

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

OKSAZOLİNLER ÜZERİNDEN POLİESTER SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Züleyha ASLANHAN

Anabilim Dalı : KİMYA

Programı : KİMYAGERLİK

MAYIS 2003

OKSAZOLİNLER ÜZERİNDEN POLİESTER SENTEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Züleyha ASLANHAN
(509991067)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 28 Mayıs 2003

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Naciye TALINLI
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Ahmet AKAR (İ.T.Ü)
Prof. Dr. Ümit TUNCA (İ.T.Ü)

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmam boyunca danışmanım olarak her konuda desteğini gördüğüm hocam Prof. Dr. Naciye Talınlı'ya, deneysel çalışmalarım sırasında tavsiyelerinden yararlandığım Doç. Dr. Okan Sirkeciogluna, tüm çalışmam boyunca bilgisini paylaşan ve bana her konuda yardımcı olan Araş. Gör. Bekir Karlıga'ya, ¹H-NMR analizlerinin yapılmasında emeği geçen Araş. Gör. Barış Kışkan'a, ayrıca Organik Kimya Anabilim dalındaki diğer hocalarım ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Son olarak tüm eğitim yaşamım boyunca bana gösterdikleri maddi ve manevi desteklerinden dolayı anneme, babama, kız kardeşime ve ablama teşekkür ederim.

Mayıs 2003

Züleyha ASLANHAN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	viii
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	4
2.1. Aldol Reaksiyonları	4
2.1.1. Bazik Ortamda Aldol Reaksiyonu	5
2.1.2. Asit Katalizli Aldol Reaksiyonu	6
2.1.3. Aldehitlerin Self Kondenzasyon Reaksiyonları	7
2.1.4. Aldol Reaksiyonları Esnasında Meydana Gelen Yan Reaksiyonlar	9
2.2. Oksazolinler	10
2.2.1. Oksazolinlerin Eldesi	12
2.2.1.1. Amino Alkollerden Eldesi	12
2.2.1.2. Amidlerden Eldesi	14
2.2.1.3. Haloamidlerden Eldesi	15
2.2.1.4. Aziridinlerden Eldesi	16
2.2.1.5. Epoksitlerden Eldesi	16
2.2.1.6. Grignard Reaktanlarından Eldesi	17
2.2.1.7. Tiyonil Klorürün Hidroksiamidler ile Reaksiyonundan Eldesi	17
2.2.1.8. İmino Eterlerden Eldesi	18
2.2.1.9. Karboksilli Asit Esterinden Eldesi	18
2.2.1.10. Haloksazolinler	19
2.2.1.11. Aminooksazolinler	20
2.2.1.12. Viniloksazolinler	20
2.2.1.13. Bis(oksazolinler)	20
2.2.2. Oksazolinlerin Reaksiyonları	21
2.2.2.1. Asitler, Anhidridler, Metil Esterler ve Bazlar ile Reaksiyonları	21
2.2.2.2. Polimer Oluşturma Reaksiyonları	22
2.2.2.3. Aldehitler İle Reaksiyonları	23
2.2.3. Oksazolinlerin Hidrolizi	25
2.2.3.1. Oksazolinlerin Karboksilli Aside Hidrolizi	25
2.2.3.2. Oksazolinlerin Doymamış Karboksilli Asit ya da Ester'e Hidrolizi	26
2.2.3.3. Oksazolinlerin Aldehite Hidrolizi	27
2.2.3.4. Oksazolinlerin Amino Alkole Hidrolizi	33
2.2.4. Oksazolinlerin Kullanım Alanları	34
2.2.4.1. Koruyucu Kaplamalar Olarak Kullanımları	34
2.2.4.2. Yüzey Aktif Araçları Olarak Kullanımları	35

2.2.4.3. Korozyon İnhibitörleri Olarak Kullanımları	35
2.2.4.4. Antiköpük Maddeleri Olarak Kullanımları	36
2.2.4.5. Tekstil Kimyasalları Olarak Kullanımları	36
2.2.4.6. İlaç Yapımında Kullanımları	37
2.2.4.7. Yapıştırıcı ve Binders Olarak Kullanımları	38
2.2.4.8. Klorlanmış Hidrokarbonlar İçin Stabilizörler Olarak Kullanımları	38
2.2.4.9. Suda Formaldehit Solüsyonları İçin Stabilizörler Olarak Kullanımları	38
2.2.4.10. Cila Formülasyonlarında Koruyucu Filmler Olarak Kullanımları	39
2.2.4.11. Köpük Stabilizatörleri Olarak Kullanımları	39
2.2.4.12. Fotoğrafçılık da Kullanımları	39
2.2.4.13. Tarım da Kullanımları	39
2.3. Poliesterler	39
2.3.1. Kondenzasyon Reaksiyonları	39
2.3.1.1. Poliesterlerin Termal Kararlılığı	42
3. DENEYSEL KISIM	44
3.1 .Kullanılan Kimyasal Maddeler	44
3.2. Reaksiyon Sırasında Kullanılan Yöntemler	45
3.2.1. İnce Tabaka Kromotografisi	45
3.2.2. FT-IR Spektrofotometresi	45
3.2.3. NMR Spektrofotometresi	45
3.2.4. GC-MS Spektrofotometresi	45
3.2.5. GPC Spektrofotometresi	45
3.3. Bis[(2-oksazolin) 2-il]metan Sentezi	45
3.4. 2,2 –Bis(Hidroksimetil)[Bis(2-oksazolin)2-il]metan] Sentezi	46
3.5. 2,2-Bis(Hidroksimetil)Malonik Asit Sentezi	46
3.6. 2,2-Bis(Hidroksimetil)Malonik Asit Dimetil Esteri Sentezi	47
3.7. 2,2 Bis(Trietilsilaniloksimetil)Malonik Asid Dimetil Ester Sentezi	47
3.8. Tetra[2,2 Bis (Trietilsilaniloksimetil)Malonik Asid-2-Hidroksi- Etil Ester Metil Ester] Sentezi	48
3.9. Tetra[2,2 Bis(Hidroksimetil)Malonik Asid –2-Hidroksi-Etil Ester Metil Ester] Sentezi	48
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	50
KAYNAKLAR	59
EKLER	62
ÖZGEÇMİŞ	80

KISALTMALAR

THF	: Tetrahidrofuran
HMPA	: Hekzametilen fosforikasit triamid
HF	: Hidrojen Florid
DMF	: Dimetil formamid
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
GC-MS	: Gaz Kromotografisi-Kütle Spektroskopisi
TLC	: İnce Tabaka Kromotografisi
GPC	: Jel Geçirgenlik Kromotografisi

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. 2-3,4,4-trimetiloksazolinyum iyodürlerin incelenmesi	27
Tablo 2.2. 2-4,4-trimetiloksazolidinlerin incelenmesi	28
Tablo 2.3. Oksazolidinin hidrolizi ile ele geçen aldehitlerin incelenmesi	29
Tablo 2.4. Kullanılan grignard reaktifine göre değişen aldehit % verimi	29
Tablo 2.5. Aldehitlerin verimleri	30
Tablo 2.6. RMgX.HMPA'nın 2-3,4,4-trimetiloksazolinyum iyodür ile aldehit oluşturmak üzere reaksiyonu.....	34

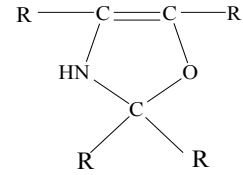
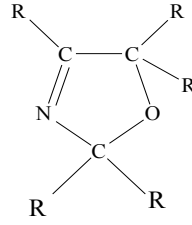
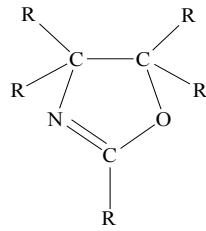
ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil A.1: 2,2-Bis(Hidroksimetil)[Bis(2-oksazolin)2-il]metan'ın FT-IR Spektrumu	62
Şekil A.2: 2,2-Bis(Hidroksimetil)[Bis(2-oksazolin)2-il]metan'ın GC-MS Spektrumu	63
Şekil A.3: 2,2-Bis(Hidroksimetil)Malonik Asid'in FT-IR Spektrumu	64
Şekil A.4: 2,2-Bis(Hidroksimetil)Malonik Asid'in ¹ HNMR Spektrumu	65
Şekil A.5: 2,2-Bis(Hidroksimetil)Malonik Asid'in GC-MS Spektrumu.....	66
Şekil A.6: 2,2-Bis(Hidroksimetil)Malonik Asid Dimetil Esteri'nin FT-IR Spektrumu	67
Şekil A.7: 2,2-Bis(Hidroksimetil)Malonik Asit Dimetil Esteri'nin ¹ HNMR Spektrumu	68
Şekil A.8: 2,2-Bis(Hidroksimetil)Malonik Asit Dimetil Esteri'nin D ₂ O Değişim Spektrumu	69
Şekil A.9: 2,2-Bis(Hidroksimetil)Malonik Asit Dimetil Esteri'nin GC-MS Spektrumu.....	70
Şekil A.10: 2,2 Bis(Trietilsilaniloksimetil)Malonik Asid Dimetil Esteri'nin FT-IR Spektrumu	71
Şekil A.11: 2,2 Bis(Trietilsilaniloksimetil)Malonik Asid Dimetil Esteri'nin ¹ HNMR Spektrumu	72
Şekil A.12: 2,2 Bis(Trietilsilaniloksimetil)Malonik Asid Dimetil Esteri D ₂ O Değişim Spektumu.....	73
Şekil A.13: Tetra[2,2 Bis (Trietilsilaniloksimetil)Malonik Asid-2-Hidroksi-Etilester Metil Ester]'nin FT-IR Spektrumu.....	74
Şekil A.14: Tetra[2,2 Bis (Trietilsilaniloksimetil)Malonik Asid-2-Hidroksi-Etilester Metil Ester]'nin GPC Spektumu	75
Şekil A.15: Tetra[2,2 Bis (Trietilsilaniloksimetil)Malonik Asid-2-Hidroksi-Etilester Metil Ester]'nin ¹ HNMR Spektrumu.....	76
Şekil A.16: Tetra[2,2 Bis (Trietilsilaniloksimetil)Malonik Asid-2-Hidroksi-Etilester Metil Ester]'nin D ₂ O Değişim Spektumu	77
Şekil A.17: Tetra[2,2 Bis(Hidroksimetil)Malonik Asid –2-Hidroksi-Etil Ester Metil Ester]'nin ¹ HNMR Spektrumu.....	78
Şekil A.18: Tetra[2,2 Bis(Hidroksimetil)Malonik Asid –2-Hidroksi-Etil Ester Metil Ester]'nin D ₂ O Değişim Spektumu.....	79

OKSAZOLİNLER ÜZERİNDEN POLİESTER SENTEZİ

ÖZET

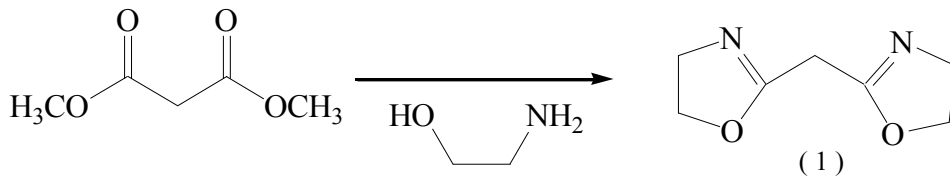
Oksazolinler, bir çift bağ içeren heterosiklik bileşiklerdir ve bu çift bağ oksazolin halkası üzerinde üç farklı pozisyonda bulunabilir. Mevcut çift bağın pozisyonuna göre oksazolinleri 2-oksazolinler, 3-oksazolinler ve 4-oksazolinler olarak sınıflandırmak mümkündür.



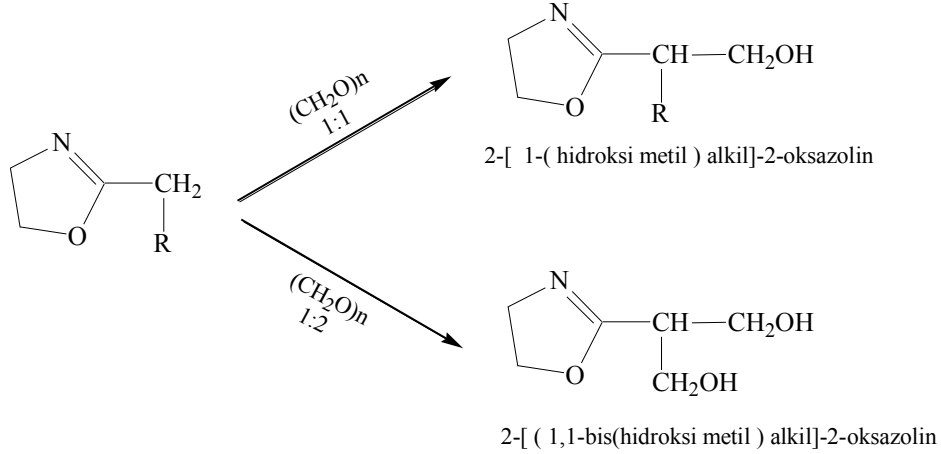
Bu oksazolin türevleri içerisinde en yaygın olanı 2-oksazolinlerdir. Oksazolinin 2 nolu C atomundaki hidrojenler oldukça asidik olduklarından bu tür bileşikler çeşitli fonksiyonel organik bileşiklerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Oksazolin halkasının ilginç yapısı, bu bileşiklerin oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olmalarını mümkün kılmaktadır.

Oksazolinleri elde etmek için pekçok yöntem vardır. Ticari olarak asıl ilgilenilen 2-oksazolin, amino alkol ve düşük maliyetli bir karboksilli asitin reaksiyonu sonucu üretilir. Amino alkolün seçilmesinin sebebi iki komşu karbondaki hidroksi ve amino grubunu içermesinden dolayıdır. Amino alkol ve karboksilli asitlerin ısıtılması ile amino grubu ve hidroksi grubunun sübtütie olması sonucu kolaylıkla sübtütie oksazolinler elde edilirler.

Bis(2-oksazolin-2-il)metan bu metod kullanılarak amino alkol ve karboksilli asit esterinin reaksiyonu sonucu elde edildi.

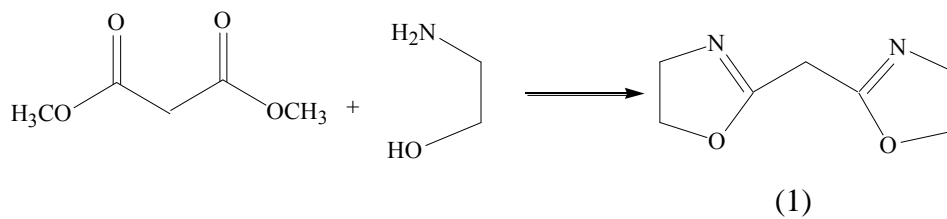


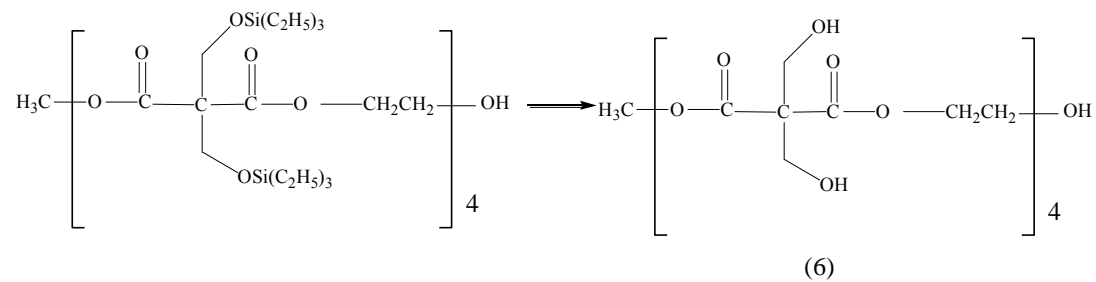
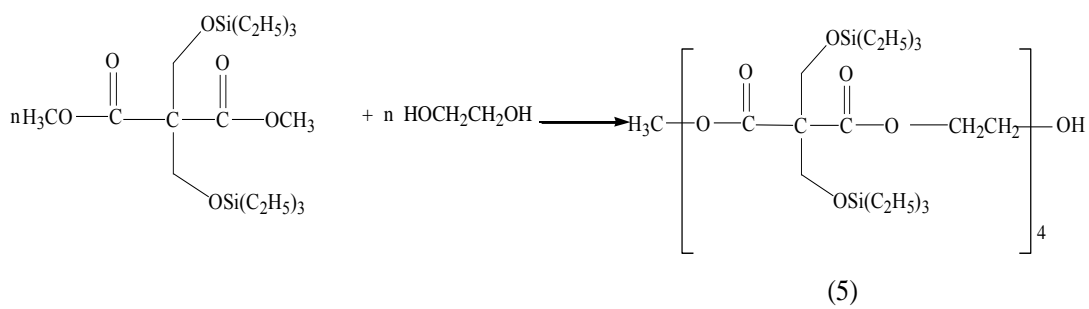
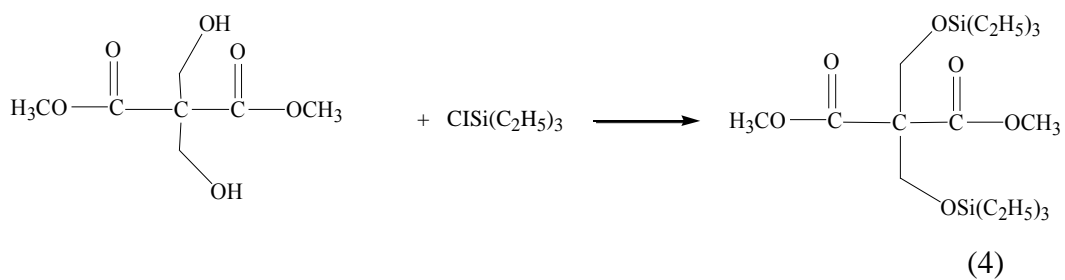
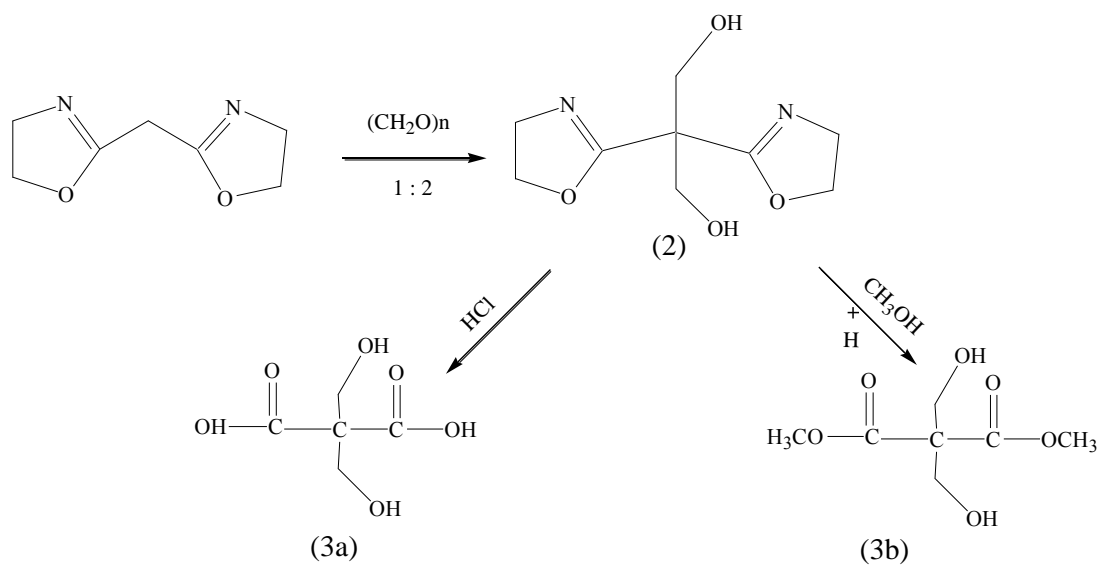
Oksazolinler, 2 pozisyonunda yer alan α -H asitliğinden dolayı aldehitlerle kondenzasyon yapabilirler. 2-alkil-2-oksazolinler trietilamin gibi güçlü baz katalizörlüğünde paraformaldehit ile reaksiyon verebilirler. 2-alkil-2-oksazolinlerin 120°C de paraformaldehit ile muamele edilmesi ile 2-[1,1-bis(hidroksimetil)alkil]-2-oksazolin veya 2-[1-(hidroksimetil)alkil]-2-oksazolin kondenzasyon ürünleri elde edilir.



Bu çalışmanın amacı oksazolin ara yapıları üzerinden poliester sentezlemektir.

Bu çalışmada öncelikle [bis(2-oksazolin-2-il)]metan (1) sentezlendi ve daha sonra sentezlenen bu bileşik paraformaldehit ile 120°C de reaksiyona konarak 2,2-bis(hidroksimetil)[bis(2-oksazolin-2-il)]metan (2) elde edildi. Bu bileşik asitle ve metanol ile hidroliz edilerek 2,2-bis(hidroksimetil)malonik asit (3a) ve 2,2-bis(hidroksimetil)malonik asit dimetil esteri (3b) sentezlendi. Ester bileşiğindeki hidroksil grupları korunarak (4) etilen glikol ile reaksiyona sokuldu ve tetra[2,2 bis (triethylsilaniloksimetil)malonik asid –2-hidroksi-etil ester metil ester] (5) sentezlendi. Daha sonra bu bileşikteki koruma grupları uzaklaştırılarak tetra[2,2 bis (hidroksimetil)malonik asid-2-hidroksi-etil ester metil ester] (6) elde edildi.

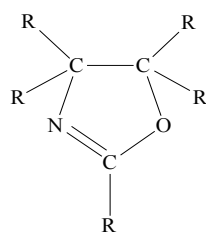




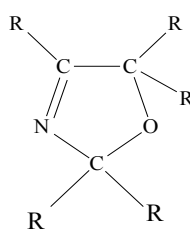
SYNTHESIS OF POLYESTER FROM OXAZOLINE INTERMEDIATES

SUMMARY

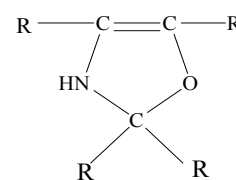
Oxazolines are heterocyclic compounds having one double bond and the double bond may be located in one of three different positions. It is possible to make the three different groups of oxazolines rings as 2-oxazolines, 3-oxazolines and 4-oxazolines by the position of the double bond.



2-oksazolin



3-oksazolin

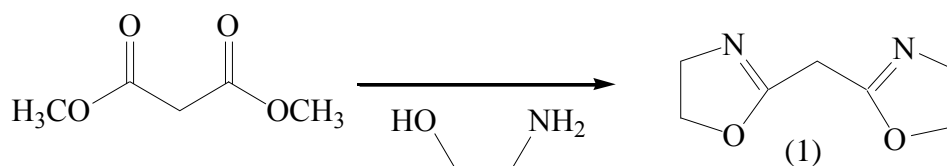


4-oksazolin

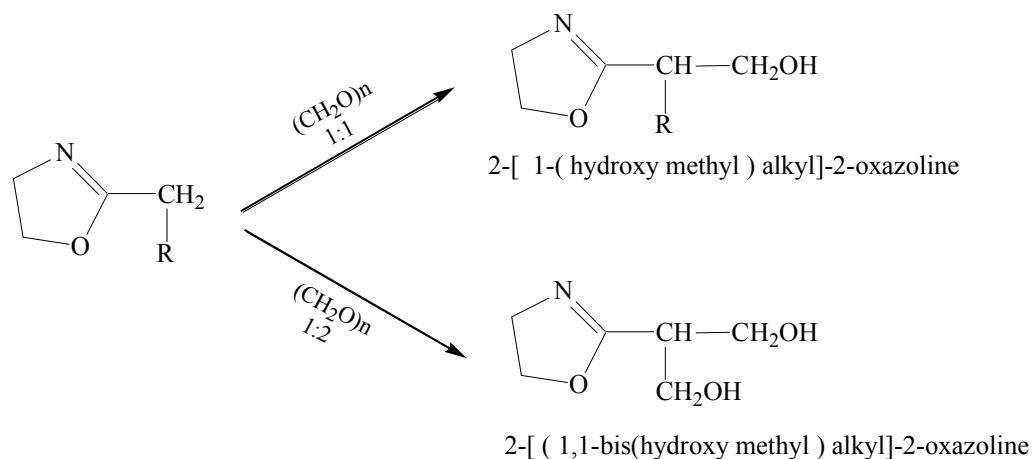
The 2-oxazoline is the most common in this group. Since the hydrogens on carbon 2 of oxazoline are rather acidic, such kinds of compounds started to be recently widely used to synthesize the several functional organic compounds. The interesting structure of oxazoline rings, provides their wide usage.

There are many ways in which oxazolines may be formed, as indicated in the section on preparation. Commercially the main interest has been in two oxazoline derived from amino alcohols and low-cost carboxylic acids and acid esters. The amino alcohol of interest are those having an amino group and a hydroxyl group on adjacent carbon atoms.

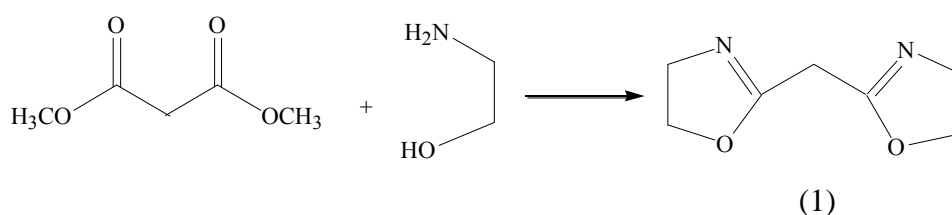
Those of greatest interest are ones having complete substitution on the carbon atom to which the amino group is attached. The substituted amino alcohols cyclize readily when heated with carboxylic acid or acid esters to give high yields to 2-oxazolines. [Bis(2-oxazoline-2-yl)]methane are synthesized from amino alcohols and acid esters by using this method.

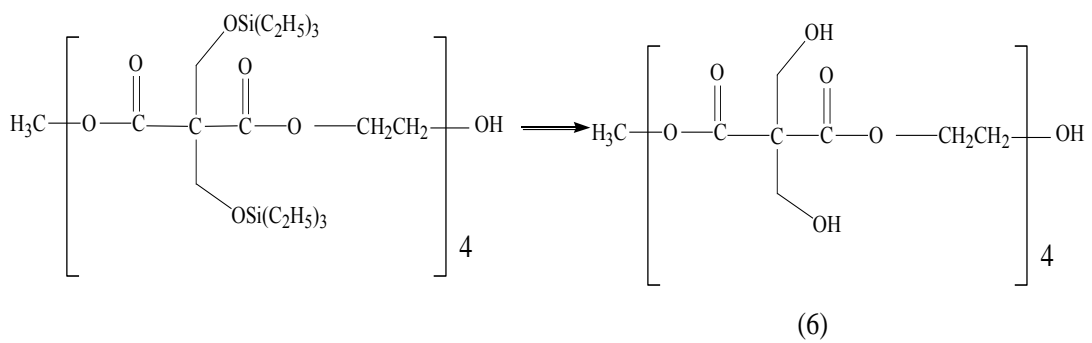
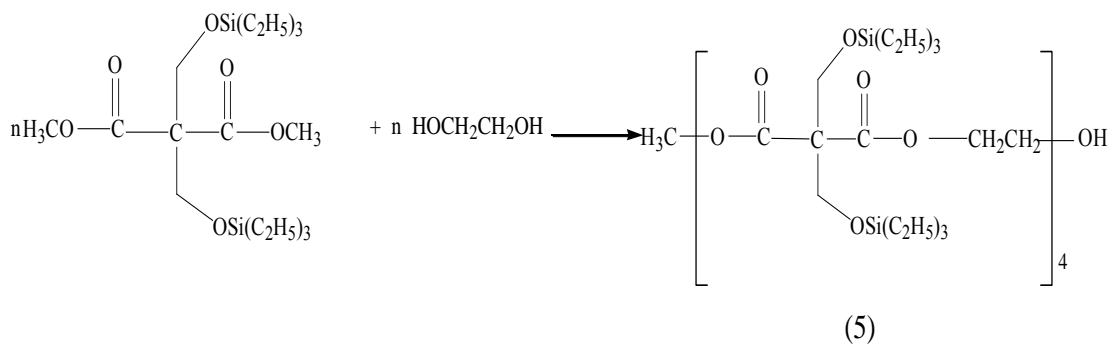
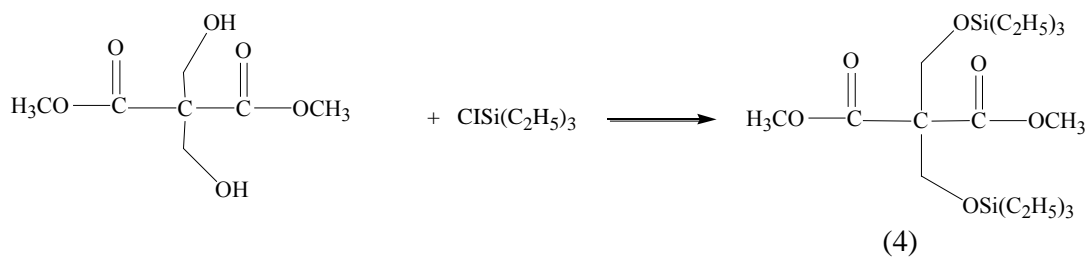
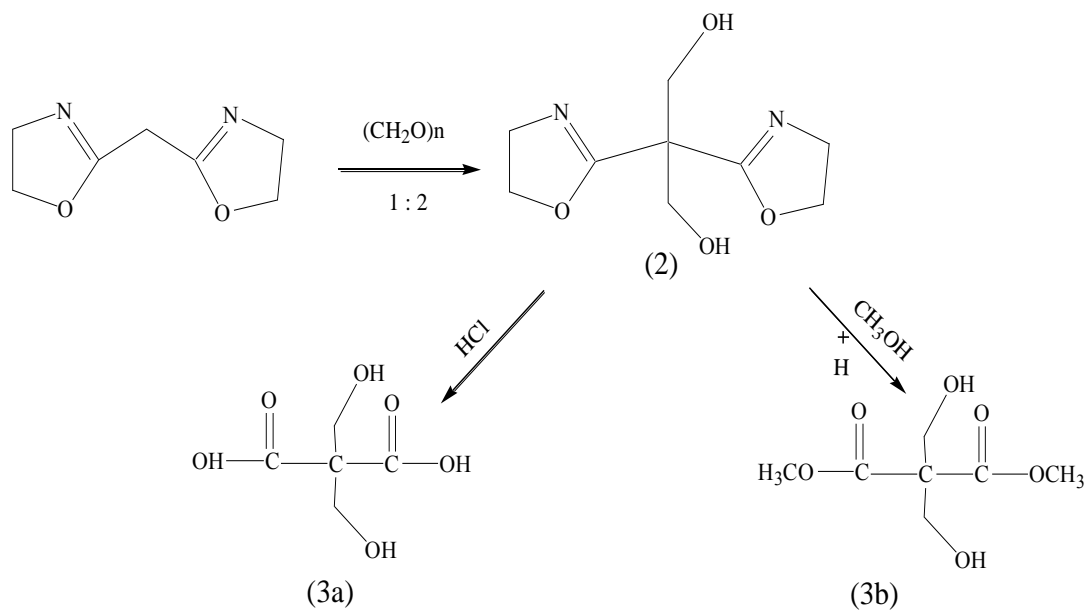


2- Alkyl oxazolines react with paraformaldehyde in the presence of catalytic amounts of strong bases (e.g. Triethylamine) to form the compounds. The reaction paraformaldehyde with 2-alkyl-2-oxazoline at about 120 °C gives the 2-[1,1-bis(hydroxy methyl)alkyl]-2-oxazoline or 2-[1-(hydroxy methyl)alkyl]-2-oxazoline condensation product.



The aim of this study is to synthesize polyester from over the oxazoline intermediates. The process of this study has many steps. In the first step, [bis(2-oxazoline)-2-yl] methane (1) was synthesized. Then, the synthesized compound will lead to 2,2-bis(hydroxymethyl)[bis(2-oxazoline)-2-yl] methane (2) by giving the aldol type condensation reaction with formaldehyde at 120 °C. In the third step, 2,2-bis(hydroxymethyl)[bis(2-oxazoline)-2-yl] methane was transformed to its homologous acid (3a) and homologous ester (3b) after it is hydrolyzed with the alcohol, then the hydroxyl groups on the ester was protected with the treatment of triethylchlorosilane. After that, 2,2 -bis(triethylsialnoiloxymethyl)malonic acid dimethyl ester (4) reacted with a diol compound such as ethylene glycol and ester which has a tetramer form (tetra[2,2 bis(triethylsilanoiloxymethyl)malonic acid -2-hydroxy-ethyl ester methyl ester] (5) was obtained. At the last of the study, tetra[2,2 bis(hydroxymethyl)malonic acid-2-hydroxy-ethyl ester methyl ester (6) was obtained by removing protect groups.

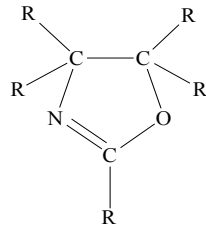




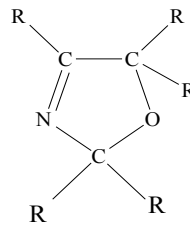
1. GİRİŞ

Bu çalışmada oksazolin ara yapıları üzerinden poliester sentezi hedeflenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler birden fazla fonksiyonlu grup içerdiklerinden değişik polimerlerin sentezi için monomer olarak kullanabilecekleri gibi, yeni bir çok organik maddenin sentezi için başlangıç maddesi olarak da kullanılabilir. Ayrıca polar gruplar taşıyan poliester üretimi de sağlanacaktır.

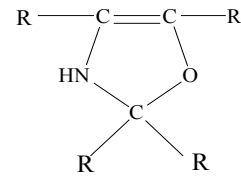
Bu çalışmada α – hidrojeninin asit karakteri taşıması nedeniyle oksazolin yapısı kullanılmıştır. Oksazolinler; bir çift bağ, O ve N içeren heterosiklik bileşiklerdir. Bu çift bağ oksazolin halkası üzerinde üç farklı pozisyonda bulunabilir. Çift bağın pozisyonuna göre oksazolinleri 2-oksazolinler, 3-oksazolinler ve 4-oksazolinler olarak sınıflandırmak mümkündür. Bu oksazolin türevleri içerisinde en yaygın olanı 2-oksazolinlerdir. Oksazolinin 2 nolu C atomundaki hidrojenler oldukça asidik olduklarından bu tür bileşikler çeşitli fonksiyonel organik bileşiklerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Oksazolin halkasının ilginç yapısı, bu bileşiklerin oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olmalarını mümkün kılmaktadır.



2-oksazolin



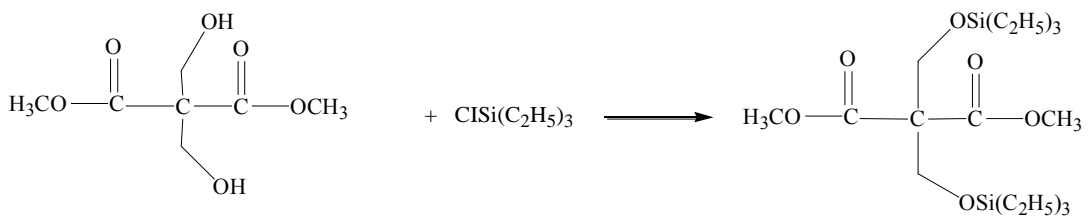
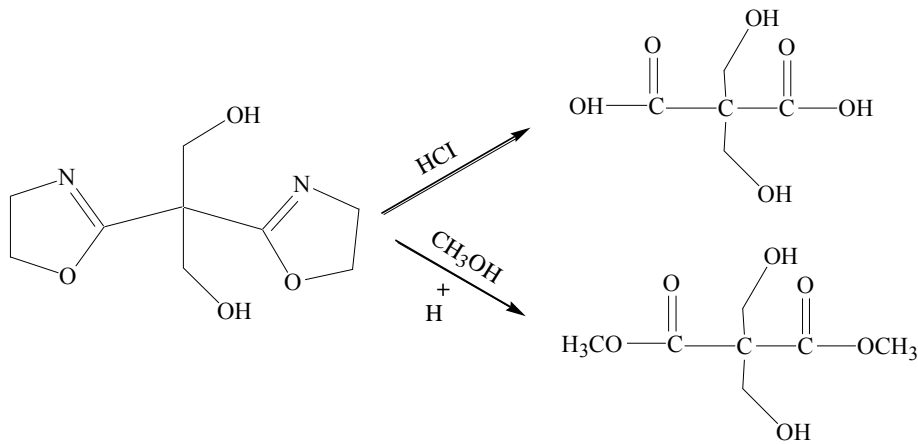
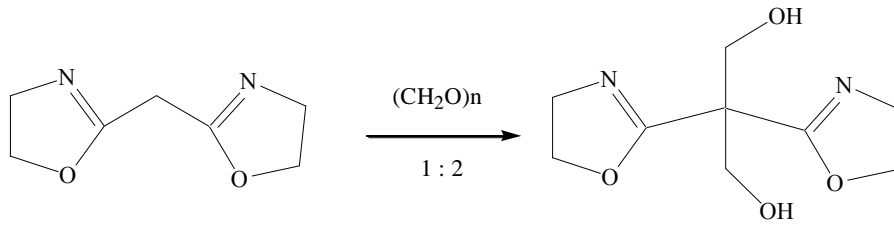
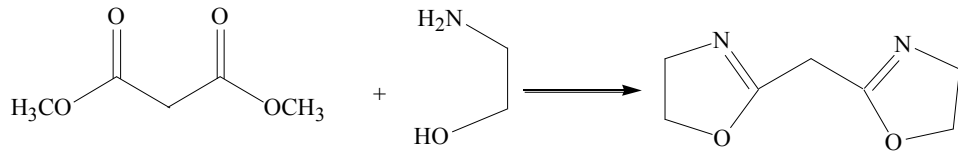
3-oksazolin

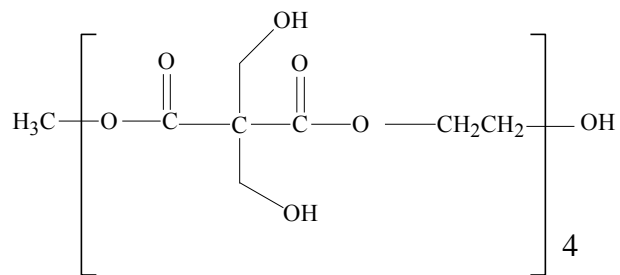
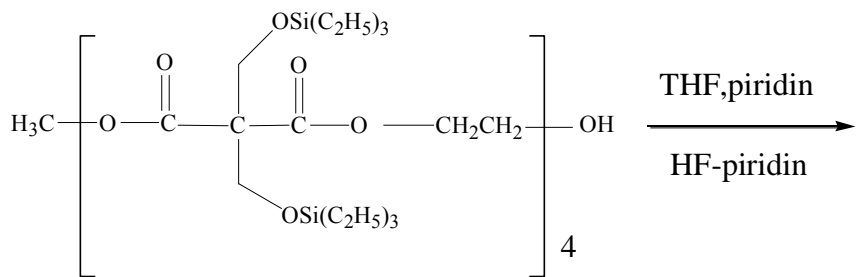
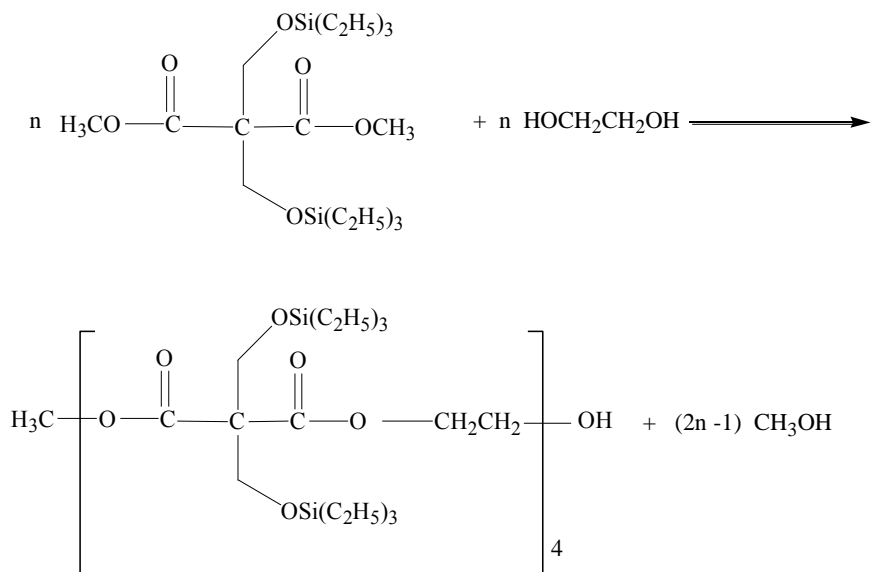


4-oksazolin

Karboksilli asit esterinden başlayan sentez çalışmasında 2- sübtitüe 2-oksazoline geçiş yapılmıştır. α - Hidrojen asitliğinden dolayı paraformaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ele geçen 2-(α , α' - bis(hidroksimetil)sübtitüe 2-oksazolin homolog esterine ve homolog karboksilli asitine hidroliz edilmiştir. İlerleyen aşamalarda α , α' - bis(hidroksimetil) esterinin hidroksil grupları korunarak, korunmuş bileşiğin etilen glikol ile polimerizasyonu incelenmiştir. Polimerizasyon

reaksiyonundan sonra koruma grupları uzaklaştırılarak polar grup (hidroksil) içeren tetramer formunda bir ester sentezlenmiştir. Fonksiyonel grupları düşünüldüğünde elde edilen bileşikler reaksiyon kabiliyeti oldukça yüksek bileşiklerdir. Ve gerek organik sentez gerekse polimer kimyası alanlarında yüksek kullanılabilirliğe sahiptirler. Ayrıca bu çalışma ile polar grup içeren tetramer formunda bir ester de sentezlenmiş olmaktadır.

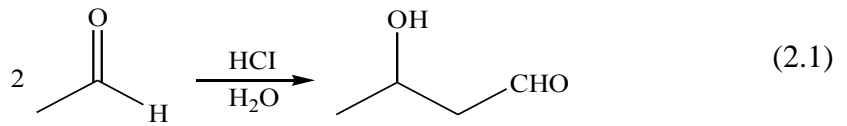




2. TEORİK KISIM

2.1. Aldol Reaksiyonları

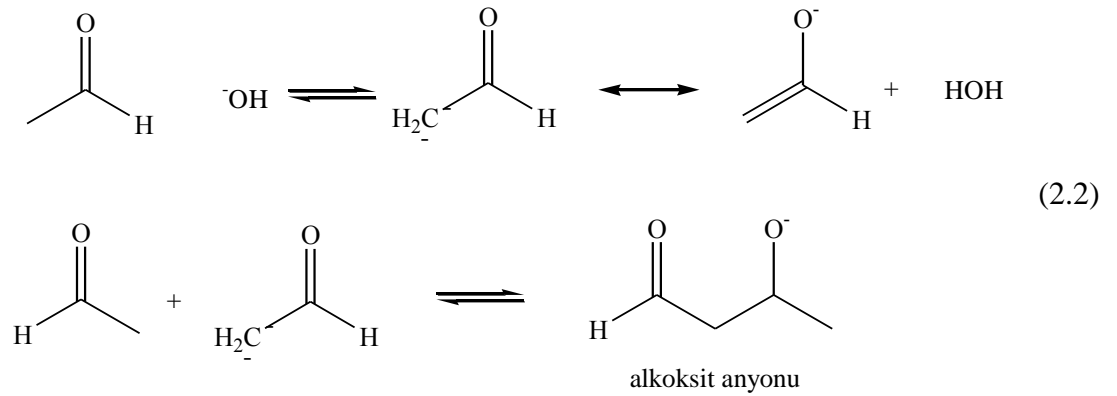
α -Hidrojeni taşıyan bir aldehit veya keton, asidik veya bazik ortamda bir aldehit veya keton ile reaksiyona girerek aldehit – alkol veya keton - alkol oluşturur. Bu reaksiyonu, karbonil grubuna göre α -hidrojenin asitliği ve karbonil grubunun nükleofilik katılmaya eğilimi mümkün kılar [1]. Bu reaksiyon sonucunda ortaya çıkan 3-hidroksi metil bileşiği bazı özel koşulların etkisiyle 1 mol su kaybederek α - β doymamış bileşiklerini verir. Bu bağlamda aldol reaksiyonları sonucunda oluşan ürünlere göre iki farklı şekilde adlandırılmaktadır. 3-hidroksi (α -metilol) aldehit bileşiklerinin oluşturduğu reaksiyonlara aldol katılma reaksiyonları, α - β doymamış aldehitlerin olduğu reaksiyonlara ise aldol kondenzasyonu adı günümüz literatürlerinde yer almaktadır. Bilinen ilk reaksiyon 1872 yılında Wurtz tarafından 2 mol asetaldehit molekülünün asit katalizör yanında 3-hidroksibutanal vermesiyle gerçekleştirilmiştir. Ürün hem aldehit hem de alkol özelliği içerdiğinden aldol adını almıştır[2].



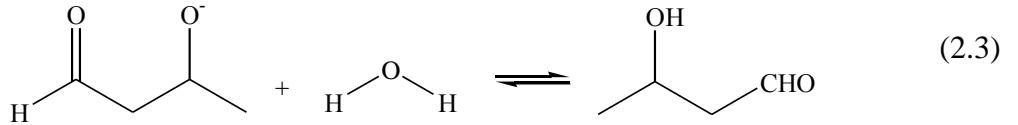
Aldol reaksiyonları organik kimyada oldukça önemli bir yer tutarlar, hem yeni karbon–karbon bağı oluşumunu sağlar, hem de reaksiyonda meydana gelen ürün, hidroksil ve karbonil veya C=C ve karbonil gibi 2 fonksiyonlu grup taşıdığından bir dizi sentetik reaksiyonlar için çıkış maddesi olarak kullanılırlar.

2.1.1 Bazik Ortamda Aldol Kondenzasyonu

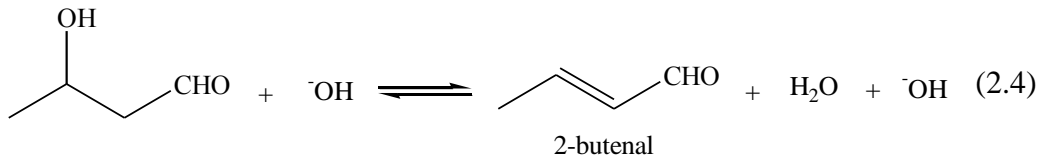
Aldol reaksiyonu hem asit hem de baz katalizörlerle gerçekleştirilebileceği halde, çoğu kez bazik katalizör tercih edilir. Bazik ortamda asetaldehit reaksiyonu aşağıdaki mekanizmaya göre ilerler. Birinci basamakta baz, 1 molekül asetaldehitin karbon atomundan 1 proton koparır ve enolat anyonu oluşur. Enolat anyonu rezonansla kararlılık kazanır. İkinci basamakta oluşan karbanyon çok kuvvetli nükleofil olduğundan ikinci asetaldehit molekülünün karbonil grubuna hücum ederek alkoksit anyonu meydana getirir.



Üçüncü basamakta alkoksit anyonu ortamdaki su molekülünden bir proton kopararak aldölü oluşturur.



Bazik reaksiyon karışımı ısıtılırsa aldol bir mol su kaybederek, α - β doymamış aldehit olan 2-butenal'a dönüşür[2].

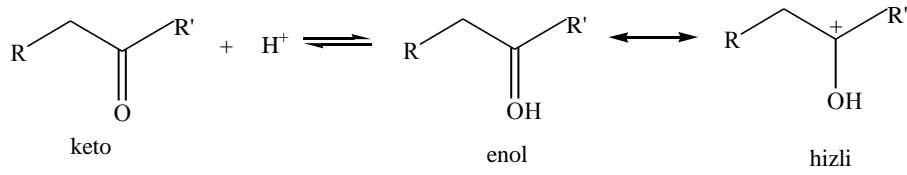


Hız tayin eden basamağın hangisi olduğunu belirlemek amacı ile çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Reaksiyona giren karbonil bileşiğinin türüne ve konsantrasyonuna bağlı

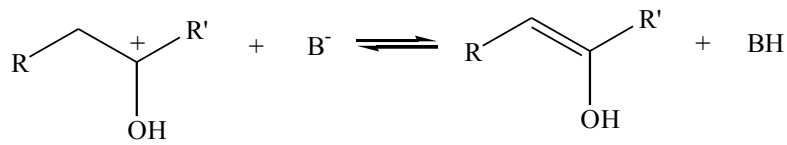
olarak hız tayin eden basamağın değiştiği saptanmıştır. Örneğin; asetadehit, propanal, butanal gibi aldehitlerin kondenzasyon reaksiyonlarında, yüksek aldehit konsantrasyonlarında hız tayin eden basamak 1. basamaktır. Fakat düşük aldehit konsantrasyonlarında iyonlaşma basamağının hızı, kondenzasyon basamağından pek fazla büyük olmadığından reaksiyon aldehite göre 2. mertebededir. Aldehitlerle ketonların kondenzasyonunda ise, düşük aldehit konsantrasyonlarında sıfırıncı mertebededir. Genel olarak, ketonların yer aldığı kondenzasyon reaksiyonlarında geniş konsantrasyon aralıklarında, hız tayin eden basamağın kondenzasyon basamağı olduğu görülmüştür.

2.1.2 Asit Katalizörlü Aldol Reaksiyonu

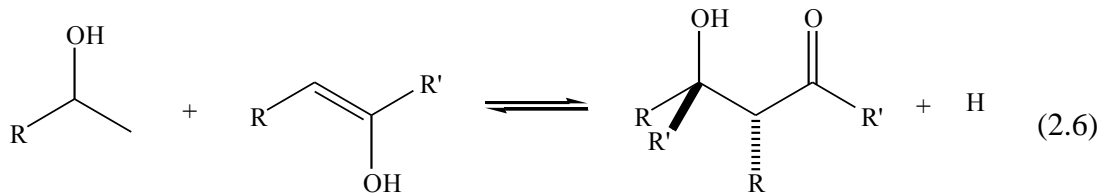
Asit katalizörlü aldol reaksiyonunun yürüyüşü bazik ortamda yapılan aldol reaksiyonuna benzer. Birinci basamakta, aldehitin veya ketonun karbonil grubuna proton bağlanarak enolleşme kolaylaştırılır.



(2.5)

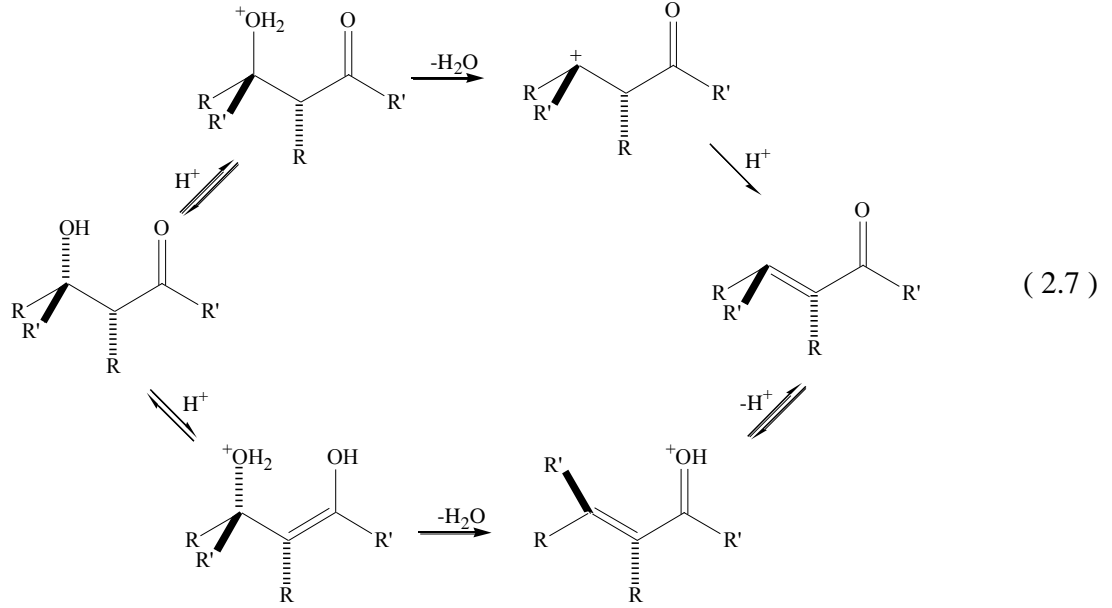


İkinci basamakta enol ara ürünü diğer karbonil molekülünden oluşan karbokatyon ile reaksiyona girerek aldol veya ketol verir. Bu hız tayin eden basamaktır.



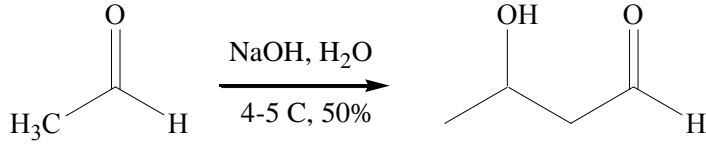
Asit katalizörlü reaksiyonlarda aldol veya ketol daha çok doymamış ürün elde edilir. Bunun nedeni su ayrılma basamağının asitli ortamda çok hızlı olması ve geri

dönüşlü olmasıdır. Doymamış yapı oluşumu, hidroksil grubunun asit katalizör tarafında protonlanıp su ayrılması ve bunu takip eden proton ayrılması ile gerçekleşir. Reaksiyon ya karbonyum iyonu veya enol ara ürünü üzerinden yürür.

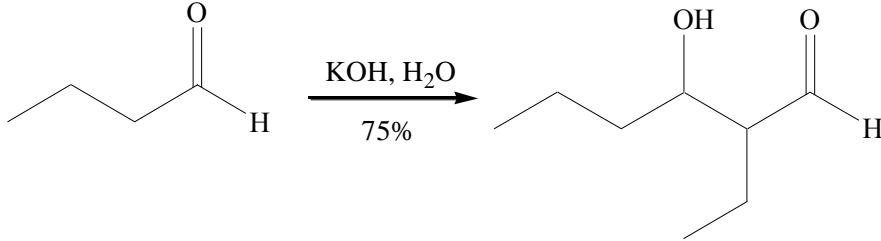


2.1.3. Aldehitlerin Self Kondenzasyon Reaksiyonları

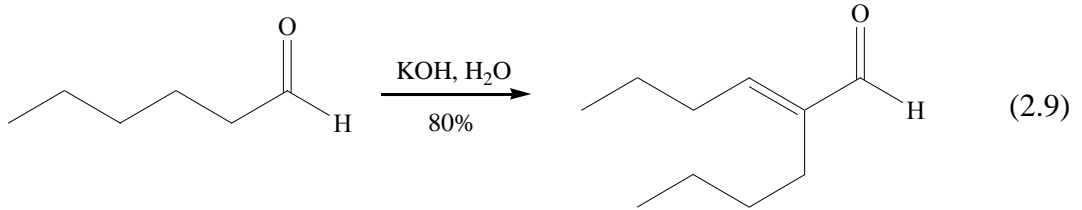
Düşük molekül ağırlıklı aldehitler (C_1 - C_4) ılımlı asit ve bazik katalizörler eşliğinde aldol self katılma reaksiyonları sonucu düşük molekülü aldehitlerin 3-hidroksi aldehit ürünlerini verirler.



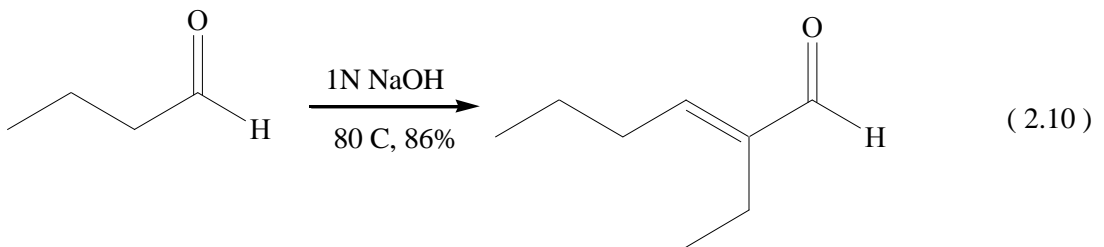
(2.8)



C4 'den daha büyük aldehitlerin aldol kondenzasyonu reaksiyonlarında; α,β -doymamış aldehitler ve 3-hidroksi aldehitlerin dimerleşmiş yapıları ele geçmektedir[3]. Bundan dolayı bu ürünlerin oluşumunu azaltmak için reaksiyonların sıcaklığı azaltılarak ürün oluşumu kontrol altına alınabilmektedir[4].

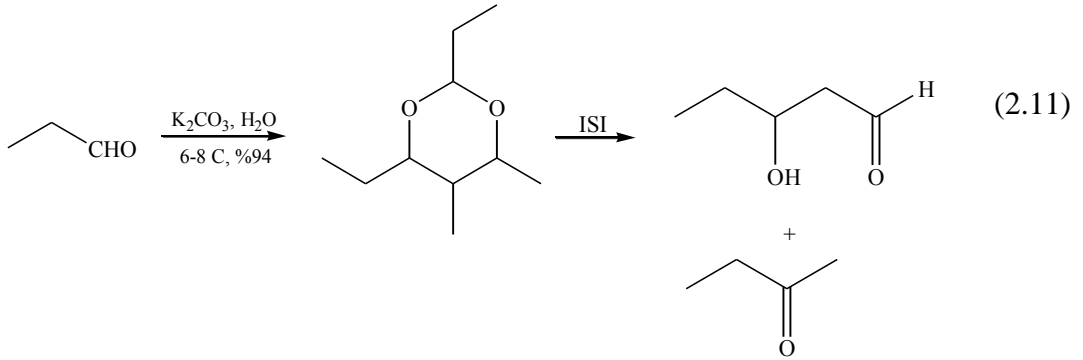


Eğer aldol kondenzasyonu oluşturmak isteniyorsa sıcaklık kontrolü kaldırılır ve ortama ısı verilirse butanal örneğinde olduğu gibi bu kez 3-hidroksi aldehit; α,β -doymamış karbonil bileşikleri elde edilir[5].

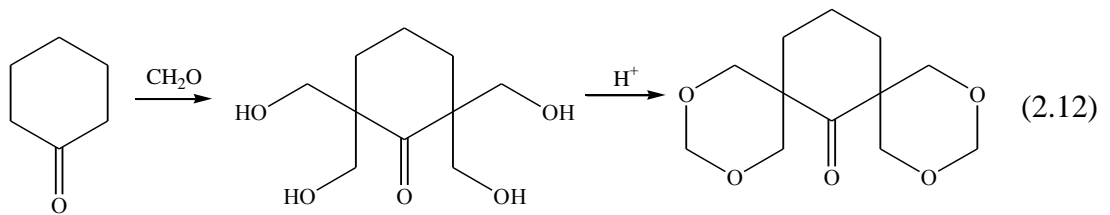


2.1.4. Aldol Reaksiyonların Esnasında Meydana Gelen Yan Reaksiyonlar

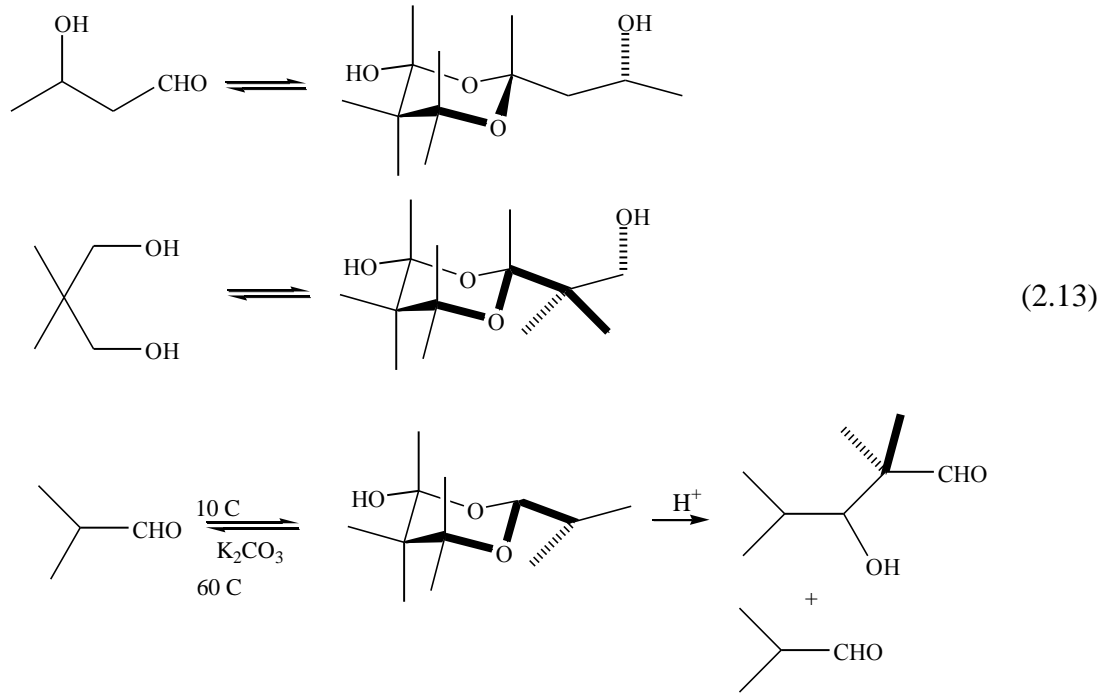
Ketonların, aldehitlerin ve kondenzasyon reaksiyonları sonucu oluşan hidroksi bileşiklerinin oldukça reaksiyon kabiliyetli olmaları kondenzasyon sırasında yan ürünlerin oluşumuna neden olmaktadır. Bu reaksiyonlardan bazıları asetal oluşumu, hidrür göçü ve α ,- β doymamış karbonil bileşiklerinin katılma reaksiyonlarıdır[5,6]. Eğer reaksiyon şartları ve yapısal düzenlemeler uygun ise asetalleşme hem bazik hem de asidik koşullarda oluşabilmektedir. Örneğin, self propion aldehit aldol katılma reaksiyonu esnasında aldolan adı verilen siklik asetal oluşur[2]. Aldolan'a ısı verilirse 1 mol propionaldehit ile 3-hidroksi -2-metilpentanal oluşur[2].



Asit ortamda, formaldehit ve sikloheksanon, %30 verimle bis-1,3-dioksan vermektedir ki bu da bir asetalleşme reaksiyonudur [2].



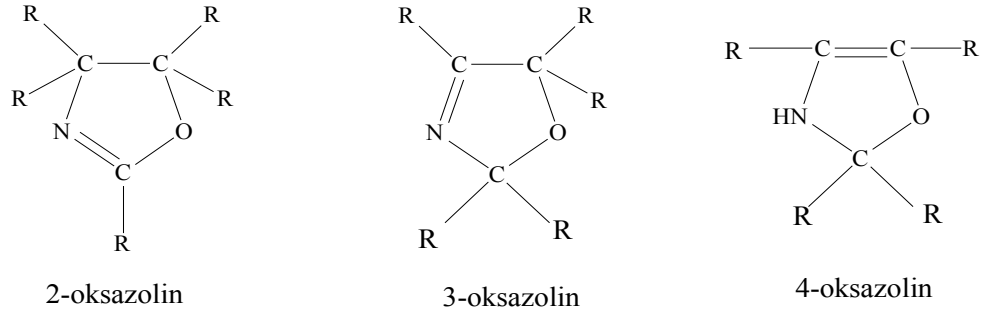
Aldoller uzun süre bekletilirse dimerleşmeye uğrarlar. Dimerleşmiş ürün ısıtılırsa tekrar aldole dönebilir. Bu nedenle aldollerini kullanmadan önce damıtmak oldukça yararlıdır[7].



Aldol reaksiyonu sonunda oluşan ürünlerden biri α,β -dymamış karbonil bileşiği ise bu karışımından oluşacak istenmeyen yan ürünler (asetaller) geri dönüşlü mekanizma göstermezler[8].

2.2. Oksazolinler

Oksazolin halka sistemi ilk olarak 1881’te sentezlenmiştir; ancak son on yılda çeşitli fonksiyonel organik bileşiklerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. 2-pozisyonuna çeşitli alkil grupları takılarak çiral ve açiral çeşitli karboksilli asit türevleri elde etmek mümkündür. Hatta oksazolin halkalarından çeşitli işlemlerle aldehit, keton, lakton vb. elde edilebilir. Oksazolin halkalarının inertliğinden dolayı çeşitli reaktiflerle (RMgX , LiAlH_4 , CrO_3 , zayıf asit yada alkali) karboksilli asiti muamele ederken koruyucu grup olarak oksazolini kullanabilir. Bu durumlar göz önünde bulundurulduğunda oksazolinlerin kullanım alanı iki gruba ayrılır. Birincisi çiral karboksilli asit, keton, alkol ve olefinlerin asimetrik sentezi diğeri ise aril oksazolinlerin nükleofil veya elektrofilik reaktif olarak kullanıldığı yeni bir aromatik süstitüsyon tipi var ki bu yol diğeri yollarla elde edilemeyen poli-süstitüe benzen ve bifenillerin elde edilmesine olanak sağlar[9].



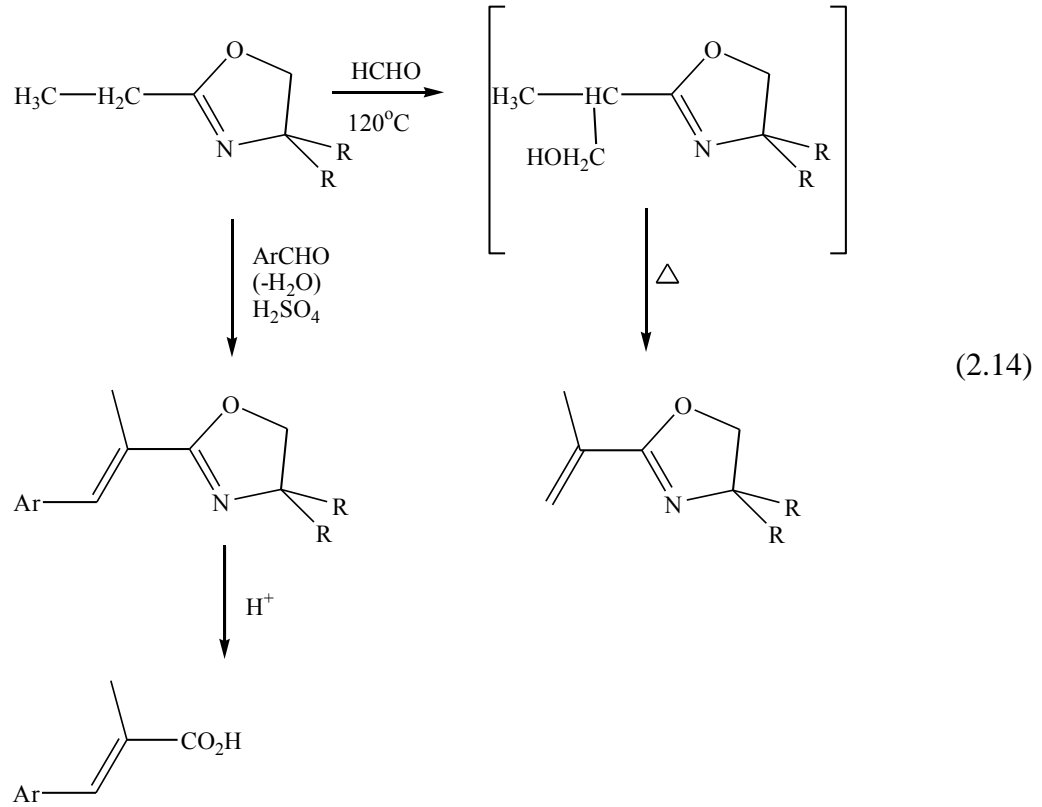
Şekil 2.1 : Oksazolin çeşitleri

Oksazolinler, bir çift bağ içeren heteosiklik bileşiklerdir. Bu çift bağ oksazolin halkası üzerinde 3 farklı pozisyonda bulunabilir. Mevcut çift bağın pozisyonuna göre oksazolinleri 2-oksazolinler, 3-oksazolinler ve 4-oksazolinler olarak sınıflandırmak mümkündür. Bu oksazolin türevleri içerisinde en yaygın olanı 2-oksazolinlerdir. 3-oksazolinler ile 4-oksazolinler ise daha çok laboratuvar araştırma bileşikleri olarak kullanılmaktadırlar. Oksazolin halkalarının ilginç yapısı, bu bileşiklerin oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olmasını sağlar. 2 pozisyonundaki alkil grubunun α -pozisyonunda hidrojen atomu bulunan oksazolinlerde, bu hidrojenler asidiktir ve hızla diğer gruplar ile yer değiştirebilir. Oksazolin halkası üzerinde bulunan azot atomu, asitler ile tuz oluşum reaksiyonu verir. Bütün bu özellikler oksazolin bileşiklerinin çok değişik alanlardaki kullanılabilirliğini arttırmaktadır.

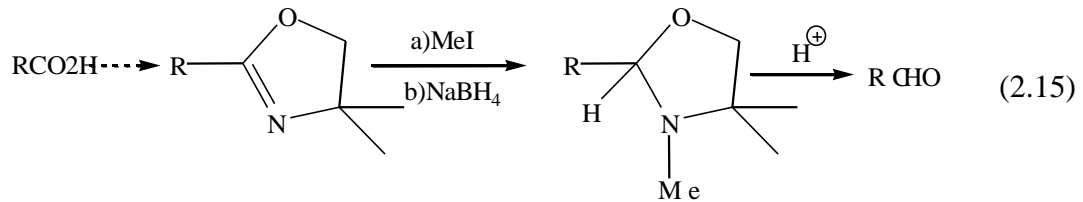
Oksazolinler iyi bilinmelerine rağmen 2-substitüe 2- oksazolinler yeni ilgilenilen bileşiklerdir. Geçmişteki çalışmalar monomerik ve polimerik 2-oksazolinlerin endüstriyel önemini vurguladılar ve bir çok faydalı özelliğe sahip olarak tanımlanmasını sağladılar.

2-substitüe 2- oksazolinler α -hidrojen içerdiği zaman aldol tipi kondenzasyon verirler. α -hidrojeni yüzünden formaldehitte reaksiyon verdiğinde elde edilen monometilol'den ısı ile hidroksi çıkışıyla doymamış zincirler elde edilir[10].

Aynı şekilde aril doymamış yapı zincirleri de elde edilebilir. Bu yapılar sulu asit varlığında hidroliz edildiğinde doymamış karboksilik asit türevlerini verirler. Asit türevleride aldehitlere dönüştürülebilir[9].



Nordin[8] 2-substitüe 2- oksazolin metillenip daha sonra sodyum tetrahidroborat ile indirgendiği zamanda aldehit elde etmiştir[9].



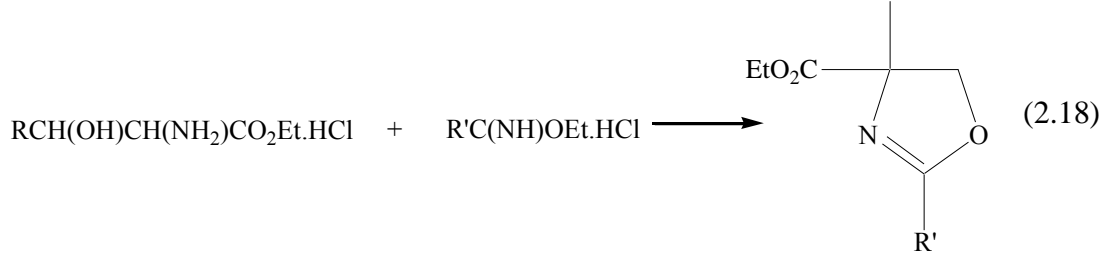
2.2.1. Oksazolinlerin Elde Ediliş Yöntemleri

2.2.1.1. Amino Alkollerden

Oksazolinlerin aminoalkollerden hazırlanmasında çeşitli yöntemler mevcuttur. Ancak bu yöntemler içerisinde en basit ve en ekonomik olanı amino alkollerin karboksilli asitler ile olan reaksiyonudur. Amino alkolün, NH₂ grubu ile buna komşu karbon atomunda OH grubu taşıması gerekmektedir, asitler ise alifatik ya da aromatik olabilir. Amino alkolün dallanmış olması durumunda reaksiyon son derece

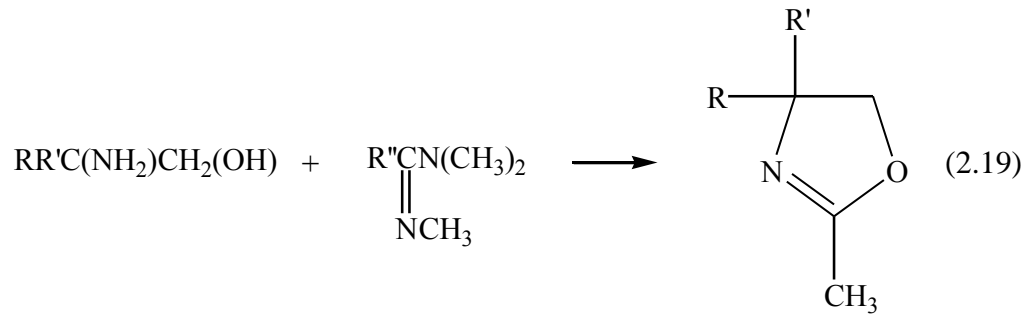
ardından 0,5mm Hg basınçta ve aynı sıcaklıkta 2 saat muhafaza edildiğinde 2-(2-hidroksifenil)-4,4-bis(hidroksimetil)-2-oksazolin elde edilir.

Ayrıca amino alkoller, imidik esterler ile aşağıda gösterilen eşitlik doğrultusunda muamele ettirilerek 2-oksazolinler elde edilir.



2-sübstitüe-2-oksazolinler, organik trihalidin amino alkol ile Na_2CO_3 varlığında reaksiyonundan elde edilir.

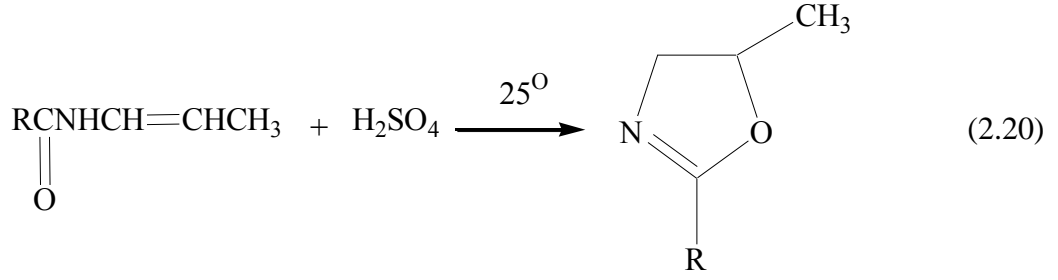
Bazı 2-oksazolinler amid tuzları ile amino alkol reaksiyonu sonucu elde edilirler[11].



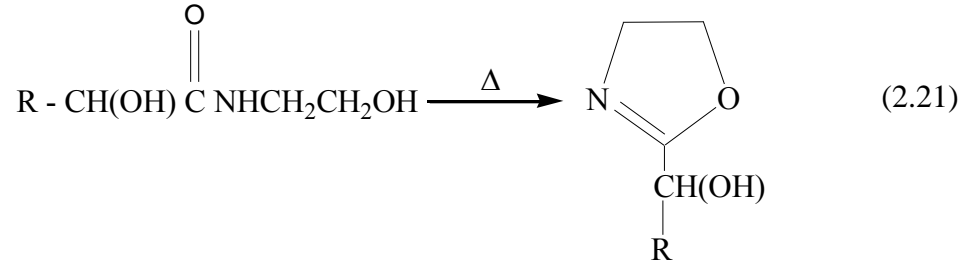
2.2.1.2. Amidlerden

Amidlerden oksazolin eldesinde, halkalaşma için bazı amidler dehidratlayıcı ajan ve ayrıca çok yüksek sıcaklıklar istediğinden reaksiyon oldukça güç gerçekleşirken, bazı amidlerde ise herhangi bir dehidratlayıcı birim olmaksızın yalnızca ılımlı sıcaklıklar varlığında oldukça basit koşullar altında reaksiyon gerçekleşir.

N-(allil)amidler, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'den düşük sıcaklıklarda konsantre H_2SO_4 ile reaksiyona sokularak 2-sübstitüe-5-metil-2-oksazolinler elde edilir.

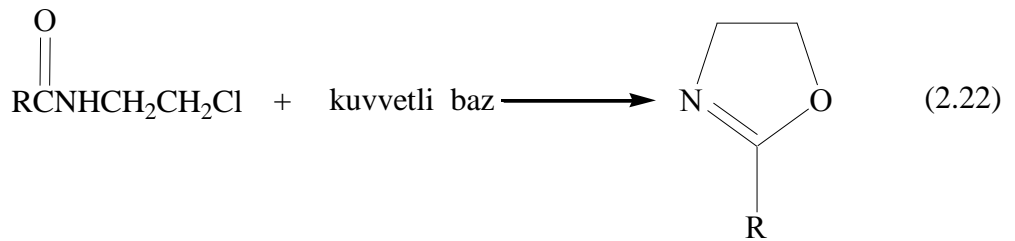


α -hidroksiasitin amino alkol ile reaksiyonundan elde edilen N-(2-hidroksietil)hidroksi amid, 3-4 mm'de içi kaolin dolu olan bir reaktörde 280 °C'ye ısıtıldığında 2-(1-hidroksialkil)-2-oksazolin elde edilir [11].



2.2.1.3. Haloamidlerden

Haloamidlerden oksazolinlerin eldesi güçlü bir baz varlığında sonderece hızlı bir şekilde gerçekleşirken, zayıf bir baz varlığında ise oldukça yavaş gerçekleşir.



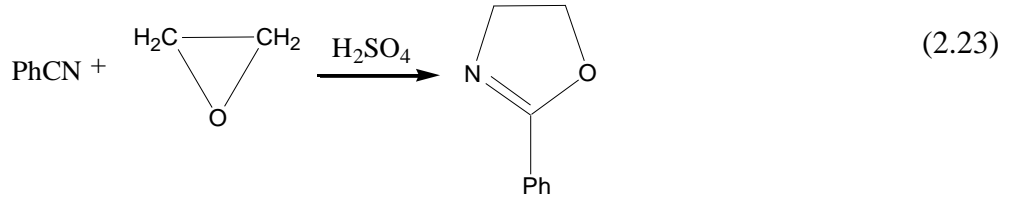
Örneğin;N-(2-bromoetil)benzamid,güçlü bir baz ile (%100 sodyum etoksid ile) muamele edildiğinde 2-fenil-2-oksazolin, yüksek bir verimle elde edilir[11].

2.2.1.4. Aziridinlerden

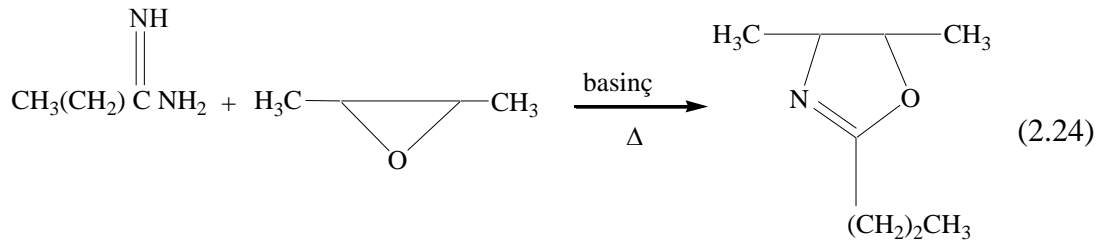
Aziridinlerin uygun bir çözücü içinde alkali metal iyodür ile 50-150 °C'ye ısıtılmasından, moleküler düzenleme neticesinde mukabil 2-oksazolinler elde edilir. Uygun organik asitler ve aziridinil fosfin oksid, toluen içinde kaynatılıp, daha sonra ısısız olarak bozduğunda 2-sübstitüe-oksazolinlere dönüşebilen bir karışım elde edilir. Örneğin; tris[1-(2-fenil)aziridinil]fosfin oksid, butirik asit ile toluen içinde 9 saat kaynatıldığında, 2-propil-5-fenil-2-oksazolin ve 2-propil-4-fenil-2-oksazolin'den oluşan bir karışım elde edilir[13]

2.2.1.5. Epoksidlerden

Alifatik epoksidlerin, nitrillere güçlü bir asit içinde ve düşük sıcaklıklardaki ilavesinden 2-oksazolinler elde edilir. Reaksiyon genel olup, çeşitli 2-oksazolinlerin eldesinde kullanılabilir. (2.23)



Butiramidin, epoksidler ile reaksiyonundan 2-propil-2-oksazolinler elde edilir. Butiramidin ve cis-2,3-butilenoksid 75 °C'de 20 saat boyunca ısıtıldığında %42 verimle trans-2-propil-4,5-dimetil-2-oksazolin elde edilir. Butiramidin ve trans-2,3-butilen oksid, basınç altında 5 saat boyunca 100 °C'ye ısıtıldığında, %60 verimle cis-2-propil-4,5-dimetil-2oksazolin elde edilir[11].

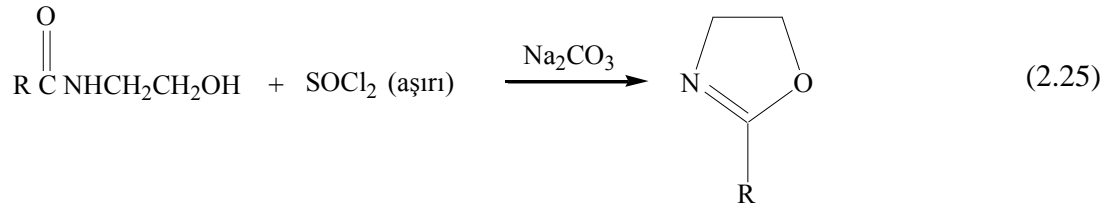


2.2.1.6. Grignard Reaktanlarından

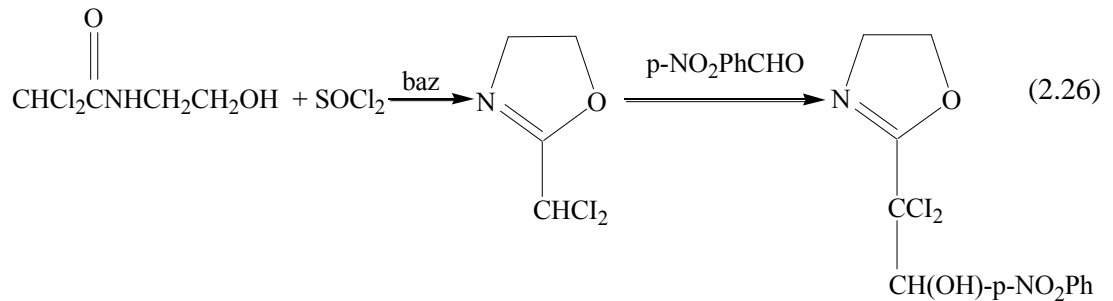
Alkil ve arilmagnezyum halolenürlerin, doymamış oksazolanlar ile reaksiyonu, 4-sübstitie-5-keto-2-oksazolinleri verir. Örneğin; 2-fenil-4-benziliden-5-keto-2-oksazolin ve n-alkil magnezyum halojenürler, 2-fenil-4-(α -fenil)alkil-5-keto-2-oksazolin verir[14].

2.2.1.7. Tiyoniklorürün Hidroksiamidler ile Reaksiyonundan

Tiyoniklorürün 2-hidroksialkil amidler ile reaksiyonu tamamen incelenmiştir. Soğukta SOCl_2 aşırısından kompleks tuzları oluşur. SOCl_2 ile reflux edildiğinde %85 verimle 2-kloroalkilamid elde edilir. Kloro türevinin su içinde ısıtılması ile %80 verimle aminhidroklorid ester oluşur. SOCl_2 aşırısından elde edilen kompleks tuzu, Na_2CO_3 çözücüsü içerisinde bozduğunda %70 verimle oksazolin ele geçer.

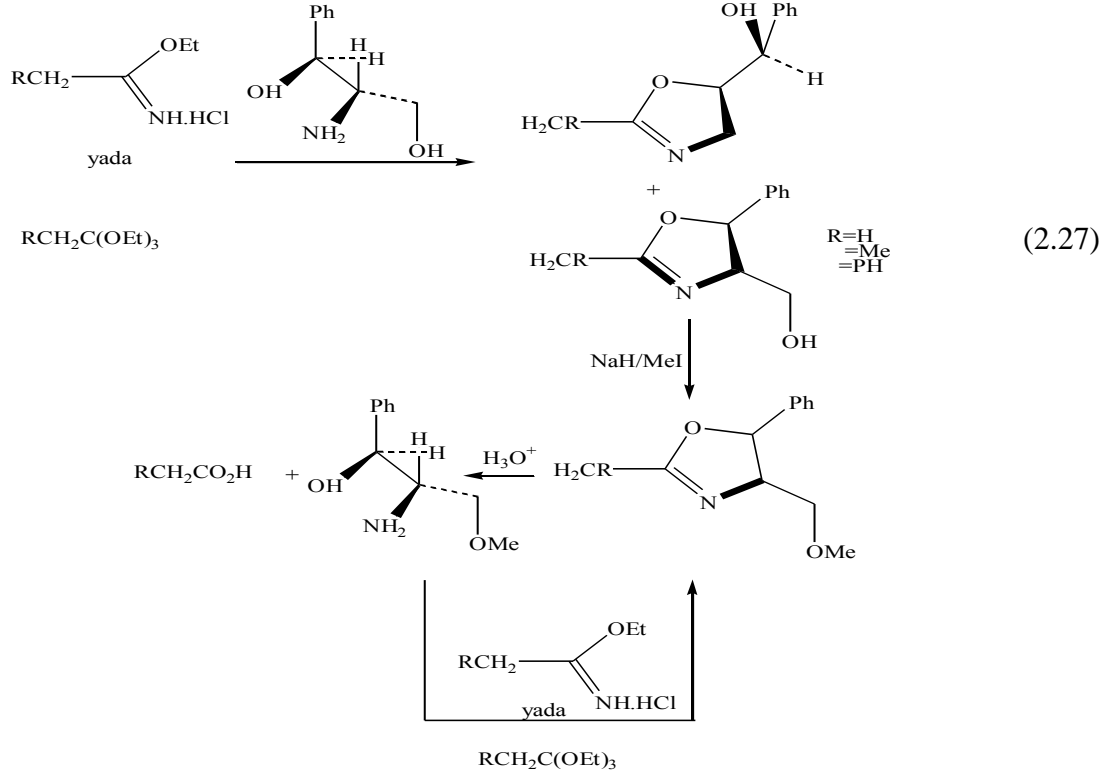


N-(2-hidroksietil)-2,2-diklorasetamid SOCl_2 ile muamele ettirilip, baz ile alkalileştirildiğinde 2-diklormetil-2-oksazolin ele geçer. Bu oksazolin bileşiği p-nitrobenzaldehit ile yoğunlaştırılarak 2-[2-(p-nitrofenil)-2-hidroksi-1,1-dikloroetil]-2-oksazolin yapısına dönüştürülür[11].



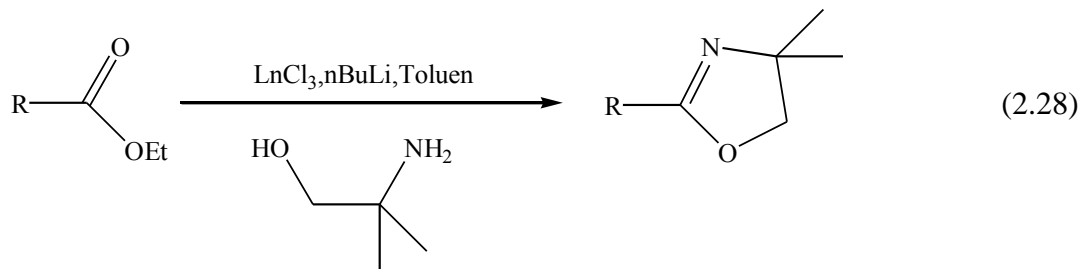
2.2.1.8. İmino Eterlerden Eldesi

Çiral reaktiflerden yola çıkılarak çiral oksazolinler elde edilir. (1S,2S)-(+)-1-fenil-2-amino-1,3-propandiol[4] ile imino eterler veya orto esterler reaksiyona sokulur yapı izomeri olan 2-oksazolin elde edilir[16].



2.2.1.9. Karboksilli Asit Esterinden Sentezi

Uygun karboksilli asit esteri hazırlanıp LnCl_3 katalizörlüğünde monoetanolin ile $n\text{-BuLi}$ bulunduğu ortama katılırsa asitin 2-oksazoline türevi sentezlenir [17].

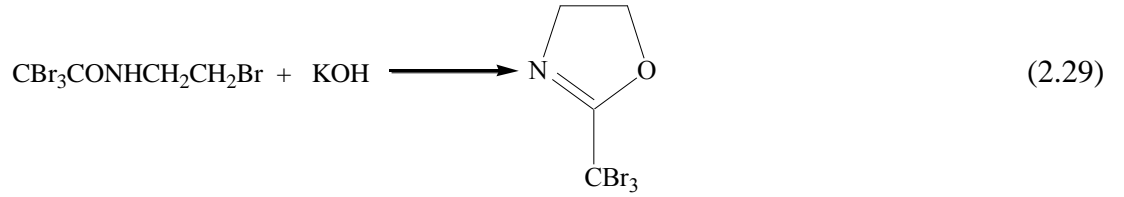


2.2.1.10. Halooksazolinler

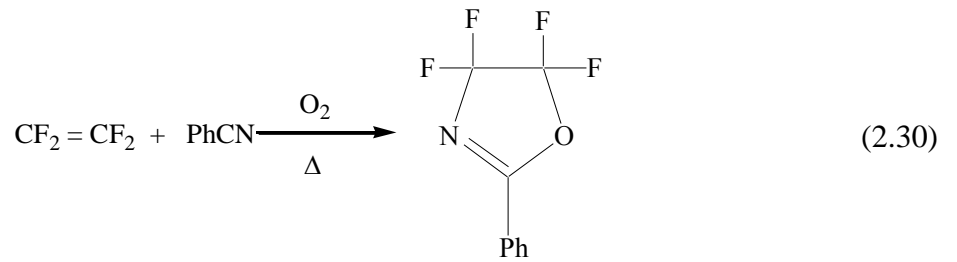
Perfloroalkil karboksilik asitlerin, aminoalkoller ile ısıtılmasından oldukça yüksek verimle 2-perfloroalkil-2-oksazolinler ele geçer. Örneğin;pentadekaflorooktanoikasit ve 2-amino-2-hidroksimetil-1,3-ropandiol reaksiyona sokulduğunda 2-pentadakafloroheptil-4,4-bis(hidroksimetil)-2-oksazolin elde edilir.

2-Perfloroalkil-2-oksazolinler, ayrıca 1-(perfloroalkil)aziridinin KF, KBr ya da KCl ile reaksiyonundan da elde edilebildiği gibi, 1-kloroetilperfloroalkil imidatların halkalaşmasından da hazırlanabilmektedirler.

2-(2-Perbromoalkil)-2-oksazolinler, 2-perbromo karboksilik asitin N-(2-haloalkil)amidinin KOH ile reaksiyonundan hazırlanabilir. Örneğin; N-(2-bromoetil)-2-tribromoastamid 20 °C 'de benzen içinde KOH süspansiyonuna ilave edildiğinde 2-perbromo metil-2-oksazolin yapısı elde edilir[11].



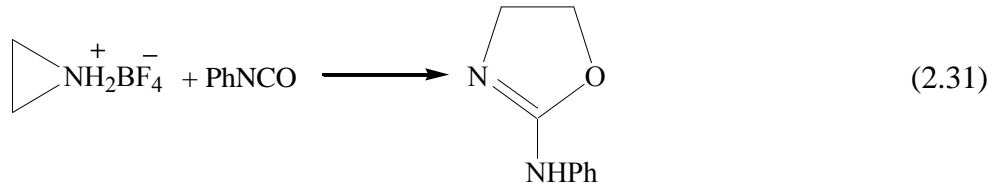
Florlanmış 2-oksazolinler, floroolefinlerin organik nitriller ile reaksiyonlarından elde edilir. Örneğin; tetrafloro etilen ve benzonitril basınç altında ısıtıldığında, 2-fenil-4,4,5,5-tetraflo-2-oksazolin elde edilir[15].



2.2.1.11. Aminooksazolinler

Sübstütie-2-amino-2-oksazolinler, aminoalkollerin etil kloro format ve SOCl_2 ile(hidroksil grubu klorin ile yerdeğiştirir.) muamelesinden hazırlanabilir. Daha ileri aşamalarda PCl_5 ile muamelelerinden 2-kloro-alkilisosiyanat elde edilir. Primer aminin ilavesinden, halkalaşarak sübstütie-2- amino-2-oksazolin yapısına dönüştürülebilen sübstütie üre yapısı elde edilir. Burada R grubu α -naftil,2,6-dimetilfenil,fenil ve tolil olabilir.

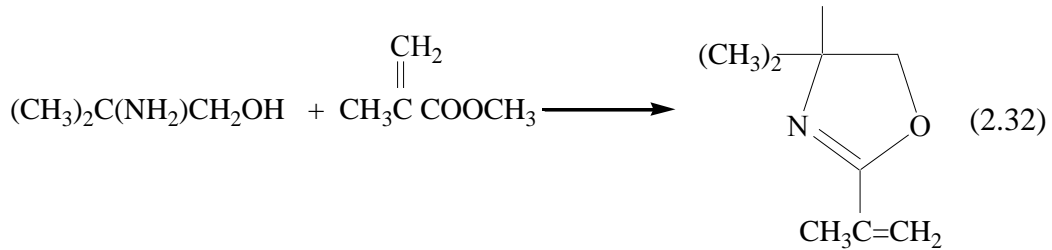
Aziridinyum tetrafloroboratın, izosiyanatlar ile reaksiyonundan yüksek verimle 2-sübstütie aminooksazolinler elde edilir. Aziridinyum tetrafloroboratın fenil izosiyanata ilavesinden %90 verimle 2-fenilamino-2-oksazolin oluşturur.



2-Klorometilisosiyanat ve o-toluidin (p-toluidin,2-kloro-6-metilanilin ya da bornylamin) sıcak su ile kaynatılarak 2-arilamino-2-oksazolinlere dönüştürülür[11].

2.2.1.12. Viniloksazolinler

Viniloksazolinler, aminoalkollerin akrilik esterler ile reaksiyonlarından hazırlanır. 2-amino-2-metil-1-propanol ve metilmetakrilat kaynatılıp, alüminyum isopropoksid varlığında distile edildiğinde, isoprofenil-4,4-dimetil-2-oksazolin elde edilir [11].

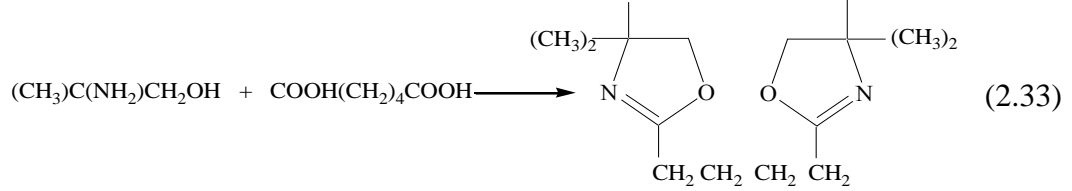


2.2.1.13. Bis(oksazolinler)

Bis(oksazolinler), dikarboksilli asitlerin amino alkoller ile reaksiyonlarından oluşturulur. Adipik asit ve 1-amino-2-propanol azot altında yaklaşık 200°C 'ye

ısıtıldığında, %74 verimle distile 2,2'-tetrametilenbis(5-metil-2-oksazolin)elde edilir.Aynı amino alkolün azelaik asit ile reaksiyonundan ise %48 verimle 2,2'-heptametilenbis(5-metil-2-oksazolin)elde edilir.

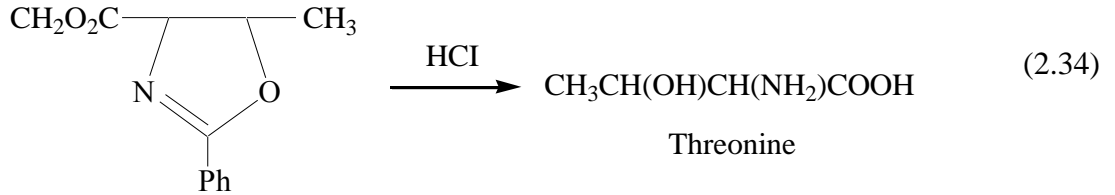
Benzer bir yöntem ile bis(oksazolinler), 2-amino-2-metil-1-propanolün dibazik asitler ile reaksiyonundan hazırlanır. Adipik asitin reaksiyonu %84 verimle distile 2,2'-tetrametilenbis(4,4-dimetil-2-oksazolin)i verir[11].



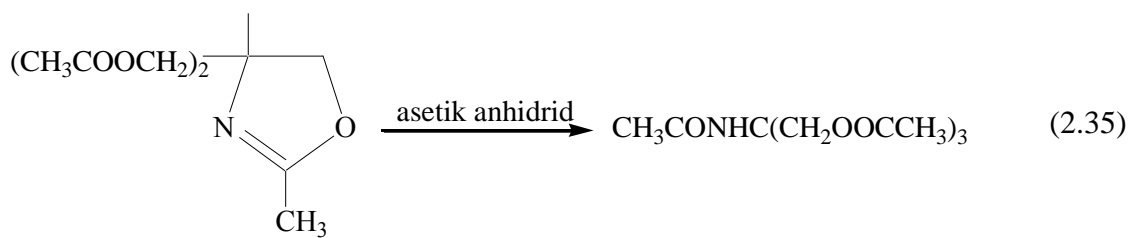
2.2.2. Oksazolinlerin Reaksiyonları

2.2.2.1. Asitler, Anhidridler, Metil Esterler ve Bazlar ile Reaksiyonları

Oksazolinler, mineral asitler ile hidroliz olur. 2-fenil-5-metil-4-karbometoksi-2-oksazolin hidroklorid ve seyreltik HCl %70 verimle DL-Threonin(α -amino- β -hidroksibutirikasit) verir.



2-Metil-4,4-bis(asetoksümetil)-2-oksazolin, asetik anhidrid ile muamele ettirilip, susuz NaCl ile karıştırıldığında, yüksek bir verimle tris(asetoksümetil)asetamidometan elde edilir.



4-Pozisyonunda hidroksimetil grubu ve 2-pozisyonunda da uzun zincirli bir alkil grubu olan oksazolinler, sodyum metoksid varlığında metil akrilat ile 50-70 °C'de 2 saat kaynatıldığında, metil[(2-alkil-4-metil-4-oksazolinyil)metoksi]propionat oluşur. Bu bileşiğin sodyum tuzu, susuz NaOH ile reaksiyonundan elde edilir.

Belirli aminooksazolinlerin, seyreltik KOH ile metanol içinde yaklaşık 1 saat kaynatılması ile amino alkol oluşur. Örneğin; 2-(2-hidroksipropilamino)-5-metil-2-oksazolininden yaklaşık %90 verimle 1-amino-2-propanol oluşur.

2-Oksazolinlerin Friedel-Crafts katalizörleri varlığında aromatik hidrokarbonlar ile yüksek sıcaklıklarda muamele ettirilmesinden, inorganik asit ilavesi ile oksazolin yapısından diaminlere geçilir. Benzen içinde 2-metil-2-oksazolin ve AlCl₃, düşük bir verimle bis(2-aminoetil)benzene dönüşür[11].

2.2.2.2. Polimer Oluşturma Reaksiyonları

İki ya da daha fazla oksazolin halkasının alifatik, aromatik, halkalı ya da heterosiklik grup ile birleştiği oksazolinler, polikarboksilik asitler ile ısıtıldıkları zaman polimer yapıları oluşur.

Poli(2-isoprofenil-4,4-dimetil-2-oksazolin), metil-p-toluen sülfonat ile ısıtıldığında, poli(2-isoprofenil-3,4,4-trimetil oksazolinium p-tosilat) oluşur. Bu yapı çok hızlı bir şekilde seyreltik alkali ile hidroliz edildiğinde CH₂=C(CH₃)CON(CH₃)C-(CH₃)₂CH₂OH ve CH₂=C(CH₃)CO₂CH₂C(CH₃)₂NHCH₃ kopolimerleri elde edilir.

Oksazolin halkası üzerinde 2 ya da daha fazla hidrojen bulunan oksazolinler, katyon-aktif katalizörler varlığında polimerleştirilebilirler. Örneğin; 2-propil-2-oksazolin, p-nitrobenzen diazonyum floroboratın küçük bir miktarı reaksiyona sokulup reaksiyon karışımı 15 saat boyunca 120-130 °C'ye ısıtıldığında, sert termoplastik bir polimer oluşur.

Bis(oksazolinler)in dibazik asitler ile reaksiyonundan, poli(ester amid)ler oluşur. 2,2'-etilenbis(2-oksazolin) ve adipik asitin reaksiyonundan elde edilen polimerin erime noktası aralığı yaklaşık 145-150 °C'dir.

2-Sübstütie -2-oksazolinler, yaklaşık 70 °C civarında SnCl₄ katalizörü varlığında polimerleştirilebilirler, 1-5 arası bağların halka açılımları ile N-açıl-sübstütie polietilen imin yapıları teşekkül eder.

2-isoprofenil-2-oksazolin gibi bir vinil oksazolin, aynı koşullar altında polimerleştirildiğinde polimer, zincir içerisinde bir oksazolin halkası ihtiva eder. Anyonik katalizörler polimerleşmeyi etkilemezler.

2-Sübstütie-2-oksazolinler, kapalı bir deney tüpü içerisinde $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ katalizörü varlığında 4 saat süresince 60°C 'ye ısıtılarak polimerleştirilebilirler. Polimer – $\text{N}(\text{COR})\text{CH}_2\text{-CH}_2$)-nin tekrarlanan ünitesini içerir. Kopolimerler, 2-metil- ve 2-heptil -2-oksazolin gibi farklı oksazolinlerin karışımından hazırlanır. Oksazolinin perklorat tuzunu içeren katalizörleri polimerleştirme için diğer uygun katalizörlerdir. 4 ya da 5 pozisyonu sübstütie olan 2-sübstütie-2-oksazolinler pratikte sterik engellerden ötürü polimerleştirilemezler.

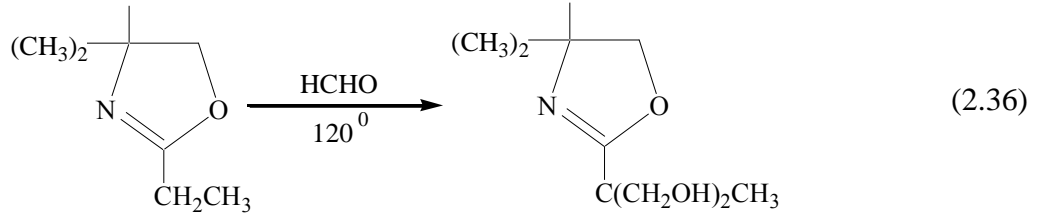
2-alkenil-2-oksazolinler, doymamış olefin tarzı bileşikler ile homo ya da kopolimerleştirilebilirler. Örneğin; 2-isoprofenil-2-oksazolin, butil akrilat ve metil metakrilat karışımı ile azobisisobutironitril varlığında 75°C 'de 3 saat boyunca reaksiyona konulduğunda bir polimer formu oluşturulur. Ksilen ve butanol karışımı, polimerleştirme için uygun bir çözücü karışımıdır. Poli(2-isoprofenil-2-oksazolin)in homopolimeri benzer metot ile hazırlanır.

Hidroksialkil-sübstütie-2-oksazolinler, polikarboksilik asitler ile reçine oluşturmak üzere reaksiyona konulabilirler. Örneğin; 2-heptadekadienil-4,4-bis(hidroksimetil)-2-oksazolin, trimellitik anhidrid, tetrahidrofurfuril alkol ve ftalik anhidrid karışımı bir poliester reçine oluşturur.

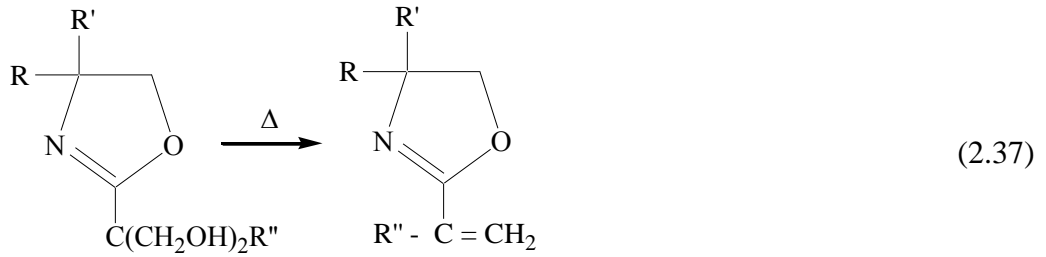
2-Hidroksialkil-2-oksazolinlerin çapraz bağlı homopolimerleri katyonik katalizörler eşliğinde $80\text{-}250^\circ \text{C}$ aralığında hazırlanabilir. Spesifik olarak, 2-(hidroksimetil)-2-oksazolin ve [2-(p-klorofenil)-2-oksazolin perklorat] katalizörünün küçük bir miktarı bir saat polimerleştirme tüpü içerisinde azalan basınç altında 100°C 'de 2 saat boyunca ve 160°C 'de 2,5 saat boyunca reaksiyona sokulduğunda çözünmeyen çapraz bağlı bir polimer elde edilir[11].

2.2.2.3. Aldehitler ile Reaksiyonları

Paraformaldehitin 2-alkil-2-oksazolin ile yaklaşık 120°C 'deki reaksiyonu 2-[1,1-bis(hidroksimetil)alkil]-2-oksazolin kondenzasyon ürününü verir. 2-etil-4,4-dimetil-2-oksazolin ve paraformaldehitin 120°C 'de gerçekleşen reaksiyonunda ürün 2-[1,1-bis(hidroksimetil)etil]-4,4-dimetil-2-oksazolin'dir[18].

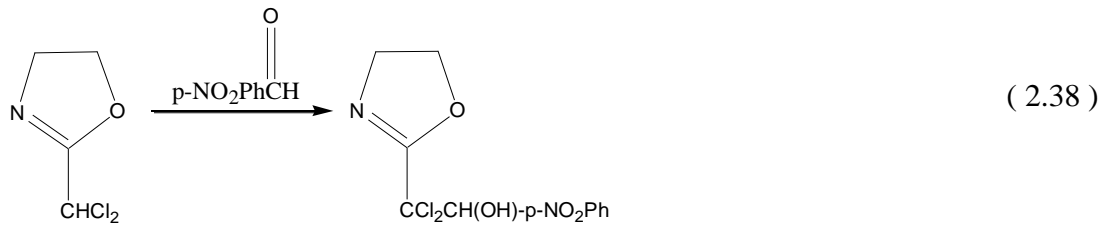


Viniloksazolinler, paraformaldehitin 2-alkil-4,4-2-oksazolinler ile reaksiyonundan hazırlanır. Reaksiyonda önce kondenzasyon ürünü teşekkül eder ardından da yüksek sıcaklıklarda dehidratasyon sonucu vinil türevleri hazırlanır. Ürünler 2-alkilenfenil-4,4-sübstütie-2-oksazolinlerden elde edilir[10].



Benzaldehit ve diğer aromatik aldehytler, 2-alkil-2-oksazolinler ile fenil etenil oksazolinleri oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Benzaldehitin, 2-metil-4,4-dimetil-2-oksazolinler ile reaksiyonundan feniletetil-4,4-dimetil -oksazolin elde edilir.

2-Diklorimetil-2-oksazolinin, p-nitrobenzaldehyt ile ılımlı koşullar altında gerçekleşen reaksiyonu 2-[(p-nitrofenil-2-hidroksi-1,1-dikloretil)-2-oksazolini verir.

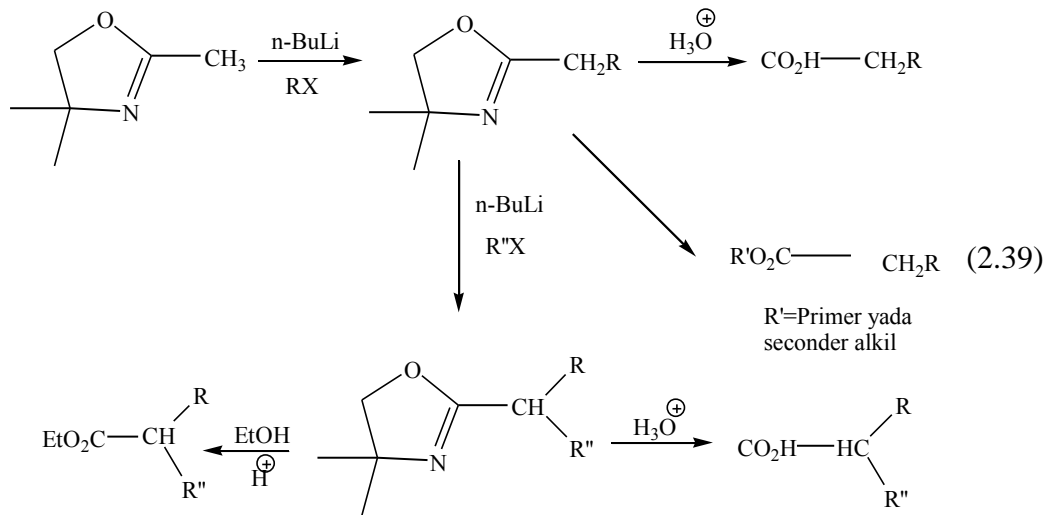


2.2.3. Oksazolinlerin Hidrolizi

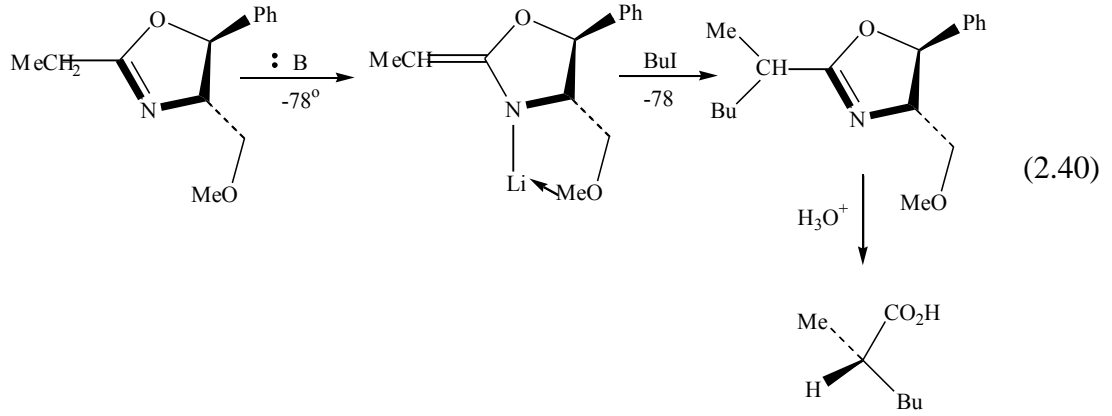
2.2.3.1. Oksazolinlerin Karboksili Asit'e Hidrolizi

Oksazolinler asitle hidroliz edilirse homolog asetik asitine dönüşürler. Oysa alkolle hidroliz edildiğinde homolog esterine hidroliz olurlar.

Mono alkillenmiş oksazolin aynı zamanda tekrar alkillenirse di alkil türüne dönüşür. Fakat trialkil türüne dönüştürülemez. Bu dialkil türü asit yada alkol ile hidroliz edilirse aynı şekilde homolog asetik asit veya esterine hidroliz olur. Bu şekilde yapılan reaksiyonla karboksilli asit türevleri yüksek verimle elde edilmiş olurlar[9].

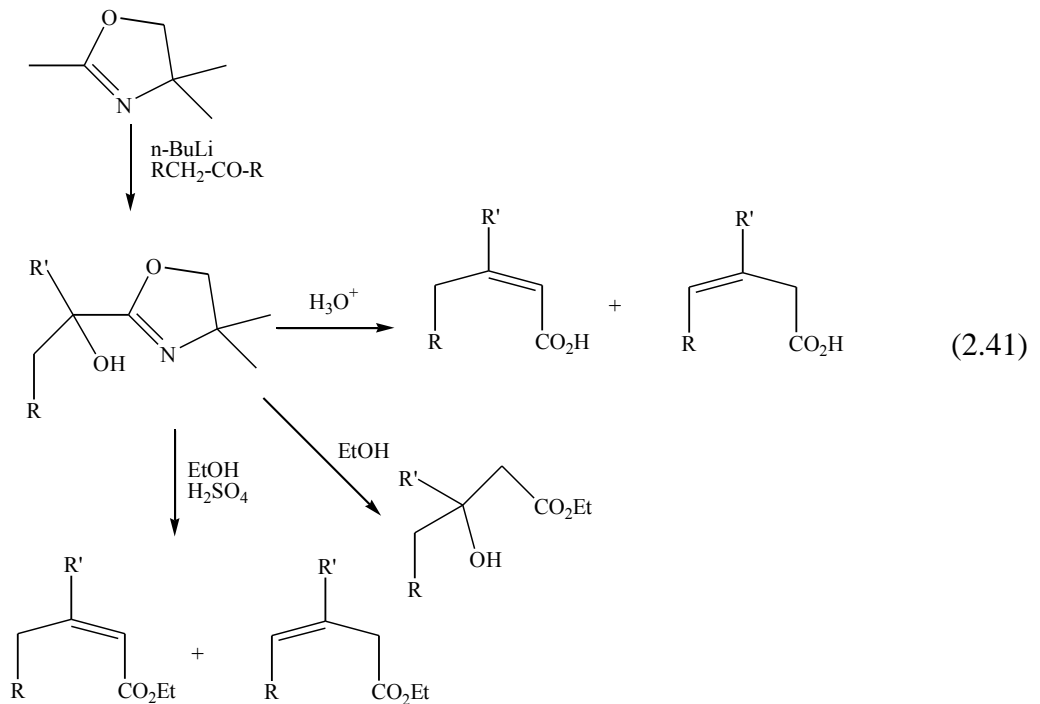


Önceki incelemeyi temel alıp 2-alkil substituenti taşıyan oksazolinler α -alkilalkanoik asit vermek üzere hidroliz edilebilirler. Literatürde çiral oksazolinler kullanılarak çiral ürünlere hidrolizi incelenmiştir[16].



2.2.3.2. Oksazolinlerin Doymamış Karboksili Asit ya da Ester'e Hidrolizi

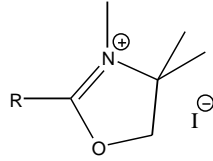
2-metil 2-oksazolinler metallendiği ve çeşitli karbonil bileşikleriyle muamele edildiği zaman yüksek verimle hidroksil türevleri verirler ki bu türevler suyla ve asitle ısı kontrollü olarak α - β ve α - γ doymamış karboksilli asit türevlerine dönüşür[19].



2.2.3.3. Oksazolinlerin Aldehitlere Hidrolizi

Bazı oksazolinonyum tuzları ise hidrojen tarafından platinyum ile indirgenir halka açılarak ürünler oluşur[3]. Tabloda 2-pozisyonunda farklı substitüentler taşıyan oksazolinlerin MeI ile reaksiyonundan elde edilen 3,4,4-trimetiloksazolinonyum iyodür'ler incelenmiştir[20].

Tablo 2.1. 2- 3,4,4-trimetiloksazolinonyum iyodür'lerin incelenmesi



2-süstitüe 3,4,4-trimetiloksazolinonyum iyodid

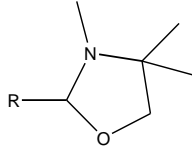
R	Verim(%)	e.n.(°C)	IR(cm ⁻¹) C=N ⁺
Fenil	86	192-195	1647
Sikloheksil	81	219-222	1668
t-Butil	85	182-188	1675
2-Feniletıl	97	166-169	1663

Alkol içinde sodyum borhidrür ile indirgenince 2-süstitüe-2-oksazolinler 3,4,4-trimetil oksazolidinleri verirler.

Aynı deneme direkt oksazolin üzerine yapıldığında çıkış bileşiği tekrar elde edilmiştir. İminonyum tuzları ve enaminler zayıf bazik şartlarda aminlere indirgendiği için oksazolidin reaksiyon ortamındaki açılmış halka ile dengede olmalıdır.

Oksazolidinler 1000-1200cm⁻¹ deki [5] C=N⁺ (1600cm⁻¹)deki piklerin yok oluşu ile karakterize edilirler. Karakteristik pikleri 1000-1200cm⁻¹ dedir.

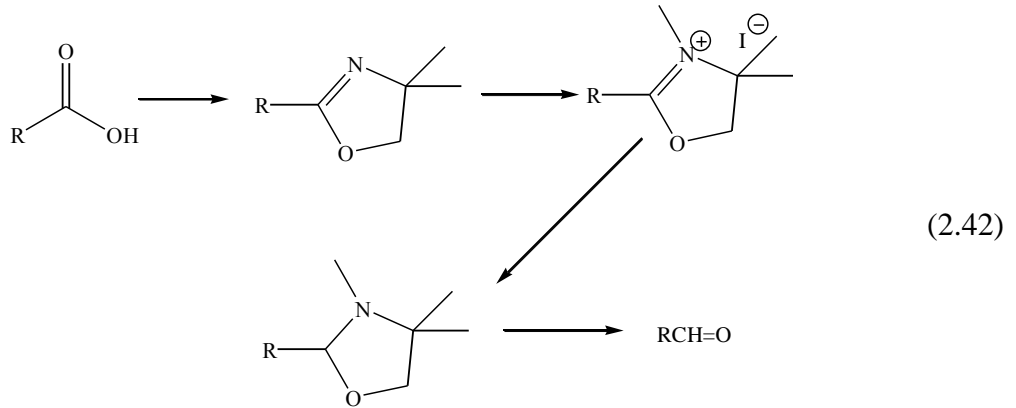
Tablo 2.2 2- 4,4-trimetiloxazolidinlerin incelenmesi



2-Substitüe 3,4,4-trimetiloxazolidin

R	Verim(%)	K.n(°C)(mm)	IR(cm ⁻¹)
Fenil	58	127-131(14)	1059,1150
sikloheksil	63	100-104(8)	1042,1110,1155
t-Butil	70	60-64(11)	1078,1150
2-Feniletil	66	137-142(8)	1058,1100

İndirgenmiş ürünün hidrolizi ile IR 'ı ile tanımlanmış aldehitler ele geçmiş ve tablo 2.3'de gösterildiği gibi 2,4-dinitrofenilhidrazin türevine çevrilip varlıkları ispatlanmıştır.



Tablo2.3 Oxazolidinin hidrolizi ile ele geçen aldehitlerin incelenmesi

R-CH=O

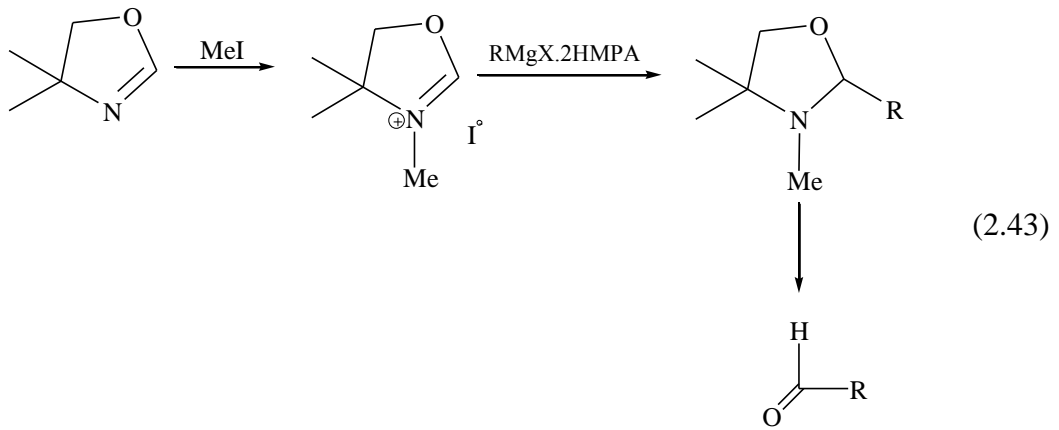
R	Verim(%)	e.n.(2,4-DNPH)
Fenil	86	238-240
Sikloheksil	78	170-172
t-Butil	95	209-210
2-Feniletıl	72	148-149

Bu yöntem sayesinde karboksilli asitten aldehite yüksek verimle geçiş gerçekleştirilmiştir.

Oksazolin halkası metil iyodür ile reaksiyona sokulduğunda 3,4,4-trimetil oksazolinium iyodur sentez edilmiştir. Daha sonra bu yapı grignard reaktifıyla birlikte hekza metil fosforamid ile muamele edilip hidroliz edildiğinde verimleri %50 –90 arasında olan aldehitler elde edilmiştir. Kullanılan grignard reaktifine göre değişen aldehit %verimi tablo2.4’ te gösterilmiştir.

Tablo2.4 Kullanılan grignard reaktifine göre değişen aldehit %verimi

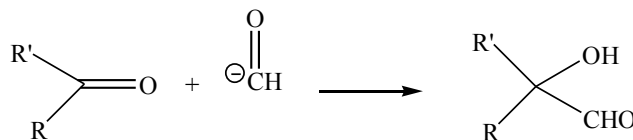
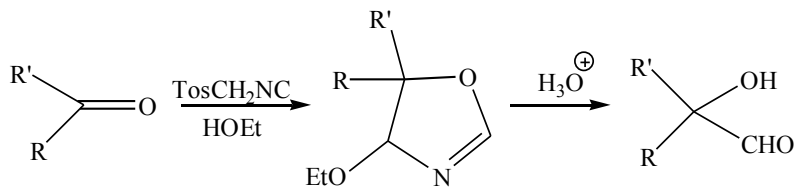
	Aldehit	Verim[%]
PhMgCl	Benzaldehit	77
o-MeOC ₆ H ₄ MgBr	o-Anisalaldehit	90
o-MeOC ₆ H ₄ MgBr	[D]- o-Anisalaldehit	70
PhC≡CMgBr	Fenilpropargyl aldehit	51
PhCH=CHMgBr	Cinnamalaldehit	64
PhCH ₂ MgCl	fenilasetaldehit	87



Aldehit yapısına geçiş için karbonil bileşiklerinden de yararlanılmış ancak geçiş yapısı olarak 2-pozisyonunda süstitüenti olmayan oksazolinler elde edilmiştir. Ele geçen aldehitlerin verimleri tablo 2.5 'de gösterilmiştir [9].

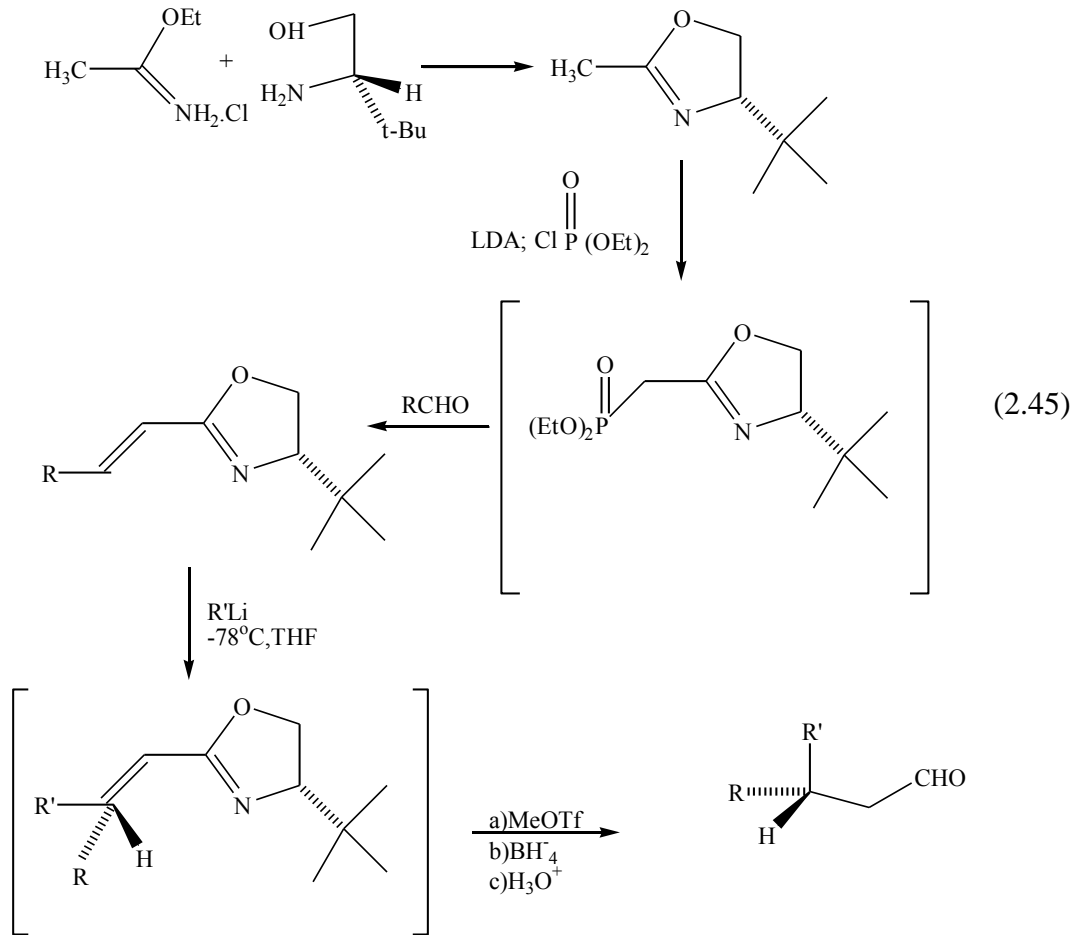
Tablo 2.5' elde edilen aldehitlerin verimleri

R	R'	Verim[%]
-(CH ₂) ₅ -		38
n-Pr	n-Pr	52
t-Bu	Me	70
Ph	Me	70
RR'CO=3-kolestanon		70(3α-ol için)

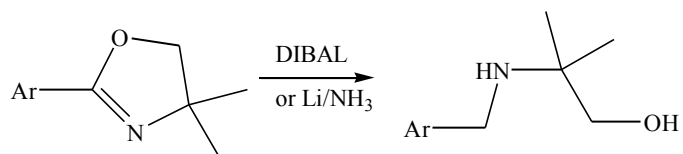


(2.44)

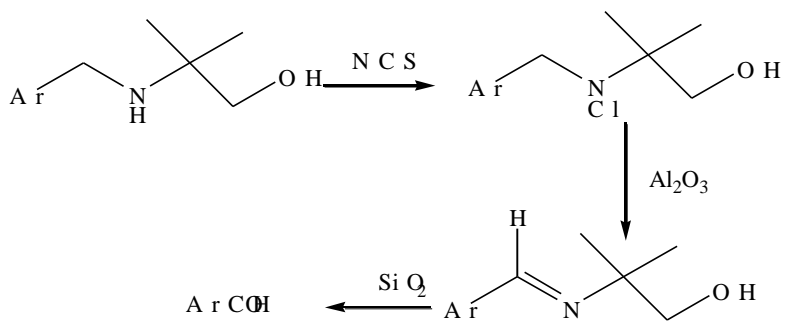
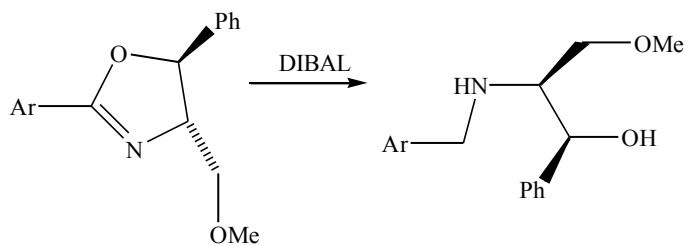
Oksazoline asimetrik Micheal katılması gerçekleştirildikten sonra ciral β,β -disubstitüe propionaldehitler elde edilmiştir. Oksazolin halkası hidroliz edilirken çok güçlü metilleyici olan MeOTf ve NaBH_4 kullanılmıştır[21].



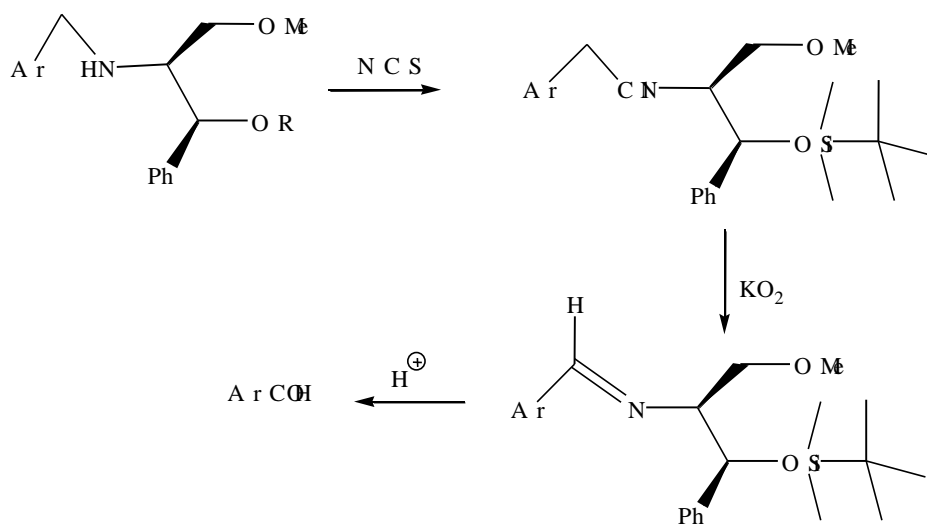
Aromatik aldehitleri elde etmek için ise aril oksazolinler amino alkol yapısından geçerek benzaldehit ve toluene dönüştürülebilir[22].



(2.46)



(2.47)



2.2.3.4. Oksazolinlerin Amino Alkole Hidrolizi

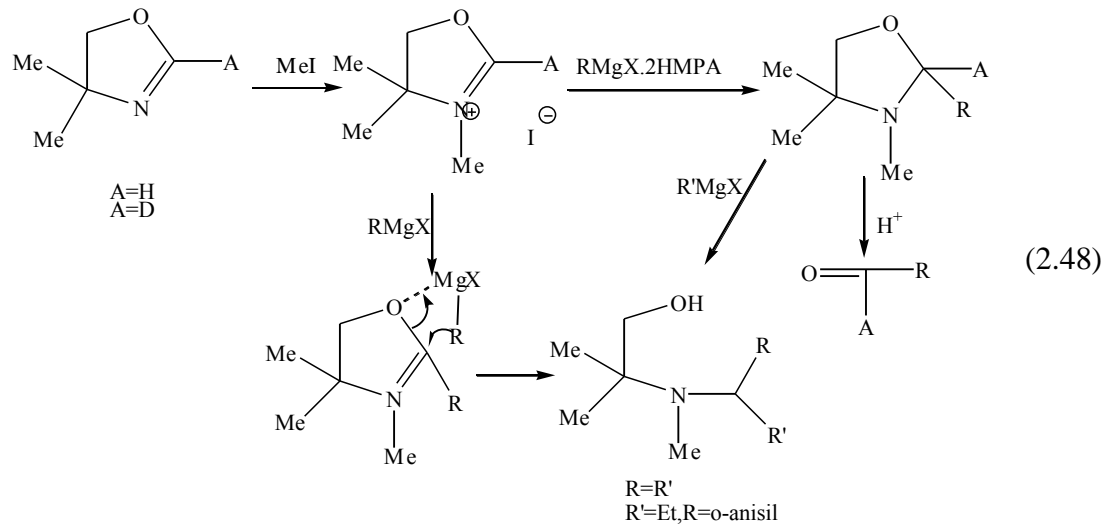
Oksazolin metiliodür türevine dönüştürülür (%89 verim). Grignard reaktifinin iki misli hexametilfosforamide (HMPA) alınarak THF içinde oksazolinium iyodür 'ün süspansiyon çözeltisine katılıp gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Ardından oxazolidin aldehite %51-90 verimle dönüşür.

HMPA'nın kullanımı önemlidir. Eğer kullanılmazsa grignard reaktifi heterosiklik oksijenle kompleks yapar.

Grignard reaktifinin 2 pozisyonuna katılması ile halka açılır ve dialkilenmiş amino alkol yüksek verimle oluşur.

Magnezyumun kompleks kabiliyeti, bileşikte HMPA katılması ile büyük ölçüde yok edilir ve böylelikle oxazolidin'in oluşması yarıda kesilmez.

Tablo 2.6'ya bakıldığında Grignard reaktiflerinin HMPA kullanıldığından daha reaktif olduğu gözlenecektir. Grignard reaktifleri kullanılarak simetrik olmayan amino alkoller üretilebilir[23].



Tablo 2.6 RMgX.HMPA' nın 2- 3,4,4-trimetiloksazolinyum iyodür ile aldehit oluşturmak üzere reaksiyonu

RMgX	%	aldehit	% overall	2,4DNP
C ₆ H ₅ CH ₂ MgCl	89	C ₆ H ₅ CH ₂ CHO	87	120-121
C ₆ H ₅ CH=CHMgBr	80	C ₆ H ₅ CH=CHCHO	64	250
C ₆ H ₅ C≡CMgBr	65	C ₆ H ₅ C≡C-CHO	51	
o-CH ₃ OC ₆ H ₄ MgBr	96	o-CH ₃ OC ₆ H ₄ CHO	90	253
o-CH ₃ OC ₆ H ₄ MgBr	81	o-CH ₃ OC ₆ H ₄ CDO	70	253

2.2.4. Kullanım Alanları

2.2.4.1. Koruyucu Kaplamalar

Oksazolinler, yüzey kaplamaları alanında oldukça geniş kullanım alanına sahiptirler. Susuz sistemlerde emülgatör ya da yüzey aktif ajanları olarak kullanılırlar. 2-heptadesenil-4,4-bis(hidroksimetil)-2-oksazolin, su bazlı boyalarda metalik alüminyum pigmenti olarak etkili bir dağılıma sahiptir.

Amino alkoller, uzun zincirli doymamış yağ asitleri ve formaldehitten hazırlanan vinil oksazolin esterleri yüzey kaplamaları için iyi kurutucu yağlardır.

Soya vinil oksazolin poliesteri, nitro selüloz bazlı kaplama kompozisyonlarında kullanılmaktadır.

Uzun zincirli doymuş ya da doymamış yağ asitleri ve amino alkollerden hazırlanan oksazolinler, oksazolin esterler ve onların vinil türevleri, etil selüloz kompozisyonları için oldukça kullanışlı plastifiyandır. Etil selüloz plastifiyanlardan hazırlanan filmler dayanıklı, esnek, güçlü ve şeffaftır.

Oksazolin içeren terpolimerler, kaplama kompozisyonlarında oldukça kullanışlıdır. Örneğin, uygun bir çözücü içindeki stiren, 2-etil heksil akrilat, asetik asit ve katalizör karışımına 2-amino-2-hidroksi metil-1,3-propandiol'ün ilavesi ile ısıtıldığında oksazolin akrilat yapısına dönüşen bir karışım elde edilir. Bu polimerik ürün, aromatik bir çözücü içinde melamin-formaldehit reçinesi ile karıştırılıp metal üzerine uygulanır ve daha sonra fırınlanırsa saydam, dayanıklı ve alkalilere, solventlere ve gres yağına karşı dayanıklı bir film elde edilir.

Maleik hetero polimerler ve 2-alkenil-2-oksazolinler ya da bis(oksazolinler)den elde edilen polimerik imido esterler, yüzey kaplamaları ve dökme plastikler için son derece kullanışlıdır.

Poli(2-oksazolinler), kaplamalar ve enjeksiyon kalıplarının hazırlanmasında kullanışlıdır. Polimerler, 2-metil-2-oksazolin ve 2-klorometil-2-oksazolinin oksazolinyum perklorat katalizörü kullanılarak polimerleşmesinden hazırlanabilirler. 2-heptadekadienil-4,4-bis(hidroksimetil)-2-oksazolin, trimellitik anhidrid ve ftalik anhidridin reaksiyonundan elde edilen ürün, inceltilmiş yarıparlak boyalarda biçimlendirici olarak kullanılabilir [11].

2.2.4.2. Yüzey Aktif Araçları

Uzun zincirli yağ asitleri ve amino alkollerden hazırlanan oksazolinler, hardal gazının gerilimini ve hardal gazı ile su arasındaki gerilimi düşürmek için kullanılmaktadır.

Uzun zincirli oksazolinlerin organik asit tuzları, sulu sistemlerde iyi katyonik yüzey maddeleridir [11].

2.2.4.3. Korozyon İnhibitörleri

Organik fosfat ve sülfonat tuzlarıyla karışım halinde bulunan yağda çözünen oksazolinler, yağlara eklendiğinde etkili bir pas inhibitörü olurlar. 2-heptadesenil-4,4-dimetil-2-oksazolin ve de dilauril fosfatın sodyum petrolümlü sülfonat ile kombinasyonu, çeliğin nemli atmosfer ya da tuzlu suda paslanmasını engeller.

Metallerin korozyonunu mükemmel bir şekilde engelleyen ürünler, oksazolin tiplerinden 2-alkenil- veya 2-alkil-2-oksazolinlerin CrO_3 ile muamelesiyle elde edilirler.

Belirli oksazolinlerin organik asit tuzları, metaller üzerinde korozyon önleyici filmler oluşturur. Risinoleik asitin tuzları bu amaçla en etkili olanlardır.

Amino alkol, dimerleşmiş linoleik asit ve P_2S_5 'in reaksiyonu, yağ üretimi ve transmisyon malzemesinde metalin korozyonunu etkin bir şekilde azaltan thiazoline-oksazolin bileşiği verir.

Amino alkol ve dibazik asitlerden elde edilen bis(oksazolinler), tuz çözeltilerinde çelik için mükemmel korozyon önleyicilerdir [24].

100 ppm konsantrasyonda bulunan mineral yağdaki sübtütie-2-oksazolinler, demirli metallerin su varlığındaki korozyonunu engeller. 2-heptadesenil ve 2-heptadesil-4,4-bis(hidroksi metil)-2-oksazolinin ikisi de statik testlerde tamamen koruma yaparlar.

2.2.4.4. Antiköpük Maddeleri

Oksazolinler, etkili anti-köpük maddeleridirler ve de fermantasyon sırasında köpürmenin kontrolünde kullanılmaktadırlar. 2-pozisyonunda C₇'den C₁₇'ye kadar olan grupları taşıyan sübtütie oksazolinler bu amaçla en aktif olanlardır [11].

2.2.4.5. Tekstil Kimyasalları

2-Heptadesenil-4-metil-4-hidroksimetil-2-oksazolin, mineral yağı ve oleik-laktik asit amidinden oluşan karışım, lifler ve de pamuk ipliği için iyi bir yağlayıcı ve de düzenleyici maddedir.

Antistatik özellikleri olan iyi bir tekstil yağlayıcı maddesi(lubricant), 2-alkil-4,4-dimetil-2-oksazolin, mineral yağı, laurik asitin fosfat esteri ve lauril alkolün karışımından hazırlanabilir[26].

4-pozisyonunda poliglikol eter grubu içeren 2-alkil oksazolinleri tekstil liflerindeki şişlikleri önlemede etkilidirler.

Aminometil oksazolinler, çeşitli kumaşların yıkama sırasındaki yumuşaklığını arttırmak, vinil asetat ve akrilik polimerlerin çapraz film oluşturma özelliklerini arttırmak ve de polikaproamid ipliklerin kauçuk üzerine olan adhesyonunu (yapışma) geliştirmede kullanışlıdır[27].

Doymuş uzun zincirli yağ asitlerinin oksazolin diesterleri, selüloz kumaşlarından suyu itici, suya dayanıklı madde eldesi için kullanışlıdır. Oksazolinler, formaldehit ilavesi ile selüloza karşı reaktif hale getirilebilirler veya diğer reaktif artıkları ile birleştirilerek kullanılabilirler. Oksazolin diesteri olan 2-heptadesil-4,4-bis(stearoylxymethyl)-2-oksazolin bu uygulama için son derece etkilidir.

2-alkil-2-oksazolin, polipropilen kompozisyonları için etkili antistatik maddeleridir.

2-(5-asetoksipentil)-2-oksazolinler gibi 2-sübütie-2-oksazolinler oda sıcaklığında polimerlerin yapıştırıcı, kaplayıcı ve de kağıt ve tekstil için impregnants olarak yararlıdırlar.

Oksazolinler, oda sıcaklığında elastik olan liflere dönüşen lineer polimerlerin hazırlanmasında kullanışlıdırlar. Ayrıca, bis(oksazolin)in dibazik asitler ile muamelesi plastik ve lif üretiminde yaralı olan poli(ester amidler)i verir. Adipik asit ve 2,2'-etilen bis(2-oksazolin), bu kullanım için olan polimer oluşumu için kullanılmaktadır.

Belirli sübtütie-2-oksazolinlerin cam liflerle etkileşimi ve de fenolik yapıştırıcı ile biraraya getirilmesi, liften iyon göçünü arttırmaksızın nemin adsorpsiyonunu engeller. Önerilen oksazolinler, 2-heptadesil-4,4-bis(hidrksimetil)-2oksazolindir[28].

2.2.4.6. İlaç Yapımında

Sübütie oksazolinler, ilaç kullanımları için geniş olarak araştırılmaktadırlar. Özellikle merkezi sinir sistemi düzenleyicileri ve de sakinleştirici olarak sübtütie 2-amino-2-oksazolinler faydalıdırlar. 2-(1-naftilmino)-2-oksazolin, sübtütie ve sübtütie olmayan benzofuranilamino-2-oksazolin ve sübtütie ve sübtütie olmayan 2-(1-indanilamino)-2-oksazolinler araştırılan ve faydalı bulunanlar arasındadır.

Sübütie grupların benzil, 1-naftil veya 1-naftilmetil olduğu N-sübütüye –2-amino-2-oksazolinler, köpekler üzerinde denenmiş ve de damardaraltıcı özelliği olduğu bulunmuştur. Benzilamino oksazolin ,adrenalinin %50 damar sıkıştırıcı özelliğine sahiptir. Sübtütientin o-tolil, p-tolil, 2,6-dimetil fenil ve 2-metil-6-kloro fenil olduğu N-sübütüye amino oksazolinler damar daraltıcı olarak tanımlanmıştır ve de lokal anesteziye kokaine üstünlük sağlamışlardır.

2-(1-naftilamino)-2-oksazolin, beyaz fareler üzerinde oldukça güçlü bir yatıştırıcı etkisine sahiptir ve 2-(4-metoksi-1-naftilamino)-2-oksazolin önce telaşlandırıcı bir etki ardından da derin bir uyku etkisi yaratmaktadır.

Sübütie arilamino-2-oksazolinler, örneğin, 2-fenil-amino-2-oksazolinler, kan şeker seviyesinin arttırılmasında, lokal anesteziye, yatıştırıcı ve damardaraltıcı olarak kullanışlıdır[29].

Alkil-sübstitüye oksazolinler, etkili antimikrobiyellerdir. 2-metil-2-oksazolinler, özellikle *Staphylococcus aureus*'a karşı etkili olup, çözelti ya da sprey formda kullanılmaktadırlar[30].

2-etil-4,4-dimetil-2-oksazolin, 2-(1-metil-2-hidroksietil)-4,4-dimetil-2-oksazolin ve 2-(2-fenil-1-metil etenil)-4,4-dimetil-2-oksazolin içeren diğer sübstitüye oksazolinler, antibakteriyel olarak ilgilenilmektedir .

3-oksazolinlerin farmakolojik özellikleri incelendiğinde 2-pozisyonunda uzun alifatik zincir taşıyan sübstitüye 3-oksazolinlerin analjezik özellikler gösterdiği tespit edilmiştir.

Quarterner oksazolinyum bileşikleri,2-(1-naftil)-2-(4-metoksifenil)-, ve 2-(p-tolil)-3-metil-5-fenil-2-oksazolinyum-4-toluen sülfonat, kedilerde test edilmiş ve solunumu ya da elektrokardiyogramı etkilemeksizin doz ile orantılı olarak hipotansiyon etkisi gösterdiği tespit edilmiştir.

2.2.4.7. Yapıştırıcı ve Binders(Ciltçi)

2-heptadesil-4,4-bis(hidroksimetil)-2-oksazolin gibi uzun zincirli oksazolinler, asfalt kaplamaların aşınmasını engelleyici etkiye sahiptir[11].

2.2.4.8. Klorlanmış Hidrokarbonlar İçin Stabilizörler

Vinil klorür reçineleri, 2-etil-4,4-dimetil-2-oksazolin gibi sübstitüye oksazolinlerin ilavesi ile stabilize edilebilirler.

Vinil klorür ile vinil oksazolin kopolimerlerinin küçük bir miktarı, polimere termal stabilite verir. Vinil klorür, vinil asetat ve 2-isoprofenil-4-etil-4-propioniloksimetil-2-oksazolin, çelik yüzeye uygulandığında mükemmel bir termal kararlılık gösteren bir terpolimer verir [31].

2.2.4.9. Sulu Formaldehit Solüsyonları İçin Stabilizörler

Sulu formaldehit çözeltileri, 2,4,4-trimetil-2-oksazolin tipindeki bir oksazolinin ilavesi ile polimer oluşumuna karşı stabilize edilebilirler[32].

2.2.4.10. Cila Formulasyonlarında Koruyucu Filmler

2-Amino-2-hidroksimetil-1,3-propandiol ve doymuş yağ asitlerinden hazırlanan oksazolin diester waxları ,cila formulasyonlarında kullanılmaktadır. Koruyucu film olarak kullanım özelliklerine ilaveten waxlar küflenme, mantar oluşumu, antistatik ve anti korozyon özelliklere de katkıda bulunmaktadır[11].

2.2.4.11. Köpük Stabilizatörleri

2-Alkil-4,4-bis(hidroksimetil)-2-oksazolinlerin ilavesi ile deterjanların köpük stabiliteyi geliştirilmiştir. Bu amaçla C₁₃ 'e kadar olan alkil grupları etkili olup, en iyi sonuçlar 2-hendesi-4,4-bis(hidroksimetil)-2-oksazolin ile elde edilmiştir[11].

2.2.4.12. Fotoğrafçılık

Fotoğrafik sensitizörler, 2,4-dimetil-4-asetoksimetil-2-oksazolin gibi sübtütie oksazolinlerden hazırlanmaktadır[33].

2.2.4.13. Tarım

2-Sübtütie-4-metil-4-hidroksimetil-2-oksazolinlerin fototoksitesi üzerine yapılan çalışmalar, metil grubu üzerindeki hidrojen atomları için bir ya da daha fazla OH grubunun sübtütie olmasının toksiteyi önemli ölçüde azalttığı tespit edilmiştir. 2-Pozisyonunda kısa zincirli alkil grupları bulunan bileşikler, aynı pozisyonda uzun zincirli alkil grupları taşıyan bileşiklerden daha az toksiktir. Alkil zinciri içerisinde bir ya da daha fazla çift bağın bulunması, toksiteyi arttırmaktadır.

Sübtütie oksazolinlerin ftalik ya da naftalik anhidrid ile muamelesinden hazırlanan aromatik imido esterler, bitki geliştirme düzenleyicileri olarak önerilmektedirler[34].

2.3. Poliesterler

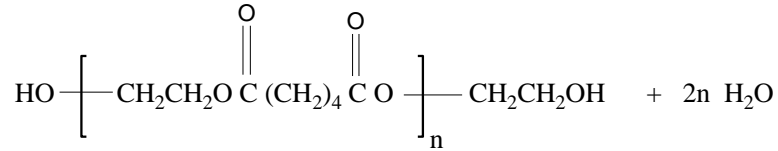
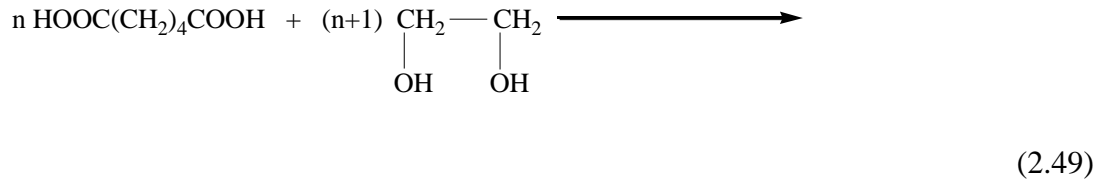
2.3.1. Kondenzasyon Reaksiyonları

Poliesterler, genellikle monomesterlerin eldesinde kullanılan prosedürlerden hazırlanırlar ve esterleşme hızının artırılması için çeşitli katalizörler çıkış bileşiklerinin yanında reaksiyon ortamına katılırlar. Asidik ve bazik katalizörler ya da her ikisinin kombinasyonu esterleşme hızının artırılması için kullanılmaktadır. Reaksiyonun alifatik diol içermesi durumunda eter ya da olefinin dehidratasyonunun

önlenmesi için zayıf asidik ya da bazik katalizörlerin kullanımı gerekebilmektedir. 5. Grup metallerin oksitleri, sodyum alkoksititanatlar, tetra-alkiltitanat esterleri yaygın olarak kullanılan katalizörler arasındadır[36]. Aromatik asitler ve aromatik alkoller yüksek erime noktalı poliesterlerin oluşumunda etkilidirler. Reaktanların stokiyometrik miktarlarının kullanımı ile yüksek molekül ağırlıklı ürünler teşekkül ettirilirken reaktanlardan birinin aşırısının kullanılması ile düşük molekül ağırlıklı ürünler teşekkül ettirilmektedir.

Poliester oluşumunda bir diasit ve bir diolün aşırısının kullanımı ile ilk önce uç grubu hidroksil olan düşük molekül ağırlıklı poliesterler oluşur.

Bu polimerler poliüretan reçinelerinin hazırlanması için ya da azalan basınç altında ısıtmak suretiyle diol aşırısının ester değişim reaksiyonlarından elimine edilmesi ile yüksek molekül ağırlıklı poliesterlere dönüşüm için kullanılabilirler.



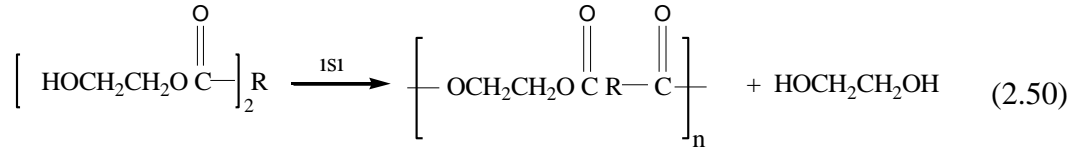
Direkt esterleşme genellikle kendi kendini katalizler ancak yardımcı katalizörler (reaktan ağırlığının % 1 - 2.5) p-toluen sülfonik asit, metilen sülfonik asit yada kafur sülfonik asit içerirler. Çıkış bileşikleri azalan basınç altında 170 yada 230 °C'ye ısıtılırlar ya da su, yüksek kaynama noktalı solventlerden azeotropik distilasyon ile uzaklaştırılır.

Polietilen tereftalat gibi kondenzasyon polimerleri, polimerlerin inert gaz buharı içinde ya da vakum altında erime noktalarının altındaki ancak camsı geçirgenlik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklara ısıtılması ile daha ileri derecelerde polimerleştirilebilirler.

Direkt esterleşme reaksiyonları diollerin primer yada sekonder hidroksi grubu içermesi durumunda çok iyi işlerken, tersiyer hidroksi grubu yada p-hidroksi benzoik asit hariç çok fazla fenol içermesi durumunda etkili olmamaktadır. Okzalik ve

malonik asitler çok uzun süre ısıtılmamalıdır aksi takdirde dekarboksilasyon meydana gelir. Kinetik çalışmalar fonksiyonel grupların moleküler zincir büyüklüğünden bağımsız olarak reaktiviteye sahip olduklarını göstermiştir; $p = 0.8$ 'den $p = 0.98$ 'e kadar $[k(\text{COOH})_2(\text{OH})]$ reaksiyon üçüncü dereceden olup, güçlü asitler ile katalize edilmektedir.

Ester değişim reaksiyonu (şekil 2.50) poli(etilenteraftalt) ve ilişkin poliesterlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılırlar. Griehl ve Schnock ester değişim reaksiyonunun oranının diasidin çeşidi ile epeyce değiştiğini ancak glikol çeşidi ile hemen hemen hiç değişmediğini bulmuşlardır. Tereftalik asit ester, ftalik ya da isoftalik asit esterlerden çok daha fazla reaktiftir. Benzoik asit esterleri, sebacic asit esterleri ve tereftalik asit esterleri ile kıyaslandığında en az reaktif olanıdır.



Sodyum alkoksit, kadmiyum, çinko ve kurşun asetatlar, p-toluen sülfonik asit , sodyum, kobalt, baryum ve magnezyum asetatlardan çok daha reaktif moleküller arası ester değişim katalizörleridir.

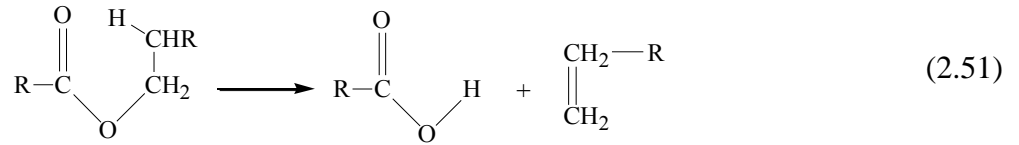
Asit katalizörler, alifatik ve halka içeren dikarboksilik asitlerin hazırlanmasında kullanılırlar. Örneğin, dihidroksibenzen bileşiğinin diasetatı, p-toluen sülfonik asit(magnezyum, metal, antimon oksit, çinko ya da sodyum asetat) varlığında dikarboksilli asit ile ısıtılır, 208°C 'de asetik asit uzaklaştırılır ve reaksiyon azalan basınç altında 280°C 'ye ısıtılır.

Diollerin, diasit kloridler ile polikondenzasyonu, komponentlerin azot atmosferi altında direkt olarak ısıtılması ile ya da trialkilaminin inert bir çözücü içinde (aseton) çözünerek kullanıldığı Schotten-Bauman reaksiyonundan gerçekleştirilebilmektedir. Sonraki reaksiyon, bisfenolün sulu baz (NaOH) içerisinde çözülüp suyla karışmayan bir çözücü içerisinde diasit dikloride ilavesi ile gerçekleştirilir. Son methodun kullanımı ile verimler yaklaşık olarak %80-100 oranında saptanmakta ve molekül ağırlıkları da 80.000-90.000 düzeyinde olmaktadır. Moleküller arası polikondenzasyon prosedürü, erime polimerizasyon prosedüründen

daha yüksek molekül ağırlıklı poliestерler verir. Monofonksiyonlu fenoller ya da asit kloridler molekül ağırlığını düzenleyici olarak rol alırlar.

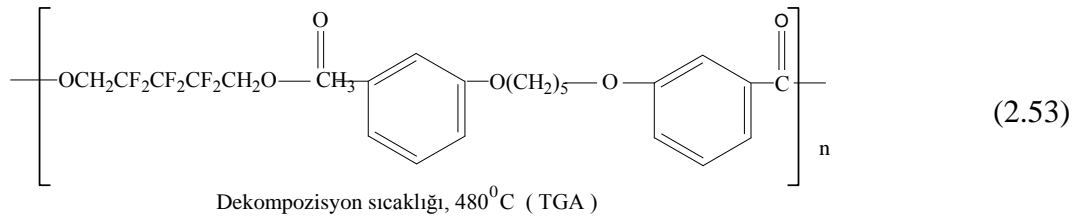
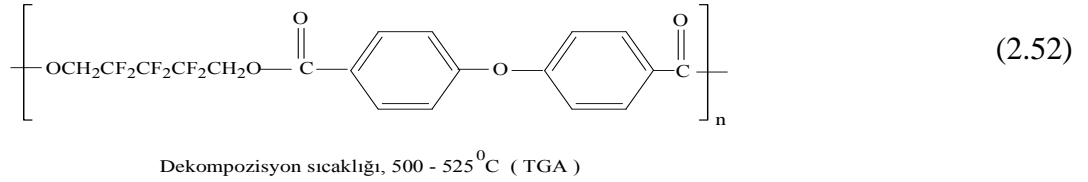
2.3.1.1. Poliestерlerin Termal Kararlılığı

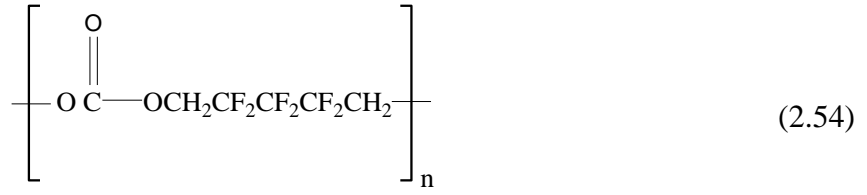
Poliestерler genellikle siklik geçiş halinden serbest asit ve olefin oluşturacak şekilde indirgenirler. Bu indirgemenin amacı β -hidrojen oluşumudur.



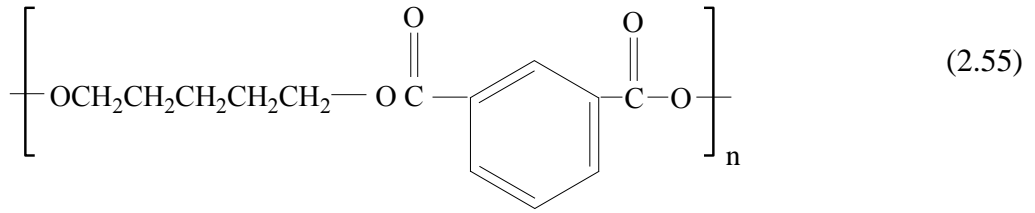
H'nin F ile sübtütisyonu bozunma sıcaklığına artırılır ve indirgeme muhtemelen serbest radikal mekanizması üzerinden yürür. Karboksilli asidin α -hidrojeninin giderilmesi serbest radikal bozunmasını zorlaştırır.

Aşağıda gösterilen poliestерler termal olarak kararlıdır.

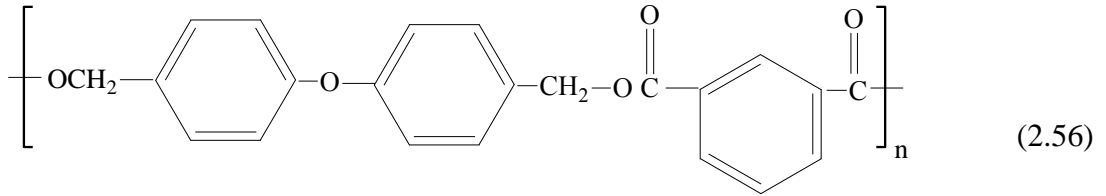




Dekompozisyon sıcaklığı, 450⁰C (TGA)
(Oksidatif olarak kararlı polimer)



Dekompozisyon sıcaklığı, 150⁰C (TGA)



Dekompozisyon sıcaklığı, 150⁰C (TGA)

Poliarilatlar, esnek ünitelerin yokluğunda yüksek camsı geçirgenlik sıcaklıklarına sahiptirler (150-300 ⁰C). Ayrıca simetriklik söz konusu olduğunda erime noktaları 300 ⁰C'nin üzerindedir. Örneğin, 4-hidroksilbenzoikasitin poliesteri 525 ⁰C'nin altında erimez[36].

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Paraformaldehit (Merck)
Dimetil Malonat (Acros)
Metil İyodür (Merck)
Lantanyum(III)Klorür (Across)
Etanolamin (Merck)
n-Butil Lityum (Acros)
Toluen (J.T.Baker)
Metanol (J.T.Baker)
Kloroform (Merck)
İmidazol (Aldrich)
Klorotrietilsilan (Aldrich)
Kurşun (II) Oksit (Merck)
Etilen Glikol (Merck)
Dietil Eter (J.T.Baker)
Etil Asetat (J.T.Baker)
Diklormetan (J.T.Baker)
Hidroklorik Asid (Acros)
Magnezyum sülfat (Fluka)
Sodyum sülfat (Fluka)
Tetrahidrofuran (Aldrich)
Hidrojen Florid-Piridin (Aldrich)
Piridin (J.T.Baker)

3.2. Reaksiyonlarda Kullanılan Yöntemler ve Aletler

3.2.1. İnce Tabaka Kromatografisi

Ürünlerin ayırımı ve tanımı için ince tabaka kromatografisinden yararlanılmıştır. 0.25 mm kalınlığında 245nm floresans indikatörlü silikajel tabakalar kullanılmıştır. Belirleyici olarak UV ışık ve/veya vanilin-sülfat asidi çözeltisi (3 g vanilin + 3 ml sülfatasidi + 100ml etanol) kullanılmıştır. Spreylenen plakalar etüvde 150°C'de 5 dakika tutulmuştur.

3.2.2. FT-IR Spektrofotometresi

FT-IR spektrumları Jasco FT-IR-5300 model aygıtta kaydedilmiştir.

3.2.3. NMR Spektrofotometresi

¹H-NMR spektrumları üniversitemizde bulunan Bruker (250 MHz) aygıtta alınmıştır.

3.2.4. GC-MS Spektrofotometresi

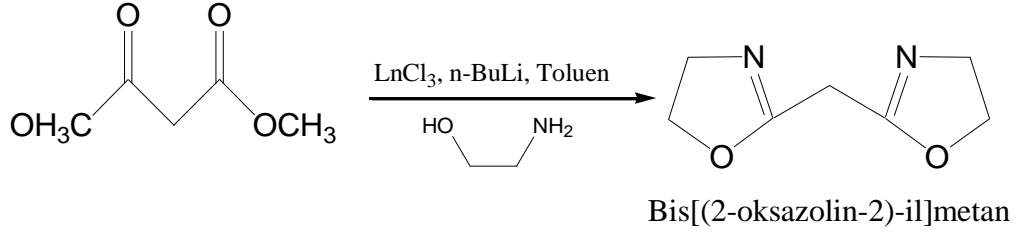
İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesinde Hewlett Packard markalı cihazlarda alınmıştır.

3.2.5. GPC Spektrofotometresi

GPC spektrumları üniversitemizin polimer kimya laboratuvarında bulunan Agilent markalı, kırılma indeksi dedektörlü (Model 1100), 3 Waters Styragel Columns (HR4, HR3 ve HR2) cihazda alınmıştır.

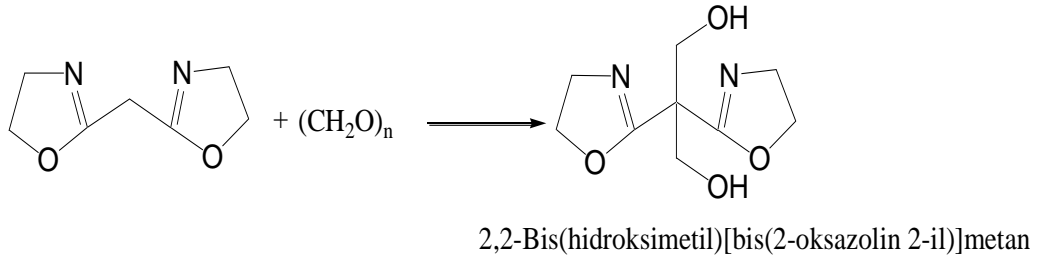
3.3. Bis[(2-oxazolin)2-il]metan Sentezi

200 ml Kuru toluen ve 3 gr monoetanolamin içine 0.5 gr LnCl_3 eklenir. Balon 0 °C'ye soğutulur ve nBuLi (1.6 M heksanda) 27.5 ml karışıma eklenir, 15 dakika bu sıcaklıkta karıştırılır. Ardından ester ilave etmek için reaksiyon 100 °C'ye getirilir. Reaksiyon reflux olurken 2.65 gr dimetil malonat reaksiyona eklenir ve 24 saat bu koşullarda reflux edilir. Reaksiyon oda koşullarına getirilir ve süzülür ardından kloroform ile yıkanır. Organik fazlar bir araya toplanıp kurutulur, çözücüsü uçurulur. Bis[(2-oxazolin)2-il]metan metanolden kristallendirilir. % 62 verimle 1.9 gr Bis[(2-oxazolin) 2-il] metan elde edilir.



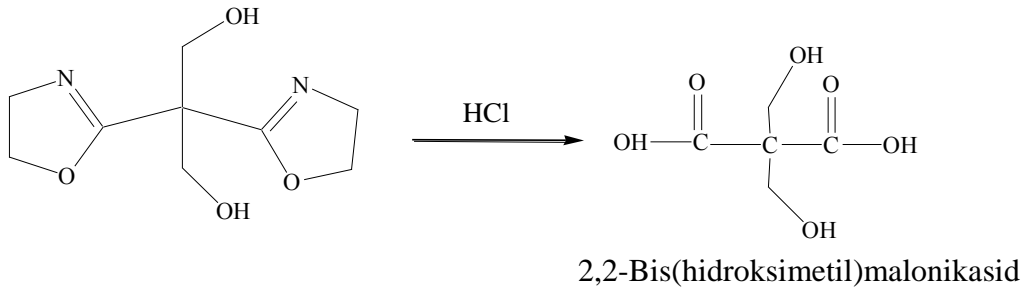
3.4. 2,2- Bis (hidroksimetil)[bis(2-oxazolin 2-il)]metan Sentezi

1.9 gr Bis [(2-oxazolin)2-il]metan 0.925gr paraformaldehit ile 62 ml toluen de 6.5 saat reflux edilir, soğutulup kurutulur, çözücüsü uçurulur. %56 verimle 1.3 gr 2,2-bis(hidroksimetil)[bis(2-oxazolin 2-il)]metan elde edilir.



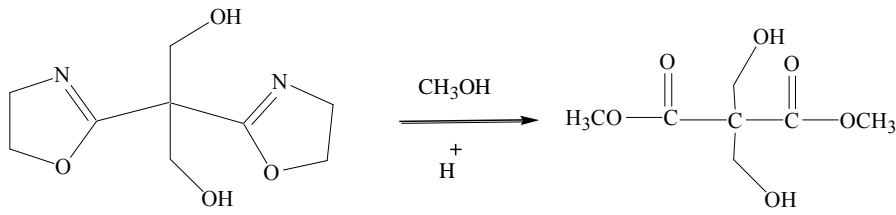
3.5. 2,2-Bis (hidroksimetil)Malonik Asid Sentezi

1,5 gr 2,2 bis(hidroksimetil)[bis(2-oksazolin 2-il)]metan 10 ml %37'lik HCl içerisinde çözülür ve 20 dakika reflux edilir. Reaksiyon karışımı soğutulur, önce dietileter ardından da etilasetat ile ekstrakte edilir. Organik faz kurutulur ve çözücüsü uçurulur. % 60 verimle 0.8 gr 2,2-bis(hidroksimetil) malonik asid elde edilir.



3.6. 2,2 Bis(hidroksimetil)Malonik Asid Dimetil Esteri Sentezi

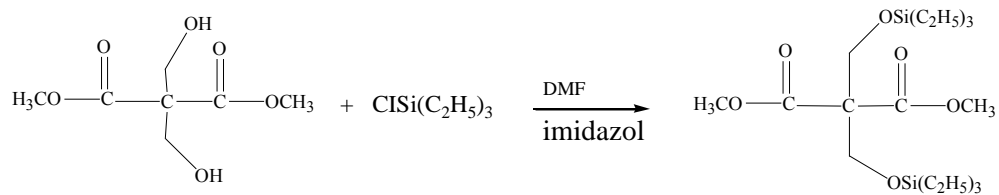
2.14 gr 2,2 bis(hidroksimetil)[bis(2-oksazolin 2-il)]metan 100 ml metanolde çözülür, 4 ml konsantre sülfürik asid ile asidlendirilir. Reaksiyon karışımı 15 saat reflux edilir. Soğutulur, diklormetan ile ekstrakte edilir. Organik faz kurutulur, çözücüsü uçurulur. % 80 verimle 1.6 gr 2,2 bis(hidroksimetil)malonik asid dimetil esteri elde edilir.



2,2 Bis(hidroksimetil)malonik asid dimetil esteri

3.7. 2,2 Bis (Trietilsilaniloksimetil)Malonik Asid Dimetil Esteri Sentezi

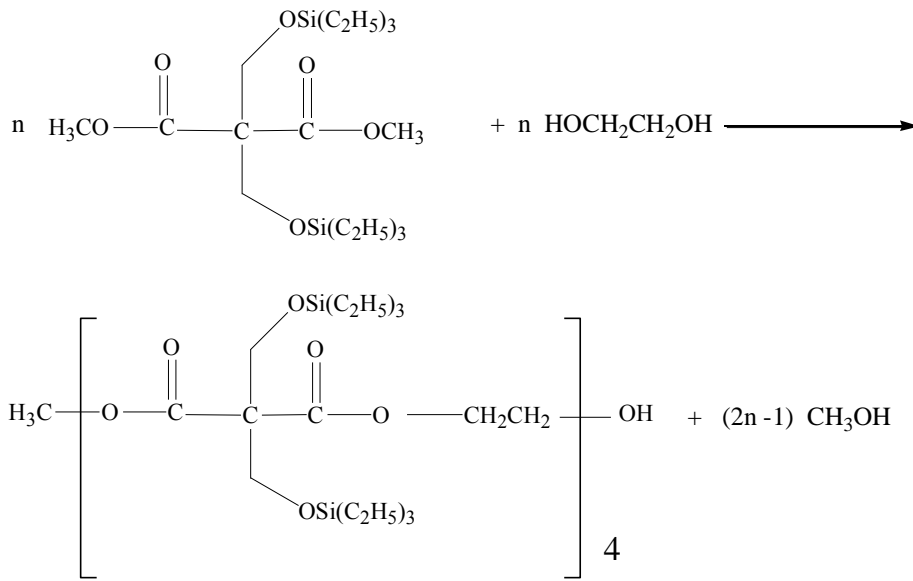
2 gr 2,2 Bis(hidroksimetil)malonik asid dimetil esteri 1 ml DMF'de çözülür, 2.13 gr imidazol karışıma eklenir ve iyice çözüldükten sonra 2.2 ml trietilsililklorür damla damla reaksiyon ortamına konur. 1 gece karışıma bırakıldıktan sonra metanoldeki doymuş sodyum bikarbonat çözeltisinden 4-5 ml karışıma konur ve 20 dk daha karıştırma işlemi devam ettirilir. Karıştırma işlemi sonlandırıldıktan sonra karışım 20 ml su ile seyreltilir ve 50 ml etil asetat ile ekstrakte edilir. Organik faz DMF'i gidermek için 3 kez su ile yıkanır, kurtucu ile kurutulur, çözücüsü uçurulur. Eter formuna geçen trietilsililklorür aşırısı vakum pompası ile uzaklaştırılarak ürün saflandırılır. Net 2.6 gr 2,2 bis (trietilsilaniloksimetil)malonik asid dimetil esteri ele geçer.



2,2-bis[trietilsilaniloksimetil]malonik asid dimetil esteri

3.8. Tetra[2,2 Bis (Trietilsilaniloksümetil)Malonik Asid-2-Hidroksi-Etilester Metil Ester] Sentezi

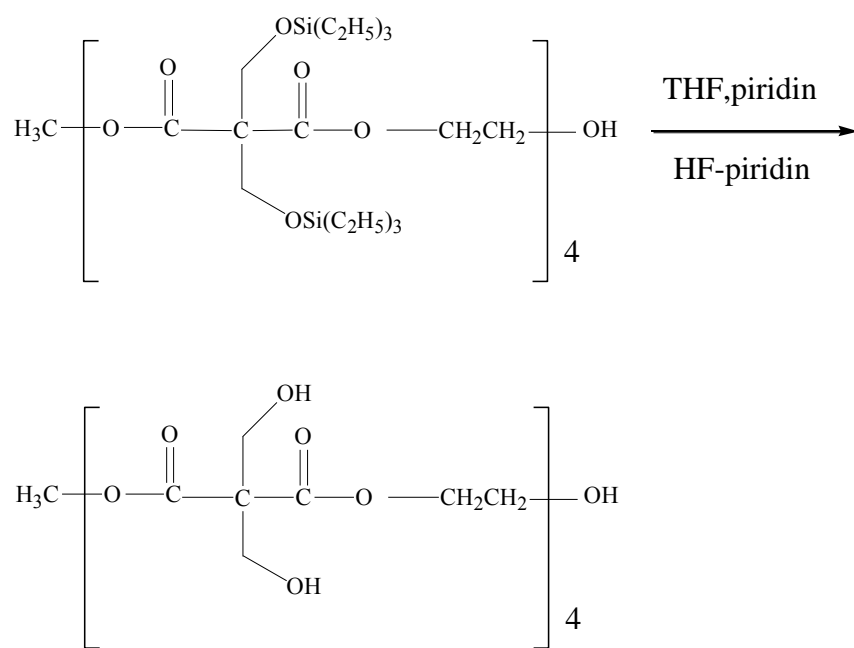
1 gr (2.86mmol) 2,2 Bis(hidroksümetil)malonik asid dimetil ester ve 0.14 ml (2.86 mmol) 1,2-etandiol karışımına 0.05gr PbO eklenir. Karışım 155 °C'ye ısıtılır ve reaksiyon bu sıcaklıkta 4 saat devam ettirilir. Ardından aynı sıcaklıkta vakum pompası altında 1 saat daha reaksiyon devam ettirilir. Karışım soğutulur, sıcak kloroformda çözülür ve dietil eterde çöktürülür. 1.3 gr tetra[2,2 bis (trietilsilaniloksümetil)malonik asid-2-hidroksi-etil ester metil ester]i elde edilir.



Tetra[2,2 Bis (Trietilsilaniloksümetil)Malonik Asid-2-Hidroksi-Etil Ester Metil Ester]

3.9. Tetra[2,2 Bis(hidroksümetil)Malonik Asid –2-Hidroksi-Etil Ester Metil Ester]Sentezi

50 mg tetra[2,2 bis (trietilsilaniloksümetil)malonik asid-2-hidroksi-etil ester metil ester]i 0.5 ml THF'de çözülür. Reaksiyon sıcaklığı 0°C'ye getirilir. 0.4 ml piridin karışımına eklenir ve bu sıcaklıkta 10 dakika karıştırılır. Ardından 0.2 ml HF-piridin damla damla ilave edilir ve 15 dakika daha aynı sıcaklıkta karıştırma devam ettirilir. Karışım oda sıcaklığında bir gece bırakılır. Karışım 5 ml etilasetat ve 2 ml su konulup 10 -15 dakika daha karıştırılır. Etil asetat ile ekstrakte edilir, organik faz sırasıyla NH₄Cl, su ve doygun tuz çözeltisi ile yıkanır. Kurutucu ile kurutulur, çözücüsü uçurulur.

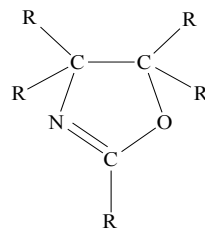


Tetra[2,2 Bis (hidroksimetil)Malonik Asid-2-Hidroksi-Etilester Metil Ester]

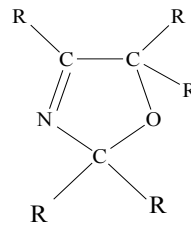
4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada oksazolin ara yapıları üzerinden poliester sentezi hedeflenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler birden fazla fonksiyonlu grup içerdiklerinden değişik polimerlerin sentezi için monomer olarak kullanabilecekleri gibi, yeni bir çok organik maddenin sentezi için başlangıç maddesi olarak da kullanılabilirlerdir. Ayrıca bu çalışmada polar gruplar taşıyan poliester üretimi de sağlanacaktır.

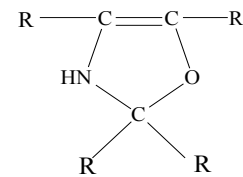
Bu çalışmada α – hidrojeninin asit karakteri taşıması nedeniyle oksazolin yapısı kullanılmıştır. Oksazolinler; bir çift bağ, O ve N içeren heterosiklik bileşiklerdir. Bu çift bağ oksazolin halkası üzerinde üç farklı pozisyonda bulunabilir. Çift bağın pozisyonuna göre oksazolinleri 2-oksazolinler, 3-oksazolinler ve 4-oksazolinler olarak sınıflandırmak mümkündür. Bu oksazolin türevleri içerisinde en yaygın olanı 2-oksazolinlerdir. Oksazolinin 2 nolu C atomundaki hidrojenler oldukça asidik olduklarından bu tür bileşikler çeşitli fonksiyonel organik bileşiklerin sentezinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Oksazolin halkasının ilginç yapısı, bu bileşiklerin oldukça geniş bir kullanım alanına sahip olmalarını mümkün kılmaktadır.



2-oksazolin



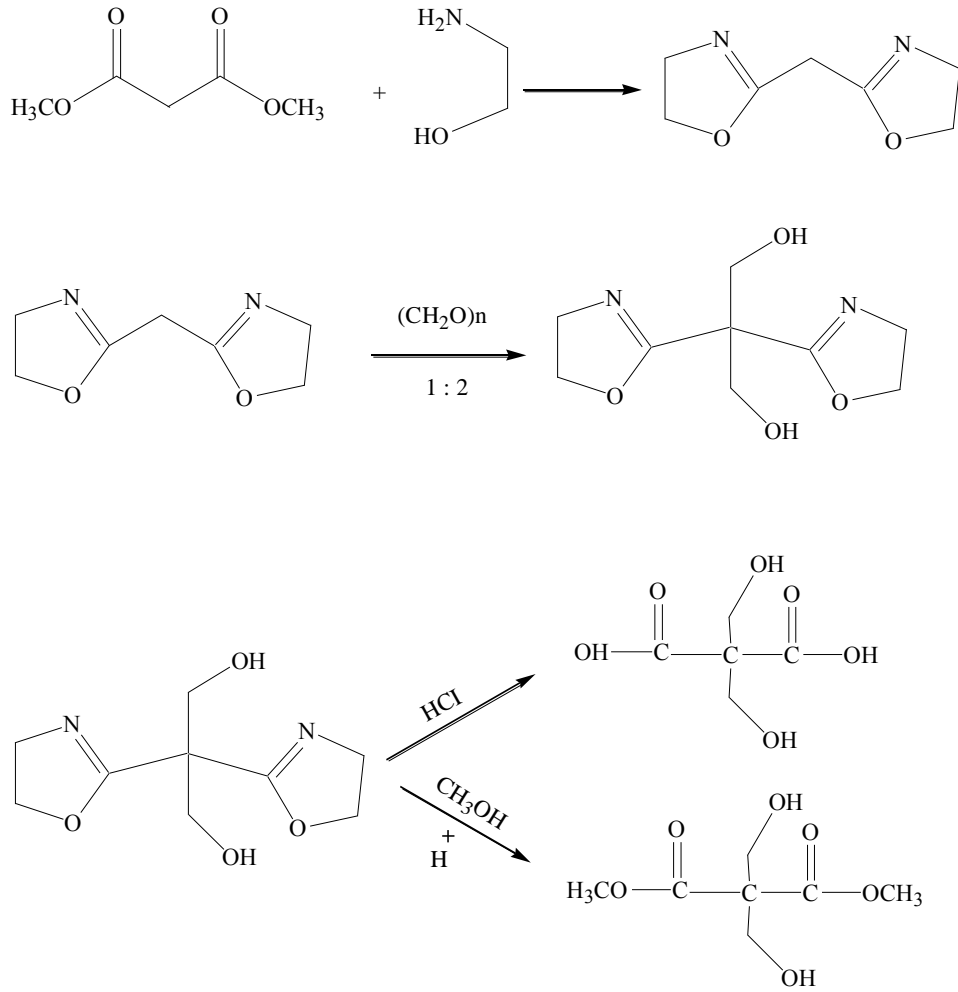
3-oksazolin

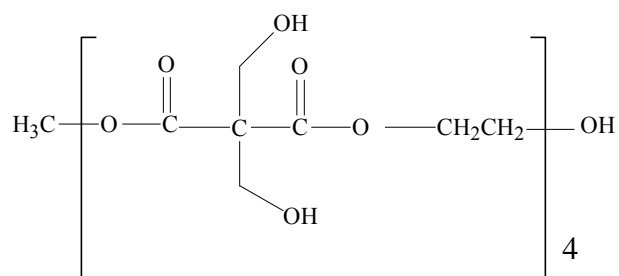
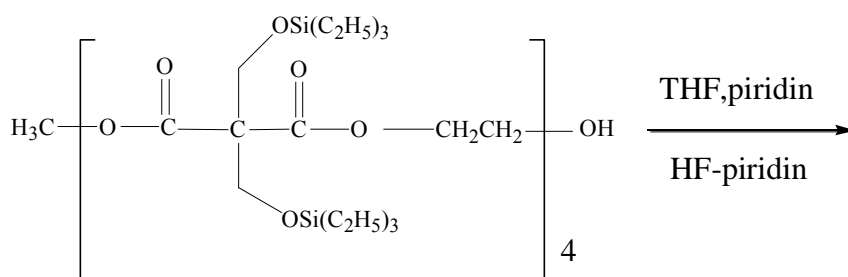
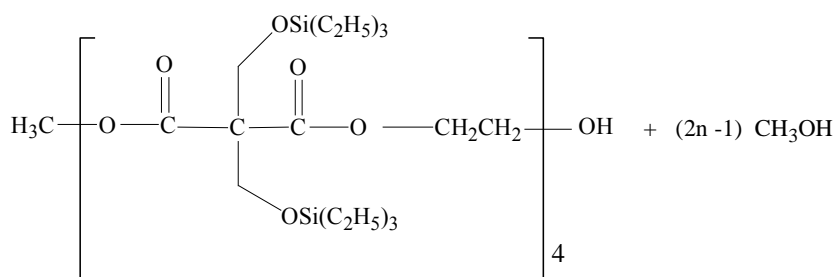
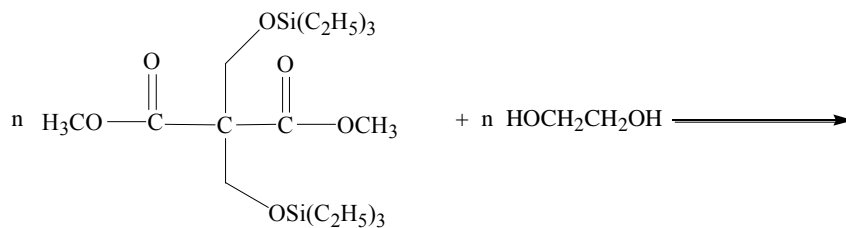
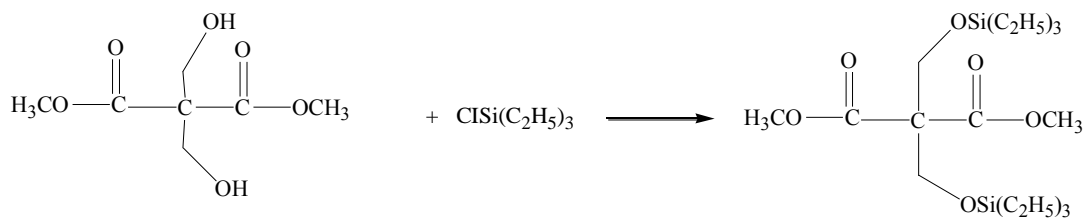


4-oksazolin

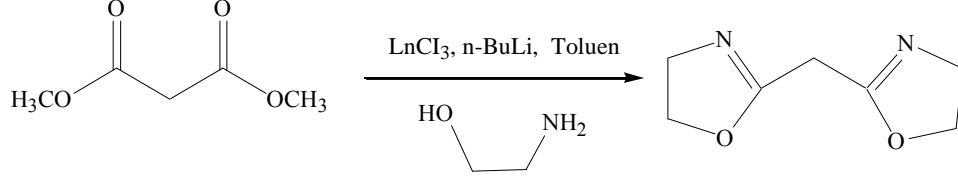
Karboksilli asit esterinden başlayan sentez çalışmasında 2- sübtitüe 2-oksazoline geçiş yapılmıştır. α - Hidrojen asitliğinden dolayı paraformaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ele geçen 2-(α , α' - bis(hidroksimetil)sübtitüe 2-oksazolin homolog esterine ve homolog karboksilli asitine hidroliz edilmiştir. İlerleyen aşamalarda α , α' - bis(hidroksimetil) esterinin hidroksil grupları korunarak,

korunmuş bileşiğin etilen glikol ile polimerizasyonu incelenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonundan sonra koruma grupları uzaklaştırılarak polar grup (hidroksil) içeren tetramer formunda bir ester sentezlenmiştir. Fonksiyonel grupları düşünüldüğünde elde edilen bileşikler reaksiyon kabiliyeti oldukça yüksek bileşiklerdir. Ve gerek organik sentez gerekse polimer kimyası alanlarında yüksek kullanılabilirliğe sahiplerdir. Ayrıca bu çalışma ile polar grup içeren tetramer formunda bir ester de sentezlenmiş olmaktadır.





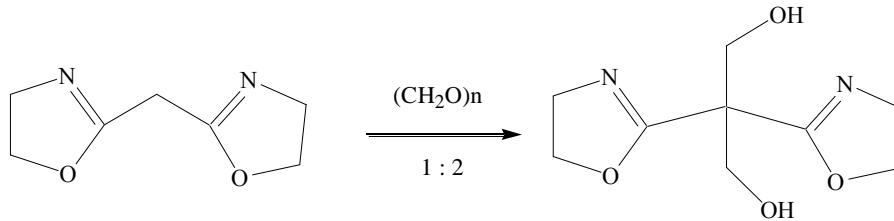
Çalışmamızda öncelikle dimetilmalonat ve etanolaminin lantanyum III klorür katalizörü eşliğindeki reaksiyonundan bis[2-oksazolin 2-il]metan sentezlenmiştir.



Kullanılan reaktanların hava ile bozunumunun çok hızlı olması ve bu durumun bis oksazolin verimini düşürmesi nedeniyle reaksiyon tamamen kapalı ortamda ve azot atmosferi altında gerçekleştirilmiştir. Böylece oldukça yüksek bir verimle (% 62) bis[2-oksazolin 2-il]metan sentezlenmiştir.

Bis[2- oksazolin 2-il]metan daha önce grubumuzda sentezlenmiş olup bu bileşiğe ait spektral veriler referans [37]' de gösterilmektedir.

Bis[2- oksazolin 2-il]metan paraformaldehit ile 1:2 oranında reaksiyona konularak 2,2- bis(hidroksimetil)[bis(2-oksazolin 2-il)]metan elde edilmiştir.

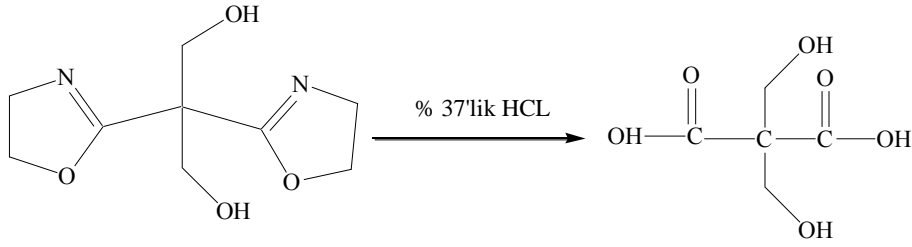


Bu bileşiğe ait FT-IR spektrumu EKA1 Şekil A.1' de gösterilmektedir. 2,2 bis(hidroksimetil)[bis(2-oksazolin 2-il)]metanın FT-IR spektrumunda 1666 cm⁻¹ olan oksazolin spesifik C=N (str) bandı ile yapıya hidroksi metil gruplarının katılması sonucu 3390 cm⁻¹ geniş OH bandı gözükmemektedir.

2,2-Bis(hidroksimetil)[bis(2-oksazolin 2-il)]metanın GC-MS spektrumu EKA2 ŞekilA.2 'de gösterilmektedir. Spektrumda moleküler iyon M⁺ 215 görülmektedir.

Bileşğin parçalanması sırasında açığa çıkan ara yapıların molekül ağırlıklar (M-71)143, (M-86)128 görülmektedir.

2,2-Bis(hidroksimetil)[bis(2-oksazolin 2-il)] metan seyreltik HCl ile hidroliz edilerek 2,2-bis(hidroksimetil)malonik asit sentezlenmiştir.

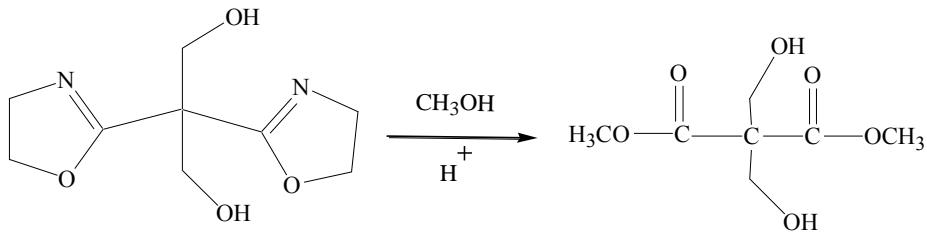


Bileşiğe ait FT-IR spektrumu EKA3 Şekil A.3 'te gösterilmektedir. FT-IR spektrumunda 1720 cm⁻¹ asit karbonili görülmektedir.

2,2-bis(hidroksimetil)malonik asidin ¹H-NMR spektrumu EKA4 Şekil A.4' te gösterilmektedir. ¹H-NMR spektrumunda 10.2 ppm deki singlet -COOH protonunu ve 2 ppm deki dublet ise OH a bağlı CH₂ protonlarını göstermektedir.

Bileşğin GC-MS spektrumu EKA5 Şekil A.5 'te gösterilmektedir. Spektrumda bileşğin parçalanması sırasında açığa çıkan ara yapıların molekül ağırlıkları görülmektedir. Bu veriler 2,2-bis(hidroksimetil)malonik asidin yapısını doğrulamaktadır.

2,2-Bis(hidroksimetil)[bis(2-oksazolin 2-il)metan] metanol ile hidroliz edilerek 2,2-bis(hidroksimetil)malonik asit dimetil esteri sentezlenmiştir.



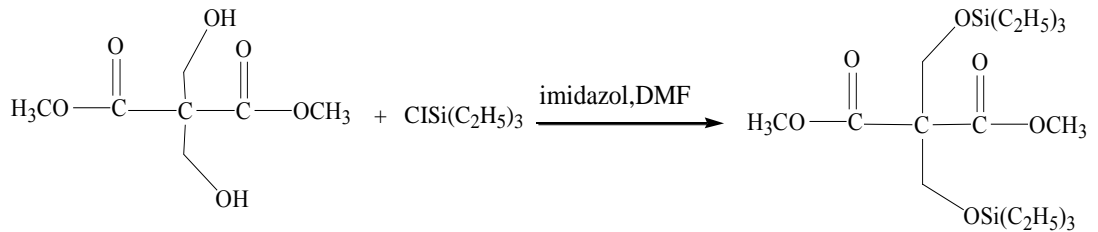
2,2-bis(hidroksimetil)malonik asit dimetil esterinin FT-IR spektrumu EKA6 Şekil A. 6' de gösterilmektedir. FT-IR spektrumunda 1734 cm^{-1} de ester karbonili ve 3420 cm^{-1} alkol OH ı görülmektedir.

2,2-bis(hidroksimetil)malonik asit dimetil esterinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu EKA7 Şekil A.7 'de gösterilmektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 3.08 ppm de singlet alkol protonu, 3.79 ppm de $-\text{OCH}_3$ protonları ve 4.11 ppm de OH a bağlı $-\text{CH}_2$ protonları görülmektedir.

Bileşiğin D_2O Exchange spektrumu (EKA8 Şekil A.8), $^1\text{H NMR}$ spektrumu ile kıyaslandığında 3.08 ppm'de görülen singlet alkol pikinin D_2O exchange spektrumunda kaybolduğu görülmektedir. Bu veriler $^1\text{HNMR}$ spektrumunda 3.08 ppm'de görülen singlet pikin alkol protonuna ait olduğunu doğrulamaktadır.

Aynı bileşiğin GC-MS spektrumunda bileşiğin parçalanmasından açığa çıkan ara yapıların molekül ağırlıkları (M-34)158, (M-133)59 olarak görülmektedir. Buradaki 59 değeri $-\text{COOCH}_3$ ester yapısının molekül ağırlığına karşılık gelmektedir (EKA9 Şekil A. 9).

Beşinci adımda 2,2-bis(hidroksimetil)malonik asit dimetil esteri trietilsillil klorür ile reaksiyona konarak yapısındaki hidroksil grupları korunmuştur.



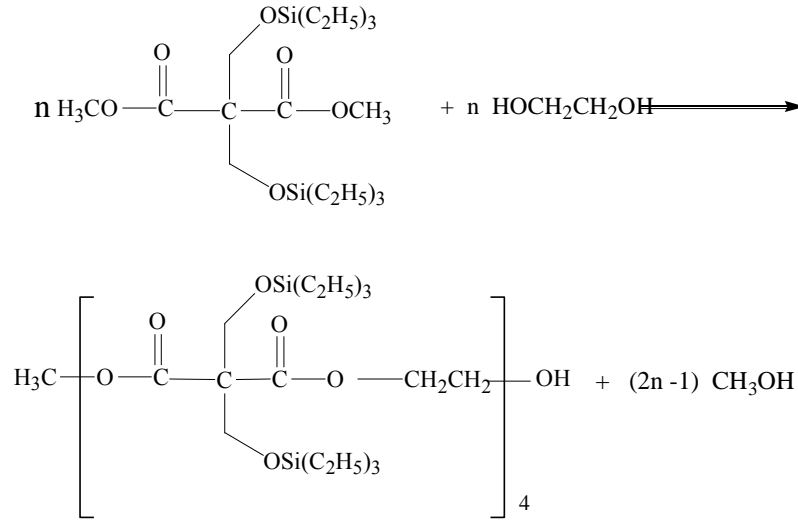
Korunmuş bileşiğe (2,2 bis (trietilsilaniloksimetil)malonik asit dimetil esteri) ait FT-IR spektrumu EKA10 Şekil A.10 'de gösterilmektedir. Bu bileşiğin FT-IR spektrumunda daha önce 3420 cm^{-1} de görülen OH piki kaybolmuş ve 1734 cm^{-1} de görülen ester karbonili piki 1751 cm^{-1} e kaymıştır.

Bu bileşiğin $^1\text{H-MNR}$ spektrumu yapıda trietilsillil gruplarının olması sebebi ile TMS (iç standart) sız çekilmiştir (EKA11 Şekil A.11). Korunmuş bileşiğin $^1\text{H-NMR}$

spektrumunda 0.5 ppm deki quartet silisyuma bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarını 0.9 ppm deki triplet silisyuma bağlı $-\text{CH}_3$ protonlarını, 3.6 ppm deki singlet $-\text{OCH}_3$ protonlarını ve 4.00 ppm deki pikte $-\text{OCH}_2$ protonlarını göstermektedir.

Bu bileşiğin D_2O exchange spektrumu (EKA12 Şekil A.12) $^1\text{HNMR}$ spektrumu ile karşılaştırıldığında her iki spektrumdaki piklerin bire bir örtüştüğü görülmektedir. Bu verilerden bileşiğin yapısındaki hidroksil gruplarının korunduğu doğrulanmaktadır.

Polimerizasyon aşamasında beşinci adımda elde edilen korunmuş bileşik (2,2 bis (triethylsilaniloksimetil) malonik asid dimetil esteri) ile 1,2- etandiol, PbO katalizörü varlığında reaksiyona konarak tetramer formda bir ester (tetra[2,2 bis (triethylsilaniloksimetil) malonik asid-2-hidroksi-etilester metil ester]) elde edilmiştir.



Bileşiğin FT-IR spektrumunda yapıya hidroksil grubunun katılmasıyla 3400 cm^{-1} de geniş bir $-\text{OH}$ bandı görülmektedir (EKA13 Şekil A.13).

Bileşiğin GPC spektrumu (EKA14 Şekil A.14) elde edilen tetramerin molekül ağırlığının 1708 olduğunu göstermektedir. Pratikte bulunan bu değer teorik olarak hesaplanan molekül ağırlığı değeri ile uyum içindedir.

Teorik Molekül Ağırlığı Hesabı:

Tekrarlanan Birim Ünitenin Kapalı Formülü : $\text{C}_{19} \text{H}_{38} \text{O}_6 \text{Si}_2$

Tekrarlanan Birim Ünitenin Molekül ağırlığı= $228+38+96+56$

= $418 \text{ gr} \setminus \text{mol}$

Tekrarlanan Birimin Toplam Molekül Ağırlığı: $4 * 418 = 1672 \text{ gr} \setminus \text{mol}$

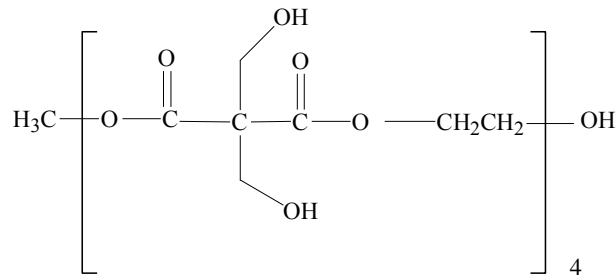
Tetramerin Uç Grubuna Katılan CH₃ 'ün Molekül Ağırlığı: 15 gr \ mol

Tetramerin Uç Grubuna Katılan OH'ın Molekül Ağırlığı: 17 gr \ mol

Bileşiğin Molekül Ağırlığı Toplamı: 1704 gr \ mol

Bu bileşiğin ¹H NMR spektrumu EKA15 Şekil A.15'de, ¹H NMR spektrumu ile D₂O exchange spektrumunun karşılaştırılması EKA16 Şekil A.16'da gösterilmektedir. Yine yapıda silyl gruplarının olması nedeniyle bileşiğin ¹H NMR spektrumu TMS'siz çekilmiştir. ¹H NMR spektrumunda 0.6 ppm'deki quartet silisyuma bağlı -CH₂ protonlarını, 1.0 ppm'deki triplet silisyuma bağlı -CH₃ protonlarını, 3.0 ppm'deki singlet -OH protonunu ve 4.14 ppm'deki singlet ise -OCH₂ protonlarını göstermektedir. Ayrıca 3.65 ppm'deki singlet -COOCH₃ protonuna, 3.75 ppm'deki singlet ise -COOCH₂ protonlarına karşılık gelmektedir. Bileşiğin D₂O ile çekilen spektrumu ¹H NMR spektrumu ile kıyaslandığında (EKA16 Şekil A.16), ¹H NMR spektrumunda 3.0 ppm de görülen singletin D₂O ile çekilen spektrumda kaybolduğu görülmektedir. Buradan da ¹H NMR spektrumunda 3.0 ppm de görülen singlet pikin -OH protonuna ait olduğu sonucu doğrulanmaktadır. Tüm bu veriler polimerizasyon aşamasında elde edilen yapının tetramer formunda olduğunu doğrulamaktadır.

Bu çalışmanın son aşamasında bir önceki adımda elde edilen tetramer yapıdaki ester bileşiği HF-piridin ile reaksiyona konularak yapısındaki koruma grupları (silyl grupları) uzaklaştırılmıştır. Böylece polar grup (hidroksil) taşıyan tetramer formdaki ester (tetra[2,2 bis (hidroksimetil)malonik asid-2-hidroksi-etilester metil ester]) elde edilmiştir.



Tetra[2,2 Bis (Hidroksimetil)Malonik Asid-2-Hidroksi-Etilester Metil Ester]

Bu bileşimin ¹H NMR spektrumu (EKA17 Şekil A.17) TMS'siz çekilmiştir. Sonuç ürünün ¹H NMR spektrumunda 4.1 ppm'deki singlet –OCH₂ protonlarını, 3.8 ppm'deki singlet –COOCH₂ protonlarını ve 3.75 ppm'deki pik ise –COOCH₃ protonlarını göstermektedir. Bir önceki adımda elde edilen korunmuş bileşiğe ait –OH protonu 3.0 ppm'de görünürken ,yapıdaki sillil gruplarının uzaklaştırılması ile –OH protonuna ait pik 2.25 ppm'de ortaya çıkmıştır. Bileşimin D₂O exchange spektrumunda (EKA18 Şekil A.18) 2.25 ppm'de görülen pikin kaybolması ¹H NMR spektrumunda 2.25 ppm'de görülen pikin –OH protonuna ait olduğunu teyid etmektedir. Ayrıca korunmuş bileşimin ¹H NMR spektrumunda 0.6 ppm'de görülen quartet ve 1.0 ppm'de görülen triplet pikin (sırasıyla silisyuma bağlı –CH₂ ve –CH₃ protonlarına ait) sonuç ürünün ¹H NMR spektrumunda görülmemesi sillil gruplarının yapıdan uzaklaştırıldığını göstermektedir.

Bu bileşimin FT-IR spektumu korunmuş bileşimin FT-IR spektrumdan farklı, ayırt edici bandlara sahip olmadığı için spektral veri olarak sunulmamaktadır.

Elde edilen bileşikler belli standart çözeltiler halinde GPC cihazına verilebilmektedir. GPC cihazındaki kolon THF kolonu olduğu için GPC'ye verilecek maddenin THF'de çözünebilmesi gerekir. Bizim çalışmamızda sonuç ürün olarak elde ettiğimiz bileşik miligram düzeyinde elde edilmiştir. Molekül ağırlığının GPC Spektoskopik yöntemi ile tayin edilmesi esnasında hazırlanan çözeltideki madde miktarının çok az olması yani çözeltilerin aşırı seyreltik olması nedeniyle sonuç ürünümüzün molekül ağırlığı tayin edilememiştir. Ancak bu bileşiğe ait ¹H NMR spektrumu yapının aydınlatılabilmesi için yeterli bir spektral veri özelliği taşımaktadır.

KAYNAKLAR

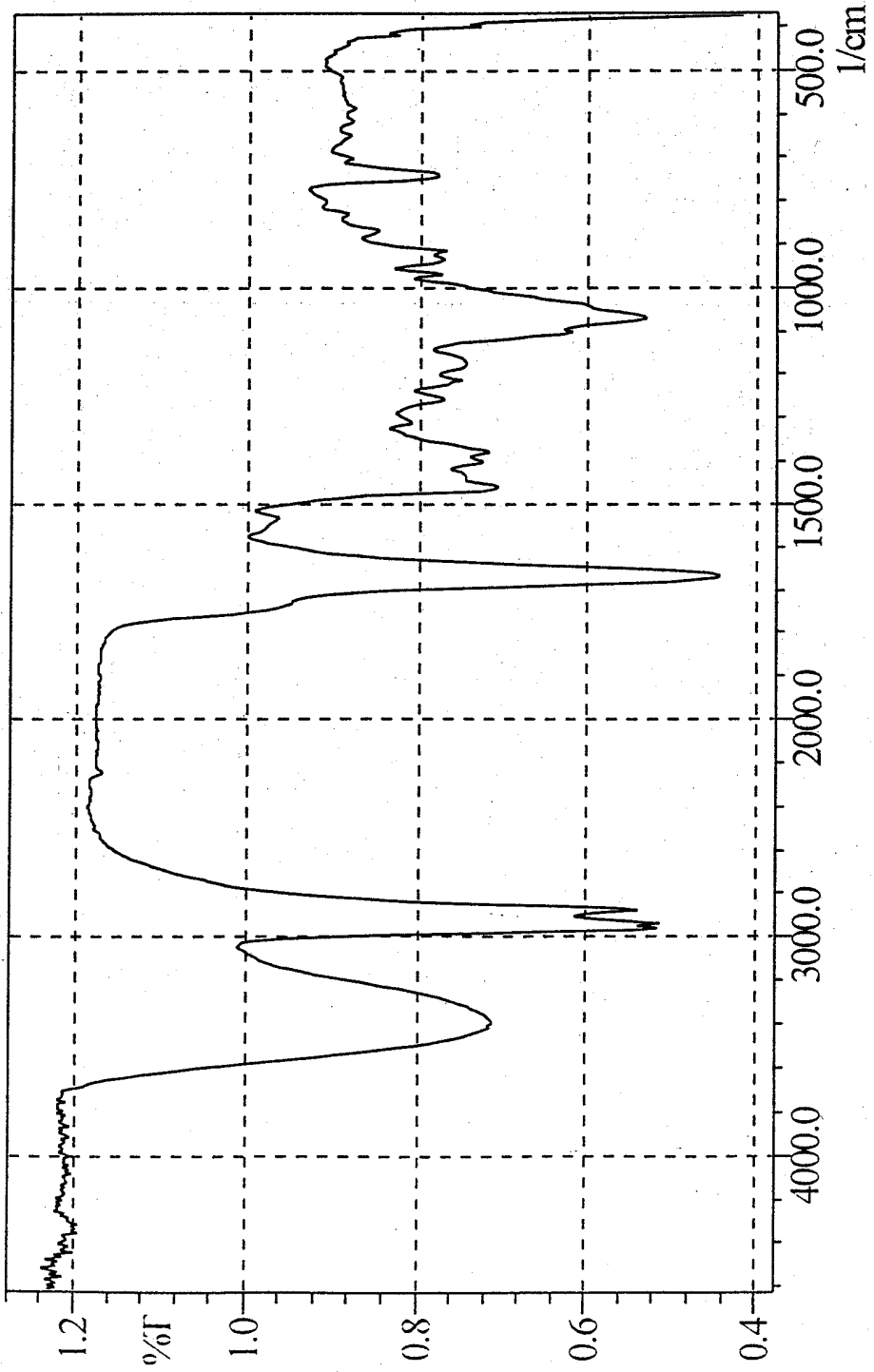
- [1] **Solomons, T.W.G .**,1980. *Organic Chemistry*, John Wiley and Sons.
- [2] **Nielsen, A.T., Houlihan,W. J.**,1968. *Aldol Condensation Reactions*, **16**, John Wiley and Sons.
- [3] **Grant, J.**,1969.Condensation: A Union of Like and Unlike Molecules,Usually with Elimination of Molecules of (e.g) Water or Acid, *Hackh's Chemical Dictionary*,McGraw Hill, New York.
- [4] **Mukiyama, T.**,1982. *Organic Reactions*, **28**, 203.
- [5] **Nielsen, A. T.**,1965. Self aldol Reaction of Butanol With KOH or NaOH in Aqueous Ethanol, *J. Org. Chem.*, **30**, 3650.
- [6] **Kyriakides, L. P.**,1914. New Methods of Tischtschenko Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 530.
- [7] **Guo, M., Xiao,Y.**,1982. CA, **97**, 144433.
- [8] **Olah,G.A., Kirishnamurti, R., Prakash G.K. S.**,1992. *Comprehensive Organic Synthesis*, **3**, 294.
- [9] **Meyers, A.I., Mihelich E.D.**,1976. The Synthetic Utility of 2-Oxazolines Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **15**, 270-281.
- [10] **Wehrmeister, H.L.**,1962. Condensation Of Aromatic Aldehydes with Oxazolines And A New Synthesis Of Cinnamic Acids, *Tetrahedron*, **27**, 4418-4420.
- [11] **Frunp, A. J.**,1971. Oxazolines, Their Preparation,Reactions,And Applications, *Chemical Reviews*, **71**, 483-504.
- [12] **Moersch,G.W.**,1951. Oxazoline Compounds, *U.S.Patent*, No:2,562,113.
- [13] **Thompson, G., Lambert R.F.**,1966. Preparation of 2-Oxazolines and 2-Thiazolines, *U.S.Patent*, No:3,268,544.
- [14] **Pridgen, L.N., Killmer, L.B.**,1981. New Synthesis Of 2-Substituted 2-Oxazolines:Transition –Metal-Catalyzed Cross-Coupling Of Grignards With 2-(methylthio)-4,4-dimethyl-2- oxazoline, *J. Org. Chem*, **46**, 5402- 5404.
- [15] **Krespan, C.G.**,1963. Selected 2-Oxazolines and 2-thiazolines and Their Preparation ,*U.S.Patent*, No:3,108,114.

- [16] **Meyers, A.I., Knaus, G., Kamata, K., and Micheal, E. Ford**,1976. Asymmetric Synthesis of R and S α -Alkylalkanoicacids from Metalation and Alkylation of Chiral 2- oxazolines, *J. Amer. Chem Soc.*, **98**, 256-276.
- [17] **Zhou P., Blubaum, J.E., Burns, C.T., Natalie, N.R.**,1997. The Direct Synthesis of 2- Oxazolines From Carboxy Esters Using Lanthanide Chloride As Catalyst, *Tetrahedron Letters*, **38**, 7019-7020.
- [18] **Wehrmeister, H.L., Haute, T.**,1969. Production of Neo-Acids, *U.S.Patent*, No: 3,466,309.
- [19] **Meyers, A.I., Temple, D.L., Nolen, R.L., Mihelich, E.D.**, 1974. Oxazolines. IX.Synthesis of Homologated Acetic Acids And Esters, *J. Org. Chem.*, **39**,18, 1778-2783.
- [20] **Nordin, I.C.**, 1966. Reduction Of Oxazolinium Salts To Oxazoidines: A New Route From Carboxylic Acids To Aldehydes, *Tetrahedron*, **3**, 531- 532.
- [21] **Meyers, A.I., Shipman, M.**,1991. Assiyetric Micheal Additions To α,β -Unsaturated Oxazolines. *An Efficient Preparation of Chiral β,β -Disubstituted Proprionaldehydes*, **56**,7098-7102.
- [22] **Meyers, A.I., Himmelsbach, R.J., Reuman, M.**,1983. Reductive Cleavage Of Aryl Oxazolines To Benzaldehydes And Substituted Toluenes, *J. Org. Chem.*, **48**, 4053-4058.
- [23] **Walborsky, H.M., Morrison, W.H., Niznik, G.E.**,1970. Synthesis Via-2-Oxazolines. The Formulation Of Grignard Reagents In The Presence of Hexamethylphosphoramid, *J. Amer. Chem. Soc.*, **22**, 6676-6678.
- [24] **Hughes, W.B.**,1960. Method of Inhibiting Corosion of Metals,*U.S.Patent*, No:2,924,571.
- [25] **Butter, G.N.**,1959. Anticorrosion Agent, *U.S.Patent*, No:2,905,644.
- [26] **Thompson, H.A., Donaldson, R.E., White, C.C.**,1961. Treated Textile Fiber, *U.S.Patent*, No:2,976,186.
- [27] **Kapor, C.**,1965. Aminomethyl Oxazolines and Process of Preparing Some , *U.S.Patent*, No:3,192,224.
- [28] **Wong, R., Wise, B.D., Morrison, A.R.**,1966. Method of Making a Bonded Mat of Surface Treated Glass Fibers, *U.S.Patent*, No:3,288,582.
- [29] **Woolweber, H., Hiltmann, R., Stdepel, K., Puls, W.**,1969. 2-Phenylamino-2-Oxazolines and Their Production, *British Patent*, No:1,139,458.
- [30] **Woolf, C.**,1968. Method for Combating Microorganisms With an Alkyl Substituted Oxazoline, *U.S.Patent*, No:3,366,537.

- [31] **Purcell, R.F.**,1968. Vinyl Halide Resins Containing Oxazoline Heat Stabilizers, *U.S.Patent*, No:3,380,975.
- [32] **Butter, G.N.**,1965. Stabilized Formaldehyde Solutions, *U.S.Patent*, No:3,209,035.
- [33] **Marcel, J.L., Jean, M.N.**,1960. Polymethine Dyes Containing a 4-(hydroxymethyl)- or 4-(acetoxymethyl)-Delta 2-Thiazoline or oxazoline nucleus, and preparation thereof, *US Patent*, No: 2,954,376.
- [34] **Rowland, S.P.**,1951. Aromatic Imido-Ester Production, *U.S.Patent*, No:2,547,542.
- [35] **Sorenson, W.R., Campell, T.W.**,1986. *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, 61-127.
- [36] **Sandler, S.R., Karo, W.**,1996. *Polymer Synthesis*, **1**, 69-90.
- [37] **Kumbaracı Dinçer, A**,2002. 2-Sübstitüe 2-Oksazolin Ara Yapıları Üzerinden α -Metilol Aldehitlerin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi* , İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü,İstanbul.

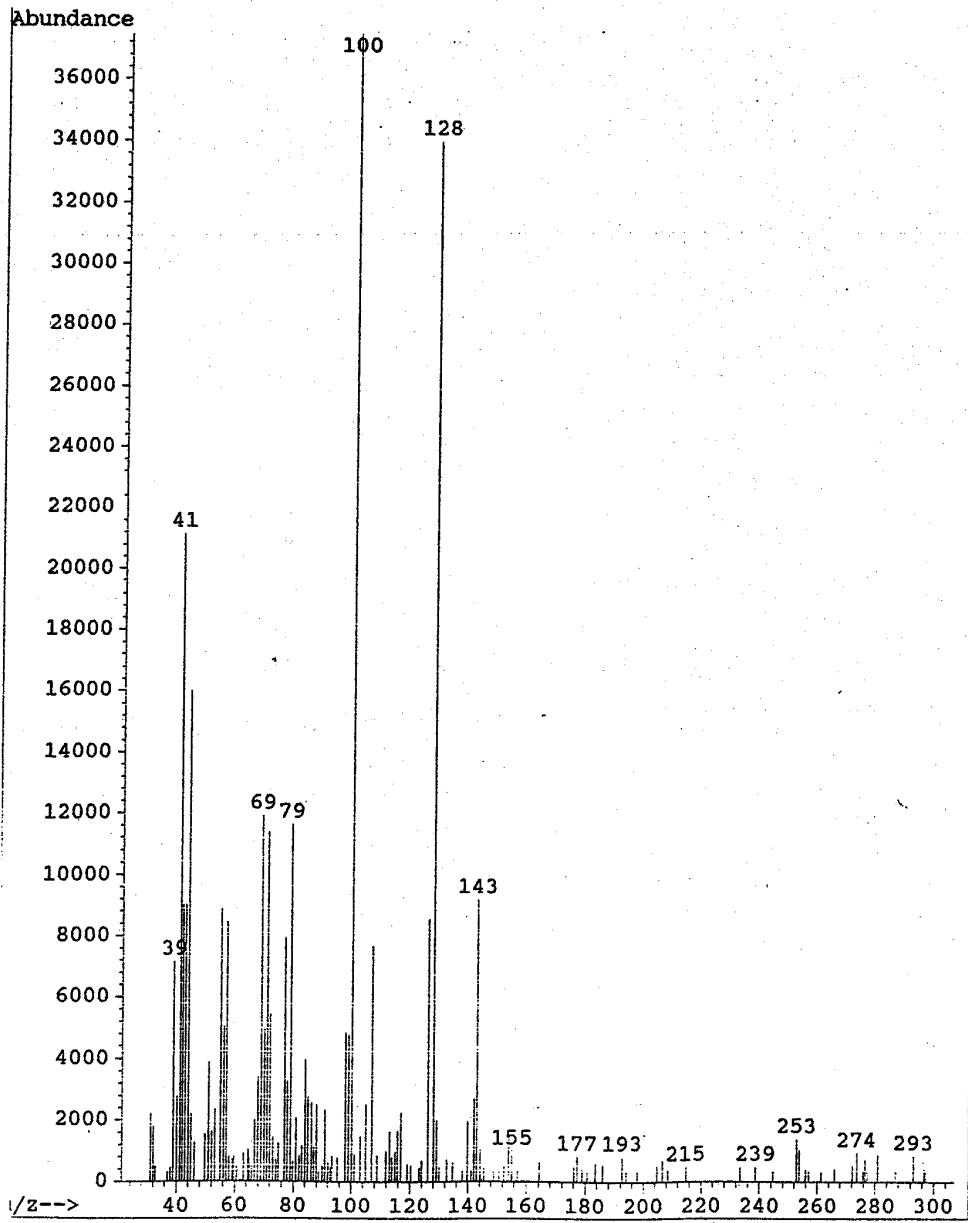
EKLER

EKA1



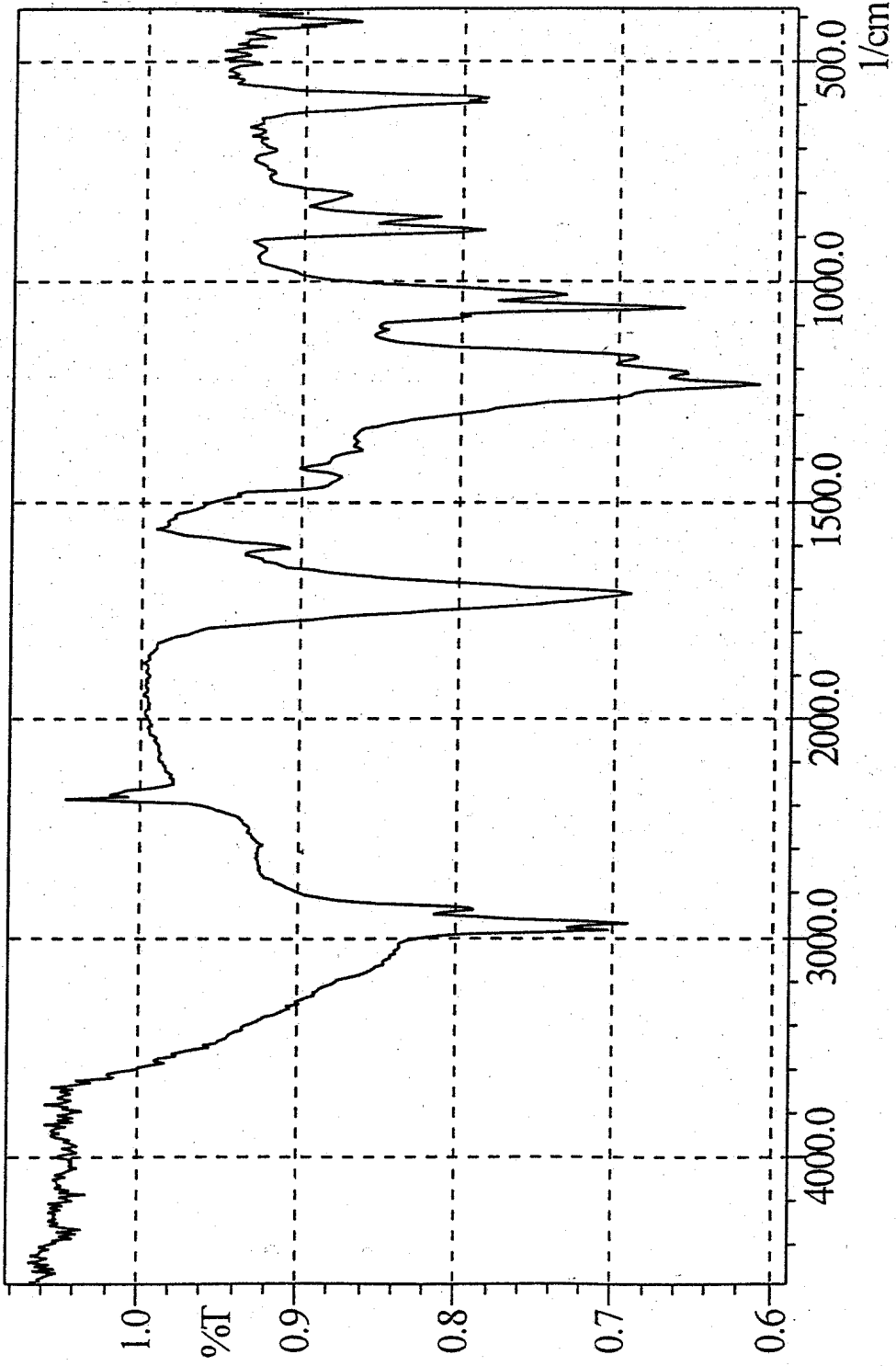
Şekil A.1 2,2-Bis(hidroksimetil)[Bis(2-oksazolin)2-il]metan' in FT-IR Spektrumu

EKA2



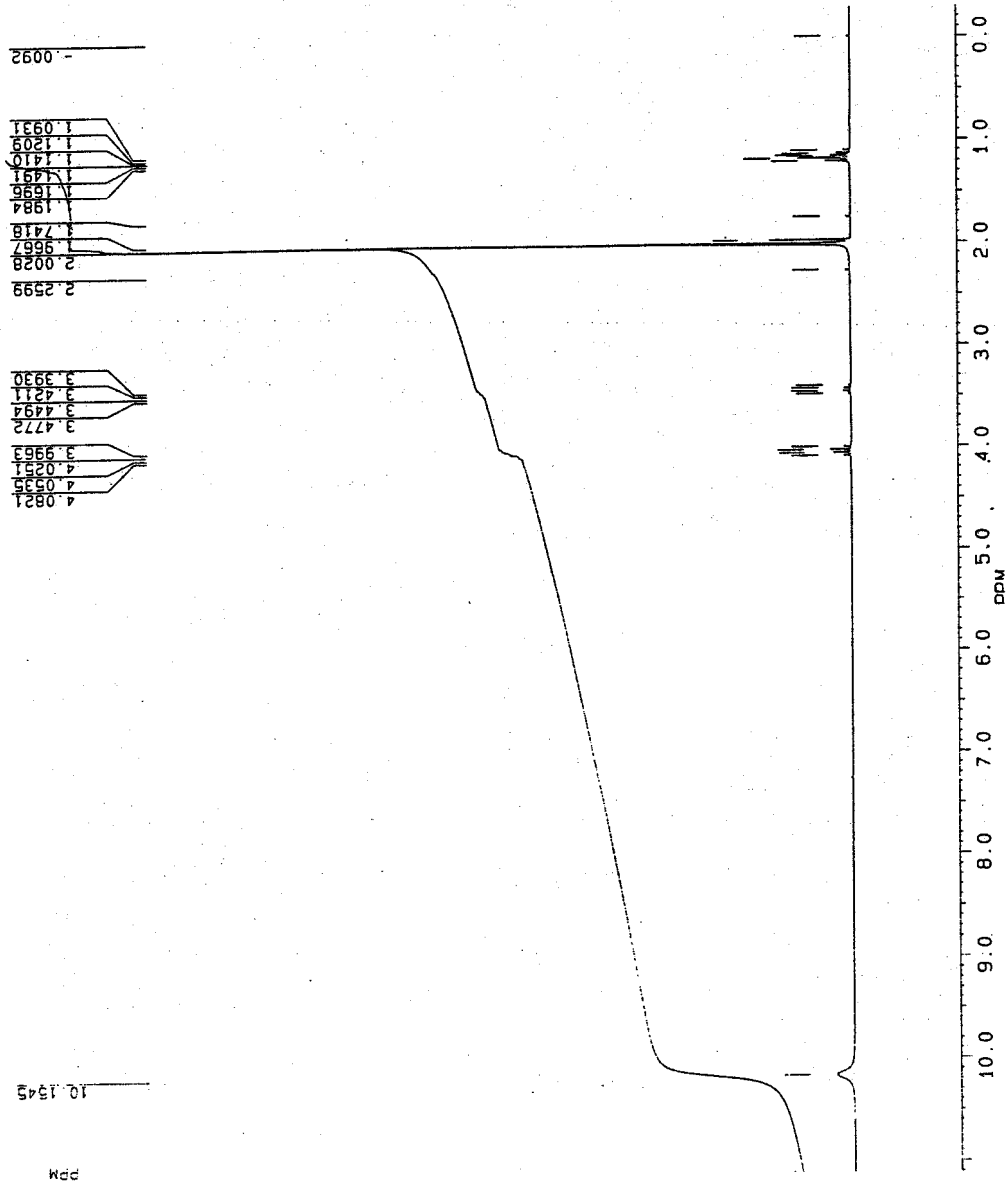
Şekil A.2 2,2-Bis(hidroksimetil)[Bis(2-oksazolin)2-il]metan'ın GC-MS Spektrumu

EKA3



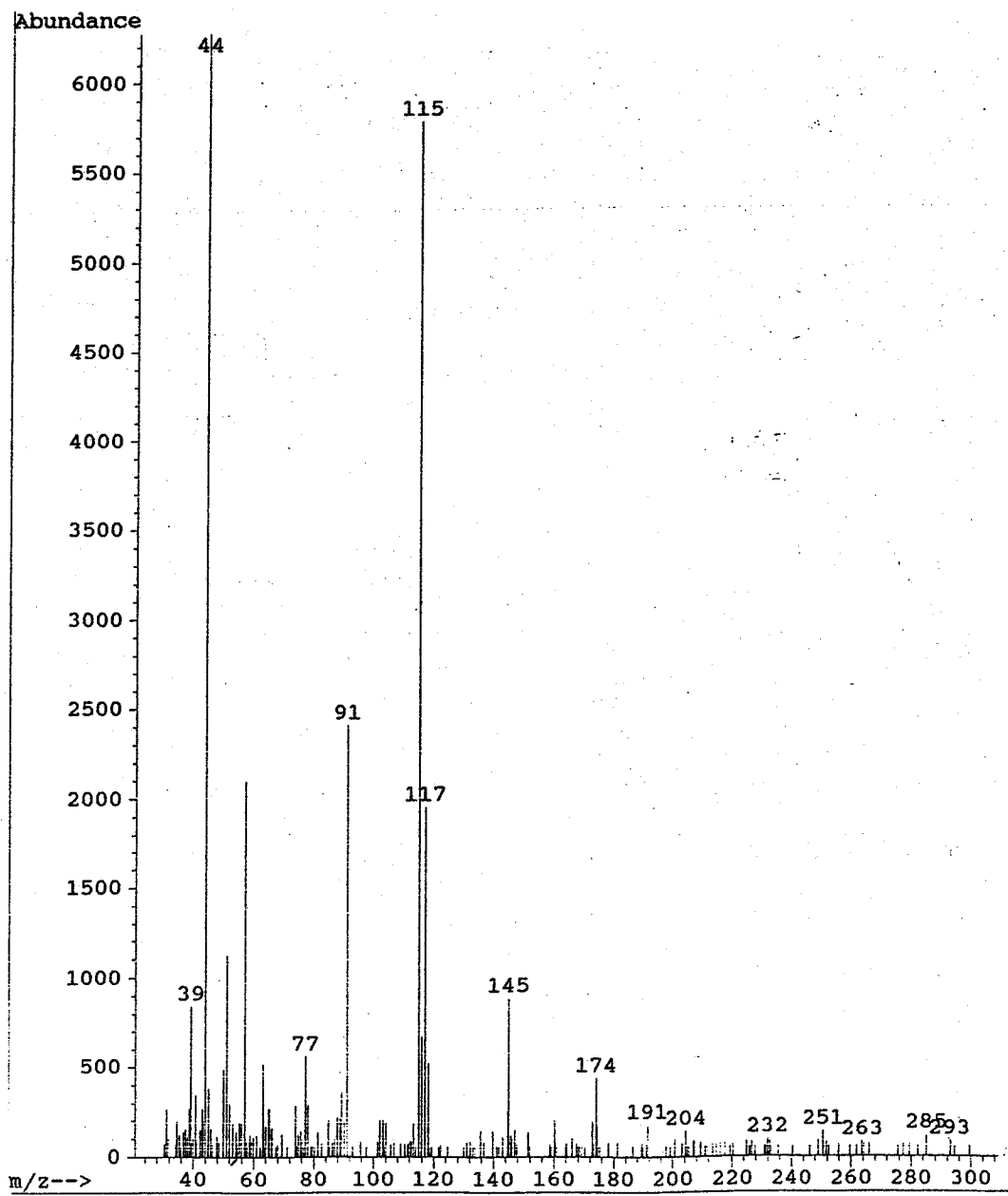
Şekil A.3 2,2-Bis(hidroksimetil)Malonik Asid'in FT-IR Spektrumu

EKA4



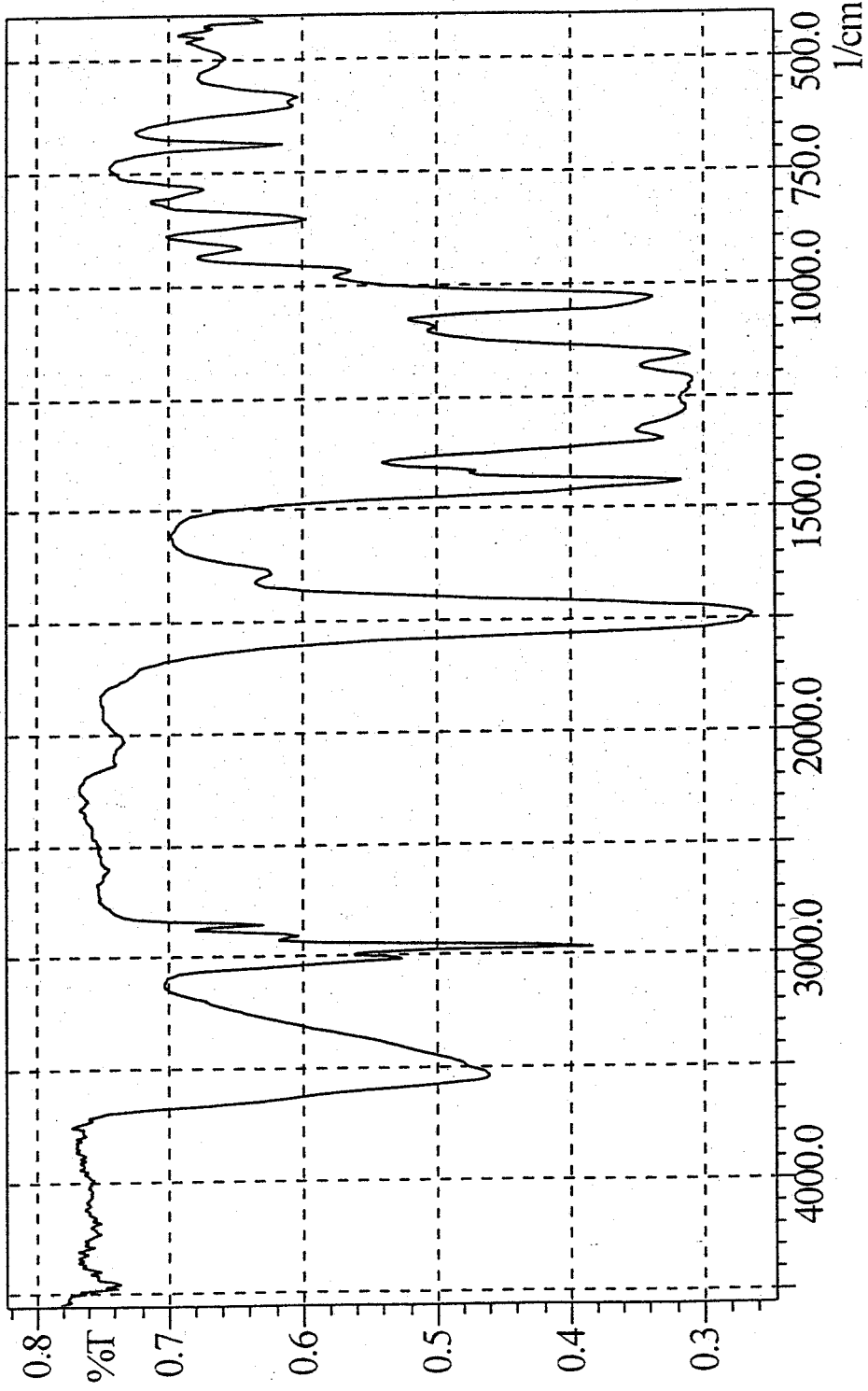
Şekil A.4 2,2-Bis(hidroksimetil)Malonik Asid'in ¹H NMR Spektrumu

EKA5



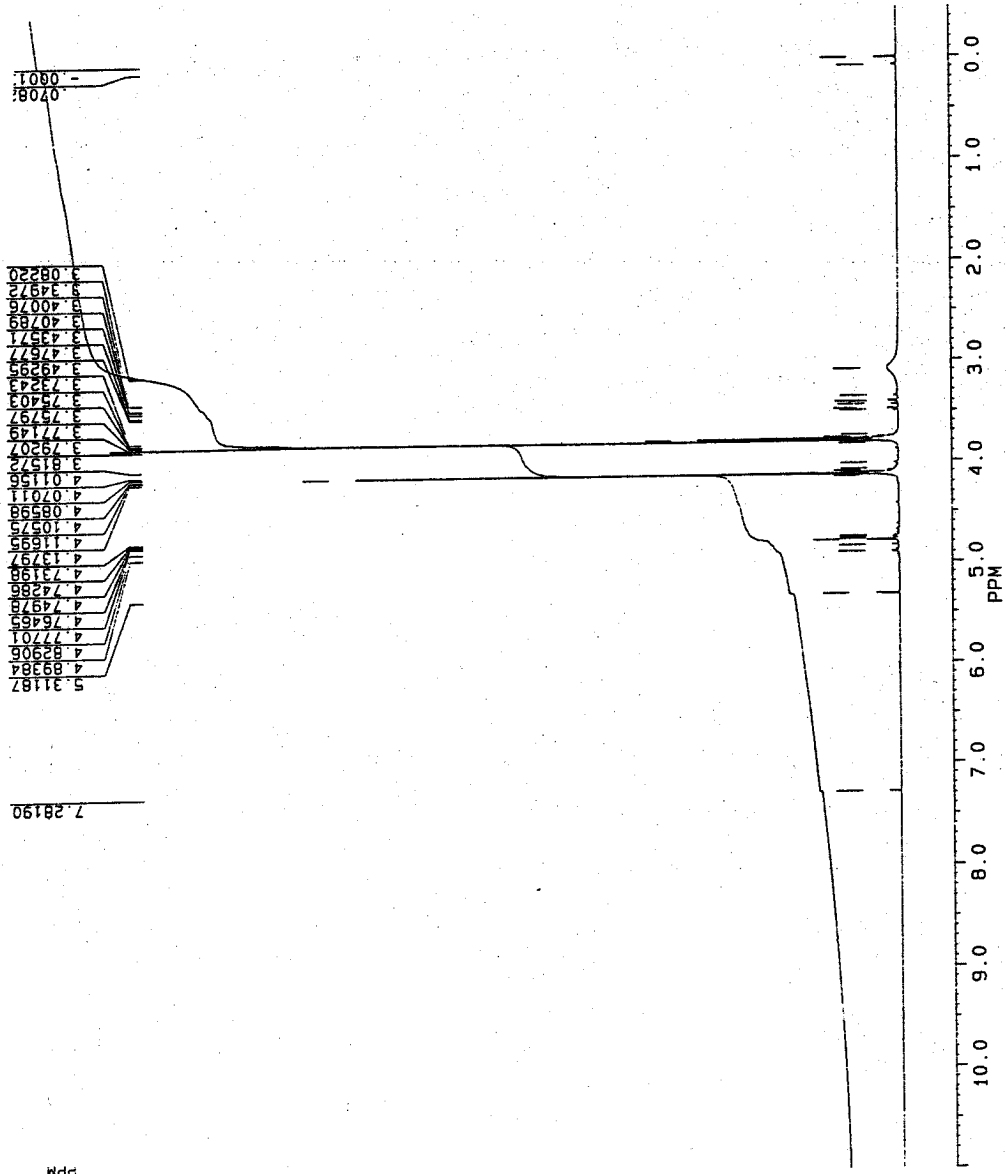
Şekil A.5 2,2-Bis(hidroksimetil)Malonik Asid'in GC-MS Spektrumu

EKA6



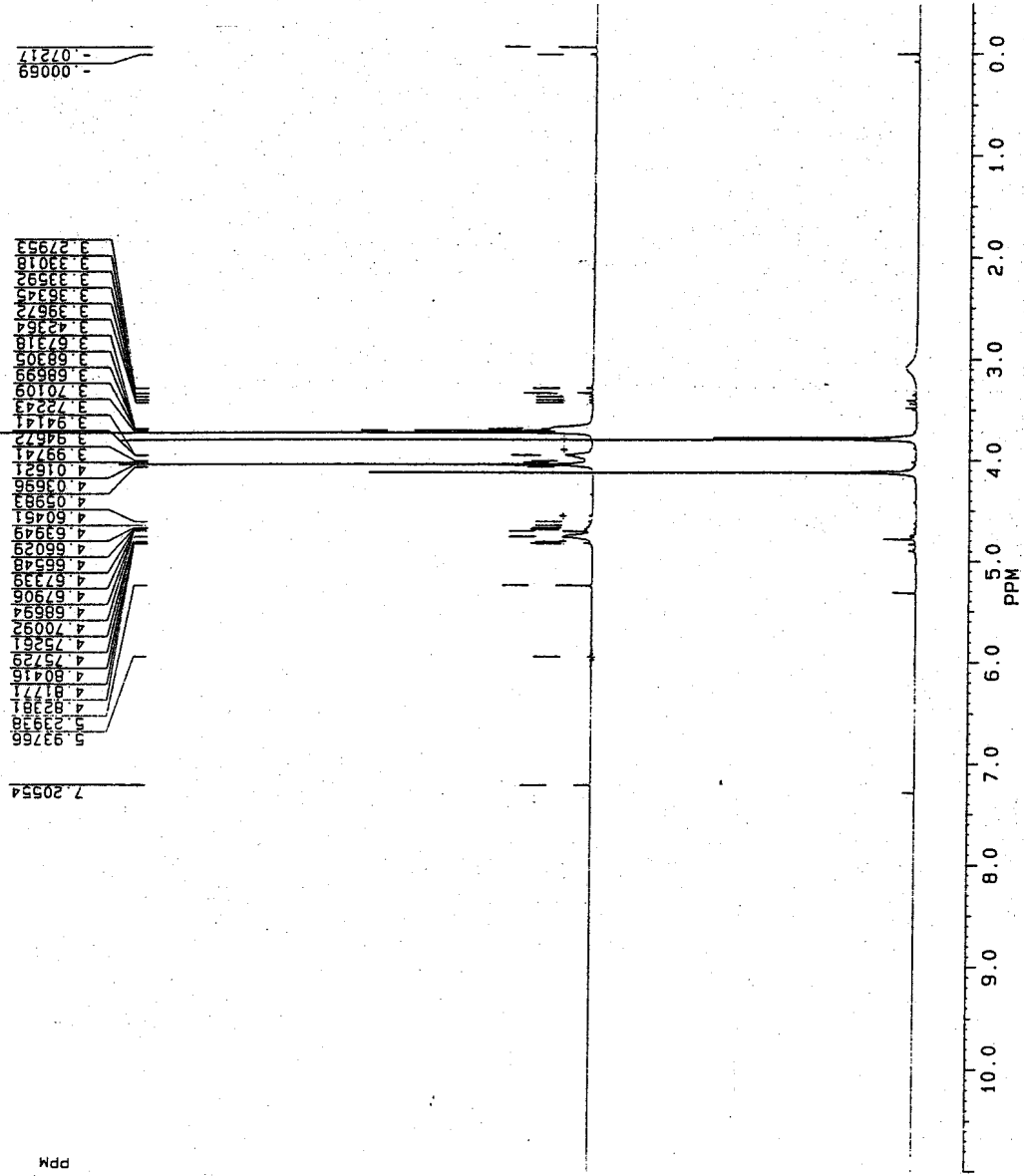
Şekil A.6 2,2-Bis(hidroksimetil)Malonik Asit Dimetil Esteri'nin FT-IR Spektrumu

EKA7



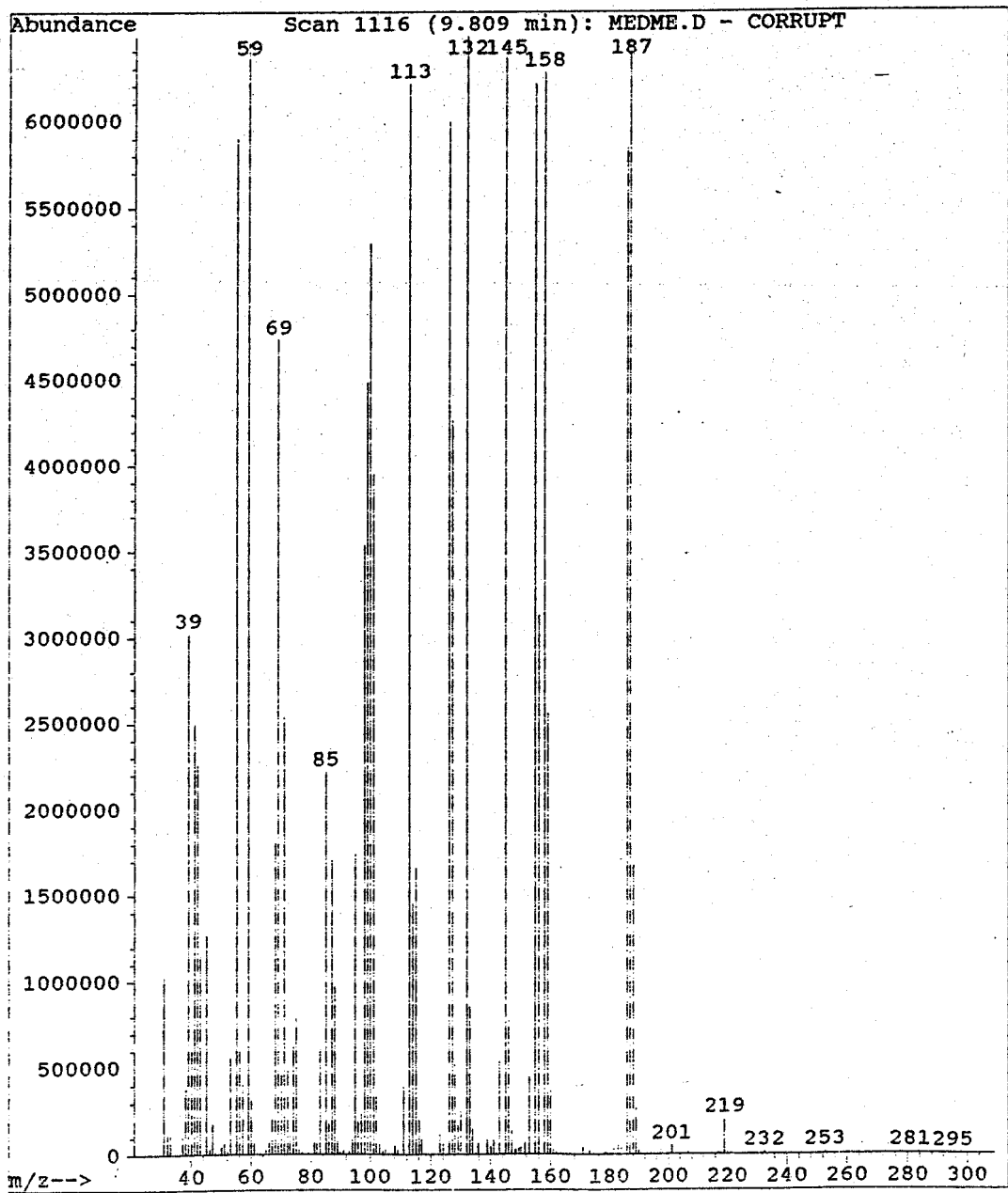
Şekil A.7 2,2-Bis(hidroksimetil)Malonik Asit Dimetil Esteri'nin ¹H NMR Spektrumu

EKA8



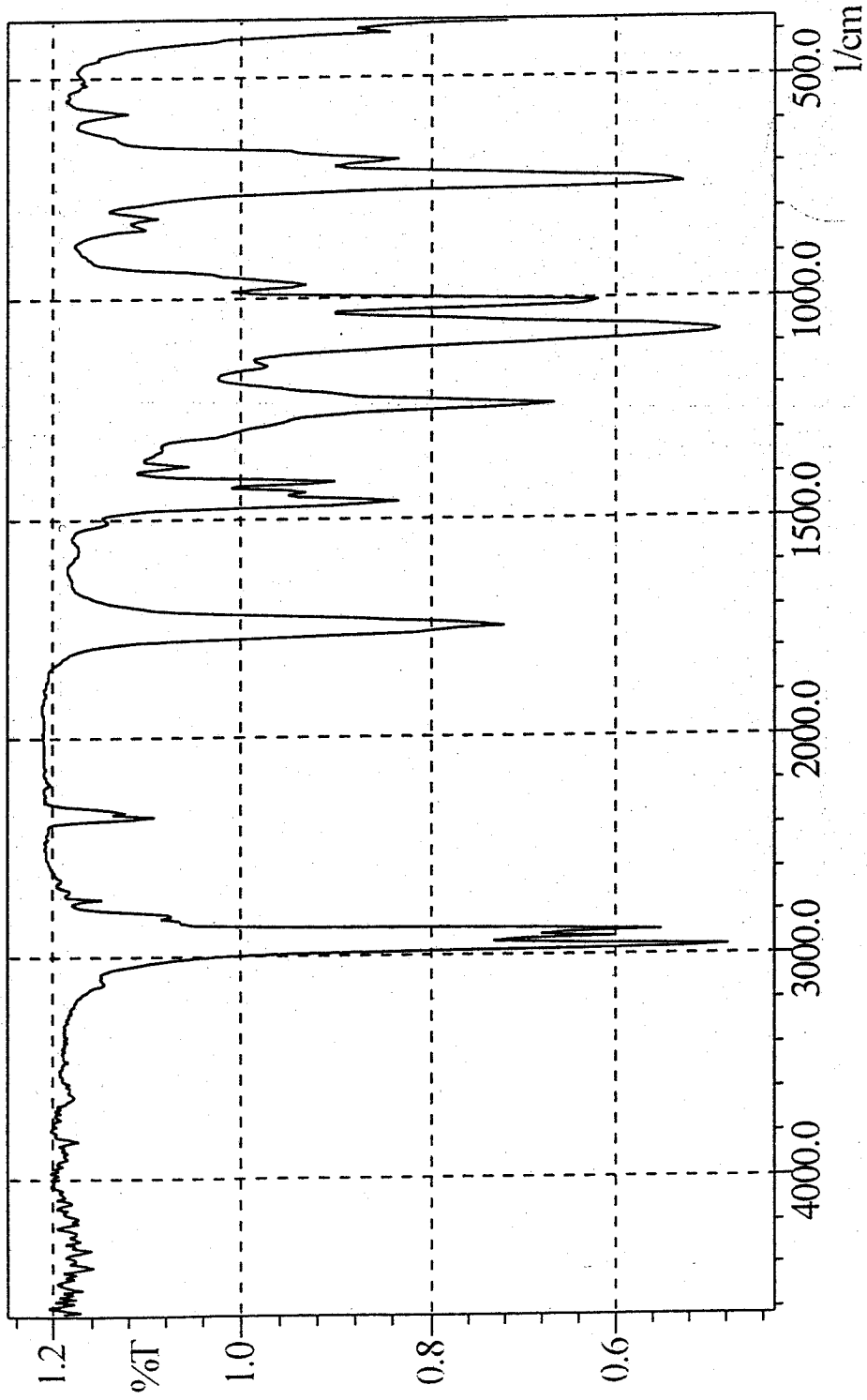
Şekil A.8 2,2-Bis(hidroksimetil)Malonik Asit Dimetil Esteri'nin D₂O Değişim Spektrumu

EKA9



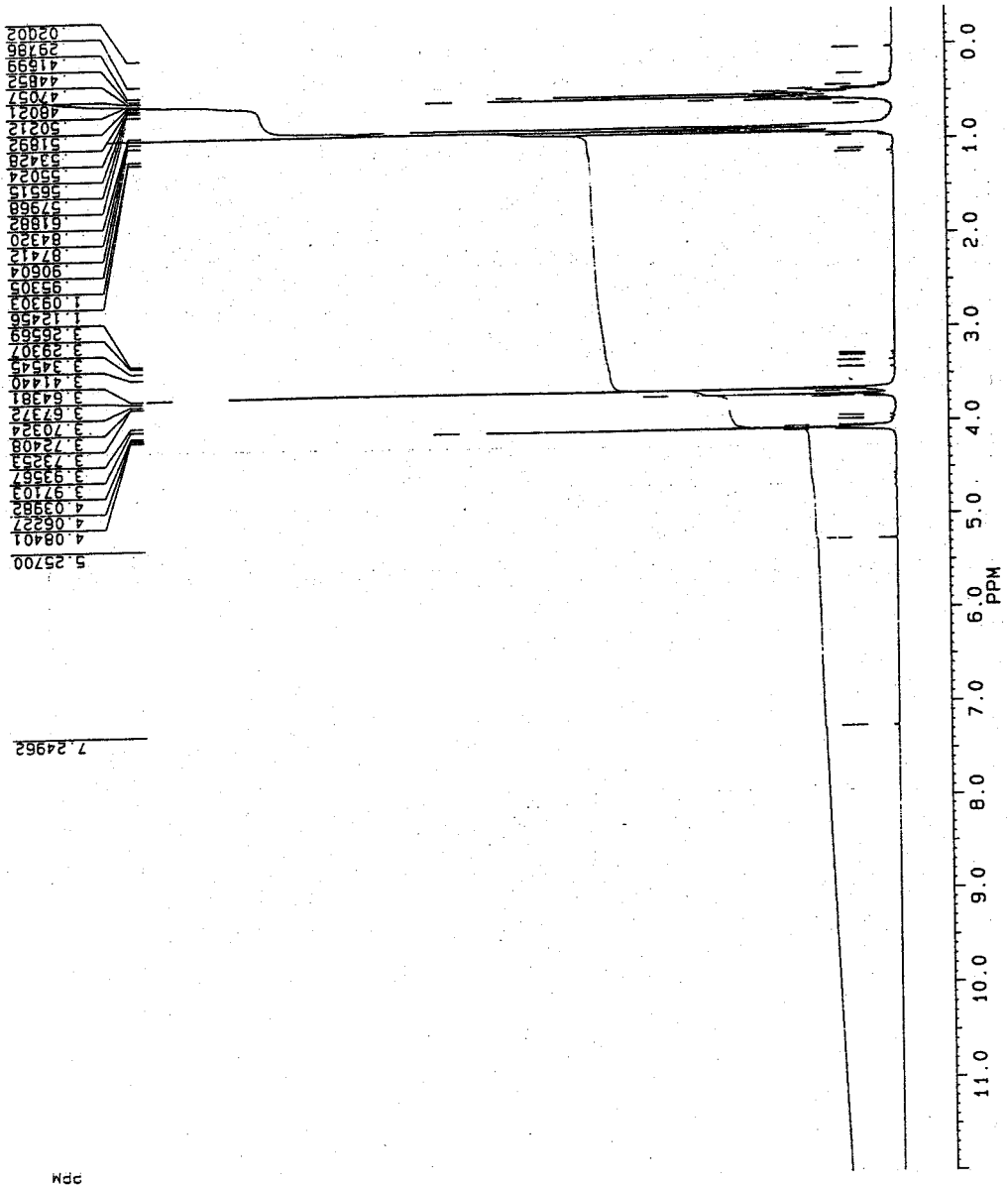
Şekil A.9 2,2-Bis(hidroksimetil)Malonik Asit Dimetil Esteri'nin GC-MS Spektrumu

EKA10



Şekil A.10 2,2 Bis(Trietilsilanoloksimetil)Malonik Asid Dimetil Esteri'nin FT-IR Spektrumu

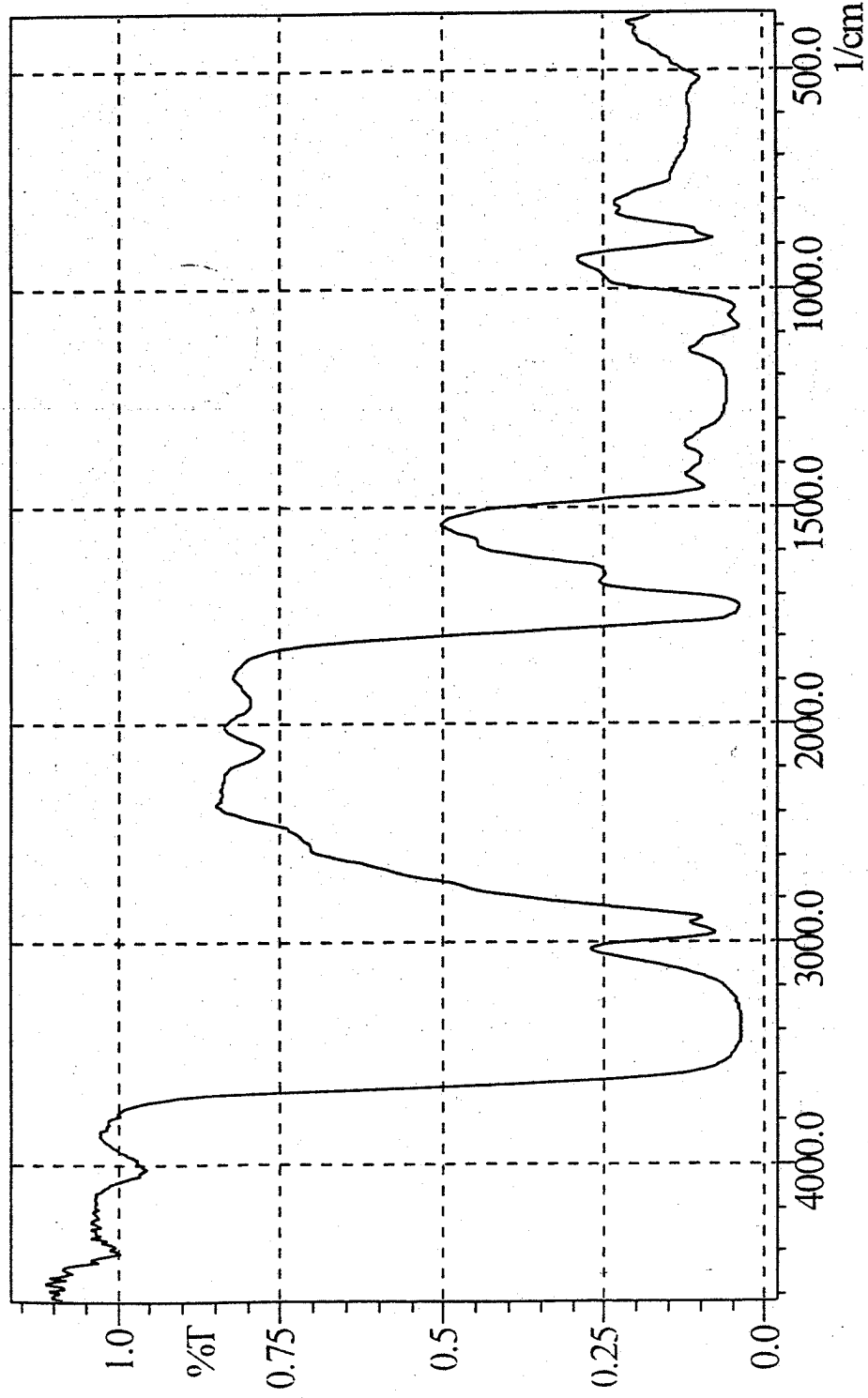
EKA11



Şekil A.11 2,2 Bis(Trietilsilaniloksimetil)Malonik Asid Dimetil Esteri'nin ¹H NMR Spektremini

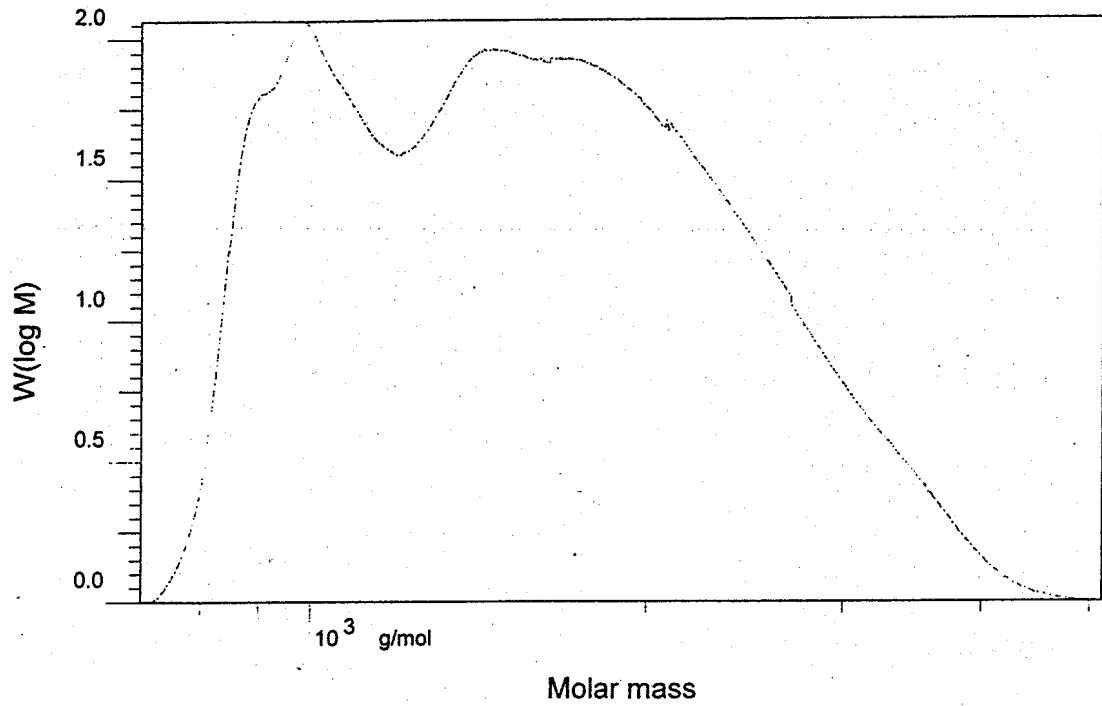
hdc

EKA13



Şekil A.13 Tetra[2,2 Bis (Trietilsilaniloksimetil)Malonik Asid-2-Hidroksi-Etil Ester Metil Ester]'nin FT-IR Spektrumu

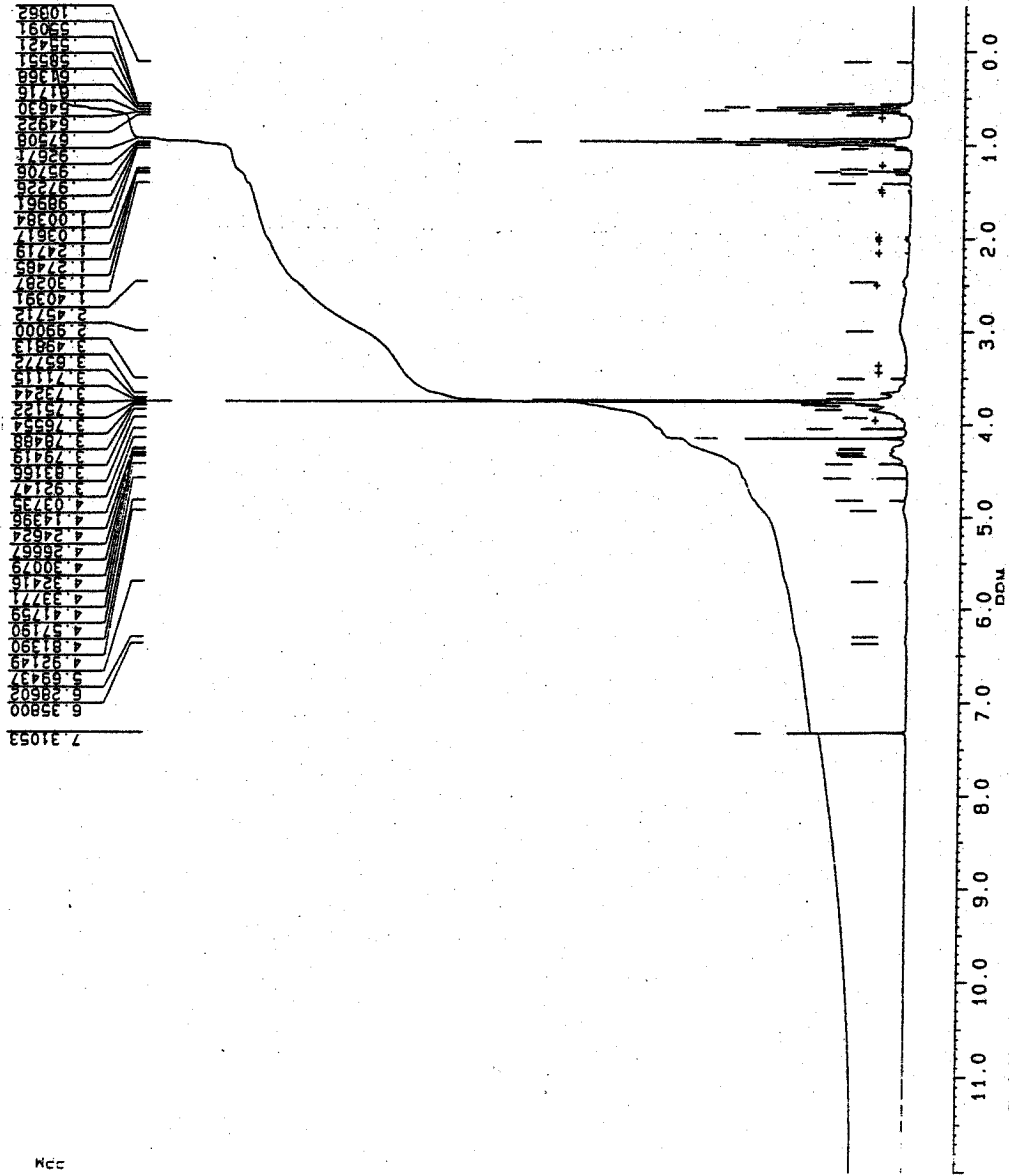
EKA14



<u>ADC1B</u>		
<u>Mn</u> :	1.4625e3	g/mol
<u>Mw</u> :	1.7087e3	g/mol
<u>Mz</u> :	2.0047e3	g/mol
<u>Mv</u> :	1.7087e3	g/mol
<u>D</u> :	1.1683e0	
<u>[n]</u> :	0.000000	ml/g
<u>Vp</u> :	2.6706e1	ml
<u>Mp</u> :	9.8614e2	g/mol
<u>A</u> :	4.7725e1	ml*V
0.0e D	0.000000	%
0.0e D	0.000000	%
0.0e D	0.000000	%
0.0e D	0.000000	%
0.0e D	0.000000	%

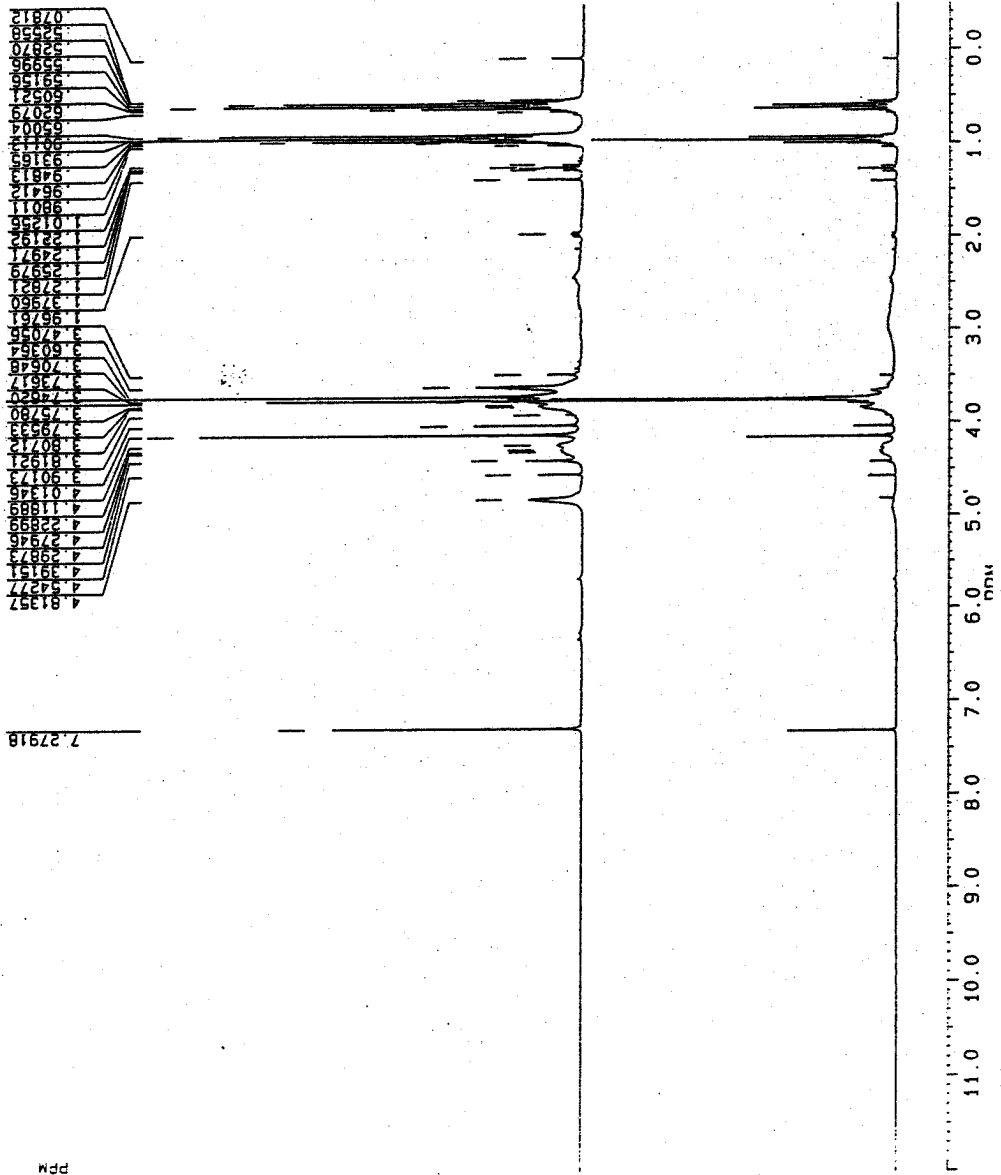
Şekil.A.14 Tetra[2,2 Bis (Trietilsilaniloksimetil)Malonik Asid-2-Hidroksi-Etil Ester Metil Ester]'nin GPC Spektumu

EKA15



Şekil A.15 Tetra[2,2 Bis (Trietilsilaniloksimetil)Malonik Asid-2-Hidroksi-Etil Ester Metil Ester]'nin ¹H NMR Spektrumu

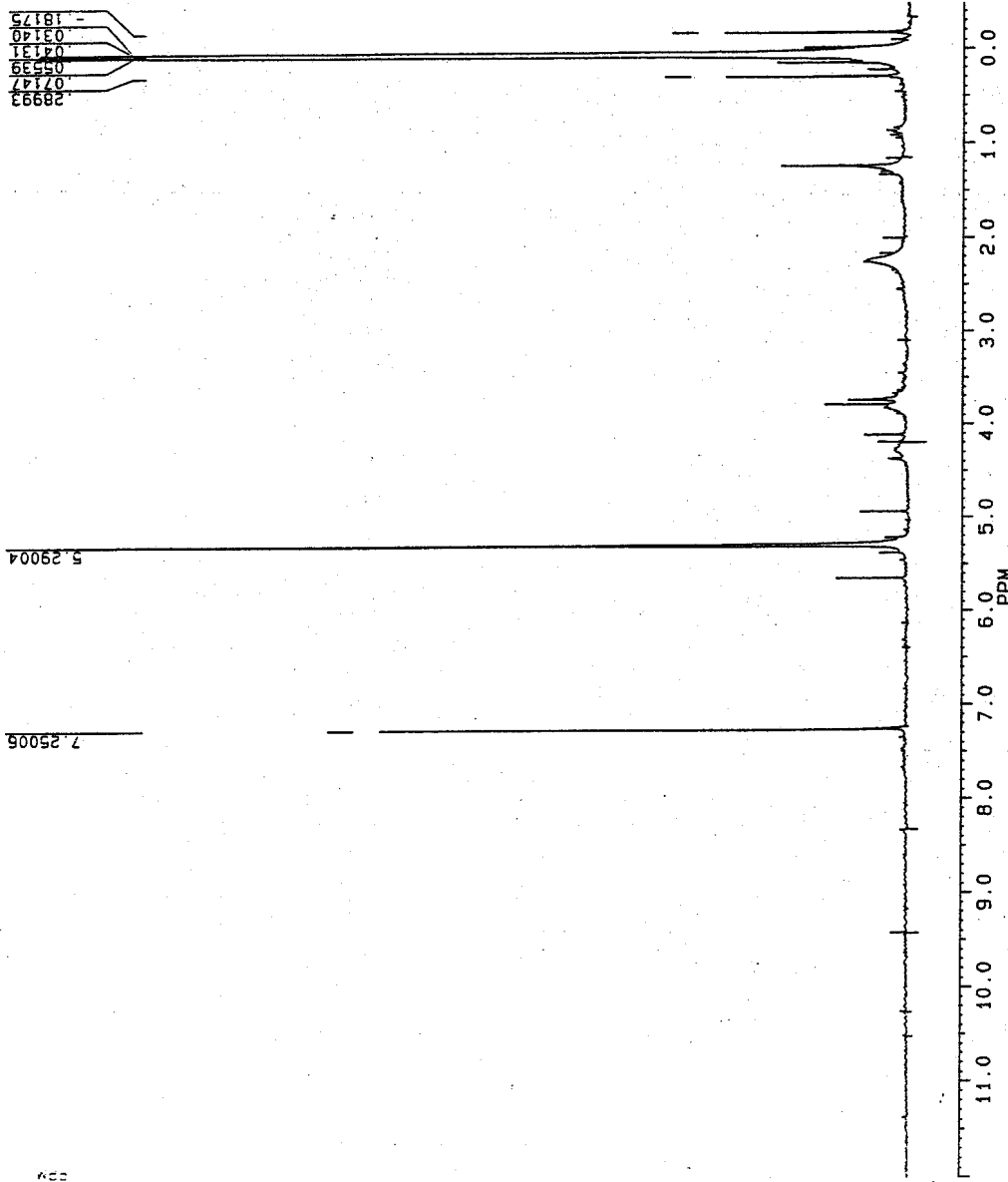
EKA16



Şekil A.16 Tetra[2,2 Bis (Trietilsilaniloksümetil) Malonik Asid-2-Hidroksi-Etil Ester

Metil Ester]'nin D₂O Değişim Spektumu

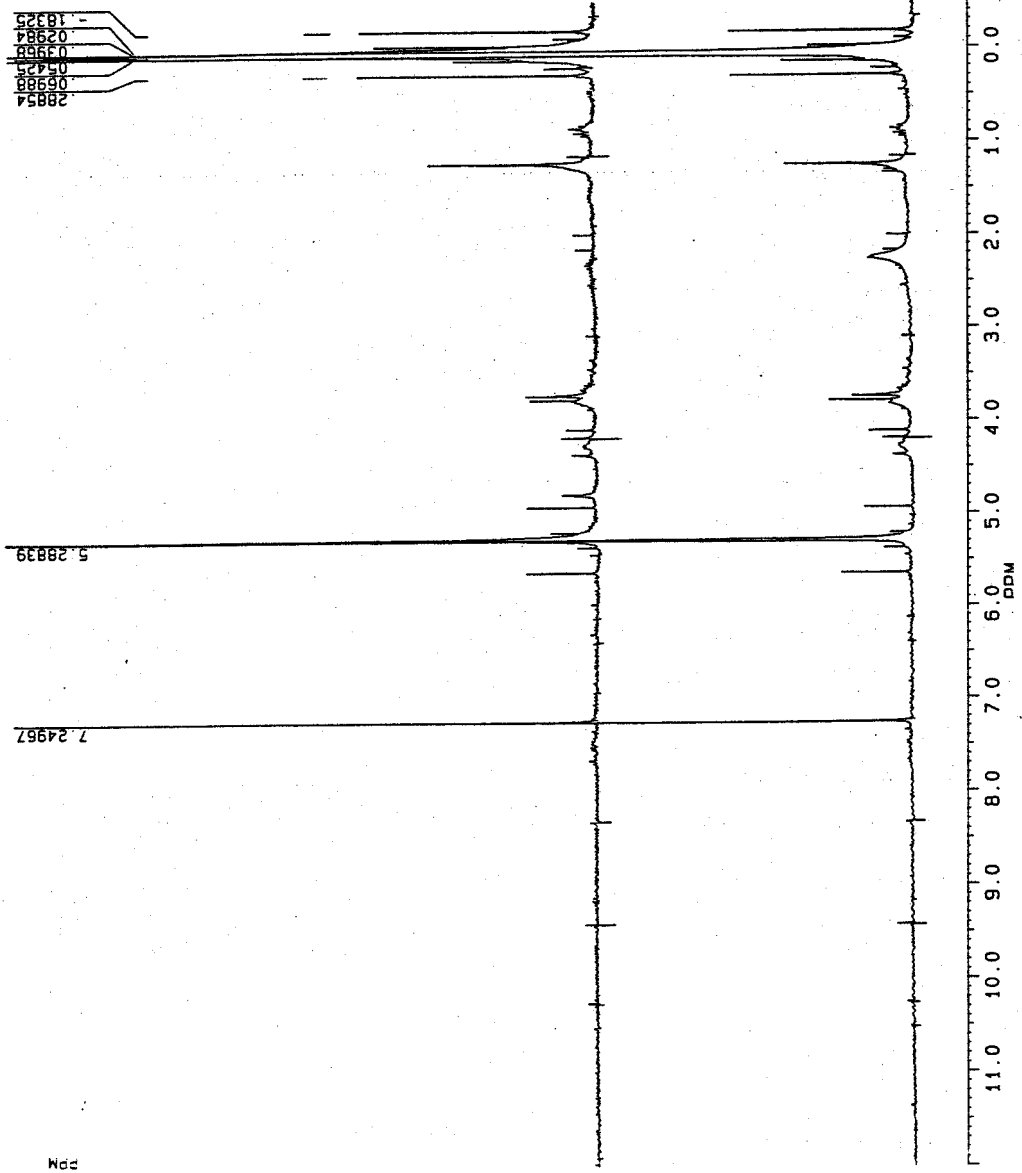
EKA17



Şekil A.17 Tetra[2,2 Bis(hidroksimetil)Malonik Asid -2-Hidroksi-Etil Ester

Metil Ester]'nin ¹H NMR Spektrumu

EKA18



Şekil A.18 Tetra[2,2 Bis(hidroksimetil)Malonik Asid -2-Hidroksi-Etil Ester
Metil Ester]'nin D₂O Değişim Spektumu

ÖZGEÇMİŞ

1978'de İstanbul'da doğdu. 1995'te Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1996'da İ.T.Ü Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne yatay geçiş yaptı. 1999 yılında mezun oldu ve İ.T.Ü'de bir yıl İngilizce hazırlık eğitimi aldı. 2000 yılında İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Kimyagerlik programında yüksek lisans eğitimine başladı.