak bir π (pi) bağı oluşturur [1]. σ bağları aynı düzlem üzerinde olup, bağ açıları yaklaşık 120° 'dir. π bağı, bu σ bağları düzleminin altında ve üstünde yer alır. C=O çift bağındaki karbon (C) ve oksijen (O) atomları farklı elektronegativiteye sahiptirler, bu yüzden bağıdaki elektronları eşit olarak paylaşmamıştır. Özellikle π bağı elektronları kuvvetle oksijen atomuna doğru çekildiğinden C=O bağı polardır ve dipol momentine sahiptir [2,3].

1.2 α - Hidrojenlerin Asitliği ve Keto-Enol Tautomerisi

Karbonil grubuna komşu, karbon atomuna bağlı hidrojenler, asetilen hidrojenin asitliğinden ($K_a = 10^{-25}$) daha fazla, alkolün asitliğinden ($K_a = 10^{-18}$) daha azdır. Bunun nedeni α - hidrojeni ayrıldığı zaman geri kalan anyonun rezonans kararlılığı kazanmasıdır. Genel olarak anyon ne kadar kararlı ise, protonun asitliği o kadar yüksektir.

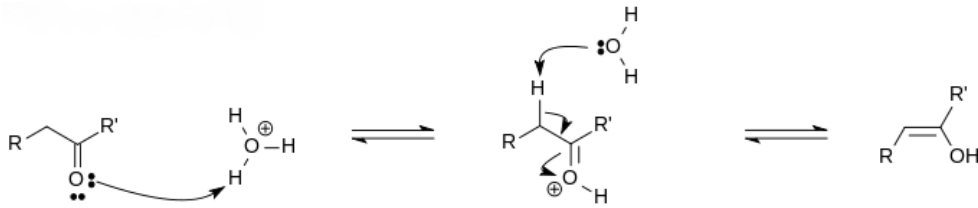
Keto-enol tautomerisi molekül içinde hidrojenin bağlandığı yerin farklı olmasıyla ortaya çıkar. Keto yapısıyla enol yapısı arasındaki denge, çok az miktarda asit ve bazın etkisiyle kolayca gerçekleşir. Basit bir karbonil bileşiğinde, dengedeki enol oranı çok azdır (Şekil 1.1). Bunun nedeni karbon-oksijen π bağının karbon-karbon π bağından daha kuvvetli olmasıdır. Molekül içinde, diğer elektronik etkilerle enol yapısı oranı artabilir (β - diketonlarda olduğu gibi).



Şekil 1.1 : Keto-enol tautomerisi.

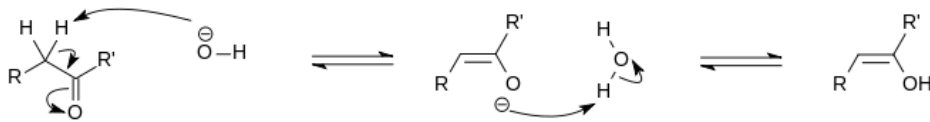
Asidik ve bazik ortamda keto-enol tautomerisi aşağıdaki mekanizmalarda gösterildiği şekilde gerçekleşir.

- Asidik ortamda (Şekil 1.2):



Şekil 1.2 : Asidik ortamda keto-enol tautomerisi.

- Bazik ortamda (Şekil 1.3):



Şekil 1.3 : Bazik ortamda keto-enol tautomerisi.

1.2.1 Aldol katılmaları ve kondenzasyonları

α -Hidrojeni içeren karbonil grubu bileşikleri seyreltik asit veya baz çözeltilerinde aldol katılmasına girerek bir β -hidroksi aldehit/keton oluşturur. Meydana gelen bileşik, hem alkol hem de karbonil fonksiyonel grubu taşıdığı için “aldol” olarak adlandırılır. Aldol katılmasının mekanizması, karbonil karbonunun iki önemli özelliği ile açıklanır:

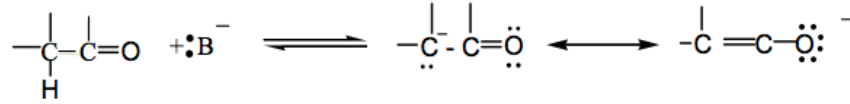
- α -Hidrojeninin asitliği,
- Karbonil gruplarının nükleofilik katılmaya eğilimi.

Reaksiyonun yürüyüş mekanizması bazik veya asit katalizöre göre değişir.

1.2.1.1 Bazik ortamda aldol katılması ve kondenzasyonu

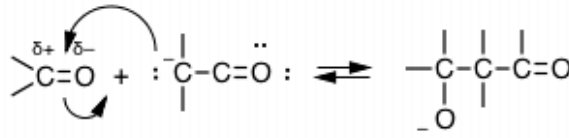
Katalizörün cinsi ve konsantrasyonu aldol katılmasının verimi açısından çok önemlidir. Bazik katalizör olarak NaOH, KOH, Ba(OH)₂, Ca(OH)₂, K₂CO₃, Na₂CO₃, KCN, toprak alkali metallerin alkoksitleri , Grignard bileşikleri ve son yıllarda da bazen iyon değıştirici reçineler kullanılmaktadır[4] .Uygun katalizör ve uygun katalizör konsantrasyonu kullanılarak istenilen ürünün cins ve miktarını arttırmak mümkündür. Düşük pH değerlerinde reaksiyon yavaş olmakta, yüksek pH değerlerinde ise reçineleşme ve yan ürün oluşumu artmaktadır. Bazik ortamda aldol katılması da üç aşamada oluşur.

1. Aşama: α - Hidrojeni baz tarafından koparılır ve enolat anyonu meydana getirilir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4 : Enolat anyonu oluşumu.

2. Aşama: Enolat anyonu nükleofil gibi (gerçekte bir karbanyon) diğerkarbonil karbonuna katılır ve bir alkoksit anyonu oluşur (Şekil 1.5).



Şekil 1.5 : Alkoksit anyonu oluşumu.

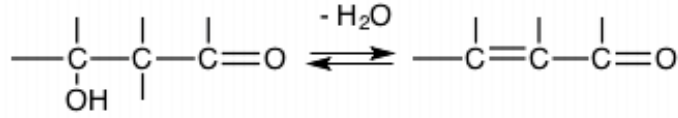
3. Aşama: Alkoksit anyonu sudan bir proton kopararak aldol şeklini alır.(Şekil 1.6).



Şekil 1.6 : Aldol oluşumu.

Aldol katılması ile ele geçen β-hidroksi aldehit yada β-hidroksi ketonlar kolaylıkla su kaybederek, α,β-doymamış aldehit yada ketonlara dönüştürülebilirler (Şekil 1.7). Bu

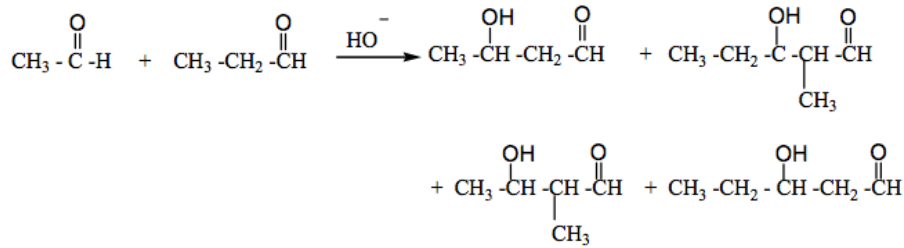
dönüşüm reaksiyonlarına aldol kondenzasyonu denir.



Şekil 1.7 : Aldol kondenzasyon reaksiyonu.

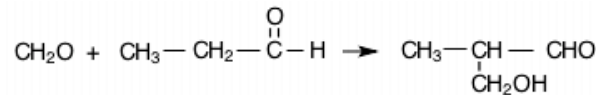
1.2.1.2 Çapraz aldol katılmaları ve kondenzasyonu

Aldol katılmaları sadece aldehitler arasında veya ketonlar arasında değil, aldehitle keton arasında da gerçekleşebilir. Eğer her ikisi de α -hidrojeni içeren iki farklı karbonil bileşiği aldol katılması yaparsa dört ürün elde edilir. Bunlar hem her iki karbonil grubunun birbirleri ile hem de kendi molekülleri arasındaki aldol katılmalarıdır. Örneğin; 1 mol asetaldehit ile 1 mol propanal bazik ortamda aşağıdaki bileşiklerin karışımını verir (Şekil 1.8):



Şekil 1.8 : Çapraz aldol kondenzasyon reaksiyonu.

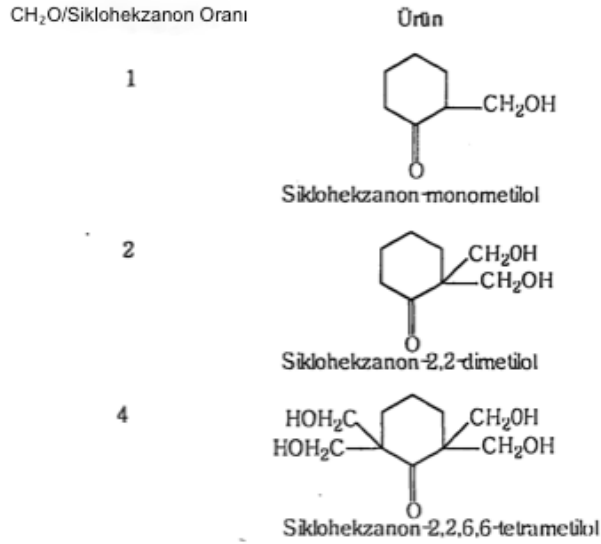
Bu tür katılmalara çapraz aldol katılmaları denir. Genellikle ürünler karışımı istenmediğinden, iki karbonil bileşiğinden bir tanesi α -hidrojeni içermeyecek şekilde seçilir. Bu durumda çoğu kez tek ürün oluşur. α -hidrojeni içermeyen bileşik olarak, formaldehit, benzaldehit, glioksal kullanılabilir. Propanal ile formaldehit arasındaki aldol katılması reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Şekil 1.9):



Şekil 1.9 : Propanol-formaldehit aldol katılması reaksiyonu.

1.2.1.3 Çapraz aldol katılmalarında reaktanların mol oranının etkisi

İki farklı karbonil bileşiğinin aldol katılmasında reaktanların oranının elde edilen aldolün yapısını değiştirdiği görülmüştür. Aşağıda formaldehit/sikloheksanon mol oranının ürün üzerine etkisi görülmektedir[5].



Şekil 1.10 : Formaldehit/sikloheksanon oranının ürün üzerine etkisi.

Şekil 1.10'de görüldüğü gibi ikinci aldol katılma aşamasında, metilol aynı α -karbonuna bağlanmıştır.

1.3 Ketonik Reçineler

α -Hidrojeni içeren ketonlar, formaldehit ile çapraz aldol katılması için gerekli şartlardan daha kuvvetli şartlarda (çok daha bazık ortam veya yüksek sıcaklık gibi) reaksiyona sokulursa keton-formaldehit reçineleri oluşur. Bu reçinelerin molekül ağırlıkları 1000 g/mol civarındadır. Alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, ketonlar, esterler ve klorlanmış çözücülerde çözünürler[6]. Yüzey kaplama endüstrisinde, yüksek molekül ağırlıklı film oluşturucuların özelliklerini modifiye etmek için katkı maddesi olarak kullanılırlar[7].

Keton reçineleri 1920 başlarından beri ticari olarak vardır. Bugüne kadar aseton, metil etil keton, sikloheksanon ve asetofenon gibi ketonların formaldehit ile kondenzasyon ürünü pratik önem kazanmıştır.

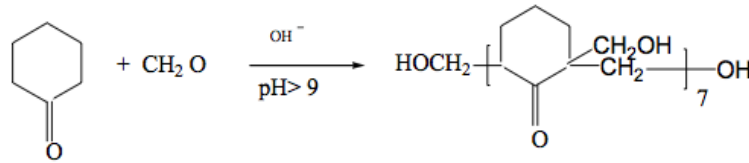
Küçük moleküllü ketonların formaldehit ile kondenzasyonunda reçineleşme tercihen iki kademede yürütülür. Reaksiyonun birinci basamağı, çoğunlukla suda çözünen katılma ürünlerinin elde edilmesidir ve en iyi pH=9-10'da sağlanır. Baz olarak NaOH katıldığında kolayca çözünmeyen karışık yapılı ve çoğunlukla renkli ürünler ele geçer.

Formaldehit ile yapılan tüm kondenzasyonlarda alkali çözeltinin pH değeri sürekli kontrol edilmelidir.

Birinci basamakta oluşan katılma ürünlerini takip eden kondenzasyon, çoğu kez zayıf alkali çözeltide sıcakta yapılır.

1.3.1 Sikloheksanon-formaldehit reçinesi

Sikloheksanon gibi halka yapılı alifatik ketonlardan formaldehit ile ışık haslıklı lak reçineleri elde edilir. Sikloheksanon formaldehit reçinesi (Şekil 1.11) yapıştırıcı olarak kullanım alanına sahip termoplastik reçinedir.



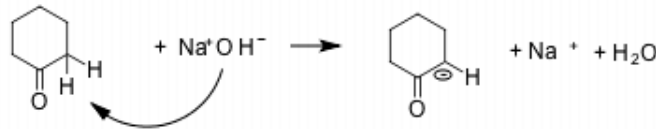
Şekil 1.11 : Sikloheksanon-formaldehit reçinesi oluşumu.

Sikloheksanon formaldehit reçinesi mumlarda kullanılan boyaların bağlayıcısı olarak ve dekoratif mum üretiminde yüzey direnci sağlamak için de kullanılır [8].

Otomobil sanayiinde de aşınmaya karşı direnç sağlamak için sikloheksanon-formaldehit reçinesinden elde edilen NCO- sonlu prepolimerler katkı maddesi olarak kullanılırlar [12].

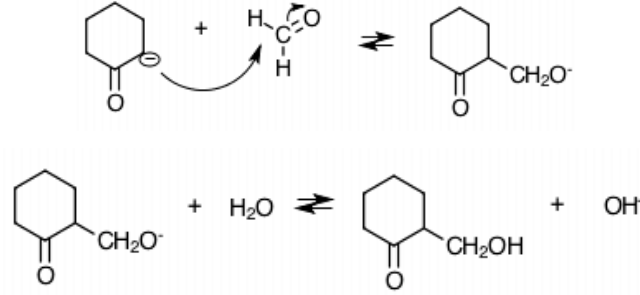
Sikloheksanon-formaldehit reçinesinin reaksiyon mekanizması üç aşamalıdır.

- Enolizasyon basamağı (Şekil 1.12):



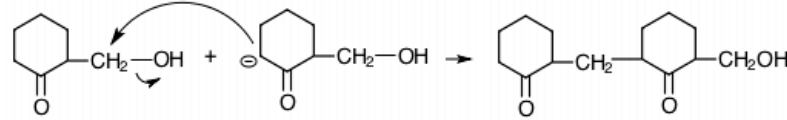
Şekil 1.12 : Enolizasyon basamağı.

- Çapraz aldol katılması basamağı (Şekil 1.13):



Şekil 1.13 : Çapraz aldol katılması basamağı.

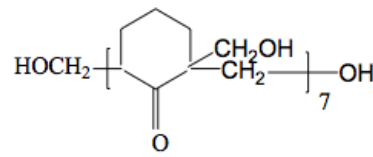
- İleri sürülen reçine oluşum basamağı (1.14):



Şekil 1.14 : Reçine oluşum basamağı.

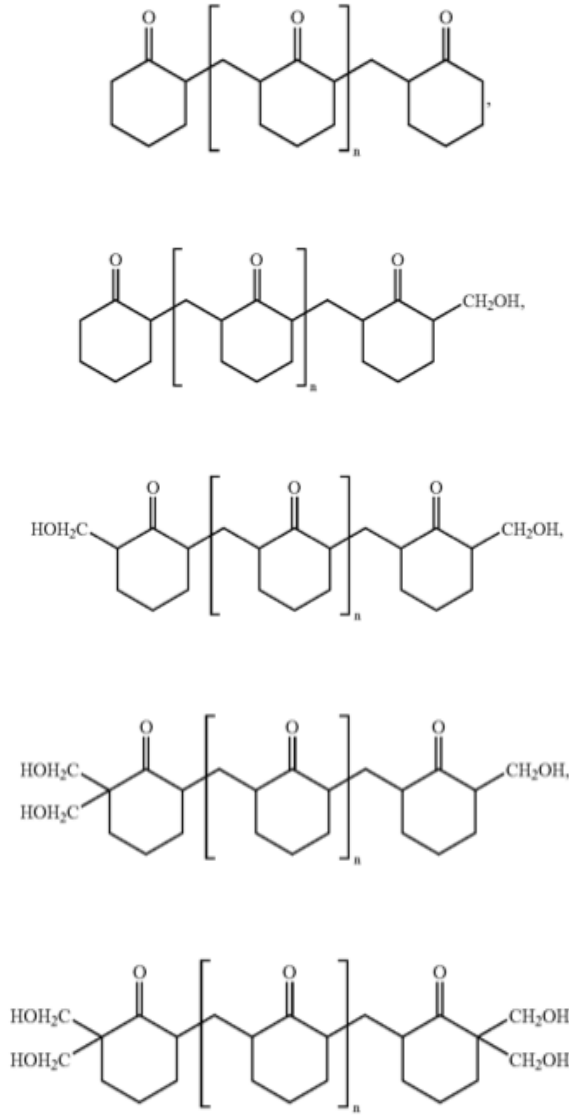
Son yıllarda reçine yapımında önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Normal koşullarda sikloheksanon-formaldehit reçinesi oluşturmak için yaklaşık 90°C gerekirken, aktivatör kullanıldığında reaksiyonun yaklaşık 60°C’de gerçekleşebildiği gözlemlenmiştir [9].

Reçine üretimi sırasında sikloheksanon/formaldehit oranı farklı alınarak üretilen reçinenin yapısının değiştirilebileceği ortaya çıkmıştır. Bu oran 1:1.4 alındığında reçine yapısının aşağıdaki gibi olduğu ileri sürülmüştür (Şekil 1.15):



Şekil 1.15 : 1:1.4 oranlı sikloheksanon-formaldehit reçinesi.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise sikloheksanon/formaldehit oranı değiştirilerek farklı sayıda hidroksil grubu içeren reçineler sentezlenmiştir[10]. Dolayısıyla bu oran oluşan reçinenin kimyasal fonksiyonallitesi için önem kazanmıştır. Aşağıda artan formaldehit miktarıyla birlikte değişen reçine yapıları için ileri sürülen yapılar gösterilmiştir. (Şekil 1.16)



Şekil 1.16 : Farklı oranlarda reçine olası yapıları.

Bu sonuçlardan da görülebileceği üzere karbonil grubuna bağlı karbon atomundaki α -hidrojenler reçineleşme sırasında yeterli formaldehit varlığında reaksiyona girebilmektedir.

1.3.2 Ketonik reçinelerin in situ modifikasyonları

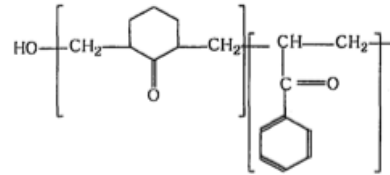
α -Hidrojeni içeren bir ketonla formaldehitten elde edilen ketonik reçineyi modifiye etmek amacıyla reaksiyon ortamına keton veya formaldehit ile reaksiyona girebilecek bileşikler ilave edilirse, ortamda keton-formaldehit kondenzasyonundan oluşan metilol bileşiğinin yanı sıra modifiye ediciyle keton veya formaldehitin kondenzasyonunda oluşan metilol türü bileşikler de bulunabilir. Reaksiyonun ileri

aşamalarında, karışım içinde bulunan bu farklı metilol bileşikleri kondenzasyona girerek kopolimer yapısını meydana getirebilirler[9].

Sikloheksanon-formaldehit reçinesinin üretimi esnasında modifikasyonunu incelemek amacıyla değişik modifiye edicilerle çalışmalar yapılmış ve elde edilen modifiye ürünlerin özellikleri incelenmiştir. Modifiye edici olarak çeşitli aldehit, keton, karboksilli asit, anilin ve fenolik bileşikler kullanılmıştır [11] [12].

1.3.2.1 Ketonlar ile modifikasyon

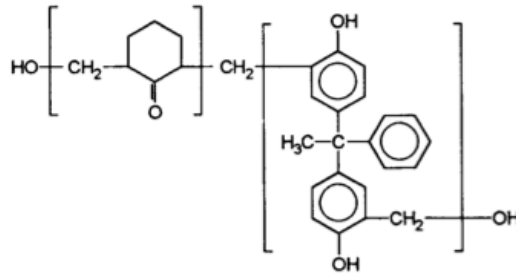
Modifiye edici olarak keton kullanıldığında, formaldehit; sikloheksanon dışında modifiye edici keton ile de metilol bileşikleri üzerinden reçine oluşturacaktır. Asetofenon da sikloheksanon gibi formaldehit ile aldol kondenzasyonundan daha kuvvetli şartlarda ketonik reçine verir ancak daha uzun sürede elde edilebilmektedir [13]. Bu durum göz önünde tutularak iki şekilde modifikasyon çalışması yapılmıştır [8]. Birinci yöntemde asetofenon ve sikloheksanon karışımı reaksiyona baştan konulurken, ikinci yöntemde ise öncelikle asetofenon formaldehit ile belli bir süre reçineleştirilmiş, sonra sikloheksanon ilave edilerek reçineleşmeye devam edilmiştir. Sikloheksanon-asetofenon-formaldehit reçinesinin olası yapısı aşağıdaki gibi verilmiştir (Şekil 1.17):



Şekil 1.17 : Sikloheksanon-asetofenon-formaldehit reçinesi olası yapısı.

1.3.2.2 Bisfenol ile modifikasyon

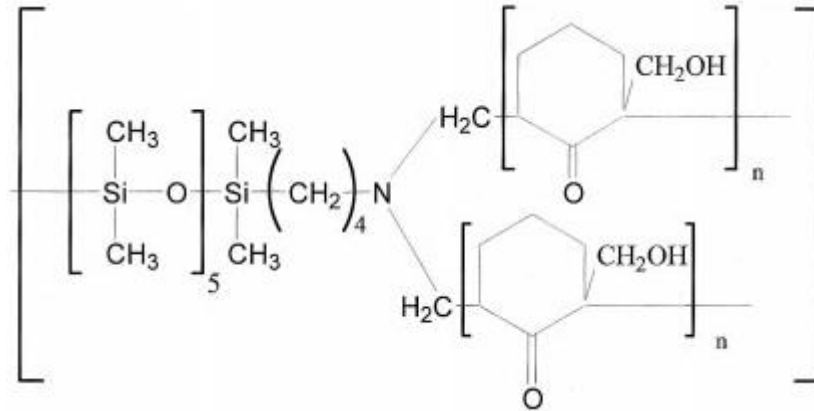
Yapılan çalışmalar göstermiştir ki bisfenoller ile yapılan in-situ sikloheksanon-formaldehit reçine sentezlerinde bisfenol yapıları ana zincire metilen grupları üzerinden reaksiyon vererek katılmakta ve bazik ortamda reaksiyon gerçekleşmektedir. Bu yapıların oluşumundan sonra reçinenin herhangi bir segregasyonu gözlemlenmemiştir [12] (Şekil 1.18).



Şekil 1.18 : Bisphenol-ACP in situ modifiye sikloheksanon-formaldehit reçine.

1.3.2.3 Silikon bileşikleri ile modifikasyon

Daha önce çalışılmış olan bir diğer in situ modifikasyon türü de silikon bileşikleri ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar ile oluşturulan siloksan blokları hava-polimer yüzeyi arasında konumlanarak polimere termodinamik dayanıklılık kazandırmaktadır. Bu yolla kalıcı yüzey modifikasyonu elde edilebilmiştir [14] (Şekil 1.19).



Şekil 1.19 : Silikon ile sikloheksanon-formaldehit reçinesi.

1.3.2.4 Diğer modifikasyonlar

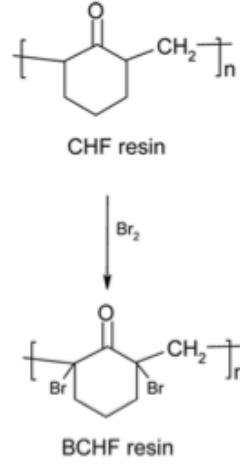
İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nce yapılan araştırmalarda bazik ortamda formaldehit ile kondenzasyona giren çeşitli fenoller, aldehytler, asitler ve amidler kullanılarak modifiye sikloheksanon-formaldehit reçineleri üretilmiştir. Bu reçinelerde kullanılan modifiye edicilerden bazıları; asetaldehyt, benzaldehyt, salisilik asit, sitrik asit, glioksal, *p*-kresol, *o*-kresol, akrilamid, 1,4-sikloheksandion olarak sıralanabilir[10,15].

1.3.3 Ketonik reçinelerin sonradan modifikasyonları

Sikloheksanon-formaldehit reçinesi içerdiği karbonil grubu, hidroksil grubu ve α -hidrojeni üzerinden sonradan modifiye edilebilir. Bu konuda yine İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nce çalışmalar yapılmış, karbonil ve hidroksil gruplarının üzerinden modifikasyonlar gerçekleştirilmiştir [11,17].

Karbonil ve hidroksil grupları üzerinden anhidritler, CH_3SiCl_2 , fosforlu bileşikler, karboksilli asitler ve izosiyonatlarla sonradan modifiye sikloheksanon-formaldehit reçineleri üretilmiştir [19,20].

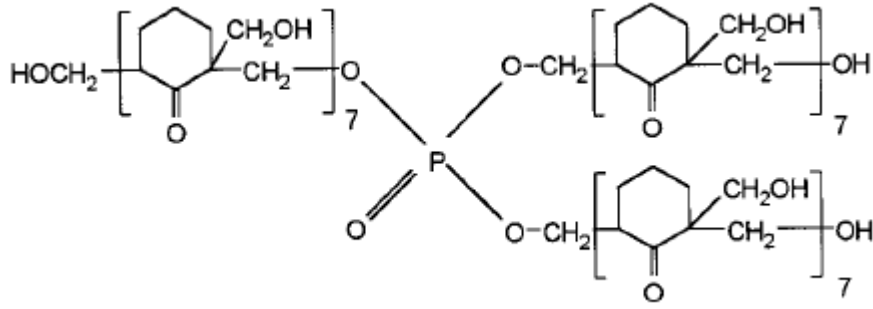
Aktif α -hidrojeni üzerine yapılan çalışmalarda ise, α -hidrojenler bromlanarak türevlendirilmiştir (Şekil 1.20). Ayrıca bu asit karakterli hidrojenlerin izosiyonat ile reaksiyon verdiği de tespit edilmiştir [21].



Şekil 1.20 : Formaldehit-sikloheksanon reçinesinde α -hidrojen bromlanması.

1.3.3.1 Fosfor içeren bileşikler ile modifikasyon

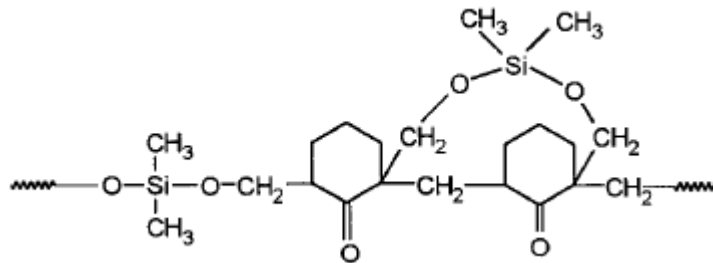
Fosfor içeren bileşikler ile yapılan çalışmalar sonucu sonradan modifikasyon reaksiyonların kullanılarak reçineye yanmazlık ve su desorbsiyonu özelliklerini kazandırmış bu amaçla kullanılan fosfor içeren forforoksiklorid bileşiği reçineye uygulanmıştır [19] (Şekil 1.21).



Şekil 1.21 : Reçinenin fosfor oksiklorit ile olan ürünü.

1.3.3.2 Dimetildiklorosiloksan ile modifikasyon

I.T.U labarutuarlarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen bir diğer sonradan modifikasyon ürünü ise aşırısı kullanılan dimetildiklorosiloksan bileşiği ile elde edilmiş olan sikloheksanon-formaldehit bileşiğidir. Bu bileşiğin eldesi ile ele geçmiş yapıya yapılan testler sonucu elde edilen ürünün kimyasal ve fiziksel testleri gerçekleştirilmiş ve yapının aşağıdaki gibi olduğu sonucuna varılmıştır. [19] Bu modifikasyon ile elde edilen bileşiğin daha iyi çözünürlük ve kendi kendini söndürme özelliği olduğu bulunmuş, daha yüksek erime noktası olduğu tespit edilmiştir (Şekil 1.22).

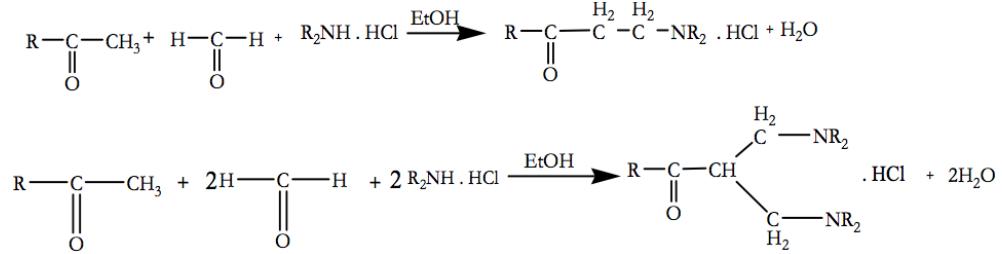


Şekil 1.22 : Aşırısı alınmış dimetildiklorosiloksan bileşiği ile elde edilen reçine.

1.4 Mannich Reaksiyonları

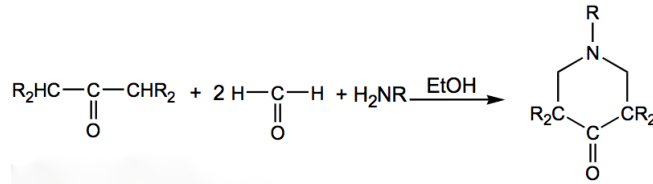
Klasik Mannich tepkimesi birincil ve ikincil aminlerin veya ender olarak amonyanın genellikle hidroklorür tuzları şeklinde bir aldehit (genellikle formaldehit) ve en az bir aktif hidrojen taşıyan bir bileşikle kondenzasyonunu kapsar [22-24]. Tepkimenin ana özelliği aktif hidrojen atomunun birincil, ikincil veya üçüncül amin türevlerini yani Mannich bazlarını vermek üzere aminometil ya da süstitüe aminometil grupları ile

yer değiştirmesidir. Eğer substratta birden çok aktif hidrojen varsa ve yeteri kadar reaktif kullanılırsa birden çok aminometilleme gerçekleşecektir (şekil 1.23).



şekil 1.23 : Mannich reaksiyonu ile aminometilleme reaksiyonu.

Aynı molekülde farklı yerlerde aktif hidrojenler varsa birincil amin ya da amonyakla yürütülen Mannich tepkimeleri ile halkalaşmış Mannich bazları elde edilir (şekil 1.24) [25].

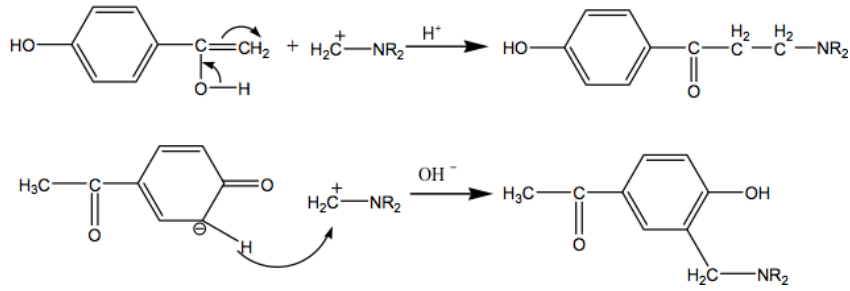


şekil 1.24 : Mannich reaksiyonu ile halkalaşmış Mannick bazı.

Mannich tepkimesi asidik veya bazik koşullarda uygun çözücüler (genellikle alkoller ve protik çözücüler) kullanılarak (geri soğutucu altında) yürür.

Mannich tepkimelerinde genellikle formaldehit kullanılır. Bununla birlikte amino alkillenme amacıyla arılaldehitlerin de kullanılması olanaklıdır. Aktif hidrojen bileşiği olarak ketonların kullanıldığı bazı durumlarda molekül içi aminoalkillenme gerçekleşerek halkalı türevlerin oluştuğu bilinmektedir [26].

Mannich sentezinde birden çok yerde aminometillemeye elverişli merkezler taşıyan substratlarla çalışıldığı zaman kemoselektiviteyi sağlamak olanaklıdır. Örneğin alkil keton grubunun bağlı olduğu fenollerde tepkime ortamının pH'ına göre aminoalkillenme kemoselektivite gösterebilir. Asidik koşullarda alkil-keto gruplarından, nötral ya da bazik koşullarda aromatik halkadan Mannich tepkimesi yürür (şekil 1.25) [27].

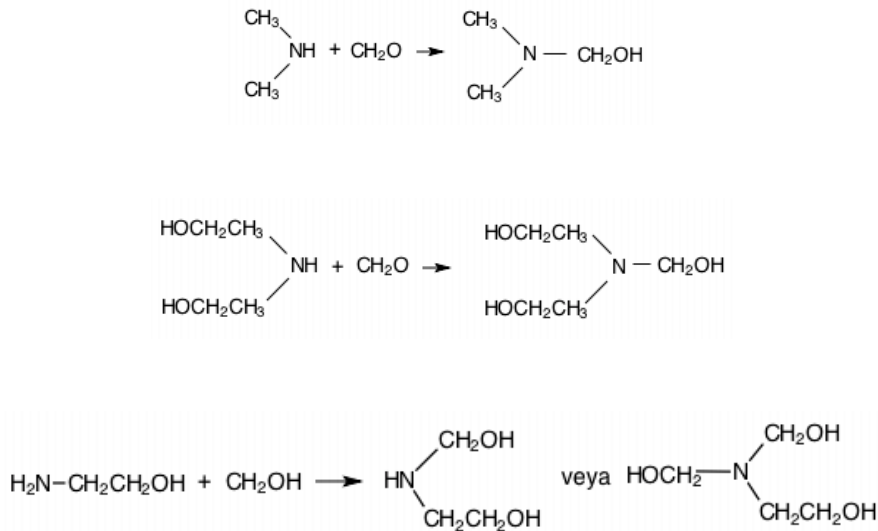


Şekil 1.25 : Aromatik halkadan Mannich reaksiyonu.

Asimetrik ketonların α - ya da α' -CH' ın hangisinden, fenollerde orto-, ya da para-konumlarının hangisinden veya heterosiklik moleküllerde CH ya da NH gruplarının hangisinden aminometillemenin gerçekleşeceği sorusu Mannich tepkimelerinde regioselektivite bakımından yanıt verilmesi gereken önemli bir sorudur. Bis-Mannich bazlarının sentezinde Mannich tepkimesi yavaş yürür. Bu tip tepkimelerde büyük oranda mono-Mannich bazlarının ve piperidinol türevlerinin oluşması nedeniyle verim düşük olmaktadır.

1.4.1 Formaldehit-amin reaksiyonları

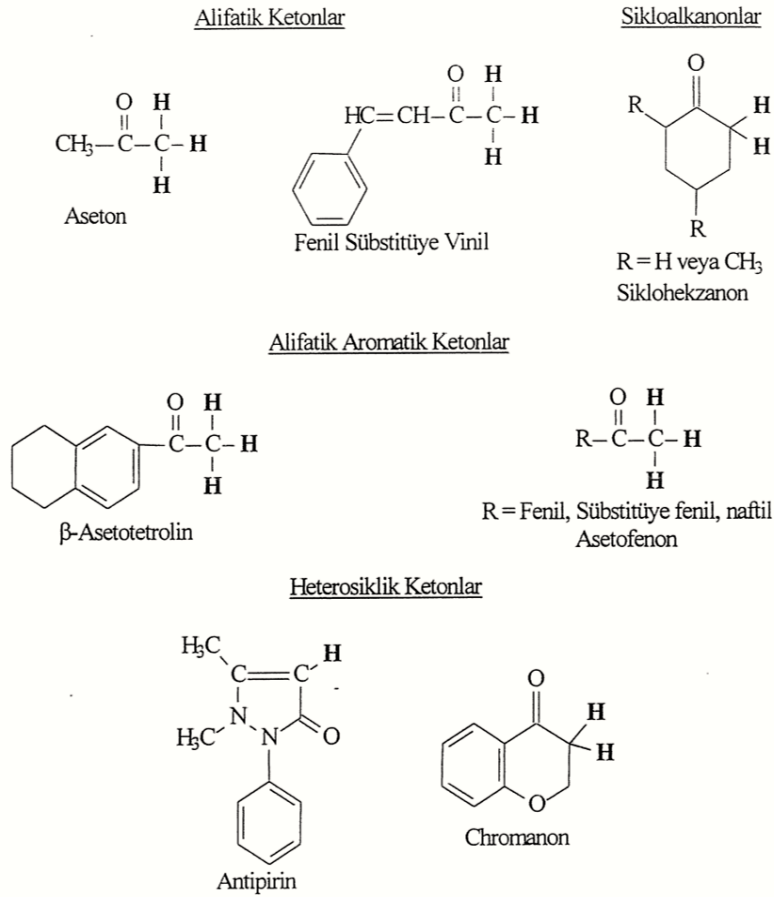
Formaldehitin aminlerle verdiği reaksiyonlar, Mannich reaksiyonlarının temelini oluşturur (Şekil 1.26) [28].



Şekil 1.26 : Formaldehit-amin reaksiyonu.

1.4.2 Mannich reaksiyonlarında ketonlar

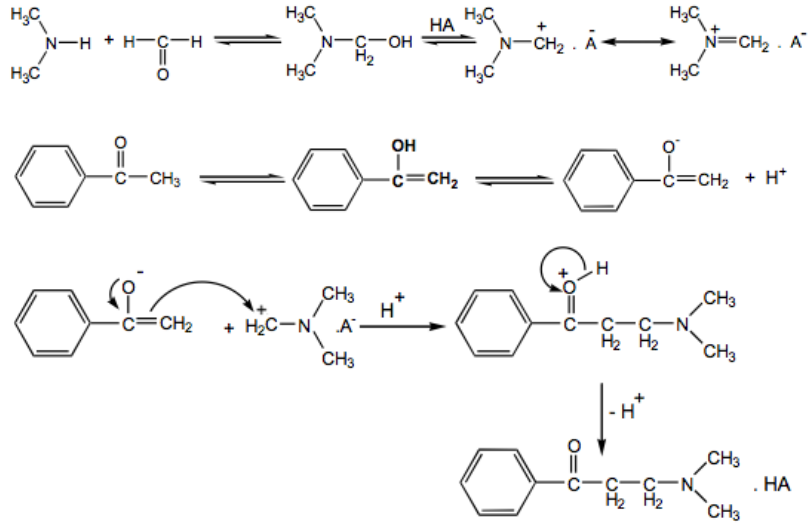
Doymuş ketonlar, sikloalkanlar, β -doymamış ketonlar, alifatik aromatik ketonlar, heterosiklik bileşikler ve aromatik halkada karbonil grubu içeren heterosiklik ketonlar sekonder amin ile Mannich reaksiyona uğrar ve genellikle iyi verimle reaksiyon verirler [22,29].



Şekil 1.27 : α -Hidrojeni İçeren Bazı Bileşikler.

Şekil 1.27'de aktif hidrojen atomları koyu olarak gösterilmiştir. Bütün ketonların reaksiyon vermediği görülmüştür. *o*- ve *p*- aminoasetofenon ve bunların asetil, benzil türevleri, *p*-asetoaminoasetofenon, β -tetrolon, 1-fenil-3-metilpirazolon ve barbutirik asit reaksiyon vermeyen ketonlara örnek olarak gösterilebilir. Primer aminlerle de aşırı formaldehit kullanmadan iyi verimlerle bir karbon fazla sayılı ürünler elde edilebilmiştir.

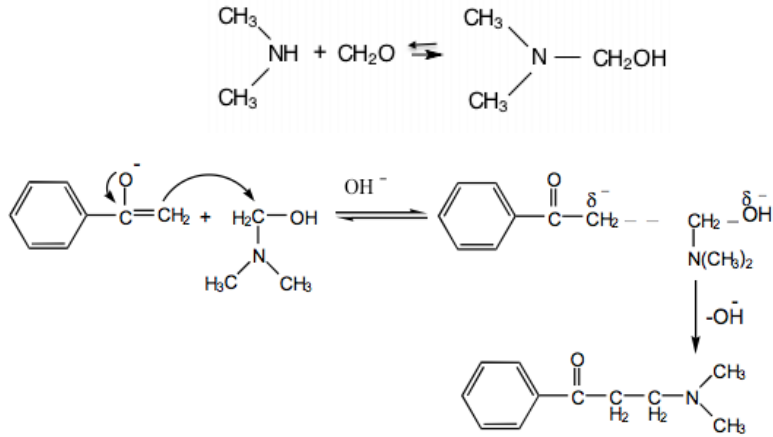
Asetofenonun asit (Şekil 1.28) ve baz (Şekil 1.29) katalizli aminometilleme tepkime mekanizması aşağıda özetlenmiştir [30]:



Şekil 1.28 : Asidik ortamda asetofenonun aminometilleme reaksiyonu.

Asidik koşullarda amin büyük ölçüde tuz şeklinde bulunacağı için tepkime iminyum iyonu üzerinden yürür.

Bununla birlikte bazik koşullarda mekanizma, iminyum iyonu yerine sadece dimetilaminometanol ara ürünündeki hidroksilin, oluşan asetofenon karbanyonu ile yer değiştirmesi şeklinde açıklanabilir. Tepkime mekanizması S_N2 'dir.

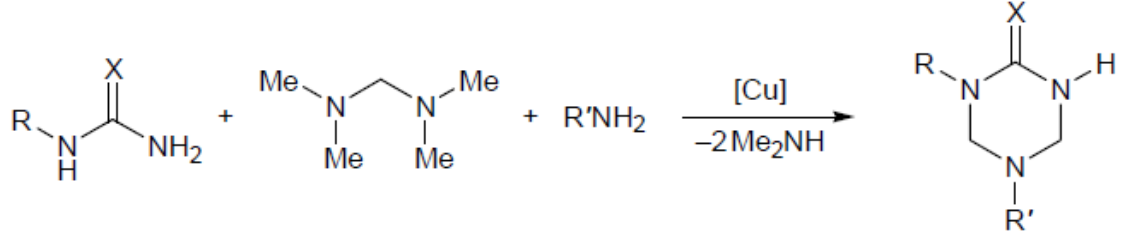


Şekil 1.29 : Bazik ortamda asetofenonun aminometilleme reaksiyonu.

1.5 Triazon Bileşikleri

Farklı reaksiyon şartlarında kataliz ile ya da kataliz kullanılmadan elde edilebilen Triazon bileşikleri kimyasal sektöründe pestisit ve biyokoruyucu madde olarak yakıt ve yağlayıcılarda kullanılabilir yapıya sahiptir, ayrıca gübrelerde katkı maddesi

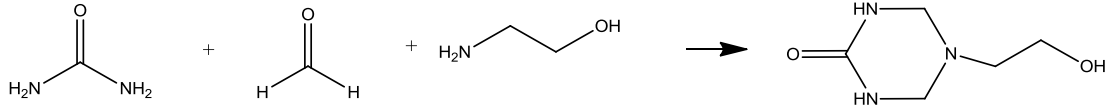
olarakta kullanımı mevcuttur. Bu bileşiklerin sentezi için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri ürenin klasik Mannich aminometilasyon reaksiyonu ile primer aminler ve formaldehitin reaksiyonuyla elde edilme triazon bileşiğinin elde edilme yöntemidir [31] (Şekil 1.30).



Şekil 1.30 : Cu kataliz ile oluşturulan triazon bileşiği.

Yapılan çalışmalara göre bu reaksiyonda kullanılan primer amine bağlı R' grubunun çeşitliliğine göre sonuç ürün değişmekte ve ele geçen ürünün kimyasal ve fiziksel özellikleri farklılaşmaktadır.

Triazon bileşikler elde etme yöntemlerinden biri de üre formaldehit ve monoetanolamin gibi mono süstitüe azot bileşiğinin reaksiyonu ile elde edilir. Bu reaksiyon sonucu 2 ve 3'lü süstitüe triazon bileşikler de safsızlık olarak oluşmaktadır, ancak oluşan safsızlıklar çeşitli yöntemler kullanılarak giderilebilmektedir [32] (Şekil 1.31).



Şekil 1.31 : Katalizör kullanmadan kullanılan triazon bileşiği.

Yapılan çalışmalar göstermiştir ki bu bileşiğin üretimin kullanılan üre formaldehit oranının 1:3 olması en verimli sonucu vermektedir. Bu oran sikloüre bileşikler triazon bileşiklerinin eldesinde diğer oranlara göre daha verimli olduğu ortaya çıkarılmıştır[33].

2. DENEYSEL KISIM

2.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Sikloheksanon	: Merck
Formaldehit	: Merck (%37)
Metanol	: Lab - Scan
Sodyum hidroksit	: Carlo Erba Reagents
Hidroklorik asit	: Merck (%37)
Tetrabutilamonyumklorür	: Fluka
Dietanolamin	: Tekkim
Monoetanolamin	: Merck
Diklorometan	: J. T. Baker
Aseton	: J. T. Baker
Tetrahidrofuran	: VWR Prolab
Karbontetraklorür	: Azur Kimya (%99.5)
Döterokloroform	: Merck (%99.8)

2.2 Cihazlar

Mekanik karıştırıcı	: IKA RW 20
Terazi	: Ohaus Adventurer Pro
Isıtıcı	: Human Lab
Etüv	: Binder
Vakum Etüv	: MMM Medcenter

2.2.1 FTIR

Elde edilen maddelerin FTIR spektrumları, Perkin Elmer cihazıyla çekilmiştir.

FTIR spektrumunda fonksiyonel grupların görüldüğü dalga boyları Tablo 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : FTIR spektrumu için bazı fonksiyonel grupların dalga boyları.

Fonksiyonel Grup	Dalga Boyu (cm ⁻¹)
-OH	3500-3600
-CH	2800-2900
-C=O	1690-1710
-NH(gerilme)	3300-3500
-NH(esneme)	1600
-C=O(amid)	1640-1690
Amid -NH(gerilme)	3100-3500
Amid -NH(esneme)	1550-1640

2.2.2 NMR

Elde edilen reçinelerin ¹H-NMR ve ¹³C NMR spektrumları, Agilent VNMRS (500 MHz) cihazıyla, d-DMSO (döterodimetilsülfooksit) çözücüsü içerisinde çekilmiştir.

2.2.3 Erime Noktası

Reçinelerin erime noktaları Büchi Melting Point B-540 cihazıyla ölçülmüştür.

2.3 Deney Sistemi



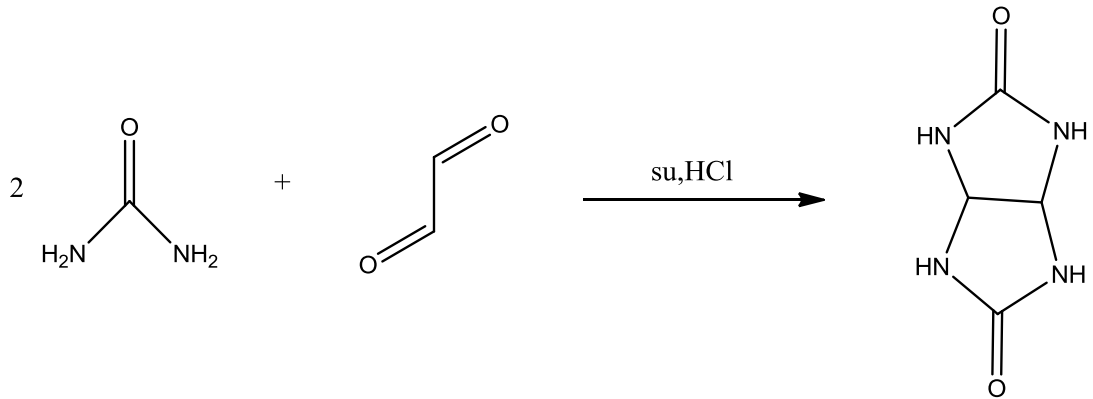
Şekil 2.1 : Reçine yapımı için deney düzeneği.



Şekil 2.2 : Bileşiklerin sentezi için yağ banyolu deney düzeneği.

2.4 Başlangıç Maddesi Sentezi

2.4.1 Glikoluril sentezi (GLI)

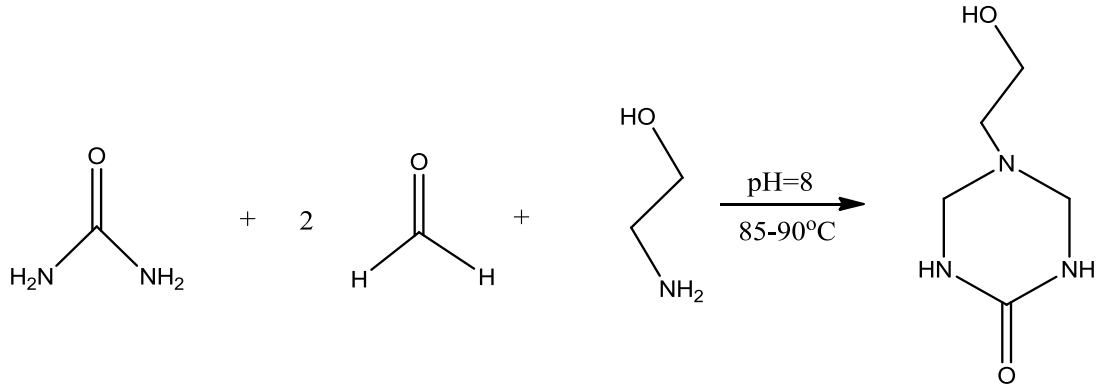


Şekil 2.3 : Glikolüre yapısı oluşum reaksiyonu.

500 ml beher içerisine 100 ml su içerisinde çözünmüş üre (50 gr, 0,93 mol) , Glioksal (18,4 gr, 0,31 mol) ve 6 ml konsantre %37 lik HCl çözeltisini eklenir. Sıcaklık 85-90° C olacak şekilde karıştırılmadan ısıtılmaya başlanır. Zaman içerisinde beyaz çökelti olarak Glikoluril çökmesi gözlemlenir. Reaksiyon 2 saat kadar devam ettirilir. Elde edilen glikoluril kristalleri önce su sonra asetonda yıkanarak saflaştırılır. Daha sonra solvent kısmı dekante edilir ve geri kalan katı kısım kurutucu ile kurutularak glikoluril katı halde elde edilir (Şekil 2.3).

2.4.2 Sikloüre sentezleri

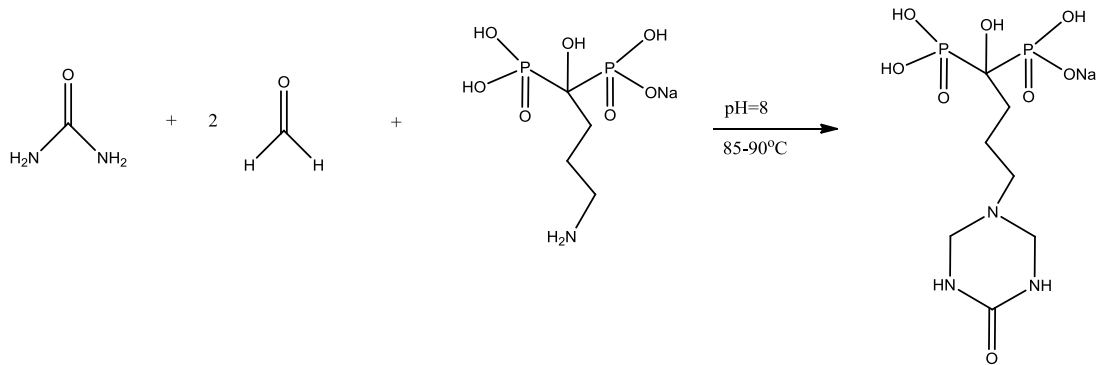
2.4.2.1 Etanolaminden kullanarak sikloüre sentezi (EA CU)



Şekil 2.4 : EA CU yapısı oluşum reaksiyonu.

250 ml balon içerisine pH'ı %10'luk NaOH ile 7 ye getirilmiş Formalin çözeltisi (100 ml, 36 gr formaldehit, 1,2 mol) Üre (24 gr, 0,4 mol) ve Monoethanolamin (28,8 gr, 0,4 mol) eklenir. Toplam çözeltinin pH'ı yine %10 luk NaOH çözeltisi ile 8'e getirilir. Reaksiyon 85-90 ° C de geri soğutucu altında 3 saat sürdürülür. 3 saat sonunda çözelti sarı bir renk alır. Elde edilen ürünün çözücüsü evaporator ile uzaklaştırılarak madde kurutulur. (Şekil 2.4) Koyu sarı kıvamlı sıvı ele geçer. Verim %77'dir[31,48].

2.4.2.2 Alendronik asit ile sikloüre sentezi (AA CU)

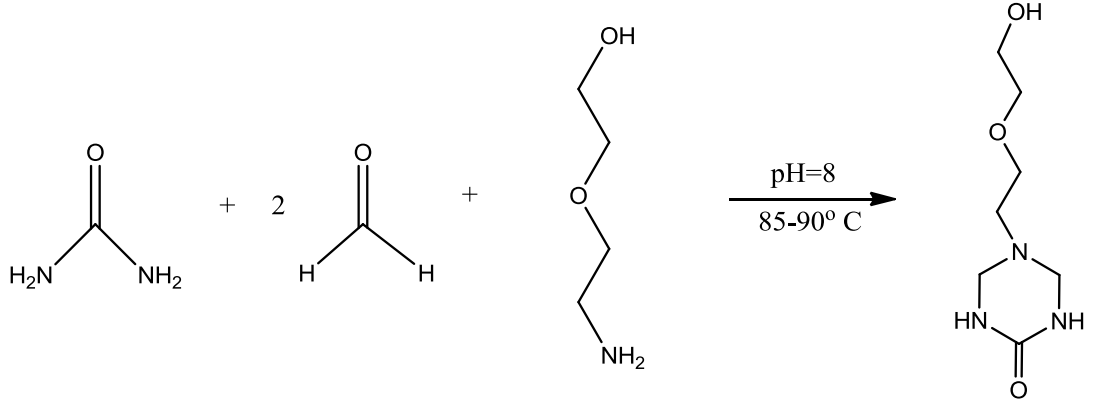


Şekil 2.5 : AA CU yapısı oluşum reaksiyonu.

250 ml balon içerisine pH'ı %10'luk NaOH ile 7 ye getirilmiş Formalin çözeltisi (25 ml, 9 gr formaldehit, 0,3 mol) Üre (6 gr, 0,1 mol) ve Alendronik asit (24,9 gr, 0,1 mol) eklenir. Toplam çözeltinin pH'ı yine %10 luk NaOH çözeltisi ile 8'e getirilir.

Reaksiyon 85-90 ° C de geri soğutucu altında 3 saat sürdürülür. 3 saat sonunda çözelti sarı bir renk alır. Elde edilen ürünün çözücüsü evaporator ile uzaklaştırılarak madde kurutulur. (Şekil 2.5) madde sıvı halde madde ele geçerilir. Verim %55'tir. Erime noktası 176° C'dir.

2.4.2.3 Glikolaminden (2-(2-aminoetoksil))ethanol) ile sikloüre sentezi (GA CU)

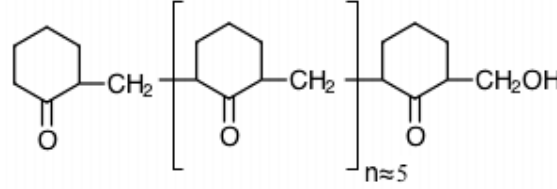


Şekil 2.6 : GA CU yapısı oluşum reaksiyonu.

250 ml balon içerisine pH'ı %10'luk NaOH ile 7 ye getirilmiş Formalin çözeltisi (100 ml, 36 gr formaldehit, 1,2 mol) Üre (24 gr, 0,4 mol) ve glikol amin (42 gr, 0,4 mol) eklenir. Toplam çözeltinin pH'ı yine %10 luk NaOH çözeltisi ile 8'e getirilir. Reaksiyon 85-90 ° C de geri soğutucu altında 3 saat sürdürülür. 3 saat sonunda çözelti sarı bir renk alır. Elde edilen ürünün çözücüsü evaporator ile uzaklaştırılarak madde kurutulur. (Şekil 2.6) Madde sıvı halde madde ele geçerilir. Verim %62'dir.

2.5 Reçine Sentezi

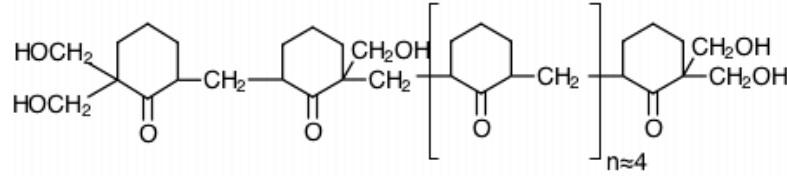
2.5.1 Sikloheksanon – formaldehit reçinesi (1:1) (CFR 1)



Şekil 2.7 : CFR 1 Yapısı.

Sikloheksanon – formaldehit reçinesi elde etmek için, 500 ml' lik üç boyunlu balon ısıtıcıya oturtulur, geri soğutucu ve mekanik karıştırıcı bağlanarak deney düzeneği kurulur. Balona 14 ml metanol, 55 ml sikloheksanon, 10 ml formaldehit ve 0.2 g aktivatör (TBACl) konulur. 1 g sodyum hidroksitin 4 ml saf suda çözülmesiyle elde edilen %25'lik sodyum hidroksit çözeltisi balona eklenir ve karıştırma işlemine başlanır. Damlatma hunisine 62.5 ml formaldehit konularak, reaksiyon düzeneğine bağlanır. Balondaki karışım beyaz renkten açık sarıya döndüğü anda, ısıtıcı açılır. Reaksiyon 60 °C'ye ulaştığında, sıcaklık sabitlenir ve yaklaşık yarım saatte bitecek şekilde formaldehit damlatılmaya başlanır. Formaldehit damlatılması bittiğinde reaksiyon yaklaşık iki saat daha karıştırılmaya devam edilerek polimer oluşumu sağlanır. Karışım hala sıcakken reaksiyon sonlandırılarak, sıvı kısım dekante edilir. %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 10 ml alınıp, saf suyla 100 ml'ye tamamlanarak hazırlanan asit çözeltisiyle ele geçen madde, pH yaklaşık 6-7 olacak şekilde nötralize edilir. Reçine içerisindeki formaldehit fazlasının uzaklaşmasını sağlamak amacıyla üç kez saf suyla yıkanır ve kuruması için yaklaşık 70 °C sıcaklıktaki etüve konur. [38]

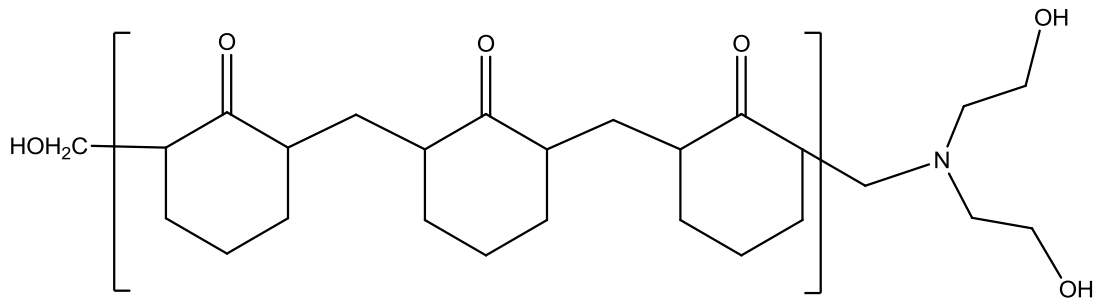
2.5.2 Sikloheksanon – formaldehit reçinesi (1:1.4) (CFR 1.4)



Şekil 2.8 : CFR 1.4 Yapısı.

Deney düzeneği kurularak balona 14 ml metanol, 55 ml sikloheksanon, 10 ml formaldehit ve 0.2 g aktivatör konulur. 1 g sodyum hidroksitin 4 ml saf suda çözülmesiyle elde edilen %25'lik sodyum hidroksit çözeltisi balona eklenir ve karıştırma işlemine başlanır. Damlatma hunisine 82 ml formaldehit konularak, reaksiyon düzeneğine bağlanır. Balondaki karışım beyaz renkten açık sarıya döndüğü anda, ısıtıcı açılır. Reaksiyon 60 °C'ye ulaştığında, sıcaklık sabitlenir ve yaklaşık 45 dakikada bitecek şekilde formaldehit damlatılmaya başlanır. Formaldehit damlatılması bittiğinde reaksiyon yaklaşık iki saat daha karıştırılmaya devam edilerek polimer oluşumu sağlanır. Karışım hala sıcakken reaksiyon sonlandırılarak, sıvı kısım dekante edilir. %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 10 ml alınıp, saf suyla 100 ml'ye tamamlanarak hazırlanan asit çözeltisiyle ele geçen madde, pH yaklaşık 6-7 olacak şekilde nötralize edilir. Reçine içerisindeki formaldehit fazlasının uzaklaşmasını sağlamak amacıyla üç kez saf suyla yıkanır ve kuruması için yaklaşık 70 °C sıcaklıktaki etüve konur.

2.5.3 Dietanolamin (DEA) ile Modifiye Reçine (1:1) (DA 20 – CFR)

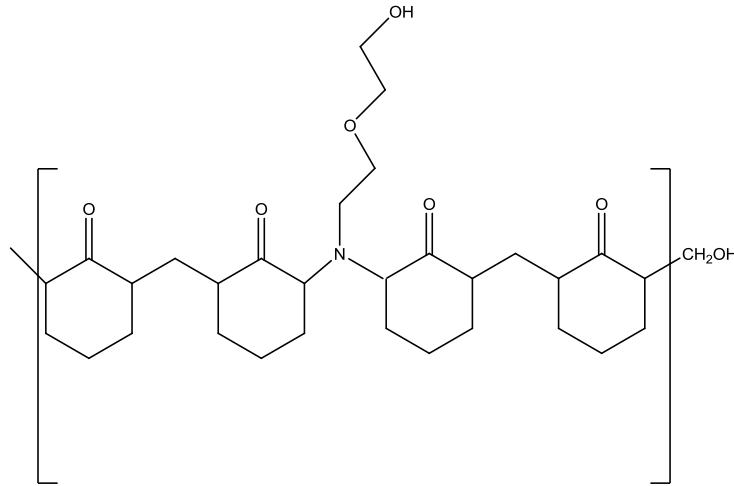


Şekil 2.9 : DA 20 – CFR muhtemel Yapısı.

Üç boyunlu balona 14 ml metanol, 55 ml sikloheksanon, 10 ml formaldehit ve 0.2 g aktivatör konulur. 1 g sodyum hidroksitin 4 ml saf suda çözülmesiyle elde edilen %25'lik sodyum hidroksit çözeltisi balona eklenir ve karıştırma işlemine

başlanır. Damlatma hunisine 62.5 ml formaldehit konularak, reaksiyon düzeneğine bağlanır. Balondaki karışım beyaz renkten açık sarıya döndüğü anda, ısıtıcı açılır. Reaksiyon 60 °C'ye ulaştığında, sıcaklık sabitlenir ve yaklaşık yarım saatte bitecek şekilde formaldehit damlatılmaya başlanır. Formaldehit damlatılması bittiğinde reaksiyon yaklaşık bir saat daha karıştırılmaya devam edilir. Reaksiyonun sıcaklığı 40 °C'ye düşürülür ve sabitlenir. 15 g DEA'in 15 ml saf suda çözülmesiyle hazırlanan çözelti reaksiyon balonuna çok yavaş damlatılmaya başlanır. Damlatma bittikten sonra, reaksiyonun sıcaklığı 60 °C'yi geçmeyecek şekilde, her yarım saatte 10 °C artırılarak karıştırmaya devam edilir. Karışım hala sıcakken reaksiyon sonlandırılarak, sıvı kısım dekante edilir. %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 10 ml alınıp, saf suyla 100 ml'ye tamamlanarak hazırlanan asit çözeltisiyle ele geçen madde, pH yaklaşık 6-7 olacak şekilde nötralize edilir. Reçine içerisindeki formaldehit fazlasının uzaklaşmasını sağlamak amacıyla üç kez saf suyla yıkanır ve kuruması için yaklaşık 70 °C sıcaklıktaki etüve konur. (%10'luk ve %15'lik dietanolamin ile modifiye sikloheksanon-formaldehit reçineleri yapımı için aynı işlemler sırasıyla; 10 g DEA'in 10 ml saf suda çözülmesiyle ve 15 g DEA'in 15 ml saf suda çözülmesiyle hazırlanan çözeltilerle de yapılır). [51]

2.5.4 Glikolamin (2-(2-aminoetoksil)etanol) ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi (1:5) (GA 20-CFR)

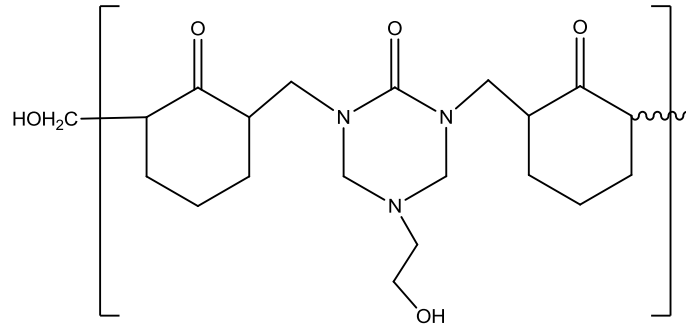


Şekil 2.10 : GA 20-CFR kodlu bileşiğin muhtemel yapısı.

Glikolamin (2-(2-aminoetoksil)etanol) (0.1 mol formaldehit 10,5 gr), sikloheksanon(0,5 mol, 46 gr) ve formaldehit(0,9 mol, 74,7 ml formalin(%37

formaldehit)çözeltisi) 250 ml 3 boyunlu balon içerisine konulur. Toplam pH 10'u geçmeyecek şekilde %25'lik NaOH çözeltisi ile pH ayarlanır. Reaksiyon sıcaklığı 90° C'yi geçmeyecek şekilde 3-4 saat mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Elde edilen reçine çözünmüş halde ele geçer. %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 10 ml alınıp, saf suyla 100 ml'ye tamamlanarak hazırlanan asit çözeltisiyle ele geçen madde, pH yaklaşık 6-7 olacak şekilde nötralleştirilir. Ele geçirilen reçine evaporate edildikten sonra vakum etüvünde kurutulur.

2.5.5 Monoetanolin ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi (1:5) (MA CU20-CFR)



Şekil 2.11 : MA CU20-CFR kodlu bileşiğin muhtemel yapısı.

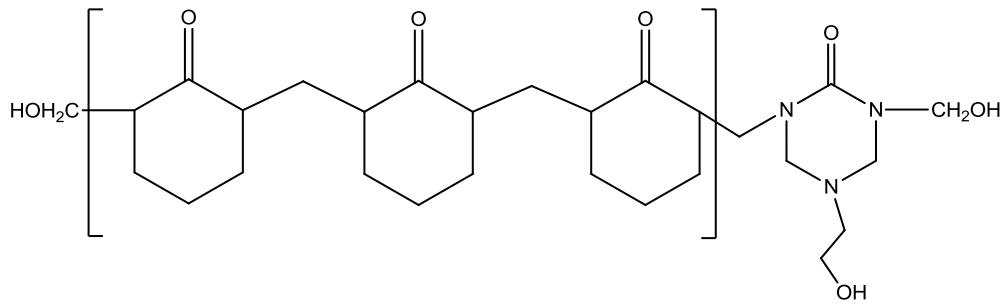
Önceki reaksiyon ile elde edilen sikloüre çözeltisi (0.1 mol formaldehit 3 gr, 0,1 mol sikloüre 14,5 gr.), sikloheksanon(0,5 mol, 46 gr) ve formaldehit(0,9 mol, 74,7 ml formalin(%37 formaldehit)çözeltisi) 250 ml 3 boyunlu balon içerisine konulur. Toplam pH 10'u geçmeyecek şekilde %25'lik NaOH çözeltisi ile pH ayarlanır. Reaksiyon sıcaklığı 90° C'yi geçmeyecek şekilde 3-4 saat mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Elde edilen reçine çözünmüş halde ele geçer. %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 10 ml alınıp, saf suyla 100 ml'ye tamamlanarak hazırlanan asit çözeltisiyle ele geçen madde, pH yaklaşık 6-7 olacak şekilde nötrale edilir. Ele geçirilen reçine evaporate edildikten sonra vakum etüvünde kurutulur.

2.5.6 Monoetanolin ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi (1:10) (MA CU10-CFR)

Önceki reaksiyon ile elde edilen sikloüre (0,2 mol formaldehit 3 gr. ,0.2 mol sikloüre, 28,5 gr), sikloheksanon(0,5 mol, 46 gr) ve formaldehit(0,8 mol, 66,4 ml formalin(%37 formaldehit)) 250 ml 3 boyunlu balon içerisine eklenir. Toplam pH

10'u geçmeyecek şekilde %25'lik NaOH çözeltisi ile pH ayarlanır. Reaksiyon sıcaklığı 90° C'yi geçmeyecek şekilde 3-4 saat mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Elde edilen reçine çözünmüş halde ele geçer. %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 10 ml alınıp, saf suyla 100 ml'ye tamamlanarak hazırlanan asit çözeltisiyle ele geçen madde, pH yaklaşık 6-7 olacak şekilde nötralize edilir. Ele geçirilen reçine evaporate edilir. Vakum etüvünde kurutulur (şekil 2.11).

2.5.7 Monoetanol amin ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit Reçinesi (1:5) (sikloüre sonradan eklemeli) (MA CU20-CFR-A)



Şekil 2.12 : MA CU20-CFR-A kodlu bileşiğin muhtemel yapısı.

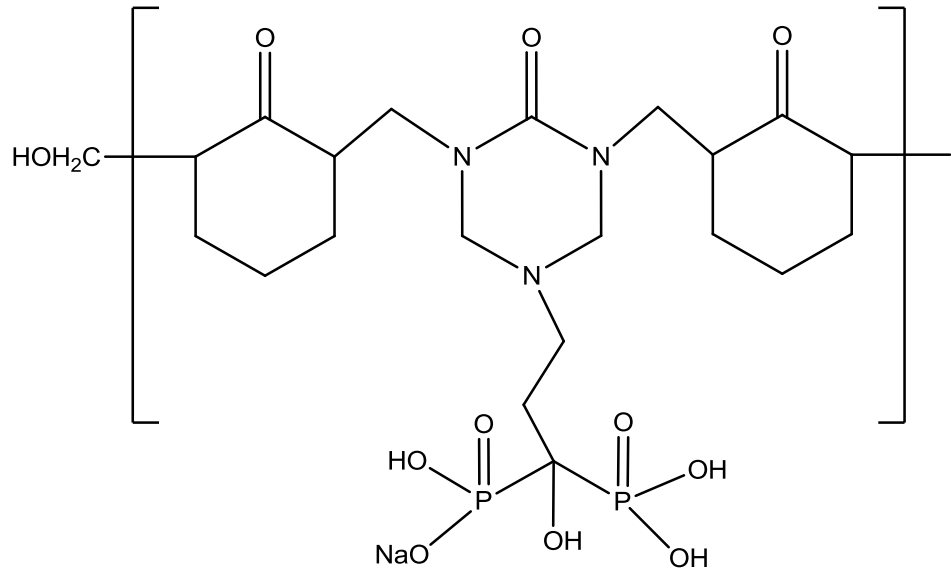
Önceki reaksiyon ile elde edilen sikloüre çözeltisi (0.1 mol formaldehit 3 gr, 0.1 mol sikloüre 14,5 gr), sikloheksanon(0,5 mol, 46 gr) ve formaldehit(0,1 mol, 16 ml formalin(%37 formaldehit)çözeltisi) 250 ml 3 boyunlu balon içerisine konulur. Toplam pH 10'u geçmeyecek şekilde %25'lik NaOH çözeltisi ile pH ayarlanır. Reaksiyon sıcaklığı 90° C'yi geçmeyecek şekilde 3-4 saat mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Damlatma hunisine 62.5 ml formaldehit konularak, reaksiyon düzeneğine bağlanır. 30 dakikada damlatma sonlanacak şekilde sisteme eklenmeye başlanır. Elde edilen reçine çözünmüş halde ele geçer. %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 10 ml alınıp, saf suyla 100 ml'ye tamamlanarak hazırlanan asit çözeltisiyle ele geçen madde, pH yaklaşık 6-7 olacak şekilde nötralize edilir. Ele geçirilen reçine evaporate edilir. Vakum etüvünde kurutulur.

2.5.8 Monoetanolamin ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi (2:5) (MA CU40-CFR)

Önceki reaksiyon ile elde edilen sikloüre çözeltisi (0.2 mol formaldehit 6 gr, 0.2 mol sikloüre 28,5 gr.), sikloheksanon(0,5 mol, 46 gr) ve formaldehit(0,8 mol, 66,4 ml

formalin(%37 formaldehit)çözeltisi) 250 ml 3 boyunlu balon içerisine konulur. Toplam pH 10'u geçmeyecek şekilde %25'lik NaOH çözeltisi ile pH ayarlanır. Reaksiyon sıcaklığı 90° C'yi geçmeyecek şekilde 3-4 saat mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Elde edilen reçine çözünmüş halde ele geçer. %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 10 ml alınıp, saf suyla 100 ml'ye tamamlanarak hazırlanan asit çözeltisiyle ele geçen madde, pH yaklaşık 6-7 olacak şekilde nötralize edilir. Ele geçirilen reçine evaporate edildikten sonra vakum etüvünde kurutulur.

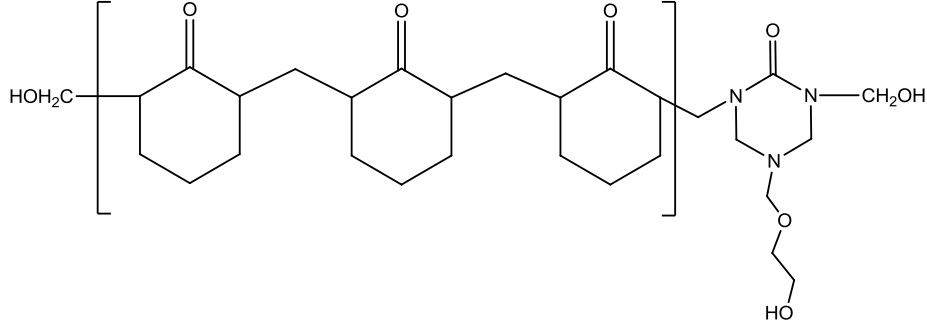
2.5.9 Alendronik asit ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi (1:5) (AA CU20-CFR)



Şekil 2.13 : AA CU20-CFR kodlu bileşiğin muhtemel yapısı.

Önceki reaksiyon ile elde edilen sikloüre çözeltisi (0.1 mol formaldehit 3 gr, 0.1 mol sikloüre 24,9 gr.), sikloheksanon(0,5 mol, 46 gr) ve formaldehit(0,9 mol, 74,6 ml formalin(%37 formaldehit)çözeltisi) 250 ml 3 boyunlu balon içerisine konulur. Toplam pH 10'u geçmeyecek şekilde %25'lik NaOH çözeltisi ile pH ayarlanır. Reaksiyon sıcaklığı 90° C'yi geçmeyecek şekilde 3-4 saat mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Elde edilen reçine çözünmüş halde ele geçer. %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 10 ml alınıp, saf suyla 100 ml'ye tamamlanarak hazırlanan asit çözeltisiyle ele geçen madde, pH yaklaşık 6-7 olacak şekilde nötralize edilir. Ele geçirilen reçine evaporate edildikten sonra vakum etüvünde kurutulur.

2.5.10 Glikolamin (2-(2-aminoetoksil)etanol) ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi (1:5) (GA CU20-CFR)



Şekil 2.14 : GA CU20-CFR kodlu bileşiğin muhtemel yapısı.

Önceki reaksiyon ile elde edilen sikloüre çözeltisi (0.1 mol formaldehit 3 gr, 0,1 mol sikloüre 24,9 gr.), sikloheksanon(0,5 mol, 46 gr) ve formaldehit(0,9 mol, 74,6 ml formalin(%37 formaldehit)çözeltisi) 250 ml 3 boyunlu balon içerisine konulur. Toplam pH 10'u geçmeyecek şekilde %25'lik NaOH çözeltisi ile pH ayarlanır. Reaksiyon sıcaklığı 90° C'yi geçmeyecek şekilde 3-4 saat mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılır. Elde edilen reçine çözünmüş halde ele geçer. %37'lik hidroklorik asit çözeltisinden 10 ml alınıp, saf suyla 100 ml'ye tamamlanarak hazırlanan asit çözeltisiyle ele geçen madde, pH yaklaşık 6-7 olacak şekilde nötralize edilir. Ele geçirilen reçine evaporate edildikten sonra vakum etüvünde kurutulur.

3. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada belirli oranda sikloheksanon formaldehit reçineleri sentezlenirken ve sentezlendikten sonra fonksiyonel sikloüre bileşikleri ve daha önce sikloheksanon formaldehit reçineleri ile denenmemiş azot ve fosfor içeren bileşikler yapıya kazandırılarak kimyasal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. Öncelikle yapıda kullanılacak olan sikloüre bileşikleri sentezlenmiş ardından reçine yapımında in situ ya da sonradan ekleme methodu ile sonuç ürünler ele geçirilmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Reçine ve sikloüre sentezlerinde kullanılmış başlangıç maddelerinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri çizelge 3.1'deki gibidir.

Çizelge 3.1 : Başlangıç maddelerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri.

Kimyasal Adı	Fiziksel Hali	D(25°C)	Kaba Formülü	Molekül Ağırlığı
Alendronik Asit	katı	-	C ₄ H ₁₃ NO ₇ P ₂	249.02 gr/mol
Glikolamin	sıvı	1.048 gr/ml	C ₄ H ₁₀ NO ₂	105.14 gr/mol
Dietanolamin	sıvı	1.097 gr/ml	C ₄ H ₁₀ NO ₂	105.14 gr/mol
Glikolürit	katı	-	C ₄ H ₆ N ₄ O ₂	142.12 gr/mol

Ayrıca bu başlangıç maddelerinin çözünürlükleri çizelge 3.2'deki gibidir.

Çizelge 3.2 : Hammaddelerin çözünürlük tablosu.

Kimyasal Adı	MeOH	DCM	THF	ASETON	TOLUEN	SU
Alendronik Asit	-	-	-	-	-	-
Glikolamin	HOT	+	+	+		+
Dietanolamin	+	-	+	+	+	-
Glikolürit	-	-	-	-	HOT	-

+ = çözünür, - = çözünmez, HOT= sıcakta çözünür

3.1 Sikloüre Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Üre, formaldehit ve çeşitli amino alkollerin reaksiyonu sonucu oluşturulan sikloüre yapıları uygun sistemler vasıtası ile sentezlenmiş, gerekli saflaştırma yöntemleri uygulanarak başlangıç maddeleri saflaştırılmıştır. Bu bileşiklerin çözünürlük testleri yapılmış sonuçlar çizelge 3.3'te ki gibi ortaya çıkarılmıştır.

Çizelge 3.3 : Sikloüre bileşiklerinin çözünürlük tablosu.

	MeOH	DCM	THF	ASETON	TOLUEN	SU
DA CU	+	+	+	+	+	+
AA CU	+	HOT	+	-	-	+
GA CU	+	+	-	HOT	-	+

+ = çözünür, - = çözünmez, HOT= sıcakta çözünür

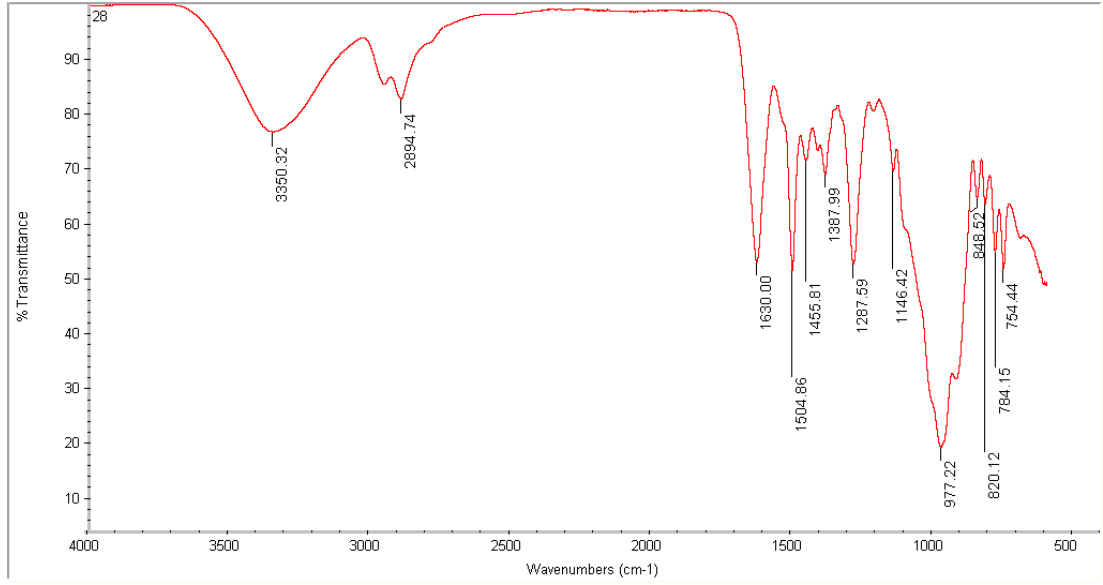
Sentezlenen sikloüre bileşiklerinin karakterizasyonu FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR teknikleri ile yapılmıştır.

3.1.1 Monoetanolamin ile sikloüre sentezi ve karakterizasyonu (MA CU)

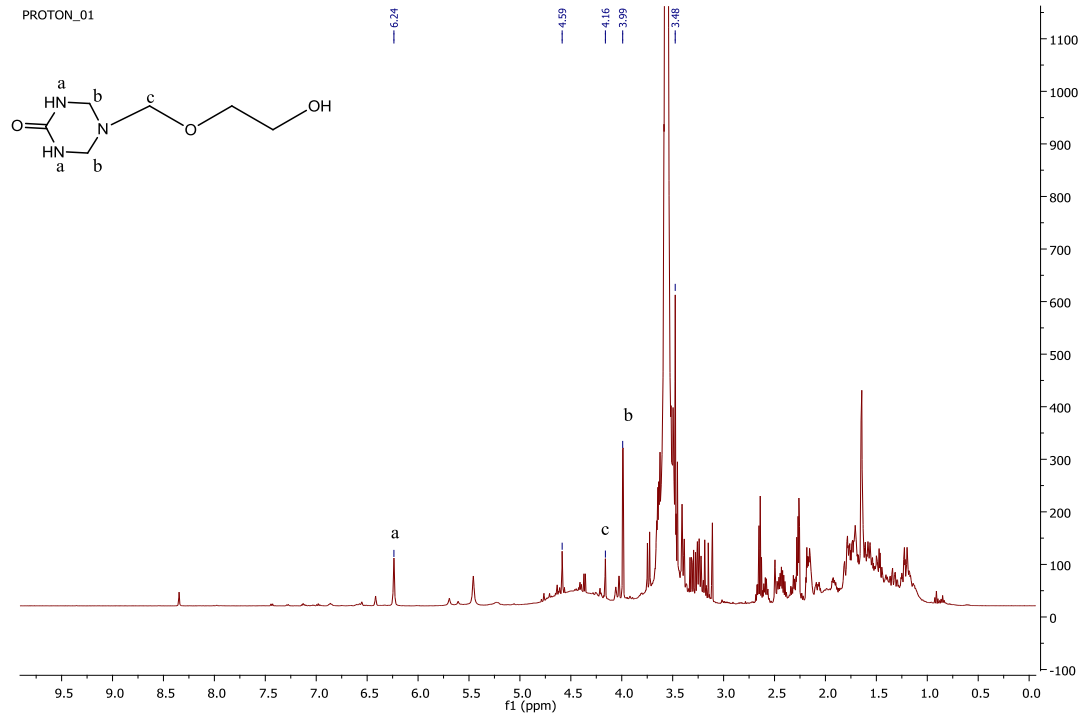
Reçineye bağlanmak üzere sentezlenen sikloüre bileşiklerinden olan glikolamin ile sentezlenmiş sikloüre bileşiğinin eldesi için ortam pH'ı 8 civarında tutulmuş ve katalizör ve çözücü olmaksızın reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün uygun yöntemler kullanılarak saflaştırılmıştır.

Elde edilen sikloüre türevinin (MA CU) IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik amid N-H bending piki 1504 cm^{-1} de tek pik halinde gözlemlenmiştir. Ayrıca 1630 cm^{-1} amid C=O gerilme titreşimleri ile 2894 cm^{-1} civarında ki C-H titreşim pikleri tespit edilmiştir.

MA CU bileşiğinin d-DMSO içinde alınan ^1H -NMR spektrumunda beklendiği gibi amid protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 6.24 ppm de azot grubuna bağlı karbonların protonlarına ait kayma 3.99 ppm de ve azot ile oksijen arasında ki karbonun protonunda ki kayma 4.16 da gözlemlenmiştir.

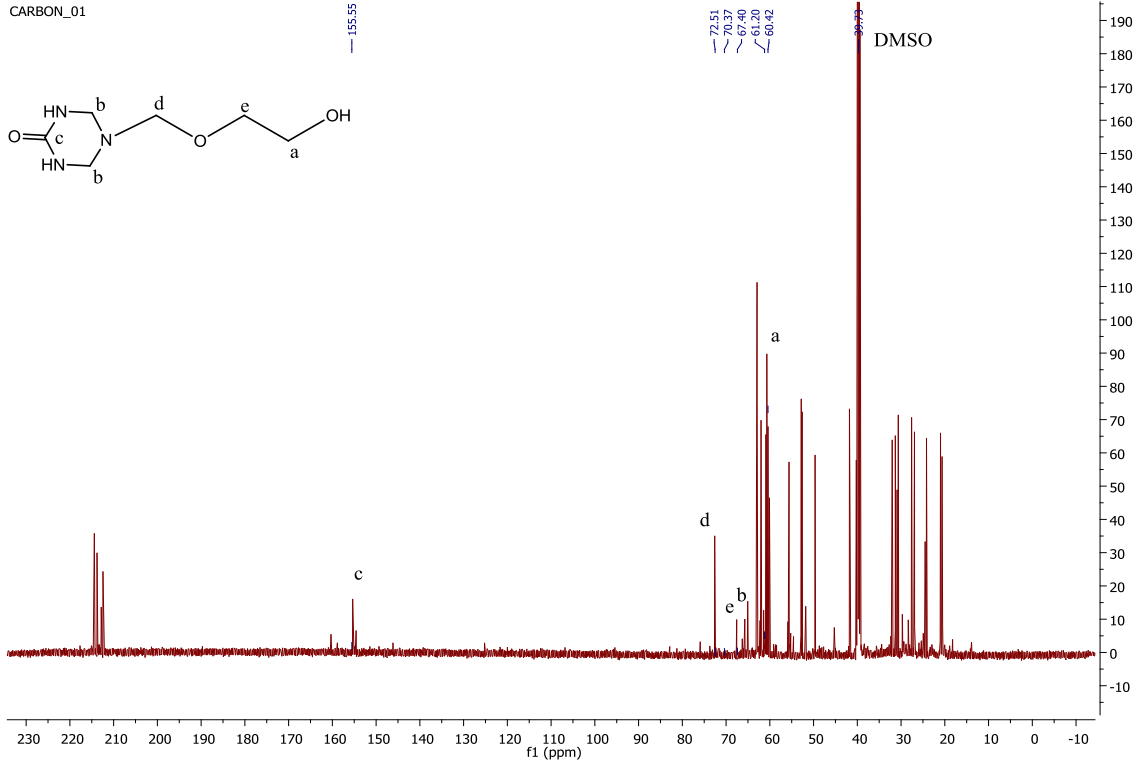


Şekil 3.1 : MA CU FT-IR spektrumu.



Şekil 3.2 : MA CU ¹H-NMR spektrumu.

¹³C-NMR spektrumunda ise amid grubu karbonunun kimyasal kayma değeri 155.55 ppm de gözlenmiştir. Ayrıca yapıda ki **b** karbonları 67.40 ppm de gözlemlenmiştir.



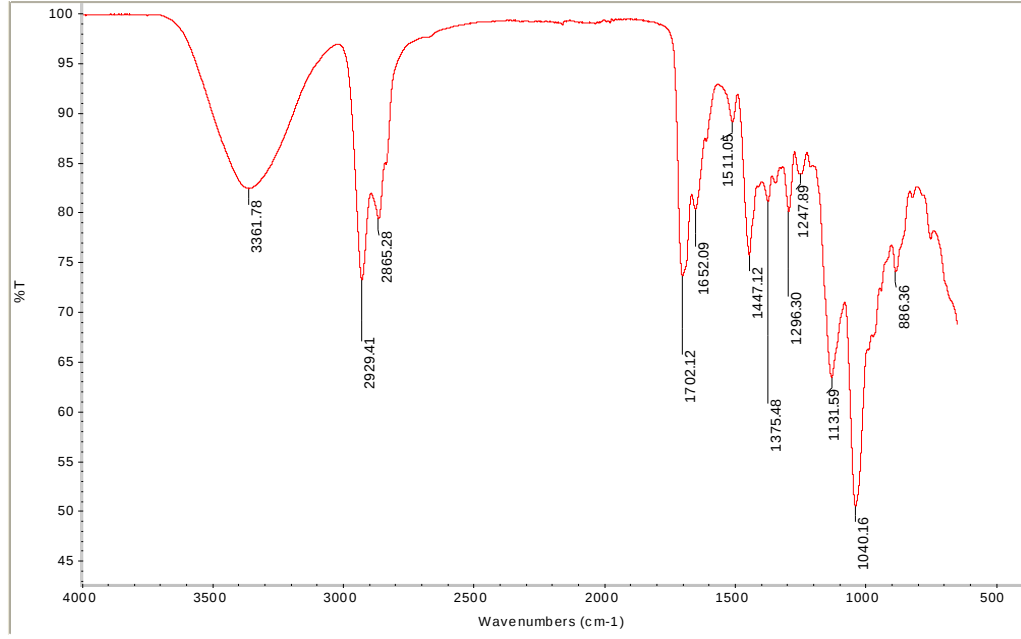
Şekil 3.3 : MA CU ^{13}C -NMR spektrumu.

3.1.2 Alendronik asit ile sikloüre sentezi ve karakterizasyonu (AA CU)

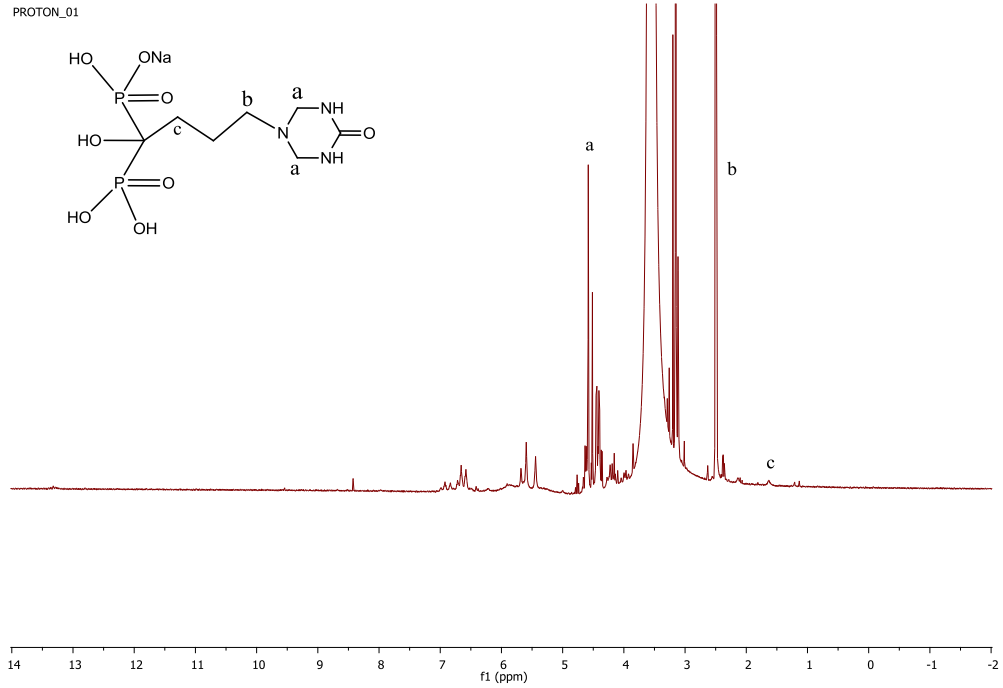
Alendronik asit ile oluşturulan sikloüre reçineye bağlanmak üzere katalizörsüz ve çözelti olmaksızın reaksiyona sokulmuş, elde edilen sikloüre türevi bileşik safsızlıklardan arındırılmak üzere uygun saflaştırma yöntemleri sonucu elde geçirilmiştir.

Saflaştırma sonucu ele geçen sikloüre türevi bileşik (AA CU) IR spektrumunda yapılan çalışma sonucu IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik amid N-H eğilme piki 1511 cm^{-1} de tek pik halinde gözlemlenmiştir. Ayrıca 1702 cm^{-1} C=O gerilme titreşimleri ile 2929 cm^{-1} civarında ki C-H titreşim pikleri tespit edilmiştir.

Alendronik asit ile elde edilen ürenin ^1H -NMR spektrumunda ise 4.46 ppm'de siklik yapıdaki üre bileşiğin C'larının protonları açıkça görülmektedir. Bu H'lerin diğer bileşiklerdekilere göre daha düşük alanda bulunmaktadır. Siklikürenin uç konumunda bulunan azota bağlı C'un protonu ise 2.52 ppm'de görülmektedir. Fosforik yapıya yakın C'un protonu ise 1.51 ppm'de görülmektedir (Şekil 3.5).

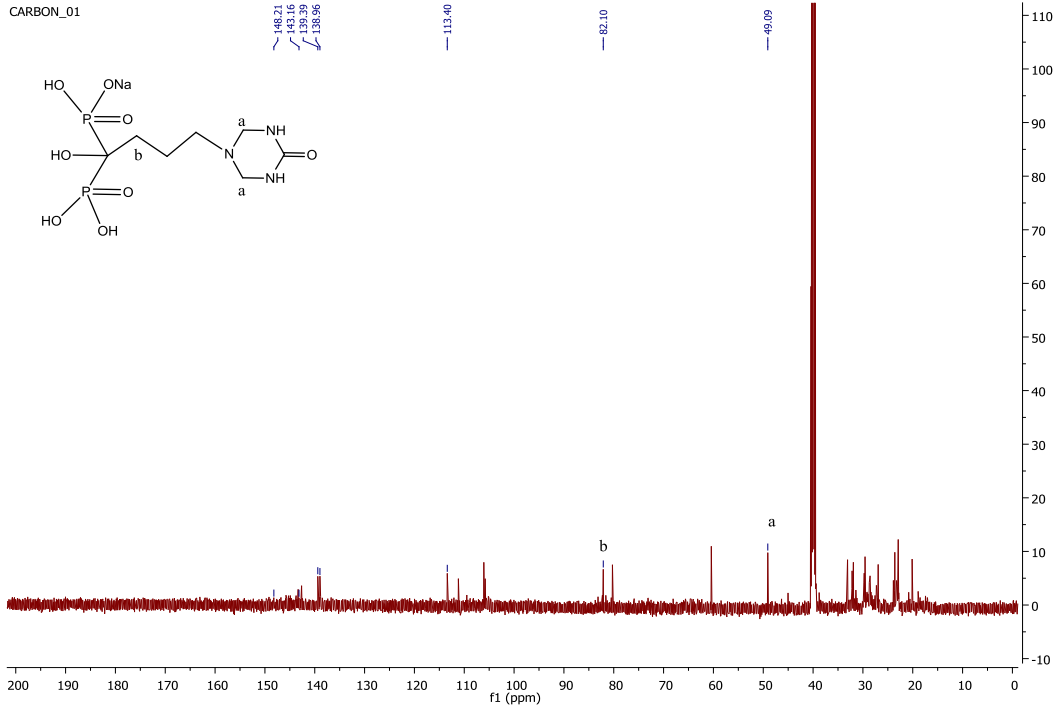


Şekil 3.4 : AA CU FT-IR spektrumu.



Şekil 3.5 : AA CU ¹H-NMR spektrumu.

Alendronik asit ile elde edilen ürenin ¹³C-NMR spektrumunda ise siklik üre yapısı içerisindeki karbonunun kimyasal kayma değeri 82.10 ppm de gözlenmiştir. Ayrıca yapıda ki **b** karbonları 49.09 ppm de gözlemlenmiştir (Şekil 3.6).



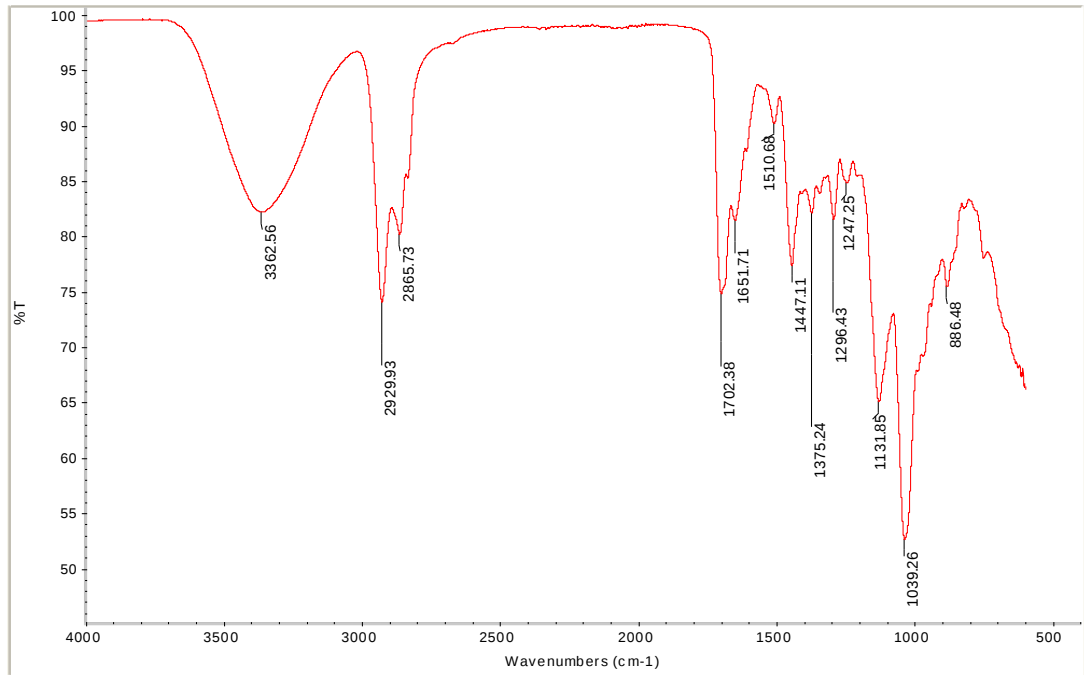
Şekil 3.6 : AA CU ^{13}C -NMR spektrumu.

3.1.3 Glikolamin (2-(2-aminoetoksil)etanol) ile sikloüre sentezi ve karakterizasyonu (GA CU)

Reçineye bağlanmak üzere glikolamin (2-(2-aminoetoksil)etanol) ile sentezlenen sikloüre ile sentezlenmiş sikloüre bileşiğinin eldesi için ortam pH'ı 8 civarında tutulmuş ve katalizör ve çözücü olmaksızın reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün uygun yöntemler kullanılarak saflaştırılmıştır.

Elde edilen sikloüre türevinin (**GA CU**) IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik amid N-H eğilme piki 1510 cm^{-1} de tek pik halinde gözlemlenmiştir. Ayrıca 1702 cm^{-1} C=O gerilme titreşimleri ile 2929 cm^{-1} civarında ki C-H titreşim pikleri tespit edilmiştir.

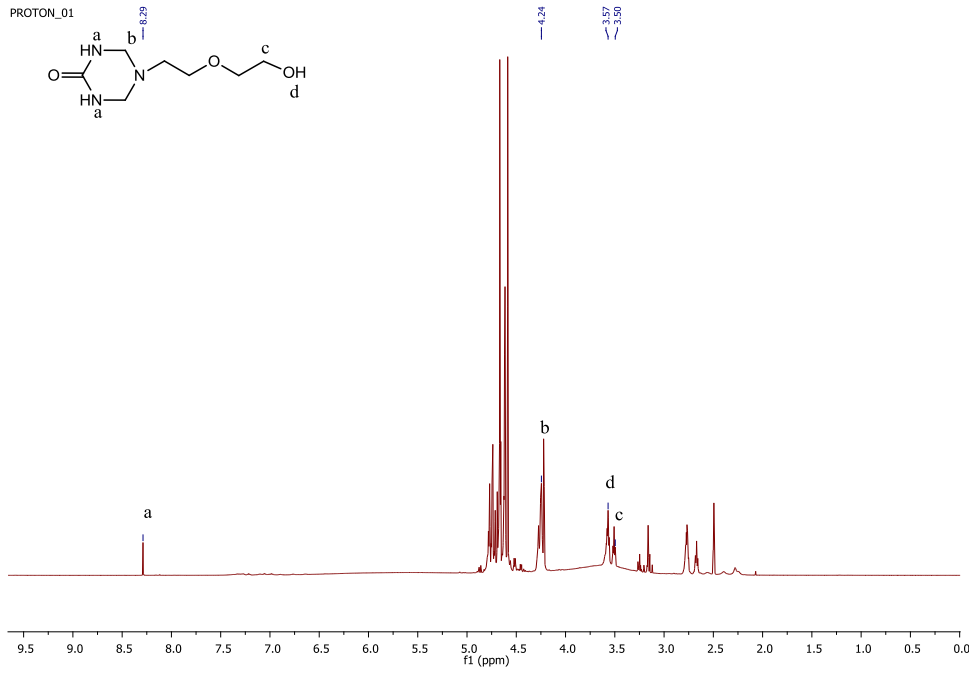
Glikolamin ile elde edilen ürenin ^1H -NMR spektrumunda ise 4.24 ppm'de siklik yapıdaki üre bileşiğin C'larının protonları görülmektedir.(b) Bu H'lerin diğer bileşiklerdekilere göre daha yüksek alanda bulunmaktadır. a protonları ise 8.29 ppm'dedir. Siklikürenin uç konumunda bulunan oksijene bağlı protonu ise 2.52 ppm'de görmek mümkündür. Oksijene bağlı C'un protonu ise 3.5 ppm civarındadır (Şekil 3.8).



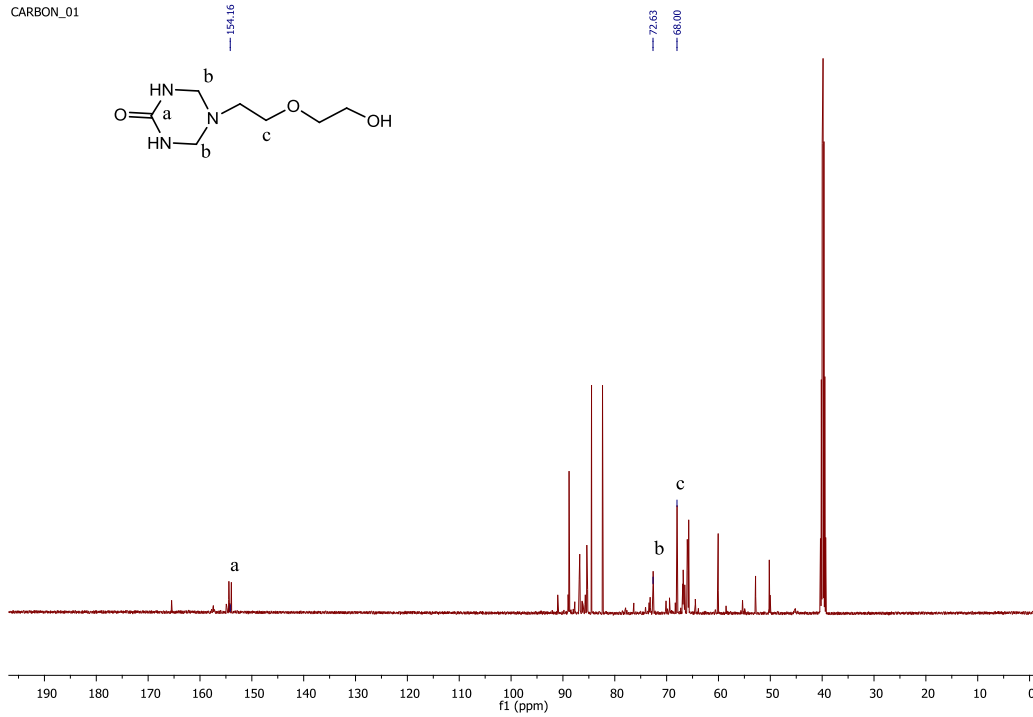
Şekil 3.7 : GA CU FT-IR spektrumu.

Glikolamin ile elde edilen ürenin ^1H -NMR spektrumunda ise 4.24 ppm’de siklik yapıdaki üre bileşiğin C’larının protonları görülmektedir.(b) Bu H’lerin diğer bileşiklerdekilere göre daha yüksek alanda bulunmaktadır. a protonları ise 8.29 ppm’dedir. Siklikürenin uç konumunda bulunan oksijene bağlı protonu ise 2.52 ppm’de görmek mümkündür. Oksijene bağlı C’un protonu ise 3.5 ppm civarındadır (Şekil 3.8).

Glikolamin ile elde edilen ürenin ^{13}C -NMR spektrumunda a konumundaki protonunun kimyasal kayma miktarı 154.16 ppm de gözlenmiştir. Ayrıca yapıdaki b karbonu 72.63 ppm de gözlenirken c konumundaki karbon 68.00 ppm de gözlemlenmiştir. (Şekil 3.9) Bu gözlemler ile yapısal olarak sikloüre yapısı hakkında fikir edinilmiş ilerki reaksiyonlar için kullanılmak üzere bileşik hazırlanmıştır (Şekil 3.9).



Şekil 3.8 : GA CU ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 3.9 : GA CU ^{13}C -NMR spektrumu.

3.2 Reçinelerin sentezi ve karakterizasyonu

Elde ettiğimiz sikloüreler, formaldehit ve sikloheksanon ile bazik ortamda şekil 3.1’de ki düzenek vasıtası ile reaksiyona sokulmuş, değişik tipte bileşikler

kullanılarak sentezlenmiş sikloüre bileşiklerin reçinelere modifiye edilmesi sonucu ele geçen modifiye reçinelerin karakterizasyonunda FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, ³¹P NMR teknikleri ile kullanılmıştır.

Ayrıca elde edilen bu maddelere çözünürlük testi uygulanmıştır. Çözünürlük test sonuçları ve katı ele geçen reçinelerin erime noktaları aşağıdaki gibidir (Çizelge 3.4).

Çizelge 3.4 : Sentezlenen reçinelerin çözünürlük tablosu ve erime noktaları.

REÇİNELER	MeOH	CH ₂ Cl ₂	THF	ASETON	TOLUEN	SU	e.n.
GLI CF RES	HOT	HOT	+	+	+	-	115°C
MA CU10 CF RES	HOT	-	-	+	+	HOT	#
MA CU20 CF RES	+	+	HOT	HOT	+	-	#
MA CU40 CF RES	+	HOT	HOT	+	-	-	65 °C
AA CU 20 CF RES	HOT	-	HOT	HOT	-	-	77 °C
GA20 CF RES	+	+	+	+	+	-	82 °C
GA CU20 CF RES	HOT	-	-	HOT	HOT	-	105 °C

+ = çözünür, - = çözünmez, HOT = sıcakta çözünür, # = oda sıcaklığında sıvı

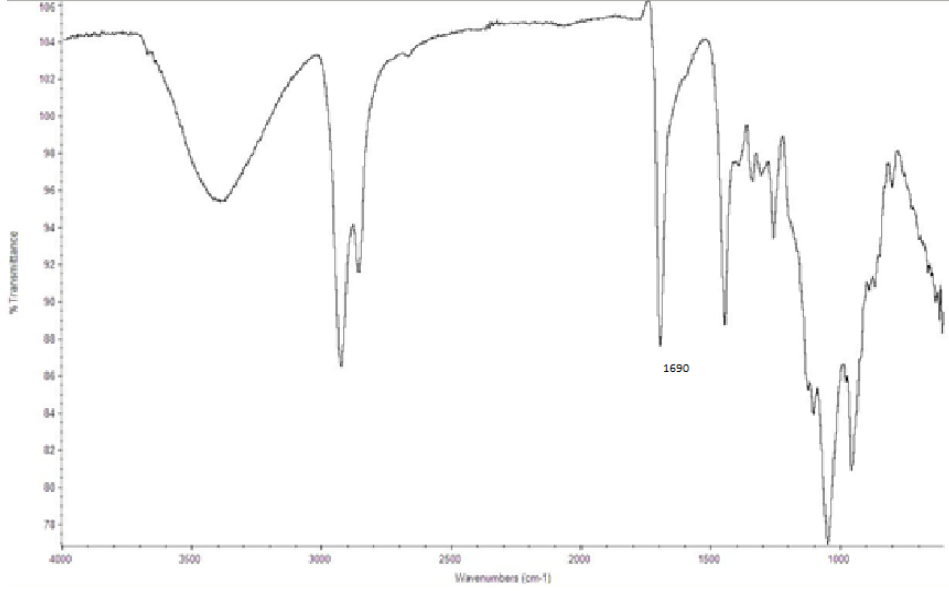
Bu amaçla sentezlenen monoetanolin ile elde edilmiş sikloüre sikloheksanon formaldehit reçinesi molce(sikloüre mol/sikloheksanon mol) %40, %20, %10 oranlarında, alendronik asitten ile elde edilmiş sikloüre sikloheksanon formaldehit reçinesi molce(sikloüre mol/sikloheksanon mol) %20 oranında ve glikolamin ile elde edilmiş sikloüre sikloheksanon formaldehit reçinesi molce(sikloüre mol/sikloheksanon mol) %20 oranında sentezlenmiş, saflaştırılmış ve karakterize edilmiştir.

3.2.1 Dietanolamin (DEA) ile modifiye reçine (1:5) (DA20 – CFR)

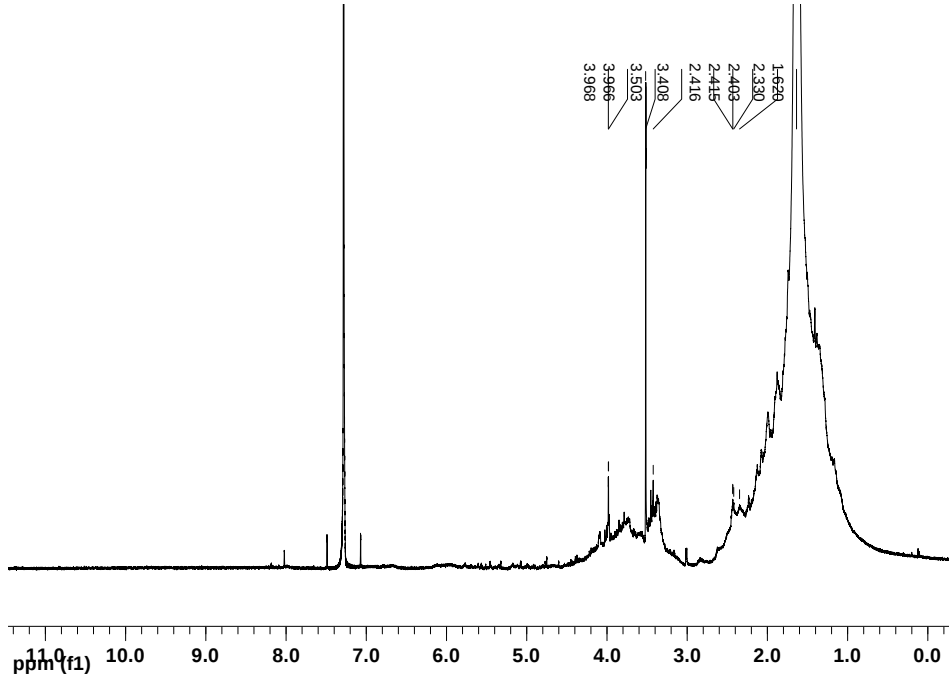
Dietanolamin ile modifiye sikloheksanon-formaldehit reçinesi baz ve ısı katalizi eşliğinde elde edildi. Yapılan reçene sentezinde katalizör kullanılmadı. Sentezde sikloheksanon/formaldehit oranı 1:1'dir. FTIR spektrumları Şekil 4.6'da belirtildiği gibidir.

Bu reçinede Şekil 4.6'da FTIR spektrumu verilen saf reçinede görülen tipik bantlar bulunmaktadır. 1690 cm⁻¹ karbonil C=O bağı oluşumu ve geniş OH bandı FTIR spektrumunda açıkça görülmektedir.

Şekil 3.11’de görüldüğü üzere, 1 ppm – 2.8 ppm arasındaki pikler alifatik –C-H ve –C-H₂ gruplarından gelmektedir. Ayrıca dietanolaminden gelen –CH₂ grupları da bu bölgenin içerisinde kalmıştır. 3 ppm – 4.2 ppm arasında da yine Şekil 3.11’deki saf reçinede görülebilen pikler görülmektedir. ¹H NMR’da spesifik pikler olmadığından ancak ¹H NMR ile FT-IR spektrumlarını karşılaştırılması ile sonuca gidilir.



Şekil 3.10 : DA20 – CFR FT-IR spektrumu.

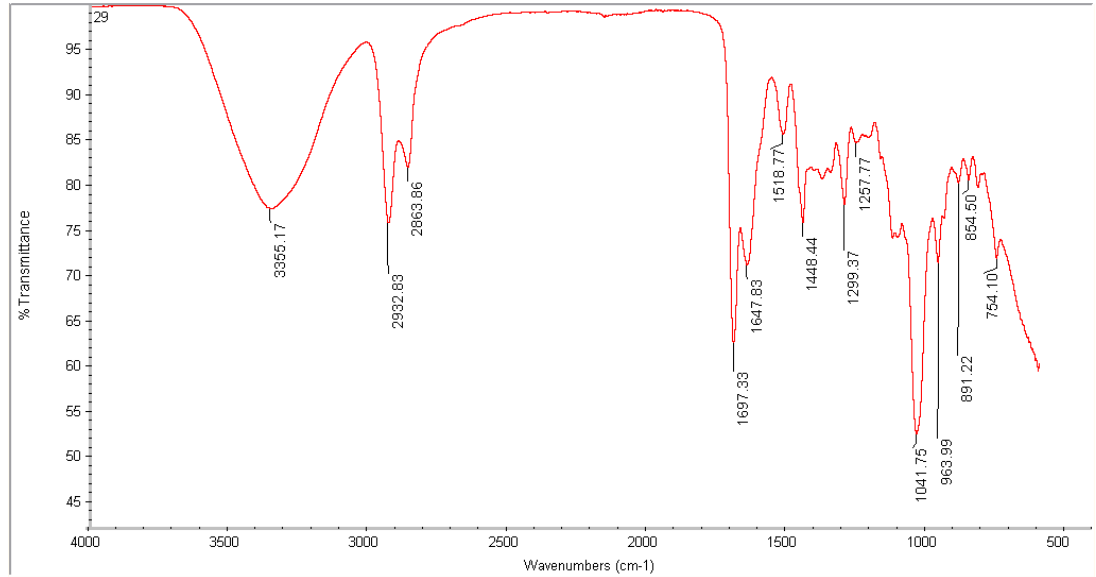


Şekil 3.11 : DA20 – CFR ¹H NMR spektrumu.

3.2.2 Monoetanolamin ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi sentezi ve karakterizasyonu (1:5) (MA CU20-CFR)

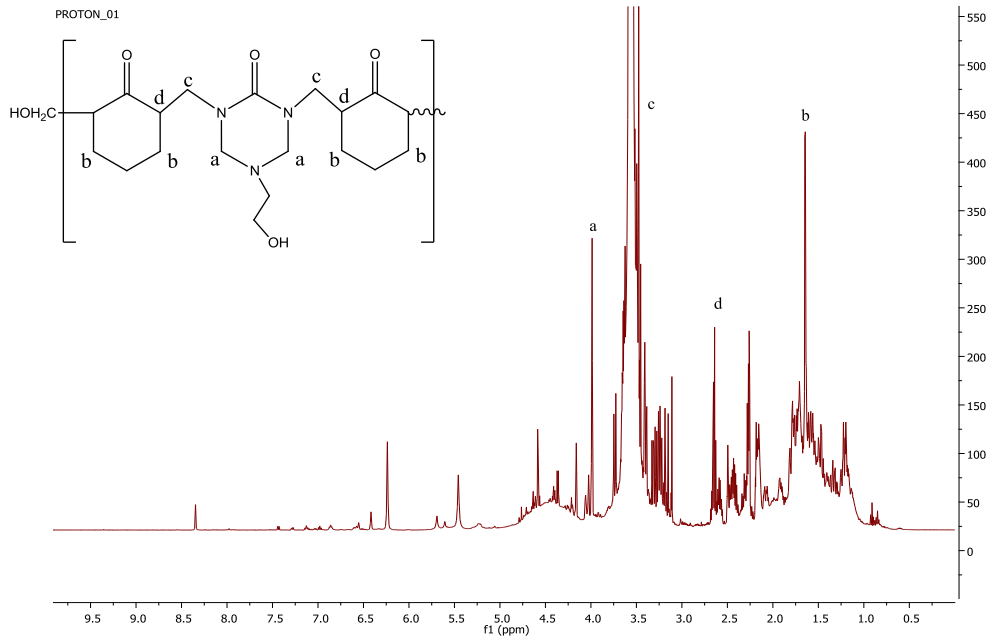
Oluşturulan etanolamin sikloüre yapısından molce %10, 20, 40 oranlarında kullanılarak oluşturulan yapılara FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve alendronik asitli yapılar için ^{31}P NMR yöntemleri ile tayinler gerçekleştirilmiş, olası yapılar ispatlanmaya çalışılmıştır.

Bu reçinede Şekil 3.12’de FTIR spektrumu verilen saf reçinede görülen tipik bantlar bulunmaktadır. Karakteristik amid N-H eğilme piki 1518 cm^{-1} de tek pik halinde gözlemlenmiştir. Ayrıca 1697 cm^{-1} C=O gerilme titreşimleri ile 2932 cm^{-1} civarında ki C-H titreşim pikleri tespit edilmiştir. Ayrıca 3355 cm^{-1} geniş OH bandı FTIR spektrumunda açıkça görülmektedir.



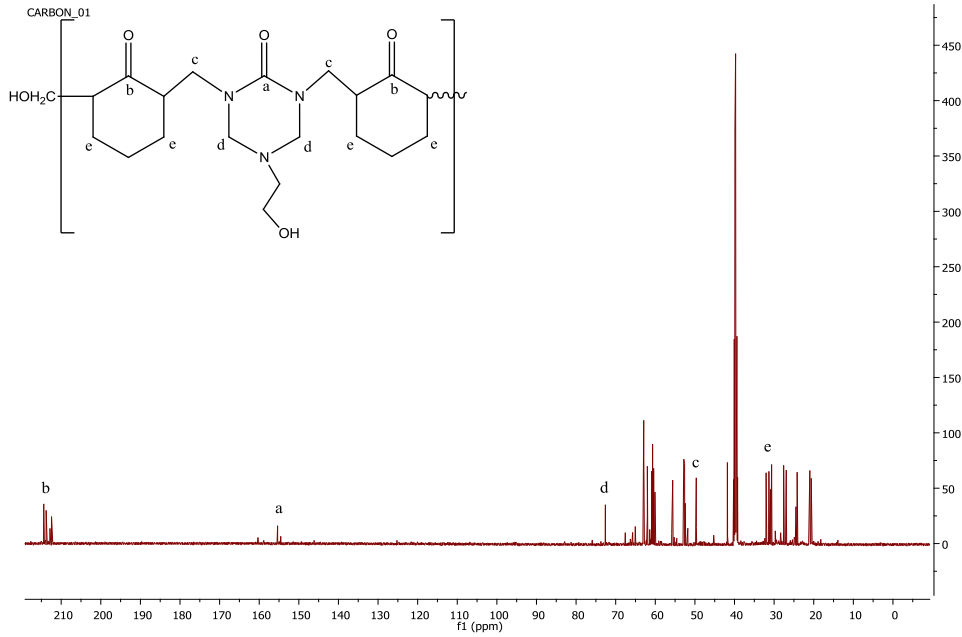
Şekil 3.12 : MA CU20-CFR FT-IR spektrumu.

Etanolamin ile elde edilen sikloüreyle modifiye edilmiş sikloheksanon-formaldehit reçine yapısının ^1H NMR’ında (Şekil 3.13) görüldüğü gibi karbonil grubunun α konumunda bulunan protonun kimyasal kayma değeri 2.62 ppm civarındadır. 4.02 ppm de ise sikloüre yapısında olan protonların kimyasal kayması tespit edilmiştir.



Şekil 3.13 : MA CU20-CFR ^1H NMR spektrumu.

^{13}C NMR spektrumunda ise sikloüre grubunun karbonil grubundaki karbonun kimyasal kayması 156.2 ppm de açıkça görülmektedir. Bu sikloürenin kendi kimyasal kaymasından 1 ppm daha düşük bölgededir. Ayrıca yapıda ki sikloheksanon halkasında bulunan karbonil grubunun kayması 213.8 ppm civarında açıkça görülmektedir. (Şekil 3.14)

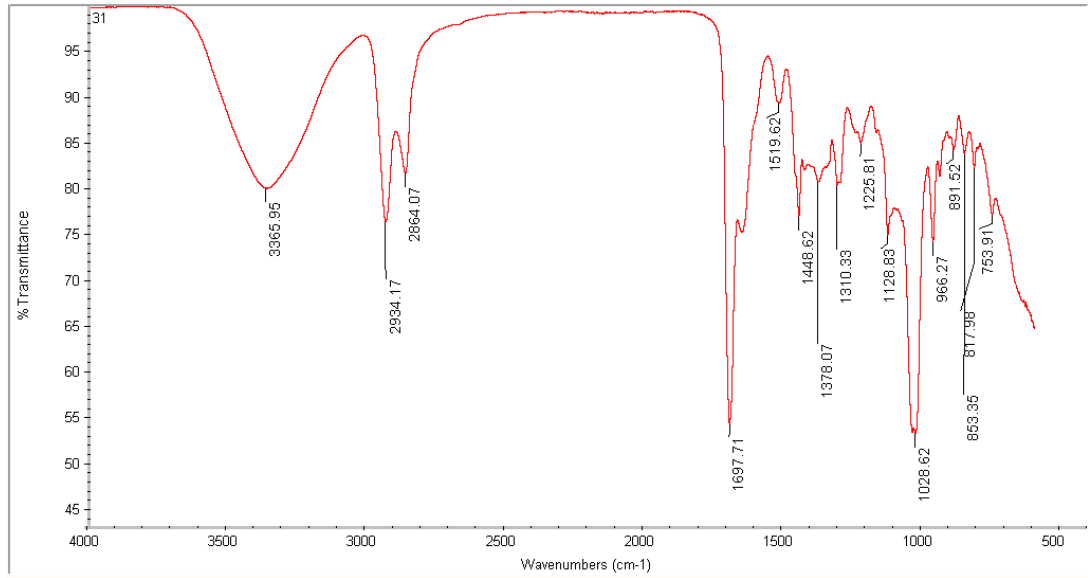


Şekil 3.14 : MA CU20-CFR ^{13}C NMR spektrumu.

3.2.3 Monoetanolamin ile elde edilmiş sikloöreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi sentezi ve karakterizasyonu (1:10) (MA CU10-CFR)

Yapılan çalışmalarda farklı monoetanol oranları denenmiş, denemeler sonucu ele geçen ürünlerin fiziksel ve kimyasal yönden farklılıkları incelenmiştir. Bu nedenle elde edilen monoetanolamin sikloheksanon 1:10 mol oranındaki reçinenin farklı fiziksel özellikler gösterdiği TLC, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR gibi yöntemler ile tespit edilmiştir.

Bu nedenle yapılan IR çalışmasında N-H eğilme piki 1659 cm^{-1} de tek pik ve. Ayrıca 1697 cm^{-1} 'e kaymış olan C=O gerilme titreşimleri ile 2934 cm^{-1} civarında ki C-H titreşim pikleri tespit edilmiştir. Ayrıca 3365 cm^{-1} 'de yayvan OH bandı FTIR spektrumunda görmekte mümkündür. (Şekil 3.15)

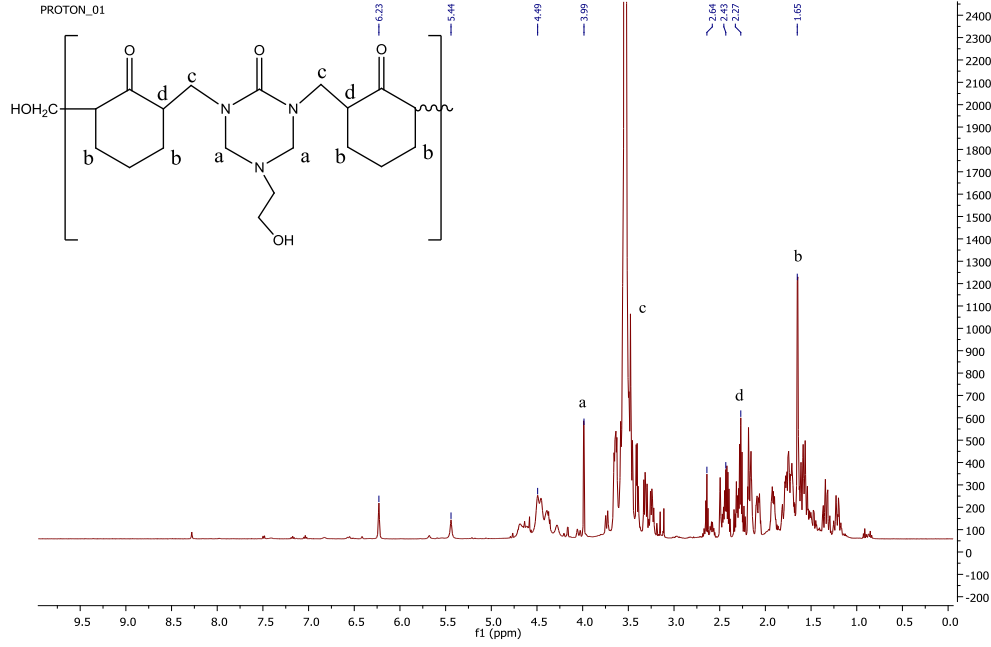


Şekil 3.15 : MA CU10-CFR IR spektrumu.

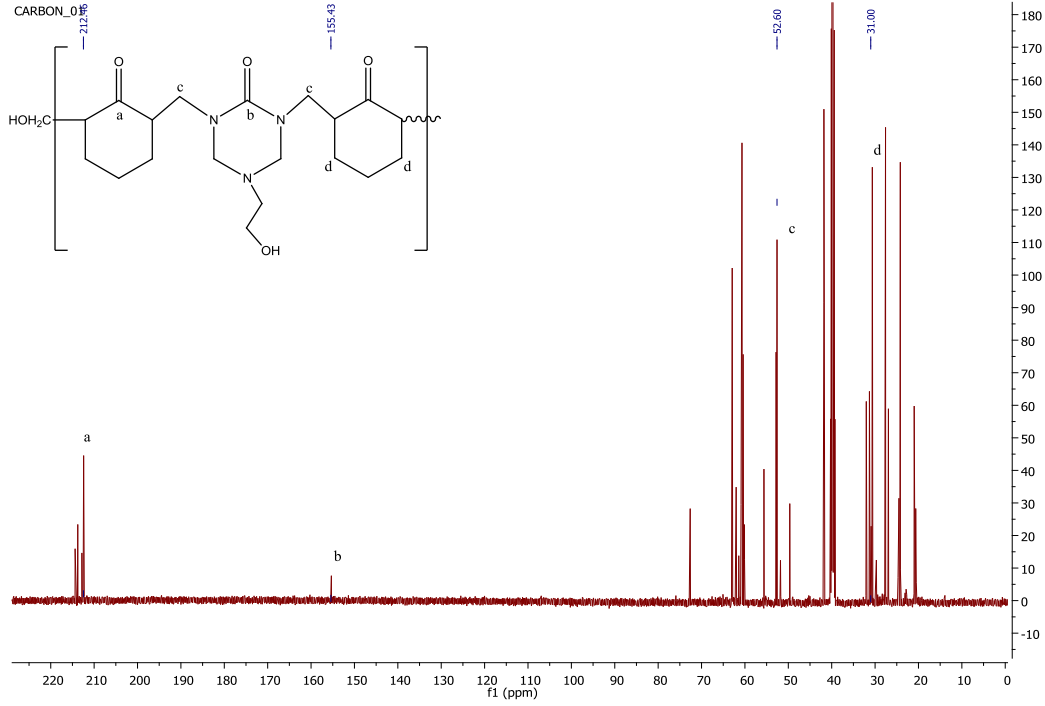
Etanolamin ile elde edilen sikloöreyle modifiye edilmiş sikloheksanon-formaldehit reçine yapısının ^1H NMR'ında görüldüğü gibi karbonil grubunun α konumunda bulunan protonun kimyasal kayma değeri 2.43 ppm civarındadır. 3.99 ppm de ise sikloöre yapısında olan protonların kimyasal kayması tespit edilmiştir (Şekil 3.16).

^{13}C NMR spektrumunda ise sikloöre grubunun karbonil grubundan ki karbonun kimyasal kayması 156.2 ppm de açıkça görülmektedir. Bu sikloörenin kendi kimyasal kaymasından 1 ppm daha düşük bölgededir. Ayrıca yapıda ki sikloheksanon halkasında bulunan karbonil grubunun kayması 213.8 ppm civarında

açıkça görülmektedir. Oranların farklı olmasından kaynaklanan pik şiddeti değişimleri spektrumda gözlemlenmektedir (Şekil 3.17).



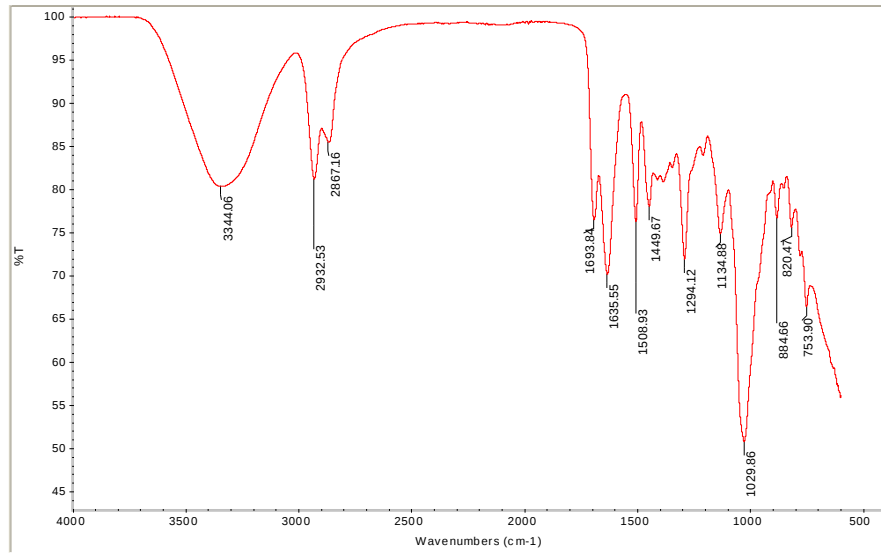
Şekil 3.16 : MA CU10-CFR ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.17 : MA CU10-CFR ^{13}C NMR spektrumu.

3.2.4 Monoetanolamin ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi sentezi ve karakterizasyonu (2:5) (MA CU40-CFR)

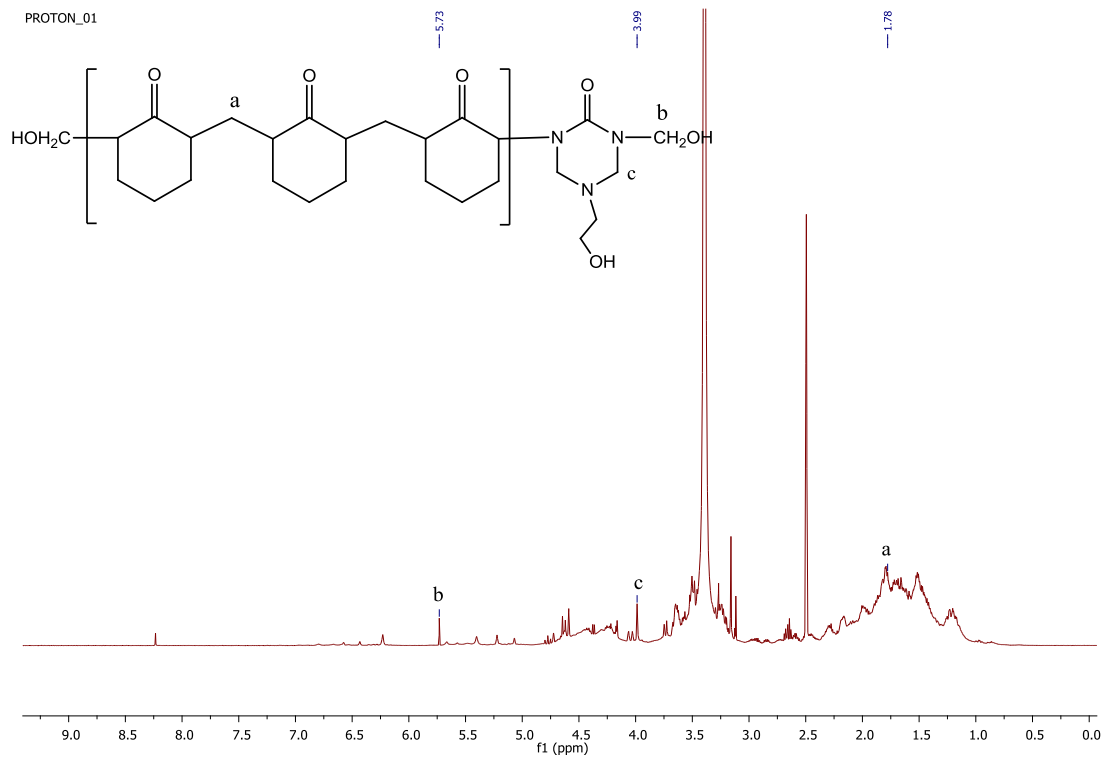
Karakteristik amid N-H eğilme piki 1635 cm^{-1} de tek pik ve 1:5 oranında üretilen reçineye göre daha keskin bir şekilde gözlemlenmektedir. Ayrıca 1693 cm^{-1} C=O gerilme titreşimleri ile 2932 cm^{-1} civarında ki C-H titreşim pikleri tespit edilmiştir. Ayrıca 3355 cm^{-1} geniş OH bandı FTIR spektrumunda açıkça görülmektedir (Şekil 3.18).



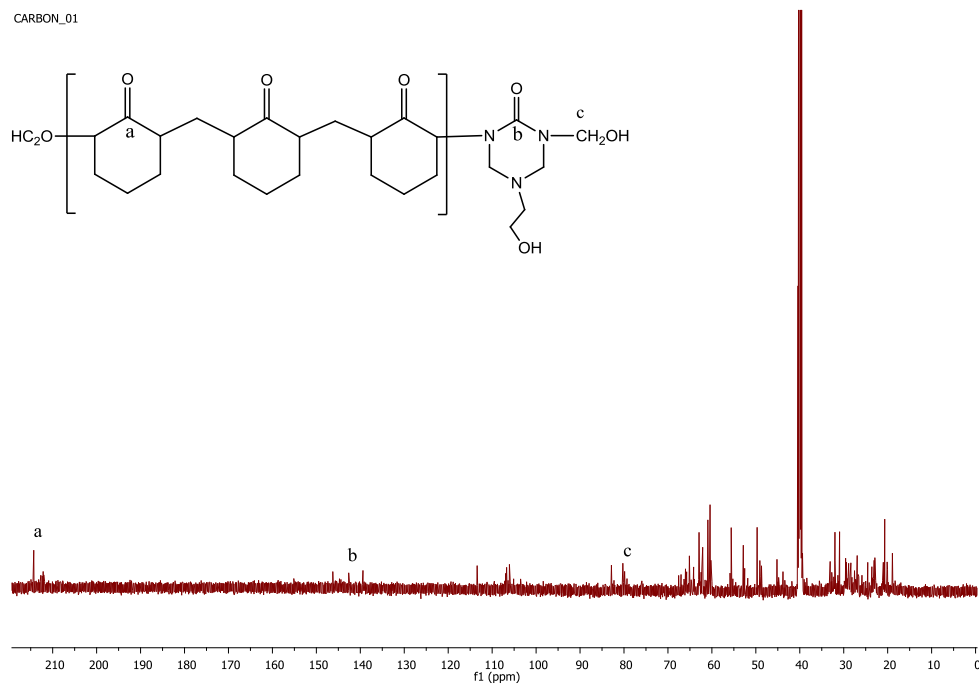
Şekil 3.18 : MA CU40-CFR IR spektrumu.

Etanolamin ile elde edilen sikloüreyle modifiye edilmiş sikloheksanon-formaldehit reçine yapısının ^1H NMR'ında Şekil 3.19 görüldüğü gibi karbonil grubunun α konumunda bulunan protonun kimyasal kayma değeri 2.62 ppm civarındadır. 4.02 ppm de ise sikloüre yapısında olan protonların kimyasal kayması tespit edilmiştir.

^{13}C NMR spektrumunda ise sikloüre grubunun karbonil grubundan ki karbonun kimyasal kayması 143.2 ppm de açıkça görülmektedir. Bu sikloürenin kendi kimyasal kaymasından 1 ppm daha düşük bölgededir. Ayrıca yapıda ki sikloheksanon halkasında bulunan karbonil grubunun kayması 215.8 ppm civarında açıkça görülmektedir. Oranların farklı olmasından kaynaklanan pik şiddeti değişimleri ve yüksek alana kaymalar açıkça spektrumda gözlemlenmektedir.



Şekil 3.19 : MA CU40-CFR ^1H NMR spektrumu.

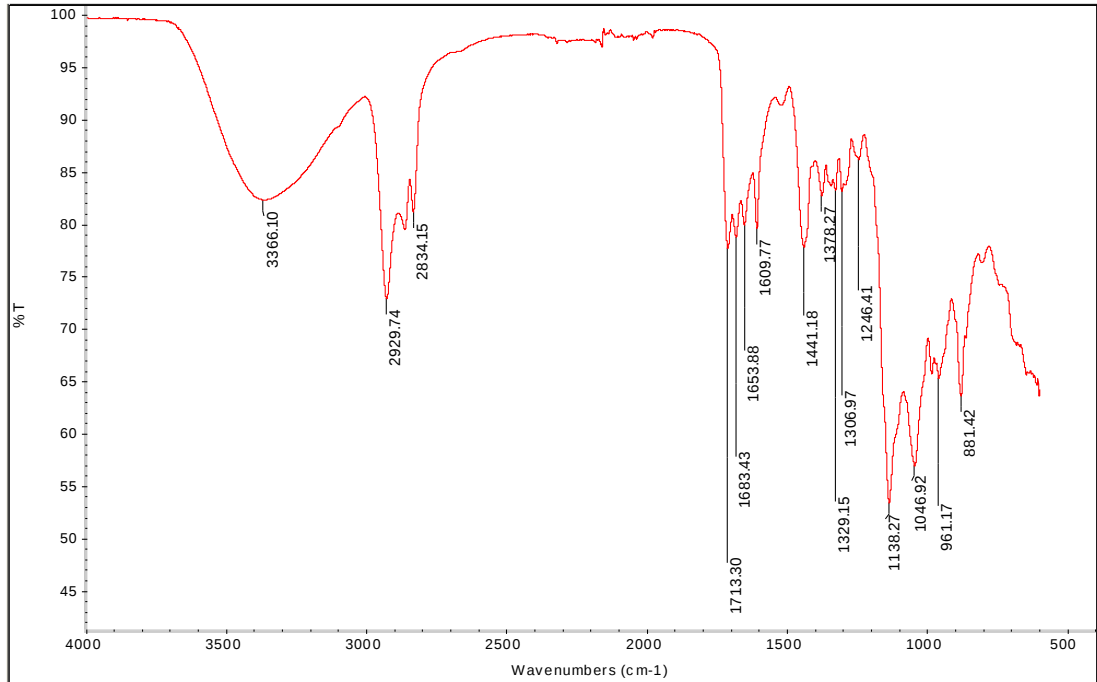


Şekil 3.20 : MA CU40-CFR ^{13}C NMR spektrumu.

3.2.5 Alendronik asit ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi sentezi ve karakterizasyonu (1:5) (AA CU20-CFR)

Bu çalışmada farklı tip sikloüre bileşiklerinin sentezlenip sikloheksanon formaldehit reçine yapısına katılması amaçlanmıştır. Bu nedenle alendronik asit kullanılarak oluşturulan sikloüre yapısı reçineye bağlanmış fiziksel ve kimyasal özellikleri tespit edilmiştir. Bu özelliklerin tespiti için TLC, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR gibi yöntemlerden yararlanılmış, oluşan birleşik karakterize edilmeye çalışılmıştır.

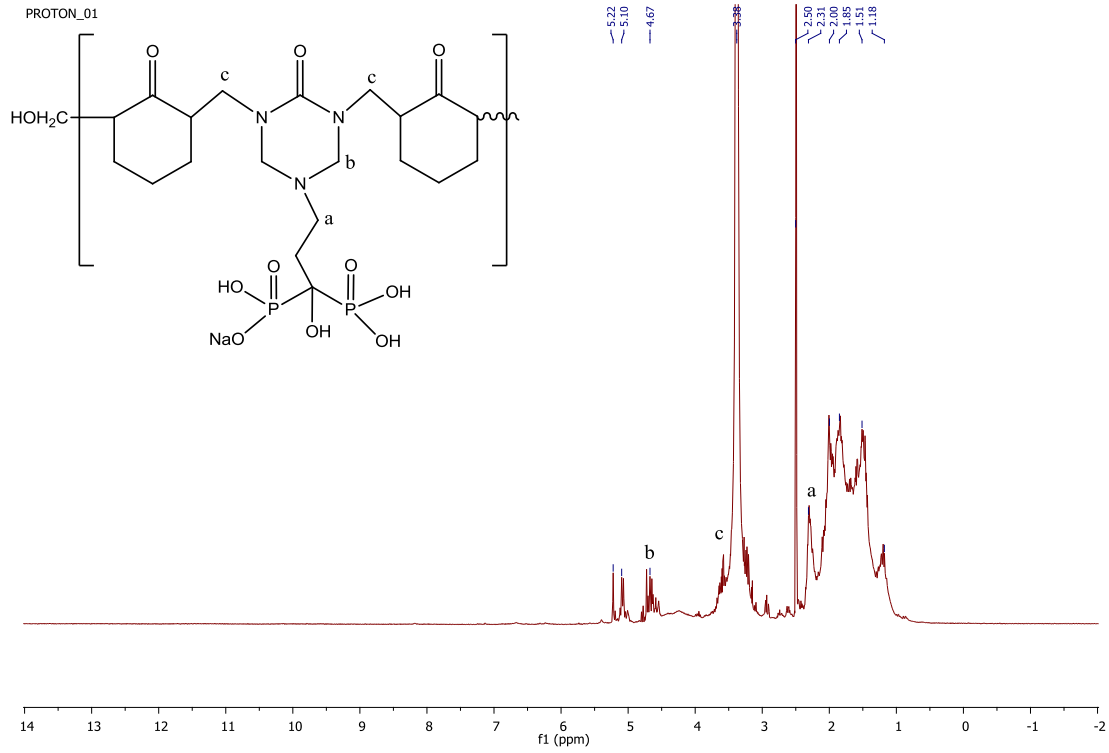
Karakteristik amid N-H eğilme piki 1653 cm^{-1} de tek pik ve 1:5 oranında üretilen reçineye göre daha keskin bir şekilde gözlemlenmektedir. Ayrıca 1683 cm^{-1} C=O gerilme titreşimleri ile 2929 cm^{-1} civarında ki C-H titreşim pikleri tespit edilmiştir. Ayrıca 3366 cm^{-1} geniş OH bandı FTIR spektrumunda açıkça görülmektedir bu pik alendronik asitten gelen OH grupları ile daha baskın hale gelmektedir.



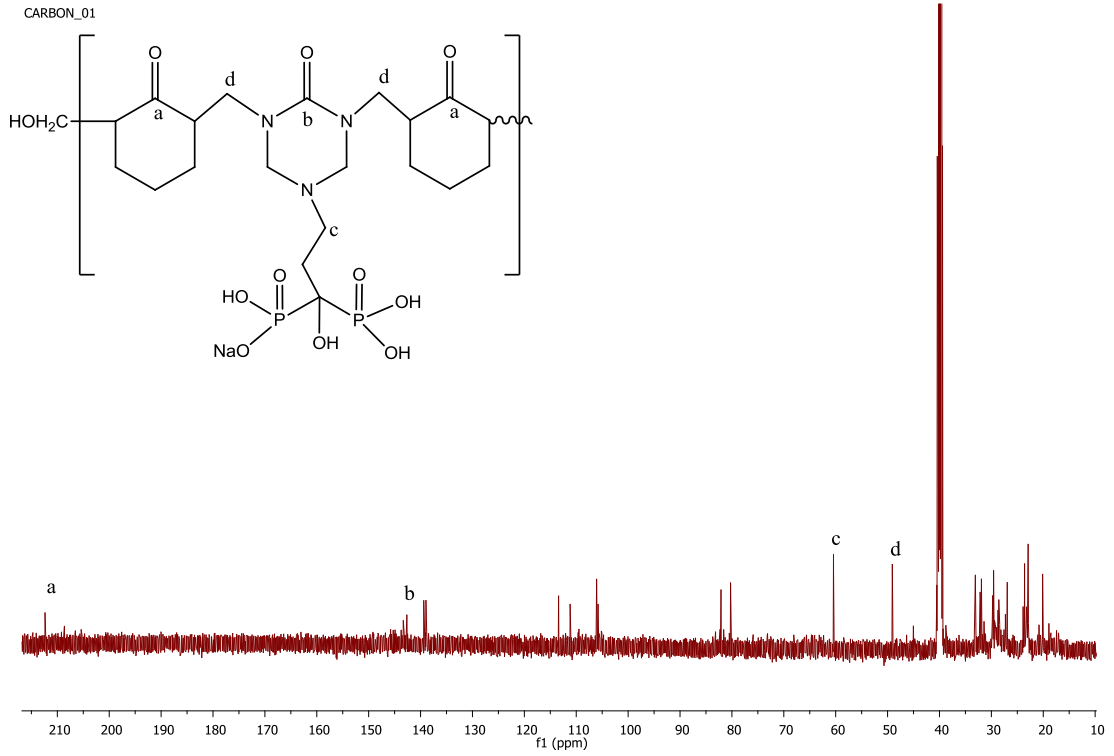
Şekil 3.21 : AA CU20-CFR IR spektrumu.

Alendronik asit ile elde edilen sikloüreyle modifiye edilmiş sikloheksanon-formaldehit reçine yapısının ^1H NMR’ında görüldüğü gibi karbonil grubunun α konumunda bulunan protonun kimyasal kayma değeri 2.31 ppm civarındadır. 4.52 ppm de ise sikloüre yapısında olan protonların kimyasal kayması tespit edilmiştir (Şekil 3.22).

^{13}C NMR spektrumunda ise sikloüre grubunun karbonil grubundan ki karbonun kimyasal kayması 145.2 ppm de açıkça görülmektedir. Bu grubun diğer sikloüre modifiye reçinelere göre farklılaştığı görülmektedir. Bu sikloürenin kendi kimyasal kaymasından 6 ppm kadar daha düşük bölgededir. Ayrıca yapıdaki sikloheksanon halkasında bulunan karbonil grubunun kayması 214.8 ppm civarında açıkça görülmektedir. Oranların farklı olmasından kaynaklanan pik şiddeti değişimleri spektrumda gözlemlenmektedir (Şekil 3.23).



Şekil 3.22 : AA CU20-CFR ^1H NMR spektrumu.

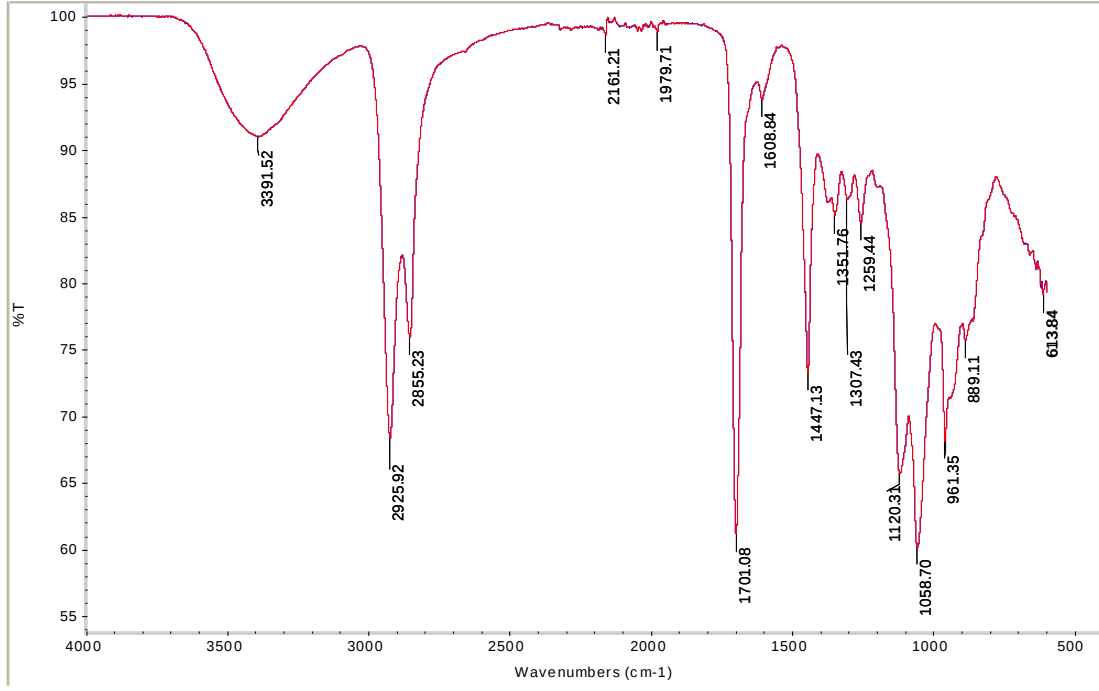


Şekil 3.23 : AA CU20-CFR ^{13}C NMR spektrumu.

3.2.6 Glikolamin (2-(2-aminoetoksil)etanol) ile elde edilmiş sikloüreyle modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi sentezi ve karakterizasyonu (1:5) (GA CU20-CFR)

Glikol amin kullanılarak oluşturulan sikloüre yapısı reçineye bağlanmış fiziksel ve kimyasal özellikleri tespit edilmiştir. Bu özelliklerin tespiti için TLC, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR gibi yöntemlerden yararlanılmış, oluşan birleşik karakterize edilmeye çalışılmıştır.

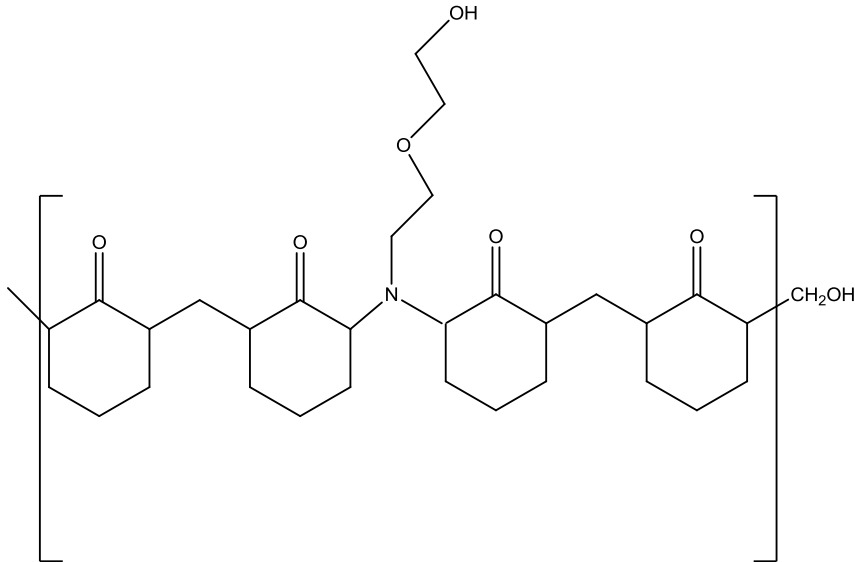
Karakteristik amid N-H eğilme piki 1608 cm^{-1} de tek pik ve 1:5 oranında üretilen reçineye göre daha keskin bir şekilde gözlemlenmektedir. Ayrıca 1701 cm^{-1} C=O gerilme titreşimleri ile 2925 cm^{-1} civarında ki C-H titreşim pikleri tespit edilmiştir. Ayrıca 3355 cm^{-1} geniş OH bandı FTIR spektrumunda açıkça görülmektedir bu pik alendronik asitten gelen OH grupları ile daha baskın hale gelmektedir.



Şekil 3.24 : GA CU20-CFR IR spektrumu.

^1H NMR, ^{13}C NMR spektrumları çözünürlük zorluğu nedeniyle elde edilememiş, sonuç alınamamıştır.

3.2.7 Glikolamin (2-(2-aminoetoksil)etanol) ile modifiye sikloheksanon – formaldehit reçinesi sentezi ve karakterizasyonu (1:5) (GA20-CFR)



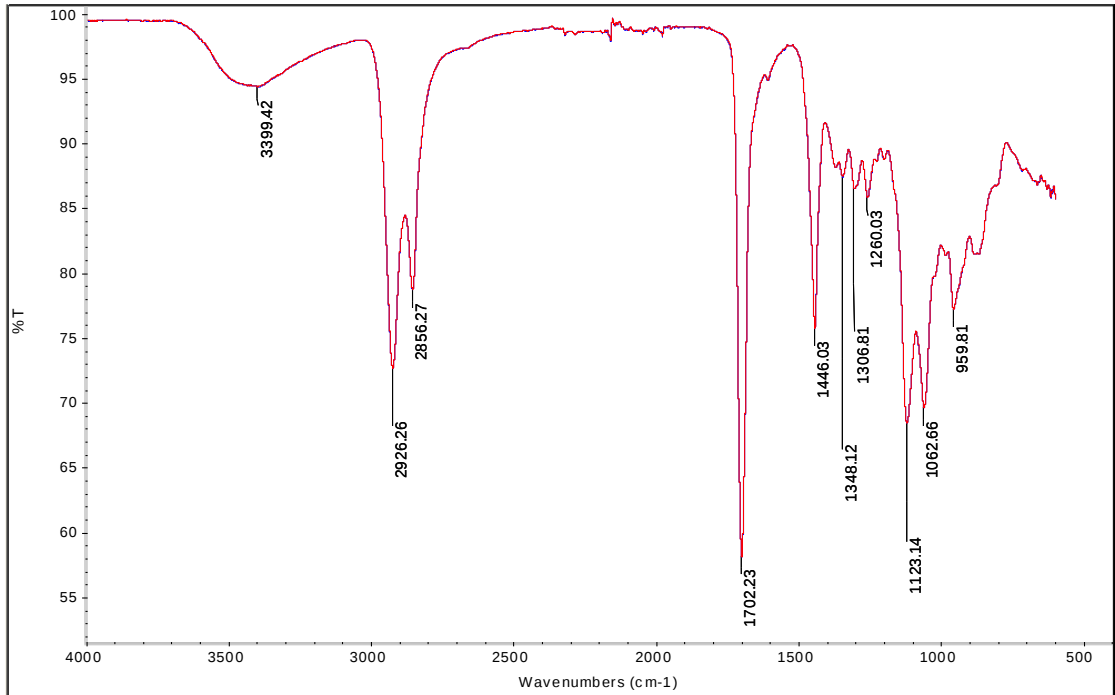
Şekil 3.25 : GA20-CFR muhtemel yapısı.

Reçineyi süstitüsyon çalışmaları yanında ayrıca reçineye farklı organik bileşiklerin bağlanma denemeleri gerçekleştirilmiş ve bu sebeple glikolamin bileşiği reçineye direkt olarak bağlamak istenmiştir. Bu çalışmada mol oranı olarak 1:5 mol oranında glikolamin-sikloheksanon kullanılmış olup katalizör olmasızın ısı katalizliğinde ve metanol çözücülüğünde çalışma yürütölmüştür.

Ayrıca 1702 cm^{-1} C=O gerilme titreşimleri ile 2926 cm^{-1} civarında ki C-H titreşim pikleri tespit edilmiştir. Ayrıca 3399 cm^{-1} geniş OH bandı FTIR spektrumunda açıkça görölmektedir bu pik alendronik asitten gelen OH grupları ile daha baskın hale gelmektedir (şekil 3.26).

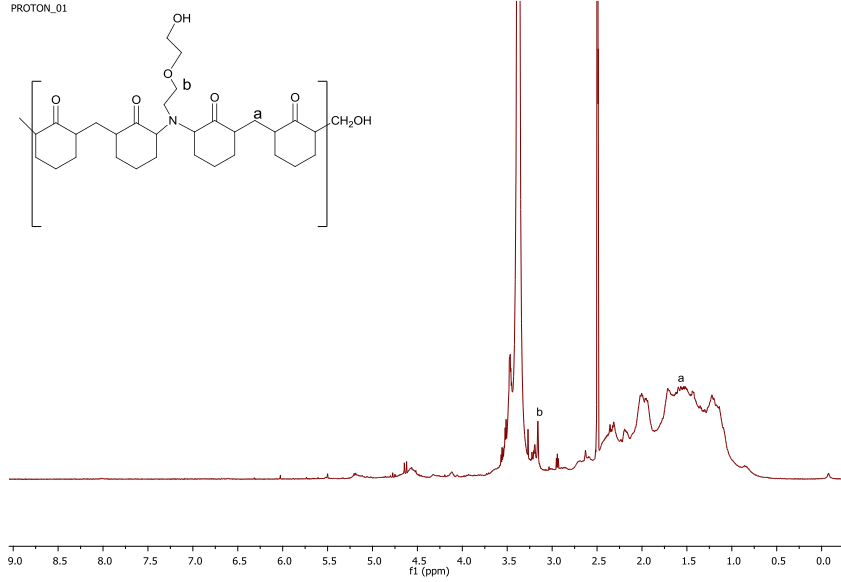
Reçineye *in situ* modifikasyon olarak uygulanan glikolamin bileşiğinin reçineye nasıl bağlandığı yönündeki çalışmalar amacıyla ^1H NMR spektrumu alınmış ve spektrumlar sonrası elde edilen bileşiğin yapısı şekil 3.25'deki gibi olduğu anlaşılmıştır. Buna göre;

^1H NMR spektrumunda reçine ile glikolaminin ara yapısını oluşturan karbon proton 2.98 ppm de, reçinenin yapısındaki karbon protonları 1.5 ppm civarında tespit edilmiştir.



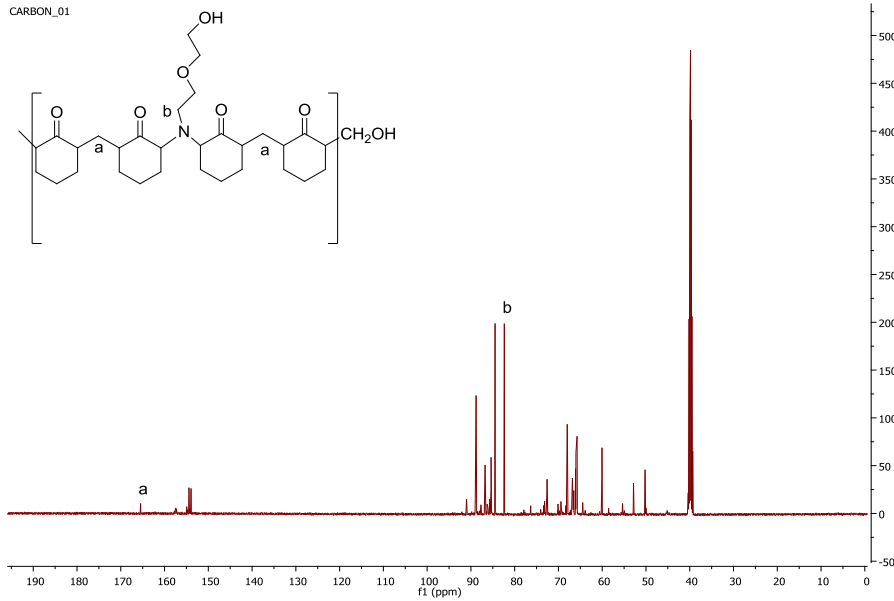
şekil 3.26 : GA CU20-CFR IR spektrumu.

^1H NMR spektrumunda reçine ile glikolaminin ara yapısını oluşturan karbon proton 2.98 ppm de, reçinenin yapısındaki karbon protonları 1.5 ppm civarında tespit edilmiştir.



Şekil 3.27 : GA20-CFR ^1H NMR spektrumu.

^{13}C NMR ile yapılan çalışmada ise elde edilen ürünün karakterizasyonu pekiştirilmiştir. Buna göre; **b** karbonu 82.59 glikol amin yapısı içinde ki **a** karbonu ise 166.45 ppm'de görülmektedir (Şekil 3.28).



Şekil 3.28 : GA20-CFR ^{13}C NMR spektrumu.

KAYNAKLAR

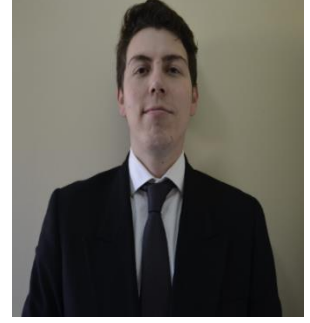
- [1] **Marrison, R.T. ve Boyd, R.N.** (1983). Aldehydes and Ketones, 617-647, *Organic Chemistry*, Third Edition, Allyn and Bacon, Boston.
- [2] **Talınlı, E.N.** (1986). Hidroksi Ketonların Fenolik Bileşiklerle Reaksiyonu.
- [3] **Affrossman, S., Comrie, R.F., MacDonald, S.M.** (1998). Interaction of a model epoxy resin compound, diethanolamine, with aluminium surfaces studied by static SIMS and XPS, *The Royal Society of Chemistry*, **94**, 289-294.
- [4] **Mark, H.F. ve Gaylord, N.G.** (1964). *Polyketones*, **11**, 273-278, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, First Edition, Interscience, New York.
- [5] **Nielsen, A.T. ve Houlihan, W.J.** (1968). *Aldol Condensation*, **16**, 1-40, Organic Reactions, Jhon Wiley and Sons, New York.
- [6] **Çıvgınoğlu, Ö.** (1995). Metil-Etil Keton-Formaldehit Reçinesinin Modifikasyonları, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [7] **Kızılcan, N. ve Akar, A.** (1999). In Situ Modified Reactive Cyclohexanone-Formaldehyde Resins, *Die. Angew, Makro.*, **266**, 1-6.
- [8] **Matthaei, S. S. ve Holger, G.** (1990). Dekorative Coating for Candles, *C. A.*, **113**, 99531.
- [9] **Gloeckner, P., Andrejewski, W., Bergmann, H.-P., Brueckner, I., Denking, P., Ewald, M., Weber, T.** (2006). 7,101,958. United States of America.
- [10] **Andrejewski, W., Wenning, A., Gloeckner, P.** (2007). 7,183,372. Unites States of America.
- [11] **Akelah, A. and Sherrington, D.C.** (1981). Application of functionalised polymers in organic synthesis, *Chem. Rev.*, **81**, 557-587.
- [12] **Akar, A. ve Öztürk, T.** (1988). Modification of Cyclohexanone-Formaldehyde Resin, *Die. Angew, Makro*, **156**, 49-58.
- [13] **Compbell, T.W., Sorenson, W., Sweeney, F.** (1968). Preparative Methods of Polymer Chemistry, Second Edition, Wiley-Interscience, New York.
- [14] **Kızılcan, N. ve Akar, A.** (1998). Chain Extended Cyclohexanone-Formaldehyde and Acetophenone-Formaldehyde Resins, *Jour. Of Appl. Poly. Sci.*, **70**, 655-663, John Wiley & Sons.

- [15] **Kızılcan, N. ve Akar, A.** (1996). Modification of Acetophenone-Formaldehyde and Cyclohexanone-Formaldehyde Resins, *Jour. Of Appl. Poly. Sci.*, **60**, 465-476, John Wiley & Sons.
- [16] **Cung, W. ve Norman, E.** (1990). (Grace W.R. and Co), *Eur.Pat.Appl. E. P* 364738 10 pp, Caster oil based polyoxyalleylene-polyurethanes for underbody coating and the like, **113**, 99531.
- [17] **Gloeckner, P., Andrejewski, W., Bergmann, H.-P., Brueckner, I., Denking, P., Ewald, M., Weber, T.** (2006). 7,101,958. United States of America.
- [18] **Köken, N.** (1990). Ketonik Reçinelerin Modifikasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [19] **Kızılcan, N.** (1995). Modifiye Keton/Aldehit Reçineleri, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20] **Kızılcan, N. ve Akar, A.** (1997). Chain extension of ketonic resins, *Macromol. Symp.*, **122**, 349-354.
- [21] **Thakor, M.K. ve Patel R.T.,** Hathi M.V., (2009). Modified Cyclohexanone-Formaldehyde Resin as an Epoxy Resin Curing Agent, *Int. Jour. of Poly. Mat.*, **59**, 192-199.
- [22] **Blicke, F.F.** (1942). The Mannich reaction; *Organic Reactions*, John Wiley & Sons, **1**, 303.
- [23] **House, H.O.** (1972). Modern Synthetic Reactions, Second Edition, W.A. Benjamin Inc., California.
- [24] **Cummings, T.F. ve Shelton, J.R.** (1960). Mannich reaction mechanism, *J. Org. Chem.* **25**, 419-423.
- [25] **Hansel, W. ve Haller, R.** (1970). Structure of condensation products from acetone dicarboxylic acid esters and aldehydes, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, 303:334-338.
- [26] **King, F.D.** (1983), *Tetrahedron Lett.* **24**, 3281.
- [27] **Gautier, J.A., Miocque, M., Quan, D.Q.** (1964). Reaction de Mannich sur la p-hydroxyacetophenone, *Compt. Rend Acad. Sci.*, **258**, 3731-3734.
- [28] **Sellet, L.** (1971). 3,627,719. United States of America.
- [29] **Ebewele, R. O., River, B. H., Myers, G. E.** (1994). Behavior of amine-modified urea-formaldehyde-bonded wood joints at low formaldehyde/urea molar ratios, *Journal of Applied Polymer Science*, **52**, 689-700
- [30] **Dupre, F.C.** (2000). 6,114,491, United States of America.
- [31] **Kolobov, M. Y., Bakulev, V. A., Mokrushin, V. S., Lebedev, A. T.** (1987). Heterocyclization of compounds containing diazo and cyano groups. 5. 2-Diazo-2-cyanoacetazide in the synthesis of 5-halo-1H-1,2,3-triazole-4-carboxylic acid azides, *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, **23**, 1202-1206.

- [32] **Khairullina R.R., Geniyatova A.R., Ibragimov A.G., Dzhemilev, U.M.,** (2012). Sythesis of 5-Alkyl-1,3,5- triazinan-2-ones and 5-Alkyl-1,3,5-tri-azinane-2-thiones using Cu- and Sm- Containing Catalyst, *Russian Journal of Organic Chemistry*, **49**, 904-908.
- [33] **Tramontini, M., Angiolini, L., Ghedini, N.,** (1988). Mannich bases in polymer chemistry, *Polymer*, **29**, 771-778.
- [34] **Kızılcan, N. ve Akar, A., Galiöğlu O.** (1993). Modified cyclohexanone–formaldehyde and acetophenone–formaldehyde resins, *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, 577-584.
- [35] **Czerwonka, D.G. ve Kucharski M.** (2005). New melamine–formaldehyde–ketone polymers. II. Dissolution of melamine in reactive solvents prepared from cyclohexanone, *Journal of Applied Polymer Science*, **96**, 77-85.
- [36] **Ren, H., Zhang, Q., Chen, X., Zhao, W.** (2007). A molecular simulation study of a series of cyclohexanone formaldehyde resins: Properties and applications in plastic printing, *Polymer*, **48**, 887-89.
- [37] **Patel, H. S., Naji, A.M.** (2010). Novel unsaturated polyester resins based on (maleated cyclohexanone-formaldehyde resin)-(epoxy resin) condensation, *International Journal of Plastics Technology*, **14**, 17-37.
- [38] **Thakor, M. K., Patel R. T., Hathi, M. V.** (2010). Modified Cyclohexanone-Formaldehyde Resin as an Epoxy Resin Curing Agent, *International Journal of Polymeric Materials*, **59**, 192-199.
- [39] **Balas, A.** (1981). Synthesis of crosslinked urethane polymers from cyclohexanone formaldehyde resin and diisocyanates, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **19**, 3181-3195.
- [40] **Clapp, J. G. ve Parham, T. M.** (1991). Properties and uses of liquid urea-triazone-based nitrogen fertilizers, Nutrient Cycling in Agroecosystems, **28**, 228-232.
- [43] **Jacobson, S. E.** (1987). Formaldehyde hydroformylation to glycol aldehyde via rhodium phosphine-amine and phosphine-amide catalysts, *Journal of Molecular Catalysis*, **41**, 163-183.
- [44] **Kumlin, K., Simonson, R.** (1981). Urea-formaldehyde resins 4. Formation of condensation products during resin preparation, *Macromolecular Materials and Engineering*, **93**, 27-42.
- [45] **Rongzu, H., Yanjun L., Yingao F., Jinsheng W., Yi X.** (1996). The hydrolytic stability of some cyclourea compounds, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **46**, 1283-1296.
- [46] **Saito, S., ve Yamamoto, H.** (1999). Directed Aldol Condensation, *Chemistry - A European Journal*, **5**, 1959-1962.
- [47] **Arend, M., Westermann, B., Risch, N.** (1998). Modern Variants of the Mannich Reaction, *Angewandte Chemie International Edition*, **37**, 1044-1070.

- [48] **Gafarov, A. N., Punegova, L. N., Loginova, É. I., Novikov, S. S., Titov N. K.** (1978). Condensation of monoethanolamine with formaldehyde, *Russian Chemical Bulletin*, **27**, 1938.
- [49] **Punegova L. N., Marchenko, G. A., Al'fonsov, V. A., Il'yasov, A. V.** (1984). Nitration of the condensation products of monoethanolamine and formaldehyde, *Russian Chemical Bulletin*, **33**, 1885-1900.
- [50] **Lamprecht, G.** (2009). *In vitro* determination of the release of alendronic acid from alendronate tablets of different brands during deglutition, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **98**, 3575-3581.
- [51] **Sando, T., Tanno, T., Kamio. K.** (1975). JP7513,415, *Chem. Abstr.* **83**, 61889g.
- [52] **Hurst, D.A. ve Miller, W.** (1947). US 2,540,886.
- [53] **Lichtenfeld, K., Poukert, R., Schoeneberg, H.** (1983). DD 159,342.
- [54] **Fessenden, R.J. ve Fessenden, J.S.** Çev: Uyar, T., (1992). *Organik Kimya*, Güneş Kitabevi, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Mehmet Ali Aydemir

Doğum Yeri ve Tarihi : Sarıyer, 1989

E-Posta : aydemirme@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, İ.T.Ü., Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümü
- **Yükseklisans** : 2014, İ.T.Ü., Kimya, Kimya