

39840

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

39840

MANNİCH KONDENZASYONLA KATYONİK

POLİMER ELDE EDİLMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Neyran SEVİMLER

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13 Haziran 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Haziran 1994

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Oya (Galioglu) ATICI

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Naciye TALINLI

: Doç. Dr. Ümit TUNCA

HAZİRAN 1994

İ.İ. YÜKSEK LİSANS KURULU
SONUÇ RAPORU MERKEZİ

ÖNSÖZ

Tezimin gerçekleşmesi için danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarım boyunca hoşgörü ve desteğini hiç esirgemeyen, değerli hocam Doç.Dr. Oya GALİOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin hazırlanmasında sağladıkları olanaklardan dolayı, Mustafa ÖZDEMİR'e , Hürrem İnce TEKGÜL'e, Nermin ACAR'a, tezimi titizlikle daktilo eden Abdülkadir YAVUZ'a, çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen aileme ve eşim Kayhan DAŞTAN'a da teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK KISIM	2
2.1. Mannich Reaksiyonun Tanıtımı	2
2.2. Mannich Reaksiyonun Mekanizması	3
2.3. Mannich Reaksiyonda Kullanılan Aminler	5
2.4. Mannich Reaksiyonda Aktif Hidrojen Sağlayan Bileşikler	6
2.4.1. Ketonlar	6
2.4.2. Aldehitler	7
2.4.3. Asit ve Esterler	8
2.4.4. Fenoller ve Asetilenler	9
2.4.5. α -Pikolinler ve Kinoldinler	10
2.5. Mannich Reaksiyonun Sentezlerde Kullanımı	11
2.5.1. Doymamış Bileşik Sentezi	11
2.5.2. Heterosiklik Amin Sentezi	13
2.5.3. Ketonun Bir Yüksek Homoluğuna Dönüşmesi	15
2.5.4. Amino Substitüe Alkanol ve Asit Sentezi	15
2.6. Mannich Polimerler ve Kopolimerler	16
BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM	19
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	19
3.2. Kullanılan Cihazlar	20
3.3. Poliakrilamidin Mannich Reaksiyonu	20
3.3.1. Ksilen ve Su Karışımında Reaksiyon	20
3.3.2. Su Çözücüsünde Reaksiyon	20
3.4. Selüloz Türevlerinin Mannich Reaksiyonu	21
3.4.1. Ksilen Çözücüsünde Reaksiyon	21
3.4.2. Su Çözücüsünde Reaksiyon	21
3.5. Poliakrilonitrilin Mannich Reaksiyonu	21

3.6. Metal Tutma Özelliği	22
3.6.1. Bakır İyonu Tutma Özelliği	22
3.6.2. Nikel İyonu Tutma Özelliği	22
3.7. Kapasite Tayini	22
3.8. Stabilité	23
3.9. Molekül Ağırlığının Hesaplanması	23
BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	25
4.1. Poliakrilamid ile Mannich Reaksiyon	25
4.2. Poliakrilonitrilli Mannich Reaksiyon	28
4.2.1. Poliakrilonitril Vinilasetat Kopolimeriyle Reaksiyonlar	28
4.2.2. Poliakrilonitril Homopolimeriyle Reaksiyonlar	38
4.3. Selüloz Türevleriyle Mannich Reaksiyon.....	40
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	44
KAYNAKLAR	45
ÖZGEÇMİŞ	48

ÖZET

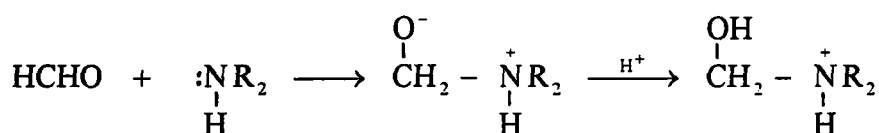
Mannich Reaksiyon amonyak, primer amin veya sekonder aminler ile formaldehit ve en az bir aktif hidrojen atomu içeren bileşiklerin kondenzasyonundan meydana gelir. Reaksiyonun temel özelliği aktif hidrojen atomunun bir amino metil veya substitüe amino metil grup ile yer değiştirmesidir.

Bu çalışmada aktif hidrojen içeren bileşik olarak poliakrilonitril (PAN), poliakrilonitrilcovinilasetat (PANcoVAc), metil selüloz (MC400) ve karboksi metil selüloz (CMC), amin bileşiği olarak dimetilamin (DMA), aktif hidrojen içermeyen bileşik olarak ise formaldehit kullanılmıştır. Reaksiyonlar su, ksilen veya dimetilformamid (DMF), çözücülerinde, 33, 55, veya 75 °C sıcaklıkta , pH=10.5 değerinde yapılmıştır. -C=O içeren PANcoVAc ve CMC, -C=O içermeyen PAN ve MC400'e göre daha yüksek verimle modifiye olmuştur. Yüksek sıcaklık, selülozlu deneylerde düşük verime neden olmuştur. Poliakrilonitrilli deneylerde spektral veriler DMF'in formaldehit gibi davrandığını göstermiştir. DMA'lı reaksiyonlarda yumuşama noktaları yüksek, metal tutma özellikleri düşük, DMA yanında DMF de içeren reaksiyonlarda ise yumuşama noktaları düşük, metal tutma özellikleri yüksek çıkmıştır. Tüm ürünlerin Mannich kapasitelerinin yüksek olduğu alkali koşullarda 6 gün içinde kapasitenin düştüğü görülmüştür. IR ve NMR verilerinden tüm başlangıç polimerlerin Mannich modifiye olduğu polimerlerde -CH₂NR₂, -CH₂OH, -CH(NR₂)₂ ve -CH(OH)(NR₂) gruplarının meydana geldiği söylenebilmiştir.

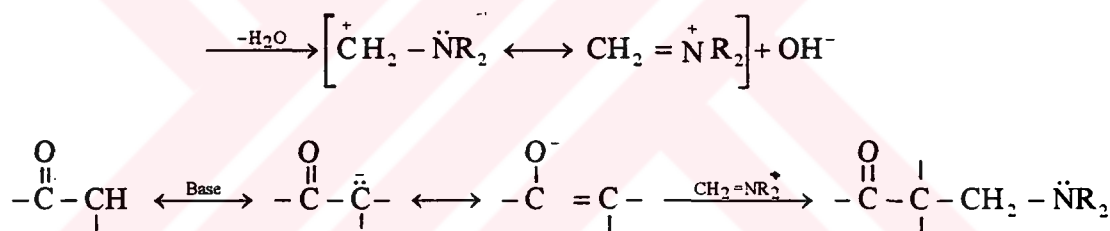
CATIONIC POLYMERS BY MANNICH CONDENSATION

SUMMARY

The Mannich Reaction is carried out by using formaldehyde, ammonia, primary or secondary amine and a compound containing an active hydrogen atom. If the active hydrogen compound has two or three active hydrogen, the Mannich base may be condense with one or two additional molecules aldehyde, ammonia or amine.



Formaldehyde Seconder Amine

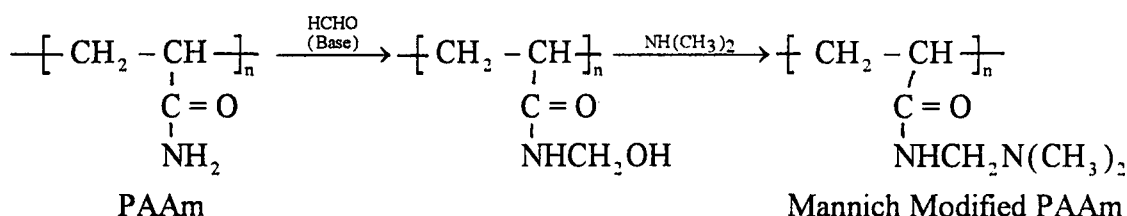


Polymers such as polyacrylamide, polymethacrylamide ex. may also be reacted with formaldehyde and amines. The modified polymers have completely different properties, such as solubility, swelling and may find further applications.

In this study, polyacrylonitrile (PAN), polyacrylonitril-co-vinylacetate (PANcoVAc), methyl cellulose (MC400) and carboxymethylcellulose (CMC) were modified with Mannich reaction. All of them contain active hydrogen atom. Among these are the following type with the active hydrogen underlined.

$-\text{CH}-\text{CN}$	$-\text{OCOCH}_2$	$-\text{OH}$	$-\text{CH}_2\text{COONa}$
Polyacrylonitrile and Polyacrylonitrile-co-vinylacetate contain this group.	Polyacrylonitrile-co-vinylacetate contain this group.	Methyl cellulose and Carboxymethyl cellulose contain this group.	Carboxymethyl cellulose contains this group.

Firstly, we used Mannich reaction with polyacrylamide which has $-\overset{1}{\text{CH}}-\text{CONH}_2$ group to understand and see this reaction. The polyacrylamide (PAAm) solution obtained was heated at 90 °C for 30 min. with excess formaldehyde, the medium being kept basic with Na_3PO_4 (or KOH). The resulting solution of amino methylated PAAm was heated with dimethylamine at 90 °C for 1 hour. The polymer solution thus prepared was poured into an excess of acetone to precipitate the polymer. The IR spectrum of this polymer was essentially identical with that of PAAm except for an absorption peak at about 1560 cm^{-1} which is assignable to the Amide II band



Products were converted to the hydrochloride salt with HCl . The initial capacity determination (AgNO_3 titration) gave a value of 3.7 mmol/g, calculated on free base. Stability measurement were also carried out under alkaline conditions (2 % NaOH / 10 % NaCl solutions). After 6 days the capacity had fallen 3.02 mmol/g.

The reaction conditions and results are shown in the Table I.

The Mannich reactions of acrylic and cellulosic starting materials were carried out in xylene, water and dimethylformamide (DMF) depend on the properties of the starting materials and final products. Water and (xylene-water mixture) we useful solvents for MC400 and CMC that are water soluble or have some degree of solubility in water. DMF was specially used for increasing the solubility of PAN and PANcoVAc.

In order to adjust the pH from 8 to 10.5, Na_3PO_4 was used. The reactions containing DMF solvents, KOH was used instead of Na_3PO_4 .

In these reactions, dimethylamine (DMA) was used as amine compound. Formaldehyde was the carbonyl compound which hasn't got any active hydrogen atoms. The ratio between DMA and formaldehyde was 1.2:1, 1:2, 1:3 and 1:4.

The Mannich modifications of polyacrylonitrile-co-vinyl acetate and carboxymethyl cellulose gave better yields at similar conditions than that of polyacrylonitrile and methyl cellulose.

The reaction temperature was usually kept at 55 °C. If the reaction temperature was increased, the yield of Mannich modified acrylonitrile polymers seemed not to change significantly. But the yield of cellulose reactions decreased with increasing reaction temperature so these reactions were done at 33 °C.

Table I. The reaction condition and results with 7.5 g starting material.

Polymer	Solvent H ₂ O+Xylene +DMF	DMA ⁽¹⁾ g (mole/l)	Formal- dehyde ⁽²⁾ g (mole/l)	Reac. Temp. (°C)	Product (g)	Solubility ⁽³⁾ DMF DMSO	Softening Point ⁽⁴⁾ (°C)
PAAm	20+8+0	0.5(0.02)	3.5(0.07)	35>	9.06	i	180
PANco VAc	5+20+0	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	8.0	s	250
PANco VAc	5+20+0	4(1.12)	3.5(1.3)	55	7.5	s	250
PANco VAc	5+20+0	1.5(0.4)	3.5(1.4)	75	7.9	s	250
PANco VAc	5+20+0	4(0.9)	9.5(2.8)	55	7.5	s	250
PANco VAc	5+20+0	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	10.1	s	238
PANco VAc	0+20+5	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	8.5	s	220
PANco VAc	0+15+10	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	7.6	s	-
PANco VAc	0+0+25	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	18.7	s	220
PANco VAc	0+0+25	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	2.3	-	-
PANco VAc	0+0+25	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	-	-	-
PANco VAc ⁽⁵⁾	0+5+25	-	3.5(1.4)	55	14.0	i	-
PANco VAc ⁽⁵⁾	0+5+25	-	-	55	17.6	s	-
PANco VAc ⁽⁵⁾	0+5+25	-	3.5(1.3)	55	2.2	i	194
PAN	0+0+25	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	5.0	i	225
MC400 ⁶	1+41+0	1.5(0.28)	6.1(1.48)	33	2.3	i	-
MC400 ⁶	1+41+0	1.5(0.28)	6.1(1.48)	75	1.6	i	198
MC400 ⁶	1+41+0	1.5(0.28)	6.1(1.48)	33	2.4	i	-
CMC ⁶	42+0+0	1.5(0.28)	6.1(1.48)	33	3.0	i	210
CMC ⁶	42+0+0	1.5(0.28)	6.1(1.48)	33	4.1	i	-

(1) % 43.75 DMA solution.

(2) % 37 formaldehyde solution.

(3) s : soluble i : insoluble.

(4) PAAm s.p. : 238 °C, PANcoVAc s.p. : 232 °C, PAN s.p. : 265 °C,
MC400 s.p. : 240 °C,, CMC s.p. : 236 °C.

(5) % 15 KOH solution.

(6) The starting materials are 1.4 g.

The yield of the Mannich modified acrylonitrile polymers were approximately equal to the original polymer both rising temperature and using water and xylene solvent. The higher yield (weight increase: from 0.13 g/g to 1.5 g/g) was obtained when DMF was used as a solvent under experimental conditions. According these (and the other results), we could say that DMF was reacted as similar as formaldehyde.

Mannich modified final products had similar solubility properties to starting materials. The solubility of Mannich modified acrylonitrile polymers were soluble in DMF and DMSO and cellulose were soluble or swelling in the water.

Softening point of both acrylonitrile and cellulose final product were higher than starting materials when dimethyl-amine were used, but they were reduced when DMF were used (Table I). All Mannich modified polymers could form complexes with copper (Table II). If DMA, DMF and formaldehyde were used in reaction, the formation of metal complex gave higher yield than the reaction using DMA and formaldehyde. Final products of cellulose were unsuitable for copper complexes.

Table II. The capacity (t=0) and the stability (t=1 day and/or 6 days) measurements of Mannich modified products.

Polymer	Solvent H ₂ O + Xylene + DMF	Cu Chelating ⁽¹⁾ %	Stability	
			Day	(mmol/g)
PAAm	20 + 80 + 0	50	0	3,7
			6	3,02
PANcoVAc	5 + 20 + 0	74	0	1,2
			1	0,48
			6	0,3
PANcoVAc	0 + 20 + 5	89,6	0	1,6
			1	0,28
			6	0,18
PANcoVAc ⁽²⁾	2,5 + 4,8 + 25	85,8	1	1,8
			6	0,78
PAN	0 + 0 + 25	70	0	1,38
			1	0,5
			6	0,26
MC400	1 + 41 + 0	16	— ⁽³⁾	—
CMC	1 + 41 + 0	43	1	8,28

(1) Cu Chelating: PAAm: % 30, PANcoVAc: % 80, PAN: % 49, MC400: % 95, CMC: % 82.

(2) % 15 KOH solution.

(3) It cannot be determined by this method.

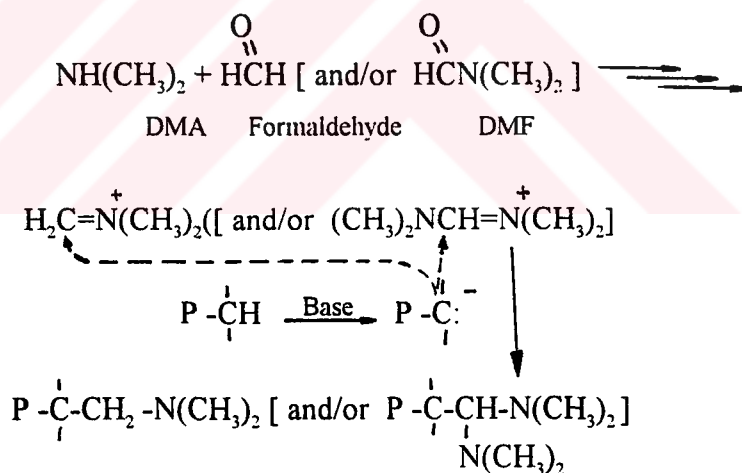
The capacities of the final products were bigger and the stabilities after the six days were smaller (Table II).

The intrinsic viscosity of the using DMA was higher than the reaction using KOH and formaldehyde (respectively 0.9 and 0.7 dl/g at 25 °C in DMF).

In the IR spectra of Mannich modified polymers, peaks at 1660, 1590, 1100 and 660 cm^{-1} are observed. ^1H NMR spectra of the modified acrylonitrile final polymers in DMSO-d_6 show absorption peaks at δ (ppm) 2.07- $\text{CH}_2-\text{OCOCH}_3$ and $-\text{N}-\text{CH}_3$, 2.73 $\text{OCOCH}_2-\text{C}-(\text{NR}_2)_2$, 2.88- $\text{OCO}-\text{C}-\text{CH}_2\text{NR}_2$ and $-\text{OCOCH}_2\text{NR}_2$, 3.12 $\text{NC}-\text{C}-\text{CH}_2\text{NR}_2$, 3.15 $-\text{CH}-\text{CN}$, 3.16 $-\text{CH}_2\text{O}$ and $-\text{CH}-(\text{NR}_2)_2$, 5.1 $-\text{CHOCOR}$, 7.95 $-\text{CONH}-$ and/or $-\text{CONH}_2$. ^1H NMR spectra of modified MC400 give peaks at δ (ppm) 1.6 $-\text{N}-\text{CH}_3$, 2.4-2.7 $-\text{CO}-\text{C}-\text{CH}_2\text{NR}_2$,

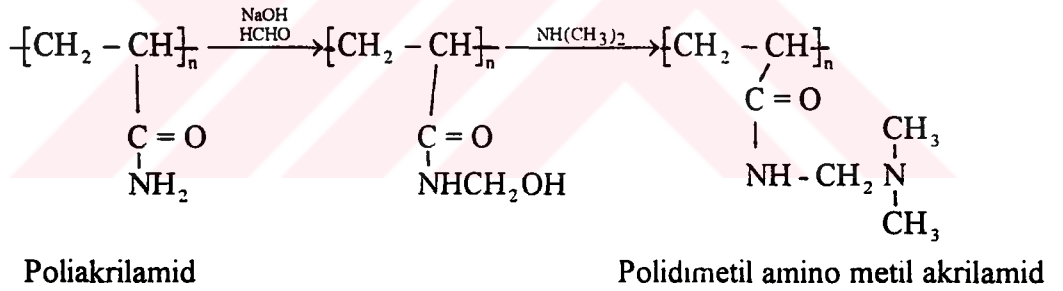
2.99-3.1 OCH_3 , 3.3-3.5 $-\text{CO}-\text{C}-\text{CH}_2\text{O}-$, 4-4.9 $-\text{CH}-\text{O}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$ and $\text{R}-\text{OH}$, 4.95 ROCH_2NR_2 , 5 $\text{RO}-\text{CH}-\text{OR}$, 8.9 $\text{O}=\text{C}-\text{H}$. From all of these data we can say that Mannich reaction forms between DMA, formaldehyde and polyacrylonitrile, polyacrylonitrile-co-vinylacetate, methyl cellulose and carboxy methyl cellulose. DMF also reacts with formaldehyde both Mannich and aldol condensation. From DMA

$-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ and/or $-\text{CH}_2\text{OH}$, from DMF $-\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ and/or $-\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ particles can be formed after reactions.



BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Mannich reaksiyonunun temel özelliği bir aminometil veya substitüe aminometil grup ile aktif hidrojen içeren bileşikteki aktif hidrojen atomunun bazik ortamda yer değiştirmesidir[1]. Reaksiyonda oluşan ara ürün iminyum iyonudur ve aktif hidrojen içeren bileşiğin hidrojen kaybetmesiyle bu anyona atak eder. Oluşan bu β -aminokarbonil bileşiğine Mannich bazı denir. Bu β -aminokarbonil bileşiği birçok organik sentezlerde önemli bir çıkış maddesidir. Aktif hidrojen içeren polimerlerde tıpkı organik reaksiyonlarda olduğu gibi reaksiyon verebilir[2] ve amaca yönelik kimyasal değişiklikler oluşturulabilir. Nitekim 1950'li yıllardan beri Mannich polimer çalışmaları yapılmaktadır.

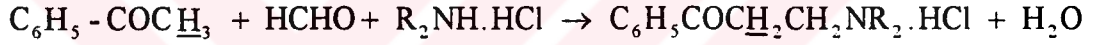


Çalışmalarda aminometilasyon ile (formaldehit ve dimetilaminle Mannich reaksiyon ile) akrilonitril esaslı ve selüloz esaslı polimerik katyonik türevler hazırlanması, elde edilen modifiye polimerlerin çeşitli çözücülerdeki davranışı, yumuşama noktası ve metal bağlama özelliğinin incelenmesi amaçlandı.

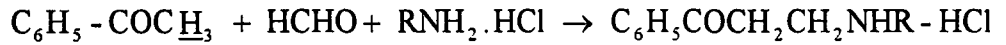
BÖLÜM 2. TEORİK KISIM

2.1. Mannich Reaksiyonun Tanıtımı

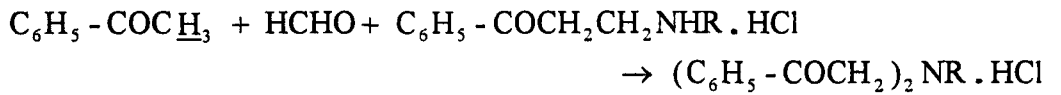
Mannich Reaksiyon, amonyak, primer amin veya sekonder aminin hidroklorürü ile formaldehit ve en az bir aktif hidrojen atomu içeren bileşiklerin kondenzasyonundan meydana gelir [1,3,4]. Reaksiyonun temel özelliği, bir amino metil veya substitüe amino metil grup ile aktif hidrojen atomunun yer değiştirmesidir. Aşağıdaki denklemde asetofenon, formaldehit ve sekonder amin tuzu arasındaki reaksiyon verilmiştir. Denklemde aktif hidrojen atomlarının altı çizilmiştir.



Kondenzasyonda iki veya daha fazla karbon atomunda aktif hidrojen atomları içeren bir madde kullanılmışsa o zaman substitüe aminometil grupları molekülde farklı noktalarda görülebilir. Eğer kondenzasyon, bir primer amin veya bir tuz ile gerçekleştirilirse ürün sekonder amindir.



Pekçok durumda sekonder amin sonuçta bir tersiyer amin verecek şekilde reaksiyona girer.



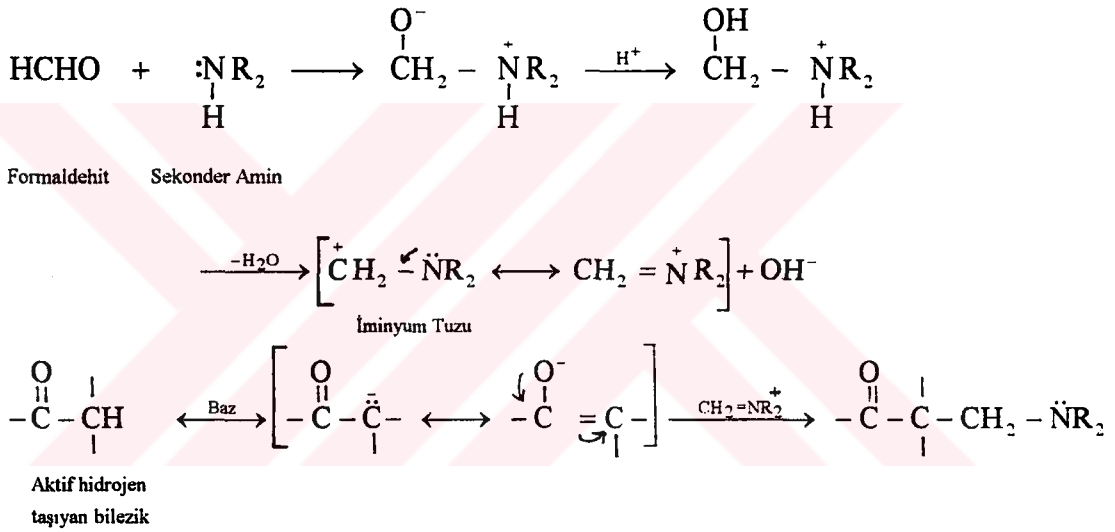
İki molekül keton iki molekül formaldehit ve bir molekül primer amin bulunan ortamda elde edilen ürünler kararsızdır ve kolayca siklizasyona uğrarlar.

Amonyum tuzu içeren bir Mannich Reaksiyondan beklenen ürün bir primer amindir. Pekçok durumda bir primer aminin reaksiyonunda oluşanlar bir sekonder

amin, bir tersiyer amin veya bir siklik maddedir. Metilamin durumunda reaksiyonda amonyum tuzu ve formaldehitten türeyen ürünler oluşabilir.

2.2. Mannich Reaksiyonun Mekanizması

Mannich reaksiyon bir aldehide (genellikle formaldehit kullanılır) amonyak ya da alkilaminlerin katılıp R_2NCH_2OH tipinde bir metilol katılma ürünü vermesiyle başlar. Bu katılma ürünü su yitirir ve iminyum tuzu oluşur. Son aşamada iminyum tuzu, karbonil bileşiği gibi aktif hidrojen içeren bir bileşiğin bazik ortamda oluşturduğu enolat iyonu ile reaksiyon verir [3,4].

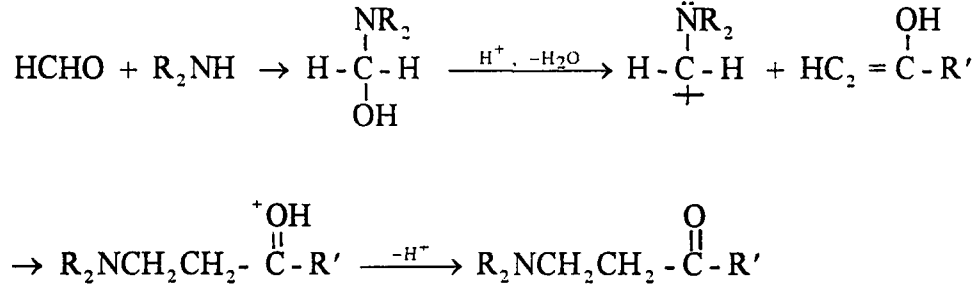


Reaksiyon hızı aldehit amin ve etkin hidrojen bileşiğinin derişimine bağlıdır.

$$\text{Hız} \propto \left[\begin{array}{c} | \\ -\text{CH} \\ | \end{array} \right] [\text{HCHO}] [\text{R}_2\text{NH}]$$

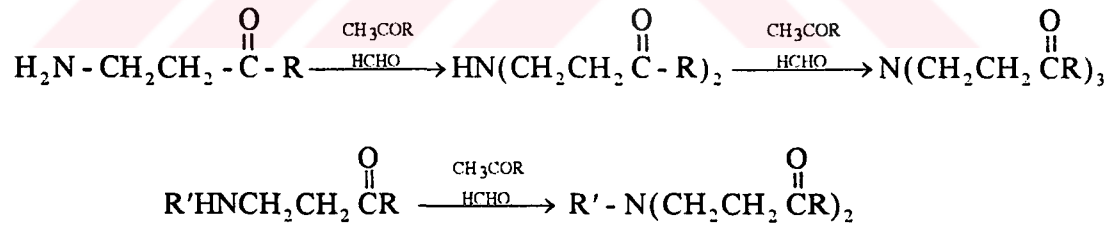
Mannich reaksiyonu arilaminler vermez ama alkilaminler ve amonyak formaldehit dışındaki aldehitlerle ve sonra etkin hidrojen bileşikleriyle tepkimeye girebilirler. Ancak bu reaksiyonda en etkin aldehit formaldehittir. Ketonlarsa aminlerle etkileşerek Mannich reaksiyonu vermezler.

Mannich reaksiyon bazik ortamda oluşabildiği gibi asidik ortamda da meydana gelebilir. Aldehit, amin ve etkin hidrojen taşıyan bileşiğin asidik ortamda Mannich reaksiyonu için öngörülen mekanizma şöyledir [4].



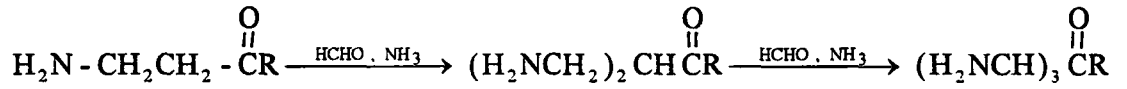
Mannich bazları daha ileri reaksiyonlar verebilirler. Bu ileri reaksiyonlar üç tiptir [1,4]:

a) İleri reaksiyon amino grubu üzerinden olur. Eğer amino grubu 1° ya da 2° ise azot üzerindeki hidrojen sayısına bağlı olarak iki ya da bir aldehit ve etkin hidrojen bileşiği molekülleri ile etkileşebilir.

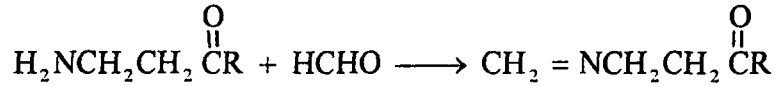


Azot üzerinde hiç hidrojen yoksa reaksiyon daha ileri gitmez.

b) Mannich bazın verdiği ikinci reaksiyon etkin metilen grubu üzerinde meydana gelir. Eğer bazın etkin metilen kısmında bir ya da iki etkin hidrojen daha varsa aldehit ve amin reaksiyona devam eder.



c) Mannich bazın üçüncü tip reaksiyonu aşırı formaldehit bulunduğu zaman ortaya çıkabilir. Formaldehit bazla etkileşerek Schiff bazı verebilir.



2.3. Mannich Reaksiyonda Kullanılan Aminler

Mannich reaksiyonda kullanılan aminler, sekonder aminler (Tablo 2-1), primer aminler (Tablo 2-2) ve amonyaktır [1].

Tablo 2-1 Mannich reaksiyonda en çok kullanılan sekonder aminler

Dimetilamin	Dibenzilamin
Dietilamin	Metildietiletilendiamin
Dietanolamin	Metil anilin
Dipropilamin	Piperidin
Di-n-bütilamin	1, 2, 3, 4-Tetrahidroisoquoli
Diisoamilamin	Morfolin
	Piperazin

Dimetilamin çok aktiftir ve genellikle çok iyi verimle ürün oluşmasına sebep olur. Dietilamin dimetilamine göre daha az aktiftir. Örneğin dietilamin, formaldehit ve aseton, benzolaseton, asetofenon ve diğer türevlerle normal ürünler verirler. Formaldehit ve etilmetilketon ile Mannich tipte reaksiyona rastlanmamıştır. Ayrıca 2-asetilfuran ve formaldehitin normal olarak dimetilamin tuzu dipropilamin, di-n-bütilamin ve dietanolamin ile reaksiyona girdiği oysa dietilamin tuzu ile girmediği görülmüştür. Bu durumlar dışında dimetilamin, dietilamin ve dipropilamin Mannich reaksiyonda iyi sonuçlar vermiştir. Siklik sekonder aminler genellikle dimetilaminin

reaksiyona girmesinden de fazla reaksiyon vermişlerdir. Bunun yanında disikloheksilamin ve tetrahydroquolin'in reaksiyonda parçalanmadığı gözlenmiştir.

Tablo 2-2 Mannich reaksiyonda en çok kullanılan primer aminler

Metilamin	β -fenilamin
Etilamin	Etilendiamin
β -hidroksietilamin	Etil amino asetat
β -kloroetilamin	w-Aminoasetofenon
Allilamin	Tetrahydro- β -naftilamin
Benzilamin	Anilin

Tablo 2-2 de görülen herhangi bir primeramin veya onun tuzu Mannich reaksiyonda kullanıldığı zaman ilk ürün sekonder amindir, fakat genellikle reaksiyona girenlerin fazlası ile bir tersiyer amin verirler.

Mannich reaksiyonlarda amonyak, primer ve sekonder aminlere oranla daha az kullanılmıştır. Bir aktif hidrojen atomu içeren bileşik ile reaksiyona giren amonyak veya amonyum tuzu ve formaldehidin Mannich reaksiyonu sonunda ilk ürün olarak bir primer amin oluşur.

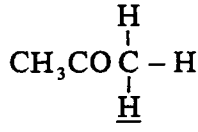
2.4. Mannich Reaksiyonda Aktif Hidrojen Sağlayan Bileşikler

2.4.1. Ketonlar

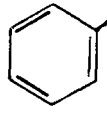
Doymuş ketonlar, sikloalkanonlar, β -doymamış ketonlar, alifatik aromatik ketonlar, heterosiklik bileşikler ve aromatik halkada karbonil grubu içeren heterosiklik ketonlar sekonder amin ile Mannich reaksiyona uğrar ve genellikle iyi verimle reaksiyon verirler [1].

Aşağıda aktif hidrojen sağlayan birkaç keton formülü gösterilmiştir. Formülde aktif hidrojen atomlarının altı çizilmiştir.

Alifatik Ketonlar

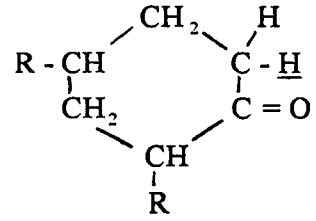


Aseton

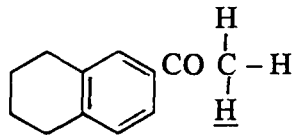
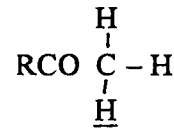


Fenil Substitue Vinil

Sikloalkanonlar

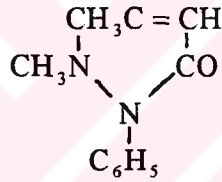
R = H veya CH₃, Sikloheksanon

Alifatik Aromatik Ketonlar

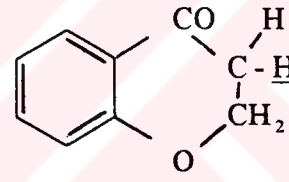
 β - Asetotetrolin

R = Fenil, Substitue fenil, naftil Asetofenon

Heterosiklik Ketonlar



Antipirin



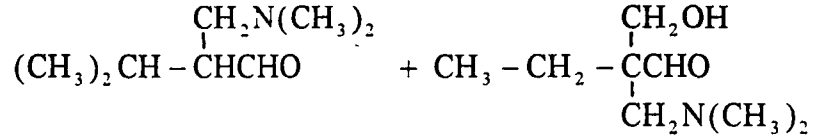
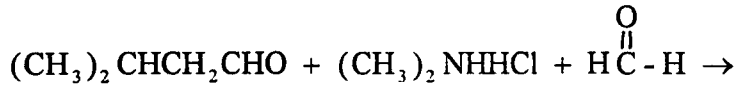
Chromanon

Bütün ketonların reaksiyon vermediği görülmüştür. o- ve p-aminoasetofenon ve bunların asetil, benzoil türevleri, p-asetoaminoasetofenon, β -tetrolon, 1-fenil-3-metilpirazolon ve barbitürik asit reaksiyon vermeyen ketonlara örnek olarak gösterilebilir.

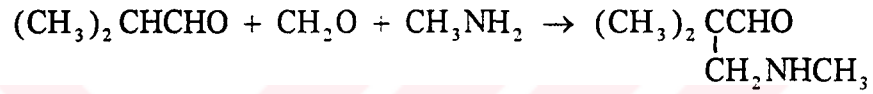
Primer aminlerle de aşırı formaldehit kullanmadan iyi verimlerle bir karbon sayısı fazla ürünler elde edilebilmiştir.

2.4.2. Aldehitler

Sekonder aminlerle aldehitlerin Mannich reaksiyonunda aldehitlerin davranışı ketonlarınkine benzer. Aldehidin α -hidrojen atomu dialkilaminometil grubuyla yerdeğıştirir. Metilol grubunun α -karbon atomunda ikincil reaksiyon oluşur.



Primer amin, aldehit ve formaldehitte gerçekleştirilen tek reaksiyon isobütiraldehit ve metilamin reaksiyonudur.

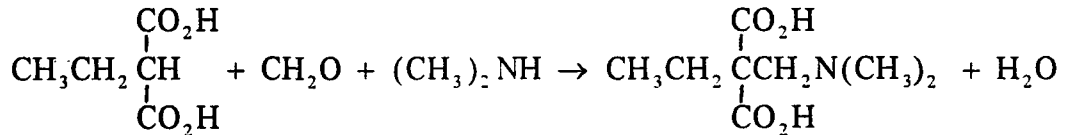


2.4.3. Asit ve Esterler

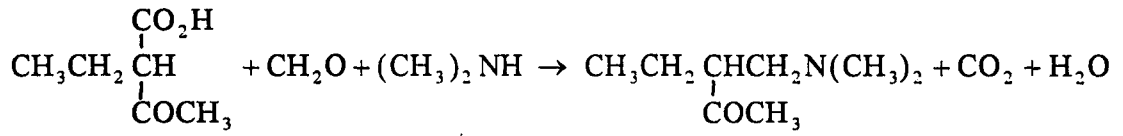
α -pozisyonunda yüksek aktiviteli hidrojen içeren asitler aldehit ya da keton yerine kullanılabilir.

Kullanılan bazı asitler şöyledir: $\text{CNCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$, $\text{RCH}(\text{CO}_2\text{R})\text{CO}_2\text{H}$, $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$.

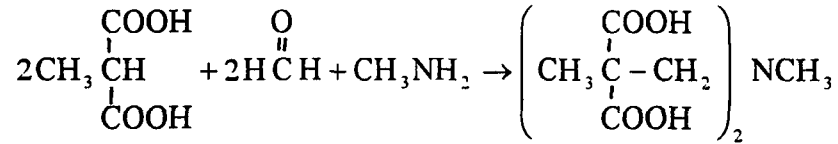
Bir hidrojen atomunun yerdeğiştirilmesiyle oluşan reaksiyona örnek olarak etilmalonikasit formaldehit ve dimetil amin reaksiyonu verilebilir.



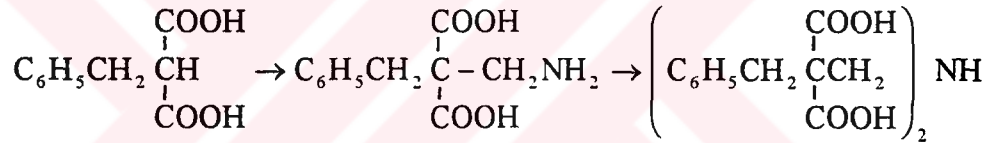
Yan reaksiyonlar etilasetoasetikasitin formaldehit ve dimetilamin kondenzasyonunda olduğu gibi asidin dekarboksilasyonunu içerir.



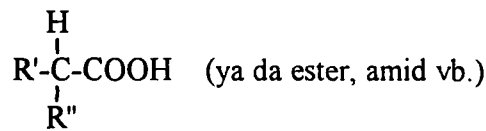
Aktif hidrojen atomları içeren asitler ile primer aminlerin Mannich reaksiyonu sekonder aminlerle aynı tipte bileşikler oluştururlar. Beklenen ilk ürün genellikle kondenzasyonla oluşan bir tersiyer amin olur. Aşağıda örnek olarak metilmalonik asit, formaldehit ve metilamin reaksiyonu gösterilmiştir.



Benzilmalonik asit, amonyak ve formaldehidin reaksiyonundan hem primer hem de sekonder amin oluşur.

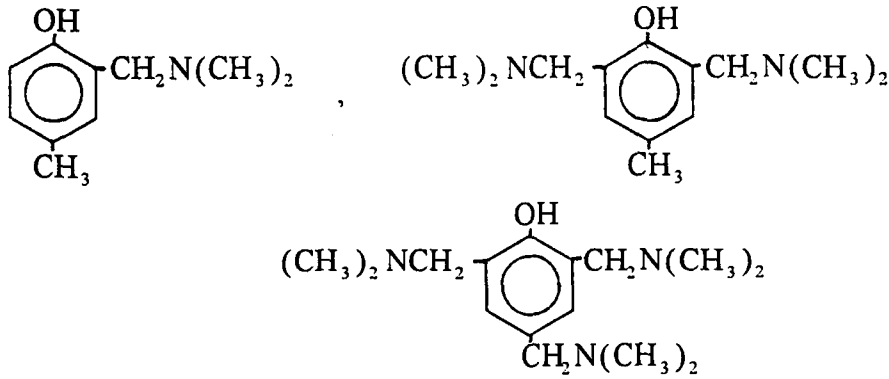


Aşağıdaki formüle uyan karboksilik asit türevleri, karbonil, nitrofenil, sulfonil ya da siyono gibi elektron çekici gruplar içeriyorsa Mannich reaksiyon verebilir.

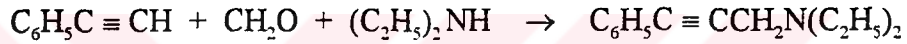


2.4.4. Fenoller ve Asetilenler

Fenollerde bulunan o- ve p-hidrojenler aktif olduğundan Mannich reaksiyon verirler [1,5]. Fenol, 4-asetaminofenol, dimetilfenol, 2-metil-4-etil fenol, β-naftol ve 8-hidrokinolin'in formaldehit ve dimetilamin ya da piperidin, morfolin ile olan reaksiyon ürünleri belirlenmiştir. p-krezolden mono ve disüstitüye ürün, fenol ve m-krezol'den trisüstitüye ürün meydana gelir.



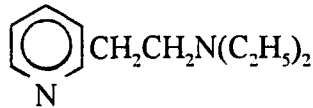
2-nitro, 2-amino ve 4-metoksi türevleri gibi süstitüe fenil asetilenler formaldehit ve sekonder aminlerle kolayca reaksiyon verirler.



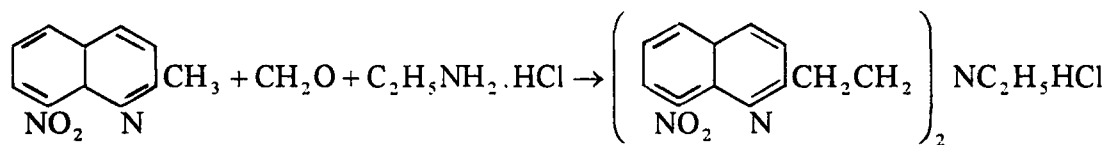
Primer aminler hem fenollerle hem de asetilenlerle Mannich reaksiyon vermezler.

2.4.5. α -Pikolinler ve Kinaldinler

Pikolin ya da pikolin çekirdeklerinde bulunan hidrojenler, metil ketonda bulunan metil gruplarındaki hidrojenlerle aynı aktiviteye sahiptir. Mannich reaksiyon veren moleküller şöyledir: α -pikolin, metilkinolin, 2-metil-4-hidroksikinolin, 2-metil-8-nitro kinolin ve 2-etoksi-4-metilkinolin. α -pikolin, formaldehit ve dimetilamin reaksiyonu 2-(β -dietilaminoetil)-piridin verir.



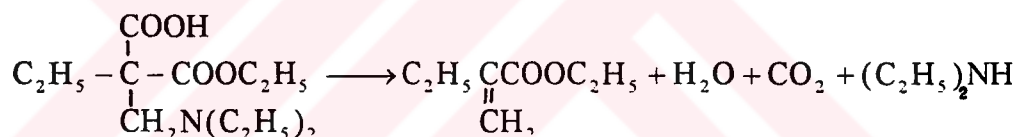
Piridin çekirdeğinin 2 pozisyonunda metil grubu ihtiva eden tek bileşik 2-metil-8-nitrokinolin'dir ve primer amin ve formaldehitte reaksiyon verir. Kullanılan amin etilamindir ve oluşan ürün ise tersiyer amindir.



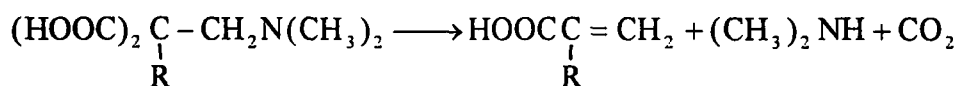
2.5. Mannich Reaksiyonun Sentezlerde Kullanımı

2.5.1. Doymamış Bileşik Sentezi

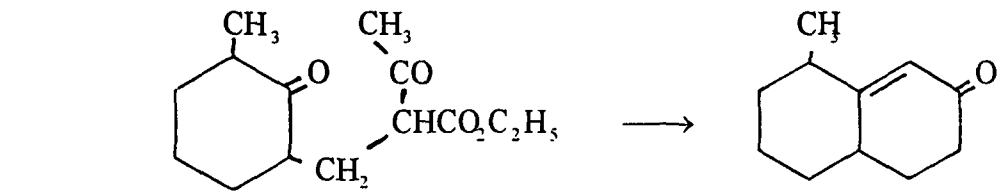
Özellikle sekonder aminlerden meydana gelen Mannich reaksiyon ürünlerinin en önemli karakteristik özelliği amin ve doymamış bileşiklere parçalanabilmesidir. Birçok kondenzasyon ürünleri değişik stabilite gösterirler. Bazıları düşük basınçlarda destile olurken birçoğu da su buharı destilasyonu ve normal destilasyonda parçalanırlar [1]. Birçok durumda Mannich reaksiyon ürünleri kendiliğinden parçalanır. Monoetil etilmonolat, formaldehit ve dimetilaminden α -etilakrilat direkt olarak elde edilir. Bu da primer amin ürününden dietilamin ve korbondioksit eliminasyonu ile gerçekleşir.



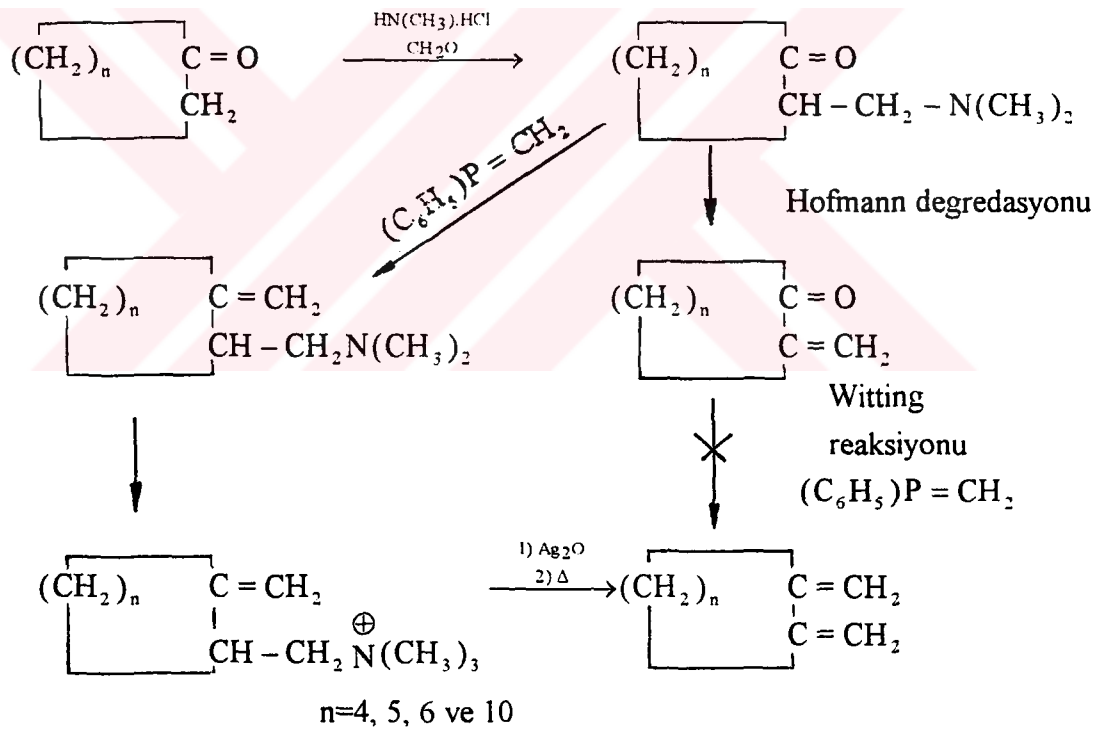
Diğer β -dimetilaminoketonlar kararsızdır. Sodyum etilat ve seyreltik bazik çözeltide parçalanırlar [1]. Bazı durumlarda eğer iki karboksil grubu bulunuyorsa bunlardan biri parçalanma sırasında elimine olabilir. Bu yöntem değişik α -aril ve α -alkil akrilikasit sentezlemesinde tatmin edici metot sunmaktadır.



Mannich bazın metiliyodür çözeltisi sodyumamid ya da sodyum etoksit içerisindeki metilen bileşiği ile reaksiyona girmesiyle α , β doymamış ketonlar elde edilebilmiştir (Robinson Modifikasyonu) [6,7,8].



Sikloalkanlar da, Mannich kondenzasyonu 1-2 dimetilensikloalkanlara dönüşebilir [9]. Reaksiyon dört adımda gerçekleşir.

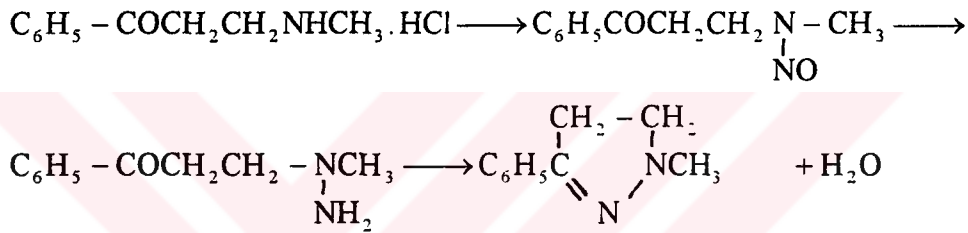


Formaldehit ve dialkilaminle reaksiyona giren bileşikteki aktif hidrojen tersiyer ise ürün etilenik bir maddeye parçalanmaz hidrolitik şartlar altında dialkilamin formaldehit ve orijinal bileşiğe dönüşebilir.

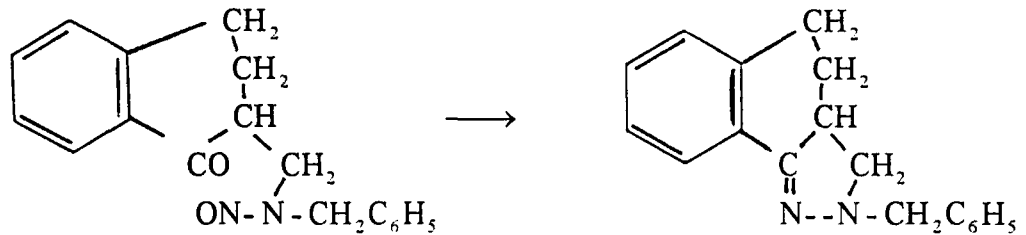
2.5.2. Heterosiklik Amin Sentezi

Mannich bazın çeşitli koşullarda yürütülen reaksiyonları sonunda pirazolin, piperidin kinolin ve türevleri elde edilebilmiştir.

1 mol primer amin formaldehit ve ketondan meydana gelen Mannich bazları keton grubu ve sekonder amin içeren birçok kondenzasyonlarda kullanılır. β -metilaminopropiofenonun nitro türevi 1-metil-3-fenil pirozoline siklize olmak üzere β -hidrozinoketona kolayca indirgenir.

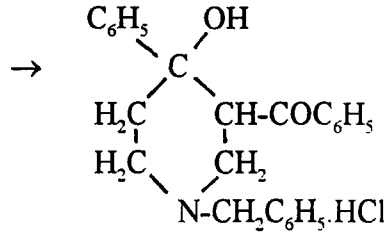
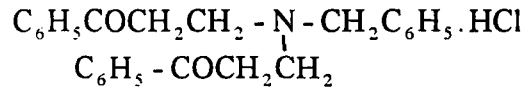
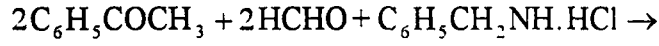


Aynı siklizasyon 2-(benzilnitrosaminometil)- α -tetralonun indirgenmesiyle oluşan 2-benziltetrahidronaftindazolde de görülmüştür [3,10].

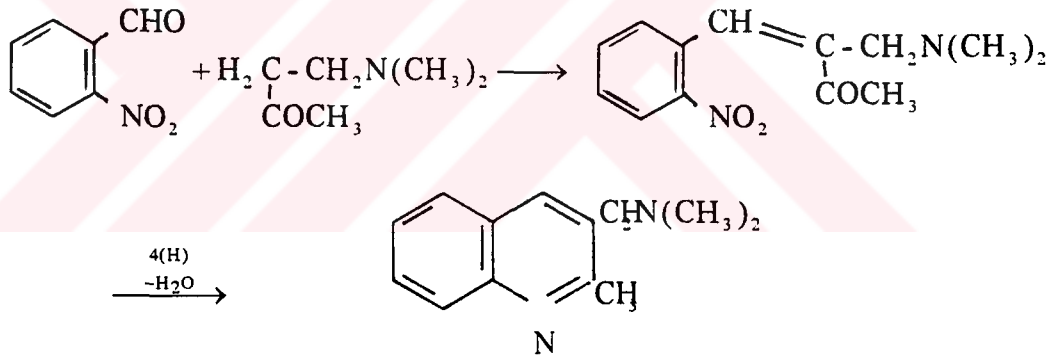


Mannich reaksiyon iki mol keton ve iki mol formaldehit bulunan ortamda gerçekleştirilirse piperidin türevleri oluşur. Örneğin benzilamin hidroklorürü, formaldehit ve asetofenon karışımında yürütülen Mannich reaksiyonda, bir mol benzilamin, bir mol asetofenon ve bir mol formaldehitten kararlı Mannich baz oluşurken, bir mol benzilamin, iki mol asetofenon ve iki mol formaldehitten oluşan Mannich baz kararlı değildir ve piperidin türevlerine siklize olurlar.





Mannich reaksiyon kinolin ve türevleri gibi heterosiklik amin sentezinde de kullanılmıştır. Örneğin β -dimetilaminoetil keton ve o-nitrobenzaldehit ürün oluşturmak üzere reaksiyona girerler [1]. Reaksiyon su kaybederek substitüe kindin oluşturur.

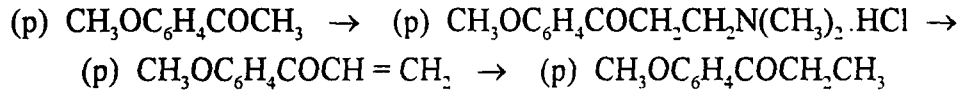


Bu reaksiyon 2-(β -piperidin etil)-6, 7-metilendioksi kinolin oluşturulmasında da kullanılabilir [11].

Kullanılabilir benzilaminhidroklorürü kolaylıkla sikloheksanon ile kondense olur ve iki mol sikloheksanon içeren ürün oluşur. Bu ürün reaksiyon süresince indirgenmiş isokinolin türevlerine dönüşür.

2.5.3. Ketonun Bir Yüksek Homoluğuna Dönüşmesi

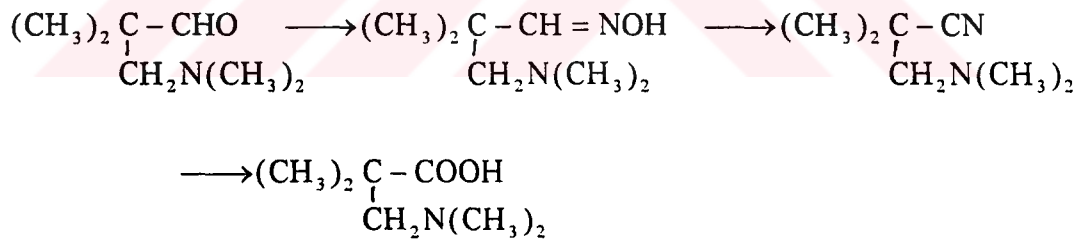
Mannich bazın parçalanmasıyla meydana gelen doymamış ketonun indirgenmesiyle, Mannich baz oluşumunda kullanılan ketondan bir fazla metilen gruplu keton meydana gelir [3].



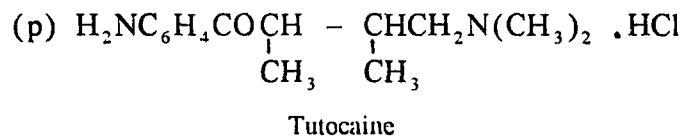
2.5.4. Amino Substitüe Alkanol ve Asit Sentezi

β -Substitüe amino ketonlar veya aldehitler substitüe alkanollere veya amino asitlere dönüştürülebilirler.

Örneğin α , α -dimetil amino propional üç adımda amino asit vermiştir [1,5].



Benzoat ve p-aminobenzoat şeklindeki γ -aminoalkollere lokal anestetik olarak rastlanabilir. Birçok fizyolojik bileşikler Mannich reaksiyon vasıtasıyla hazırlanabilir [3]. Ticari lokal anestetik Tutocaine dimetilamin, formaldehit ve etilmetilketondan meydana gelen Mannich bazın indirgenmesinden elde edilir.



2.6. Mannich Polimerler ve Kopolimerler

Mannich polimerlerle ilgili ilk çalışmalara 1950'li yıllarda rastlanmıştır [12]. Bu çalışmalarda poliakrilamidin homopolimerinin formaldehit ve aminlerle katyonik türevleri elde edilmiş ve katyon değiştirici reçine olarak kullanılmıştır. 1990'lı yıllarda bile üzerinde çalışmalar yapılan poliakrilamidli Mannich polimerler katyonik iyon değiştirici reçine olarak kullanımından, depolama esnasında petrol destilatlarının kararmasına karşı stabilizatör, kağıt elyaf üretiminde atık suda flokkulant ve kağıt kuvvetlendirici gibi alanlarda kullanılmaktadır. Reaksiyonlar, ya ksilen gibi bir organik çözücü ve su karışımında [13] veya sadece sulu ortamda [14] gerçekleştirilmektedir. Reaksiyonlarda azotlu türev olarak değişik mono ve dialkil aminler, dietanol amin, metil aminoetanol, etilen diamin, morfolin, piperazin kullanılmıştır. Kısa poliakrilamid zincirli polimerle reaksiyon daha çabuk tamamlanmıştır. Ayrıca işlemlerin sulu alkali ya da magnezyum tuzları içinde veya polibazik inorganik asit içerisinde gerçekleştirilmesiyle suda çözünebilen poliakrilamidin karbomoil grubunun kimyasal modifikasyonu sağlanmış ve böylece polimer partiküllerinin birbirine yapışması engellenmiştir [15]. Akrilamid polimerinin Mannich reaksiyon ürünlerinin sulu çözeltileri KOH ile %3-20 mol -COOH grubuna hidroliz edilerek polimere stabilizer özelliği sağlandığı böylece pH<4 olan ortamda depolama koşullarında 60 gün jelasyon veya viskozite değişikliğinin olmadığı belirlenmiştir [16].

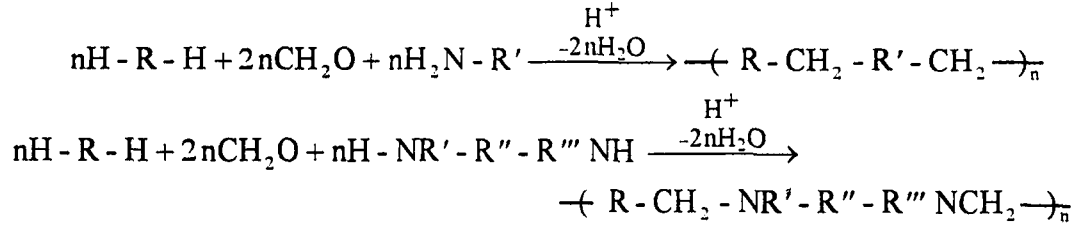
Poliakrilamid kopolimer veya terpolimerlerinin de Mannich polimerleri elde edilebilmiştir.

Örneğin: Poliakrilamid-stiren kopolimerinden elde edilen hidrofobik ve hidrofilik grup ihtiva eden Mannich polimer organik sulu ortamda süspansiyon halindeki katılar için flokkulant olarak kullanılmıştır [17].

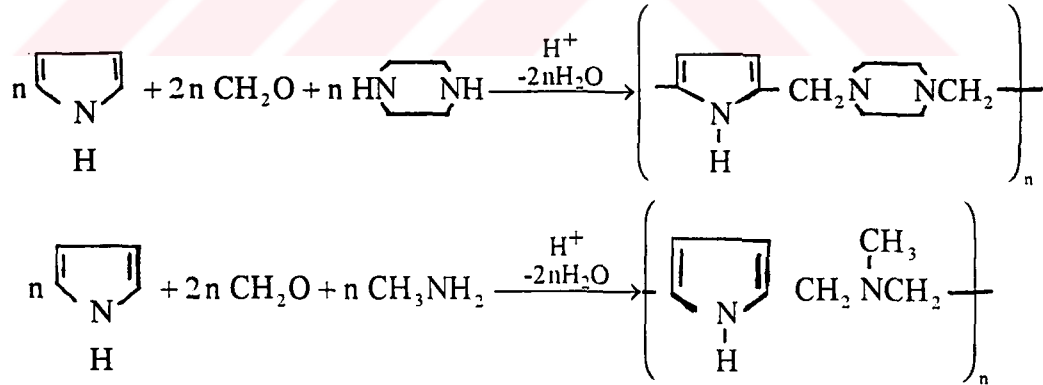
Diğer bir çalışmada akrilamid, vinilmonomeri ve metil metakrilattan oluşan terpolimerin Mannich polimeri belediye ait lağım sularında ve sülfite kağıt hamurunda flokkulasyonda yardımcı madde olarak kullanılmıştır [18].

Mannich polimerizasyonu poliakrilamid dışında da kullanılmıştır. Örnek olarak reaktif rigid köpük asetoasetik ester grupları içeren maddelerin polikondenzasyonu ile elde edilmiş [19], bu asetoasetik esterleri poliollerin diketen ile reaksiyonu ya da allil asetoasetat ile vinil asetatın kopolimerizasyonundan oluşturulmuştur.

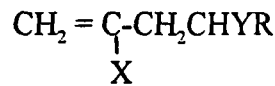
Katılma polimerleşmesi polifonksiyonel aktive hidrojen bileşikleri, formaldehit ve primer ya da sekonder amin arasındaki reaksiyonu da içerir [20]. Değişik fonksiyonel gruplarının polimer zincirine katılması da kolaydır. Aktif hidrojen bileşikleri olarak 2, 6-lutidin (2, 6-lut), nikotinamid (NA) ve monoetanolin (EA), α , L-glutamik asit (GA), p-hidroksietilanilin gibi fonksiyonlu bileşikler polimerizasyonda kullanılabilir. Polimer zinciri azot ihtiva ettiği için polimere Mannich polimer denir.



Bunun dışında aktif hidrojen taşıyan pirol formalin ve diaminle asit katalizörlüğünde kolaylıkla kondenzasyon reaksiyonuna girmiş ve polimer zincirinde pirol ihtiva eden poliamin polimeri elde edilmiştir [21]. Pirolün iki aktif oynak hidrojeni 2 ve 5 pozisyonlarındadır. Formalin ve monofonksiyonel aminlerle reaksiyona girerler. Oluşan ürün düşük molekül ağırlıklı Mannich bazıdır. Pirol asit komponenti formalin aldehit piperazin monometilamin benzilamin komponentidir. Pirol, formalin ve amin Mannich kondenzasyonla polimer vermiştir.



Ayrıca Mannich polimerizasyonu



X, Y = CN, COOR

R = H, alkil, aril

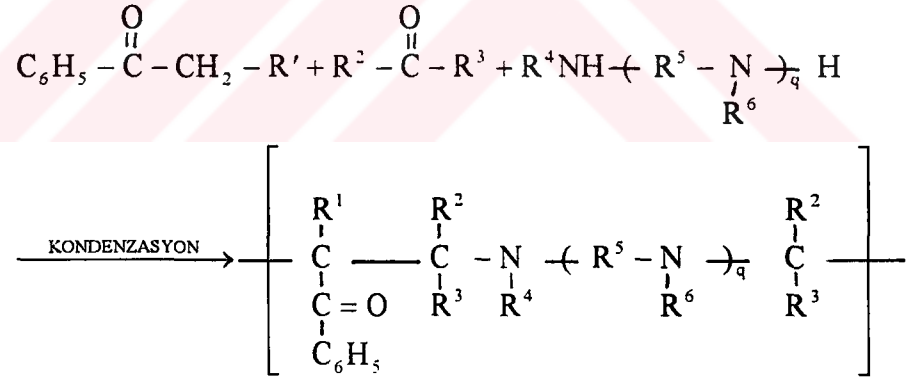
genel formülüne uyan polimerizasyonda da kullanılmıştır [22].

Bunun dışında polimetakrilik asit-stiren kopolimerinden elde edilen Mannich polimer de elektrofonotik hareketli ve protein affinity modifiye lateks, olarak tanımlanmıştır [23].

Epoksi reçineleriyle de 150⁰ -160⁰C de artıkorozif film veren curable elde edilmiştir.

Daha sonraları Mannich reaksiyonlar substitüe fenoller, formaldehit ve sekonder diaminlerle düşük molekül ağırlıklı lineer polimer serilerinin hazırlanmasında kullanılmıştır [24]. Baz olarak dietilen triamin kullanıldığında sonuç polimer "zayıf bazik anyon değiştirici reçine" olarak kullanılabilmiştir. Beş aktif hidrojene sahip dietilen triamin yüksek oranda krosslinkliğe sebep olmuştur. Yanyana iki aktif hidrojen atomu içeren primer amino gruplu aminler siklik ürünler vermiştir. Ürünler suda çözünebilen demir ve bakırla renkli metal kompleksleri yapmıştır.

Vinil monomerlerinin serbest radikalik başlatıcı kullanılmasıyla onium tuzları için fotosensitayzer olarak kullanılabilen Mannich polimer de yapılabilmektedir [25].



Son yıllarda fenol formaldehit ve aminlerin Mannich polimerleriyle yüzey aktif maddeler, korrozyon inhibitörleri, yapıştırıcı ve deterjan yapımına başlanmıştır [26,27].

BÖLÜM 3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Poliakrilamid (PAAm):	Akrilamid kullanılarak sulu ortamda Ce IV başlatıcısı ile elde edildi [28].
Poliakrilonitril (PAN):	Akrilonitril kullanılarak sulu ortamda Ce IV başlatıcısı ile elde edildi [28].
Metil selüloz (MC 400):	Türk Henkel firmasından temin edildi.
Karboksimetil selüloz (CMC):	Türk Henkel firmasından temin edildi.
Poliakrilonitril-vinilasetat kopolimeri:	AKSA firmasından temin edildi.
Dimetilformamid:	Merck.
Aseton:	Teknik, damıtma ile saflaştırıldıktan sonra kullanıldı.
Dimetilamin:	Teknik (%43.75'lik).
Formaldehit:	Teknik (%37'lik).
Sodyum hidroksit:	Merck.
Potasyum hidroksit:	Merck.
Sodyum klorür:	Merck.
Hidroklorik asit:	Merck.
Potasyum kromat indikatör çözeltisi:	Potasyum kromatın sudaki %5'lik çözeltisi.
Metil oranj indikatör çözeltisi:	Metiloranjin alkoldeki çözeltisi kullanıldı.
Seryum amonyum nitrat stok çözeltisi:	Seryum amonyum nitrat (Fluka) tuzu etüvde kurutuldu 5.48 g alınarak 1 M HNO ₃ ilavesi ile 0.1N 100 ml çözelti hazırlandı ve buzdolabında muhafaza edildi.
Bakır (2) klorür stok çözeltisi:	Merck.
Nikel klorür stok çözeltisi:	Merck.
Gümüş nitrat stok çözeltisi:	AgNO ₃ (Aydos Ltd. Şti.) 180°C 'de etüvde kurutuldu. 17 g alınarak 1000 ml suda çözüldü. K ₂ CrO ₄ indikatörü kullanılarak 0.1 N NaCl çözeltisine karşı ayarlandı.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Mekanik karıştırıcı:	IKA-WERK KW 20.
Isıticılı magnetik karıştırıcı:	Kermanlar RCA.
FTIR spektrometresi:	JASKO FTIR-5300.
Atomik absorbsiyon:	Beckman-Atomic Absorbsion Spektrometer/1272.
Viskozimetre:	Cannon Fenske.
Erime noktası cihazı:	W. Buchi.
Vakum etüvü:	Shel-Lab Sheldon Manufacturing-Inc.
¹ H. NMR Spektrometresi:	Bruker-200 MHz.

3.3. Poliakrilamidin Mannich Reaksiyonu

3.3.1. Ksilen ve Su Karışımında Reaksiyon

7.5 g PAAm, 5 ml su ve 20 ml ksilen karışımı, termometre, geri soğutucu ve damlatma hunisi içeren üç boyunlu kaba kondu. Süspansiyon bir karışım oluştuktan sonra 1.5 g %43.75'lik dimetilamin çözeltisi (0.014 mol) eklendi. Karışım 35°C 'nin altında tutuldu ve 3 ml ksilen, 3.5 g %37'lik (0.043 mol) formaldehit eklendi. 90 dakika aynı sıcaklıkta reaksiyon devam etti ve üzerine 2 g %43.75'lik dimetilamin (0.0187 mol) eklenerek 5 dakika kadar karıştırıldı. Aseton ilave edilip sistem kapatıldı. Karışım süzülüp aseton ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

3.3.2. Su Çözücüsünde Reaksiyon

Geri soğutuculu, damlatma hunili ve termometreli üç boyunlu balona 1.25 g poliakrilamid ve 100 ml su ve 0.8 g %37'lik formaldehit çözeltisi (0.0098 mol) kondu. Sodyum bifosfat ile pH 10.5'a ayarlandı. 45-50°C 'de 90 dakika karıştırıldı. 90 dakika sonunda 1 g %43.75'lik dimetilamin çözeltisi (0.0097 mol) eklenerek sıcaklık 90°C 'ye çıkarıldı. 30 dakika beklendikten sonra karışım süzülüp aseton ile yıkanarak vakum etüvünde kurutuldu.

3.4. Selüloz Türevlerinin Mannich Reaksiyonu

3.4.1. Ksilen Çözücüsünde Reaksiyon

1.40 g selüloz türevi, 1 ml su ve 40 ml ksilen içinde mekanik karıştırıcı, termometre ve damlatma hunisi bulunan su banyosu içindeki üç boyunlu balona kondu. Üzerine 1.5 g %43.75 'lik dimetilamin çözeltisi (0.014 mol) eklendi. 35°C 'nin altındaki sıcaklıkta bir müddet tutuldu ve çözeltiye 0.6 ml ksilen ve 6.1 g %37 'lik formaldehit (0.075 mol) konuldu. 90 dakika aynı sıcaklıkta karıştırıldı. 0.4 g %43.75 'lik dimetilamin çözeltisi eklenerek sistem kapatıldı. Aseton ile çöktürme yapıldı. Elde edilen çökelti süzüldü, aseton ile yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu.

Aynı işlemler ve miktarlar, ksilen çözücüsü için de CMC kullanılarak yapıldı.

3.4.2. Su Çözücüsünde Reaksiyon

1.40 g selüloz türevi ve 41.6 ml su karışımı, içinde mekanik karıştırıcı, termometre ve geri soğutucu bulunan üç boyunlu balona kondu. Üzerine 1.5 g %43.75 'lik dimetilamin çözeltisi (0.014 mol) eklendi. 35°C 'nin altında devam etmekte olan reaksiyona 6.1 g %37 'lik formaldehit konuldu. 90 dakika aynı sıcaklıkta tutulduktan sonra 0.4 g %43.75 'lik dimetilamin çözeltisi eklendi. Aseton ile yıkanarak çözelti süzüldü ve vakum etüvünde kurutuldu.

CMC için de aynı işlemler uygulanarak Mannich reaksiyon yapıldı.

3.5. Poliakrilonitrilin Mannich Reaksiyonu

7.5 g poliakrilonitril-vinilasetat kopolimeri 5 ml su ve 20 ml ksilen içinde karıştırıcı damlatma hunisi, termometre ve geri soğutucu içeren üç boyunlu balona kondu. 5-10 dakika bekledikten sonra 1.5 g %43.75 'lik dimetilamin çözeltisi (0.014 mol) eklendi. 55°C 'de bir süre bekletildi ve üzerine 3 ml ksilen, 3.5 g %37 'lik formaldehit (0.043 mol) çözeltisi eklendi. 90 dakika aynı sıcaklıkta karıştırılıp 2 g

%43.75 'lik dimetilamin (0.0187 mol) ilave edildi. Katı süzölüp ayrıldı, önce su ile sonra aseton ile yıkandı. Vakum etüvünde kurutuldu.

Aynı prosedür dimetilamin, sıcaklık, formaldehit miktarları değiştirilerek ve çözücü olarak dimetilformamid kullanılarak tekrarlandı.

3.6. Metal Tutma Özelliği [29]

3.6.1. Bakır İyonu Tutma Özelliği

1 g polimer alınıp 5 ppm'lik stok bakır (2) klorür çözeltisinden 10 ml polimerlerin üzerine ilave edildi (pH = 4). Bir gece beklendi ve Alevli Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinde (AAS) miktar tayini yapıldı.

3.6.2. Nikel İyonu Tutma Özelliği

1 g polimer üzerine 10 ml standart nikel klorür çözeltisi eklendi (pH = 6). Bir müddet beklenip çözeltinin renk değişimi incelendi.

3.7. Kapasite Tayini [30,31]

25 ml su ihtiva eden iki erlenmayerden birincisine metil oranj ikincisine potasyum kromat eklendi. Birinci erlen hidroklorik asit ile çözelti değişmeyen kırmızı renge dönene kadar titre edildi. Harcanan asit miktarı ikinci erlene eklenip ayarlı gümüş nitrat ile geri titrasyon yapıldı (Blank).

Aynı işlemler 0.5 g numune ile tekrarlandı.

İnorganik klor miktarı ise aşağıdaki gibi hesaplandı.

$$N \times (V_s - V_b) = \frac{m}{m_{eg}}, \quad m_{eg} = \frac{35.5}{1000} = 0.0355$$

$$N \times (V_s - V_b) = \frac{m}{0.0355} \Rightarrow m = 0.0355 \times N \times (V_s - V_b)$$

$$\%Cl^- = \frac{0.0355 \times N \times (V_s - V_b)}{W} \times 100$$

$$\%Cl^- = \frac{3.55 \times N \times (V_s - V_b)}{W}$$

N : 0.1 N NaCl 'e göre ayarlanmış $AgNO_3$ 'ün normalitesi.

m : Bağlanan klor miktarı (g).

V_s : Numune kullanılarak yapılan titrasyonda harcanan $AgNO_3$ 'ün hacmi (ml).

V_b : Numune kullanılmadan yapılan titrasyonda harcanan $AgNO_3$ 'ün hacmi (ml).

m_{eg} : Bağlanan klorun miliekivalent miktarı (g).

W : İlk başta alınan madde miktarı (g).

3.8. Stabilité [30]

0.5 g polimer üzerine 12.5 ml (%2 'lik NaOH ve %10 'luk NaCl) çözeltisi eklendi. Değişik süreler sonunda (1 gün, 6 gün) süzülüp Bölüm 3.7 'de anlatılan yol takip edilerek kapasite tayini yapıldı.

3.9. Molekül Ağırlığının Hesaplanması

0.25 g akrilonitril içeren polimerin 25 ml DMF çözücüsüyle hazırlanan çözeltisinin viskozimetreden akış sürelerine bakılıp spesifik ve intrinsik viskoziteleri hesaplandı. İntrinsik viskoziteler yardımıyla molekül ağırlığı bulundu. Kullanılan formüller aşağıdadır [28,32].

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp} / c}{1 + 0.28 \eta_{sp}}$$

$$[\eta] = 2.33 \times 10^{-4} M_w^{0.75} \quad (\text{DMF, } 25^\circ \text{C})$$

η_{sp} : spesifik viskozite .

$[\eta]$: intrinsik viskozite .

t : çözeltinin akış süresi (sn).

t_0 : çözücünün akış süresi (sn).

c : çözeltinin derişimi (g / dl).



BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. Poliakrilamid (PAAm) ile Mannich Reaksiyon

Literatürde poliakrilamid (PAAm) ile çalışmalar mevcuttur [12,31]. Mannich reaksiyonun koşullarına adapte olunabilmesi ve oluşan polimerlerin karakterizasyonuna yol gösterebilmesi için, çalışmalarımıza poliakrilamid ile başlanmıştır. Poliakrilamid, Ce(IV) tuzu kullanılarak radikalik polimerizasyon ile elde edilmiştir.

Aktif hidrojen içeren polimer olarak PAAm, aktif hidrojene sahip olmayan karbonil bileşiği olarak formaldehit, amin bileşiği olarak ise dimetilamin alınarak yapılan Mannich reaksiyon koşulları ve neticeler Tablo 4-1' de görülmektedir.

Tablo 4-1. 1,25 g poliakrilamid ile yürütülen Mannich reaksiyon koşulları ve neticeleri.

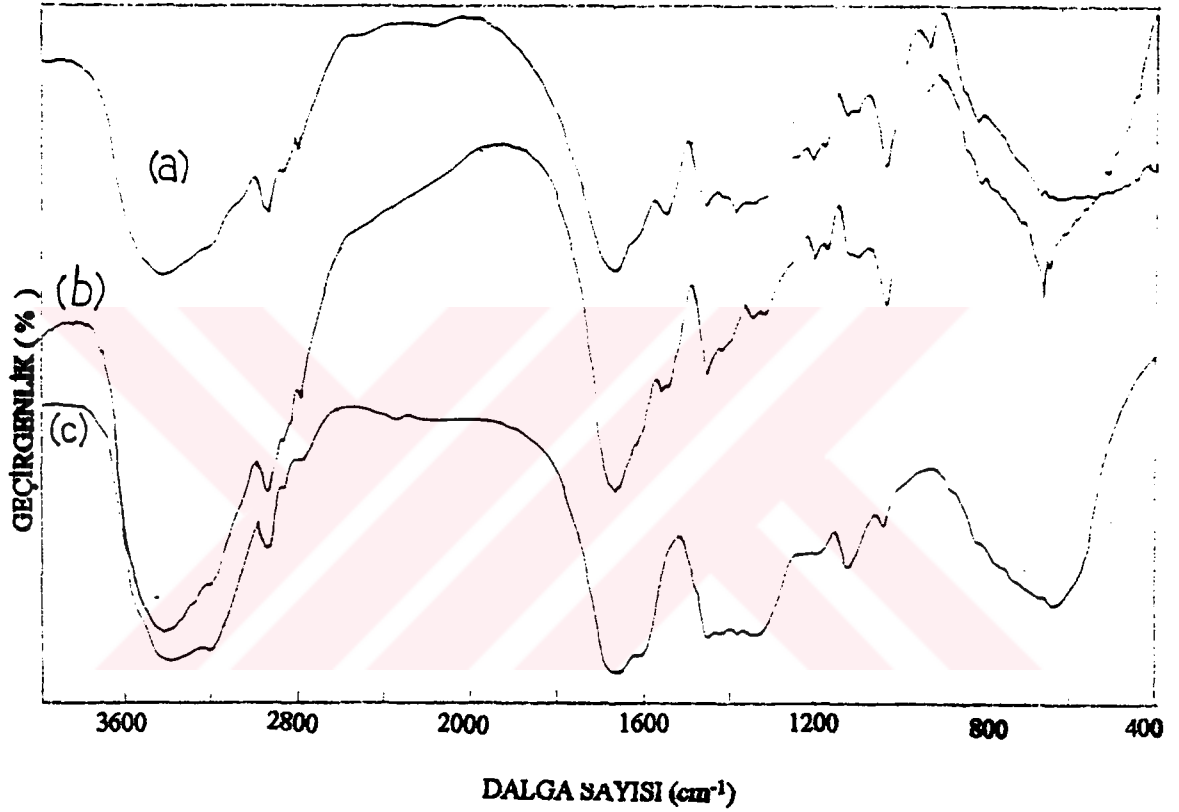
Çözücü H ₂ O+Ksilen (ml)	DMA ¹ g(mol/l)	Formaldehit ² g(mol/l)	pH ³	Reaksiyon sıcaklığı (°C)	Reaksiyon süresi (dakika)	Verim (g)	Y.N. ⁴ (°C)
20+80	0,25(0,02)	0,58(0,07)	-	35>	90	1,51	180
100+0	1(0,1)	0,8(0,1)	10,5	90	120	1,58	180

- (1) % 43.75 'lik dimetilamin çözeltisi kullanıldı.
- (2) % 37 'lik formaldehit çözeltisi kullanıldı.
- (3) Na₃PO₄ ile pH ayarı yapıldı.
- (4) PAAm`in yumuşama noktası 238 °C` dir.

Tablodan da görüldüğü gibi ksilen-su çözücüsünde reaksiyon sıcaklığı düşük tutulup, formaldehit aşırısı kullanılan reaksiyonla, 90 °C 'de uzun sürede formaldehit ve dimetilamin miktarları 1:1 oranında tutulan reaksiyonun sonuçları birbirine benzer çıkmış ve ürünlerde göze çarpan bir farklılık olmamıştır.

Tüm dimetilamin ve formaldehitin reaksiyona girdiği düşünülerek yapılan verim hesabında ise ksilen-su ortamında yapılan reaksiyonun, sulu ortamdaki reaksiyona göre fazla bir verim verdiği görülmüştür (sırasıyla % 96 ve % 80).

Şekil 4-1 'de ksilen-su karışımında yapılan deneye ait Mannich modifiye PAAm 'in ve su çözücülü deneye ait Mannich modifiye PAAm 'in IR spektrumları görülmektedir.

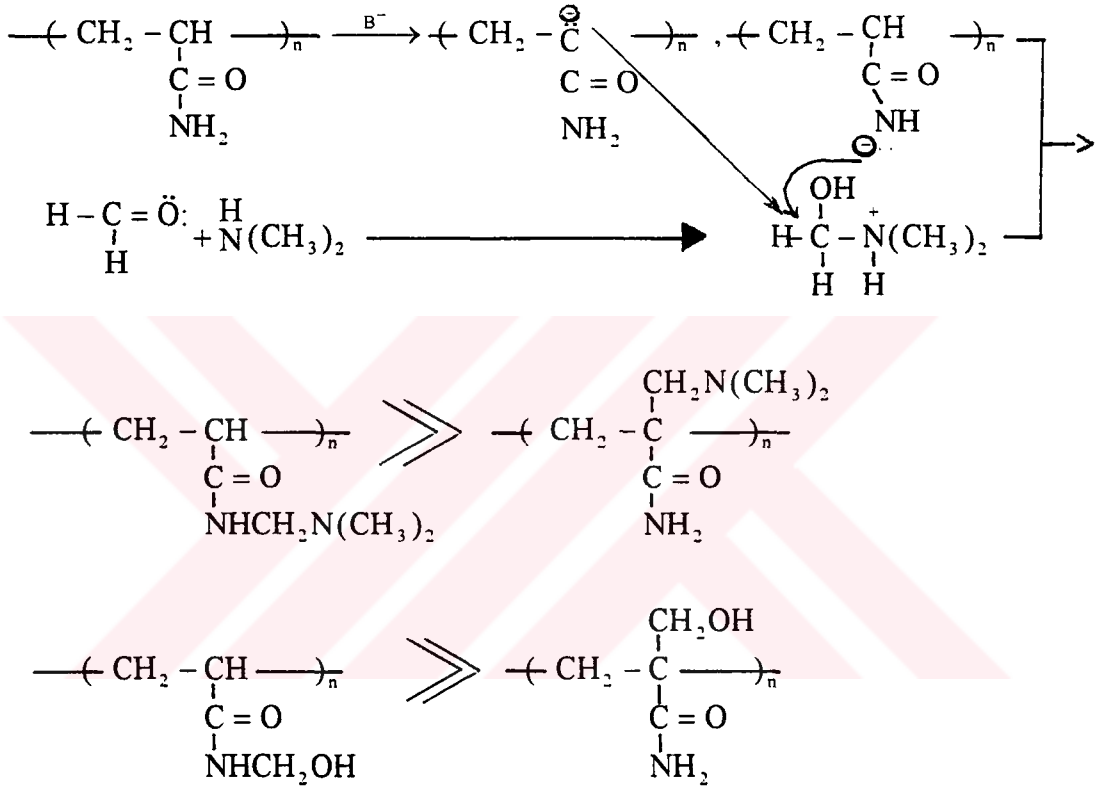


Şekil 4-1 (a) Ksilen-su çözücüsünde yapılan PAAm 'e,
(b) Su çözücüsünde yapılan PAAm 'e,
(c) PAAm 'e ait KBr ile alınan IR spektrumları.

Poliakrilamid ve elde edilen maddelerin IR spektrumları karşılaştırıldığında 3400 cm⁻¹ deki pik OH st 'e, 3200 cm⁻¹ deki pik amin NH st 'ine, 2790 cm⁻¹ deki pik tersiyer amin CH 'ına aittir [33,34]. Ayrıca 1560 ve 660 cm⁻¹ deki pikler sekonder amin NH 'ına 1200 ve 1160 cm⁻¹ deki pikler tersiyer veya sekonder amin CN veya OH piklerine aittir.

IR verilerinden $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{NHCH}_2\text{NR}_2$ ve/veya $-\text{NR}_2$ gibi grupların teşekkül ettiği düşünülebilir.

Dönüşüm veriminin yüksek olması ve spektra değerleri Mannich reaksiyonunun gerçekleştiğini göstermektedir.



Metal tutma özelliğini incelemek üzere CuCl_2 ve NiCl_2 çözeltileri kullanıldı. Ksilen-su çözücüsünde yapılan polimerden eşit miktarda iki tartım yapıldı. Birinin üzerine 2 ml CuCl_2 diğ erinin üzerine ise 2 ml NiCl_2 eklendi. Bir gece bekledikten sonra CuCl_2 nin açık mavi olan rengi yeşile dönerken NiCl_2 nin yeşil renginde ise bir açılma olduğu görüldü. Renk değ iş ikliklerine bakarak polimerlerin metal tutma özelliğine sahip olduğu sö ylenebilir. Ayrıca Atomik Absorbsiyonda metal tutma özelliğ i bakır çözeltileri kullanılarak incelenebildi. Poliakrilamidin % 30 ksilen-su çözücüsünde yapılan deney sonucunda elde edilen ürünün ise % 50 bakır metali tutma özelliğ ine sahip olduğu görüldü (Tablo 4-2).

Tablo 4-2. Mannich Modifiye Poliakrilamidin stabilite, kapasite ve metal tutma neticeleri

Cu metalini tutması (%)	Kapasite mmol/g	Stabilite	
		Hidroliz süresi (gün)	mmol/g
50	3,7	6	3,02

Bakır metoduna göre [30,31] yapılan kapasite tayini sonunda Mannich Modifiye ürüne 3,7 mmol/g amin bağlandığını göstermiştir. Stabilite hesapları için, hazırlanan maddeler % 2 NaOH ve % 10 NaCl çözeltileri içinde altı gün beklenerek bulunmuştur. Altı gün sonunda kapasitede yaklaşık % 20 azalma göze çarpmaktadır.

Oluşan polimerlerin çözünürlükleri incelenmiş ve suda şiştiği, diğer çözücülerde (eter, kloroform, metanol, aseton ...) ise çözünmediği görülmüştür.

4.2. Poliakrilonitrilli Mannich Reaksiyon

4.2.1. Poliakrilonitril Vinilasetat Kopolimeriyle Reaksiyonlar

Aktif hidrojen içermeyen bileşik olarak formaldehit, amin bileşiği olarak dimetilamin ve aktif hidrojen içeren bileşik olarak poliakrilonitril vinilasetat kopolimeri kullanılarak yapılan Mannich reaksiyon koşulları ve neticeler Tablo 4-3 de gösterilmiştir.

Poliakrilonitril vinilasetat kopolimeri ile su-ksilen çözücülü ortamda pH=10.5 değerinde yapılan reaksiyonlarda dimetilamin miktarı artırıldığında ürün miktarında fazla bir artma olmamıştır. Sıcaklık artırıldığında da önemli bir artış olmamıştır. Dimetilamin ve formaldehit molariteleri artırıldığında ise hiçbir değişiklik meydana gelmemiştir.

Tablo 4-3. Poliakrilonitril vinilasetat kopolimer ve polialrilonitril homopolimerinin pH = 10.5 değerinde 90 dakika sürdürülen Mannich Reaksiyon koşulları ve sonuçları.

Polimer (g)	zc H ₂ O+Ksile n +DMF (ml)	DMA ⁽¹⁾ g (mol/l)	Formal-dehit ⁽²⁾ g (mol/l)	Reak. Sıc. (°C)	rn (g)	Y. n. ⁽³⁾ (°C)	znme ⁽⁴⁾ (DMSO ve DMF' de)
AKRİLONİTRİL VİNİLASETAT KOPOLİMERİ							
7.5	5+20+0	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	8.0	250	s
7.5	5+20+0	4(1.12)	3.5(1.3)	55	7.5	250	s
7.5	5+20+0	1.5(0.4)	3.5(1.4)	75	7.9	250	s
7.5	5+20+0	4(0.9)	9.5(2.8)	55	7.5	250	s
10	5+20+0	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	10.1	238	s
7.5	0+20+5	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	8.5	220	s
7.5	0+15+10	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	7.6	-	s
7.5	0+0+25	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	18.7	220	s
1.5	0+0+25	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	2.3	-	-
-	0+0+25	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	-	-	-
7.5 ⁽⁵⁾	0+5+25	-	3.5(1.4)	55	14.0	-	i
7.5 ⁽⁵⁾	0+5+25	-	-	55	17.6	-	s
1.5 ⁽⁵⁾	0+5+25	-	3.5(1.3)	55	2.2	194	i
AKRİLONİTRİL HOMOPOLİMERİ							
7.5	0+0+25	1.5(0.4)	3.5(1.4)	55	5.0	225	i
1.5 ⁽⁵⁾	0+5+25	-	3.5(1.2)	55	1.0	230	i

(1) % 43.75 'lik dimetilamin çözeltisi kullanıldı.

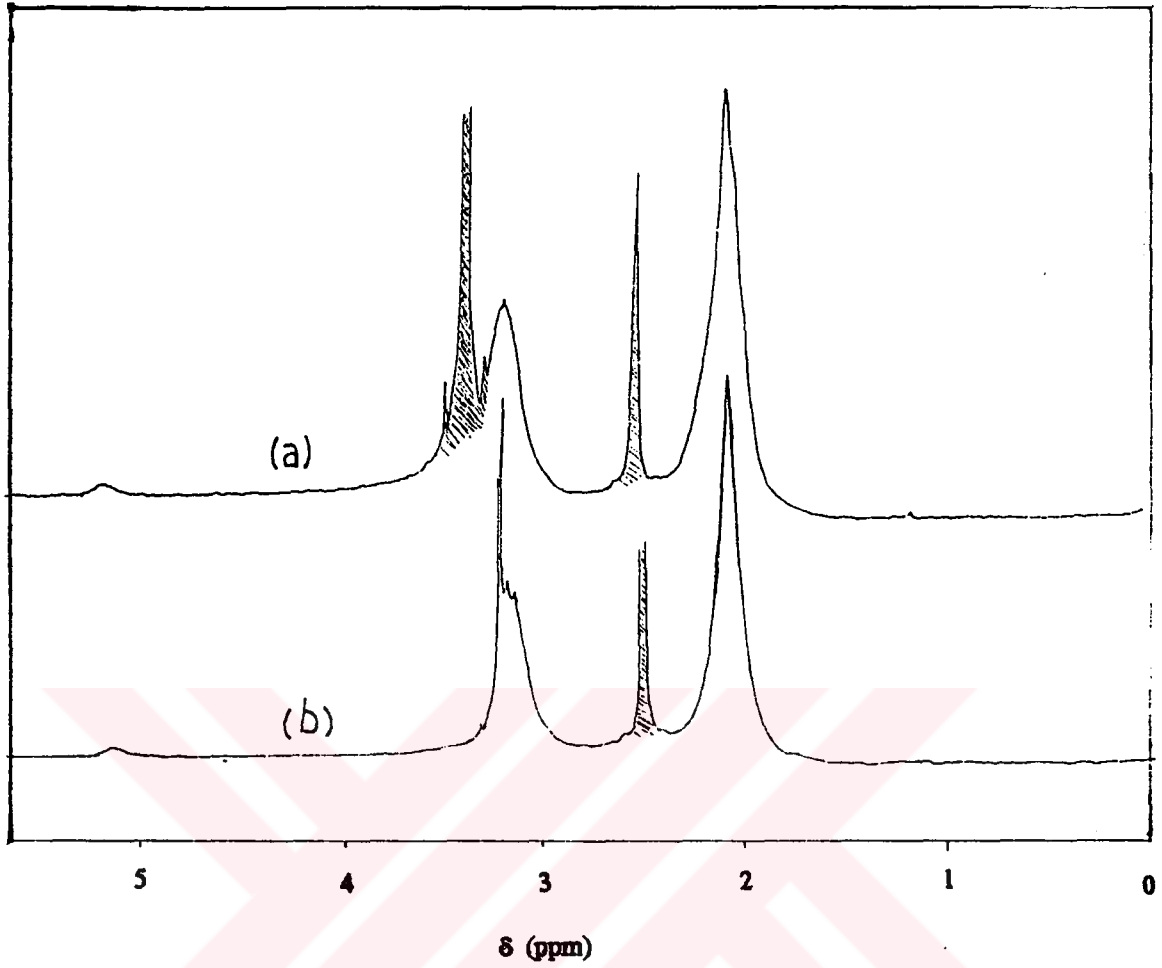
(2) % 37 'lik formaldehit çözeltisi kullanıldı.

(3) Akrlonitril vinilasetat kopolimerinin yumuşama noktası 232 °C, homopolimerinin yumuşama noktası 265 °C 'dir.

(4) s : znd , i : znmedi

(5) Baz olarak % 15 'lik KOH kullanıldı.

İnternal standart TMS ve DMSO-d₆ çözücüsü ile alınan ¹H NMR spektrumu şekil 4-2 'de gösterilmiştir. δ 2.07 ppm'de -CH₂-, -OCOCH₃ ve -N-CH₃ , 3.12 ppm'de NC-C-CH₂NR₂ , 3.15 ppm'de -CH-CN, 3.16 ppm'de -CH₂O, 5.1 ppm'de -CHOCOR görülmektedir [34]. ¹H NMR spektrumu 3.15 ppm'de görülen -CH-CN pikinin kaybolması reaksiyonun beklenildiği gibi öncelikle -CH-CN aktif hidrojeninden gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 4-2. (a) Poliakrilonitrilkovinilasetat'a
(b) Mannich Modifiye poliakrilonitrilkovinilasetat'a
ait ¹H NMR spektrumu (DMSO-d₆).

IR spektrumlarında ise 1660 cm⁻¹ de çok küçük ilave pik dışında dikkat çekici bir farklılık göze çarpmamaktadır. Bu pik dışında Şekil 4-3 (a) 'daki poliakrilonitril vinilasetat kopolimerine benzer pikler ele geçmiştir.

Mannich modifiye poliakrilonitrilkovinilasetat polimerlerinin değişik çözeltilerdeki çözünürlükleri incelendiğinde poliakrilonitril vinilasetat kopolimerine benzer şekilde kloroform, metanol, eter, toluen, aseton, su ve ksilende çözülmediği, dimetil formamid ve dimetil sulfoksitte ise çözündüğü tespit edilmiştir.

Yumuşama noktalarına bakıldığında poliakrilonitril vinilasetat kopolimerinin yumuşama noktası 232 °C iken reaksiyon sonunda oluşan ürünlerin yumuşama noktalarında yükselme olduğu görülmüştür.

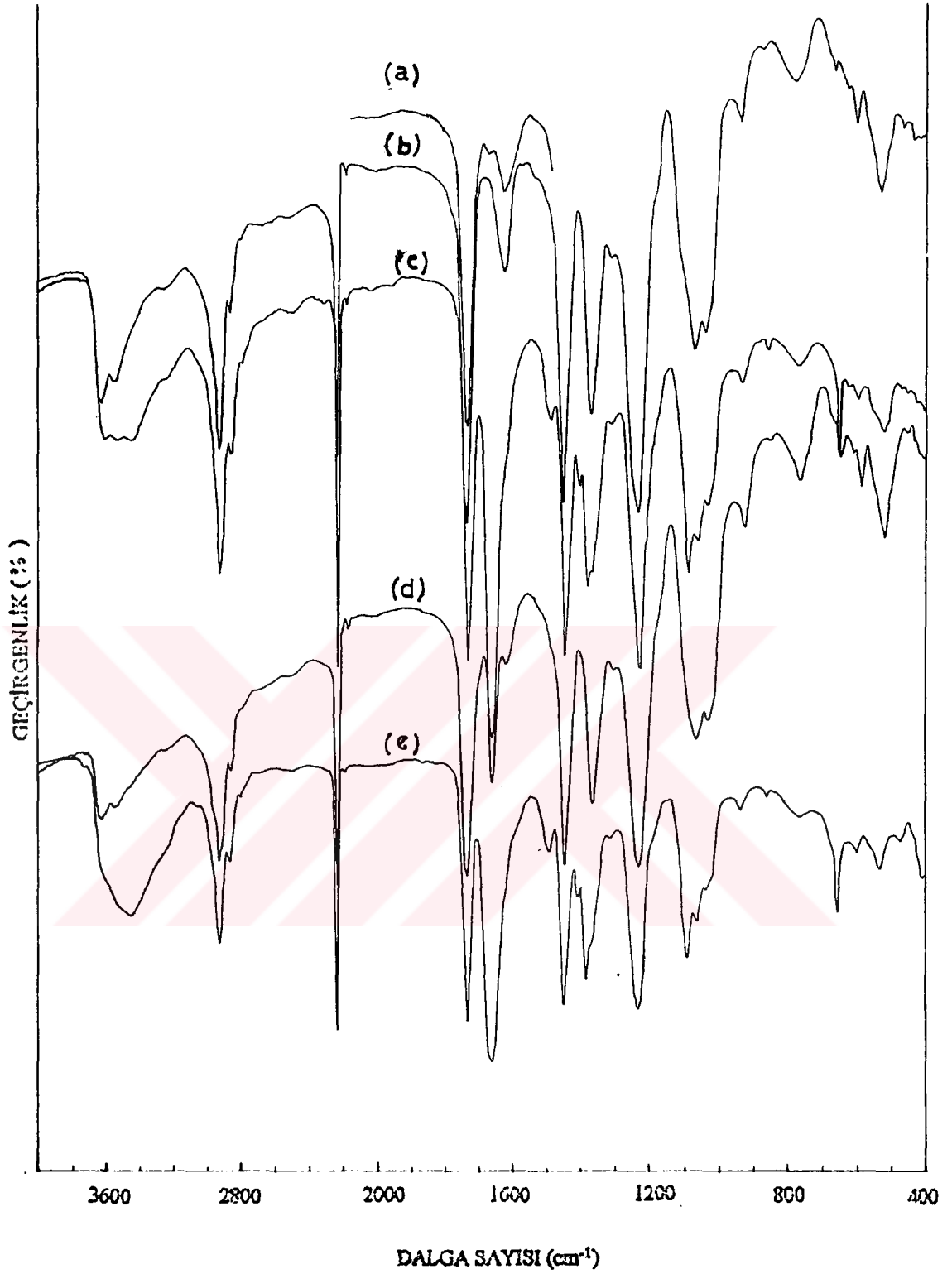
Metal tutma özelliklerini incelemek amacıyla bakır çözeltisi kullanılmıştır. Atomik absorpsiyonda polimerlerin bakır metalini tutma özelliğinin % 80 'den % 74 'e düşürdüğü hesaplanmıştır. Ancak 6 gün sonra bile az da olsa Mannich fonksiyonalite mevcuttur (Tablo 4-4).

Yukarıdaki veriler reaksiyonun mevcut $-\text{CH}-\text{CN}$ aktif hidrojeninin Mannich reaksiyon oluşturduğunu düşündürmektedir.

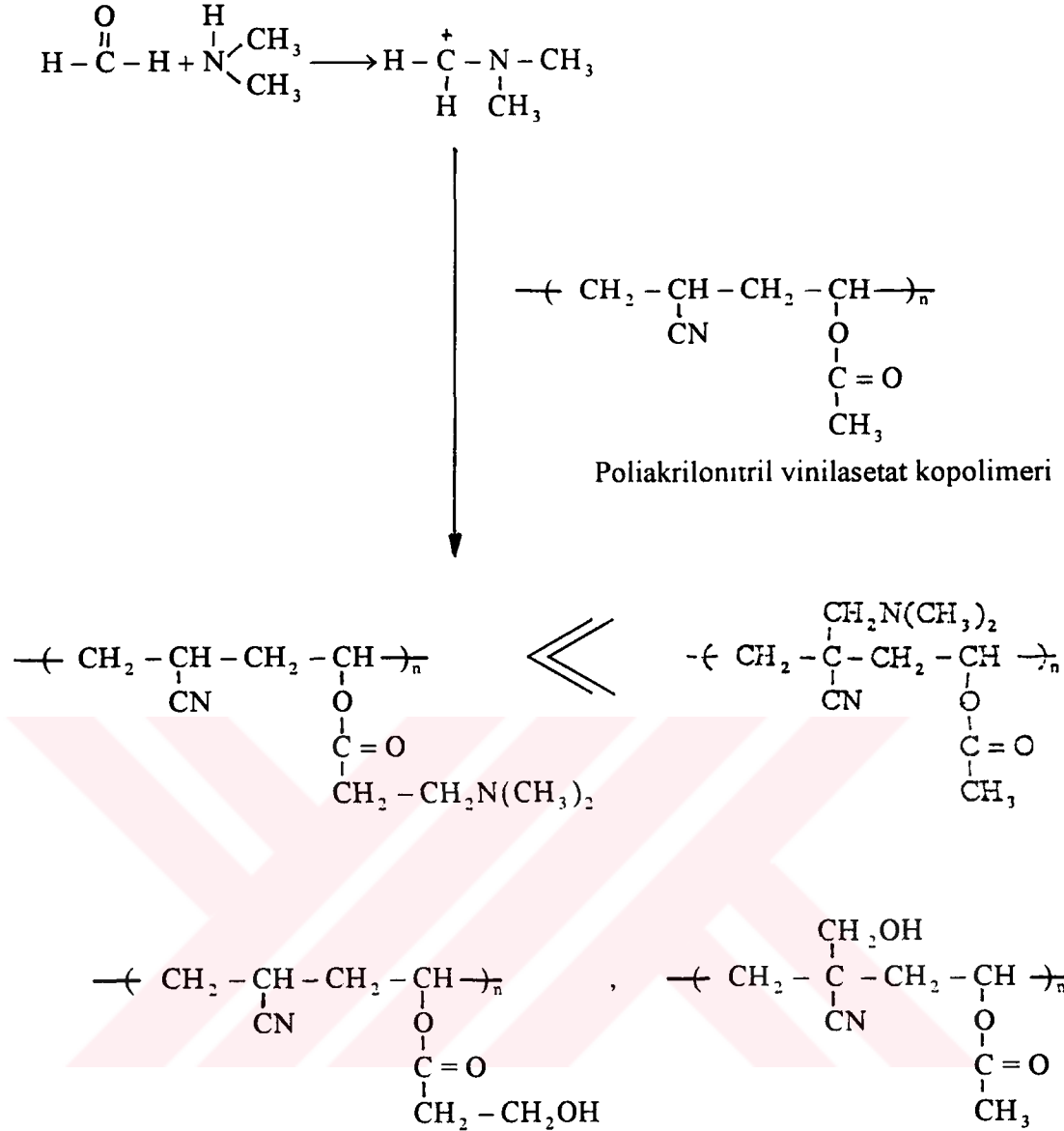
Tablo 4-4. Mannich Modifiye Poliakrilonitril kopolimeri ve poliakrilonitril homopolimerinin metal tutma, kapasite ve stabilite sonuçları ⁽¹⁾.

Çözücü H ₂ O+Ksilen +DMF	Cu metali tutma (%)	Kapasite (mmol/g)	Stabilite	
			Gün	(mmol/g)
AKRİLO VİNİLASETAT KOPOLİMERİ				
5+20+0 (DMA' li)	74	1.2	1	0.48
			6	0.3
0+20+5 (DMA' li)	89.6	1.6	1	0.28
			6	0.18
2.5+4.8+25 (KOH' li)	85.8	-	1	1.8
			6	0.78
AKRİLONİTRİL HOMOPOLİMERİ				
0+0+25 (DMA' li)	70	1.38	1	0.5
			6	0.26

(1) Poliakrilonitril vinilasetat kopolimerinin bakır metali tutma kapasitesi % 80, poliakrilonitril homopolimerininki ise % 49 olarak hesaplanmıştır.

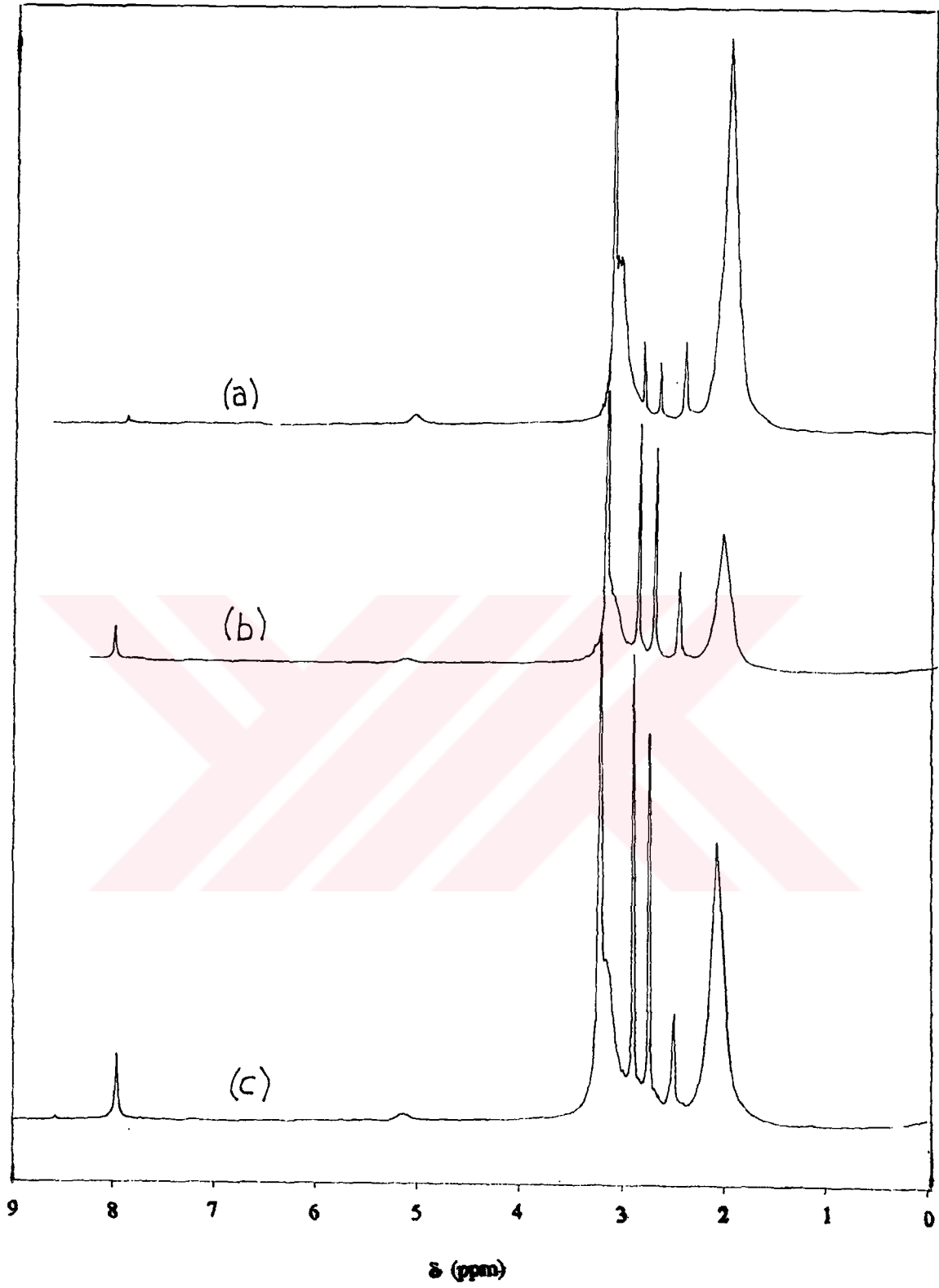


Şekil 4-3 (a) % 80 ksilenli ve dimetilaminli ortamda ele geçen ürüne ait, (b) Poliakrilonitril vinilasetat kopolimerine ait, (c) % 100 DMF çözücülü ve dimetilaminli ortamda ele geçen ürüne ait, (d) % 20 DMF çözücülü ve dimetilaminli ortamda ele geçen ürüne ait, (e) % 85 DMF çözücülü KOH 'li ortamda ele geçen ürüne ait KBr ile alınan IR spektrumları.



Dönüşüm verimi arttırmak amacı ile literatürde Mannich reaksiyon çözücüsü olarak kullanılan [21,25] ve poliakrilonitrilli polimerleri çözen dimetilformamid, çözücü olarak kullanılmıştır. Böylece reaksiyonun sıvı fazda yürümesi sağlanmıştır. Reaksiyon süresi sonunda çözücü olarak kullanılan dimetilformamidin miktarına bağlı olarak, suyla çöktürülebilen veya reaksiyon sonunda çökmüş olan ürünler ele geçmiştir. Ele geçen ürünler önce suyla sonra asetonla yıkanıp, saflaştırılmış ve vakumda kurutulmuştur.

IR spektrumlarından iki örnek Şekil 4-3 (b) ve Şekil 4-3 (c)'de görülmektedir.



Şekil 4.4.(a) %20 dimetilformamid kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyona ait, (b) %100 dimetilformamid kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyona ait, (c) Formaldehit kullanmadan gerçekleştirilen reaksiyona ait (KOH 'li ortamda) ^1H NMR spektrumları (DMSO- d_6).

IR spektrumlarındaki 1735 cm^{-1} 'deki pik vinilasetata ait $\text{C}=\text{O}$ st , 1620 cm^{-1} 'deki pik akrilonitrile ait CN piki, 1660 cm^{-1} 'deki ise Mannich reaksiyonda oluşan piklerdir.

İnternal standart TMS ve DMSO-d_6 çözücüsü ile alınan Şekil 4-4'de dimetilformamid kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlara ait ^1H NMR spektrumları görülmektedir. δ 2.07 ppm 'de $-\text{CH}_2-$, $-\text{OCOCH}_3$ ve $-\text{N-CH}_3$, 2.73 ppm 'de $-\text{OCOCH}_2-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-(\text{NR}_2)_2$, 2.88 ppm 'de $-\text{OCO}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{NR}_2$ ve $-\text{OCO}\overset{|}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CNR}_2$, 3.12 ppm 'de $\text{NC}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{NR}_2$, 3.15 ppm 'de $-\overset{|}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CN}$, 3.16 ppm 'de $-\text{CH}_2\text{O}$ ve $-\text{CH}-(\text{NR}_2)_2$, 5.1 ppm 'de $-\overset{|}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{OCOR}$, 7.95 ppm 'de $-\text{CONH}-$ ve/veya $-\text{CONH}_2$ (veya $-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{N}-$) görülmektedir.

IR ve NMR verilerinden $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CH}(\text{N})_2$, $-\text{CH}_2\text{N}^<$ gibi grupların oluştuğu söylenebilir.

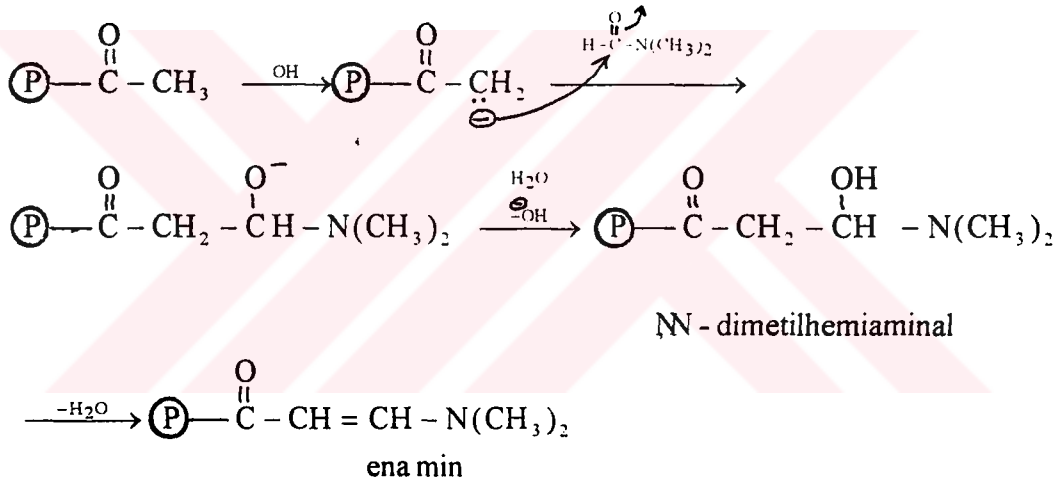
Elde edilen bu polimerlerin akrilonitril vinilasetat kopolimeri gibi dimetil sülfoksit ve dimetilformamid dışında su, alkol,aseton, kloroform, ksilen gibi çözücülerde çözünmedikleri, yumuşama noktalarının akrilonitril vinilasetat kopolimerinden daha düşük çıktığı, bakır metalini ise daha fazla tuttuğu görülmüştür (Tablo 4-4). Kapasite hesaplarında da DMF çözücüsüz reaksiyondaki ürüne göre daha yüksek Mannich fonksiyonality elde edilmiştir.

Spektral incelemeler çözücü olarak kullanılan dimetil formamidin aşağıdaki reaksiyonları verdiğini düşündürmektedir.

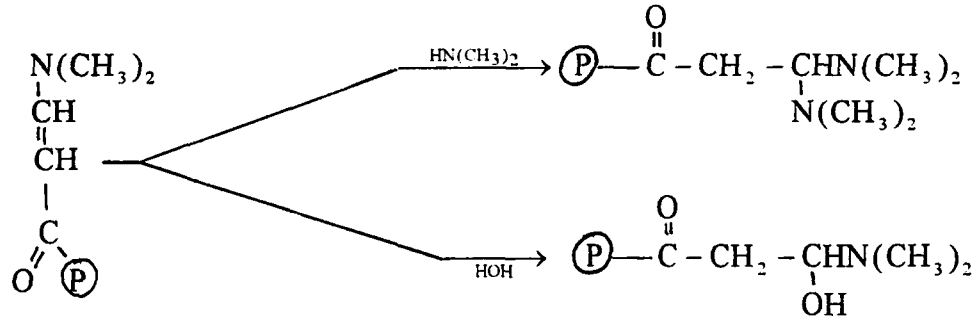
Tüm polimerlerin IR spektrumları DMF reaksiyonları sonunda elde edilen ürünlere benzer çıkmıştır (Şekil 4-3 (d)). DMSO ve DMF`de bile çözünmedikleri için Formaldehit kullanılmadan yapılan reaksiyon hariç diğer ürünlerin  $^1\text{H}$  NMR spektrumları alınamamıştır (Şekil 4-4 (c) ). (KOH+DMF)`lı ve (DMA+DMF)`li reaksiyonlar sonunda elde edilen ürünlerin ^1H NMR spektrumları aynı δ ppm değerlerinde pikler vermiştir.

Bu veriler DMF`in aktif hidrojen içermeyen formaldehit gibi davranarak, aşağıda gösterildiği gibi aldol kondenzasyonu ile Michael reaksiyonunun bir anda gerçekleşmiş olabileceğini düşündürmüştür [3]. Ayrıca su ve/veya ksilen çözücülü reaksiyonların ^1H NMR spektrumlarında $-\text{CH}-\text{CN}$ aktif hidrojeninin kalmamış olması

bu reaksiyonun $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ aktif hidrojenlerinde gerçekleştiği düşüncesini desteklemektedir.



N,N disüstitüe hemiaminaller izole edilebilirler [3,4]. α -pozisyonunda aktif hidrojen içeriyorlarsa anında su kaybedip enamin oluşturabilirler. Enaminler ise ortamdaki amin ve/veya su ile katılma ürünü verirler.



Son olarak formaldehitsiz ve aminsiz yapılan deneylerde de aynı IR ve özellikle ^1H NMR piklerinin elde edilmesi, reaksiyonun tamamen değişik yürüdüğü izlenimini vermektedir.

4.2.2. Poliakrilonitril Homopolimeriyle reaksiyonlar.

Akrilonitril vinilasetat kopolimerinde bulunan üç ayrı aktif hidrojen ($-\text{OCOCH}_3$, $-\text{CH}_2\text{OCOR}$ ve $-\text{CH}_2\text{CN}$) yerine sadece bir cins ($-\text{CH}_2\text{CN}$) aktif hidrojen içeren poliakrilonitril homopolimeri ile benzer deneyler yapılmıştır.

Homopolimer Ce^{+4} çözeltisi kullanılarak akrilonitrilden elde edilmiştir.

IR spektrumlarındaki 1630 cm^{-1} 'deki pik akrilonitrilden gelen ve 1660 cm^{-1} 'deki pik Mannich reaksiyon sonunda meydana gelen piktir.

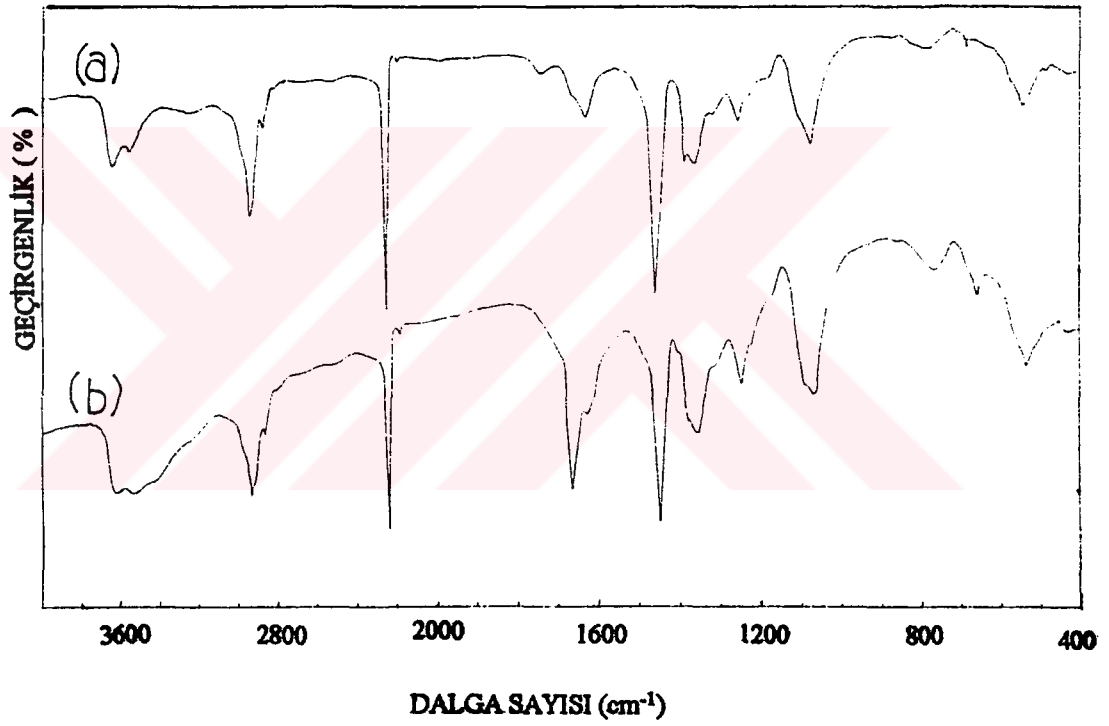
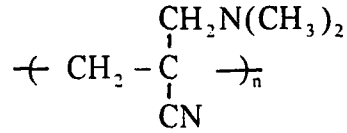
Homopolimerden meydana gelen ürünlerin hiç bir çözücünde çözünmediği görülmüştür. Dolayısı ile ^1H NMR spektrumu alınamamıştır.

Yumuşama noktalarının ise dimetilformamid miktarı arttıkça düştüğü belirlenmiştir. Mannich reaksiyonla oluşan polimerin bakır metali tutma özelliği %49'dan %70'e yükselmiş, Mannich reaksiyon kapasitesi de yüksek çıkmıştır.

Poliakrilonitril homopolimerine Mannich reaksiyon uygulaması sonunda elde edilen polimerlerin miktarları çıkış bileşiğinden daha düşük çıkmış (Tablo 4-3), fakat elde edilen ürünlerin fiziksel özellikleri ve IR spektrumları (Şekil 4-5) homopolimerde

Mannich reaksiyonun oluituğunu göstermiştir. Düşük verim elde edilmesi, düşük molekül ağırlıklı homopolimerden elde edilen sonuç ürünün geri kazanılmamış olabileceği düşündürmektedir.

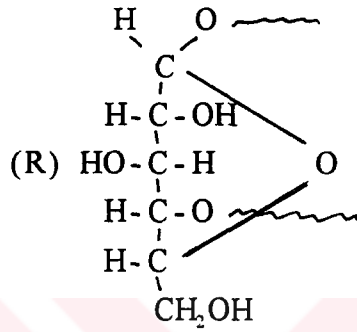
Bu verilerle akrilonitril homopolimerinin -CN grubuna komşu karbondaki hidrojeninde Mannich reaksiyon verdiği desteklenmiştir.



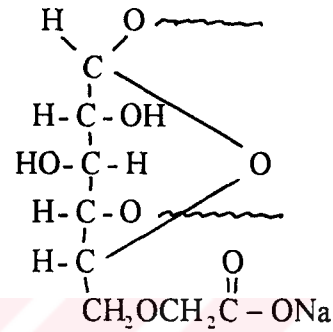
Şekil 4-5 (a) Akrilonitril homopolimerine ait,
(b) %100 DMF çözücülü ve dimetilaminli ortamda ele geçen ürüne ait
KBr ile alınan IR spektrumları.

4.3. Selüloz Türevleriyle yapılan Mannich Reaksiyon

Hem metilselüloz (MC400) hem de karboksimetil selüloz (CMC) $-\text{CH}_2\text{OH}$, $-\text{CHOH}$ ve $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ içerir. Karboksi metil selüloz, metil selülozdan farklı olarak Mannih Reaksiyon verebilen $-\text{C}=\text{O}$ grubuna komşu iki adet hidrojene sahiptir.



%24-32 Metil Substitue Seluloz (MC400)



Karboksi Metil Seluloz (CMC)

MC400 ve CMC ile yapılan Mannich reaksiyon koşulları ve sonuçları Tablo 4.5`de görülmektedir.

Tablo 4.5 1,4 gr MC400 ve CMC ile PH=10.5 değerinde 90 dak. yapılan Mannich reaksiyon koşulları ve neticeleri

Çözücü ⁽¹⁾ $\text{H}_2\text{O}+\text{Ksilen}$ +DMF (ml)	DMA ⁽²⁾ g (mol/l)	Formaldehit ⁽³⁾ g (mol/l)	Reak. Sıc. (°C)	Ürün (g)	Y. n. ⁽⁴⁾ (°C)
METİL SELULOZ (MC400)					
1+41+0	1.5(0.28)	6.1(1.48)	33	2.3	-
1+41+0	1.5(0.28)	6.1(1.48)	75	1.6	198
42+0+0	1.5(0.28)	6.1(1.48)	33	2.4	-
KARBOKSİ METİL SELULOZ (CMC)					
1+41+0	1.5(0.28)	6.1(1.48)	33	3.0	210
42+0+0	1.5(0.28)	6.1(1.48)	33	4.1	-

(1) Na_3PO_4 ile PH ayarı yapıldı.

(2) %43.75`lik dimetilamin çözeltisi kullanıldı.

(3) % 37`lik formaldehit çözeltisi kullanıldı.

(4) Metil selülozun yumuşama noktası 240, karboksi metil selülozun yumuşama noktası ise 236 °C` dir.

%98 ksilen çözücüsünde gerçekleştirilen MC400'ün reaksiyonlarında bütün veriler aynı tutulmuş sadece sıcaklık artırılmıştır. Buradan sıcaklık artışının verimi düşürdüğü görülmüştür. Çözücü olarak ksilen yerine su kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise ürün miktarları arasında fazla bir fark belirlenememiştir.

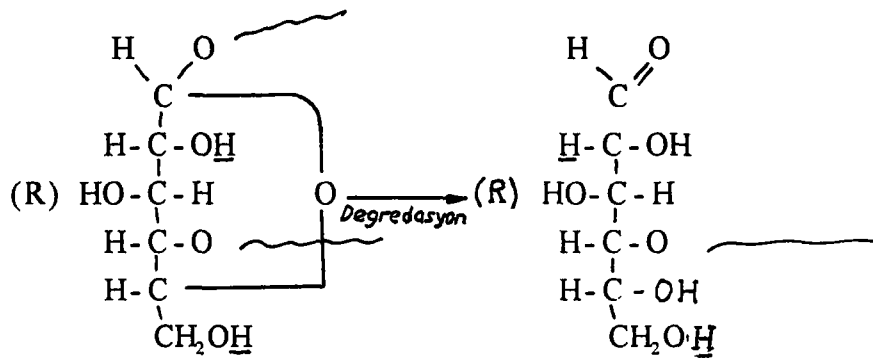
Metil selüloz ve Mannich Modifiye ürünlerin IR 'leri incelendiğinde, 1700 cm^{-1} 'de görülen >C=O piki selüloz zincirinin degradasyona uğradığını göstermektedir. 1120 ve 1060 cm^{-1} 'deki pikler tersiyer amin C-N 'ine ait piktir. 1590 cm^{-1} ile 660 cm^{-1} 'deki pikler Mannich modifikasyonun oluştuğunu düşündürmüştür.

TMS internal standart ve D_2O çözücüsü ile alınan ^1H NMR spektrumu 1.6 ppm'de $-\text{N}-\text{CH}_3$, 2.4-2.7 ppm'de

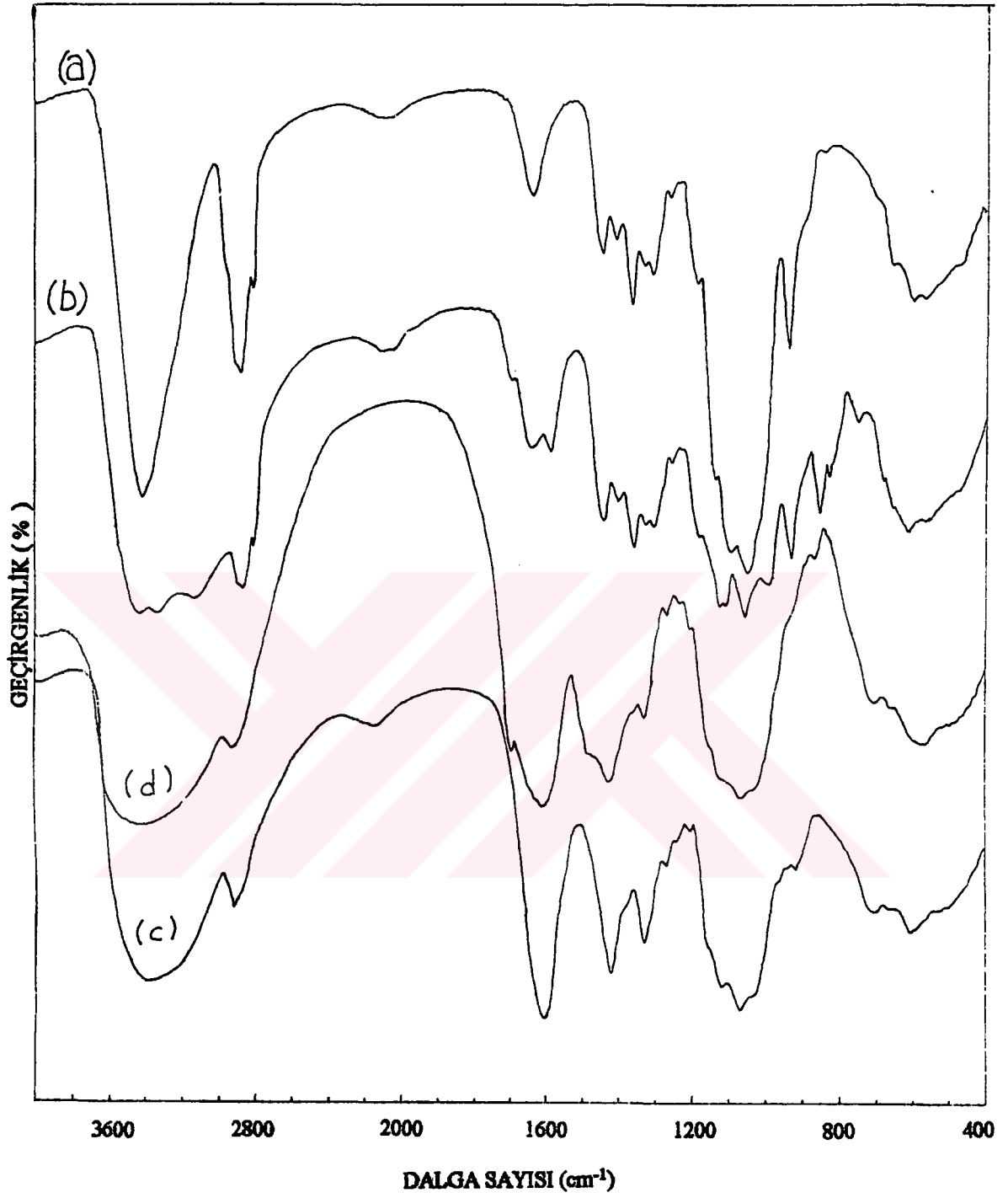
$\text{HCO}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{NR}_2$, 2.99-3.1 ppm'de OCH_3 , 3.3-3.5 ppm'de

$\text{HCO}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$, 4-4.9 ppm'de $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{CH}-\text{O}-$ ve $\text{R}-\text{OH}$, 4.95 ppm'de $\text{RO}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$, 5 ppm'de $\text{RO}-\underset{|}{\text{CH}}-\text{OR}$, 5.3 ppm'de $\text{RO}-\text{CH}_2-\text{OH}$, 8.9 ppm'de

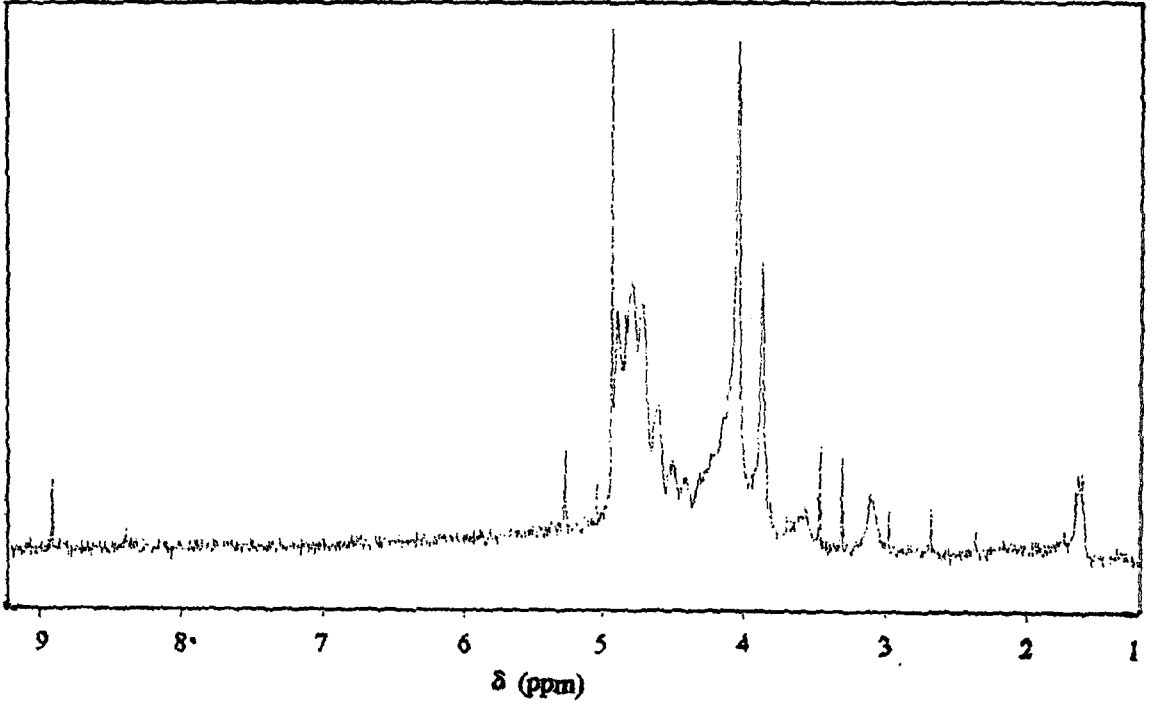
$\text{H}-\underset{|}{\text{C}}=\text{O}$ gruplarına ait pikleri göstermektedir. Spektral veriler selülozda Mannich reaksiyonun gerçekleştiğini, ayrıca selülozun degradasyona uğradığını ve degradasyonda oluşan $-\text{C}=\text{O}$ 'e komşu karbonlarda da Mannich reaksiyon verdiğini düşündürmüştür.



Yukarıda, mevcut ve oluşan aktif hidrojenlerin altı çizilmiştir.



Şekil. 4.6. (a) MC400'e ait,
 (b) MC400 Mannich Modifiye (ksilenli)'e ait,
 (c) CMC'e ait,
 (d) CMC Mannich Modifiye (55°C)'e ait
 KBr ile alınan IR spektrumları



Şekil 4.7. Mannich Modifiye MC 400 'ün ^1H NMR spektrumu (D_2O).

Mannich modifiye metilselülozün çözünürlüğü incelendiğinde su dışındaki çözücülerde çözünmediği yumuşama noktasının $240\text{ }^\circ\text{C}$ 'den $198\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye düştüğü ve bakır metalini tutma özelliğinin ise %95' den %16'ya düştüğü görülmüştür.

Metil selülozdan farklı olarak >C=O grubuna komşu aktif hidrojen taşıyan karboksimetilselüloz beklendiği gibi daha yüksek verimle Mannich Reaksiyon vermiştir. Karboksimetilselülozün IR spektrumlarındaki pikleri arasında 1700 cm^{-1} 'de >C=O pikinin dışında kayda değer bir farklılık görülmemiştir. Ürünlerin çözündüğü hiç bir çözücü bulunamadığı için ^1H NMR spektrumu alınamamıştır.

Yumuşama noktasının $210\text{ }^\circ\text{C}$ 'de olduğu bakır metalini tutma özelliğinin de %82' den %43' e düştüğü görülmüştür. Modifiye ürünün 1 gün sonunda kapasitesi $8,28\text{ mol/g}$ gibi yüksek bir değer bulunmuştur.

Fiziksel özellik değişikliği ve yüksek dönüşüm verimi elde edilmesi CMC' dan Mannich reaksiyonun oluştuğunu düşündürmüştür. Karboksimetilselülozdan, selülozün CH_2OH ve $-\text{CHOH}$ aktif hidrojenleri ile karboksi grubuna ait $-\text{CH}_2-\text{C=O}$ aktif hidrojenlerinden oluşabilecek olası gruplar $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{O=C-CH-CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ve $-\text{CH}_2\text{OH}$ gruplarıdır.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1) Polimere yeni özellik kazandırılarak daha geniş kullanım alanı sağlamak için yararlanılan yöntemlerden biri, polimer modifikasyonudur. Mannich kondensasyon reaksiyonu akrilik ve selüloz ile esaslı polimerlere uygulanarak modifiye edildi ve kolayca saflaştırıldı.

2) Reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesi akrilonitrilli polimerlere fazla etkili olmadı., selüloz türevlerinde ise yükselen reaksiyon sıcaklığı ile ürün verimi düştü.

3) Reaksiyon çözücüsü olarak su, ksilen veya karışımları kullanıldı. Ancak su ve ksilende çözünmeyen akrilonitril içeren polimerde dönüşüm verimini arttırmak üzere kullanılan dimetilformamidin (DMF) reaksiyonda aktif hidrojen içermeyen formoldehit gibi davrandığı görüldü.

4) DMF katılmasının sadece Mannich Reaksiyon koşullarında değil bazihliğin KOH ile sağlandığı koşullarda da gerçekleştiği görüldü.

5) Ana polimere göre modifikasyonda elde edilen polimerlerin çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğünün benzer olduğu, yumuşama noktalarının Dimetilamin içeren koşullarda yükseldiği, Dimetilformamid içeren koşullarda düştüğü, bakır metalini bağlama özelliğinin ise akrilanitril esaslı polimerlerde yükseldiği oysa selüloz esaslılarda düştüğü gözlemlendi.

6) Özellikle IR spektrumunda görülen ve ancak amid ve /veya imin

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$ ve $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}=\text{N}- \end{array}$ gruplarına ait olabilecek piklerin ^{13}C NMR gibi ilave spektral verilerle incelenmesinde yarar vardır.

KAYNAKLAR

- [1] BLICKE, F.F., Organic Reactions Vol.1, 303-341, John Wiley and Sons (1942).
- [2] SUGIYAMA, H. KAMOGAMA, H., Studies on Polymers Containing Functional Groups. III., J. Poly. Sci. Part A-1, 4, 2281-2288, (1966).
- [3] PINE, S. H. , HENDRICKSON, J. B., CRAM, D. J. , HAMMOND, G. S. , Organic Chemistry, 4th. Ed. , 292-294, Mc Graw-Hill, Inc., (1980).
- [4] MARCH, J. , Advanced Organic Chemistry, 3rd Ed., 800-802, 828, John Wiley and Sons, (1985).
- [5] NOLLER, C. R., Chemistry of Organic Compound, 3rd Ed., 260, 656, 664, 667,908, W. B. Squnders Co., (1965).
- [6] ROYALS, E. E., Advanced Organic Chemistry, 787-790, Prentice-Hall, Inc., (1954).
- [7] TREIBS, W. und MÜHLSTADT, M., Über die Mannich Basen des Cycloheptanons und das 1-Methylen-cycloheptanon-(2), Chem. Ber., 87, 407, (1954).
- [8] BRUGDOU, J. and CHRISTOL, H., Condensation dienique des bases de Mannich des cetones, Bull. Soc. Chim. Fr., 1693, (1966).
- [9] STRATEN, J. W. , NORDEN, J. J. , et al., A convenient and general synthesis of 1,2-dimethylene cycloalkanes, J. Royal Netherlands Chem. Soc., 97/4, 105-106, (1978).
- [10] MANNICH, C., KOCH, W. und BORKOWSKY, F., Über den Aufbau von β -Dekalon aus Cyclohexanon, Ber., 70, 355, (1937).
- [11] MANNICH, C. und SCHALLER, P., Über die stereoisomeren Formen des (Piperidino-methyl)-zyklopentonols (2) und des (Dimethylamino-methyl)-zyklo-pentonols (2), Arch. Pharm., 276,575, (1938).
- [12] SCHILLER, E. M., and SUEN, T. J., Ionic derivatives of polyacrylamide, Ind. Eng. Chem. 48, 2132-7 (1956) [C. A. 51:6558c].
- [13] DOW CHEMICAL. Co., US. Appl. Oct. 19, 1965; 14pp. [C. A. 67:P 82563f].

- [14] ALFRED, A., Ger Offen. DE 3, 528, 884 (CICO8F8/32) 27 Mar.1986 [C. A. 105. P209605q].
- [15] MITSUBISHI CHEMICAL IND. CO. , Ltd. Ger. Offen 2,552,608 (CICO8F8 100) 12. Aug. 1976 [C.A.85 P193348f].
- [16] SEIKO CHEMICAL IND. Co. Ltd. Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58, 164,633 [83,164,633] (CICO8L33/26) 29 Sep 1983 [C.A.100 P140188a].
- [17] AMERICAN CYANAMIDE Co. U.S. 3, 956, 122 (CI 210-54B01021/01) 11 May 1976 [C.A. 85 P 166204z]
- [18] GAF CORP. U. S. 3, 929, 739 (CI. 260-78.5B;C08F) 30 Dec. 1975 [C. A. 84 P 91002a].
- [19] WERNER, G., KUEHLKAMP, A., and WEISSERMAL, K., Preparation of reactive rigid foams, *Anqew. Makromol. Chem.* 9, 96-105, (1969).
- [20] TSUCHIDA, E., HASEGAWA, E., Polyamine Oligamers Obtained From Mannich Polymerisation, *Poly. Lett. Ed.* 14, 103-106 (1976).
- [21] TSUCHIDA, E., and TOMONO, T., Polyamine Polymers From Pyrrole, Formalin and Amines by Use the Mannich Reaction, *J. Poly. Sci. : Poly. Chem. Ed.*, 11, 723-735 (1973).
- [22] FEIT, B. A. ;Sosson, S., Base catalyzed oligomerization of vinyl monomers II., *Eur. Polym. J.* 7, 1435-1443, (1971).
- [23] KWAGUCHI, H., HIROTOMO, H., YASUJI, O., *Proc. IUPAC. I. Macromol, Symp.*, 28th, 609, (1982) [C. A. 99 140534w].
- [24] JONATHAN, H. H., Linear aminophenol polymers using the Mannich reaction, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 24, 3117-3127, (1986).
- [25] MINNESATA MINING and Mfg. Co., *Eur. Pat. Appl. E. P.* 260, 877 (CI.C08F2/50) 23 Mar. 1988 [C.A.109 P111081r].
- [26] TSURUTA, S., Historical note on the chemistry of synthetic resins, *Netsu Kokasei Jushi* 10, 25-38 (1989) [CA.111.R 135219j].
- [27] TEXACO DEVELOPMENT Corp., *Eur. Pat. Appl. EP* 469,203 (CI.CO 8614/06) 5 Feb. 1992, [CA. 116 P 196631n].
- [28] GALİOĞLU, O., SOYDAN, A. B., AKAR, A., SARAÇ, A. S., Block/graft copolymer synthesis via ceric salt, *Die Anq. Mak. Chem.*, 214, 19-28, (1994).
- [29] SNELL, F. D., HILTON, C. L., Ed., *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis* , 7, 200, Interscience Pub., (1968).

- [30] ELDRIDGE, R. J., Modification of Polymers ACS Symposium Series 121 American Chemical Society, p.139, (1980).
- [31] DÖLEN, E., Kalitatif Analiz Uygulaması, Marmara Üniversitesi Yayınları, 447, (1987).
- [32] BRAUN, D., CHERDRON, H., KERN, W., Techniques of Polymer Synthesis, John Wiley and Sons, (1972).
- [33] BELLAMY, L. J., The Infrared Spectra of Complex Molecules, 2nd Ed., 2, Chapman and Hall, (1980).
- [34] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C., MORRILL, T. C., Spectrometric Identification of Organic Compounds, 4th Ed., John Wiley and Sons, (1981).



ÖZGEÇMİŞ

1968 yılında İstanbul'da doğdu. 1985 yılında İstanbul Bahçelievler Lisesinden mezun oldu. 1986 yılında Marmara Üniversitesi Atatürk Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek öğrenimine başladı. 1991 yılında mezun oldu, aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimyagerlik bölümünde Yüksek Lisansa başladı.

