

772063

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI DOĞAL BİLEŞİKLERİN MANNİCH
MODİFİKASYONLARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kimyager Gülnur KÖSE
(509041211)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 18 Aralık 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 2 Şubat 2006**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Oya ATICI
Diğer Jüri Üyeleri Prof. Dr. Naciye TALINLI (İTÜ)
Prof. Dr. Tuncer ERCİYES (İTÜ)

OCAK 2006

ÖNSÖZ

Bana kendisi ile çalışma olanağı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Oya Atıcı'ya, çalışmalarımda yardımcı olan Araş. Gör. Cüneyt H. Ünlü'ye, yardımlarını gördüğüm tüm arkadaşlarıma, yaşamımda hep yanımda yer alan sevgili aileme ve beni her konuda destekleyen Fatih Gençsoy'a sonsuz teşekkür ederim.

Aralık 2005

Gölnur Köse



İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	iv
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	xiii
1. GİRİŞ	
1.1. Giriş ve çalışmanın amacı	1
2. TEORİK KISIM	2
2.1. Selüloz	2
2.1.1. Selülozun kimyasal reaksiyonları	2
2.1.2. Selüloz ve türevlerinin fiziksel özellikleri	4
2.1.3. Selüloz türevlerinin uygulama alanları	5
2.2. Mannich reaksiyonun tanımı ve mekanizması	6
2.3. Mannich baz sentezinin bileşenleri yönünden incelenmesi	7
2.3.1. Substratlar	7
2.3.2. Amin reaktifleri	12
2.3.3. α -Pozisyonunda aktif hidrojen içermeyen reaktifler (Aldehitler)	13
2.4. Mannich polimerler	14
2.4.1. Polimerik amin ile aminometilasyon	15
2.4.2. Polimerik substrat ile aminometilasyon	25
3. DENEYSEL KISIM	20
3.1. Kullanılan kimyasallar	20
3.2. Kullanılan cihazlar ve yöntemler	20
3.2.1. FT-IR spektrofotometre	20
3.2.2. UV spektrometre	20
3.2.3. DSC	20
3.2.4. FT –NMR spektrofotometre	21
3.3. Selüloz türevlerinin mannich modifikasyonları	21
3.3.1. DMA/Formaldehit (12:1) oranında gerçekleştirilen reaksiyonlar	21
3.3.2. DMA/Formaldehit (1,2:1) oranında gerçekleştirilen reaksiyonlar	21
3.3.2. DMA/Formaldehit (1,2:1) oranında gerçekleştirilen reaksiyonlar	21
3.3.3. DMA/Formaldehit (1:12) oranında gerçekleştirilen reaksiyonlar	21
3.4. Metal tutma özelliği	22

3.4.1. Bakır iyonu tutma özelliği	22
3.4.2. Kobalt iyonu tutma özelliği	22
3.4.3. Nikel iyonu tutma özelliği	22
3.5. Kapasite tayini	22
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	24
4.1. Selüloz türevleri ile yapılan reaksiyonlar	24
4.2. MC400 ile mannich modifikasyonlar	25
4.2.1. MC ile 12:1 DMA/Formaldehit oranında yapılan reaksiyonların sonuçlarının değerlendirilmesi	26
4.2.2. MC ile 1,2:1 DMA/Formaldehit oranında yapılan reaksiyonların sonuçlarının değerlendirilmesi	32
4.3. CMMC ile mannich modifikasyonlar	36
4.3.1. CMMC ile 12:1 DMA/Formaldehit oranında yapılan reaksiyonların sonuçlarının değerlendirilmesi	37
4.3.2. CMMC ile 1,2:1 DMA/Formaldehit oranında yapılan reaksiyonların sonuçlarının değerlendirilmesi	41
4.4. MHPC20000 ile mannich modifikasyonlar	46
4.4.1. MHPC ile 12:1 DMA/Formaldehit oranında yapılan reaksiyonların sonuçlarının değerlendirilmesi	46
4.4.2. MHPC ile 1,2:1 DMA/Formaldehit oranında yapılan reaksiyonların sonuçlarının değerlendirilmesi	50
KAYNAKLAR	56
ÖZGEÇMİŞ	58

KISALTMALAR

FT-IR	: Fourier Transform Infra Red
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
MC	: Metil Selüloz
CMMC	: Karboksi Metil Metil Selüloz
MHPC	: Metil Hidroksi Propil Selüloz
DMA	: Dimetilamin
DMF	: N,N-dimetilformamid



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Substrat yapısına göre Mannich bazlarının genel sınıflandırması...	8
Tablo 2.2. Mannich reaksiyon veren bazı sekonder ve primer aminler.....	13
Tablo 2.3. Fonksiyonlandırıldıktan sonra C- ve N- Mannich bazı verebilen başlangıç polimerleri ve fonksiyonel polimerler.....	19
Tablo 4.1. MC ile DMA/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 1:12 olduğu ortamda yapılan reaksiyonlar ve sonuçları.....	26
Tablo 4.2. Metil selüloz ve 12:1 DMA/formaldehit oranında su, su+DMF ve su+ksilen çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünlerinin T_M değerleri.....	30
Tablo 4.3. MC ile DMA/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 1:12 olduğu ortamda yapılan reaksiyon sonuçları.....	31
Tablo 4.4. Metil selüloz ve 1,2:1 DMA/formaldehit oranında su, su+DMF ve su+ksilen çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünlerinin T_M değerleri.....	34
Tablo 4.5. CMMC ile DMA/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 1:12 olduğu ortamda yapılan reaksiyonlar ve sonuçları.....	37
Tablo 4.6. CMMC ve 12:1 DMA/formaldehit oranında su çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün T_M değeri.....	39
Tablo 4.7. CMMC ile DMA/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 1:12 olduğu ortamda yapılan reaksiyon sonuçları.....	41
Tablo 4.8. CMMC ve 1,2:1 DMA/formaldehit oranında su, su+DMF ve su+ksilen çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünlerinin T_M değerleri.....	43
Tablo 4.9. MHPC ile DMA/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 1:12 olduğu ortamda yapılan reaksiyonlar ve sonuçları.....	46
Tablo 4.10. MHPC ve 12:1 DMA/formaldehit oranında su çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün T_M değerleri.....	48
Tablo 4.11. MHPC ile DMA/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 1:12 olduğu ortamda yapılan reaksiyon sonuçları.....	50
Tablo 4.12. MHPC ve 1,2:1 DMA/formaldehit oranında su, su+DMF ve su+ksilen çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünlerinin T_M değerleri.....	53

ŞEKİL LİSTESİ

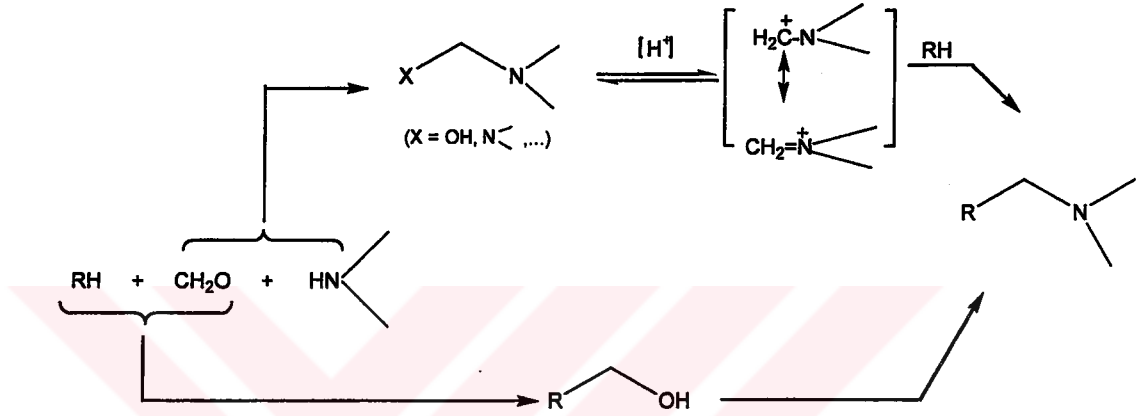
	<u>Sayfa No</u>
Şekil 4.1	(a) Metil selülozun IR spektrumu (b) Metil selülozun 12:1 DMA/formaldehit oranında su (MC1-1) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünü.....
Şekil 4.2	Metil selülozun 12:1 DMA/formaldehit oranında su (MC1-1) ve su+DMF (MC2-1) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünü.....
Şekil 4.3	(a) Metil selülozun DSC spektrumu (b) Metil selülozun 12:1 DMA/formaldehit oranında su+DMF (MC2-1) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünün DSC spektrumu.....
Şekil 4.4	Metil selüloz ile 1,2:1 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su+ksilen (MC3-2) çözücülü ortamda yapılan ürünün IR spektrumu.....
Şekil 4.5	Metil selüloz ile 1,2:1 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su (MC1-2), su+DMF (MC2-2) ve su+ksilen (MC3-2) çözücülü ortamda yapılan ürünlerin ¹ H-NMR spektrumları.....
Şekil 4.6	Metil selülozun 1,2:1 DMA/formaldehit oranında su+ksilen (MC3-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünün DSC spektrumu.....
Şekil 4.7	Metil selülozun 1:12 DMA/formaldehit oranında su (MC1-1 ve MC1-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünleri.....
Şekil 4.8	Metil selülozun 1:12 DMA/formaldehit oranında su (MC1-3) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünü.....
Şekil 4.9	(a) Karboksi metil metil selülozun IR spektrumu (b) Karboksi metil metil selülozun 12:1 DMA/formaldehit oranında su (CMMC1-1) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünü.....
Şekil 4.10	Karboksi metil metil selüloz ve 12:1 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su (CMMC1-1) çözücülü ortamda yapılan ürünün ¹ H-NMR spektrumları.....
Şekil 4.11	(a) Karboksi metil metil selülozun DSC spektrumu (b) Karboksi metil metil selülozun 12:1 DMA/formaldehit oranında su (CMMC1-1) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünün DSC spektrumu.....
Şekil 4.12	Karboksi metil metil selülozun 1,2:1 DMA/formaldehit oranında (a) su (CMMC1-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün IR spektrumu (b) su+ksilen (CMMC3-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünün IR spektrumu.....

Şekil 4.13	Karboksi metil metil selüloz ve 1,2:1 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su (CMMC1-2) çözücülü ortamda yapılan ürünün ¹ H-NMR spektrumları.....	43
Şekil 4.14	Karboksi metil metil selülozun 1,2:1 DMA/formaldehit oranında (a) su+DMF (CMMC2-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün DSC spektrumu (b) su+ksilen (CMMC3-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün DSC spektrumu.....	44
Şekil 4.15	Karboksi metil metil selüloz ve 1:12 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su (CMMC-3) çözücülü ortamda yapılan ürünün ¹ H-NMR spektrumu.....	45
Şekil 4.16	(a)Metil hidroksi propil selülozun IR spektrumu (b)Metil hidroksi propil selülozun 12:1 DMA/formaldehit oranında su çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün IR spektrumu.....	47
Şekil 4.17	Metil hidroksi propil selüloz ve 12:1 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su çözücülü ortamda yapılan ürünün ¹ H-NMR spektrumları.....	48
Şekil 4.18	(a)Metil hidroksi propil selülozun DSC spektrumu (b)Metil hidroksi propil selülozun 12:1 DMA/formaldehit oranında su çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün DSC spektrumu.....	49
Şekil 4.19	Metil hidroksi propil selülozun 1,2:1 DMA/formaldehit oranı (a)su (MHPC1-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün IR spektrumu (b)su+ksilen (MHPC3-2)çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün IR spektrumu.....	51
Şekil 4.18	Metil hidroksi propil selüloz ve 1,2:1 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su (MHPC1-2) çözücülü ortamda yapılan ürünün ¹ H-NMR spektrumları.....	49
Şekil 4.19	Metil hidroksi propil selülozun 1,2:1 DMA/formaldehit oranında (a)su (MHPC1-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün DSC spektrumu (b)su+ksilen (MHPC3-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün DSC spektrumu.....	51
Şekil 4.20	Metil hidroksi propil selüloz ve 1,2:1 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su (MHPC1-2) çözücülü ortamda yapılan ürünün ¹ H-NMR spektrumları.....	52
Şekil 4.21	Metil hidroksi propil selülozun 1,2:1 DMA/formaldehit oranında (a)su (MHPC1-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün DSC spektrumu (b)su+ksilen (MHPC3-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün DSC spektrumu.....	53
Şekil 4.22	Metil hidroksi propil selülozun 1:12 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su (MHPC1-3) çözücülü ortamda yapılan ürünün ¹ H-NMR spektrumu.....	54

BAZI DOĞAL BİLEŞİKLERİN MANNİCH MODİFİKASYONLARI

ÖZET

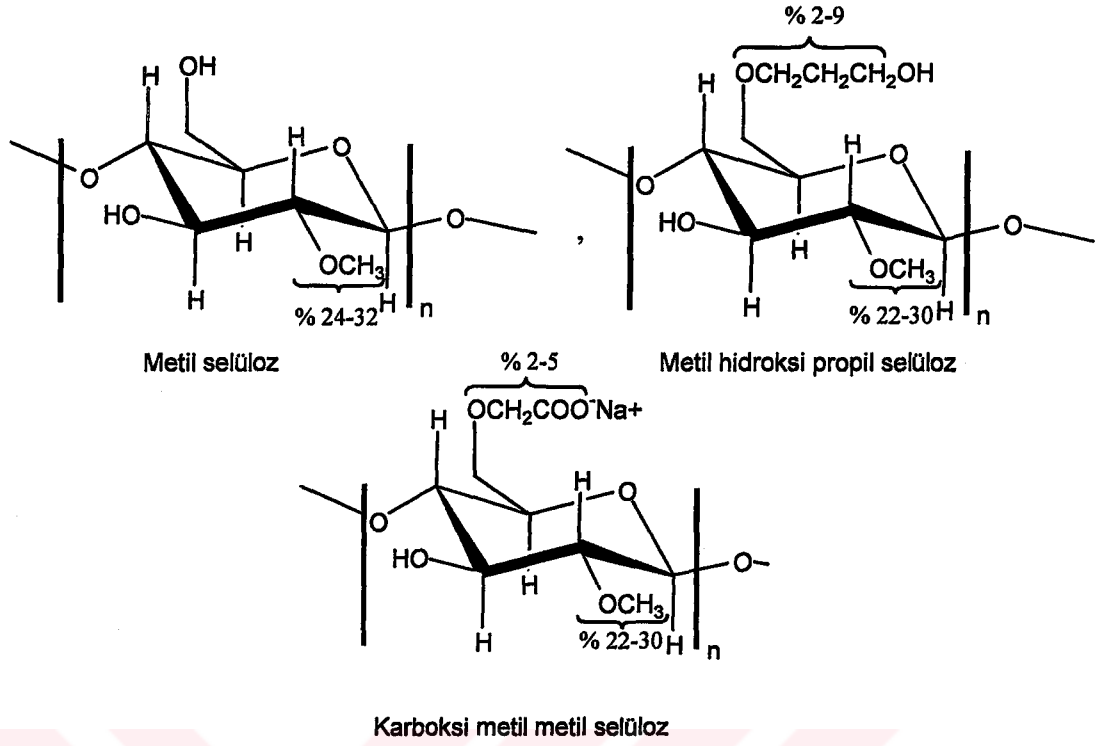
Mannich reaksiyon, en az bir aktif hidrojen taşıyan bileşiklerin, primer veya sekonder aminlerle formaldehit varlığında kondenzasyonu ile meydana gelir. Reaksiyonda, aktif hidrojen aminometil grubu ile yer değiştirir ve Mannich bazı olarak bilinen aminometil sübsütiye bileşikleri elde edilir. Bir sonraki aşamada ise aminometil grubunun eliminasyonu sonucu baştaki bileşiğin doymamışlık içeren türevi oluşur.



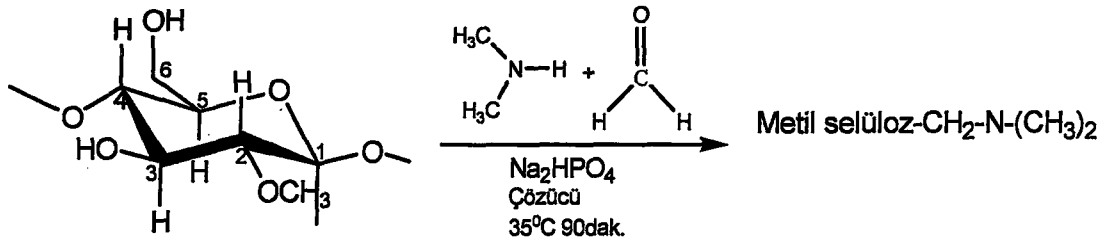
Mannich modifikasyonun, tıpta antibiyotik ve çeşitli ilaçların sentezinde kullanılmasının yanı sıra teknolojinin gelişmesi ile birlikte endüstride ve özellikle, polimer kimyasında da kullanılmaya başlandı. Literatüre bakıldığında 1973'den itibaren polimerlere istenilen özellikler kazandırılmak üzere Mannich modifikasyonlarının yapılması ile; elektronikte kaplama, atık su uygulamalarından flokülant, plastikler için antioksidant ve iyon değiştirme ajanı olarak Mannich reaksiyon ile modifiye edilmiş moleküllerden yararlanıldığı yer almaktadır. Mannich reaksiyonun polimerlere uygulanmasında en çok poliakrilamid kullanılmıştır.

Çalışmamızda aktif hidrojen taşıyan bileşikler olarak noniyonik özellikte olan metil selüloz ve metil hidroksi propil selüloz ile iyonik yapıda olan karboksi metil metil selülozun farklı çözücülerde, amin ve formaldehit mol oranları değiştirilerek Mannich modifikasyonları ile katyonik yüzey aktif madde elde edilmesi ve ele geçen ürünlerin spektroskopik yöntemlerle incelenip metal iyonu tutma özelliklerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır.

Reaksiyonlarda amin bileşiği olarak dimetilamin, çözücü olarak su, su+dimetil formamid, su+ksilen karışımları kullanılarak ve dimetilamin/formaldehit oranı 12:1, 1,2:1 ve 1:12 olacak şekilde yapıldı. Tüm reaksiyonlar $35^{\circ}C$ ' de, pH 10,5' de gerçekleştirildi. pH ayarlaması Na_2HPO_4 ile yapıldı.



Metil selüloz, karboksi metil metil selüloz ve metil hidroksi propil selüloz ile yapılan reaksiyonlar sonucunda ele geçen ürünlerin spektral, termal ve kantitatif analizleri sonucunda sentezlenen bileşiklerin benzer yapılarda olmalarına karşın çeşitli farklılıklarının olduğu görülmüştür. Özellikle amin/formaldehit oranının 12:1 ve 1,2:1 olduğu reaksiyonlarda oluşan ürünlerin farklılıkları net bir şekilde görülmektedir. Formaldehit miktarı arttıkça aminometilasyon arttı ve yüzde Mannich kapasite yükseldi. Örneğin, metil selüloz ile yapılan reaksiyonlarda Mannich modifikasyonun denklemde görülen 3 ve 6 nolu karbona bağlı $-\text{OH}$ hidrojeninden olması beklenmektedir.



Tablo i. 1,4 gr selüloz türevi ile DMA/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 1:12 olduğu ortamda 35°C'de Na₂HPO₄ katalizörü kullanılarak yapılan reaksiyonlar ve sonuçları

Deney Kodu	Çözücü H ₂ O+DMF+ Ksilen(%)	DMA g(mol/l)	Formaldehit g(mol/l)	Ürün g(%)	Mannich Kapasite %	Cu tutma %miktarı	Co tutma % miktarı	Ni tutma % miktarı
Metil Selüloz (MC400)								
MC1-1	100:0:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,02 (64)	47	1,4	2,8	-
MC1-2	100:0:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,2 (36)	95	5,0	10,3	-
MC1-3	100:0:0	1,5(0,28)	10,0(2,4)	1,4(22)	88	7	9	-
MC2-1	80:20:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,3 (81)	30	1,2	2,7	-
MC2-2	80:20:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,2 (35)	26	6,0	19	-
MC3-1	80:0:20	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,2 (75)	42	1,7	2,6	-
MC3-2	80:0:20	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,6 (48)	75	17	-	-
Karboksi Metil Metil Selüloz (CMMC)								
CMMC1-1	100:0:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,4(87)	18	11	2,0	1,2
CMMC1-2	100:0:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,0(30)	22	30	22	3,0
CMMC1-3	100:0:0	1,5(0,28)	10,0(2,4)	1,3(20)	30	48	20	4
CMMC2-1	80:20:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,00(62)	10	10	1,7	3,0
CMMC2-2	80:20:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,4(42)	14	11	14	7,0
CMMC3-1	80:0:20	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,4(87)	12	8,7	2,0	5,0
CMMC3-2	80:0:20	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,5(45)	21	9	21	12
Metil Hidroksi Propil Selüloz (MHPC)								
MHPC1-1	100:0:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,45(90)	9	10	6,5	-
MHPC1-2	100:0:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,5(45)	17	17	17	-
MHPC1-3	100:0:0	1,5(0,28)	10,0(2,4)	1,5(23)	20	15	21	-
MHPC2-1	80:20:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,1(69)	7	8,4	4,0	-
MHPC2-1	80:20:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,6(48)	14	14,6	12,5	-
MHPC3-1	80:0:20	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,6(100)	10	11,4	6,0	-
MHPC3-2	80:0:20	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,8(54)	18	18	18	-

12:1 amin/formaldehit oranında yapılan reaksiyonlarda tabloda da görülen en yüksek Mannich kapasiteye su çözücüsü kullanıldığında, en yüksek verime ise su+DMF çözücüsü kullanıldığında ulaşıldı. Ürünlerin IR spektrumlarında, 1250-1020 cm^{-1} ve 570-670 cm^{-1} lerde oluşan -C-N gerilmeleri, 1125-1000 cm^{-1} 'de C-O gerilmelerinde meydana gelen değişiklikler Mannich modifikasyonun olduğunu göstermektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 9,55 ppm'de görülen pik selüloz halkasının degrede olduğunu ve aldehit protonunun oluştuğunu göstermektedir. 5,4 ppm'deki pikin yeni oluştuğu düşünülen metilol (-CH₂OH) hidroksil protonuna ait pik olduğu ve verim, Mannich kapasite ve IR spektrumunun da bu görüşü desteklediği belirlendi. 4,6 ppm'de çözücü pikinin altında kalan pikler hidroksil protonundan gerçekleşen Mannich modifikasyona ait -OCH₂NR₂ protonlarına 2.24, 2.22 ve 1.4 ppm'deki piklerin -N(CH₃)₂ protonlarına ait olduğu düşünülmüştür. Metal tutma özelliklerinde ise modifikasyon sonunda bakır ve kobalt iyonunun tutulma yüzdesi arttığı nikel iyonun ise değişmediği görüldü. Amin/formaldehit 1,2:1 olan reaksiyonlar sonucunda en yüksek verime su+ksilen, en yüksek Mannich kapasiteye ise su çözücüsü ile ulaşıldı. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 9,5 ppm' de aldehit protonuna ait pikin azaldığı tespit edildi. Bu durum, baz aşırısında halkanın degradasyonunun arttığını düşündürdü. 12:1 amin/aldehit oranında yapılan çalışmalarda 5,4 ppm'de görülen pikin kaybolması bu düşünceyi destekledi. Her iki koşulda da ürünlerin termal özelliklerinde değişiklikler olduğu görüldü. Bakır ve kobalt iyonunun tutulma yüzdeleri diğer baz aşırısına oranla daha da arttı.

Karboksi metil metil selüloz ile yapılan reaksiyonlarda 3 nolu karbona bağlı -OH hidrojeninin Mannich reaksiyon vermesi beklenmiştir. Ancak karbonile komşu protonun asidik karakterde olması nedeni ile reaksiyon verebileceği düşünülmüştür. 12:1 oranında amin/formaldehit kullanıldığında en yüksek verime su ve su+ksilen, en yüksek Mannich kapasiteye ise su çözücüsü kullanıldığında ulaşıldı. IR spektrumlarında 1125-1000 cm^{-1} 'deki C-O gerilmelerindeki değişimler ve 570-650 cm^{-1} lerde yeni oluşan C-N gerilmeleri modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 9,55 ppm'deki aldehit protonuna ait pikin modifikasyon sonucunda daha büyüdüğü ve buna bağlı olarak da 5.4 ppm'de metilol hidroksi (-CH₂OH) protonunun oluştuğu görülmektedir. 4.6-4.8 ppm'lerde -OCH₂NR₂ protonlarına, 2.2 ve 3.4 ppm' lerde ise -NCH₃ protonlarına ait piklerin yer aldığı düşünülmüştür. 1,2:1 oranında yapılan reaksiyonlar sonucunda, $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda baz aşırılı ortamda 5,4 ppm'lerde görülen metilol hidroksil pikinin çıkmadığı belirlendi. Nikel iyonu metil selüloz tarafında tutulmazken karboksi metil metil selüloz nikel iyonunu tutmuştur. Mannich kapasite ve metal tutma özellikleri 1,2:1 amin/formaldehitli ortamında daha yüksek değerlerde olduğu görüldü. Termal özelliklere bakıldığında, karboksi metil metil selülozda 82,2°C olan T_M değerlerinin su, su+DMF ve su+ksilen çözücülerinde sırası ile 80.3, 72 ve 59,7 olarak değişti.

Metil hidroksi propil selüloz ile yapılan reaksiyonlarda 3 nolu karbona bağlı -OH ve diğerlerinden farklı olarak uzun alkil grubunun ucunda bulunan -OH hidrojenlerinden modifikasyonun gerçekleşmesi beklenmiştir. 12:1 ve 1,2 amin/formaldehit oranlarında yapılan reaksiyonlarda su ve su+kilen çözücülerini kullanıldığında verim, Mannich kapasite ve metal tutma özellikleri yakın değerlerde bulundu. IR spektrumlarında modifikasyonun gerçekleştiğini gösteren benzer pikler görüldü. Ayrıca metil hidroksi propil selülozda 9,5 ppm'de aldehit protonunu gösteren pikin 1,2:1 oranında amin/formaldehit ile çalışıldığında azaldığı ve 5,4 ppm'de görülen pikin modifikasyon sonunda kaybolduğu belirlendi.

Selüloz türevlerinin amin/formaldehit oranı ve çözücü değiştirilerek düşük sıcaklıkta gerçekleştirilen Mannich reaksiyonlarında, reaksiyon verimi ve Mannich kapasitenin farklı olduğu, aminometilasyonun yanında metilol türevlerinin de oluştuğu ancak baz

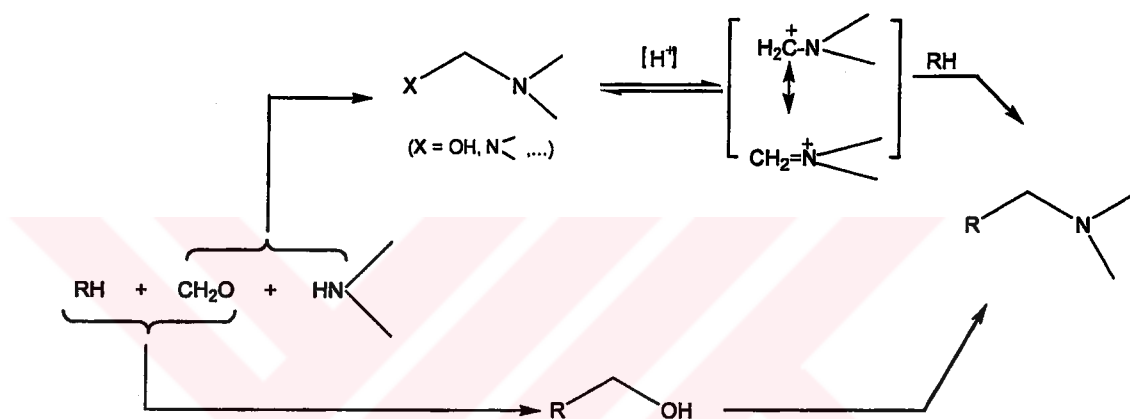
aşırı ortamda selüloz türevlerinin degradasyonu ve metilol türevlerinin oluşumu daha fazla olduğu belirlendi. Amin aşırısı ile çalışıldığında, düşük oranda olsa da selüloz türevleri degrade olarak aldehit oluştu. Bu yeni oluşan aldehite komşu aktif hidrojenlerden de reaksiyonlar gerçekleşti. Mannich kapasiteye göre yapılan değerlendirme, tüm modifikasyonlarda en uygun çözücünün su ve su+ksilen olduğunu gösterdi. Metal tutma yüzdesinin aminometilasyon yani Mannich kapasite arttığında daha yüksek olduğu belirlendi. Tüm modifiye selüloz türevlerinin termal özellikleri değişti. Formaldehit oranı arttıkça ürünün termal kararlılık kazandığı tespit edildi.



MANNICH MODIFICATION OF SOME NATURAL COMPOUNDS

SUMMARY

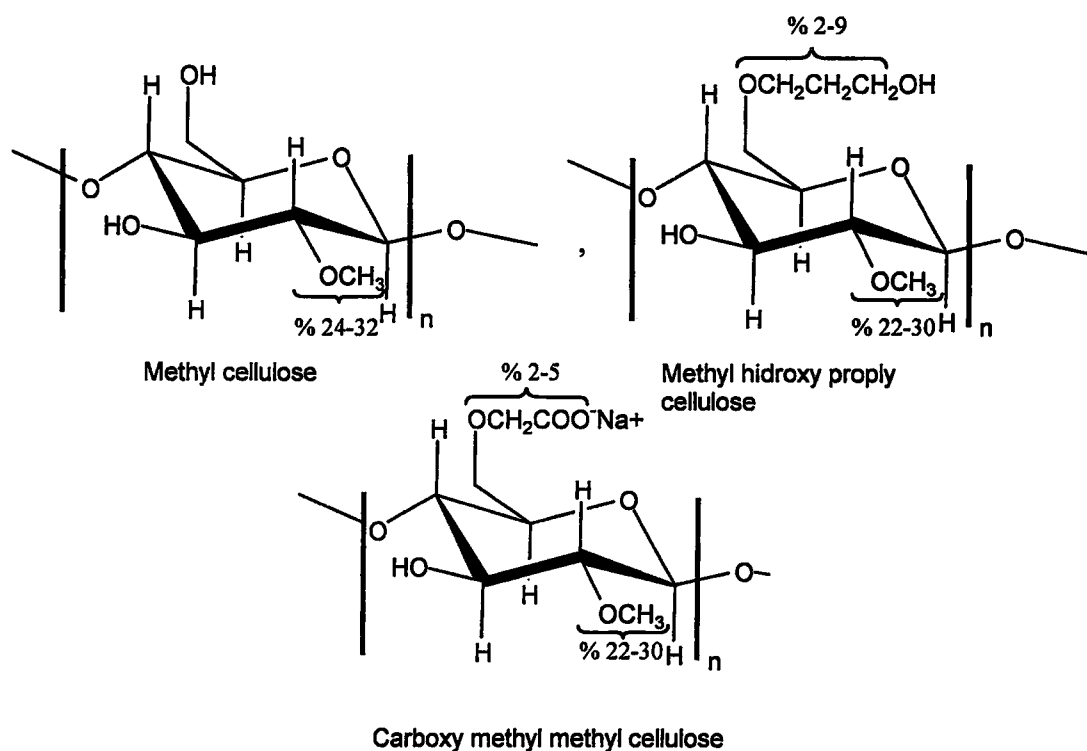
Mannich reaction occurs from condensation of compounds have at least one active hydrogen atom, with formaldehyde and primary or secondary amine. In reaction active hydrogen is substituted with aminomethyl group, and form an aminomethyl substituted compound called Mannich bases. Due to the elimination of this aminomethyl group leads to unsaturated derivative of the beginning compound.



Mannich modification can be used medicine such as synthesis for drugs that also have been used in industrial area after the growing technology for modification of polymers since 1973. Mannich polymers come into use mainly as binder in electrophoretic coatings, flocculants in waste-water treatment, antioxidants for plastic, ion-exchange resins. Mannich reactions have mostly been applied for polyacrylamide.

Mannich reaction has been carried out using methyl cellulose and methyl hydroxy propyl cellulose having non ionic character, and also carboxy methyl methyl cellulose showing ionic behavior as active hydrogen carrying compounds. Beside the reactions occurs with using different mol ratio of dimethylamine as amine and formaldehyde in presence of various solvents to obtain cationic surfactant. In addition, examination of products with various spectroscopic methods and compare the metal chellating properties.

Reactions have been carried out using dimethylamine as amine, and using water, water+dimethylformamide, water+xylene mixture as solvent that also ratio of dimethylamine/formaldehyde 12:1, 1,2:1 and 1:12. Reactions have been performed at pH:10,5 with adjusting Na₂HPO₄.



Obtained products, after the reactions of methyl cellulose, carboxy methyl methyl cellulose and methyl hydroxy propyl cellulose, are examined by spectroscopic, thermal and quantitative methods. Despite some similarities of products structure, there are significant differences. Especially, when the ratio of amin/formaldehyde is 12:1 and 1,2:1, products have noticable differences. When amount of the formaldehyde increase, aminomethylation also increase and percentage of Mannich capacity gets higher. Results of the methyl cellulose reactions, it is expected that the Mannich modification occurred $-\text{OH}$ hydrogens which are bonded with 3 th and 6th carbon illustrated on equation.

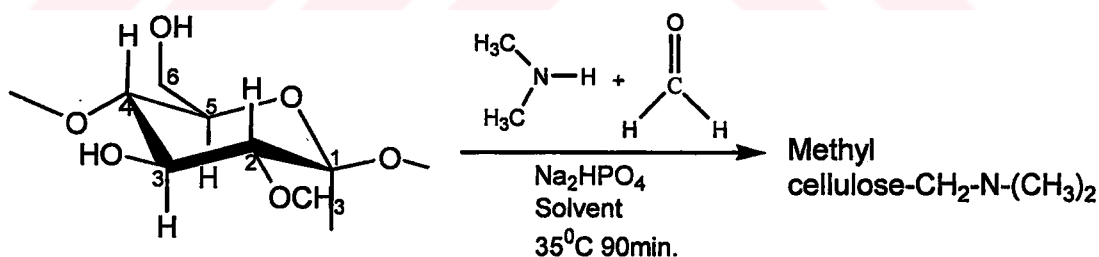


Table.ii.1,4g Cellulose derivative with DMA/formaldehyde 12:1, 1,2:1 and 1:12 ratio in Na₂HPO₄ catalyst at 35°C

Experimental Code	Solvent H ₂ O+DMF +Xylene (%)	DMA g(mol/l)	Formaldehyde g(mol/l)	Yield g(%)	Mannich Capacity %	Cu chellating %	Co chellating %	Ni chellating %
Methyl Cellulose (MC400)								
MC1-1	100:0:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,02 (64)	47	1,4	2,8	-
MC1-2	100:0:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,2 (36)	95	5,0	10,3	-
MC1-3	100:0:0	1,5(0,28)	10,0(2,4)	1,4(22)	88	7	9	-
MC2-1	80:20:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,3 (81)	30	1,2	2,7	-
MC2-2	80:20:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,2 (35)	26	6,0	19	-
MC3-1	80:0:20	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,2 (75)	42	1,7	2,6	-
MC3-2	80:0:20	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,6 (48)	75	17	-	-
Carboxy Methyl Cellulose (CMMC)								
CMMC1-1	100:0:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,4(87)	18	11	2,0	1,2
CMMC1-2	100:0:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,0(30)	22	30	22	3,0
CMMC1-3	100:0:0	1,5(0,28)	10,0(2,4)	1,3(20)	30	48	20	4
CMMC2-1	80:20:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,00(62)	10	10	1,7	3,0
CMMC2-2	80:20:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,4(42)	14	11	14	7,0
CMMC3-1	80:0:20	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,4(87)	12	8,7	2,0	5,0
CMMC3-2	80:0:20	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,5(45)	21	9	21	12
Methyl Hydroxy Propyl Cellulose (MHPC)								
MHPC1-1	100:0:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,45(90)	9	10	6,5	-
MHPC1-2	100:0:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,5(45)	17	17	17	-
MHPC1-3	100:0:0	1,5(0,28)	10,0(2,4)	1,5(23)	20	15	21	-
MHPC2-1	80:20:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,1(69)	7	8,4	4,0	-
MHPC2-1	80:20:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,6(48)	14	14,6	12,5	-
MHPC3-1	80:0:20	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,6(100)	10	11,4	6,0	-
MHPC3-2	80:0:20	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,8(54)	18	18	18	-

In the methyl cellulose reactions carried out in 12:1 amine/formaldehyde ratio, while the highest Mannich capacity was reached using water, the highest yield was observed by using water+DMF solvent. According to IR spectra of the products; the change in C-N stretching $1250-1020\text{ cm}^{-1}$ and $570-670\text{ cm}^{-1}$, and C-O stretching $1125-100\text{ cm}^{-1}$, proved Mannich modification. When $^1\text{H-NMR}$ spectrum is examined, the peak in 9,55 ppm, show that cellulose ring was degraded and an aldehyde proton was formed. It was thought that the peak 5,4 ppm belonged to methylol ($-\text{CH}_2\text{OH}$) hydroxyl proton formed and also the results obtained from yield, Mannich capacity and IR spectrum supported this idea. While the peaks remaining under the solvent peak observed in 4,6 ppm belong to $-\text{OCH}_2\text{NR}_2$ protons of Mannich modifications due to hydroxyl proton, the peaks in 2.24, 2.22 and 1,4 ppm are because $-(\text{CH}_3)_2$ protons. In metal chellating properties at the end of modification, it was seen that the degrees percents that of Cu-chellating and Co-chellating increased, but Ni-chelattig was stable. When the reactions carried out in 1,2:1 amine/formaldehyde, while the highest Mannich capacity was reached by using water, the highest yield was observed by using water as solvent. As shown $^1\text{H-NMR}$ spectrum of products, the peak in 9,55 ppm, shows the cellulose ring was degraded but, it is smaller than former reaction condition. This result was thought that prence of exces base is increasing degradation of cellulose ring. 12:1 conditions peak which belonged to 5,4 ppm, was not seen in this condition, supported that idea. Both conditions showed that thermal properties of products have changed. The chellating percentage of Cu, Co and Ni metal ion are higher comprasion to other excess of base.

Expected Mannich modification of carboxy methyl methyl cellulose occured $-\text{OH}$ hydrogen bonded 3 th carbon atom of cellulose. But, the protons which are in between carbonly and oxygen atoms, have acidic character so, they can give Mannich modification. the highest Mannich capacity was reached using water, the highest yield was observed by using water+xylene as solvent. According to IR spectrum of products, $-\text{C-O}$ stretching $1125-1000\text{ cm}^{-1}$, and the new C-N stretching $570-650\text{ cm}^{-1}$ proved Mannich modification. After the carboxy methyl methyl cellulose reactions the peak in 9,55 ppm get higher and methylol hydroxyl ($-\text{CH}_2\text{OH}$) is belonged in 5,4 ppm. The peaks in 4,6-4,8 ppm belonged to $\text{O}-\text{CH}_2\text{NR}_2$ protons formed and in 2.2-3.4 ppm belonged $-\text{NCH}_3$ proton. Which in reaction amin/formaldehyde ratio is 1,2:1, the methylol hydroxy peak in 5,4 ppm, was not seen. While Ni ion can not be chellating with carboxy methyl methyl cellulose, the modified polymers chellate it. For the thermal properties, carboxy methyl methyl cellulose's T_m is $82,2^\circ\text{C}$,. Respectively, water, water+DMF and water+xylene as solvents' s T_m are 80,3-70,2-59,7.

Methyl hydroxy propyl cellulose is excepted to give Mannich reaction from 3 th carbon bonded $-\text{OH}$ and the alky substitution groups of $-\text{OH}$ hydrogen. Both using of 12:1 and 1,2:1 amine/formaldehyde ratio, the highest Mannich capacity and yield was reached by using water and water+xylene as solvent. As result, Mannich capacity and metal chellating properties are similar in both conditions. In IR spectra, there are peaks prove Mannich modification. While methyl hydroxy propyl cellulose includes aldehyde proton in 9,5 ppm, after reactions being with 1,2:1 amine/formaldehyde, the peak was seen lowest.

Mannich reactions of cellulose derivatives occurs with using different amin/formaldehyde ratio and in various solvents at lowest temperature. In conclusion, Mannich capacity and yield has changed with reaction condition. Besides the aminomethylation, methylol derivative has occurred. However, it is determined that according to using excess bases, cellulose ring has degraded and

methylol prences. When the reaction is in base excess, aldehyde proton formed and its neighbor active hydrogen gives reactions. Water and water+xylene as solvent are the best choices for the high Mannich capacity and yield. Metal chellating has increased with increasing of aminomethlation also, thermal stability has increased with increasing formaldehyde ratio.



1. GİRİŞ

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Bitkilerin tüm kısımlarında yer alan doğal polimerik maddelerden selüloz türevleri, polihidroksi gruplarının farklı etki ve reaksiyonları sonucunda, kimyasal ve fiziksel özellikleri geliştirilerek bir çok yeni bileşik sentezlenip çok çeşitli amaçlar için insanlığın hizmetine sunulmuştur [1]. Mannich reaksiyon organik kimyanın en önemli temel reaksiyon çeşitlerinden olup aktif hidrojen taşıyan bileşiklerin, formaldehit ve aminlerle kondenzasyonu anlamına gelir. Böylece aktif hidrojen, amino grubu ile yer değiştirir ve Mannich bazı olarak bilinen aminometil sübsütiye bileşikleri elde edilir[2].

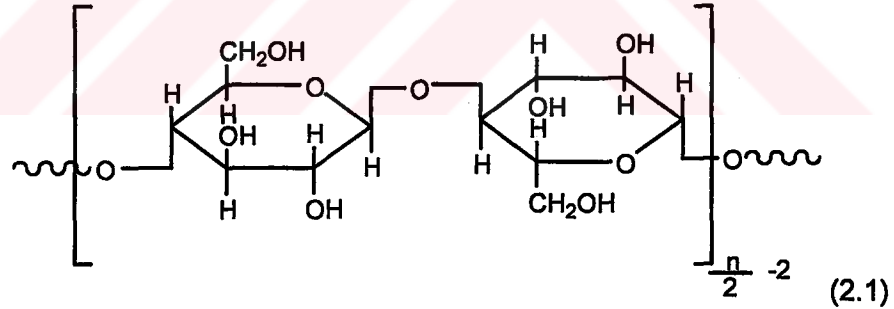
Çeşitli organik reaksiyonların temel basamağı olan Mannich reaksiyon uygulanarak farklı yapılardaki ürünler sentezlenir. Selüloz ve türevleri de –O atomunun elektron çekici davranışı sonucu aktif hidrojen içerirler. Dolayısıyla, Mannich reaksiyonları gerçekleştirilir [3].

Bu çalışmada, metil selüloz, karboksi metil metil selüloz ve metil hidroksi propil selüloz bileşiklerinin bazik ortamda farklı çözücü sistemleri ve değişen dimetilamin/formaldehit mol oranlarında Mannich reaksiyonlarının gerçekleştirilerek, ele geçen ürünlerin çeşitli spektroskopik ve kantitatif yöntemlerle aydınlatılması ve metal tutma gibi endüstriyel kullanım alanlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

2. TEORİK KISIM

2.1. Selüloz

Bitkilerin tüm kısımlarında yer alan ve destek maddesi olan, doğada en yaygın bulunan organik madde özelliği taşıyan selüloz, glikoz moleküllerinin bir araya gelerek β -1,4 glikozid bağlanması ile meydana gelen lineer zincir yapısında olan doğal bir polimerdir. En kararlı olduğu yapı sandalye konformasyonudur ve bütün büyük sübsütiyeler ekvatoryal pozisyonunda yer alır. Moleküller arasındaki bu doğal etkileşimin doğası net olarak açıklanamamakla beraber, molekül içindeki hidrojen bağları, selüloz yapısının gücünün ve rijitliğinin anlaşılmasında önemli bir faktör olduğu belirlenmiştir. Aşağıda şekilde yer alan n sayısı polimer zincirinde yer alan anhidroglikoz ünite sayısını ve aynı zamanda polimerizasyon derecesini de gösterir. Her bir glikoz ünitesi 162g/mol ağırlığına sahip olduğuna göre polimer zincirinin molekül ağırlığı $n \times 162$ ile bulunur [2,4].

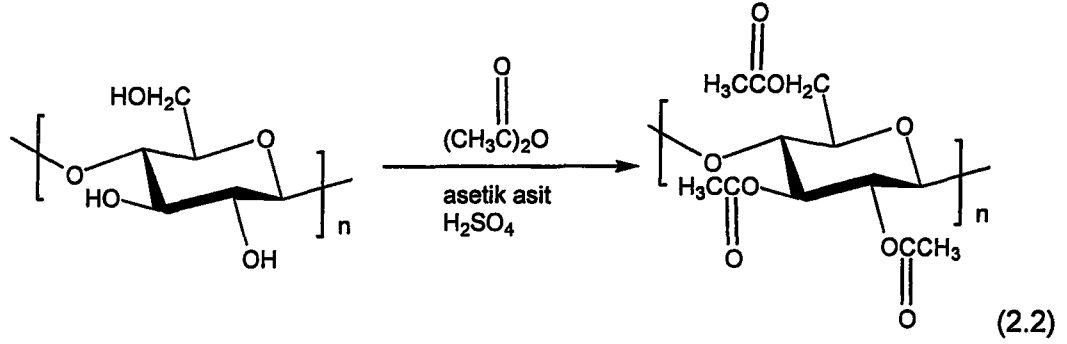


En önemli doğal polimerlerden olan selülozun, çeşitli reaksiyonlara uğratılarak kimyasal modifikasyonları gerçekleştirilir ve farklı amaçlarda kullanılan bir çok yeni bileşik sentezlenir.

2.1.1. Selülozun Kimyasal Reaksiyonları

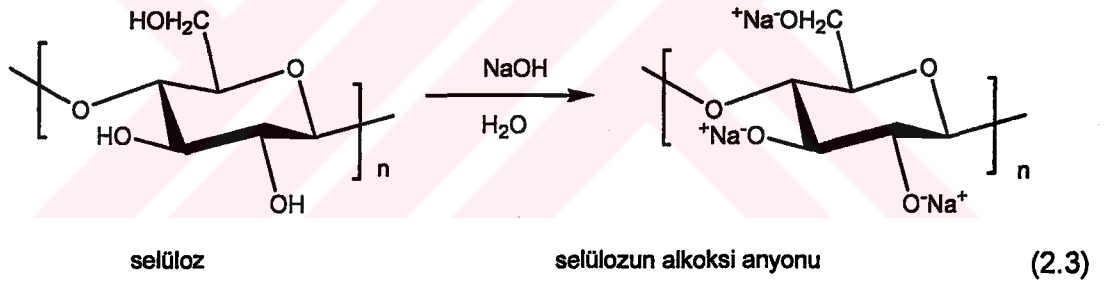
Selüloz, kimyasal ve fiziksel özellikleri geliştirilerek endüstride uygulama alanına sahip çok çeşitli yeni ürünlerin sentezlenmesinde kullanılan ilk polimerik maddedir. Selülozdaki polihidroksi grupları farklı reaksiyonlar sonucunda yeni ürünler oluşturmaktadır. Denklem (2.2)' de görüldüğü gibi, selüloz asetik anhidrit ile sülfürik asit katalizörlüğünde asetatına çevrilir. Selüloz molekülüne kaç asetat grubunun

ekleneceği reaksiyon başında selülozun fiziksel özelliklerine ve reaksiyon koşullarına bağlıdır [1].

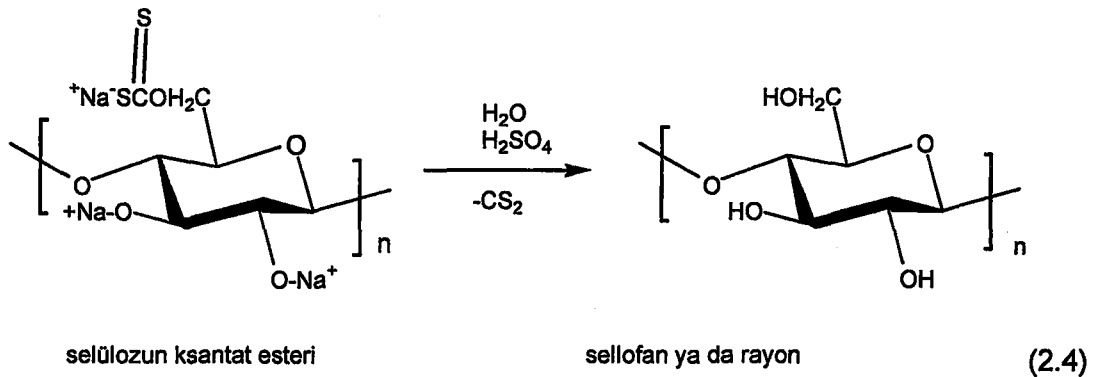


En çok kullanılan asetat, selüloz triasetattır. Bu asetik asit karışımında ya da organik çözücülerde çözülebilir. Selülozdaki serbest hidroksil grupları başka fonksiyonlarına dönüştürülerek selüloz zincirleri arası bazı bağlar da kopabilir. Türevlendirilmiş selülozun organik çözücülerde çözünürlüğü artar. Selülozun bu tür farklı reaksiyonları ile fiziksel özellikleri geliştirilerek aşağıda reaksiyonda görülen büyük öneme sahip çeşitli yeni bileşikler sentezlenmiştir.

Bazı ortamlarda hidroksil grupları alkoksid anyona çevrilir (2.3).

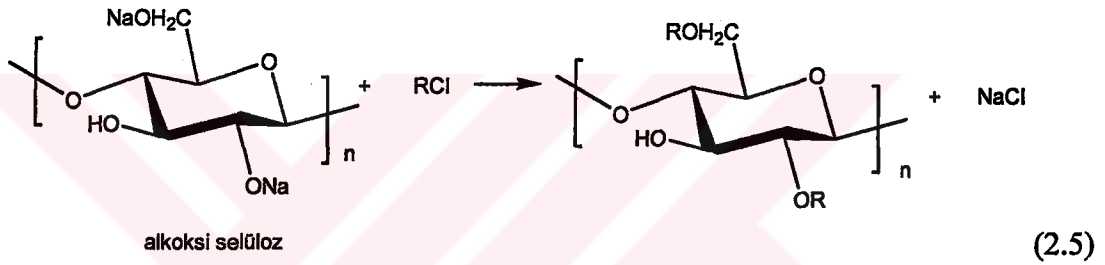


Bu nükleofilik anyonda karbondisülfide eklenir ve ksantat esterini verir. Selülozun ksantat esteri seyreltik sülfürik asitli ortamda karbon disüfit kaybeder ve fiziksel özellikleri gelişmiş rejenere elyaf (viskoz rayon elyafı) oluşur (2.4).



Benzer şekilde aynı işlem daha farklı mekanik özelliklerde sağlıklı ambalaj malzemesi olarak selülofan üretilir (2.4). Eğer selülozun alkoksi anyonu hidrojenle muamele edilirse rejenere selüloz çöker ve merserize elyafı oluşur [1].

Doğada bulunan selüloz, izolasyona uğratılıp saflandırma işlemlerinden geçirilerek denklem (2.3)' de görülen alkoksi selüloz üzerinden selüloz eterlerine dönüştürülür. Ham selüloz, kimyasal reaksiyonlarda kullanılabilecek istenilen seviyede saflığa ulaşana kadar çok çeşitli saflaştırma aşamalarından geçer. Ekstraksiyon sırasında ve diğer tüm kimyasal ve mekanik proseslerde selüloz zinciri kısalır. Polimerizasyon derecesini yükseltmek ekonomik açıdan mümkün değildir. Selüloz eterler doğada alkali, hidroksi alkali ve karboksi alkali türevleri halinde bulunurlar (2.5). Selüloz halkası üzerinde yer alan hidroksil grupları metil gibi sadece bir çeşit reaktanla sübsütüsyona uğratılırsa basit selüloz eter, metil ve hidroksi etil, metil ve hidroksi propil gibi farklı reaktanlar kullanılırsa karışık farklı eterler oluşturulur [4].



2.1.2. Selüloz ve Türevlerinin Fiziksel Özellikleri

Organik bir polimer olan selüloz, suda çözülen, yüksek oranda nem tutma özelliğine sahip bileşiktir. 20°C'de özgül ağırlığı 1,12g/cm, %10'luk çözeltide ise pH 8,5±1.0 ve viskozitesi 750 cp değerindedir. pH 3'e kadar asitlere, pH 13'e kadar alkalilere, 200 ppm'e kadar klor, sert sulara ve elektrolitlere karşı dayanıklılık gösterir. Selülozun endüstriyel kullanımını arttırmak üzere modifikasyonları gerçekleştirilir. Selüloz eterler, non iyonik ve iyonik olmak üzere ikiye ayrılır. Örneğin karboksi metil metil selüloz negatif yüke sahip iyonik selüloz eterdir. Metil selüloz gibi selülozik eterler ise elektrik yükü açısından nötraldir. Non iyonik selüloz eterler soğuk suda çözülenler, soğuk ve sıcak suda çözülenler ve organik çözücülerde çözülenler olarak gruplandırılabilir. Soğuk suda çözülenlere metil selüloz, hidroksi propil selüloz, soğuk ve sıcak suda çözülenlere hidroksi etil selüloz, organik çözücülerde çözünenlere ise etil selüloz örnek gösterilebilir. Hem soğuk suda hem de sıcak suda, farklı alkol karışımlarında ya da halojenlenmiş hidrokarbonlarda çözünen özel selülozik eterler vardır.

Dekompoze olma sıcaklıkları 220-270°C arasında değişir. Maksimum 8% nem içerirler. 20°C'de sulu çözeltileri pH 2 ile 11 arasında kararlıdır, 2 % lik çözeltisinin donma noktası 0°C ve 20°C'de yoğunluğu 1,0032 g/ml'dir [4, 5].

Çalışmamızda kullanılan selüloz eterlerin fiziksel özelliklerine bakıldığında, renklerinin beyaz ya da koyu beyaz, görünümünün ise granül ya da farklı boyutlarda taneciklerden oluşan toz şeklindedir. Soğuk suda çözülürler ya da şişerler ve kolloidal çözelti verirler. Bazıları ise sıcak suda ya da özel organik çözücü karışımlarında çözülür.

2.1.3. Selüloz Türevlerinin Uygulama Alanları

Selüloz türevlerinin endüstride, ilaç sanayiinden gıdaya, temizlik ve yapı malzemelerine kadar çok çeşitli uygulama alanları bulunmaktadır. Culminal selüloz türevleri su tutma özelliğini yükselttiği için yapı malzemelerinde kireç ve alçıya eklenir. Bunun yanında, plastik endüstrisinde, yapıştırıcı madde olarak ve yine kireçle beraber viskozite kontrolü sağlamak amacı ile kullanılır. Ayrıca duvar kağıtlarının yapıştırılmasında da selüloz türevleri ile üretilen maddeler kullanılır. Boya ve verniklerde de selüloz türevleri iyi su tutma özellikleri neden ile akışkanlık kontrolünü sağlarlar, PVC üretiminde koruyucu tabaka oluşturarak absorpsiyon, yoğunluk ve parça büyüklüklerinin dağılımını etkilerler.

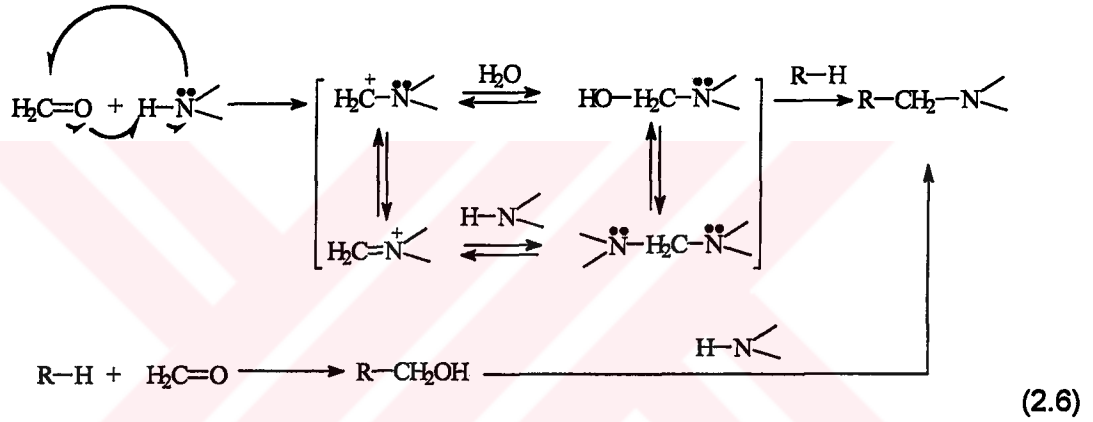
Film oluşturma özelliklerinden dolayı selüloz türevleri sigara endüstrisinde de kaplama amaçlı kullanılır. Ayrıca, selüloz türevleri temizleme ajanlarının temizleme özelliğini attırdığı için özellikle çamaşırhanelerde kullanılan temizleme amaçlı deterjanlara eklenir. Kozmetik endüstrisinde deri ile uyumlu olmalarının yanı sıra stabilize ve emülsiye etme özellikleri nedeni ile diş macunlarında, şampuanlarda, sabunlarda, kremlerde ve losyonlarda kullanılır. İnce film oluşturma kaplama özellikleri nedeni ile ilaç endüstrisinde tabletlerin kaplanmasında, spreylerin film teşkil ederek koruma tabakası sağlaması amacı ile ilaç endüstrisinde de kullanılmaktadırlar.

Selüloz türevlerinin insan metabolizmasına inert oluşu ve nötral olması nedeni ile düşük kalorili yiyeceklerde dolgu maddesi olarak, krem tatlılarda, pudinglerde ve jölelerde ince film oluşturmaları ve stabilize etme, dondurmalarda ve mayonezde de emülsiyon oluşumunu sağlama özellikleri nedeni ile gıda sanayiinde de kullanılmaktadırlar. Bunlardan başka pestisitlerde ve herbisidlerde, seramiklerde, deri ürünlerinde, formaldehit çözeltisinin stabilizasyonunda, baskı mürekkeplerinde ve tekstil endüstrisinde de selüloz eterler kullanılmaktadır [4].

2.2. Mannich Reaksiyonun Tanımı ve Mekanizması

Mannich reaksiyon; amin bileşiği ve formaldehit varlığında en az bir aktif hidrojen içeren bileşiklerin kondenzasyonu ile meydana gelir (2.6). Reaksiyonda aktif hidrojen aminometil grubu ile yer değiştirir [2, 3]. Mannich reaksiyon ilk yapıldığı 20.yüzyılın başlarında amin bileşiğinin HCl tuzu ile gerçekleştirilirken özellikle polimerlere uygulanması ile sulu emülsiyonunda reaksiyonlar yapıldı [7].

Mannich reaksiyonda karbonil bileşiği olarak formaldehit, para formaldehit veya 1975'lerde 1,3,5 trioksan kullanılabileceği gibi amin bileşiği olarak da primer, sekonder amin kullanılabilir. Mannich reaksiyonun (2.6)' de görüldüğü gibi iki yoldan gerçekleştiği ve genelde bu karışık reaksiyon mekanizmalarının reaktan seçimi, reaksiyon koşullarının belirlediği düşünülmektedir [3].



Bu yaklaşımlardan birincisine göre ilk basamak amin bileşiğinin formaldehite (aktif hidrojen içermeyen bileşik) atak etmesi ve metilolamin, R_2NCH_2OH , bileşiğinin oluşmasıdır. Diğer basamakta metilolaminden hidroksil eliminasyonu gerçekleşir ve metilen iminyum katyonu oluşur. Reaksiyon asidik ortamda ise hız belirleyen basamak aminin formaldehite atak etmesi, bazik veya nötral ortamda ise hız belirleyen basamak metilolaminde hidroksil eliminasyonu ve iminyum katyonunun oluşmasıdır. Son basamakta da iminyum tuzu, aktif hidrojen içeren bir bileşik ile bazik ortamda reaksiyon verir. Amin/formaldehit oranı, aminometilasyon sonucu oluşan yapıda önemli rol oynar. Mol oranı arttıkça metilenbisamin, $R_2NCH_2NR_2$, oluşumu da artar [6]. Diğer bir yaklaşım ise aktif hidrojen taşıyan bileşik ile formaldehitten metilol oluşumudur. Bu yol mümkün gibi gözükmesine de hidroksi metil türevleri ve alkil aminlerle başarılı reaksiyonlar yapılmış ve Mannich bazı sentezlenmiştir [1].

Aminometillenmiş yapı ile ilgili aprotik ortamda yapılan çalışmalarda, metilol aminin tersine metilen bis aminin reaktivitesinin ya daha düşük olduğu ya da aktivitenin

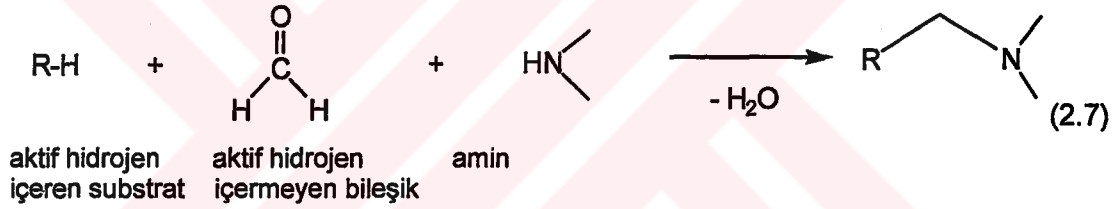
olmadığı görülmüştür. Ayrıca metilen bis amin oluşumunun S_N2 mekanizması ile olduğu görülmüştür [6].

Substrattaki aktif hidrojen birden fazla ise Mannich kondenzasyon bu hidrojenler üzerinden devam eder.

Hidrojen sayısı birden fazla olan aminlerle de Mannich reaksiyon devam eder. Örneğin, primer aminlerle olan Mannich reaksiyonlara bakıldığında ilk ürünün sekonder amin olduğu fakat daha sonra tersiyer amin vermek üzere reaksiyona girdiği görülmüştür. Aktif hidrojen içeren bileşik ile amonyak veya amonyum tuzu ve formaldehit ile reaksiyona girdiğinde oluşan ilk ürün primer amindir. Daha sonra basit ketonlar ile reaksiyona giren primer aminden tersiyer amin oluşur.

2.3. Mannich Baz Sentezinin Bileşenleri Yönünden İncelenmesi

Mannich reaksiyon; (2.7) denkleminde kabaca görüldüğü gibi aktif hidrojen içeren substrat, aktif hidrojen içermeyen bileşik ve amin bileşiklerinin kondenzasyonudur.



Bu bölümde; ürün yapısı bu üç bileşene bağlı olduğu için her üç bileşen alt başlıklarda incelenmiştir.

2.3.1. Substratlar

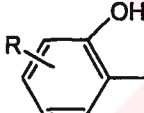
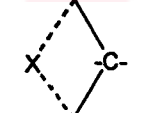
Mannich reaksiyonda sentezlenen ürünün yapısı üzerinde substrat seçimi büyük önem taşır. Mannich bazlar aminometilasyon olduğu atoma göre C-Mannich Bazı, N-Mannich Bazı, O-Mannich Bazı...gibi adlar alır. Literatür incelendiğinde substrata göre amino metilleme C-, N-, O-, S-...atomları üzerinden olduğu bir çok çalışma bulunmuştur. Tablo 2.1'de Mannich reaksiyonlarda kullanılan substratlara bağlı olarak oluşan Mannich bazların genel bir sınıflandırılması yer almaktadır.

S-Mannich Bazı oluşturmak üzere aktif hidrojen içeren C-H substratlarında heteroatomik çekirdekleri ile aktiflenmiş alkil türevleri ve $-\text{NH}_2\text{SO}_2\text{R}$ grupları ile aktiflenmiş benzer substratlar ile ilgili araştırmalar devam etmektedir [6].

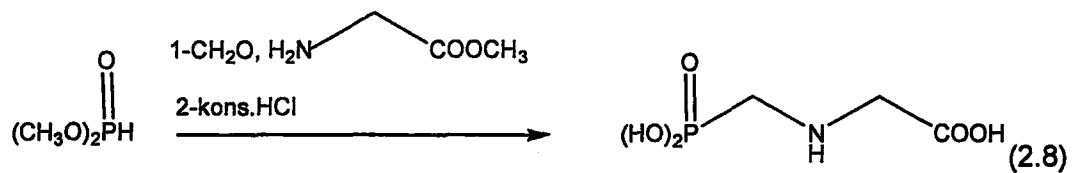
Aminometilasyon reaksiyonlarında arsinin X-H substratı olarak kabul edilip ve purinin ve primidin bazlarının aminometilasyonu üzerine ilginç çalışmalar yapılmış,

bu çalışmalar ile kaprolaktanın aminometilasyonu sonunda N- ve O-Mannich bazı yapılmıştır.

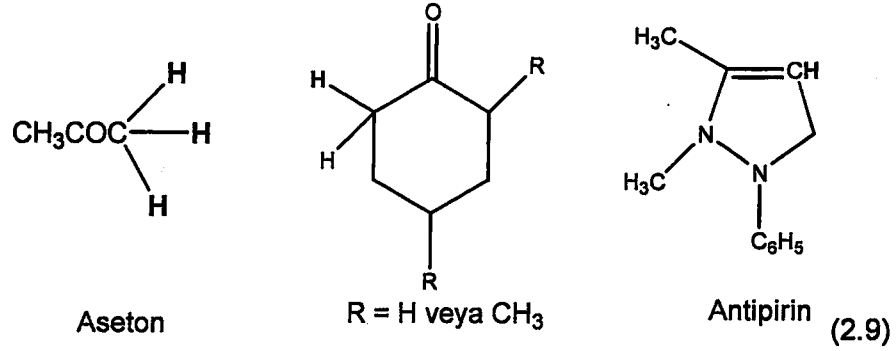
Tablo 2.1. Substrat yapısına göre Mannich bazlarının genel sınıflandırması

C-Mannich Baz	N-Mannich Baz	O-, S-, P-, As- Mannich Baz
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{N} \\ \\ \text{X}-\text{C}- \\ \\ \text{X} = \text{N-heteroaromatik halka,} \\ \text{karboksi-, nitro grubu,...} \\ \\ \text{X}=\text{C}- \\ (\text{X} = \text{R}_2\text{C}, \text{R}-\text{N}) \\ \\ \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}- \\ \\ \text{R} \end{array}$  (veya NH- aktif.benzen halkası)  heterohalka (X = N, O,...)	$\begin{array}{c} \text{R}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{N} \\ \\ \text{X} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{N} \\ (\text{X} = \text{O}, \text{S}) \\ \\ \text{X} \end{array}$  heterohalka (X = N, O,...)	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{N} \\ \\ \text{R}-\text{S}- \\ \\ \text{R}-\text{SO}_2- \\ \\ \text{R}-\text{P}- \\ \\ \text{R}-\text{PO}- \\ \\ \text{R}-\text{As}- \end{array}$

Substrat doğrudan aminometilasyon için tercih edilmeyen bir yapıda olduğunda reaksiyon daha kolay gerçekleşmesini sağlayacak bir substrat seçmek genel bir uygulamadır. Denklem (2.8)' de fosforik asidin Mannich bazı buna örnek verilebilir. Bunlar alkil ester gruplarının aminometilasyonu oradan da ester gruplarının asit hidrolizi sonucu P-Mannich bazı ele geçer.

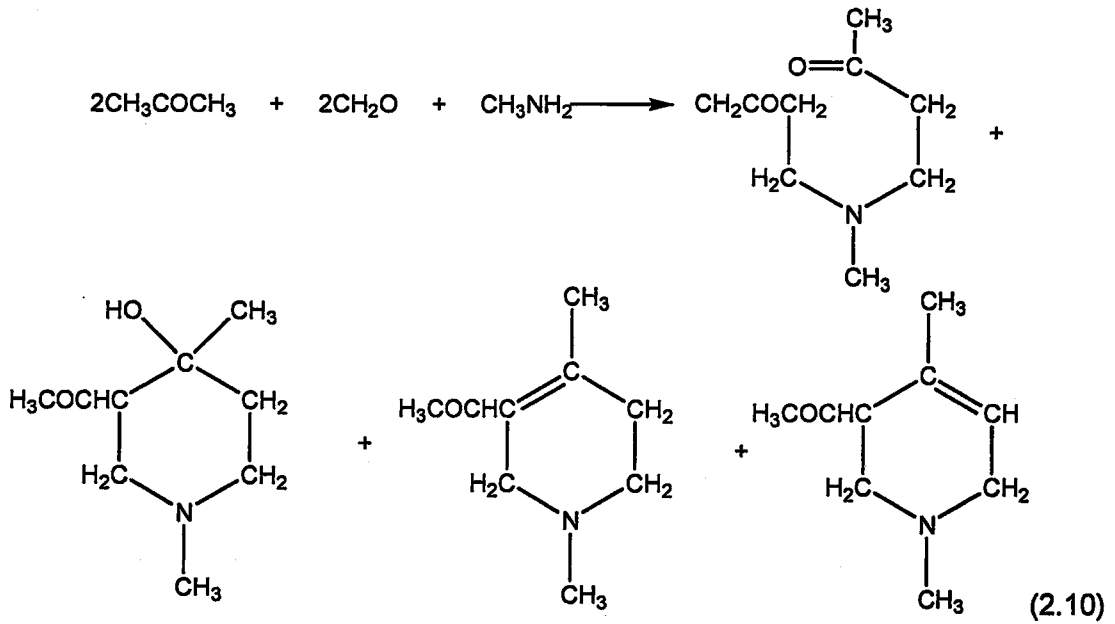


Literatüre bakıldığında en çok ve ayrıntılı çalışmanın C-Mannich bazı ile ilgili olduğu görülmüştür. En çok kullanılan substratlardan biri ketonlardır. Örneğin substrat doymuş ketonlar, sikloalkanonlar, α , β - doymamış ketonlar, alifatik aromatik ketonlar, heterosiklik bileşiklerde ve aromatik halkada karbonil grubu içeren heterosiklik ketonların kullanıldığı bir çok çalışma vardır. Bir kaç keton örneği (2.9)'da gösterilmiştir [1].

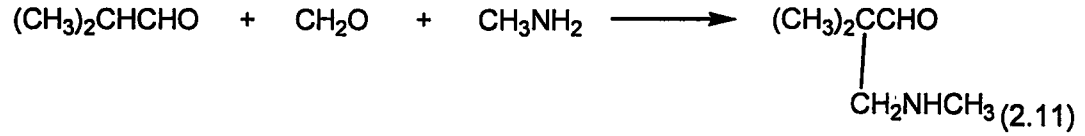


Bazı ketonların Mannich reaksiyon vermediği görülmüştür. o- aminoasetofenon ve onun asetil ve benzoil türevleri ve m-aminoasetofenon, p-asetoamino fenon ve β - tetralon bunlara örnek verilebilir. Ayrıca 1-fenil-3-metilpirazolon-5, 1-fenil-5-metilpirazolon-3, barbiturik asit de reaksiyon vermeyen ketonlardandır [2].

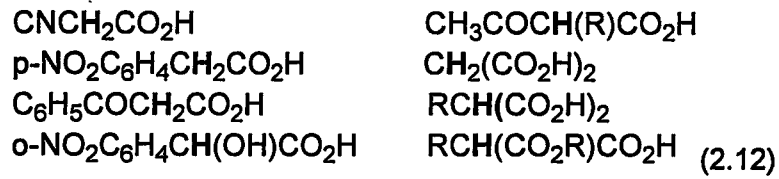
Alifatik ketonlar ve primer aminler çok sayıda ürün verir. Örneğin denklem (2.10)' da görülen formaldehit, dietilketon ve metilen amin ile yapılan Mannich reaksiyonlarda dört farklı ürün ayrılmıştır.



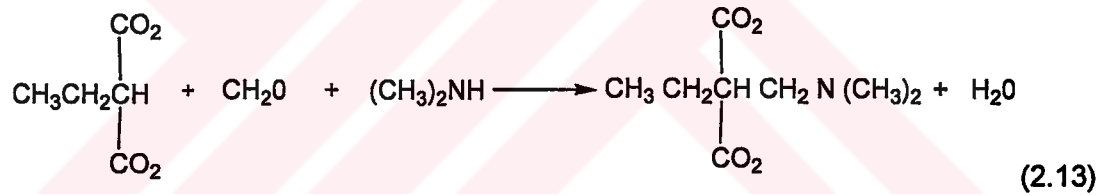
Sekonder aminlerle **aldehit**lerin Mannich reaksiyon davranışı ketonlarınkine benzer. Primer aminler ve aldehit ile 1970'li yıllara kadar belirlenen tek reaksiyon (2.11)'de görülmektedir. Reaksiyonda formaldehit, isobutilaldehit ve metilamin kullanılarak Mannich kondenzasyon gerçekleştirilmiştir.



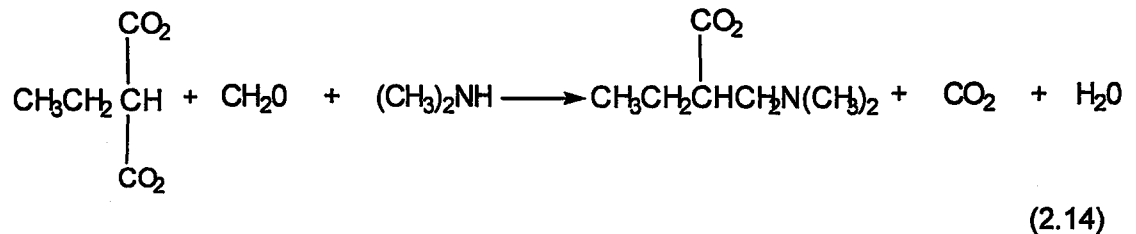
Çok sayıda **karboksilli asit** sekonder aminlerle aldehit ya da ketonların yerine kullanılabilir. Asitlerde sekonder amin tuzlarına kıyasla çoğunlukla sekonder aminler tercih edilir. Aşağıda iyi C-Mannich reaksiyon veren bazı asitler verilmiştir.



Etilmalonik asit, formaldehit ve dimetilamin reaksiyonundan sadece bir aktif hidrojenin yer değiştirdiği reaksiyon (2.13)'de verilmiştir.

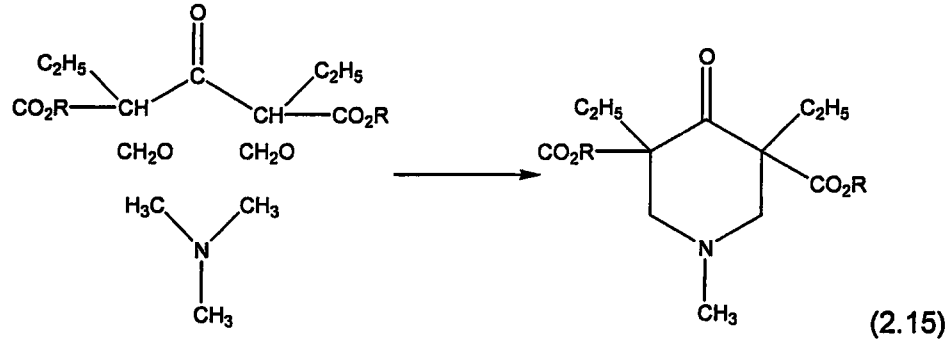


Genelde yan reaksiyon ürünleri de meydana gelir. Buna örnek olarak aşağıda görülen etilasetoasetikasit, formaldehit ve dimetilamin ile asidin dekarboksilasyonu meydana gelir.

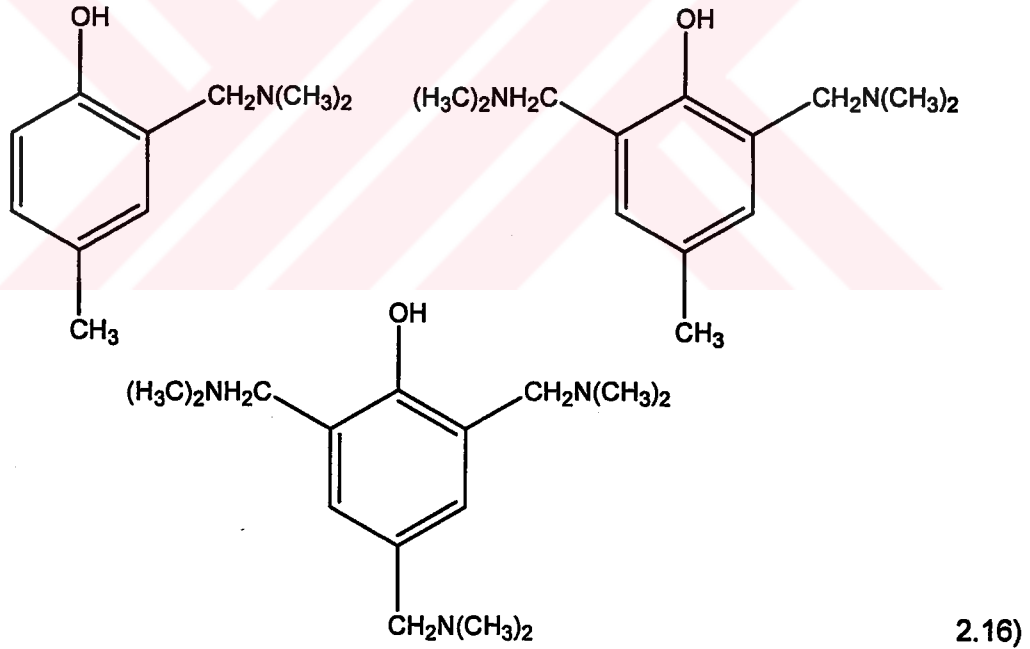


Primer aminlerle karboksilli asitlerin Mannich reaksiyonları sekonder aminlerle olana benzer ve benzer türde ürünler verirler. Oluşması muhtemel ilk ürün kondenzasyonla meydana gelen tersiyer amindir. Primer aminlerin aktif hidrojeni 1,3 pozisyonunda olan polikarbonil bileşiklerinde kullanıldığında siklik ürün oluşması

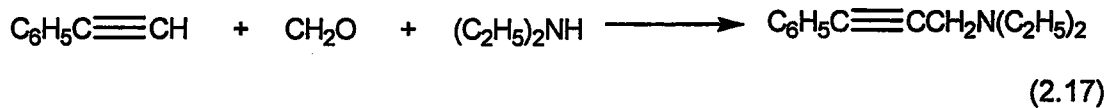
beklenir. Denklem (2.15)' de görülen α, α dietilasetondikarbosiklik asit, formaldehit ve metil amin ile pridin verirler.



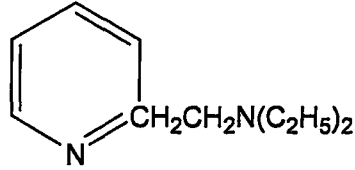
Primer aminler **fenollerle** Mannich reaksiyon vermezler. Ancak sekonder aminlerle o- ve p- pozisyonlarından C-Mannich reaksiyon verirler. Fenolden, 4-asetaminofenol, o- ve p-kresol, m-kresol, 3,5,-dimetilfenol, 2-metil-4-etilfenol, 2- ve 4-metoksi fenol, β -naftol ve 8-hidroksikinolinin formaldehit ve dimetilamin, piperidin veya morfolin ile olan reaksiyon ürünleri belirlenmiştir. p-krezolden mono ve disübsütiye ürün, fenol ve m-krezolden trisübsütiye (2.16)' da görülen ürün oluşur.



Asetilenler, primer aminlerle Mannich reaksiyon vermez. Sekonder aminlerle fenilasetilen ve 2-nitro,2-amino ve 4- metoksi türevleri gibi sübsütiye olmuş türevleri formaldehit ve sekonder aminlerle reaksiyon verir (2.17).



Piridinde bulunan α metil grubu ya da kinolin çekirdekleri, metil ketonda bulunan metil gruplarının hidrojenleri ile aynı aktiviteye sahiptir (2.19). Mannich reaksiyon vermesi beklenen bileşikler şunlardır: α -pikolin, 2-metilkinolin, 2-metil-4-hidroksikinolin, 2-metil-8-nitrokinolin ve 2-etosi-4-metilkinolin; dimetilamin, dietilamin, metildietilamin, piperidin, metilamin ve diğer serbest aminler ile kondenze olurlar. Örneğin α -pikolin, formaldehit ve dietilamin ile 2-(β -dietilaminoetil)-piridin verir [2].



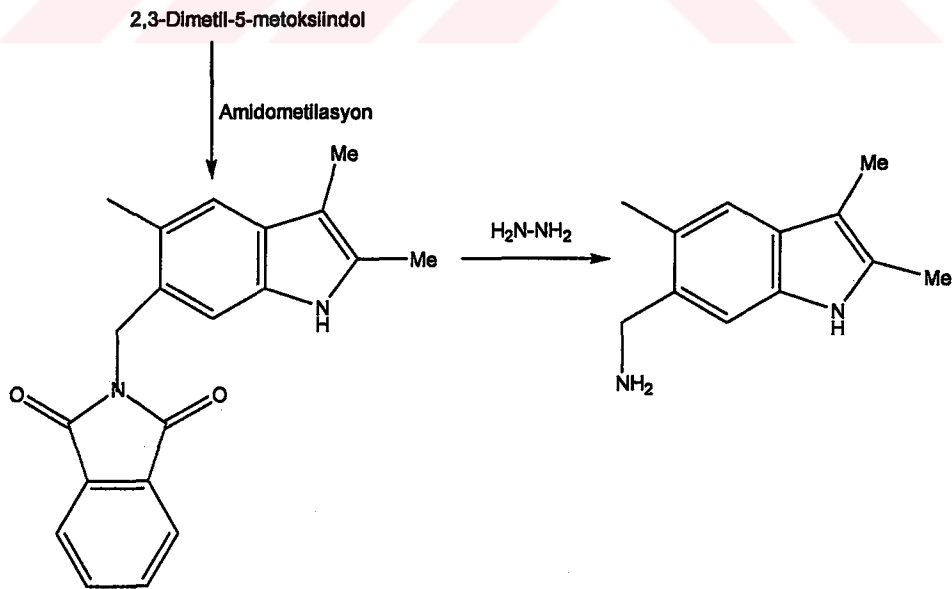
(2.18)

2.3.2. Amin Reaktifleri

Dimetilamin, dietilamin, piperidin gibi klasik aminlerin yanında farklı farmakolojik açıdan önemli ürünlerin ya da şelatların oluşturulması gibi amaçlar için kullanılan çok sayıda amin bileşiği vardır. Bunlardan gentamisin ve bis-2-kloroetilamin veya boronların bazı amino türevleri antibiyotiklerin ve çeşitli ilaçların sentezinde kullanılır.

Ayrıca makromolekül amino türevleri Mannich reaksiyonlarda kullanılan sıradışı amin bileşiklerini sağlar.

Amid -NH protonları da Mannich reaksiyonlarda amin bileşiği olarak kullanılabilir. Aşağıda amid bileşiği ile gerçekleştirilen bir reaksiyon verilmiştir [6].



(2.19)

Mannich reaksiyonda kullanılan aminler, primer aminler, sekonder aminler ve amonyaktır [1]. Mannich reaksiyonda kullanılan bazı sekonder ve primer aminler Tablo 2.2' de görülmektedir.

Tablo 2.2. Mannich Reaksiyon Veren Bazı Sekonder ve Primer Aminler

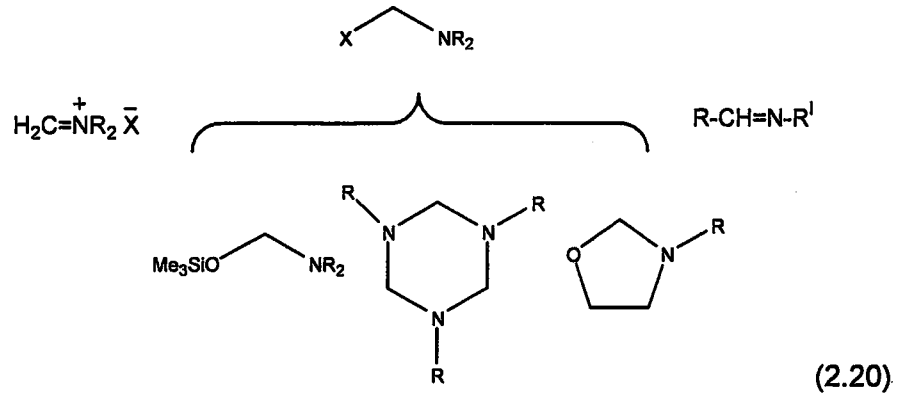
Sekonder Aminler	Primer Aminler
Dimetilamin	Metilenamin
Dietilamin	Etilamin
Diazoamilamin	Allilamin
Piperidin	Benzilamin
Morfolin	Etilaminoasetat
Piperazin	β -Kloroetilamin
1,2,3,4-tetrahidroizokinolin	ω -Aminoasetofenon
6-metoksi-1,2,3,4-tetrahidroizokinolin	Tetrahidro- β -naftilamin
Benzil-(2-sikloheksanonilmetil)-amin	β -Hidroksietilamin

Sekonder aminlerden dimetilamin oldukça reaktiftir ve genelde yüksek verimle ürün oluşmasını sağlar. Dietilamin ise dimetilamine göre daha az reaktiftir. Ayrıca 2-asetil furan ve formaldehit normal olarak dimetilamin tuzu, dipropil amin, di-n-butilamin ve dietanol amin ile reaksiyon verirler, dietilamin tuzu ile reaksiyona girmediği görülmüştür. Bunlardan başka dimetilamin, dietilamin ve dipropil amin Mannich reaksiyonda iyi sonuçlar vermiştir. Fakat n-butilamin ve dietanolamin ile yapılan bazı Mannich reaksiyonlardan sonuç alınamamıştır.

Amonyak, Mannich reaksiyonlarda amonyak, primer ve sekonder aminlere oranla daha az tercih edilmiştir, çünkü aktif hidrojen içeren bileşik ile reaksiyona giren amonyak ya da amonyum tuzu ve formaldehitin Mannich kondenzasyon sonucunda ilk ürün olarak primer amin oluşturmaktadır [2].

2.3.3. α -Pozisyonunda Aktif Hidrojen İçermeyen Reaktifler (Aldehitler)

Genelde aldehit yapısı olarak tercih edilen formaldehit dışında para formaldehit veya 1,3,5-trioksan kullanılırken, bazı durumlarda formaldehit metilen dihalojenürleri CH_2XY veya klorometileter türevleri ile kolaylıkla yer değiştirebilir. Çoğu durumda aminometilasyon reaksiyonu, daha önceden oluşturulmuş aminometilleme reaktifleri kullanılarak yapılır. Azometin türevlerine ait bu tür bir reaksiyon (2.20)'de verilmiştir



Metilen iminyum tuzları, metilen-bis-amin, formaldehit N-O asetalleri ya da metil halojenürleri ile uygun bir şekilde sentezlenir. Bu bileşikler alkil karbonil bileşikleri ile esterler, laktonlar ve daha önce tanımlanan diğer substratlarla birlikte kullanılmıştır. Aktiflenmemiş aldehit, keton, fenol ve heterosiklik substratların C-aminometilasyonu iyi sonuçlar vermiş, N- aminometilasyonu ve P-veya As aminometilasyonu bu metotla güvenle gerçekleştirilmiştir.

Orgonometalik türevler ile (grignard reaktifi gibi) aminometilleme ajanı olarak kullanılan metiliminyum tuzları, metilamin türevlerinin triarilmetil perklorat veya çeşitli alkil aminler üzerindeki elektrokimyasal reaksiyonlar ile oksitlenmesi sonucunda üretilir.

Çözücü cinsi ve reaktif derişimi metileniminyum tuzlarının reaksiyonunda önemli olabilir. Ayrıca anyon cinsi reaksiyonun kemo veya regio selektivitesini ve ürünün kararlılığını etkiler [6].

2.4. Mannich Polimerler

Mannich bazı ile yapılan çalışmaların gelişmesi ile son elli yıldır, polimerik moleküllerin uygun kimyasal Mannich modifikasyonları gerçekleştirilerek çok çeşitli kullanım alanlarına sahip ürünler sentezlenmiştir. Elektrolitikte kaplama, atık sularda flokülant oluşturma, yağlarda koruyucu ajan özelliklerinden başka, plastiklerde polimerik antioksidant, iyon değiştirme alanlarında Mannich reaksiyon ile modifiye edilmiş moleküllerden yararlanılır [7].

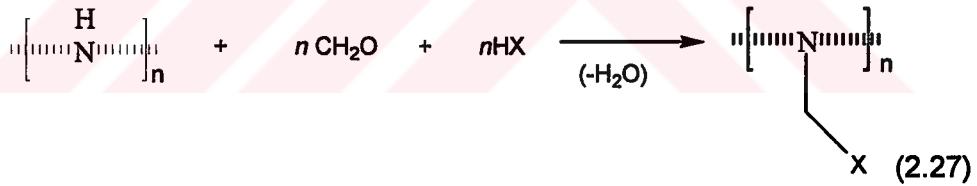
Literatüre bakıldığında, Mannich reaksiyonun polimerlere uygulanmasında daha çok poliakrilamid kullanılmıştır. Mannich reaksiyonun doğal polimer olan selüloz ve türevlerine uygulanması ile ilgili ilk çalışma ise 1973 yılında yapılmıştır. Polimer olarak selüloz veya nişasta seçilerek yapılan Mannich reaksiyonda ürün iyon değiştirme özelliğine sahip olmaktadır [8]. İleriki yıllarda selüloz ve türevleri ile

yapılan Mannich reaksiyonlara literatürde rastlanmamaktadır. Literatürdeki selüloz türevleri ile ilgili en son çalışmada, 1998'de etilendiamin selüloza, 8-hidroksikinolin-5-sülfoksiasit ile mannich reaksiyon yapılmış çeşitli metal iyonlarının tutulmasını sağlamıştır [9]. Selüloza benzer yapıda olan lignine, etilendiamin ve polietilenimin kullanılarak Mannich reaksiyonlar yapılmıştır [10]. Bunu takip eden yıllarda, asfalt emülsiyecisi, boya dispers etme özelliği de olan ligninin Mannich reaksiyonu ve modifikasyonları gerçekleştirilmiş ve çeşitli amaçlarda kullanılabilen katyonik yüzey aktif madde oluşturulmuştur [11,12]. Monosakkarit eldesinde önemli olan ligninden ticari olarak daha ucuz ve daha kolay üretim yapılması sağlanmıştır. Bununla birlikte farklı koşullarda lignine uygulanan Mannich modifikasyon ile anyon iyon değiştirme özelliği kazandırılmıştır [13]. 1999 yılında yapılan çalışmada nişasta-poliakrilamid graft polimerine Mannich reaksiyon uygulanmıştır [14]. 2005 yılında benzer bir çalışma ise doğal polisakkarit olan nişastanın patatesten çekilerek poliakrilamide uygulanan Mannich reaksiyon ile katyonik polimer yapıp, nişasta ile graft polimeri yapılarak flokülant özelliği kazandırılmıştır [15].

Polimerlerin Mannich aminometilasyonları polimerik substrat ya da polimerik aminlerle polimer zincirine amino veya X-gruplarına graft olması ile gerçekleştirilir.

2.4.1. Polimerik Amin ile Aminometilasyon

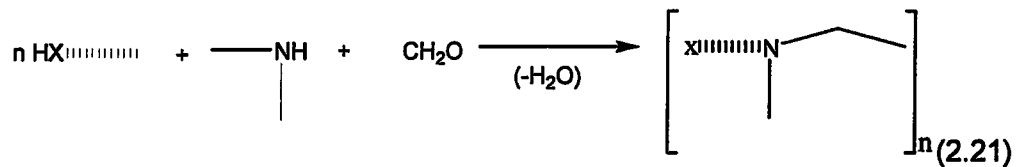
Polimerik aminler ile Mannich reaksiyon (2.27)' de gösterilmiştir.



Literatürde polimerik aminlerle yapılan az sayıda reaksiyon yer almakta, çoğunlukla bu tür reaksiyonların düşük molekül ağırlıklı bileşikler ile gerçekleştirildiği görülmektedir. Polialkilenamin kullanılarak sadece belli bölgelerde polimerizasyon gerçekleşir. Bu tür ürünler yağlama yağlarında katkı maddesi olarak kullanılırlar.

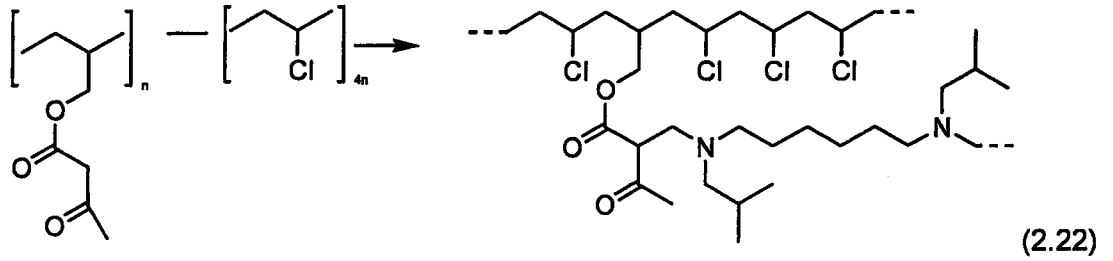
2.4.2. Polimerik Substrat ile Aminometilasyon

Polimerik substrat ile aminin kondenzasyonu aşağıdaki şekilde olur.

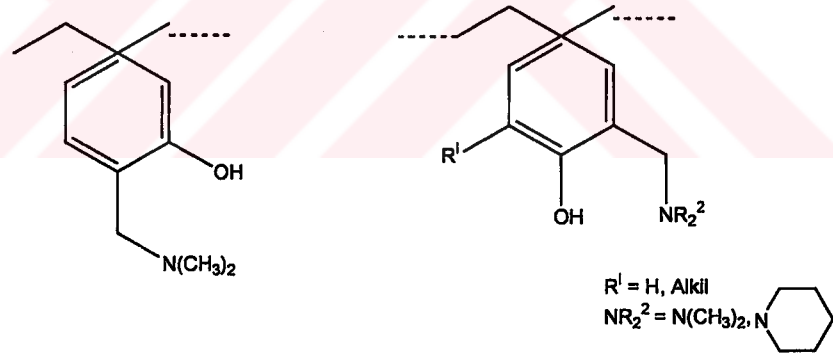


Substratın aktif hidrojen taşıyan grubu polimer molekülünde reaksiyona uygun durumda ise aminometilasyon gerçekleştirilir, aksi halde önce fonksiyonlandırma reaksiyonu yapıp ardından aminometilasyon gerçekleştirilir. Polimerik substratlardan aminometilasyon sonucu, C ve N Mannich bazları oluşturulur [7].

Denklem (2.22)' da görülen ketoamino türevlerinin vinilklorür/allilasetoasetatının asetoasetik grupları üzerinde gerçekleşen reaksiyon ürünü ateşe dayanıklı plastik üretimi karışımlarında yer almaktadır.



Bir diğer polimerik C-Mannich bazı da fenoller ile gerçekleştirilir. Bunun için poli(hidroksisitren) kullanılır. poli(3-hidroksisitren) ile yapılan modifikasyon (2.23)' de görülmektedir. Ürün N- kuarternizasyon geçirir ve epoksi oligomerleri ile krosslink yapar.

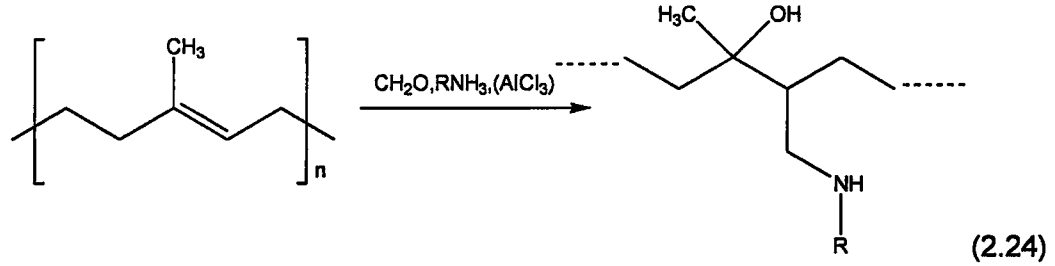


İyonik karakterli polimerlerin de modifikasyonuna çok sayıda örnek vardır. Burada uygun karboksillenmiş kopolimerler veya karboksi aminler ile aminometilasyon gerçekleştirilir. Polimerik Mannich bazın sülfolanması ardından amino grupları alkil halojenürlerle kuarternizasyonu gerçekleştirir.

Fenol grubu içeren polimerler içinde fenol formaldehit reçineleri aminoasitler ile amino metillenir ve bu ürünler su bazlı kaplamalarda kullanılır.

Sonuçta doğal polimerlerden olan ligninde benzer bileşiklerin modifikasyonları ile flokülant özelliği olan ürünler oluşturulur.

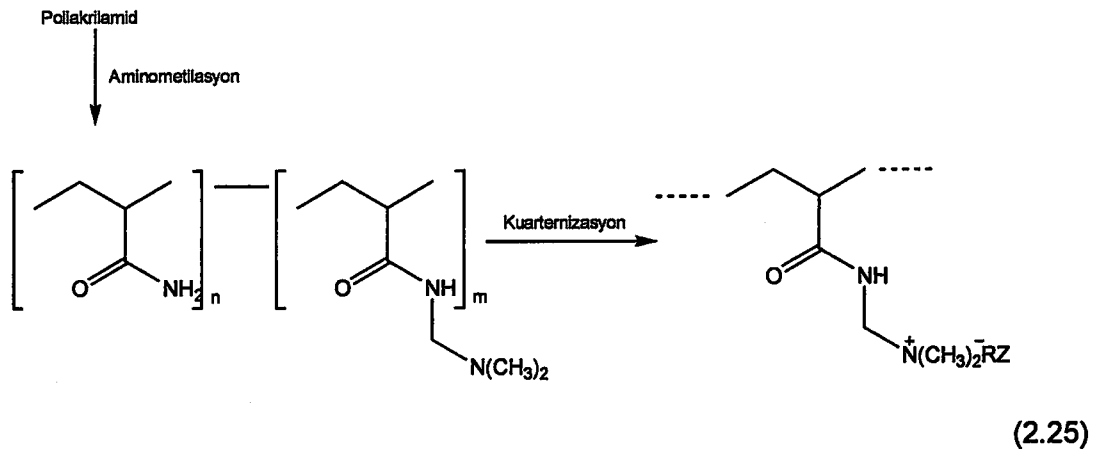
Bunlardan başka doymamış hidrokarbon içeren polimerik substratların C-aminometilasyonu da gerçekleştirilmiştir. Buna örnek olarak (2.24)' de görülen poliisopren verilebilir. Poliisoprenin modifikasyonu ile poliaminoalkoller sentezlenmiştir.



Polimerik substratlarda N-Mannich bazı sadece amid türevleri ile gerçekleşir. Aslında bu beklenen bir durumdur, çünkü çok önemli makromoleküller olan poliakrilamid, nylon ve proteinler poliamiddir ve bunlarla yapılan çok sayıda reaksiyon vardır.

Poliakrilamid ve analog polimerler en çok kullanılan sentetik polimerlerdendir. Bunun yanında polimetilakrilamid, N-alkil poliakrilamid, akrilamid kopolimerleri ve alkil-aril ve alkanol aminler Mannich reaksiyonlarında kullanılır.

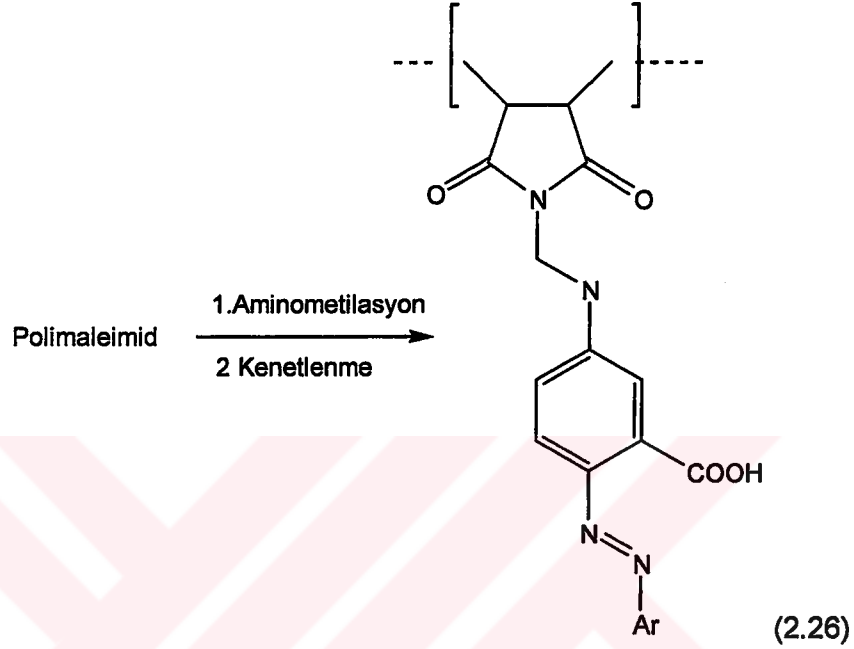
Poliakrilamid ile yapılan reaksiyon koşulları araştırılmaya devam ederken aminometilasyonun pH 7,4-10 aralığında yükseldiği ve ^{13}C NMR ile yapılan çalışmalar bu ortamda ana aminometilleme ajanının metilen bis amin olduğu belirlenmiştir (2.25).



Bu tür polimerlerin genellikle floküle etme ve su itme ajanı özelliklerinden dolayı kullanılırlar.

Ayrıca akrilamidin random kopolimeri, akrilik asit ve esteri ile beraber kuartern sistemlerinde kullanılır ve graft kopolimerlerde poliakrilamid veya poliakrilamidin

random kopolimerlerinin sentetik ya da doğal makromoleküller üzerine graft edilmesi ile yapılır. Bu ürünler daha çok katyonik elektrolitik kaplamada, iyon değıştirci maddelerde ve suda çözülen ksantat gumlarında kullanılır. Polimaleimidlerde aromatik aminlerde amino metilasyon yapıp ardından diazo türevleri ile kapling reaksiyonuna girerek (2.26)' de görülen polimerik zincire graft olur, renkli şelatlar oluşur ve pH indikatörü olarak kullanılırlar.



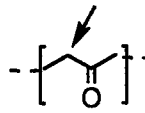
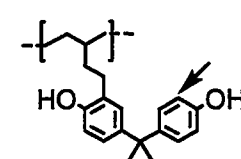
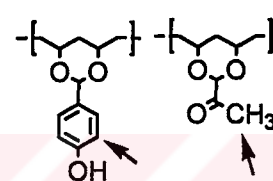
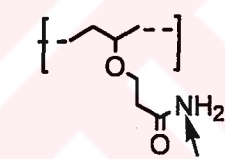
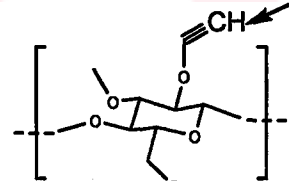
Her polimer Mannich reaksiyon vermez. Ancak fonksiyonlandırılarak Mannich reaksiyon verebilen aktif hidrojenli polimere dönüştürülebilir. Tablo 2.3' de istenilen bir pozisyonda Mannich reaksiyon vermeyen veya hiç Mannich reaksiyon oluşturmaya başlangıç polimerlerinin fonksiyonlandırılarak Mannich reaksiyon verebilen duruma getirildiği polimerler görülmektedir [7].

Örneğin, etilen/propilen kopolimeri Mannich reaksiyon vermez. Ancak fonksiyonlandırıldıktan sonra hegzametilen-bisamin ile aminometillendirilmiş ve deterjan ve yağlama formülasyonlarında kullanılan bir polimere dönüştürülmüştür.

1,2-polibütadien de benzeri işlemlerden sonra boya endüstrisinde kullanılan bir polimer türüne çevrilmiştir.

Selüloz türevleri ise benzer işlemlerden sonra kompleks yapma ajanı ve iyon değıştirme özellikleri gösteren türevlerine dönüştürülmüştür.

Tablo 2.3. Fonksiyonlandırıldıktan Sonra C- ve N- Mannich Bazı Verebilen Başlangıç Polimerleri ve Fonksiyonel Polimerler

Başlangıç Polimeri	Fonksiyonel Polimer
Etilen/propilen kopolimeri	
1,2-Polibütadien	
Polivinilalkol	
	
Selüloz veya nisasta	

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Metil Selüloz (MC400)	Henkel
Karboksimetil metil selüloz (CMMC)	Henkel
Metil hidroksipropil selüloz (MHPC20000)	Henkel
Dimetilamin	%43.75'lik çözeltisi, Meck
Dimetilformamid (DMF)	Meck
Ksilen	
Formaldehit	%37.5'lik çözeltisi
Aseton	Ak Kimya
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	Teknik
CuSO ₄ .5H ₂ O	
NiCl ₂	
CoCl ₂	

3.2. Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

3.2.1. FT-IR Spektrofotometresi

FT-IR spektrumları Perkin Elmer Spectrum One model spektrofotometre ile ölçülmüştür. Numelerin FT-IR spektrumları KBr ile pelet hazırlanarak ya da ATR aparatı kullanılarak alındı.

3.2.2. UV Spektrometre

Perkin Elmer model UV spektrometre kullanılarak maddelerin metal tutma özellikleri incelenmiştir.

3.2.3. DSC

Perkin Elmer DSC6 kullanılarak maddelerin termal özellikleri karşılaştırılmıştır.

3.2.4. NMR Spektrofotmetre

¹H-NMR spektraları 250 MHz Bruker AC-300 cihazında alınmıştır. ¹³C-NMR spektraları ise

3.3. Selüloz Türevlerinin Mannich Modifikasyonları

Metil selüloz, karboksi metil metil selüloz ve metil hidroksipropil selüloza aşağıdaki prosedürler uygulanarak reaksiyonlar yapıldı.

3.3.1. DMA/Formaldehit (12:1) Oranında Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

1,4 gr selüloz türevi 41,6 ml su içinde çözüldü ve 3,9 ml (33,3 mmol) dimetilamin (DMA) ile karıştırıldı. Na₂HPO₄ çözeltisi ile pH ayarlaması yapıldı, 35 °C 'de %37.5'lik formaldehit çözeltisinden 0,25 ml (3,3 mmol) eklendi ve reaksiyon karışımı 90 dakika karıştırıldı. Bu süre sonunda tekrar 1 ml (8,9 mmol) DMA eklendi. Reaksiyon karışımı birkaç dakika daha karıştırılıp sonlandırıldı. Elde edilen ürün asetonda çöktürülüp vakumda süzüldü.

Aynı reaksiyon koşullarında çözücü olarak 41,6 ml su yerine 33,3 ml su ve 8,3 ml DMF karışımı kullanılarak aynı reaksiyon tekrarlandı.

Benzer şekilde çözücü olarak 41,6 ml su yerine 33,3 ml su ve 8,3 ml ksilen karışımı kullanılarak aynı reaksiyon tekrarlandı.

3.3.2. DMA/Formaldehit (1,2:1) Oranında Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

1,4 gr selüloz türevi 41,6 ml su içinde çözüldü ve 3,9 ml (33,3 mmol) DMA ile karıştırıldı. Na₂HPO₄ çözeltisi ile pH ayarlaması yapıldı, 35 °C'de %37.5'lik formaldehit çözeltisinden 2,5 ml (33,3 mmol) formaldehit eklendi ve reaksiyon karışımı 90 dakika karıştırıldı. Bu süre sonunda tekrar 1 ml (8,9 mmol) DMA eklendi. Reaksiyon karışımı birkaç dakika daha karıştırılıp sonlandırıldı. Elde edilen ürün asetonda çöktürülüp vakumda süzüldü.

Aynı reaksiyon koşullarında çözücü olarak 41,6 ml su yerine 33,3 ml su ve 8,3 ml DMF karışımı kullanılarak aynı reaksiyon tekrarlandı.

Aynı reaksiyon çözücü olarak 41,6 ml su yerine 33,3 ml su ve 8,3 ml ksilen karışımı kullanılarak tekrarlandı.

3.3.3. DMA/Formaldehit (1:12) Oranında Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

1,4 gr selüloz türevi 41,6 ml su içinde çözüldü ve 3,9 ml (33,3 mmol) DMA ile karıştırıldı. Na₂HPO₄ çözeltisi ile pH ayarlaması yapıldı, 35 °C'de %37.5'lik

formaldehit çözeltisinden 25 ml (333 mmol) formaldehit eklendi ve reaksiyon karışımı 90 dakika karıştırıldı. Bu süre sonunda tekrar 1 ml (8,9 mmol) DMA eklendi. Reaksiyon karışımı birkaç dakika daha karıştırılıp sonlandırıldı. Elde edilen ürün asetonda çöktürülüp vakumda süzüldü.

3.4. Metal Tutma Özelliği

3.4.1. Bakır İyonu Tutma Özelliği

Bakır çözeltisinin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu 810 nm olarak belirlenip farklı konsantrasyonlarda bakır çözeltisi hazırlandı ve UV spektrometreden absorbansları ölçülerek ϵ değeri belirlendi. Belirli miktarda alınan sentezlenen numunelerin üzerine bakır çözeltisi ilave edilip bir gün beklendi. Daha sonra çözeltilerin absorpsiyonları tekrar ölçülüp buradan tutulan bakır miktarına geçildi.

3.4.2. Kobalt İyonu Tutma Özelliği

Kobalt çözeltisinin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu 510 nm olarak belirlenip farklı konsantrasyonlarda kobalt çözeltisi hazırlandı ve UV spektrometreden absorbansları ölçülerek ϵ değeri belirlendi. Belirli miktarda alınan sentezlenen numunelerin üzerine kobalt çözeltisi ilave edilip bir gün beklendi. Daha sonra çözeltilerin absorpsiyonları tekrar ölçülüp buradan tutulan kobalt miktarına geçildi.

3.4.3. Nikel İyonu Tutma Özelliği

Nikel çözeltisinin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu 720 nm olarak belirlenip farklı konsantrasyonlarda nikel çözeltisi hazırlandı ve UV spektrometreden absorbansları ölçülerek ϵ değeri belirlendi. Belirli miktarda alınan sentezlenen numunelerin üzerine nikel çözeltisi ilave edilip bir gün beklendi. Daha sonra çözeltilerin absorpsiyonları tekrar ölçülüp buradan tutulan nikel miktarına geçildi.

3.5. Kapasite Tayini

Volumetrik yöntemler kullanılarak % Cl miktarı ve azot içeriği tespit edildi. 25 ml su içeren iki erlenden 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 gümüş nitrat çözeltisi ile geri titrasyon yapıldı.

Aynı işlemler belirli bir miktar numune ile tekrarlandı [15].

Klor miktarı aşağıdaki şekilde belirlendi:

$$N \times (V_s - V_b) = \frac{m}{m_{eg}}, \quad m_{eg} = \frac{35,5}{1000} = 0,0355$$
$$N \times (V_s - V_b) = \frac{m}{0,0355} \implies m = 0,0355 \times N \times (V_s - V_b)$$
$$\% \text{ Cl}^- = \frac{0,0355 \times N \times (V_s - V_b)}{W} \times 100$$
$$\% \text{ Cl}^- = \frac{3,55 \times N \times (V_s - V_b)}{W} \quad (3.1)$$

N : 0,1 N NaCl'e göre hazırlanmış AgNO₃'ün normalitesi.

m : Bağlanan klor miktarı.

V_s : Numune kullanılarak yapılan titrasyonda harcanan AgNO₃'ün hacmi.

V_b : Numune kullanılmadan yapılan titrasyonda harcanan AgNO₃'ün hacmi.

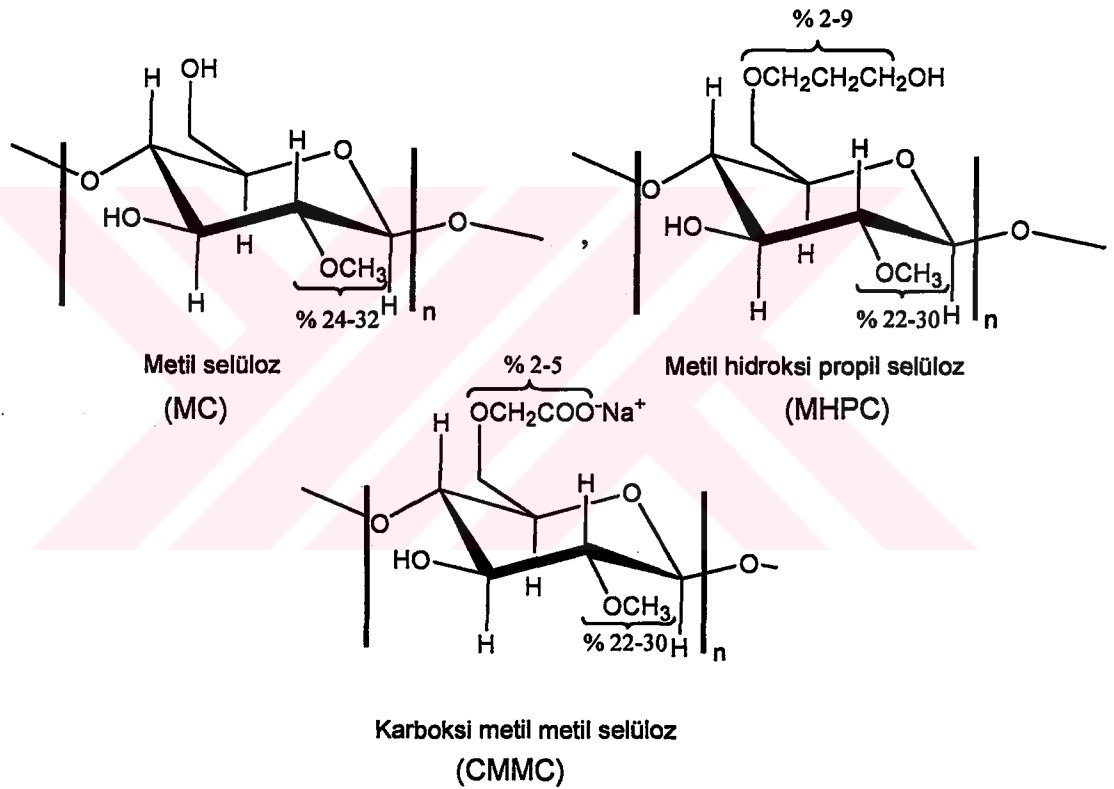
m_{eg} : Bağlanan klorun miliekivalent miktarı(g).

W : İlk başta alınan madde miktarı(g)

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Selüloz Türevleri ile Yapılan Reaksiyonlar

Çalışmamızda aktif hidrojen içeren bileşik olarak (4.1)'de görülen metil selüloz (MC), karboksi metil metil selüloz (CMMC) ve metil hidroksi propil selülozun (MHPC) Mannich modifikasyonları yapıldı.



(4.1)

Metil selüloz, karboksi metil metil selüloz ve metil hidroksi propil selüloz ile yapılan Mannich reaksiyon, dimetilamin/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 1:12 olduğu ortamda; su, su+dimetilformamid (DMF) ve su+ksilen çözücülerini kullanılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon şartları daha önce bölümümüz Organik Kimya Ana Bilim Dalı'nda yapılmış olan çalışmaya göre tespit edildi [16].

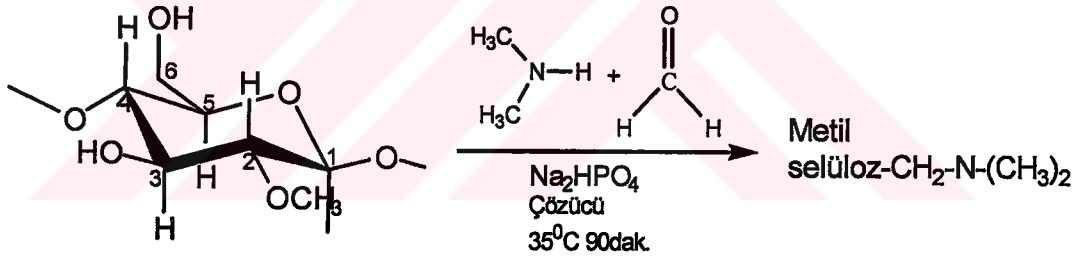
Reaksiyonlar manyetik karıştırıcı, geri soğutucu, üç boyunlu balonda, aktif hidrojen taşıyan bileşik olarak metil selüloz, karboksi metil metil selüloz ve metil

hidroksi propil selüloz, amin bileşiği olarak dimetilamin (DMA) ve aktif hidrojen taşımayan bileşik olarak formaldehit kullanılarak yapıldı. Katalizör olarak Na_2HPO_4 ile pH:10,5'e ayarlandı ve reaksiyon 90 dakika sürdürüldü. Reaksiyon sıcaklığı, selüloz türevlerini artan sıcaklık ile çözünürlüklerinin azalması nedeni ile 35°C olarak tercih edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ürün asetonda çöktürülüp vakumda süzüldü. Mannich reaksiyon ürünlerinin suda çözünürlüğünün artması beklendiğinden; ürünün tamamının ele geçirilip geçirilmediği; asetonlu çözeltinin, vakumda düşük sıcaklıkta aseton ve su aşırısının uzaklaştırılıp tekrar aseton ile çöktürmeye çalışılması ile belirlenmeye çalışıldı.

Sonuçlar ve değerlendirmede, her selüloz türevinin farklı DMA/formaldehit oranlarda yapılan reaksiyonları ayrı ayrı ele alınıp , önce spektral ve termal özellikleri, daha sonra kantitatif analiz sonuçları ve metal tutma özellikleri değerlendirilerek sonuca gidilecektir.

4.2. MC400 ile Mannich Modifikasyonlar

(4.2) formülünde görüldüğü gibi metil selülozun 3- ve 6- nolu karbonlara bağlı $-\text{OH}$ gruplarından Mannich reaksiyon verebileceği düşünülmektedir.



(4.2)

Amin/formaldehit oranı; aminometilasyon sonucu oluşan yapıda önemli rol oynadığı için metil selülozun Mannich modifikasyonu, DMA/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 12:1 olduğu koşullarda üç farklı çözücü sisteminde gerçekleştirildi. Yapılan reaksiyonların spektral ve kantitatif analiz sonuçları, her bir çözücü sistemi için ayrı ayrı değerlendirilip ortamdaki baz miktarına (veya amin/aldehit oranına) bağlı olarak iki ana başlık altında incelendi.

4.2.1. MC ile 12:1 DMA/Formaldehit Oranında Yapılan Reaksiyonların Sonuçlarının Değerlendirilmesi

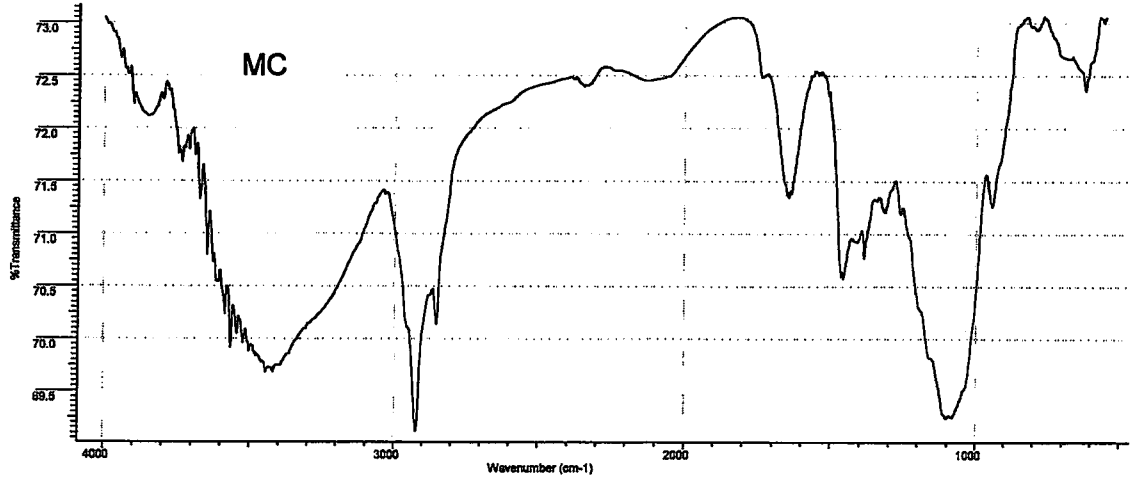
Metil selülozun Tablo 4.1'de görülen dimetilamin oranının yüksek olduğu ortamda yapılan reaksiyon sonuçlarına bakıldığında, en yüksek verime su+DMF çözücüsü kullanıldığında ulaşıldığı belirlendi. 1,4 gr selüloz türevinin reaksiyonu girmesi ile 1,6 gr ürün oluşması beklenirken yüzde verimlere bakıldığında su çözücüsü ile % 64, su+DMF çözücü karışımı ile % 81 ve su+ksilen çözücü karışımında ise % 75 verimle ürün sentezlendiği belirlendi. Bu durumda, su+DMF ve su+ksilen çözücü sistemleri kullanıldığında selüloz türevinin daha iyi çözüldüğü ve daha kolay reaksiyon verdiği düşünülmüştür. Mannich kapasite özellikleri karşılaştırıldığında ise % 47, 30 ve 42 ile su çözücüsü kullanıldığında sentezlenen ürünün en yüksek yüzdeye sahip olduğu görülmüştür. Su+DMF çözücülü sistemde Mannich kapasitenin düşük olmasına rağmen yüzde verimin yüksek çıkması, ürün üzerinde DMF tutulduğunu veya metilol oluşumu gibi farklı bir molekül oluştuğunu, o nedenle verimin su ve su+ksilen ile yapılan reaksiyon ürünlerinden daha fazla olduğunu düşündürmüştür.

Tablo 4.1. MC ile DMA/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 1:12 olduğu ortamda yapılan reaksiyonlar ve sonuçları

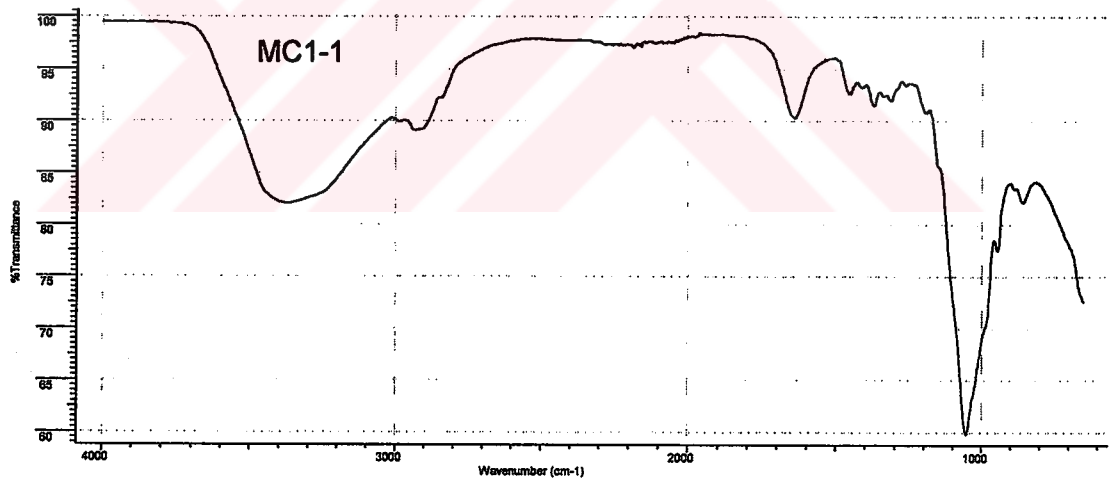
Deney Kodu	Çözücü	DMA g(mol/l)	Formaldehit g(mol/l)	Ürün g(%)	Mannich Kapasite %
	H ₂ O+DMF+Ksilen (%)				
MC1-1	100:0:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,02 (64)	47
MC1-2	100:0:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,2 (36)	95
MC1-3	10,0(2,4)	1,5(0,28)	10(2,4)	1,4 (22)	88
MC2-1	80:20:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,3 (81)	30
MC2-2	80:20:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,2 (35)	26
MC3-1	80:0:20	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,2 (75)	42
MC3-2	80:0:20	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,6 (48)	75

Metil selülozun farklı çözücülerde yapılan reaksiyon ürünlerine bakıldığında, benzer şekilde tüm ürünlerin IR spektrumlarında Mannich modifikasyonun olduğunu gösteren karakteristik -C-N gerilmeleri 1250-1020 cm⁻¹ de belirlenmiştir. 1125-1000 cm⁻¹ de görülen C-O gerilmelerinde meydana gelen değişiklikler ve 570-670 cm⁻¹ lerde yeni oluşan C-N gerilmeleri yapıda farklılıkların oluştuğunu göstermektedir. Su+DMF ve su+ksilen çözücüler ile yapılan reaksiyonlar sonucunda 1250-1020 cm⁻¹ de olması beklenen -C-N gerilmeleri net bir biçimde görülememiştir. Bu duruma, numunenin nem veya -CH₂OH içeriğinin fazla olması nedeni ile 1250-1020 cm⁻¹

bölgesinde pikin genişlemesinin neden olduğu düşünülmüştür. Numunelerin kurutulup tekrar IR spektrumları alındığında aynı görüntü elde edilmiştir. Dolayısıyla pik genişlemesinin $-\text{CH}_2\text{OH}$ oluşumlarından dolayı olduğuna karar verilmiştir. [17,18].



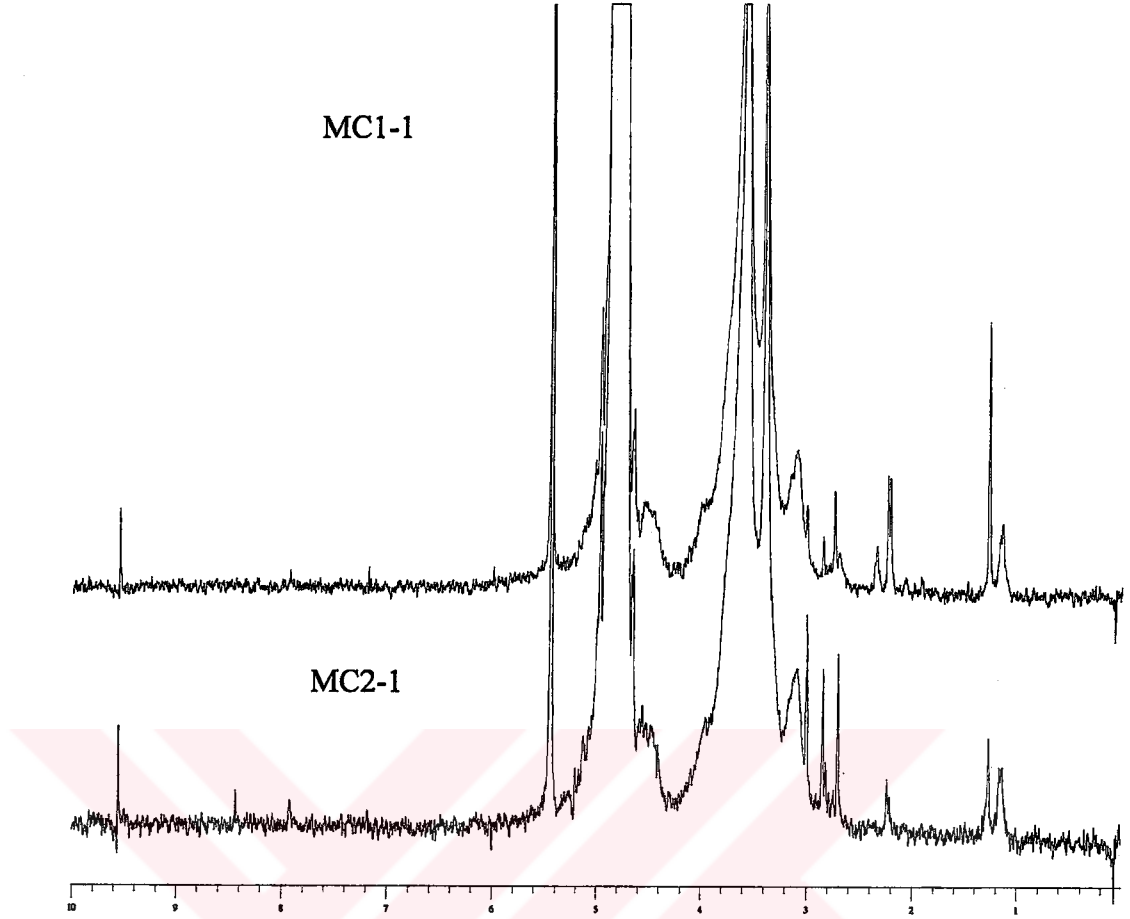
(a)



(b)

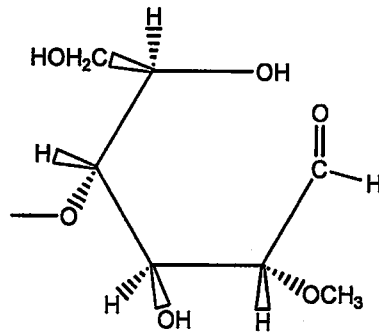
Şekil 4.1. (a) Metil selülozun IR spektrumu
(b) Metil selülozun 12:1 DMA/formaldehit oranında su (MC1-1) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünü

Bu yapıların D_2O ' de çekilen ^1H -NMR spektrumlarına bakıldığında farklı üç cins çözücü ile yapılan ürünlerin benzer spektrumları verdiği görülmüştür (Şekil 4.2).



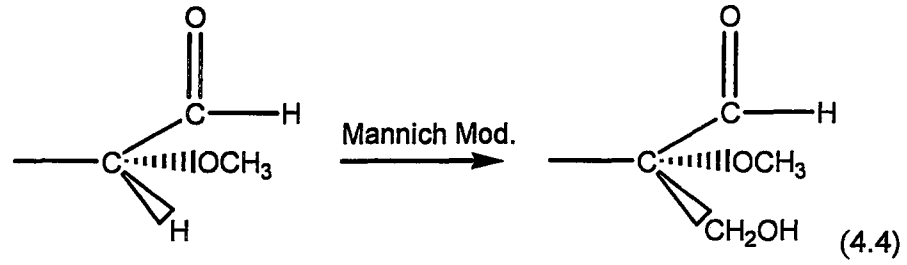
Şekil 4.2. Metil selülozun 12:1 DMA/formaldehit oranında su (MC1-1) ve su+DMF (MC2-1) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünü

Metil selülozun ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında 3,66 ve 3,48 ppm'lerde $-\text{CH}_2\text{O}-$ ve $-\text{OCH}_3$ protonlarına ve halkadaki protonlara ait pikler olduğu görülmektedir. Yapılan reaksiyonlar sonucunda spektrumlarda bu piklerin azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca, 9.55 ppm'de çıkan pikler reaksiyonda halkanın degrede olduğunu ve (4.3)'de görülen aldehit protonunun meydana geldiğini göstermektedir [18].

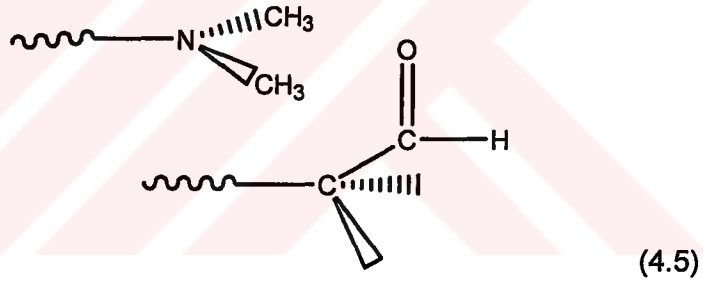


(4.3)

Her üç çözücünde de yapılan reaksiyonda 5,4 ppm'de yeni oluştuğu düşünülen metilol ($-\text{CH}_2\text{OH}$) hidroksil protonuna ait piklerdir (4.4). Verim, Mannich kapasite ve IR spektrumları bu düşüncüyü desteklemektedir.



4,6 ppm'de çözücü pikini altında kalan piklerin 3- ve 6- nolu karbonlara bağlı -OH ve halka açıldıktan sonra meydana gelen -OH gruplarının aktif hidrojenlerinde oluşan aminometilasyon ile oluşan -OCH₂NR₂ protonlarına ait olduğu, Mannich reaksiyonunda 3 cins farklı -OH hidrojenlerinden olduğu düşünülmektedir. 2.24, 2.22 ve 1.4 ppm'deki pikler -N(CH₃)₂ protonlarına ait piklerdir. Integral değerlerinin düşük olması, reaksiyon ortamında formaldehit miktarının yetersiz olmasına ve bu nedenle reaksiyona giren madde miktarının az olmasına bağlanmaktadır. Azota bağlı metillerin uzayda yönelmelerinin farklı olduğu için bu metillere ait hidrojenlerin pikleri aynı yerde çıkmaz. Ayrıca, (4.5)' de görüldüğü gibi yapıda yer alan oksijen atomları ve halka açıldıktan sonra oluşan karbonil oksijeni de bu piklerin yarılmasına sebep olmuştur [19].



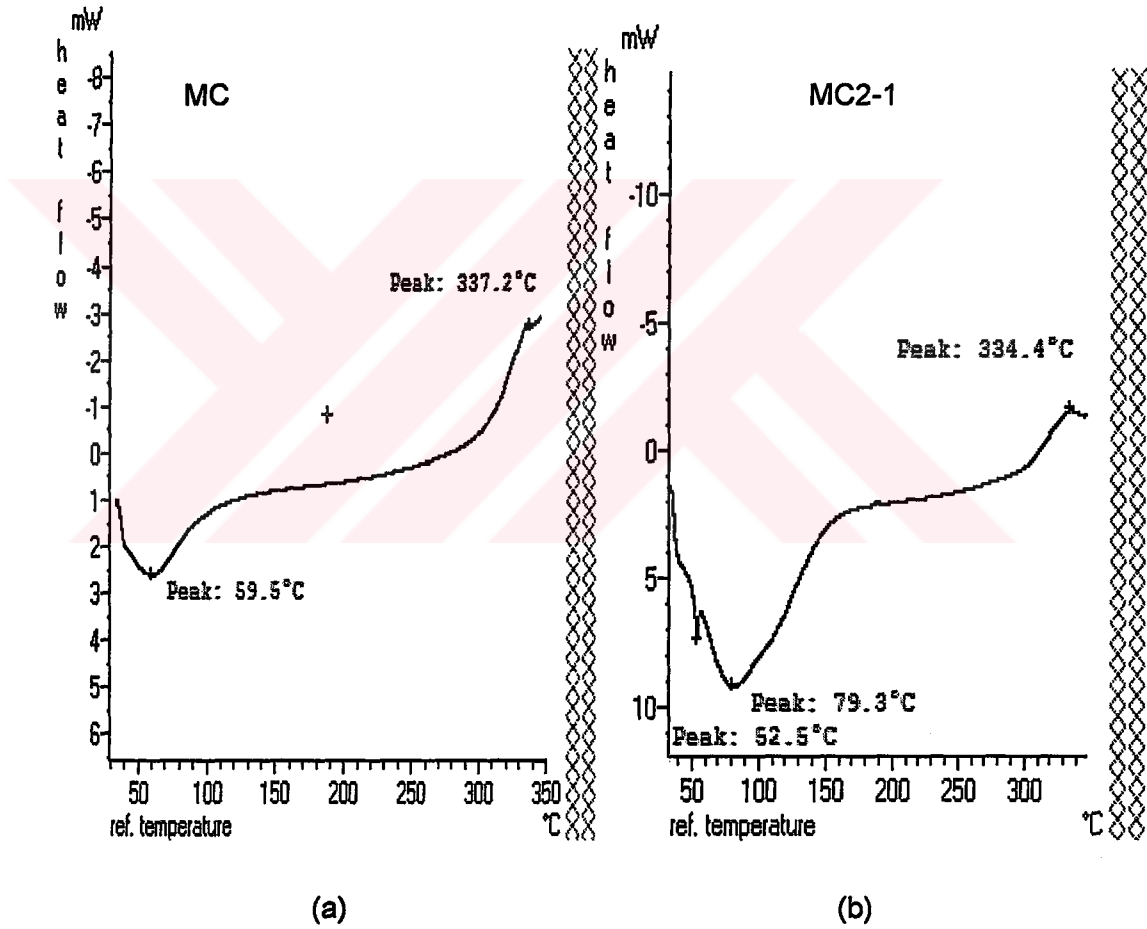
Su+DMF çözücü karışımı ile yapılan modifikasyon sonucunda 8.01, 2.96 ve 2.88 ppm'lerde görülen küçük pikler, DMF'e ait amid hidrojeni ve NCH₃ protonlarına ait piklerdir. Bu pikler polimerin DMF tuttuğunu göstermektedir. Bu değerlerin diğer çözücülerle yapılan reaksiyon verimlerine göre yüksek olması molekülün DMF tutmasına bağlanan görüşü desteklemektedir [18].

Ürünlerin termal özelliklerine bakıldığında, yeni oluşumlardan dolayı değişiklerin meydana geldiği görülmüştür (Şekil 4.3). Çözücü olarak su kullanılan reaksiyonda, 52,1°C 'de yeni bir T_M oluştuğu, metil selülozda 59,5°C olan ekzotermik pikinin 82°C'ye kaydığı ve genişlediği belirlenmiştir. Metil selüloz ile yapılan benzer bir çalışmada ekzotermik pikin su içeriği arttıkça genişlediği ve daha yüksek sıcaklıklara kaydığı belirlenmiştir [20]. Su+DMF çözücüsü kullanılarak sentezlenen Mannich polimer de ise 52,5°C 'de yeni bir T_M oluştuğu, ekzotermik pikin de 79,3°C ye kaydığı

tespit edildi. Benzer şekilde metil selülozda 337,2°C olan endotermik pik modifikasyondan sonra 334,4°C olarak değişmiştir. Su+ksilen çözücü karışımında ise 39,3°C' de yeni bir T_M oluşmuş ve ekzotermik pik 78,0°C' ye kaymıştır.

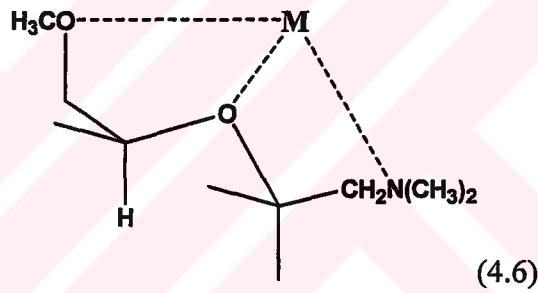
Tablo. 4.2. Metil selüloz ve 12:1 DMA/formaldehit oranında su, su+DMF ve su+ksilen çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünlerinin T_M değerleri

	T _m (°C)
MC	59.5
MC1-1	52.1 ve 82
MC2-1	52.5 ve 79.3
MC3-1	39.3 ve 78



Şekil 4.3. (a) Metil selülozun DSC spektrumu
(b) Metil selülozun 12:1 DMA/formaldehit oranında su+DMF (MC2-1) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün DSC spektrumu

Sonuç olarak metil selülozun DMA/formaldehit oranının 12:1 olduğu ortamda yapılan reaksiyonlarına bakıldığında, Mannich modifikasyonların gerçekleştiği reaksiyon şartlarında DMF çözücüsünün çok etkili olmadığı belirlenmiştir. Tablo 4.3'de verilen kantitatif analiz sonuçlarına bakıldığında Mannich kapasitenin su ile yapılan reaksiyon sonucunda daha yüksek, metal iyonu tutma yüzdelerinin ise birbirlerine çok yakın değerlerde olduğu belirlendi. Metil selülozun bakır iyonunu tutma yüzdesi 0,9 iken modifikasyonlar sonucunda bu oran artmış, su çözücülü ortamda yapılan reaksiyonda % 1,4, su+DMF çözücülü ortamda % 1,2 ve su+ksilen çözücülü ortamda 1,7 olarak belirlenmiştir. Bu durumda su+DMF çözücülü ortamda Mannich kapasite az olduğu gibi metal tutma yüzdesi de daha düşüktür. Metil selüloz kobalt iyonunu tutma yüzdesi ise 2,7 iken modifiye polimerlerde benzer değerler bulunmuştur. Metil selüloz ve reaksiyon ürünlerinin nikel iyonunu tutmadığı belirlenmiştir. Literatürde mannich polimerlerin metal iyonları ile şelat oluşturma oranlarının karşılaştırıldığı bir çalışmada da nikel iyonun bakır iyonuna göre daha az tutulduğu belirtilmektedir [21].



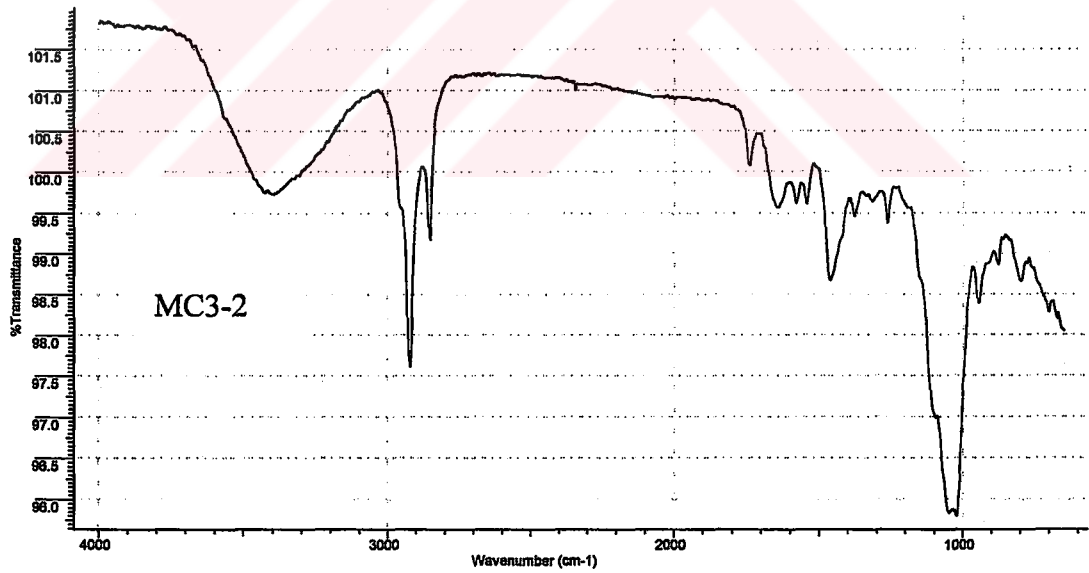
Tablo 4.3. MC ile DMA/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 1:12 olduğu ortamda yapılan reaksiyon sonuçları

Deney Kodu	Mannich Kapasite %	Cu tutma % miktarı	Co tutma % miktarı	Ni tutma % miktarı
MC	-	0,9	2,7	-
MC1-1	47	1,4	2,8	-
MC1-2	95	5	10,3	-
MC1-3	88	7	9	-
MC2-1	30	1,2	2,7	-
MC2-2	26	6	19	-
MC3-1	42	1,7	2,6	-
MC3-2	75	17	-	-

4.2.2. MC ile 1,2:1 DMA/Formaldehit Oranında Yapılan Reaksiyonların Sonuçlarının Değerlendirilmesi

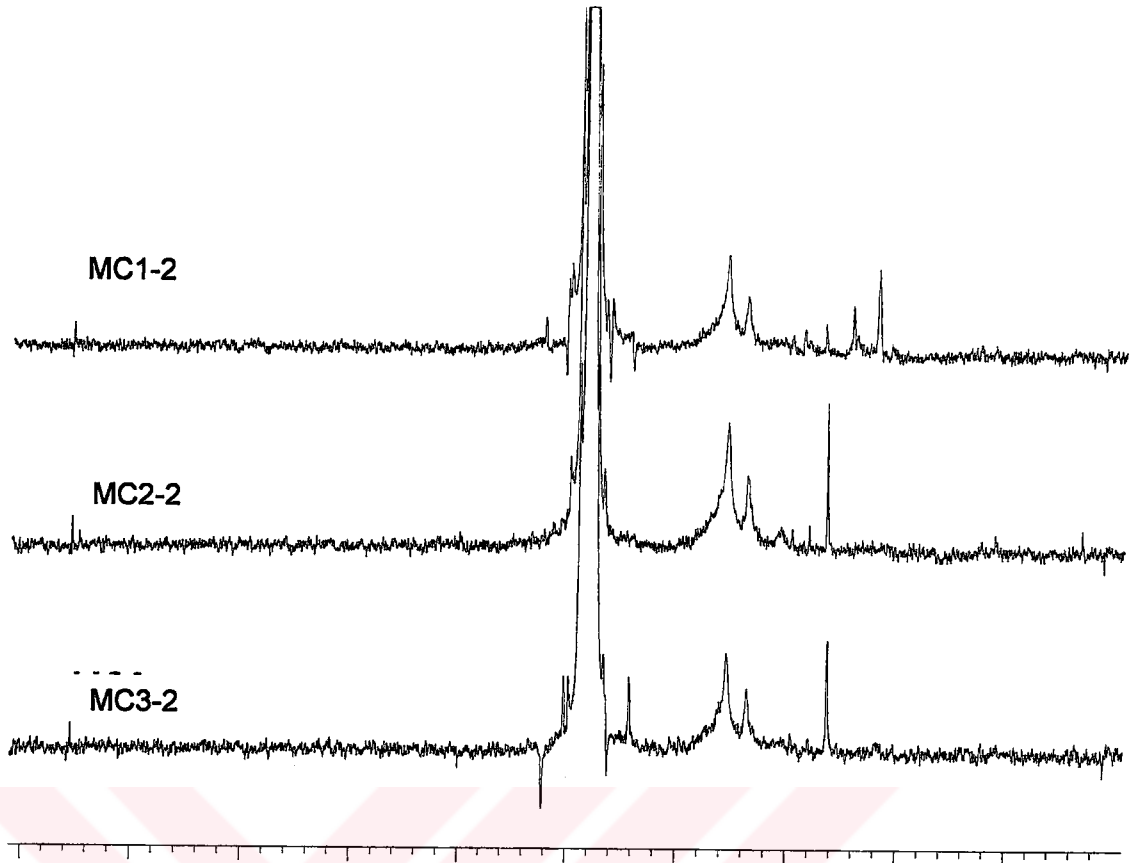
Metil selülozun Tablo 4.1'de görülen 1,2:1 oranında DMA/formaldehit kullanılarak yapılan reaksiyon sonuçlarına bakıldığında, en yüksek verime su+ksilen çözücüsü kullanıldığında ulaşıldı. Mannich kapasite özellikleri karşılaştırıldığında ise su çözücüsü kullanıldığında sentezlenen ürünün en yüksek yüzdeye sahip olduğu, su+DMF çözücüsünde ise amin aşırı reaksiyonlardaki gibi düşük kapasiteli ürün elde edildiği görüldü.

Metil selüloz ile formaldehit aşırı ortamda yapılan reaksiyonlarda sentezlenen ürünlerin IR spektrumları değerlendirildiğinde her üç koşulda da benzer spektrumlar elde edilmiştir. Oksijenin etkisi ile 570-670 cm^{-1} 'lere kadar düşen C-N gerilmeleri, 1125-1000 cm^{-1} 'de C-O gerilmelerinde görülen değişiklikler modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca 1250-1020 cm^{-1} 'de görülen C-N bantlarının da bunların C-O gerilmelerinin altında kaldığı düşünülmüştür [17]. Ayrıca 1460-1350 cm^{-1} 'lerdeki bantlarda görülen değişimler, C-H bağlarının değişikliğe uğradığını göstermektedir. Çözücü olarak su+ksilen seçilen reaksiyonda 1580-1542 cm^{-1} 'lerde görülen çift bant modifikasyon ile oluşan C-N gerilmesini göstermektedir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4. Metil selüloz ile 1,2:1 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su+ksilen (MC3-2) çözücülü ortamda yapılan ürünün IR Spektrumu

Metil selüloz ile farklı çözücü sistemlerinde yapılan bu üç reaksiyonda sentezlenen ürünlerin D_2O 'de çekilen ^1H -NMR spektrumlarına bakıldığında benzer spektrumları verdikleri görülmüştür (Şekil 4.5).



Şekil4.5. Metil selüloz ile 1,2:1 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su (MC1-2), su+DMF (MC2-2) ve su+ksilen (MC3-2) çözücülü ortamda yapılan ürünlerin ^1H -NMR spektrumları

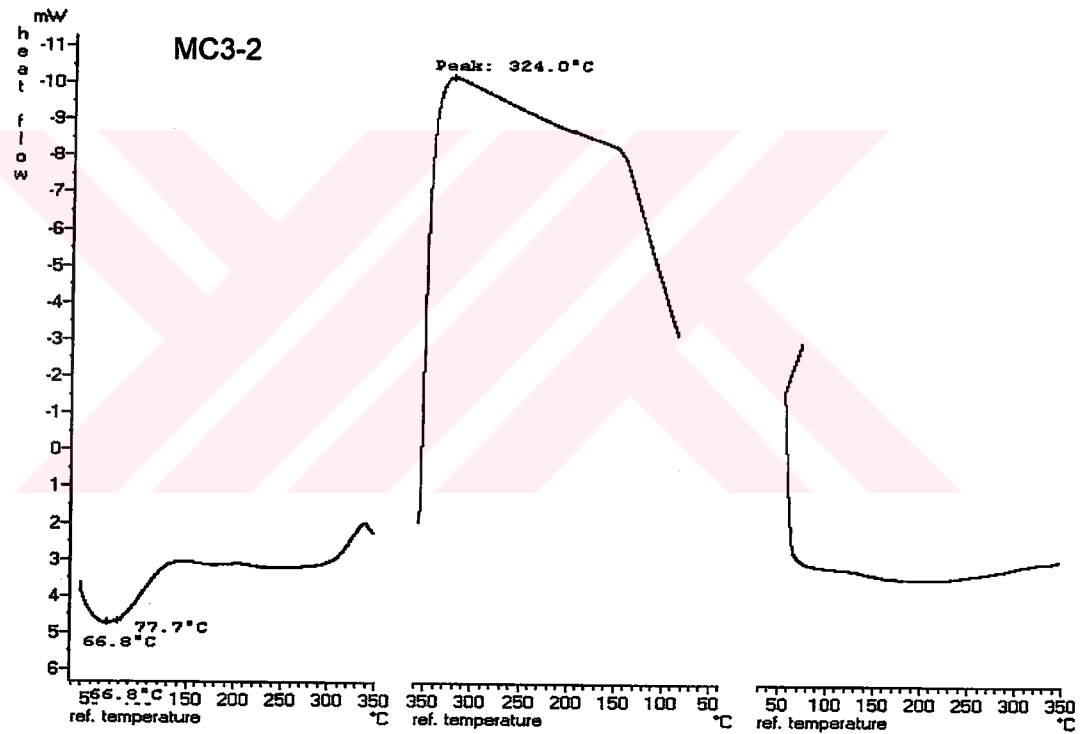
^1H -NMR spektrumlarında 9,5 ppm'de görülen pikler selüloz halkasının degradasyona uğradığını göstermektedir. 3,5 ve 3,3 ppm'lerde görülen pikler - CH_2O - ve OCH_3 protonlarına ve halkadaki protonlara ait piklerdir ve metil selüloz ile karşılaştırıldığında miktarları azalmıştır. 2,96-2,85 ve 2,6-2,4 ppm'lerde görülen çift piklerin ise $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ protonlarına ait olduğu ve bu piklerin çeşitlilik göstermesi reaksiyonun farklı yerlerden gerçekleşmiş olma ihtimalini düşündürmektedir. 5,02-4,74 ppm'lerde -3 ve -6 nolu karbonlardaki $-\text{OH}$ protonun aminometilasyonu ile oluşan $-\text{OCH}_2\text{NR}_2$ protonlarına ait piklerdir. Su çözücülü sistemde diğerlerinden farklı olarak görülen 5,4 ppm'deki pikin metilol grubuna ait $-\text{OH}$ protonu olduğu düşünülmüştür. 12:1 ile yapılan reaksiyon sonuçları ile karşılaştırıldığında, baz miktarı fazla olduğunda degradasyonun daha fazla olduğu, buna bağlı olarak 9,55 ppm'deki aldehit proton pikinin ve 5,4 ppm'de metilol $-\text{OH}$ piklerinin daha büyük çıktığı görülmüştür.

Ürünlerin DSC spektrumlarına bakıldığında yeni T_M lerin oluştuğu ve ekzotermik pikler de değişmeler olduğu görülmektedir (Tablo 4.4). Su ile yapılan reaksiyon sonucunda ekzotermik pik oldukça genişlemiş ve değeri 91,2 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar çıkmıştır.

Metil selülozda 337,2 °C olan endotermik pikin 329,9 °C olarak değiştiği belirlenmiştir (Şekil 4.6). Su+DMF çözücülü reaksiyon sonucunda sentezlenen polimerin ise T_M değeri 73,3 °C' ye kaymış, endotermik pik ise 330,1 °C'ye düşmüştür. Su+ksilenli çözücü sisteminde ekzotermik pik 66,8 °C olup 77,7 °C'de yeni bir T_M oluşumu gözlenmiştir. Endotermik piki ise 324 °C'de görülmektedir.

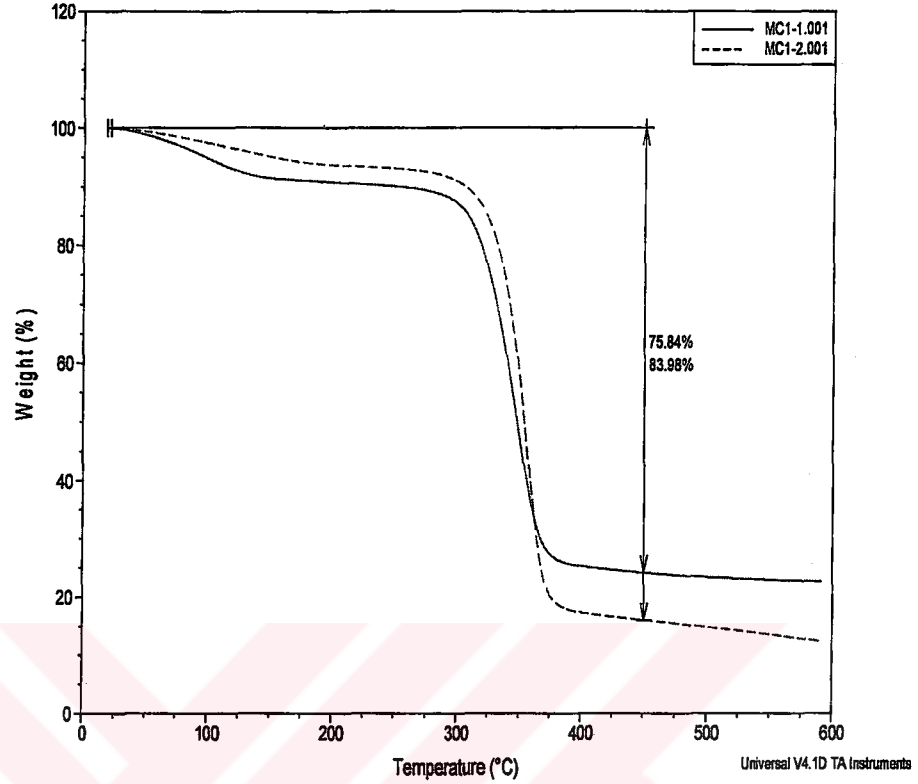
Tablo. 4.4. Metil selüloz ve 1,2:1 DMA/formaldehit oranında su, su+DMF ve su+ksilen çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünlerinin T_M değerleri

	T_m (°C)
MC	59.5
MC1-2	91.2
MC2-2	73.3
MC3-2	66.8 ve 77.7



Şekil 4.6. Metil selülozun 1,2:1 DMA/formaldehit oranında su+ksilen (MC3-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün DSC spektrumu

Metil selülozun 12:1 ve 1,2/1 DMA/formaldehit oranında su çözücüsü ile yapılan reaksiyon ürününün TGA' da termal özelliklerine bakıldığında formaldehit oranı arttıkça ürünün termal kararlılık kazandığı belirlendi (Şekil 4.7).

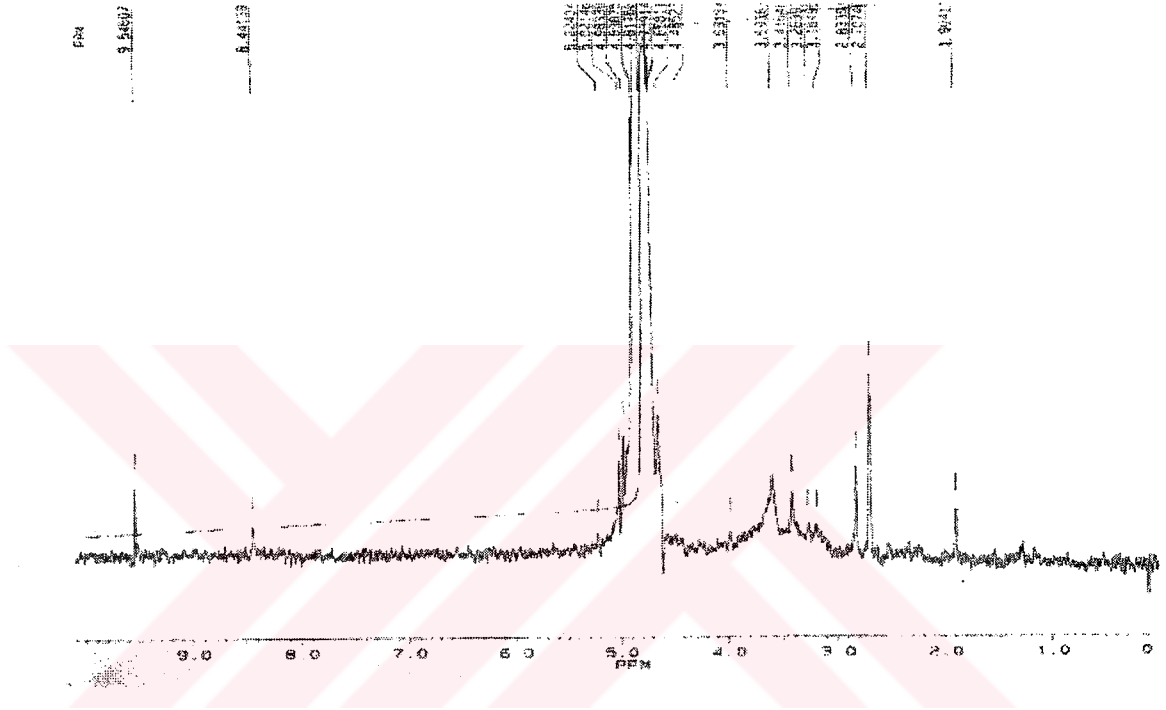


Şekil 4.7. Metil selülozun 1:12 ve 1:1,2 DMA/formaldehit oranında su (MC1-1 ve MC1-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünleri

Metil selüloz ile 1,2:1 DMA/formaldehit oranında yapılan reaksiyon sonuçları değerlendirildiğinde, modifikasyonların gerçekleştiği görülmüştür. Ele geçen ürünün miktarı DMA aşırı ortamda yapılan reaksiyonlara göre daha az olmasına rağmen, Mannich kapasite değerlendirildiğinde, daha fazla aminometilasyon gerçekleşmiştir. Üç farklı çözücülü ortamda yapılan ürünler karşılaştırıldığında, en yüksek Mannich kapasiteye sadece su ve su+ksilen çözücüsü kullanıldığında ulaşılmıştır. Metal tutma özelliklerine bakıldığında bakır iyonunun en çok su+ksilen çözücülü ortamda tutulduğu görülmüştür. Kobalt iyonunun metil selüloz tarafından tutulma yüzdesi 2,7'den su+DMF çözücülü reaksiyon sonucunda % 19'a çıkmıştır. Metil selülozda olduğu gibi yine nikel iyonunun tutulmadığı görüldü.

Yapılan reaksiyonlar sonucunda DMA/Formaldehit oranının önemli olduğu görülüp 1,4 gr selüloz türevi ile su çözücüsü kullanılarak DMA/formaldehit oranının 1/12 olduğu ortamda reaksiyon tekrarlandı. Reaksiyon sonucunda 1,6 gr ürün ele geçerken Mannich kapasite yüzdesi de % 88 olarak belirlendi.

Ürünün D₂O'da alınan ¹H-NMR spektrumunda 3,66 ve 3,48 ppm'lerde -CH₂O- ve -OCH₃ protonlarına ve halkadaki protonlara ait pikler olduğu görülmektedir (Şekil 4.8). Yapılan reaksiyonlar sonucunda spektrumlarda bu piklerin azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca, 9.55 ppm' de çıkan pikler reaksiyonda halkanın degrede olduğunu göstermektedir. 4,1 ve 4,5 ppm'de 3- ve 6- nolu karbonlara bağlı -OH ve halka açıldıktan sonra meydana gelen -OH gruplarının aktif hidrojenlerinde oluşan aminometilasyon ile oluşan -OCH₂NR₂ protonlarına, 1,8, 2,8, 2,9, 3,2, 3,3 ppm'lerdeki pikler -N(CH₃)₂ protonlarına ait piklerdir.

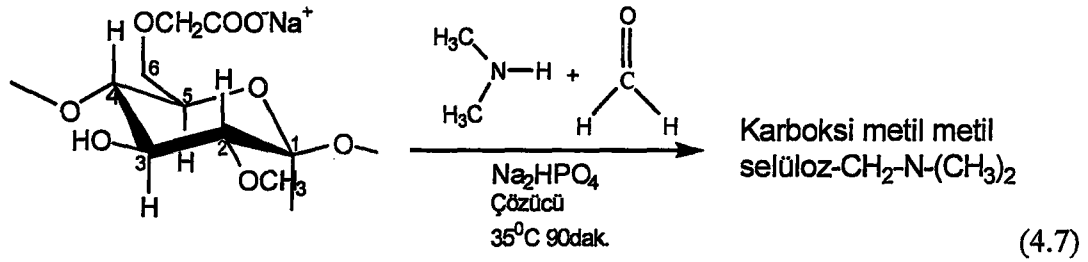


Şekil 4.8. Metil selülozun 1:12 DMA/formaldehit oranında su (MC1-3) çözünürlü ortamda yapılan reaksiyon ürünü

Ürünlerin metal tutma özellikleri karşılaştırıldığında, bakır iyonunun % 7, kobalt iyonunu % 9 tutulduğu, nikel iyonunun ise diğer reaksiyon ürünlerinde olduğu gibi tutulmadı belirlendi. DMA/Formaldehit oranının 1,2/1 ve 1/12 olduğu ürünlerde metal tutma özelliklerinin çok değişiklik göstermedi, benzer değerlere ulaşıldığı görüldü.

4.3. CMMC ile Mannich Modifikasyonlar

Reaksiyonlarda (4.7)'de görülen ve 3 nolu karbona bağlı -OH grubundaki aktif hidrojenlerden reaksiyon vermesi beklenen karboksi metil metil selüloz kullanıldı. Yapıda reaksiyon verebilecek sadece bir açık pozisyon olsa da bir taraftan karbonile diğer taraftan oksijene komşu (-OCH₂COO-) proton oldukça asidik karakterdedir.



Amin/formaldehit oranının ürün üzerindeki etkisi düşünülerek, karboksi metil metil selülozun Mannich modifikasyonu, DMA/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 1:12 olduğu koşullarda üç farklı çözücü sisteminde gerçekleştirildi. Yapılan reaksiyonların spektral ve kantitatif analiz sonuçları, her bir çözücü sistemi için ayrı ayrı değerlendirilip ortamdaki baz miktarına bağlı olarak iki ana başlık altında incelendi.

4.3.1. CMMC ile 12:1 DMA/Formaldehit Oranında Yapılan Reaksiyonların Sonuçlarının Değerlendirilmesi

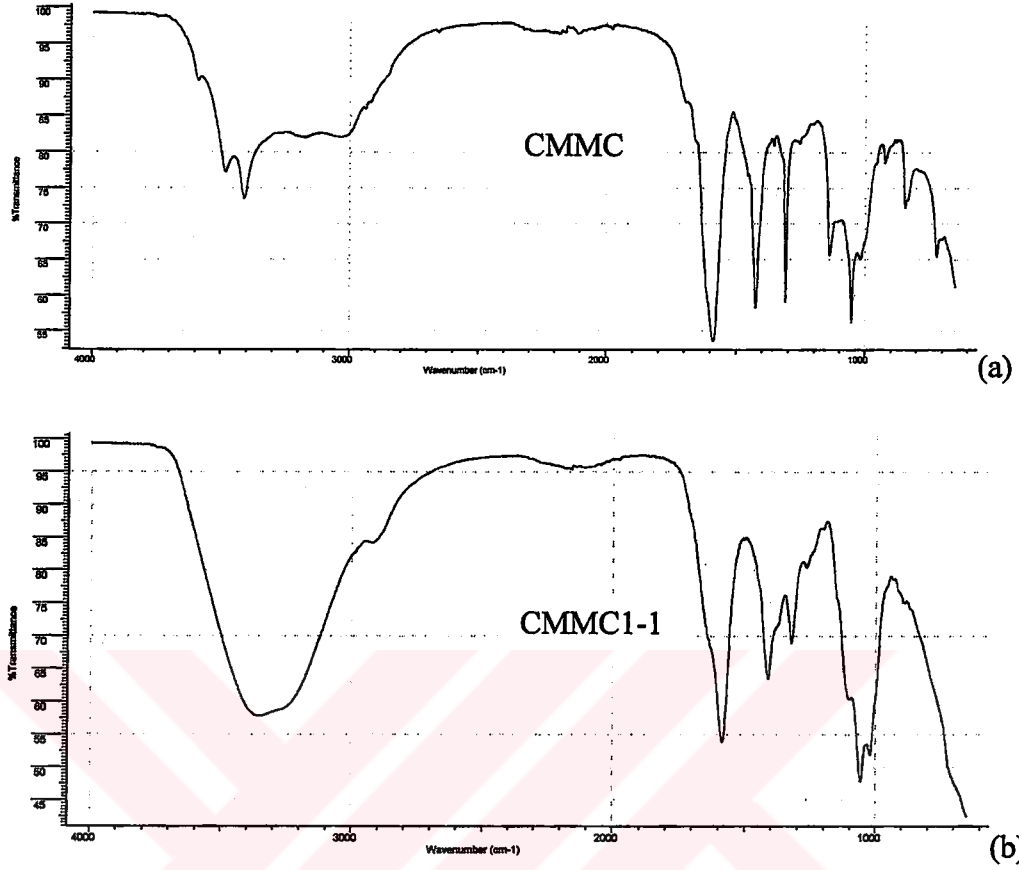
Karboksi metil metil selülozun Tablo 4.5'de görülen dimetilamin/formaldehit oranının 12:1 olduğu ortamda yapılan reaksiyon sonuçlarına bakıldığında, en yüksek verime su ve su+ksilen çözücüleri kullanıldığında ulaşıldığı belirlendi. Mannich kapasite özellikleri karşılaştırıldığında ise su çözücüsü kullanıldığında sentezlenen ürünün % 18 ile en yüksek yüzdeye sahip olduğu, su+DMF ve su+ksilen çözücü sisteminde elde edilen Mannich kapasitelerin birbirlerine yakın değerlerde olduğu görüldü.

Tablo 4.5. CMMC ile DMA/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 1:12 olduğu ortamda yapılan reaksiyonlar ve sonuçları

Deney Kodu	Çözücü H ₂ O+DMF+Ksilen (%)	DMA g(mol/l)	Formaldehit g(mol/l)	Ürün g(%)	Mannich Kapasite %
CMMC1-1	100:0:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,4(87)	18
CMMC1-2	100:0:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,0(30)	22
CMMC1-3	100:0:0	1,5(0,28)	10(2,4)	1,3(20)	30
CMMC2-1	80:20:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,00(62)	10
CMMC2-2	80:20:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,4(42)	14
CMMC3-1	80:0:20	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,4(87)	12
CMMC3-2	80:0:20	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,5(45)	21

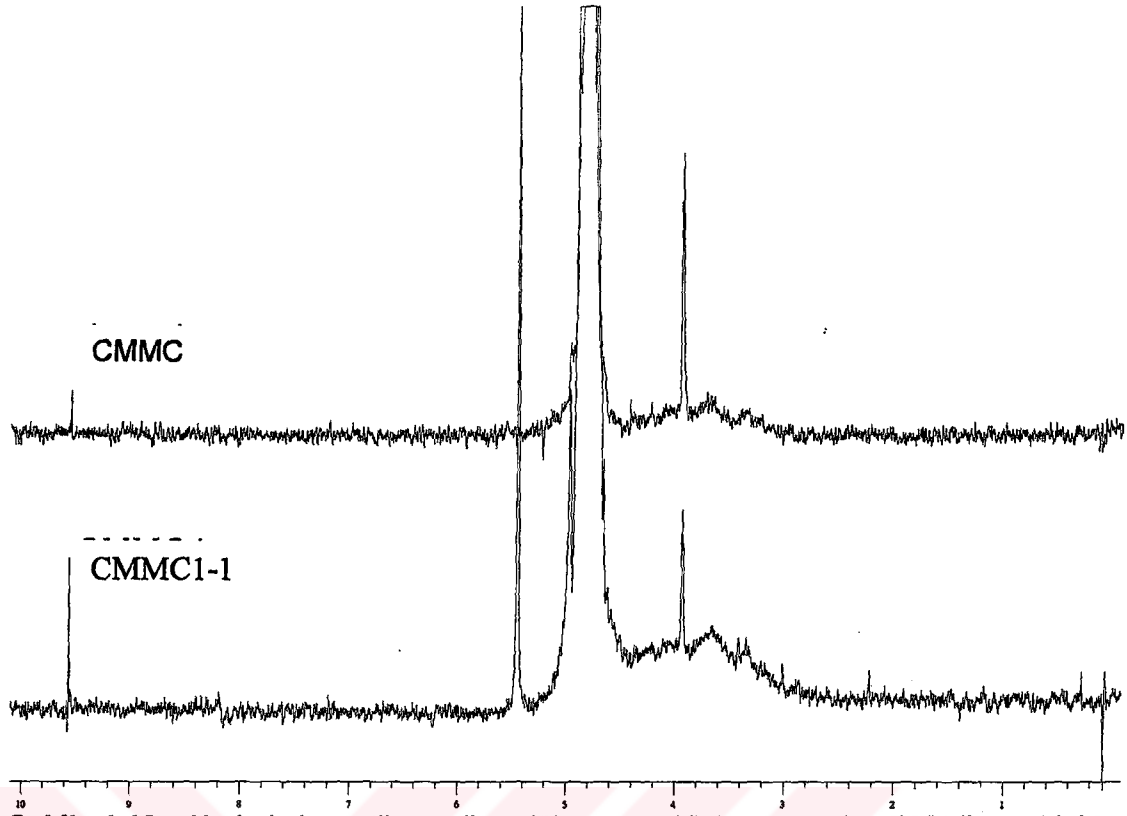
IR spektrumları değerlendirildiğinde, 2900 cm⁻¹ lerde görülen C-H bantlarının, modifiye edilen karboksi metil metil selülozda değişikliğe uğradığı belirlendi. IR spektrumunda Mannich modifikasyonun olduğunu gösteren 1250-1020 cm⁻¹ bölgesinde görülen karakteristik -C-N gerilmelerinin, C-O bağlarındaki değişiklikleri

gösteren 1125-1000 cm^{-1} 'deki gerilmelerinin altında kaldığı düşünülmektedir (Şekil 4.9). Ayrıca, 570-650 cm^{-1} 'lerde yeni oluşan C-N gerilmeleri görülmektedir.



Şekil 4.9. (a) Karboksi metil metil selülozun IR spektrumu
(b) Karboksi metil metil selülozun 12:1 DMA/formaldehit oranında su (CMMC1-1) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünü

Karboksi metil metil selüloz ve ürünlerin D_2O de çekilen ^1H -NMR spektrumları karşılaştırıldığında, karboksi metil metil selüloz halkasının degradasyonunu gösteren 9,55 ppm'deki aldehit protonuna ait pikin modifikasyon sonucunda daha büyüdüğü ve buna bağlı olarak da 5.4 ppm'de metilol hidroksi ($-\text{CH}_2\text{OH}$) protonunun oluştuğu görülmektedir. Ayrıca 4.6-4.8 ppm'lerde çözücü pikini altında kalan piklerin 3 nolu karbona bağlı $-\text{OH}$ aktif hidrojeninde oluşan $-\text{OCH}_2\text{NR}_2$ protonlarına, 2.2 ve 3.4 ppm'lerde görülen piklerin ise $-\text{NCH}_3$ protonlarına ait pikler olduğu düşünülmektedir 3,6 ppm'de halkadaki protonları gösteren piklerinde miktarı azalmıştır. (Şekil 4.10).

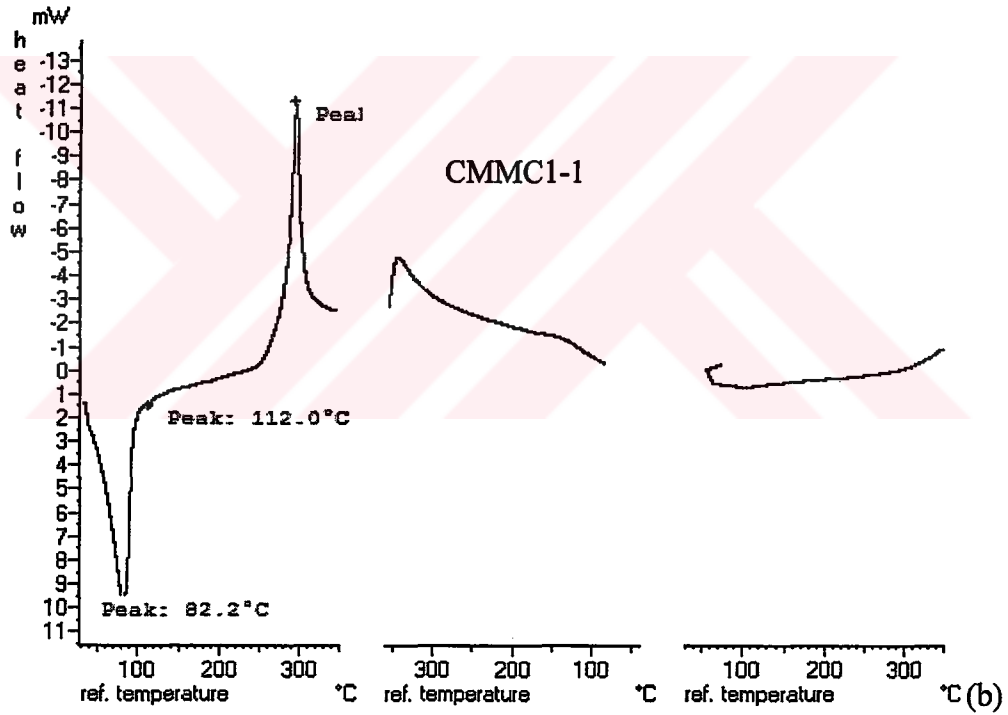
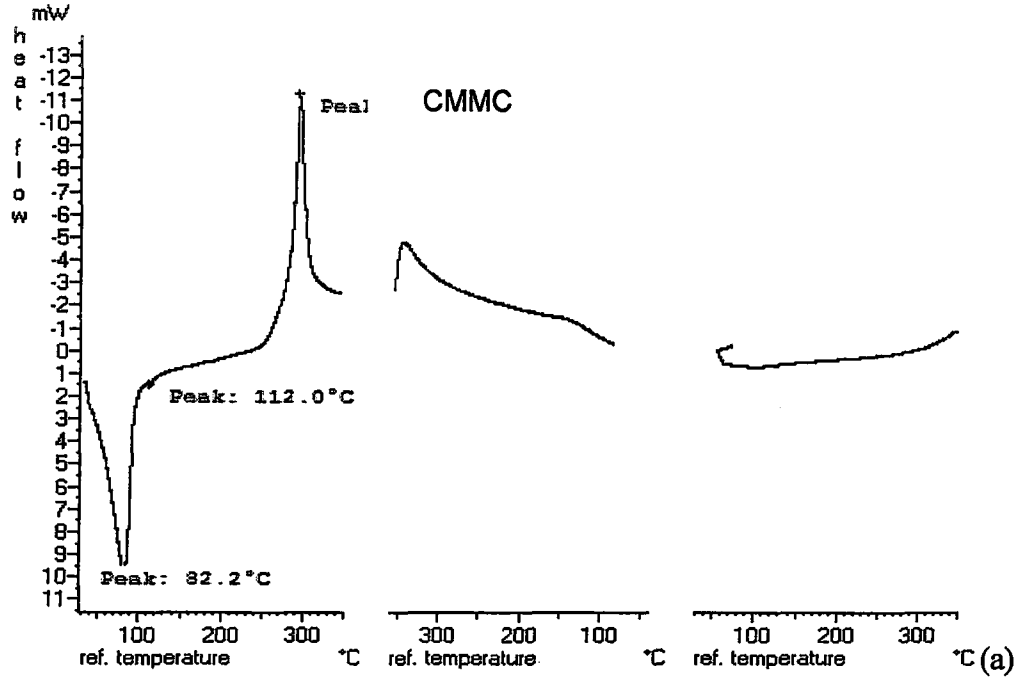


Şekil 4.10. Karboksi metil metil selüloz ve 12:1 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su (CMMC1-1) çözücülü ortamda yapılan ürünün ^1H -NMR spektrumları

Karboksi metil metil selüloz ve dimetilaminin aşırı olduğu ortamda su çözücüsü ile yapılan ürünün termal özellikleri incelendiğinde yapıda değişikliklerin meydana geldiği görülmektedir. Karboksi metil metil selülozda $82,2^\circ\text{C}$ 'de görülen ekzotermik pik modifikasyondan sonra $84,7^\circ\text{C}$ olarak belirlenmiştir (Tablo 4.6). Ayrıca $112,0^\circ\text{C}$ 'de görülen degradasyon piki modifiye edilmiş polimerde görülememektedir. $294,9^\circ\text{C}$ 'de tek görülen endotermik pik ise modifiye edildikten sonra $303,2$ ve $304,6^\circ\text{C}$ 'lerde ikiye ayrılmış bir yapıdadır. Bunlar değişikliklerin meydana geldiğini, yeni eklenen yapıların olduğunu göstermektedir (Şekil 4.11).

Tablo. 4.6. CMMC ve 12:1 DMA/formaldehit oranında su çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün T_m değeri

	T_m ($^\circ\text{C}$)
CMMC	82
CMMC1-1	84,7



Şekil4.11.(a) Karboksi metil metil selülozun DSC spektrumu

(b) Karboksi metil metil selülozun 12:1 DMA/formaldehit oranında su (CMMC1-1) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün DSC spektrumu

Ürünlerin Tablo 4.7’de görülen metal tutma özellikleri incelendiğinde, karboksi metil metil selüloz bakır metalini % 1,65 tutarken, modifiye edilmiş selüloz türevinin bakır metalini tutma yüzdesi artmıştır. En yüksek yüzdeye su çözücüsü kullanıldığında ulaşılsa da diğer çözücü ortamlarında da benzer değerler elde edildi. Kobalt ve nikel metal iyonlarını absorplamadığı görülen karboksi metil metil selülozun modifiye

edilmiş haliyle su çözücülü ortamda %2.0, su+DMF kullanıldığında % 1,7 ve su+ksilen çözücü sisteminde % 2,3 kobalt iyonunu tuttuğu, nikel iyonunu ise su çözücüsü kullanıldığında %1.2, su+DMF'li ortamda % 3,0 ve su+ksilenli ortamda % 5.4 tuttuğu belirlendi. Metil selüloz ile yapılan reaksiyonlar sonucunda nikel iyonu tutulmazken karboksi metil metil selülozda modifikasyonlar sonucunda nikel iyonu tutulmuştur. Her üç çözücü ortamında yapılan reaksiyonlar karşılaştırıldığında yüzde verim, Mannich kapasite ve metal tutma özellikleri nedeni ile en iyi sonuca su çözücülü sistemde ulaşılmıştır.

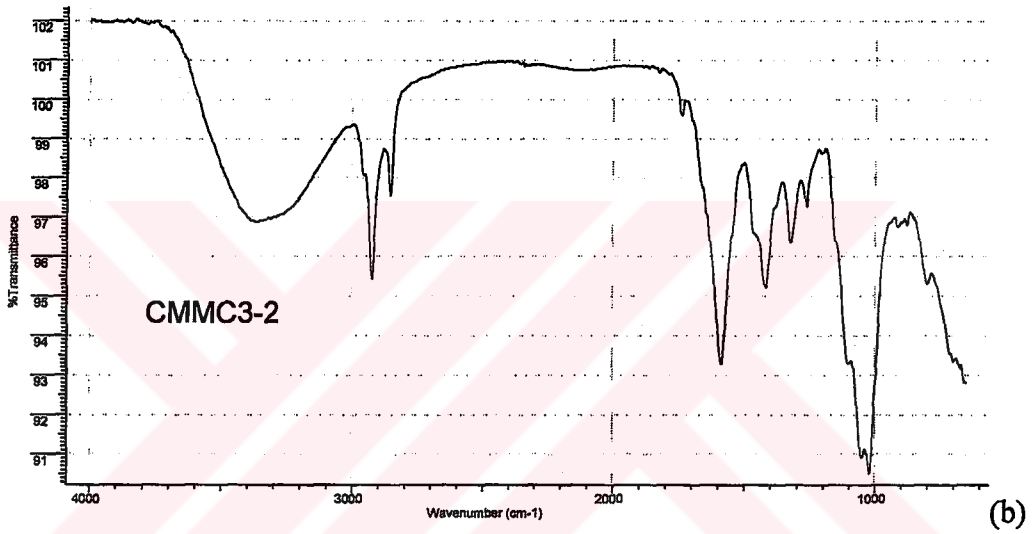
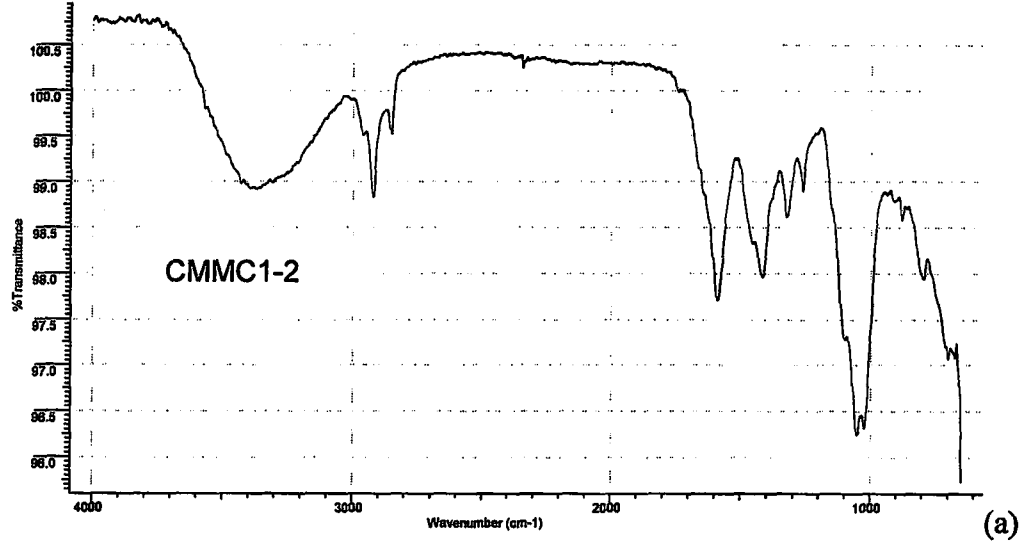
Tablo 4.7. CMMC ile DMA/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 1:12 olduğu ortamda yapılan reaksiyon sonuçları

Deney Kodu	Mannich Kapasite %	Cu tutma % miktarı	Co tutma % miktarı	Ni tutma % miktarı
CMMC	-	1,65	-	-
CMMC1-1	18	11	2,0	1,2
CMMC1-2	22	30	22	3,0
CMMC1-3	30	48	20	4
CMMC2-1	10	10	1,7	3,0
CMMC2-2	14	11	14	7,0
CMMC3-1	12	8,7	2,3	5,4
CMMC3-2	21	9,0	21	12

4.3.2. CMMC ile 1,2:1 DMA/Formaldehit Oranında Yapılan Reaksiyonların Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Karboksi metil metil selülozun Tablo 4.5'de görülen dimetilamin/formaldehit oranının 1,2:1 olduğu ortamda yapılan reaksiyon sonuçlarına bakıldığında, en yüksek verime su+ksilen çözücü karışımı kullanıldığında ulaşılırken, Mannich kapasite yüzdelerinin su ve su+ksilen çözücüsü kullanıldığında sentezlenen ürünlerin hemen hemen aynı değere sahip olduğu, su+ksilen çözücü sisteminde de yakın bir değere sahip olduğu görülmüştür.

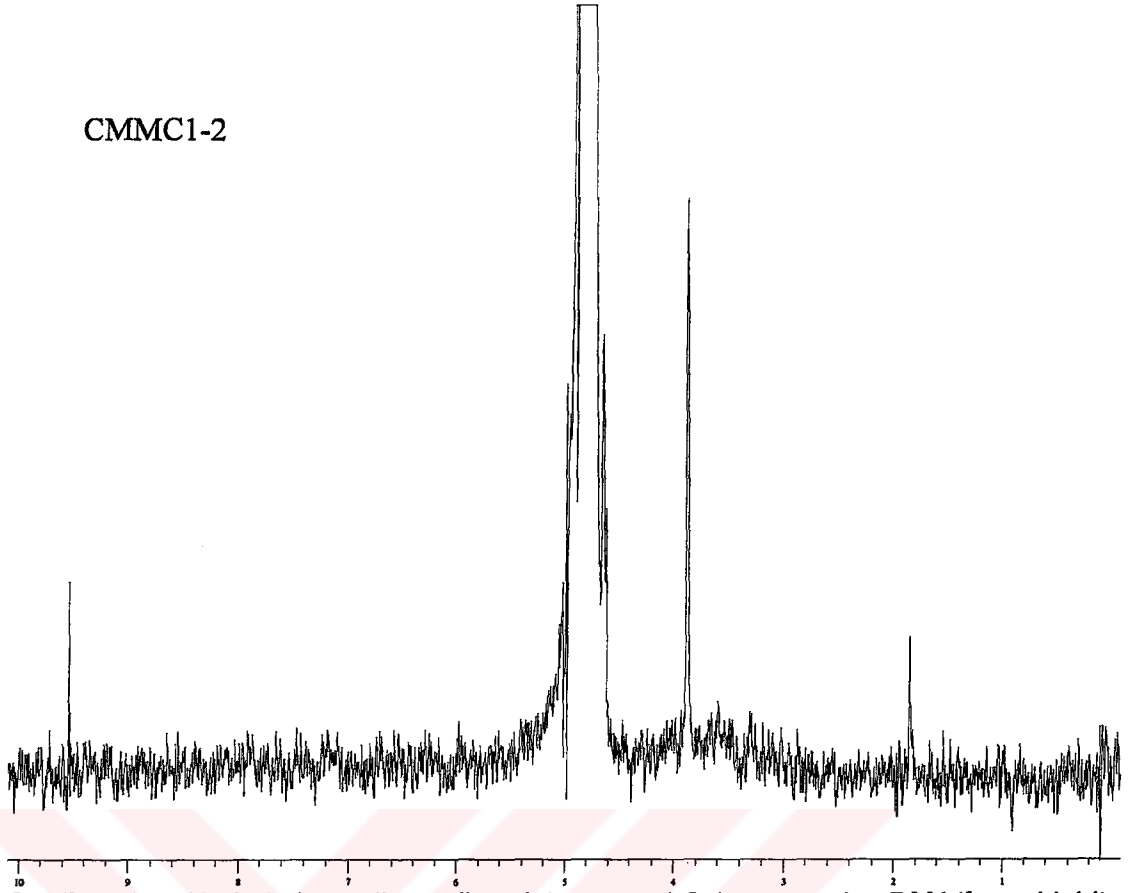
Karbosi metil metil selülozun formaldehit aşırı ortamda yapılan reaksiyonlarının IR spektrumlarına bakıldığında, 2900 cm⁻¹ larde yeni C-H bantları görülmektedir. 1000-1100cm⁻¹ larde C-O gerilmelerindeki farklılıklar yapıda değişikliklerin meydana geldiğini, 650 cm⁻¹ 'lere kadar inen bandın da C-N gerilmelerini gösterdiği düşünülmüştür (Şekil 4.12).



Şekil 4.12. Karboksi metil metil selülozun 1,2:1 DMA/formaldehit oranında
(a) su (CMMC1-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün IR spektrumu
(b) su+ksilen (CMMC3-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün IR spektrumu

Karboksi metil metil selülozun su ve su+DMF çözücüsü ile yapılan reaksiyonlarının Şekil 4.13'de görülen D_2O 'de çekilen 1H -NMR spektrumları karşılaştırıldığında 5,02 ve 4,8 ppm'deki pikler $-OCH_2NR_2$ protonlarına ait olup Mannich reaksiyonun gerçekleştiğini düşündürmektedir. Su çözücülü sistemde sentezlenen ürünün 1,8 ppm'deki piki $-N(CH_3)_2$ protonlarına, 3.88 ppm'de çıkan tek pikin de halkadaki protonlara ait olduğu düşünülmüştür. Metil selüloz da olduğu gibi karboksi metil metil selülozda da baz miktarı azaldığında degradasyonun daha az olduğu ve 5,4 ppm'lerde görülen metilol hidroksil pikinin çıkmadığı belirlendi.

CMMC1-2

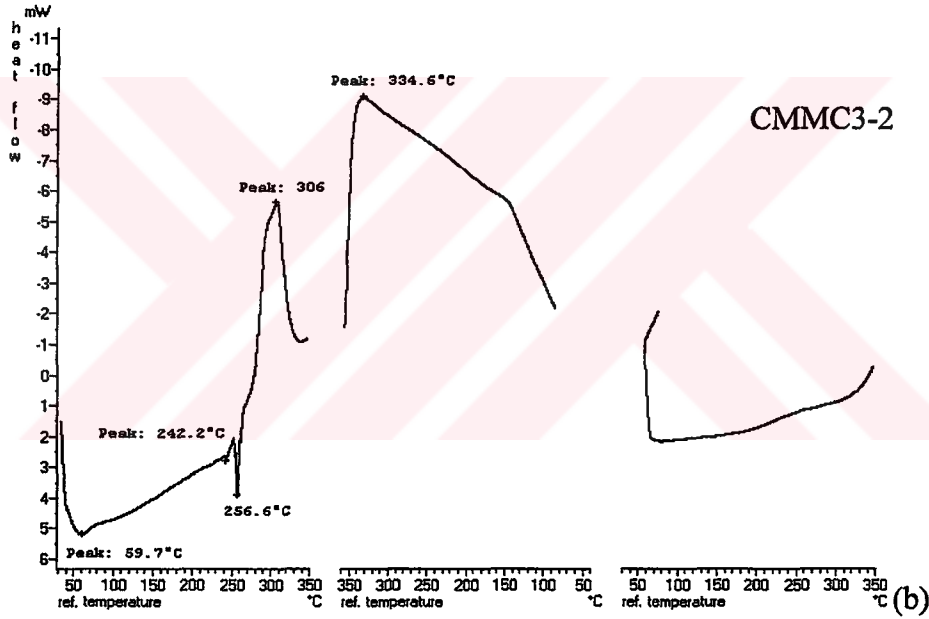
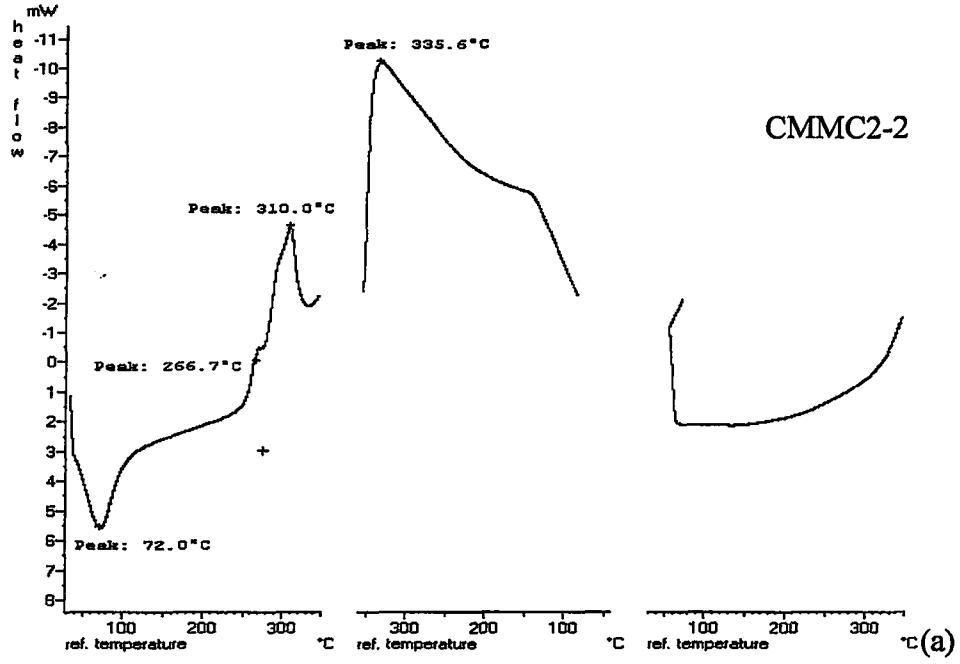


Şekil 4.13. Karboksi metil metil selüloz ve 1,2:1 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su (CMMC1-2) çözücülü ortamda yapılan ürünün ^1H -NMR spektrumları

Tablo 4.8’de görülen, ürünlerin termal özelliklerine bakıldığında ekzotermik pik değerlerinde farklılıklar görülmektedir. $82,2^\circ\text{C}$ karboksi metil metil selülozun ekzotermik piki, su çözücüsü kullanıldığında $80,3^\circ\text{C}$ ’ye, su+DMF çözücülü ortamda ise $72,0^\circ\text{C}$ ’ye düşmüştür. Ayrıca su+ksilen çözücü sisteminde $242,4$ - $253,9$ ve $256,6^\circ\text{C}$ ’lerde yeni T_M ’ler meydana geldiği görülmüştür (Şekil 4.14).

Tablo. 4.8. CMMC ve 1,2:1 DMA/formaldehit oranında su, su+DMF ve su+ksilen çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünlerinin T_M değerleri

	T_m ($^\circ\text{C}$)
CMMC	82,2
CMMC1-2	80,3
CMMC2-2	72
CMMC3-2	59,7



Şekil 4.14. Karboksi metil metil selülozun 1,2:1 DMA/formaldehit oranında

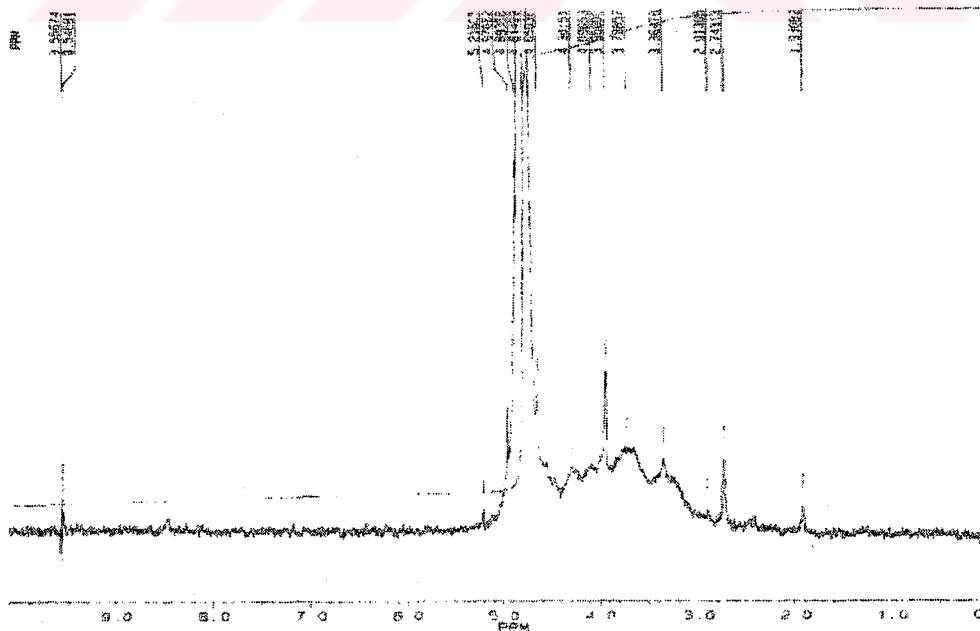
(a) su+DMF (CMMC2-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün DSC spektrumu

(b) su+ksilen (CMMC3-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün DSC spektrumu

Karboksi metil metil selülozun 1,2:1 DMA/formaldehit oranında yapılan reaksiyonlarında spektral veriler ve Tablo 4.7' de görülen kantitatif analiz sonuçları değerlendirildiğinde dimetilaminin aşırısı olan reaksiyonlara göre verimin, % Mannich kapasitesinin ve metal tutma yüzdelерinin daha çok arttığı görüldü. En yüksek Mannich kapasiteye su ve su+ksilen çözücülerini kullanıldığında ulaşılırken,

en yüksek bakır iyonunu % 30 ile su çözücülü ürün tuttu, su+DMF ve su+ksilen çözücülerinde ise bakır iyonunu tutma yüzdeleri çok yakın değerlerdedir. Kobalt metali iyonlarının su ve su+ksilen çözücülü ortamda sentezlenen polimerler tarafından %22-21 tutulduğu, su+DMF çözücüsünde ise kobalt iyonunun en az tutulduğu belirlendi. Nikel iyonunu absorplamayan karboksi metil metil selüloza karşılık modifiye edilmiş selülozun su, su+DMF ve su+ksilen çözücülerinde sırası ile %3, 7 ve 12 değerlerinde nikel iyonunu absorpladığı belirlendi. Spektral veriler birleştirildiğinde su ve su+ksilen çözücülü ortamda gerçekleşen reaksiyon ürünlerinin daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. 1,4 gr karboksi metil metil selüloz türevi ile su çözücüsü kullanılarak bu kez DMA/Formaldehit oranının 1/12 olduğu ortamda reaksiyon tekrarlandı. Reaksiyon sonucunda 1,3 gr ürün ele geçerken Mannich kapasite yüzdesi de % 30 olarak belirlendi.

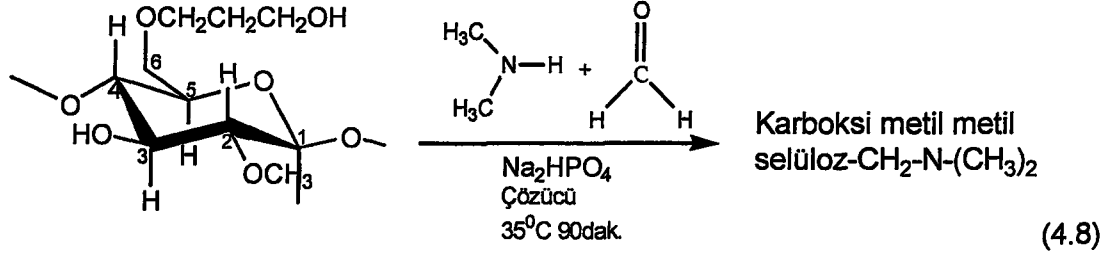
Ürünün D₂O'da alınan ¹H-NMR spektrumunda 3,6 ve 3,7 ppm'lerde -CH₂O- ve -OCH₃ protonlarına ve halkadaki protonlara ait pikler olduğu görülmektedir (Şekil 4.15). Yapılan reaksiyonlar sonucunda spektrumlarda bu piklerin azaldığı belirlenmiştir. 4,2 ve 4,3 ppm'de 3- ve 6- nolu karbonlara bağlı -OH ve halka açıldıktan sonra meydana gelen -OH gruplarının aktif hidrojenlerinde oluşan aminometilasyon ile oluşan -OCH₂NR₂ protonlarına, 1,8, 2,8, 2,9 ppm'lerdeki pikler -N(CH₃)₂ protonlarına ait piklerdir. Ürünlerin metal tutma yüzdelerine bakıldığında, bakır iyonunu % 48, kobalt iyonunu % 20, kobalt iyonunu ise % 4 tuttuğu belirlendi.



Şekil 4.15. Karboksi metil metil selüloz ve 1:12 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su (CMMC1-3) çözücülü ortamda yapılan ürünün ¹H-NMR spektrumu

4.4. MHPC20000 ile Mannich Modifikasyonlar

Reaksiyonlarda (4.8)'de görülen metil hidroksi propil selüloz kullanıldı. Mannich modifikasyonun, 3 nolu karbondan ve alkil grubunun sonunda yer alan –OH hidrojenlerinden meydana gelmesi beklenmektedir.



Metil hidroksi propil selülozun Mannich modifikasyonu, DMA/formaldehit oranının 12:1 ve 1,2:1 olduğu koşullarda üç farklı çözücü sisteminde gerçekleştirildi. Yapılan reaksiyonların spektral ve kantitatif analiz sonuçları, her bir çözücü sistemi için ayrı ayrı değerlendirilip ortamdaki baz miktarına bağlı olarak iki ana başlık altında incelendi.

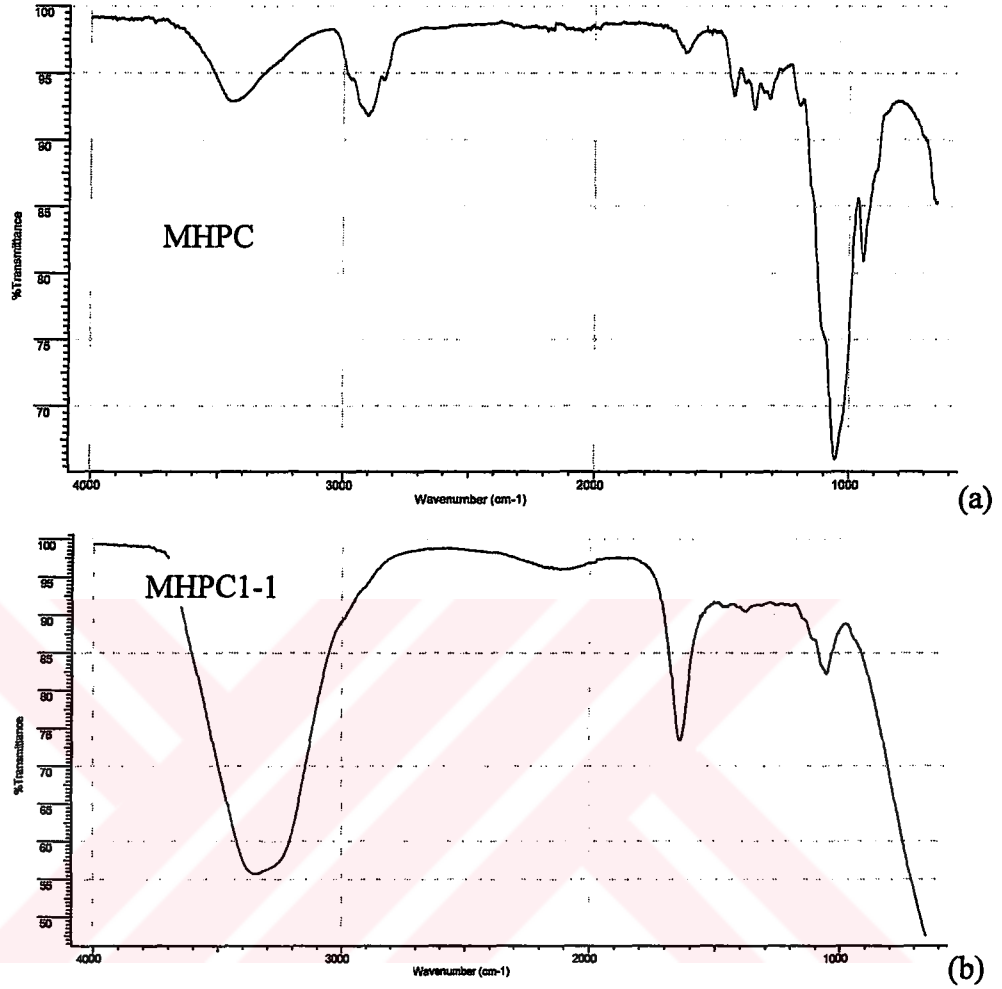
4.4.1. MHPC ile 12:1 DMA/Formaldehit Oranında Yapılan Reaksiyonların Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Metil hidroksi propil selülozun Tablo 4.9'da görülen dimetilaminin aşırısı olan ortamda yapılan reaksiyon sonuçlarına bakıldığında, en yüksek verime su+ksilen çözücü karışımı kullanıldığında ulaşıldığı belirlendi. 1,4 gr selüloz türevinin reaksiyonu girmesi 1,6 gr ürün oluşarak % 100 verime ulaşıldı. Mannich kapasite ise su ve su+ksilen çözücüleri kullanıldığında % 9 ve 14 ile yakın değerler bulundu.

Tablo 4.9. MHPC ile DMA/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 1:12 olduğu ortamda yapılan reaksiyonlar ve sonuçları

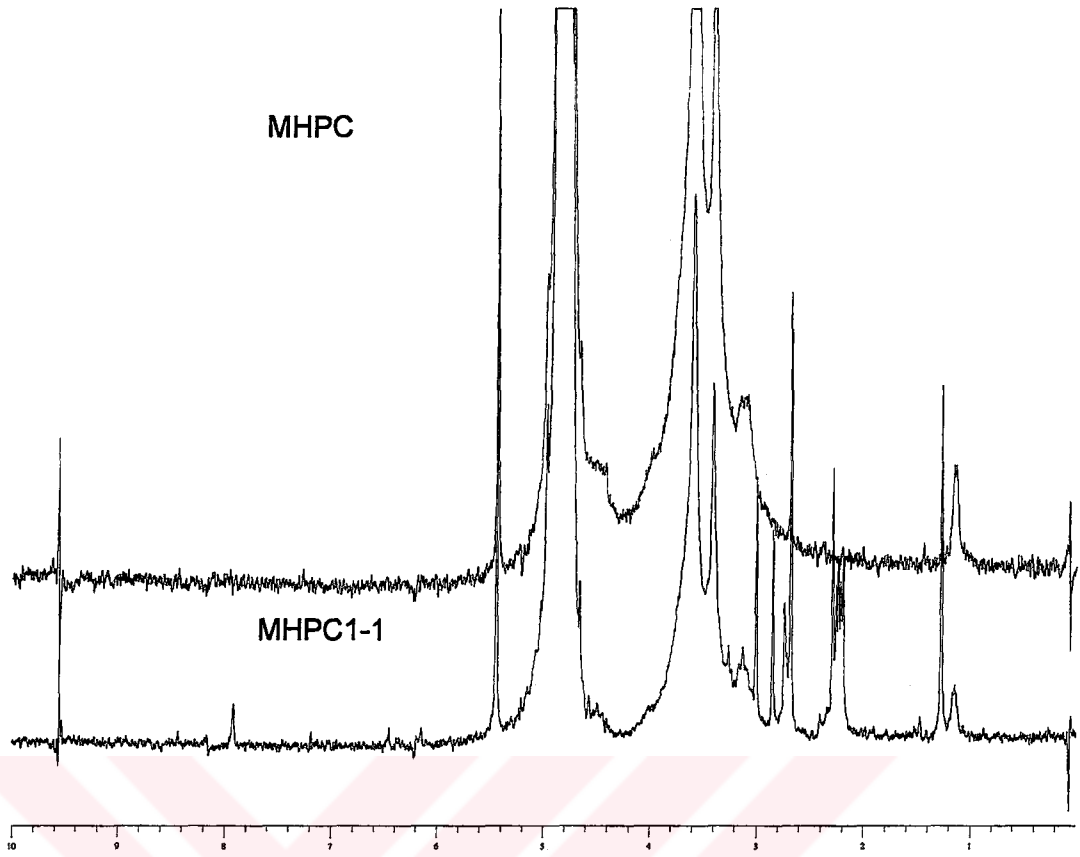
Deney Kodu	Çözücü	DMA g(mol/l)	Formaldehit g(mol/l)	Ürün g(%)	Mannich Kapasite %
	H ₂ O+DMF+Ksilen (%)				
MHPC1-1	100:0:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,45(90)	9
MHPC1-2	100:0:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,5(45)	17
MHPC1-3	100:0:0	1,5(0,28)	10(2,4)	1,5(23)	20
MHPC2-1	80:20:0	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,1(69)	7
MHPC2-1	80:20:0	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,6(48)	14
MHPC3-1	80:0:20	1,5(0,28)	0,1(0,024)	1,6(100)	10
MHPC3-2	80:0:20	1,5(0,28)	1,0(0,24)	1,8(54)	18

Metil hidroksi propil selüloz ve su çözücülü ortamda yapılan reaksiyonunda IR spektrumları karşılaştırıldığında numunelerin su içeriğinin fazla olması nedeni ile net bilgiler alınamadı (Şekil 4.16).



Şekil 4.16. (a) Metil hidroksi propil selülozun IR spektrumu
(b) Metil hidroksi propil selülozun 12:1 DMA/formaldehit oranında su çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün IR spektrumu

Metil hidroksi propil selüloz ve su çözücülü sistemde sentezlenen ürünün D₂O'de çekilen ¹H-NMR spektrumlarına bakıldığında 5,44 ppm'de metilol hidroksil (-CH₂OH) protonuna ait pik görülmektedir (Şekil 4.17). 2.24-2.26 ve 2.29-2.68 ve 2.74-2.85 ve 3,06-3,13 ppm'lerdeki çift piklerin -N(CH₃)₂ protonlarına ait olduğu ve reaksiyonun farklı yerlerden gerçekleştiği düşünülmüştür.

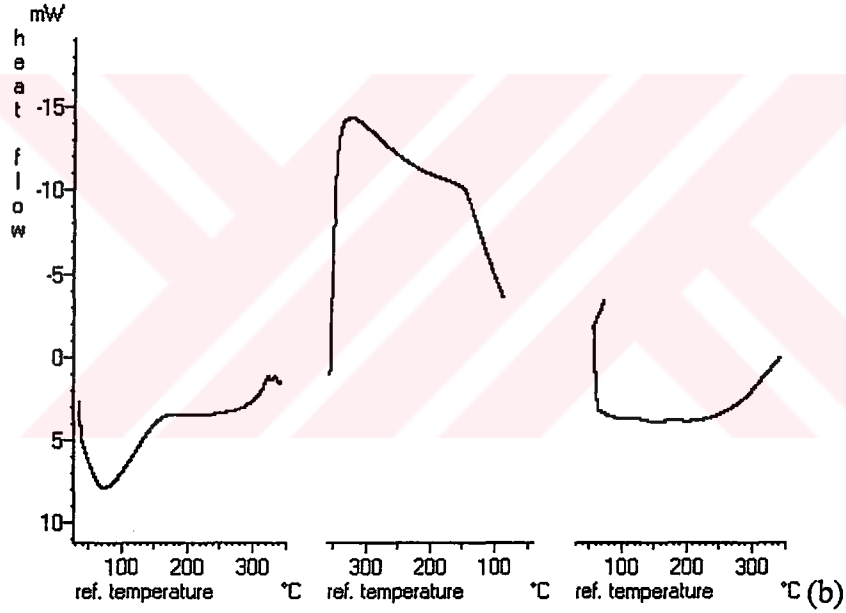
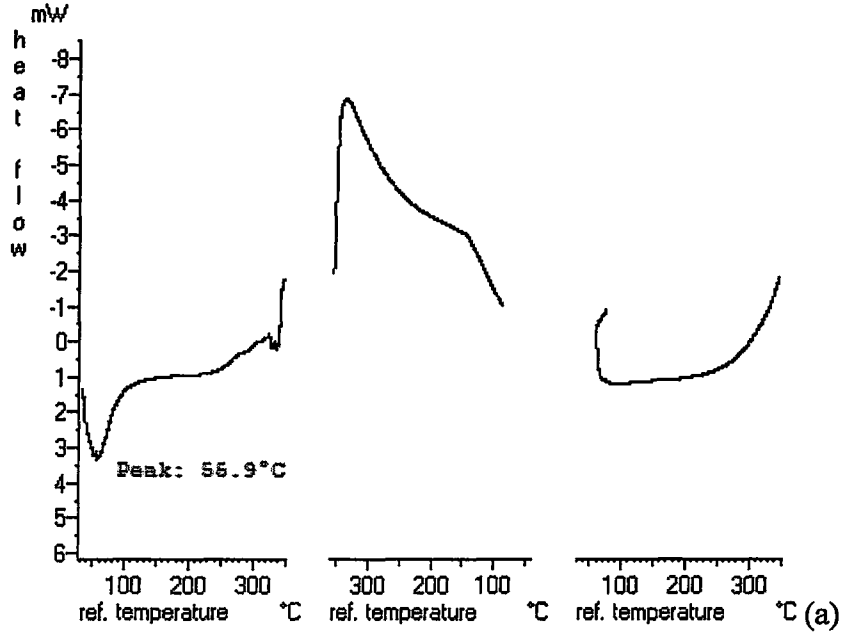


Şekil 4.17. Metil hidroksi propil selüloz ve 12:1 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su çözünürlü ortamda yapılan ürünün ^1H -NMR spektrumları

Şekil 4.18'de görülen ürünlerin termal özelliklerine bakıldığında $55,9^\circ\text{C}$ olan ekzotermik pikin $74,6^\circ\text{C}$ 'ye kaydığı gözlenmiştir. 390°C 'deki bölge açıldığında $342,4$ ve $343,5^\circ\text{C}$ lerde yeni degradasyonlar, yapıda değişikliklerin meydana geldiğini göstermektedir (Tablo 4.10).

Tablo. 4.10. MHPC ve 12:1 DMA/formaldehit oranında su çözünürlü ortamda yapılan reaksiyon ürünün T_m değerleri

	T_m ($^\circ\text{C}$)
MHPC	55,9
MHPC1-1	74,6



Şekil 4.18.(a) Metil hidroksi propil selülozun DSC spektrumu

(b) Metil hidroksi propil selülozun 12:1 DMA/formaldehit oranında su çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünün DSC spektrumu

Sonuç olarak, reaksiyon verimi ve % Mannich kapasitelerine bakıldığında en iyi sonuçların Tablo 4.11'de de görüldüğü gibi su ve su+ksilen çözücülü ortamda elde edildiği görülmektedir. Metil hidroksi propil selülozun bakır ve kobalt iyonu tutma yüzdelерinin % 6,8 ve 2,7'den modifikasyon sonucunda bakır iyonunu su, su+DMF ve su+ksilen çözücülerinde sırası ile % 9, 7 ve 10, kobalt iyonunu ise % 10, 8.4 ve 11,4 'lere çıktığı belirlendi. Metil hidroksi propil selüloz gibi modifiye ürünlerin de nikel iyonunu absorplamadığı tespit edildi.

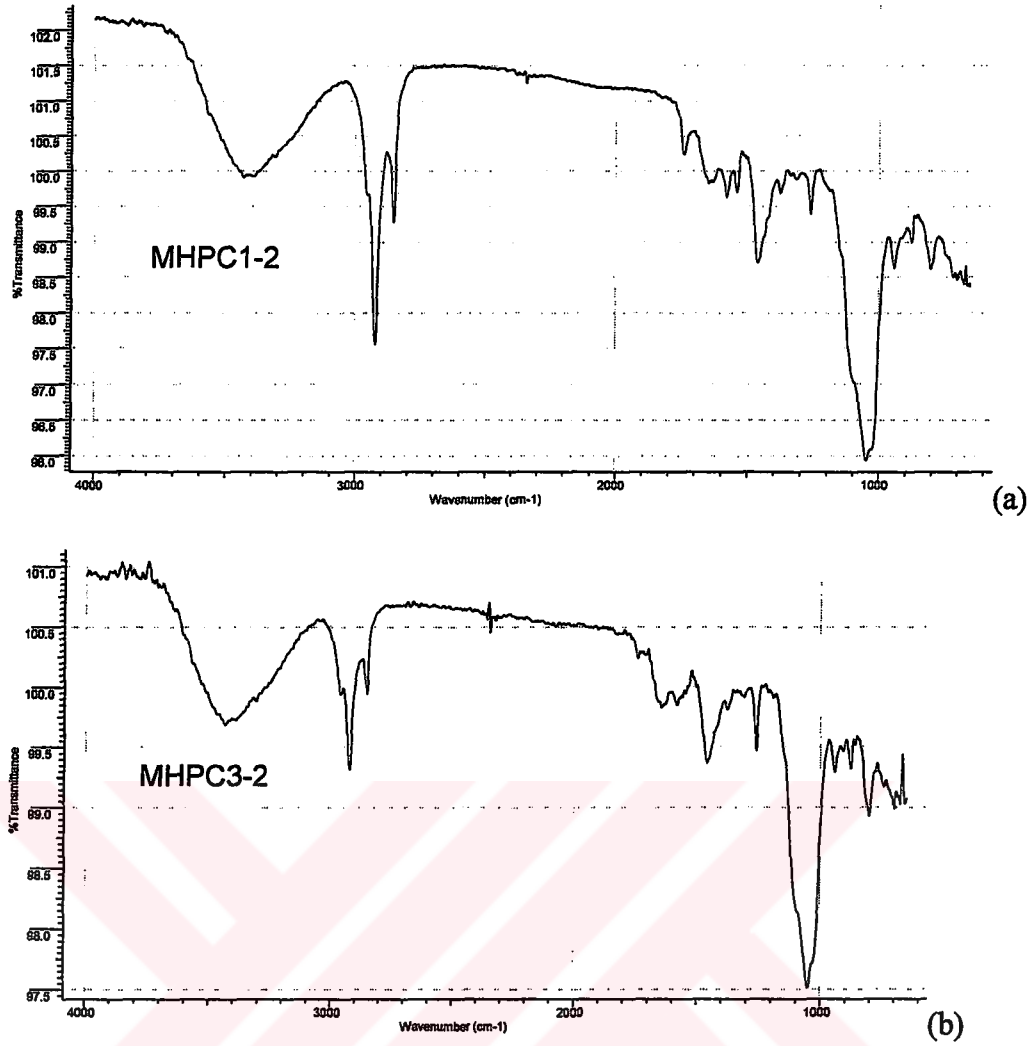
Tablo 4.11. MHPC ile DMA/formaldehit oranının 12:1, 1,2:1 ve 1:1 olduğu ortamda yapılan reaksiyon sonuçları

Deney Kodu	Mannich Kapasite %	Cu tutma % miktarı	Co tutma % miktarı	Ni tutma % miktarı
MHPC	-	6,8	2,7	-
MHPC1-1	9	10	6,5	-
MHPC1-2	17	17	17	-
MHPC1-3	20	15	21	-
MHPC2-1	7	8,4	4,0	-
MHPC2-2	14	14,6	12,5	-
MHPC3-1	10	11,4	6,0	-
MHPC3-2	18	18	18	-

4.4.2. MHPC ile 1,2:1 DMA/Formaldehit Oranında Yapılan Reaksiyonların Sonuçlarının Değerlendirilmesi

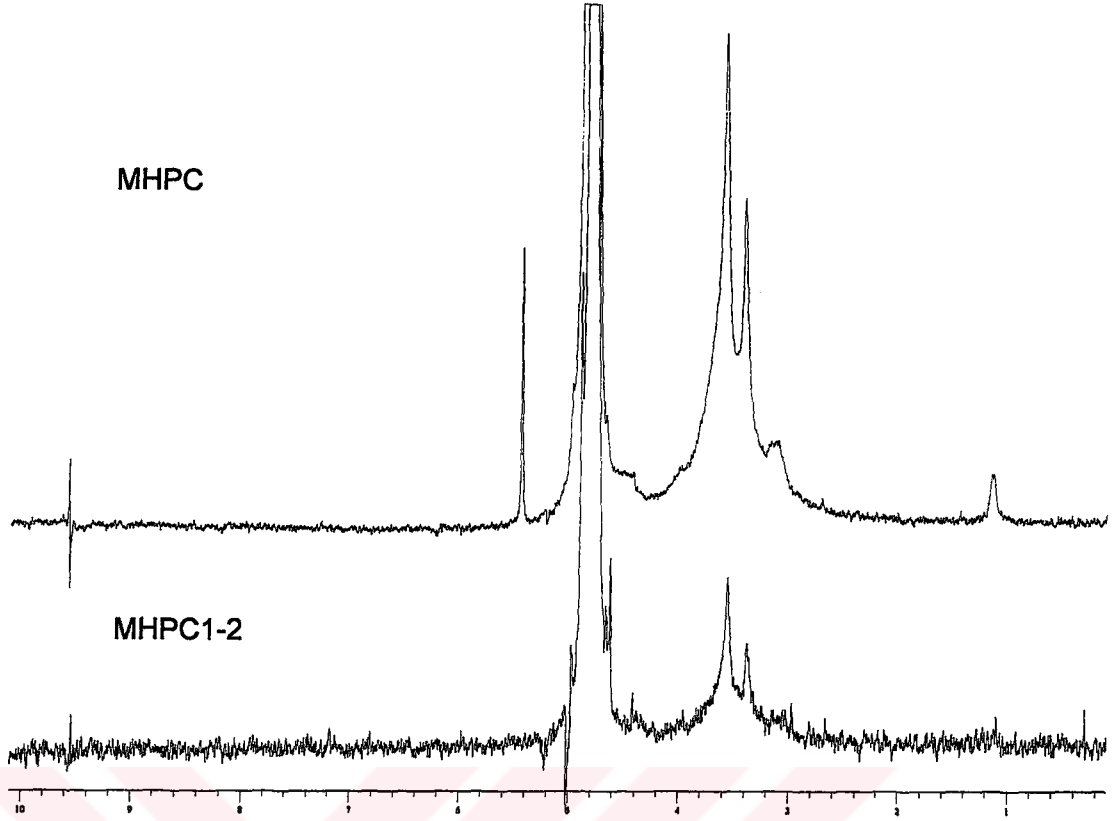
Metil hidroksi propil selülozun Tablo 4.9'da görülen dimetilamin/formaldehit oranının 1,2:1 olduğu ortamda yapılan reaksiyon sonuçlarına bakıldığında, en yüksek verime % 54 ile su+ksilen çözücüsü kullanıldığında ulaşıldığı belirlendi. Mannich kapasiteler karşılaştırıldığında ise su ve su+ksilen çözücülerinde % 17 ve 18 gibi yakın değerlerde olduğu belirlendi. Su+DMF çözücüsünde ise % 14 Mannich kapasite olduğu belirlendi.

Metil hidroksi propil selüloz ve farklı çözücü sistemlerinde yapılan reaksiyon ürünlerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında benzer spektrumlar elde edildi. Spektrumlarda 1580-1542 cm⁻¹'de görülen çift bantlar ve oksijen atomlarının etkisi ile 650 cm⁻¹'lere kadar düşen bantlar C-N gerilmelerini göstermektedir. 1050-1100 cm⁻¹'de C-O bantlarında görülen değişimler Mannich modifikasyonun gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 4.19).



Şekil 4.19. Metil hidroksi propil selülozun 1,2:1 DMA/formaldehit oranı
(a) su (MHPC1-2)çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün IR spektrumu
(b) su+ksilen (MHPC3-2)çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün IR spektrumu

Ürünlerin D_2O 'de çekilen 1H -NMR spektrumlarına bakıldığında, 4.9-4.66 ppm'de $-CH_2NR_2$ protonlarına ait pikler, 2.9-2.6 ve 2.3 ppm'lerde de $-N(CH_3)_2$ protonlarının pikleri olduğu düşünülmüştür (Şekil 4.20). Modifikasyon sonucunda, 3.6 ppm'de metil hidroksi propil selüloz halkasına ait piklerin azaldığı görülmüştür. Ayrıca 9.5 ppm'de aldehit protonunu gösteren pikin azaldığı ve 5.4 ppm'de görülen pikin kaybolduğu belirlendi.



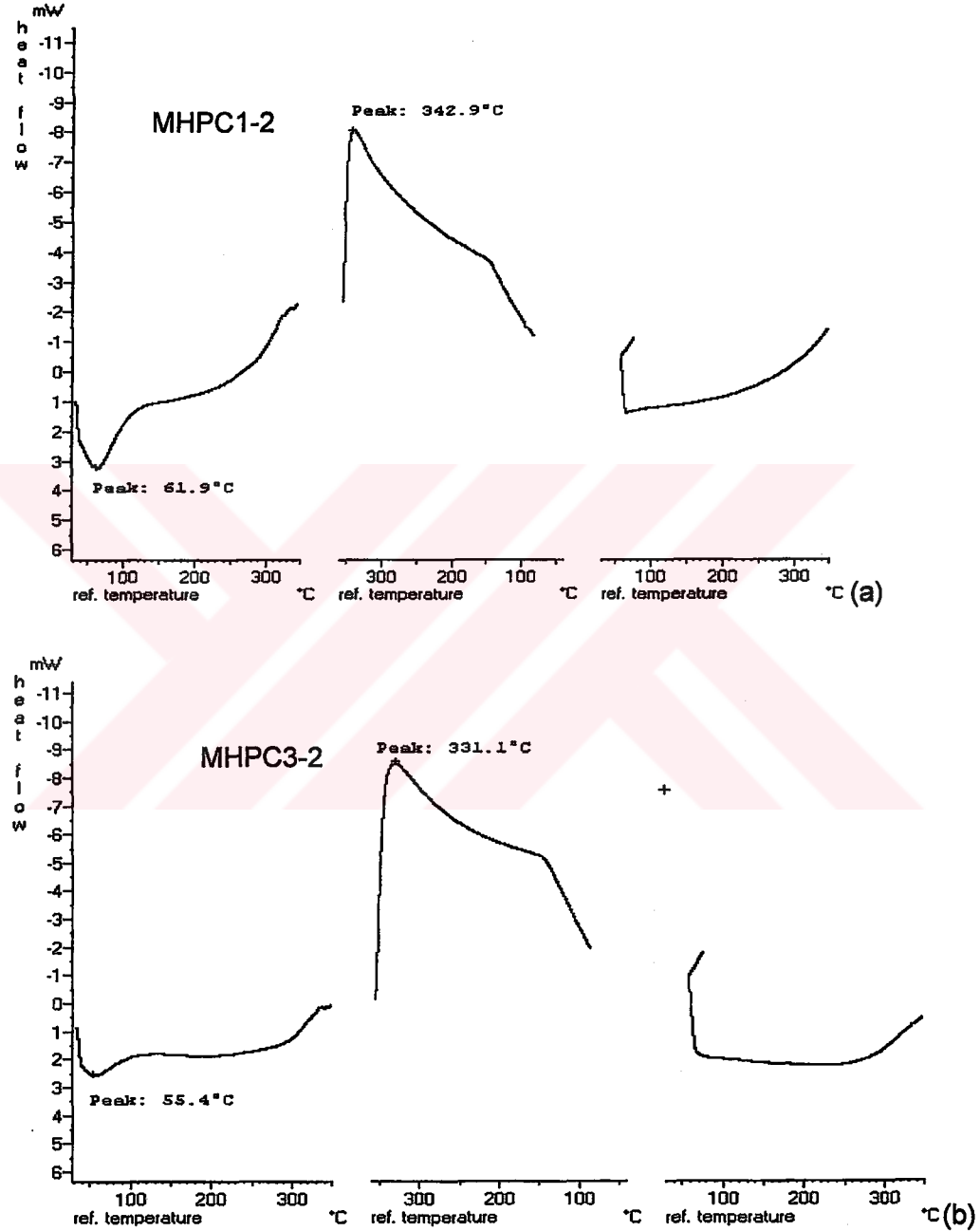
Şekil 4.20. Metil hidroksi propil selüloz ve 1,2:1 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su (MHPC1-2) çözücülü ortamda yapılan ürünün ^1H -NMR spektrumları

Sentezlenen ürünlerin Şekil 4.21'de görülen DSC spektrumlarına bakıldığında ekzotermik piklerde değişiklikler olduğu görülmektedir. Tablo 4.12'de de görülen metil hidroksi propil selülozda $55,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ olan ekzotermik pikin su ile yapılan çözücü sisteminde $61,9\text{ }^{\circ}\text{C}$, su+ksilen çözücü karışımı kullanıldığında $55,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca $325\text{-}337\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'lerde görülen çoklu piklerde ve T_M değerlerinde değişiklikler olmuştur.

Tablo 4.11'de görülen kantitatif analiz sonuçlarına bakıldığında % Mannich kapasite, bakır ve kobalt iyonunun % tutulma değerlerinin su ve su+ksilen çözücülü ortamda en yüksek olduğu görüldü. Metil hidroksi propil selülozda olduğu gibi modifiye polimerler de nikel iyonunu absorplamamıştır.

Tablo. 4.12. MHPC ve 1,2:1 DMA/formaldehit oranında su, su+DMF ve su+ksilen çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürünlerinin T_M değerleri

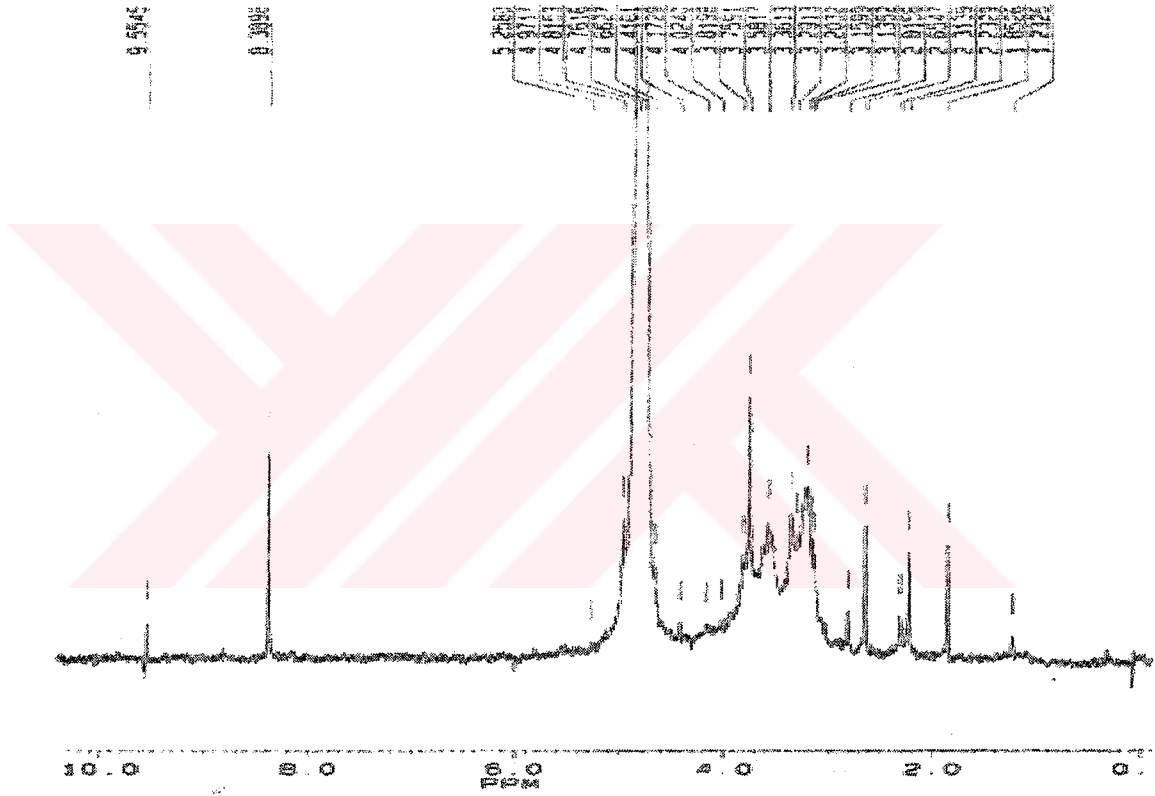
	T_m (°C)
MHPC	55,9
MHPC1-2	61,9
MHPC3-2	55,4



Şekil 4.21. Metil hidroksi propil selülozun 1,2:1 DMA/formaldehit oranında
 (a)su (MHPC1-2)çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürününün DSC spektrumu
 (b)su+ksilen (MHPC3-2) çözücülü ortamda yapılan reaksiyon ürün DSC spektrumu

Metil hidroksi propil selülozun formaldehitin aşırısı ile su çözücülü ortamda 1,6 gr selüloz türevi ile yapılan reaksiyonunda 1,5 gr ürün ele geçti. Ürünün Mannich kapasitesi ise % 20 olarak belirlendi.

Ürünün D₂O'de çekilen ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında, 4.4 ve 4.3 ppm'de -CH₂NR₂ protonlarına ait pikler, 1.8, 2.2, 2.5, 2.6 ppm'lerde de -N(CH₃)₂ protonlarının pikleri olduğu düşünülmüştür (Şekil 4.22). Modifikasyon sonucunda, 3,6 ppm'de metil hidroksi propil selüloz halkasına ait piklerin azaldığı görülmüştür. Modifikasyon sonucunda, 3,6 ppm'de metil hidroksi propil selüloz halkasına ait piklerin azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.22. Metil hidroksi propil selülozun 1:12 oranında DMA/formaldehit kullanılarak su (MHPC1-3) çözücülü ortamda yapılan ürünün ¹H-NMR spektrumu

Sonuçların Değerlendirilmesi

- 1) Selüloz türevlerinin Mannich modifikasyonu amin/formaldehit oranı ve çözücü değiştirilerek düşük sıcaklıkta gerçekleştirildi.**
- 2) Aminometilasyonun yanında metilol türevlerinin de oluştuğu belirlendi.**
- 3) Amin bazı aşırısı ile çalışıldığında, düşük oranda da olsa selüloz türevlerinin degrede olarak aldehit oluştuğu, bu yeni oluşan aldehit karboniline komşu aktif hidrojenlerden de reaksiyonların gerçekleştiği belirlendi.**
- 4) Tüm modifiye selüloz türevlerinin termal özellikleri değişti. En çok değişim, amin/formaldehit oranının yaklaşık 1:1 olan koşullarda ele geçen modifiye metil selüloz ile elde edildi.**
- 5) Mannich kapasiteye göre yapılan değerlendirme, tüm modifikasyonlarda en uygun çözücünün su ve su+ksilen olduğunu gösterdi.**
- 6) Baz aşırılı ortamda, selüloz türevlerinin degradasyonunun ve metilol türevlerinin oluşumunun daha fazla olduğu belirlendi.**
- 7) Her üç selülozun da bakır ve kobalt iyonunu tutma yüzdesinin, aminometilasyon yani Mannich kapasitenin artmasıyla orantılı olarak arttığı belirlendi.**
- 8) Mannich modifiye metil selüloz ve metil hidroksi propil selülozun nikel iyonunu tutmadığı, Mannich modifiye karboksi metil metil selülozun ise nikel iyonunu tuttuğu belirlendi.**
- 9) Mannich modifikasyonlarda amin/formaldehit oranı oldukça önemli olduğu için, formaldehit aşırılı reaksiyonların da yapılması uygun görüldü.**
- 10) Formaldehit oranı arttıkça ürünün termal kararlılık kazandığı belirlendi.**
- 11) Düşük yüzde ile oluşan Mannich modifiye ürünler antibakteriyel özelliğe sahip olabileceğinden bu özelliğin olup olmadığının araştırılmasında yarar vardır.**

KAYNAKLAR

- [1] Ege, S., 1999. Organic Chemistry, Houghton Mifflin Company, Boston.
- [2] Blicke, F.F., 1942. The Mannich Reaction, Organic Reactions, John Wiley & Sons, pp. 303-341.
- [3] Tramontini, M., 1973. Advances in the Chemistry of Mannich Bases, Synthesis , pp. 703-775.
- [4] Culminal, Methylcellulose and Methylhydroxypropylcellulose, Henkel KGA
- [5] Polymer Encyclopedia , 3, pp.110-250.
- [6] Tramontini, M., Angiolini, L., 1989. Further Advances in The Chemistry of Mannich Bases, *Tetrahedron*, 1791-1800
- [7] Tramontini M., Angiolini L., 1988. Mannich Bases in Polymer Chemistry, *Polymer*, 29, 771-776.
- [8] Rashidova, S.S., Valiev, A.K., 1977. Aminomethylation of cellulose propargyl ether, 44; *Chem. Abstr*, **88**, 24406.
- [9] Zih-Perenyi, K., Lasztity, A., Horvath, Z. and Levai, A., 1998. Use of a new type of 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid cellulose for the preconcentration of trace metals from highly mineralised water prior their GFAAS determination, *Talanta*, **47**, 673.
- [10] Slacke, M.P., Riedl, B., Stevanovic-Janezic, T., 2000. Modification of lignin by Mannich type reaction for production of flocculants, *Chem Abstr.*, **130**, 15036
- [11] Xuan, Y., Shen, W., Li, K., 2003. Mannich reaction and modification of lignin. *Chem. Abstr.*, **136**, 356560.
- [12] Matsushita, Y., Yasuda, S. 2003. Reactivity of a condensed-type lignin model compound in the Mannich reaction and preparation of cationic surfactant from sulfuric acid lignin, *J. Wood Sci.*, **49**, 166.

- [13] **Matsushita, Y., Yasuda, S.** 2003. Preparation of anion-exchange resins from pine sulfuric acid lignin, one of the acid hydrolysis lignin, *J.Wood Sci.* **49**, 423.
- [14] **Shaojie, L. Ruixian, L.** 1999. Study on Mannich reaction of starch-polyacrylamide graft coolymer inverse emulsion. *Chem. Abstr.*, **129**, 343946.
- [15] **Dölen, E.**, 1987. Kalitatif Analiz Uygulaması, Marmara Üniversitesi Yayınları, pp. 447.
- [16] **Sevimler, N.**, 1994. Mannich kondenzasyonla katyonik polimer eldesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] **Silverstein, R.M., Bassler, G.C.**, 1963. Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5th Ed., John Wiley & Sons, pp. 105-124.
- [18] **Pretsch, E., Bühlmann, P.**, 1979. Structure Determination of Organic Compounds, Springer, pp. 161-270.
- [19] **Balci, M.**, 1999. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, ODTÜ Yayıncılık, pp. 224-226.
- [20] **Nakamur, K., Minagaw, Y.**, 2004. DSC studies on bound water in carboxymethylcellulose-polysine complexes, *Thermochimica Acta*, **416**, 135.
- [21] **Salem, N.M., Ebraheem, K.A.** 2004. The effects of spacer groups on the chelation charesteristics of some new mannich polymers containing 8-hydroxyquinoline, *Reactive & Func. Poly*, **59**, 63.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Kırklareli’de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kırklareli’de tamamladıktan sonra 1999 yılında İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde Lisans öğrenimine başladı. 2004 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü’nde Kimyagerlik Programı’nda Yüksek Lisans eğitime başladı.

