

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GLİKOLÜRİL, OLİGOMERLERİ VE TÜREVLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Esra Tunçel**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**HAZİRAN 2017**



**GLİKOLÜRİL, OLİGOMERLERİ VE TÜREVLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Esra Tunçel  
(509131012)**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Kimya Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nilgün Kızılcın**

**HAZİRAN 2017**









***Tüm Ruh Aileme,***



## ÖNSÖZ

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

Ayrıca çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen Dr. Abdullah AYDOĞAN'a, Kimya Y. Müh. Dilşah YAMAN'a ve değerli arkadaşlarıma yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimim boyunca her zaman destek olan ve benim üzerimde emeği büyük olan arkadaşlarım Başak Sezgi BİLEN, Mehmet Ali AYDEMİR, Nazlı ÖZOKUR AKŞİT, Neslihan EROL ve Onur KAYNAK'a teşekkür ederim.

Son olarak, tüm hayatım boyunca gerek maddi gerek manevi desteklerini benden esirgemeyen, her başarımın ardında imzalarını taşıyan sevgili annem Cemile TUNÇEL, ablam Elif TUNÇEL ve babam Faik TUNÇEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Haziran 2017

Esra TUNÇEL  
Kimyager



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                         |      |
|-------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                                              | vii  |
| İÇİNDEKİLER .....                                                       | ix   |
| KISALTMALAR .....                                                       | xi   |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                                                    | xiii |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                      | xiii |
| ÖZET.....                                                               | xvii |
| SUMMARY .....                                                           | xix  |
| 1. GİRİŞ .....                                                          | 1    |
| 2. GENEL BİLGİLER.....                                                  | 3    |
| 2.1 Glikolüril (Asetilen Diüre) Bileşikleri.....                        | 3    |
| 2.1.1 Glikolüril Sentezlerindeki Gelişmeler .....                       | 3    |
| 2.1.2 Diğer Glikolüriller.....                                          | 5    |
| 2.1.3 Glikolürillerin formaldehit ile reaksiyonları .....               | 6    |
| 2.1.3.1 Kukurbitüril oluşumu .....                                      | 6    |
| 2.1.3.2 Glikolüril tetrametilol oluşumu.....                            | 9    |
| 2.1.3.3 Glikolüril tetrametilolden halkalı eterler oluşumu.....         | 10   |
| 2.1.3.4 Oligomerler ve diğer bileşikler .....                           | 10   |
| 2.1.4 Glikolürillerin amin ve formaldehitte verdiği reaksiyonlar .....  | 13   |
| 2.1.5 Glikolürillerin diğer reaksiyonları.....                          | 16   |
| 2.2 Üre ve Formaldehit Reaksiyonlar.....                                | 16   |
| 2.3 Poliüretan ve Poliüre .....                                         | 29   |
| 2.4 Poliüretanda Yanmazlık .....                                        | 30   |
| 3. DENEYSEL KISIM.....                                                  | 31   |
| 3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....                                 | 31   |
| 3.2 Cihazlar .....                                                      | 31   |
| 3.2.1 FTIR .....                                                        | 31   |
| 3.2.2 NMR.....                                                          | 32   |
| 3.2.3 Erime Noktası.....                                                | 32   |
| 3.3 Glikolüril Sentezi .....                                            | 32   |
| 3.4 Glikolüril Dimer Sentezi .....                                      | 33   |
| 3.5 Glikolüril'in Etanolamin ve Formaldehit ile Reaksiyonu .....        | 33   |
| 3.6 Glikolüril Dimerinin Etanolamin ve Formaldehit ile Reaksiyonu ..... | 34   |
| 3.7 Tetrametilol Glikolüril Sentezi.....                                | 34   |
| 3.8 Poliüretan Yapımı.....                                              | 35   |
| 4. SONUÇLAR VE YORUMLAR.....                                            | 37   |
| 4.1 Glikolüril Sentezi ve Karakterizasyonu.....                         | 38   |
| 4.2 Glikolüril Dimer Sentezi ve Karakterizasyonu .....                  | 39   |

|                       |                                                                                                                    |           |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3                   | Glikolürilin Etanolamin ve Formaldehit Reaksiyonu ile elde edilen ürünün Sentezi ve Karakterizasyonu .....         | 41        |
| 4.4                   | Glikolüril Dimerinin Etanolamin ve Formaldehit Reaksiyonu ile elde edilen ürünün Sentezi ve Karakterizasyonu ..... | 42        |
| 4.5                   | Tetrametilol Glikolüril Sentezi ve Karakterizasyonu .....                                                          | 44        |
| 4.6                   | Poliüretan Yapımı .....                                                                                            | 45        |
| 4.7                   | Sonuç .....                                                                                                        | 49        |
| <b>KAYNAKLAR.....</b> |                                                                                                                    | <b>51</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>  |                                                                                                                    | <b>56</b> |



## KISALTMALAR

|                 |                                                                                      |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>GLI</b>      | : Glikolüril yapısı                                                                  |
| <b>GLI-D</b>    | : Glikolüril Dimer yapısı                                                            |
| <b>GLI EA</b>   | : Glikolüril Etanolamin reaksiyonu sonucu oluşan yapı                                |
| <b>GLI-D EA</b> | : Glikolüril Dimer Etanolamin reaksiyonu sonucu oluşan yapı                          |
| <b>T-GLI</b>    | : Tetrametilol Glikolüril yapısı olan reçine                                         |
| <b>CB[n]</b>    | : Kükurbit[n]üril yapısı                                                             |
| <b>UF</b>       | : Üre formaldehitleri                                                                |
| <b>GF</b>       | : Glikolüril bazlı amino reçineler                                                   |
| <b>PUF1</b>     | : Glikolüril içeren poliüretan köpük                                                 |
| <b>PUF2</b>     | : Glikolüril etanolamin reaksiyonu sonucu oluşan ürünü içeren poliüretan köpük       |
| <b>PUF3</b>     | : Glikolüril dimer etanolamin reaksiyonu sonucu oluşan ürünü içeren poliüretan köpük |



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 2.1 : Sentez yöntemlerine göre glikolüril verimi.....                | 3  |
| Çizelge 3.1 : FTIR spektrumu için bazı fonksiyonel grupların dalga boyları.. | 32 |
| Çizelge 4.1 : Başlangıç maddelerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....   | 37 |
| Çizelge 4.2 : Hammaddelerin çözünürlük tablosu.....                          | 37 |
| Çizelge 4.3 : Glikolüril bileşiğinin çözünürlük tablosu.....                 | 38 |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 : Glikolüril sentezi. ....                                                                                                                                      | 4  |
| Şekil 2.2 : Yan ürün hidantoin.....                                                                                                                                       | 4  |
| Şekil 2.3 : Trans-4,5-dihidroksi-2-imidazolidon oluşumu reaksiyonu. ....                                                                                                  | 5  |
| Şekil 2.4 : Diğer glikolüril sentezi örnekleri. ....                                                                                                                      | 6  |
| Şekil 2.5 : CB[6] ve CB[5-10] yapıları oluşum reaksiyonu. ....                                                                                                            | 7  |
| Şekil 2.6 : Glikolüril dimerizasyonu.....                                                                                                                                 | 8  |
| Şekil 2.7 : All-endo, endo-ekso, all-ekso konformasyonlu oligomerler.....                                                                                                 | 8  |
| Şekil 2.8 : Glikolüril tetrametilol oluşumu. ....                                                                                                                         | 9  |
| Şekil 2.9 : Glikolüril tetrametilolden halkalı eterler oluşumu ....                                                                                                       | 10 |
| Şekil 2.10 : Glikolüril dimer 2S ve 2C oluşumu. ....                                                                                                                      | 11 |
| Şekil 2.11 : Glikolüril trimer oluşumu.....                                                                                                                               | 12 |
| Şekil 2.12 : Kademeli büyüme siklo-oligomerizasyon mekanizması.....                                                                                                       | 13 |
| Şekil 2.13 : Aminli glikolüril oluşumu.....                                                                                                                               | 14 |
| Şekil 2.14 : Glikolürilin formaldehit ve çeşitli aminlerle reaksiyon sonucu. ....                                                                                         | 15 |
| Şekil 2.15 : Glikolüril türevlendirilmesinde kullanılan aminlerden bazıları. ....                                                                                         | 15 |
| Şekil 2.16 : Allantion.....                                                                                                                                               | 16 |
| Şekil 2.17 : Başlıca üre – formaldehit reaksiyonları ....                                                                                                                 | 17 |
| Şekil 2.18 : Üre ve formaldehitin ekleme ve kondenzasyon reaksiyonları üzerine pH'nın etkisi .....                                                                        | 18 |
| Şekil 2.19 : Üre – formaldehit reaksiyonları ....                                                                                                                         | 19 |
| Şekil 2.20 : Monometilölüre ve onu takiben dimetilol üre sentezi.....                                                                                                     | 20 |
| Şekil 2.21 : Amonyak ile s-Triazon sentezi.....                                                                                                                           | 21 |
| Şekil 2.22 : Metilamin ile s-Triazon sentezi.....                                                                                                                         | 21 |
| Şekil 2.23 : s-Triazonun metilollenmesi.....                                                                                                                              | 22 |
| Şekil 2.24 : s-Triazon metilölünün eterleşmesi .....                                                                                                                      | 22 |
| Şekil 2.25 : Etanolamin s-triazonunun sikloheksanon – formaldehit reçinesi ile bazik ortamda in situ modifikasyonu.....                                                   | 23 |
| Şekil 2.26 : Trimetoksimetilüre; N, N-dialkoksimetil-4-okso-5-alkil-tetrahidro-1,3,5-oksadiazin; ve N, N-dihidroksimetil-2-okso-5-alkil-tetrahidro-1,3,5-triazinler ..... | 23 |
| Şekil 2.27 : Üre ve siklik ürelerin hidroksimetil türevleri .....                                                                                                         | 24 |
| Şekil 2.28 : Kloral üre türevleri, N-hidroksimetil ve N- $\alpha$ -hidroksietil bileşikleri.....                                                                          | 24 |
| Şekil 2.29 : 2-okso-4,5-dihidroksiimidazol sentezi .....                                                                                                                  | 25 |
| Şekil 2.30 : N- $\alpha$ -alkoksi bileşikleri.....                                                                                                                        | 26 |
| Şekil 2.31 : 4-okso-tetrahidro-1,3,5-oksadiazinler.....                                                                                                                   | 27 |
| Şekil 2.32 : 4-Okso-3,5-dialkoksimetil-tetrahidro-1,3,5-oksadiazin sentezi.....                                                                                           | 27 |
| Şekil 2.33 : 2-Okso-5 alkilheksahidro-1,3,5-triazin sentezi .....                                                                                                         | 28 |
| Şekil 2.34 : Asetilen diüre ve tetrakloro bileşiği .....                                                                                                                  | 28 |
| Şekil 2.35 : Poliüretan eldesi .....                                                                                                                                      | 29 |
| Şekil 2.36 : Poliüre eldesi .....                                                                                                                                         | 29 |

|                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.1 : Glikolüril oluşum reaksiyonu .....                                                                    | 32 |
| Şekil 3.2 : Glikolüril dimer oluşum reaksiyonu.....                                                               | 33 |
| Şekil 3.3 : Glikolürilin etanol amin ve formaldehit karışımı ile reaksiyonu (GLI EA ürünü oluşumu) .....          | 34 |
| Şekil 3.4 : Glikolüril dimer'in, etanol amin ve formaldehit karışımı ile reaksiyonu (GLI-D EA ürünü oluşumu)..... | 34 |
| Şekil 3.5 : Tetrametilol Glikolüril oluşum reaksiyonu .....                                                       | 35 |
| Şekil 4.1 : GLI FT-IR spektrumu.....                                                                              | 38 |
| Şekil 4.2 : GLI 1H-NMR spektrumu. ....                                                                            | 39 |
| Şekil 4.3 : GLI-D FT-IR spektrumu .....                                                                           | 40 |
| Şekil 4.4 : GLI-D 1H-NMR spektrumu .....                                                                          | 40 |
| Şekil 4.5 : GLI EA FT-IR spektrumu .....                                                                          | 41 |
| Şekil 4.6 : GLI EA 1H-NMR spektrumu .....                                                                         | 42 |
| Şekil 4.7 : GLI-D EA FT-IR spektrumu. ....                                                                        | 43 |
| Şekil 4.8 : GLI-D EA 1H-NMR spektrumu.....                                                                        | 43 |
| Şekil 4.9 : T-GLI FT-IR spektrumu.....                                                                            | 44 |
| Şekil 4.10 : T-GLI 1H-NMR spektrumu. ....                                                                         | 44 |
| Şekil 4.11 : Poliüretan eldesi .....                                                                              | 45 |
| Şekil 4.12 : Elde edilen köpüklerin TGA spektrumu.....                                                            | 45 |
| Şekil 4.13 : PUF1 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU).....                                                  | 46 |
| Şekil 4.14 : 6. sn PUF1 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU) .....                                           | 46 |
| Şekil 4.15 : 12. sn PUF1 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU) .....                                          | 46 |
| Şekil 4.16 : 18. sn PUF1 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU).. ....                                         | 47 |
| Şekil 4.17 : PUF2 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU).....                                                  | 47 |
| Şekil 4.18 : 6. sn PUF2 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU) .....                                           | 47 |
| Şekil 4.19 : 12. sn PUF2 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU).. ....                                         | 47 |
| Şekil 4.20 : PUF3 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU).....                                                  | 48 |
| Şekil 4.21 : 8. sn PUF3 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU) .....                                           | 48 |
| Şekil 4.22 : 12. sn PUF3 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU) .....                                          | 48 |

## GLİKOLÜRİL, OLİGOMERLERİ VE TÜREVLERİ

### ÖZET

Bu çalışmada, glikolüril (asetilen diüre), üre, glioksal ve formaldehit reaksiyonu ile asidik ortamda üretilmiş ve daha sonra modifikasyonları sonucu glikolürilin oligomerleri ve türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ürünler, poliüretan yapımında katkı malzemesi olarak ve poliolün yanmazlık özelliğini arttırıcı olarak kullanılmış ve yanmazlık özelliğini arttırıcı etkileri araştırılmıştır.

Glikolürilin, asidik ortamda paraformaldehit ile verdiği reaksiyon sonucu glikolürilin dimeri üretilmiştir. Glikolüril ve dimerini ayrı ayrı metanol varlığında formaldehit ve monoetanolamin ile reaksiyona sokarak, glikolüril türevleri elde edilmiştir.

Sentezlenen glikolüril, glikolürilin dimeri, glikolürilin monoetanolamin ve formaldehit ile reaksiyon ürünü ve glikolürilin dimerinin monoetanolamin ve formaldehit ile reaksiyon ürünü FTIR ve NMR ile yapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca erime noktası ve çözünürlük özellikleri tespit edilmiştir.

Elde edilen glikolüril, glikolürilin monoetanolamin ve formaldehit ile reaksiyon ürünü ve glikolüril dimerinin monoetanolamin ve formaldehit ile reaksiyon ürünü poliüretan köpüklerin yapımında katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Bu ürünler poliüretan köpük üretiminde poliolün %20'i oranında ortama katılmış, elde edilen poliüretan köpüğün özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla Termal Gravimetrik Analizi (TGA) ve UL94 testine uygun testler kullanılmıştır.

Poliüretanın elde edilmesinde kullanılan glikolüril bileşiklerinin azot içeriğinin yüksek olması ve çoklu halka içermesi poliüretana belli oranda yanmazlık sağlamaktadır. Glikolüril dimeri, glikolürilin monoetanolamin ile modifiye edilmiş türevi ve glikolüril dimerinin monoetanolamin ile modifiye edilmiş türevi hem yüksek oranda azot içerir hem de halka sayısı daha fazladır. Bu nedenle yanmazlığa katkısı daha fazla olması beklenir.

Glikolüril, oligomerleri ve türevleri kısmen daha önce çeşitli bilimsel araştırmalar sonucunda sentezlenmiştir. Glikolürilin dimeri, monoetanolamin ve formaldehit ile asidik ortamda reaksiyonu ilk olarak yaptığımız çalışmalarda gerçekleştirilmiş, glikolürilin dimerinin monoetanolamin ile modifiye edilmiş ürünü elde edilmiştir ve yapılan FTIR ve NMR tetkikleri sonucunda beklenen pislerin gözlemlenmesi ile ürünün sentezinin başarılı olduğu ispatlanmıştır. Bunun yanı sıra poliüretanda yanmazlık özelliğini arttırıcı katkı maddesi ve poliolün yanmazlık özelliğini arttırıcı olarak glikolüril, oligomerleri ve türevleri ilk defa literatürde bizim yaptığımız çalışmalarda kullanılmış ve başarılı olduğu yapılan TGA ve UL94 tesitine uygun testlerle ispatlanmıştır.



## GLYCOLURIL, OLIGOMERS AND DERIVATIVES

### SUMMARY

In this study, glycoluril (acetylene diurea) is produced by reaction of urea, glyoxal and formaldehyde in acidic medium and glycoluril oligomers and derivatives are synthesized by glycoluril's modification. These synthesized products have been used in polyurethane as an additive and the effects of increasing the incombustibility have been investigated.

The commercial development of polyurethane first began in 1937 with Otto Bayer's investigation of the product polyol and diisocyanate reaction. Polyurethane is a very large and complex polymer. Typical polyurethane foam; Urethane bond, aromatic and aliphatic hydrocarbons, amide, ester, biuret, isocyanurate, carbodiimide groups. The most important thermosetting polymers are polyurethane foams. Besides polyurethane, diisocyanate and polyol group additives are also included. These additive materials are capable of inflating and deflating. The most commonly used fire retardant additives in polyurethane are aliphatic and aromatic phosphates.

Polyureas are polymers containing the urea group in the polymer chain. First synthesized by Wöhler in 1892. Melting point is between 50-100 ° C.

The condensation reaction of the diisocyanate with the polyurea diamine results in the end result.

The disadvantage of the system is that it requires an excessive amount of organic solvent to reduce the viscosity. UV resistance is good. Production is cheap. Strength is good. For this reason, demand in industrial areas is increasing day by day. It is used in ink, coatings and varnishes.

The fact that polyurethane materials can be produced with different qualities and characteristics, makes use of these materials constantly widespread. However, research and development of properties according to the place of use is also an important issue. The polyurethane materials are plastic based. Therefore, these materials are deteriorated when they are exposed to heat, as well as being weak in their resistance to burning. Therefore, it is necessary to carry out studies to develop these properties.

By adding fillers, the thermal and mechanical properties of polyurethane materials can be added, and more economical product production can be achieved by reducing the consumption of expensive raw materials. While one of the properties of polyurethane materials is being improved, other properties may be adversely affected. Therefore, it is very important to investigate and interpret the effect of additives and fillers on the mechanical, thermal and structural properties of polyurethane materials. As a filler material, it reveals the importance of the utility thesis to provide the polyurethane industry with fillers and additives which will not impair the mechanical properties of the polyurethane material, and which can improve it, besides can reduce the cost.

The reaction between urea and formaldehyde is complex. The combination of these two chemical compounds brings together three-dimensional networks as well as linear and branched polymers in the cured resin. The most important factors determining the properties of the reaction products are (1) the relative molar ratio of urea and formaldehyde, (2) the reaction temperature, and (3) the various pH values of the condensation. These factors influence the rate of increase in molecular weight of the resin. Thus, the properties of the reaction products vary considerably when lower and higher condensation steps are compared, in particular the solubility, viscosity, water retention rate and curing rate of the adhesive. All of these are largely dependent on the molecular weight. The reaction between urea and formaldehyde is divided into two stages. First; Alkaline condensation to form mono-, di- and trimethylolures (tetramethylolure is never isolated). The second step is the acid condensation of methylolureas; Are first soluble and then insoluble cross-linked resins. On the alkaline side, the reaction of urea and formaldehyde at room temperature causes the formation of methylolurenine. The end result of the condensation reaction is methylene-ether bonds between urea molecules.

Condensation products of glycoluril and glycoluril dimer with a mixture of formaldehyde and ethanol amine used as additive in the production of polyurethane in order to improve its fire resistance.

Glycoluril was first synthesized by Siemonsen in 1904 with glyoxal and urea reaction. Glycoluril formation probably proceeds in two steps: one molecule reacts with glyoxal, one molecule urea to form an intermediate compound, glyoxal monourein (4,5-dihydroxy imidazolidone); and this compound reacts with another molecule urea to form glycoluril. Glycolurils have been received a great attention due to their applications as a slow release nitrogen fertilizer, explosives, polymer crosslinking agents. Glycolurils are also important building blocks for both molecular and supramolecular chemistry Particular attention has been turned to cucurbiturils which are intriguing macrocyclic compounds, whose skeleton is constituted by glycoluril ring moieties. Glycoluril oligomers were also synthesized before. Glycolurils are reacted with formaldehyde and primary amines to give ring structure.

First of all, we produced the glycoluril molecule. Urea was dissolved in water into the reaction flask and then 40 % aq. solution of glyoxal and concentrated HCl were added. The mixture was heated. After about 2 hours, a heavy precipitate had formed. The reaction mixture was allowed to cool to room temperature and filtered. The filter cake was washed several times with water and then acetone. The resulting white solid product of glycoluril was dried at 105 °C and then vacuum oven at 80 °C.

Secondly, glycoluril's dimer was produced. Glycoluril, paraformaldehyde and HCl were added into a reaction flask. The reaction mixture was raised to 50 °C for 48 hours. The reaction mixture was cooled to room temperature and filtered. The solid product was washed several times with water and then recrystallized with TFA to yield glycoluril dimer as a white solid.

Synthesized products used to increase the polyurethane nonflammability, product formed by reaction with glycoluril, glycoluril ethanolamine and formaldehyde, product formed by reaction of glycoluril dimer with ethanolamine and formaldehyde. The mixing ratio used in preparing all the foams;

One of glycoluril or glycoluril derivative products adds polyol and isocyanate.

Commercial polyol (creosol polymix) was used as polyol during polyurethane construction, PMDI as isocyanate was used. First, 2.5 g of the product we synthesized are pulverized and then put into 12.5 g of polyol and mixed thoroughly. This mixture was added with 19 g of isocyanate component and stirred rapidly for 8 to 9 seconds. The resulting polyurethane foam is expected to swell and solidify.

As a result of the reaction of glycoluril and paraformaldehyde in acedic medium, glycoluril's dimer was produced. Glycoluril and its dimer are reacted separately with formaldehyde and monoethanolamine in the presence of methanol to obtain glycoluril derivatives.

After all, we produced glycoluril's monoethanolamine modification and glycoluril's dimer's monoethanolamine modification. Glycoluril, formaldehyde as formaline and methanol were added into a reaction flask. The reaction mixture brought to reflux while stirring with a magnetic stirring. A solution of ethanol amine in methanol was added slowly dropwise (over 1 h) to the mixture. The refluxing continued for 48 h. The solid reactant was completely dissolved in reaction mixture. Then, precipitate had formed. The precipitate was washed several times with methanol. The resulting white solid product (*GLI EA*) was dried at 105 °C and then vacuum oven at 80 °C. Therefore, glycoluril dimer, formaldehyde as formaline and methanol were added into reaction flask. The reaction mixture brought to reflux under magnetic stirring. A solution of ethanol amine in methanol was added slowly dropwise (over 1 h) to mixture. The reaction mixture was refluxed for 48 hours. The solid reactant was partly dissolved in the reaction mixture then, white product precipitated. The product (*GLI-D EA*) was washed several times with methanol.

Structural analyzes were carried out of synthesized glycoluril, the reaction product of glycoluril with monoethanolamine and formaldehyde and the reaction product of glycoluril's dimer with monoethanolamine and formaldehyde by FTIR and NMR. Melting point and solubility characteristics are also determined.

The obtained glycoluril, the reaction product of glycoluril with monoethanolamine and formaldehyde and the reaction product of glycoluril dimer with monoethanolamine and formaldehyde are used as an additive in the production of polyurethane foams. These products are added to 20% of polyol in the production of polyurethane foam, and the properties of the obtained polyurethane foam are examined. Thermal Gravimetric Analysis and UL94 test are used for this purpose.

Glycoluril compounds used in the production of polyurethane have a high nitrogen content, and the multi-ring provide certain flammability to polyurethane. The glycoluril dimer and its monoethanolamine modified derivatives both contain high nitrogen and have a higher number of rings. Glycoluril's dimer, derivative of modified with monoethanolamine of glycoluril, and derivative of modified monoethanolamine of glycoluril's dimer contain both high nitrogen and higher number of multi-rings. For this reason, it is expected that the contribution to the incombustibility is higher.

The compounds used in the modification of polyurethane are readily available and cheap materials such as urea, formaldehyde and monoethanolamine. The physical properties of the incombustibility have changed according to the type of compound used in the modification. It has been found that the modified compounds have a positive effect on the polyurethane impregnation.

Glycoluril, oligomers and their derivatives have been used for the first time in the literature for polyurethane synthesis and the effect of incombustibility has been

investigated. When only 8% of glycoluril, oligomeric and derivatives were used in the total polyurethane mass, TGA analyzes showed that after combustion polyurethane foams left 40% by weight of residue.

It is also a current study to determine how the additives used for retarding combustion in polyurethane materials cause a change in mechanical properties as well as combustion delay effects.



## 1. GİRİŞ

Poliüretan malzemelerin çok farklı kalite ve özellikte üretilebiliyor olması bunların kullanımını da sürekli olarak yaygınlaştırmaktadır. Bununla birlikte kullanım yerine göre özelliklerinin araştırılması ve geliştirilmesi de önemli bir konudur. Poliüretan malzemeler plastik esastır. Dolayısıyla bu malzemeler yanmaya karşı dirençlerinin zayıf olmasının yanı sıra ısıya maruz kaldıklarında bozulmaktadır. Bu yüzden bu özelliklerini geliştirici çalışmalar yapılması gerekmektedir.

Dolgu maddeleri eklenerek, poliüretan malzemelerin termal ve mekanik özelliklerine katkıda bulunulabileceği gibi, pahalı olan hammadde sarfiyatı azaltılarak daha ekonomik ürün üretimi sağlanabilmektedir. Poliüretan malzemelerde özelliğın biri iyileştirilirken, diğer özellikleri bundan olumsuz etkilenebilmektedir. Bu nedenle katkı maddelerinin ve dolgu maddelerinin poliüretan malzemenin mekanik, termal ve yapısal özelliklerine etkisinin incelenmesi ve yorumlanması büyük önem kazanmaktadır. Dolgu maddesi olarak poliüretan malzemenin mekanik özelliklerini bozmayacak, bunun yanında iyileştirebilecek, hatta maliyetini düşürebilecek dolgu ve katkı maddelerinin poliüretan endüstrisine sağlayacağı fayda tezin önemini ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada sentezlediğimiz, glikolürl (asetilen diüre), oligomerleri ve türevleri, poliüretan sentezi aşamasında katkı maddesi olarak kullanılacaktır. Hem maliyet açısından hem de üretim kolaylığı açısından poliüretanda yanmazlık katkısı sağlayan bu ürünler son derece avantajlıdır.

Özellikle poliüretan malzemelerde yanma geciktirme amacıyla kullanılan katkı maddelerinin, yanma geciktirmeye etkilerinin yanında mekanik özelliklerinde nasıl bir değişikliğe sebep olduğunun belirlenmesi de güncel çalışma konularıdır.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Glikolüril (Asetilen Diüre) Bileşikleri

#### 2.1.1 Glikolüril Sentezlerindeki Gelişmeler

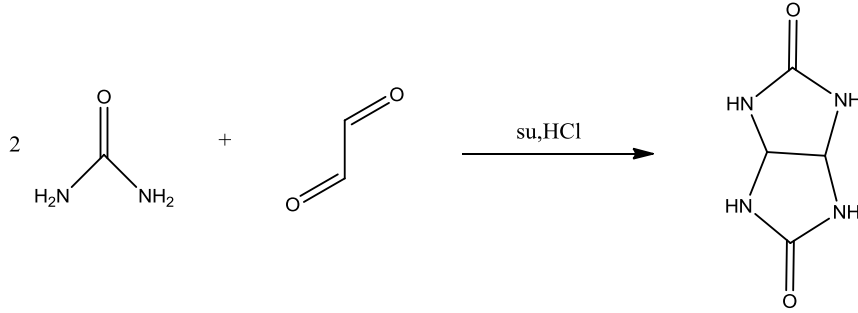
Glikolüril ilk olarak SIEMONSEN tarafından 1904 yılında, glioksal ve ürenin reaksiyonu ile sentezlenmiştir [1,2]. O zamanlardan beri, bu bileşik ve türevleri, tekstil ve kağıt işleme için katkı maddeleri [3-5] ve yavaş salınımlı bir azot gübresi [6] olarak kullanılmıştır. Sonraki uygulamalarda, anaerobik koşullar altındaki alan testleri [7-9] ve mineralizasyon testleri hakkında birkaç rapor yayınlanmıştır [10]. Bununla birlikte, ürün, bazı olumsuz özelliklerden, yani sentezde düşük verim ve ham materyalin yüksek maliyeti (glioksal) nedeniyle pratik kullanım aşamasına gelmemiştir.

Glikolüril, glioksal ve üreyi bir asit katalizörlüğünde reaksiyona sokarak sentezlenir. Geleneksel yöntemde, ürenin sulu çözeltisi glioksal çözeltisine eklenir [11,12]. Bu glioksal bazlı yöntemle verim biraz düşüktür (% 60-70). Verimi arttırmak için, tepkenlerin konsantrasyonunun, katalizörün türünün ve konsantrasyonunun, sıcaklığın, reaksiyonun süresinin ve değiştirilmemiş glioksalın geri dönüşümü üzerindeki katkısı incelenir. Bu deneylerin sonuçları, çözeltideki glioksal konsantrasyonunun en önemli faktör olduğunu gösterir; Konsantrasyon ne kadar düşükse verimi de o kadar yüksek olur. Glioksal konsantrasyonunun asgari seviyede tutulması için, glioksal çözelti üre solüsyonuna damla damla ilave edilmelidir. Bu yöntemle, glikolüril verimi % 87'ye ulaşır (Çizelge 2.1).

**Çizelge 2.1 :** Sentez yöntemlerine göre glikolüril verimi.

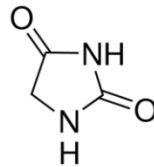
| Yöntem            | Verim (%) |
|-------------------|-----------|
| Geleneksel Yöntem | 60        |
| Yeni Yöntem       | 87        |

Glikolüril oluşumu muhtemelen iki aşamada ilerlemektedir: bir molekül glioksal, bir molekül üre ile reaksiyona girerek bir ara bileşik, glioksal monourein (4,5-dihidroksi imidazolidon) oluşturur; ve bu bileşik bir başka molekül üre ile reaksiyona girerek glikolüril oluşturur (Şekil 2.1).



**Şekil 2.1 : Glikolüril sentezi.**

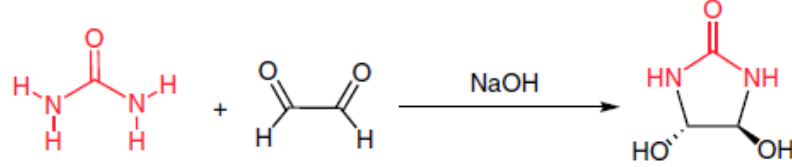
Geleneksel yöntemde kullanılan düşük üre konsantrasyonunda, ara bileşik hidrolize edilerek hidantoin gibi yan ürünler oluşturur (Şekil 2.2). Yeni yöntemde göre, bu tür yan ürünlerin oluşumunu önlenabilir ve geleneksel yöntemden daha yüksek bir verim elde edilebilir. Reaksiyonun optimum koşulları; sıcaklık, 60-80 °C, reaksiyon süresi, 1.5-3 saat, katalizör; hidroklorik asit, katalizör konsantrasyonu; %5-10'dur. Reaksiyona girmemiş glioksalın geri kazanılması için, reaksiyon solüsyonunun süzüntüsü geri dönüştürülür. 6 kez geri dönüşümden sonra, toplam glikolüril verimliliği% 91'e yükselir [13-15].



**Şekil 2.2 : Yan ürün hidantoin.**

Bazık ortamda ise glioksal ve ürenin reaksiyonu sonucu trans-4,5-dihidroksi-2-imidazolidon oluşmaktadır [16]. Aside tepki veren ticari glioksal çözeltilerinin pH değeri asit bağlama maddelerinin eklenmesi ile 4'den büyük, tercihen 5-7 arasında, ayarlanarak bunları üre ile reaksiyona sokup 4,5-dihidroksi-2-imidazolidonun basit

bir şekilde elde edilebileceği keşfedilmiştir (Şekil 2.3). Bununla birlikte, glioksal, istenmeyen şekilde tepkimeye girme eğiliminde olduğundan, 9'dan yüksek olan pH değerlerinden kaçınılmalıdır, bu pH değerlerinde 4,5-dihidroksi imidazolidon-2 verimi azalır [17].



**Şekil 2.3 :** Trans-4,5-dihidroksi-2-imidazolidon oluşumu reaksiyonu.

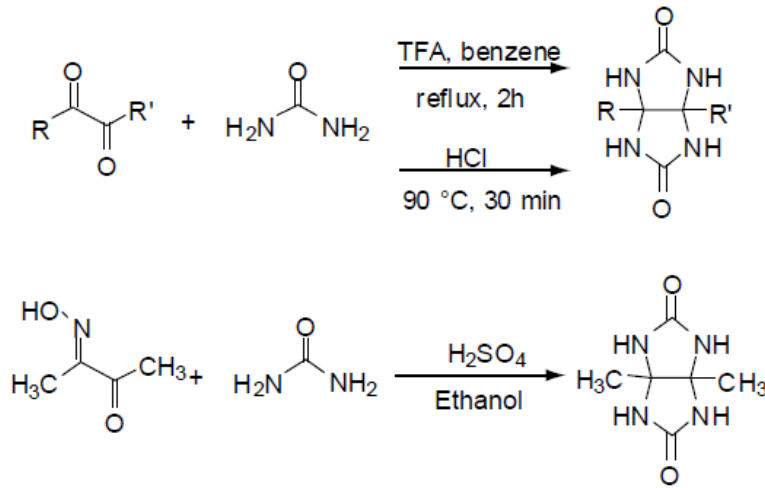
Glioksal yerine glioksal bisülfite kullanılarak da glikolüril sentezi gerçekleştirilmiştir [18].

2003 yılında devamlı sistemle glikolüril üretimi için bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmanın amacı yüksek verimle glikolüril üretme ve yan ürünlerin birikimini engellemektir. Bu yöntemde, glikolüril (asetilen diüre)' nin sentezi; glioksal, üre ve mineral asitler ile sürekli beslenen bir sistemle üretilen asetilen diüre süspansiyonunu ana çözeltiden mekanik olarak ayıran bir karıştırma cihazına sahip reaktör içerisinde gerçekleştirilir [19].

### 2.1.2 Diğer Glikolüriller

Glikolüril, gübre uygulamaları, psikotropik etkeni, ışık bozunumuna karşı organik bileşiklerde stabilizatör olması ve patlayıcılarda, polimer çapraz bağlayıcı etkenlerde, katalizörlerde, ağartıcılarda ve bunların kimyasal kombinasyonlarının kullanımları ile son zamanlarda oldukça büyük ilgi görmüştür. Aynı zamanda, glikolüriller moleküler ve supramoleküler kimya için de önemli yapı taşlarıdır.

Ayrıca glikolüril sentezinde;  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HF_3COOH$  gibi asitlerin katalizörlüğünde, diketonların üre ile kondenzasyonu kullanılmıştır. Glikolüril sentezi için yeni yöntemler kullanılmaktadır; ilki; ultrasonik ışınlar ile etanol içinde potasyum hidroksit katalizörlüğünde yapılırken, bir diğeri; metanol içerisinde heteropoliksometalatlar katalizörlüğünde yapılmaktadır (Şekil 2.4) [20].



**Şekil 2.4 :** Diğer glikolüril sentezi örnekleri.

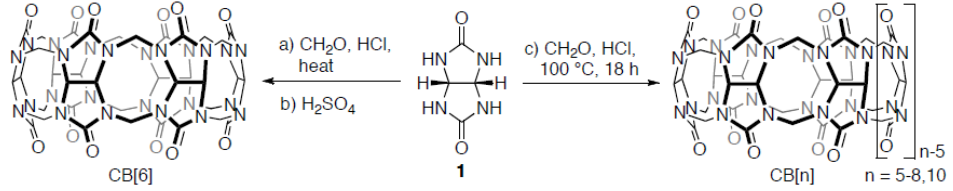
### 2.1.3 Glikolürillerin formaldehit ile reaksiyonları

#### 2.1.3.1 Kukurbituril oluşumu

Son yıllarda, araştırmacılar ve endüstri tarafından kapsülleme özelliği olan moleküler konteynerlar büyük ilgi görmektedir. İlgi alanı genişledikçe ve daha uzmanlaşmış sistemler arzu edildiğinde, yapıların sentezi için verimli yollar bulmak çok önemlidir. Bu bölüm, kukurbituril olarak bilinen supramoleküler konteyner ailesinde işlevselleştirilmiş türevlerin sentezi, mekanizması, uygulamaları ve ilerlemesini anlatmaktadır.

1905'te Behrend ve arkadaşları glikolürilin (tetrahidroimidazo [4,5-d] imidazol-2,5 (1H, 3H) dion) ve formaldehitin asit ile indüklenen bir kondenzasyon reaksiyonunun sonuçlarını yayınlamıştır [21]. Kondenzasyon ürünlerinin çeşitli metal tuzları ve farklı boya molekülleri olduğunu raporlamışlardır. Bu, glikolüril yapı taşının etrafındaki kimyaya ilişkin ilk yayın olmuştur. Sadece 2 yıl sonra, Biltz 1907'de süstitüe glikolürillerin sentezinde ilk sonuçları sunmuştur [22]. Petersen, üre ve benzeri bileşenlerin doymuş ve doymamış heterosikliklerin oluşumuna neden olan aldehitler veya ketonlarla siklokondenzasyon reaksiyonlarını özetlemiştir [23]. Farklı yazarlar, süstitüe olmayan glikolüril ile başlayan X-ışını kristal yapılarını bildirmişlerdir [24]. Himes ve arkadaşları 3a, 6a-dimetil glikolürilin yapısını araştırmıştır [25]. 3a, 6a-Diamino glikolüril, Modric ve arkadaşları tarafından analiz edilmiştir. [26]. Nitro grubu içeren türevler [27], nitrojen atomlarındaki metilen

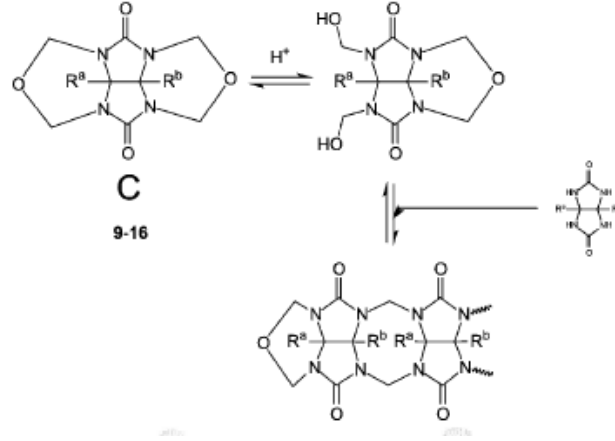
grupları [28, 29] ve polisiklik halkalar [30] literatürden bilinmektedir. Yapısal benzerlik nedeniyle, kimyasal özellikler vitamin biyotini ile karşılaştırılmıştır (Şekil 2.5) [31]. Glikolürilin, intramoleküler Claisen tipi kondenzasyonlar için moleküler şablon olduğu gösterilmiştir [32]. Diğer reaksiyon adımları için başlangıç maddesi olarak glikolüril hakkında çok şey bilinmektedir [33-35].



**Şekil 2.5 :** CB[6] ve CB[5-10] yapıları oluşum reaksiyonu.

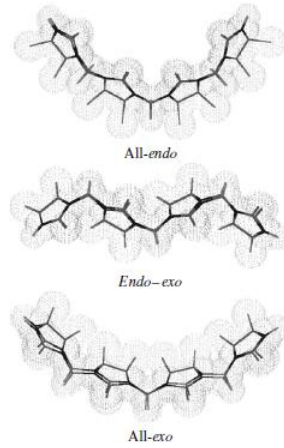
1981'de Freeman ve arkadaşları, Behrend ve arkadaşları tarafından sentezlenen maddenin yapısının [21], metilen grupları ile köprülenmiş bir siklik heksamer glikolüril birimi olduğunu göstermiştir [36]. Molekül şekli onlara Latince'de Cucurbita denilen bir balkabağını hatırlatmıştır. Bu benzerlik ve sıkıcı IUPAC adı nedeniyle, cucurbituril adını vermişlerdir. Bu yapı, glikolüril yapı bloğundan hazırlanan ilk makrosiklik molekül olmuştur.

Kukurbitüril türevlerini sentezlemek için çeşitli girişimler yapılmıştır. Stoddart ve arkadaşları, 3a, 6a-dimetil glikolüril ve formaldehitin pentamerik siklik kondenzasyon ürünü olan dekametil cucurbit[5]uril yapısını çözmüştür [37]. Ayrıca farklı kukurbit[n]uril türevlerinin isimlendirilmesini önermişlerdir. Kim ve arkadaşları, glikolüril ve formaldehitin kondenzasyon reaksiyonundan izole edilen cucurbit[5-8]urileri hazırlamayı başarmıştır [38,39]. Day ve Arnold, kukurbit[5-11]urileri sentezi için reaksiyon parametrelerini araştırmıştır [40]. Sikloheksil kukurbit[5,6]uril [41] ve difenil kukurbit[6]uril sentezleri de yapılmıştır [42]. Bu, sübstitüe kukurbit[n]urillerin sentezi için potansiyel bir öncü olarak glikolüril parçasının önemini ortaya koymaktadır. Kukurbit[n]uril tipi makrosikliler oluşturmak için siklokondenzasyon reaksiyonu için uygun koşullar hakkında sadece çok az şey bilinmektedir. Kısa süre önce, Isaacs ve arkadaşları, S ve C şeklinde yarıklar oluşturan çeşitli glikolürillerin dimerizasyon tepkimesini bildirmişlerdir. [43]. Farklı alifatik ve aromatik glikolüril türevleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Şekil 2.6).



**Şekil 2.6 :** Glikolüril dimerizasyonu.

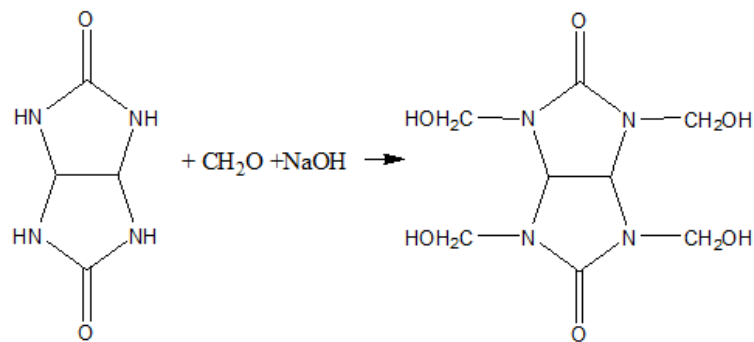
Formaldehit varlığında yoğunlaşma reaksiyonu araştırılmıştır. Tetrasiklik dieter C'nin oluşumu, düşük asit konsantrasyonları, düşük reaksiyon sıcaklığı ve kısa bir reaksiyon süresi gibi orta derecede reaksiyon koşulları altında tercih edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının ve süresinin artırılması, oligomerik zincirlerin büyümesini hızlandırmıştır. Glikolüril birimlerinin bağlanmasına göre, all-endo, endo-ekso veya all-ekso konformasyonlu oligomerler oluşturulmuştur. All-endo konformasyonlu ve uygun uzunluktaki zincirler, cucurbit[n]üril türünün makrosiklik moleküllerini oluşturmak üzere siklize edilebilir. Bu durum, glikolüril yapı taşlarının ve türevlerinin yeni kukurbit[n]üril tipi bileşiklerin sentezinde potansiyel başlangıç maddesi olduğunu kanıtlamıştır (Şekil 2.7).



**Şekil 2.7 :** All-endo, endo-ekso, all-ekso konformasyonlu oligomerler.

### 2.1.3.2 Glikolüril tetrametilol oluşumu

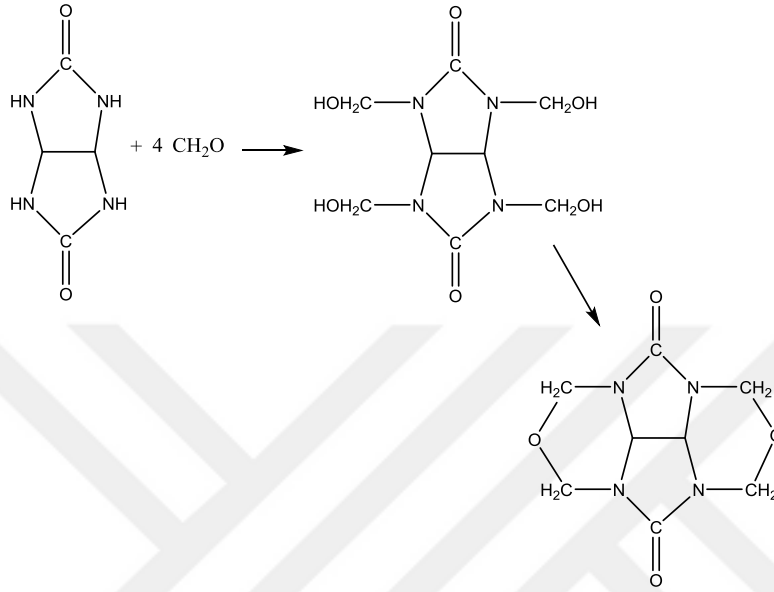
Günümüzde, bisiklik bisüre'yi temsil eden glikolüril türevlerinin özelliklerinin yanı sıra sentezinin araştırılması, modern heterosiklik kimyanın hızla gelişen alanlarından biri olmaya devam etmektedir. Bununla birlikte, bu sınıf bileşiklerin reaktivitesi hakkında bilgi sınırlıdır, ayrıca glikolüril yeni azaheterosiklin sentezinde bir sintondur ve bunların fizyolojik ve biyolojik aktivitelerini araştırmaktadır. Glikolürilin tüm bu özellikleri, bu sınıfın bileşiklerinin açıklanan potansiyelinden dolayı bu nesnenin bilim insanlarının gözetiminde olduğunu kanıtlamaktadır ve glikolüril'in her türlü tadilat reaksiyonunun gelişimi şüphesiz acil bir görevdir. Glikolüriller pratik uygulamalarından ötürü yoğun ilgi görmüştür. Glikolüril bazı amino reçineler (GF), diğer amino reçinelere kıyasla benzer çapraz bağlanma yoğunluğunda daha fazla esnekliğe sahiptir ve bobin ve kutu kaplama uygulamaları için tercih edilen ürünlerdir. Diğer amino reçinelerle karşılaştırıldığında GF, gelişmiş kimyasal dayanım, sertlik, esneklik ve metal alt katmana yapışma sağlamaktadır [44]. Alkillenmiş glikolüriller değişik derecelerde psikotropik davranış gösterirler [45]. Bu alkil glikolürillerin farmakolojik aktivitesinin türü ve eğri glikolüril yapısının en aktif olduğu bileşikler tetra-N-alkillenmiş bileşiklerdir. Daha önceki çalışmalarda, tetra metoksi metilin hazırlanma yöntemlerini gösterilmiş ve geliştirilmiştir. Glikolüril ve tetra etoksi metil glikolüril gibi toz kaplamalarda çapraz bağlayıcı olarak kullanılan 1,4 difenil glikolürilden yeni glikolüril türevi olan ve iyi verim sağlayan 1,4 difenil 2,3 dimetilol glikolüril sentezlenmektedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 : Glikolüril tetrametilol oluşumu.

### 2.1.3.3 Glikolüril tetrametilolden halkalı eterler oluşumu

Glikolüril türevleri, formaldehit çözeltisi, su ve hidroklorik asit içeren bir bulamaç, bir reaksiyon şişesi içinde karıştırılmış ve çökelti süzülerek glikolüril tetrametilolden halkalı eterler renksiz kristaller halinde elde edilmiştir (Şekil 2.9) [46].



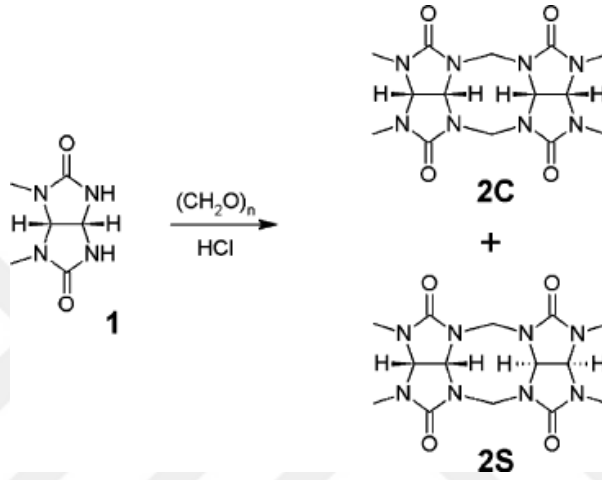
Şekil 2.9 : Glikolüril tetrametilolden halkalı eterler oluşumu.

### 2.1.3.4 Oligomerler ve diğer bileşikler

Glikolüril ile formaldehit arasındaki reaksiyonla dimer, trimer ve oligomerler oluşur. Ayrıca, glikolüril, siklik dieter, ve dimer bileşiği kullanarak da oligomerler elde edilir.

Day ve arkadaşları, glikolüril ve formaldehit arasındaki CB[n] oluşturan reaksiyon koşullarının etkisini ve bunun yanında elde edilen reaksiyon karışımında CB[n] homologları oranı üzerinde çalışmışlardır [47,48]. Öte yandan, Isaacs ve meslektaşları, asidik koşullar altında 1,2-dikloroetan içinde formaldehit ile reaksiyona giren bir ksililen ünitesi ile korunan glikolürillere odaklanmıştır ve bu çalışmalar, kinetik ürünler olan S-ve C-şekilli glikolüril dimerleri ile sonuçlanmıştır [49]. Glikolürillerin dimerizasyonları polar olmayan bir çözücü içinde incelenmiştir, ancak CB[n] sentezinde kullanılan gerçek koşullara çok benzer bir sistem tasarlamaya karar verilmiştir. Böylece yalnızca 2 ve 8 konumlarında iki metil grubu bulunan glikolüril ile formaldehit 80 °C'de 4 saat süreyle konsantre HCl'de reaksiyona sokulmuştur

[50]. Daha sonra bu reaksiyon, kinetik bir ürün olması beklenen S şekilli dimer 2S'nin varlığını arttırmak için daha yumuşak koşullar altında test edilmiştir. Reaksiyon, 5M HCl içinde, 50 °C'de 24 saat süreyle, tüm formaldehit tüketilene kadar sürdürülmüştür. Asit koşulları altında gerçekleştiği bilinen S- 'nin C-şekilli dimerine dönüşmesi OH formunda güçlü bir bazlı anyon değişim reçinesinin reaksiyon çözeltisini nötrleştirmesi ile engellenmiştir (Şekil 2.10) [51].

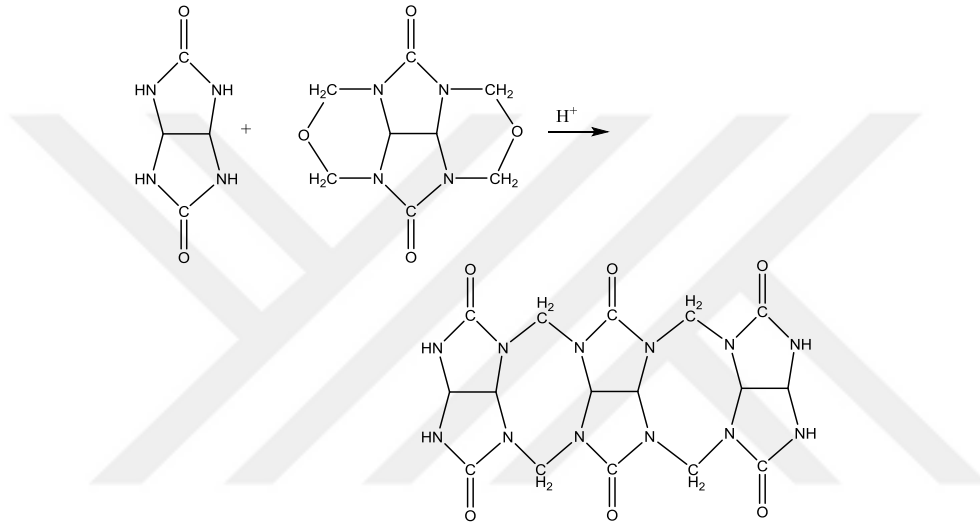


**Şekil 2.10 :** Glikolüril dimer 2S ve 2C oluşumu.

Aynı yaklaşımı kullanarak, Isaacs ve ekibi yalnızca daha önce tanımlanan bir glikolüril dimeri değil, aynı zamanda 2 ile 6 arasında değişen bir dizi glikolüril birimine sahip daha yüksek asiklik oligomerleri de ayırt edebilmiştir [52,53].

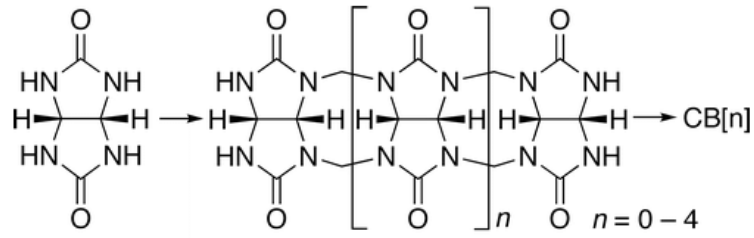
Glikolüril trimerlerinin seçici sentezi ve katı haldeki ve çözeltideki supramoleküler davranışları incelenmiştir. Konveks yüzünde hidrojen atomları taşıyan 1,6-terminalli glikolürillerin uygun sentezi yakın zamanda bildirilmiştir [54]. Glikolüril dieterleri uygun köprü molekülleri olarak seçilmiştir; bununla birlikte, unsübstütie dieter kararsız olduğu için ilave bir köprü olarak tetrahidroksimetil glikolüril kullanılmıştır. Reaksiyon oda sıcaklığında inert bir atmosfer altında susuz metansülfonik asit içerisinde gerçekleştirilmiştir. Trimerler, sonuçtaki çözeltiden aseton veya izopropanol ilave edilerek çökeltilmiş, yeniden kristalleştirme ile saflaştırılmıştır ve  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi ve ESI kütle spektrometrisiyle karakterize edilmiştir. Çözücünün seçimi trimerin hazırlanması için çok önemli olmuştur. Metansülfonik asit dışında, seyreltilmiş HCl de dahil olmak üzere test edilen diğer çözücü

sistemleri, tercihen metilen köprüleri yoluyla birbirine bağlanan iki sonlandırılmış glikolüril ünitesi tarafından oluşturulan glikolüril dimer içeren ürünlerin bir karışımına yol açmıştır. Su varlığında, N-CH<sub>2</sub> bağının bölünmesi, görünüşte termodinamik olarak daha kararlı dimer oluşmasına da izin verebildiği gözlenmiştir [55]. Diğer taraftan, susuz metansülfonik asitte, bölünme olayları bastırılmış ve sonuç olarak trimer seçici olarak elde edilmiştir. Çözücü sistemin trimer oluşumu üzerindeki etkisi halen araştırılmaktadır (Şekil 2.11).



**Şekil 2.11 :** Glikolüril trimer oluşumu.

Glikolürilin 2 eşdeğerinden daha fazla formaldehitte kondenzasyonu sonucu, glikururil oligomerleri içeren bir reaksiyon karışımı ortaya çıkmaktadır. Bu oligomerler, (Ns-CB[n]) olarak bilinen bir veya daha fazla metilen köprüsü içermeyen CB[2-6] ve CB[n] bileşikleridir. Oldukça ilginç bir şekilde, asiklik glikolüril pentamer ve hekzamer, tipik CB[6] konuklarına bağlanma kabiliyetini korurken, katyonik adamantan türevleri gibi daha büyük konuklara uyum sağlamak için boşluklarını genişletebilmektedir. Glikolüril oligomerleri 2-6 ile süspansiyon deneyleri sonucu; CB[n] oluşumu sırasında spesifik halka boyutlarının oluşumu için tercihler bulunmaktadır. Genel olarak deneyler, kademeli büyüme siklo-oligomerizasyon işleminin CB[n] oluşumu sırasında çalıştığını ortaya koymaktadır (Şekil 2.12) [53].

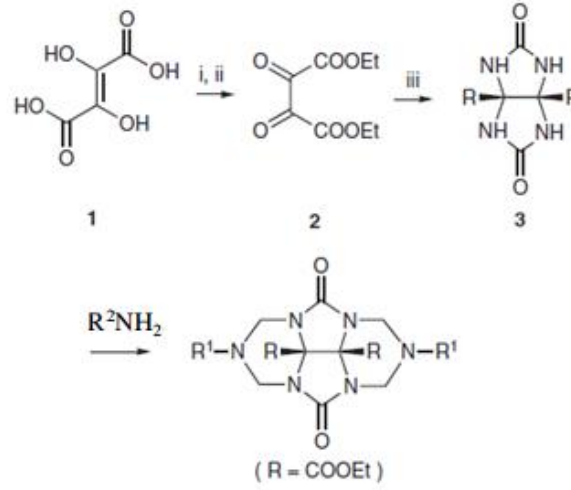


**Şekil 2.12 :** Kademeli büyüme siklo-oligomerizasyon mekanizması.

#### 2.1.4 Glikolürillerin amin ve formaldehitte verdiği reaksiyonlar

Kavite içeren doğal sistemler sıklıkla bir iç kısmın konkav yüzeyi ile misafir moleküllerin konveks yüzeyi ile eşleşen bir boşluk veya yarık içermektedir [56]. Sonunda, kimyacılar yapısal ve işlevsel açıdan karmaşık olan bu doğal sistemlere benzer sentetik yapılar hazırlamak istemişlerdir. Bu yeni sentetik reseptörlerin tasarımı ve sentezi supramoleküler kimyada büyük ilgi alanı olmaya devam etmektedir. Son zamanlarda, moleküler yarıklar, armatürler, kaseler, cımbız, klips, ve diğer araçlar gibi bu özelliği taklit eden pek çok sentetik dihidroksi-substitütif aromatik konuklara hidrojen bağlanmasına, p-p istifleme etkileşimlerine ve "boşluk etkisi" olarak adlandırılan bağlara bağlanmasına yarayan (dimetil- ve difenilglikolüril) reseptör geliştirilmiştir. Özellikle içbükey glikolüril ünitesinden veya türevlerinden elde edilen moleküler klipsler geliştirilmiştir [57-63].

Savostianoff ilk önce alifatik aminlerin formaldehit varlığında glikolüril ile bir Mannich reaksiyonu ile birleşerek heksoazatetrasiklotetradekan üretebileceğini bildirmektedir [64]. Ancak bu klip moleküllerinin bağlayıcı konukçuları için özellikleri, muhtemelen organik çözücülerde düşük çözünürlüklerinden dolayı araştırılmamaktadır. Çözünürlük problemini çözmek için, bir literatür prosedürüyle sentezlenen, organik olarak daha fazla çözünür olan, bis (etoksikarbonil) glikolüril kullanılmaktadır [65]. Bu durumda, alifatik aminler, katı bis (etoksikarbonil) glikolüril ve formaldehit prosedürleri ile hazırlanan, moleküler klipslerin yeni bir sınıfı sunulmuştur [66]. Bis (etoksikarbonil) glikolürilin formaldehit varlığında metanol içindeki alifatik aminler ile reaksiyonu, aminli glikolüril klip moleküllerinin oluşumuyla sonuçlanmıştır (Şekil 2.13).



| R <sup>2</sup>                                                   | Zaman (s) | Verim (%) |
|------------------------------------------------------------------|-----------|-----------|
| Bu                                                               | 12        | 72        |
| <i>i</i> -Bu                                                     | 12        | 71        |
| Pr                                                               | 10.5      | 77        |
| <i>i</i> -Pr                                                     | 11        | 76        |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH                               | 10        | 74        |
| Cy                                                               | 9         | 67        |
| Bn                                                               | 16        | 63        |
| (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH | 24        | 57        |

**Şekil 2.13 :** Aminli glikolüril oluşumu.

Makrosiklik ligandlar, istisnai kompleksleşme potansiyeli nedeniyle sıra dışı koordinasyon sayıları, koordinasyon geometrileri, donör atomları veya oksidasyon durumları gibi metallerin olağandışı koşullar altında incelenmesini kolaylaştırdığından çok ilgi çekmektedir [67]. Makrosiklik poliaminler, özellikle, sadece geçiş metali iyonları ve ağır metal iyonları bağlamak için ana moleküller olarak değil, aynı zamanda anyon barınakları olarak yaygın olarak incelenmiştir [68]. Yakın zamanda, çeşitli glikolüril veya türevlerine dayanan makrosiklik poliaminler bildirilmiştir. Mock ve arkadaşları 6:1:2 oranında formaldehit, glikolüril ve alkandiamin kondenzasyonu ile yeni bir hekzasiklik halkanın oluşumunu rapor etmiştir, ancak bu bileşiklerin içindeki halka konuk molekülleri veya iyonları bağlamak için muhtemelen çok küçüktür [69]. Wu ve arkadaşları iki Ni<sup>2+</sup> iyonunu bağlayabilen difenilglikolürilden türetilen bazı makrosiklik poliaminleri

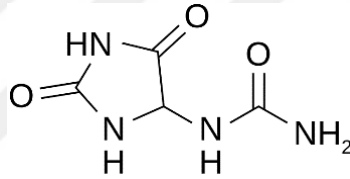
Bunların yanı sıra, 2006 yılında yapılan bir çalışma ile üre, glioksal ve formaldehit reaksiyonu sonucu oluşan glikolüril bileşiğinin formaldehit varlığında çeşitli aminlerle reaksiyona sokularak makrosiklik poliaminlerin sentezine yeni bir yöntem bildirilmiştir (Şekil 2.14) [73].


$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} & \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{O}-\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)-\text{CH}_3, \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} & \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{array} & \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5, \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4- \\ | \\ \text{O}(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3 \end{array}, & \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4- \\ | \\ \text{Cl} \end{array}, & \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4- \\ | \\ (\text{CH}_2)_1-\text{CH}_3 \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{HC}-\text{CH}_3 \end{array}, & \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{O}-\text{C}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4- \\ | \\ \text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_1-\text{CH}_3 \end{array}, & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ | \\ \text{H}_3\text{C} \quad | \\ \text{CH}_3 \end{array}
 \end{array}$$

**Şekil 2.15 :** Glikolüril türevlendirilmesinde kullanılan aminlerden bazıları.

### 2.1.5 Glikolürillerin diğer reaksiyonları

Glikolürilin oksidasyonu ile allantoin üretimi mümkündür. Allantoin yararlı özelliklerin bir bileşimidir. Tıpta iyileştirici bir madde olarak kullanılmaktadır ve ayrıca kozmetikte de kullanılmaktadır. Şimdiye kadar allantoin ürik asitin oksidasyonu ile elde edilmiştir. Bununla birlikte, ürik asit ekonomik olarak sadece doğal kaynaklardan elde edilen bir üründür (Şekil 2.16). Dolayısıyla, yalnızca sınırlı arz içinde kullanılabilir. Allantoin'i ürik asit ile oluşturmaya yönelik proses, oksitleyici ajan olarak potasyum permanganatı içeren bir işlem olduğu için oldukça hantal ve masraflıdır. Kolaylıkla temin edilebilen hammaddelerden, ekonomik ve basit bir sistemle allantoin üretmek için bir işleme sahip olmak son derece arzu edilen bir husustur; böylece üretim, gerektiği gibi genişletilebilir. Olası ham maddeler arasında, üre ve glioksaldan basit bir işlemle yapılabildiğinden, glikolürilin tercih edilen hammadde olduğu sonucuna varılmıştır [74]. Literatürde, glikolüril, hidrojen peroksit vasıtasıyla allantoin'e okside edilebilir [75].



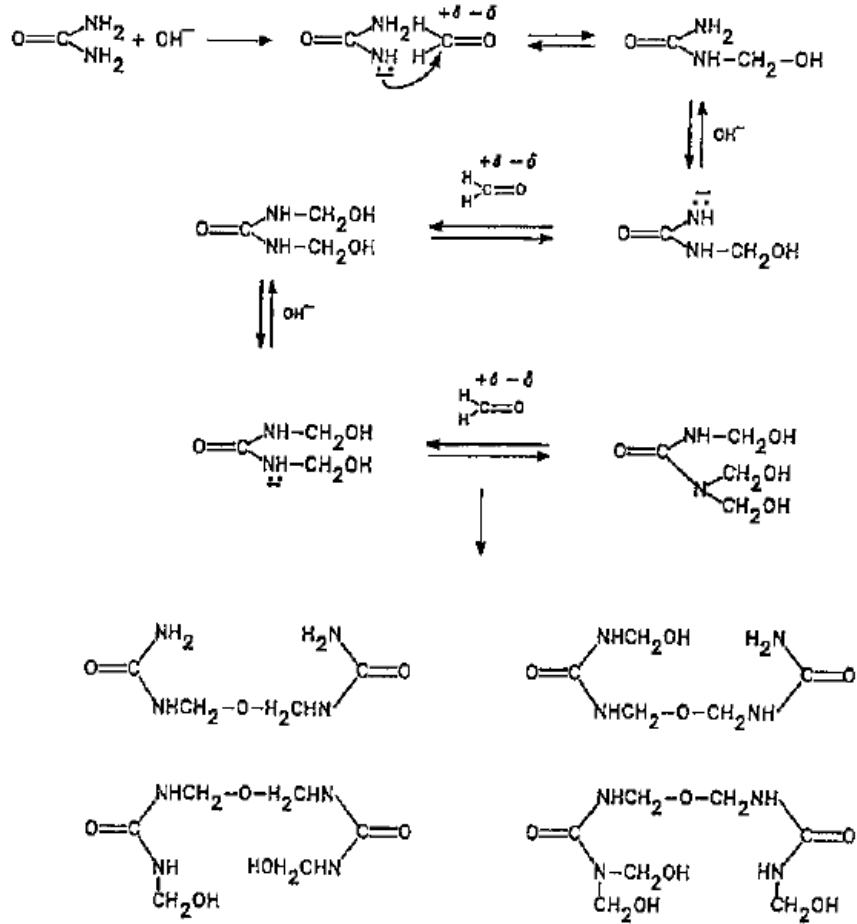
Şekil 2.16 : Allantion.

### 2.2 Üre ve Formaldehit Reaksiyonlar

Asetilen diüre uygulamaları temel olarak üre formaldehit reaksiyonlarına dayanmaktadır.

Üre formaldehitleri (UF), amino reçine yapıştırıcılarının en önemli ve en çok kullanılan sınıfıdır. Amino reçineleri, aldehitlerin aminik veya amidik gruplar taşıyan bileşiklerle reaksiyona giren polimerik kondenzasyon ürünleridir. UF yapıştırıcıların avantajı, suda çözünürlük, sertlik, yanmazlık, iyi termal özellikler, sertleştirilmiş polimerlerde renk yokluğu ve çeşitli kür koşullarına kolay adaptasyon olmasıdır [76,77]. Üre'den üretilen ısıyla sertleşen amino reçineleri kondenzasyon polimerizasyonu ile oluşturulmuştur. Üre formaldehitlerle reaksiyona sokulur ve bu da metilol bileşikleri gibi ilave ürünlerin oluşumuyla sonuçlanır. İleri tepkime ve suyun

eşzamanlı elimine edilmesi, hala çözünür olan düşük molekül ağırlıklı kondensatların oluşumuna neden olur. Çözünmeyen ve infüzyonlu daha yüksek molekül ağırlıklı ürünler, düşük molekül ağırlıklı kondensatların kondenzasyonuyla elde edilir. Amino reçinelerin en büyük dezavantajı, suyun ve nemin neden olduğu bağ bozulmasıdır. Bu onların aminometilenik bağlarının hidrolizinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, saf UF yapışkanlar sadece iç mekan uygulamaları için kullanılmaktadır.

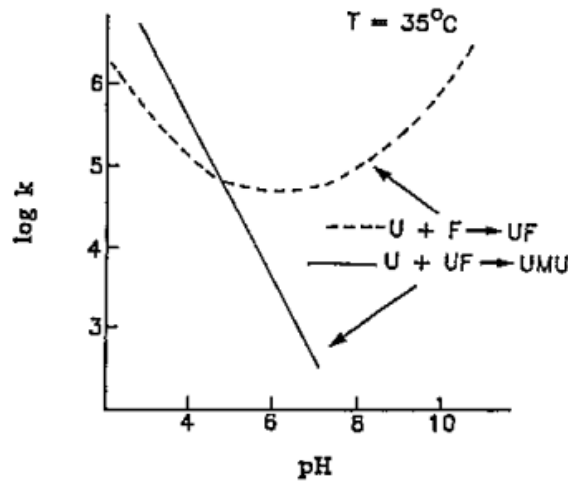


**Şekil 2.17 :** Başlıca üre-formaldehit reaksiyonları.

Üre ve formaldehit arasındaki reaksiyon karmaşıktır. Bu iki kimyasal bileşiğin kombinasyonu, sertleşmiş reçinede doğrusal ve dallanmış polimerlerin yanı sıra üç boyutlu şebekeleri de beraberinde getirir. Reaksiyon ürünlerinin özelliklerini belirleyen en önemli faktörler şunlardır: (1) üre ve formaldehitin göreceli molar oranı, (2) reaksiyon sıcaklığı ve (3) kondenzasyonun gerçekleştiği çeşitli pH değerleri. Bu faktörler, reçinenin moleküler ağırlığındaki artış oranını etkiler. Dolayısıyla, reaksiyon ürünlerinin özellikleri, daha düşük ve daha yüksek kondenzasyon

aşamaları, özellikle de çözünürlük, viskozite, su tutma oranı ve yapışkanın sertleşme hızı karşılaştırıldığında önemli ölçüde farklılık gösterir. Bunların hepsi büyük oranda molekül ağırlığına bağlıdır. Üre ile formaldehit arasındaki reaksiyon iki aşamaya ayrılır. Birincisi; mono-, di- ve trimetilolüreleri oluşturmak için alkaline kondenzasyondur (tetrametilölüre hiçbir zaman izole edilmemiştir.). İkinci aşama, metilölürelerin asit kondenzasyonudur; ilk olarak çözünür ve sonra çözünmeyen çapraz bağlı reçinelerdir. Alkali tarafta, oda sıcaklığında üre ve formaldehit reaksiyonu, metilölürenin oluşumuna neden olur. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu, üre molekülleri arasında metilen-eter bağları oluştururlar. Üre ve formaldehitten ve mono- ve dimetilölülerden gelen alkaline ürünler Şekil 2.17 deki gibidir [77].

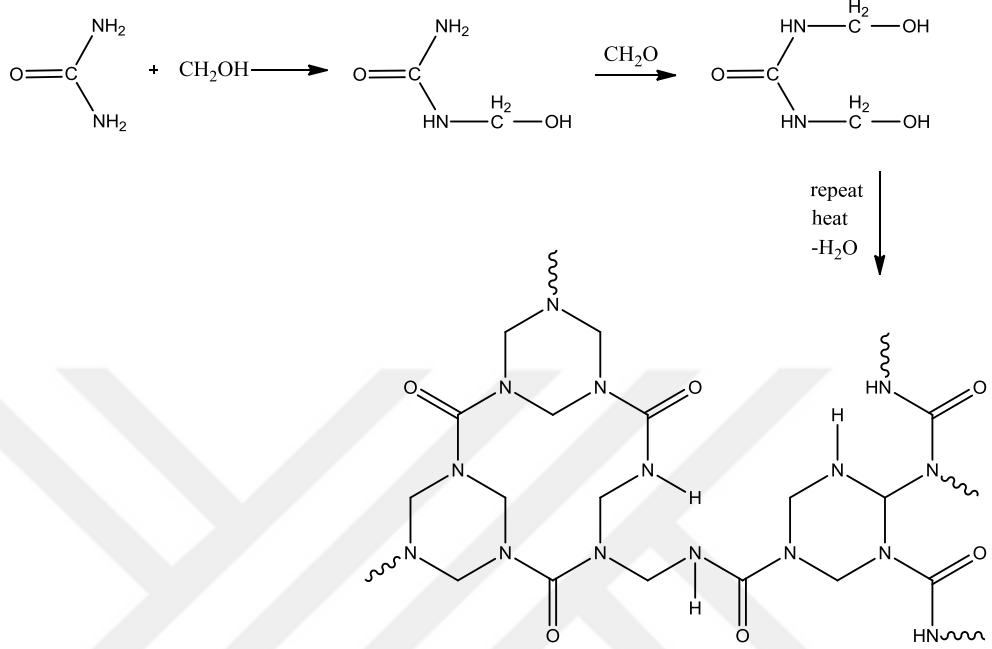
Mono- ve dimetilölülerin ve basit UF kondenzasyon ürünlerinin oluşum ve kondenzasyon kinetiği kapsamlı olarak incelenmiştir. Zayıf asit veya alkaline sulu çözeltilerde monometilölüre oluşumu, ilk hızlı bir faz ve bunu takiben yavaş bir bimoleküler reaksiyon ile karakterizedir. Birinci reaksiyon geri dönüşümlüdür ve ikinci tepkime ile ürünlerin, metilölülerin alımına bağlı olarak ürüne geçen bir dengededir. Reaksiyon hızı, 1: 1 lik bir üre / formaldehit molar oranı için 5 ila 8 pH aralığında minimum bir reaksiyon hızı ile pH'a göre değişir ve 1: 2 molar oranı için 6.5'lik bir pH'tır. 1: 2 üre / formaldehit reaksiyonunun 1: 1 molar oran reaksiyonundan üç kat daha yavaş olduğu kanıtlanmıştır (Şekil 2.18) [77].



**Şekil 2.18:** Üre ve formaldehitin ekleme ve kondenzasyon reaksiyonları üzerine pH'nın etkisi.

U, üre; F, HCHO; M, -CH<sub>2</sub>-.

Üre ile formaldehit reaksiyonu temel olarak iki adımdan oluşmaktadır. Bunlar alkalik metilollenme ve bunu takip eden asit kondenzasyondur. Bir üre molekülüne formaldehit molekülünün katılması sonucu oluşan üreye metilolüre adı verilir (Şekil 2.19).

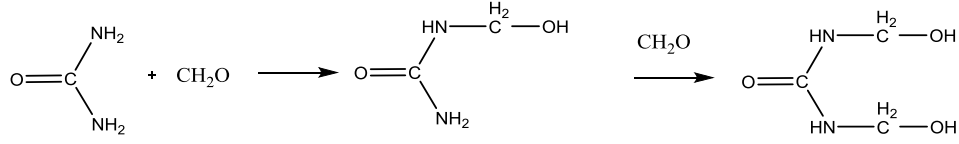


**Şekil 2.19 :** Üre – formaldehit reaksiyonları.

Her tepkime kademesinde metilol ürelerden bir tenesi meydana gelir. Oluşan metilol bileşikler kristallendirilebilir olup pratikte bunların karışımı söz konusudur. Metilol gruplarının (-CH<sub>2</sub>-OH) tahrik gücü ile metilol üreler, üre reçinelerini meydana getirecek bir tepkime mekanizmasını oluşturur. Metilen köprüleri üzerinden molekül büyümeleri meydana gelir.

Üre formaldehit reçineleri amino reçine diye geçen en sık görülen termoset reçinelerdir. Üretimi dünyada %80 civarındadır. Amino reçineler endüstride otomobil lastiklerinde kauçuktaki bağları kuvvetlendirmek için, kâğıtlarda ıslaklığa olan direnci arttırmak için amino reçineler ayrıca elektrikli cihaz ürünlerinin dökümünde, reçel kapaklarında, butonlarda, yemek takımlarında kullanılır. En geniş kullanımı ise ahşap ürünlerdedir. Bu reçinelerin dezavantajı neme karşı dayanıksızlığıdır. Özellikle de sıcaklıkla kombine olduğunda. Bu şartlar reaksiyonun geriye dönmesini ve formaldehit gazı çıkmasına sebep olur.

Bir metilol grubu, diğer molekülün serbest veya substituye amino grubu ile ve su ayrılmasıyla ortaya çıkan kondenzasyon tepkimelerini verir. Bu tepkimeler sonucu; doğrusal, dallanmış ve ağlanmış yapıdaki reçineler meydana gelir. Formaldehit /Üre mol oranı (F/U) 1 ile 3.5 arasında değişebilir (Şekil 2.20).



**Şekil 2.20 :** Monometilolüre ve onu takiben dimetilol üre sentezi.

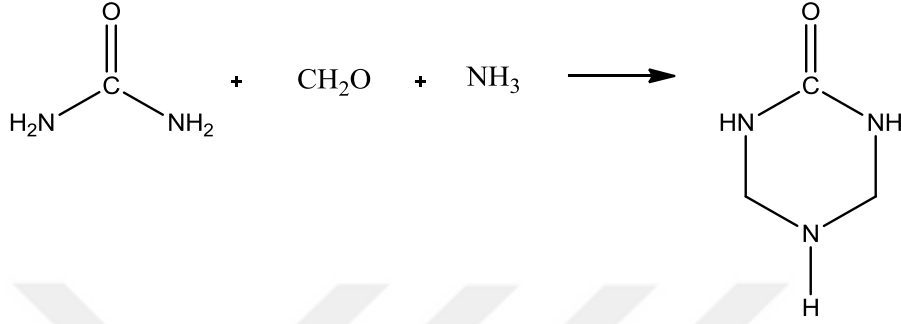
Her metilollenme basamağının ileri ve geri yönlü reaksiyonlarını içeren kendine ait farklı bir hız sabiti vardır. Metilollenme tepkimelerinin geri dönüşlü olması, UF reçinesinin elde edilmesinde en belirleyici etkenlerden bir tanesidir ve reçine içerisindeki su veya nemin ve bunun beraberinde formaldehit yayılımının neden olduğu hidrolize karşı dirençsizliğin nedenidir. Formaldehit yayılması zayıf bağlı formaldehitin hidrolizi sonucudur. Metilol gruplarının oluşumu önemli derecede F/U mol oranına bağlıdır. Yüksek F/U mol oranlarında metilollenmeye meyil daha fazladır. Metilol grupları, zayıf alkali ortamlarda daha kararlı durumda bulunurlar. Alkali ortam aynı zamanda metilol gruplarının birbirlerine eklenerek zincir oluşturmalarına engel olur.

Üre ve formaldehitin tepkimeye girmeleri sonucunda oluşan metilolüre ve metilolüre türevlerini içeren karışımın elde edilebilmesi için tepkimenin herhangi bir alkali pH'da gerçekleştirilmesi gerekir. Ancak en iyi sonucun 7-9 pH aralığında çalışıldığı durumlarda elde edildiği görülmüştür. Tepkime sonucunda metilolüre ve metilolüre türevlerinin dışında az miktarda da kondenzasyon ürünü oluşur.

F/U mol oranı 2.5-2.7 aralığında seçilerek çalışılabilir. Bu basamakta tepkimeye girmeyen fazla formaldehit damıtma ile alınır. Fazla formaldehit kullanmanın bir zararı olmamakla birlikte 1 mol üre için 6 mol formaldehitten fazla kullanılmasının bir yararı olmadığı bilinmektedir [78].

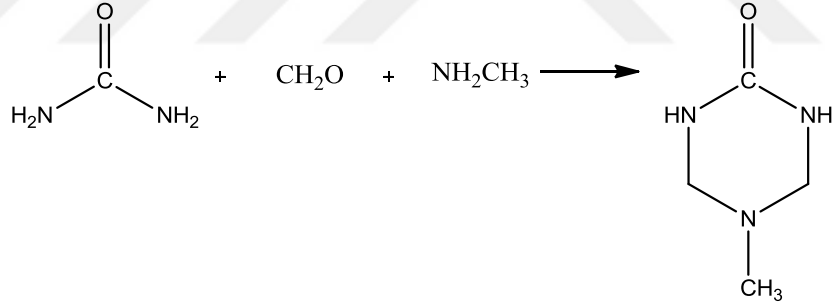
Metilolüreler düşük moleküler kütleye sahip polimerler ile kondense olurlar. Bu reaksiyonda denge tamamen pH'a bağlıdır. Üre formaldehit reçinesinin molekül kütlesinin asit koşullarda artması aşağıdaki formların oluşmasına sebep olur.

Sikloüre, bazı reçinelere katılan ve fonksiyonelite sağlayan bir bileşiktir. Suda çözünen sikloürelerin elde edilmesinde üç reaktan kullanılır. Bunlar üre içeren reaktan, aldehit ve amonyaktır (Şekil 2.21).



**Şekil 2.21 :** Amonyak ile s-Triazon sentezi.

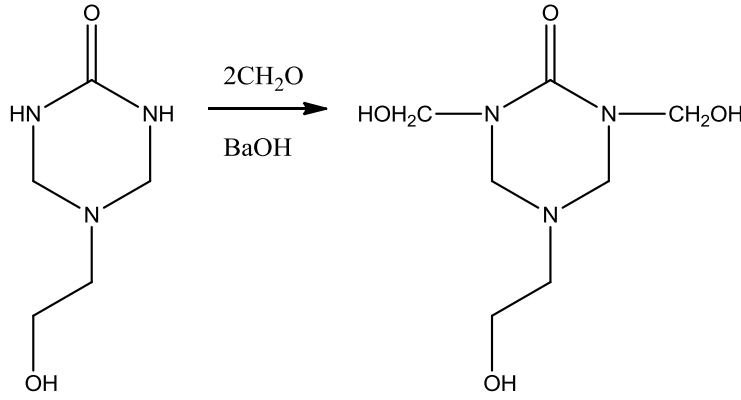
Üre ve formaldehit diğer amin kaynakları ile de reaksiyon verebilir. Primer amin kaynağı olarak metilamin, monoetanol amin, izopropanol amin vs. kullanılabilir (Şekil 2.22) [79].



**Şekil 2.22 :** Metilamin ile s-Triazon sentezi.

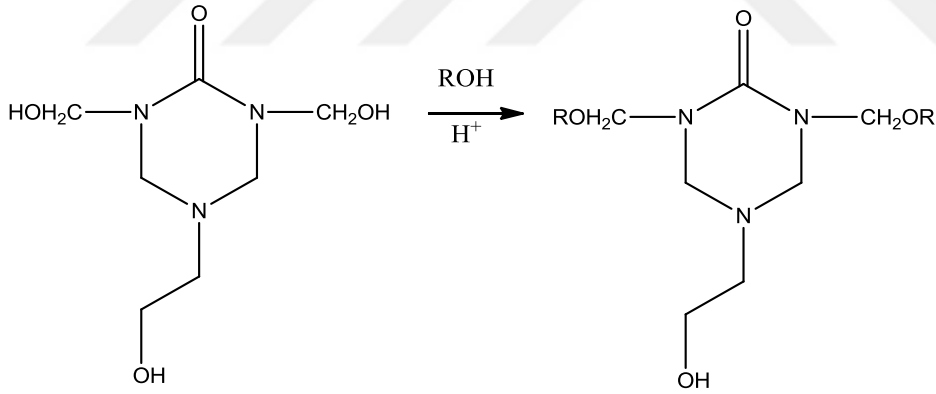
Reaksiyon 85-90°C'de 1 saatte gerçekleşmektedir. Reaksiyon esnasında potasyum hidroksit kullanılır. Potasyum hidroksit miktarı kritik olup toplam reaktanın yüzde 0.5 i ile 1.8 i arasında olmalıdır. Yapılan denemeler pH'ın ürün verimine direk etkisi olduğunu göstermektedir. Üre olarak suda daha düşük çözünürlüğe fakat yüksek stabiliteye sahip monometilol üre, dimetilol üre ve metilen diüre kullanılabilir. Suda çözünür sikloürelerde en iyi sonuçlar üre içeren bileşik olarak tiyoüre, aldehit olarak formaldehit ve monoetanol amin kullanılarak elde edilmiştir. pH reaksiyon boyunca 8.5 ile 9.5 arasında kalmalıdır [80].

s-Triazonlar formaldehit fazlasında tercihen bazik ortamda metilol türevleri oluştururlar. Bu amaçla trietilamin, piridin,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  kullanılabilir (Şekil 2.23).



**Şekil 2.23 :** s-Triazonun metilollenmesi.

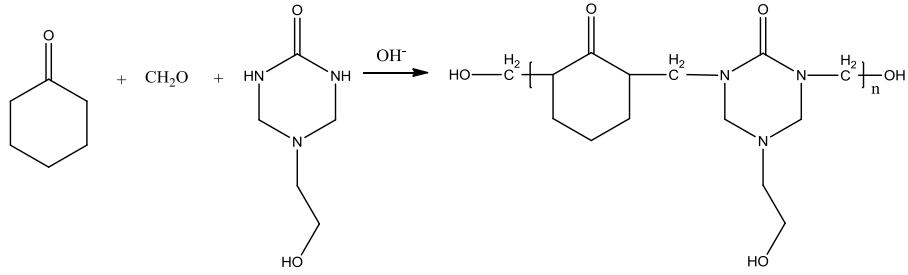
s-Triazon metilol türevleri ortamda bulunan herhangi bir alkol türevi ile asitli ortamda eterleşir. Asit katalizatörü olarak  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , formik asit, sitrik asit vs. kullanılabilir (Şekil 2.24) [81].



**Şekil 2.24 :** s-Triazon metilolünün eterleşmesi.

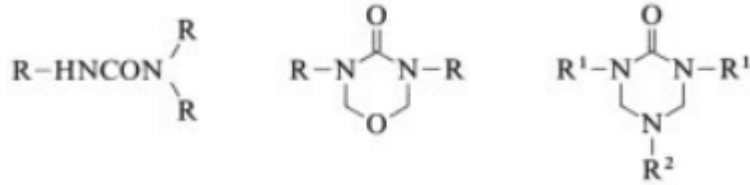
s-Triazon bileşiğinin dimetilol türevi iki aşamada elde edilebileceği gibi, s-Triazonun elde edilişi esnasında tek aşamada formaldehit fazlası kullanılarak da s-Triazon dimetilölü ele geçer [79].

Ayrıca ketonik reçinelerin bazik ortamda modifikasyonu için s-Triazon bileşikler kullanılmıştır (Şekil 2.25).



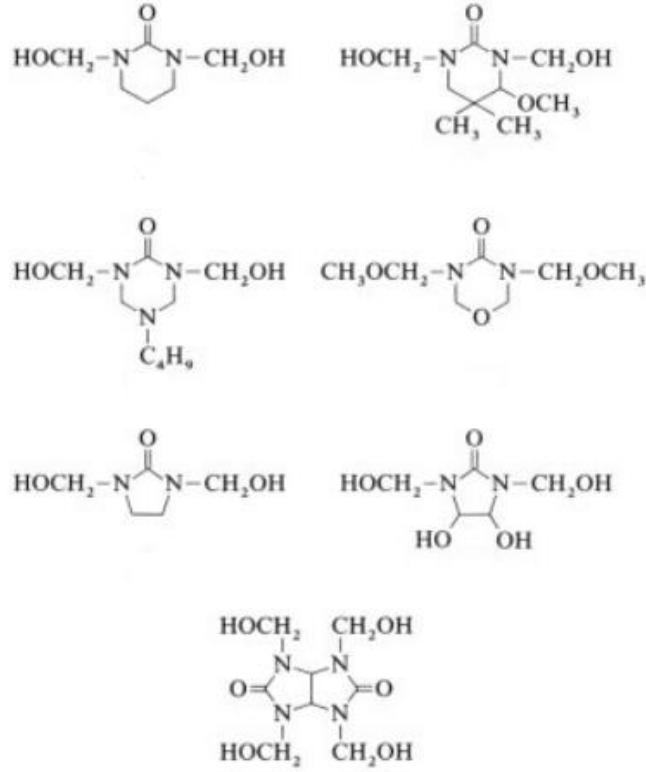
**Şekil 2.25 :** Etanolamin s-triazonunun sikloheksanon – formaldehit reçinesi ile bazik ortamda in situ modifikasyonu.

$\alpha$ -hidroksialkilürelerin sanayi üretimi, üre, monoalkilüre, simetrik dialküloz ve siklik ürelere formaldehit veya glioksal ilavesi ile sınırlıdır. Genellikle denge reaksiyonları olan asit veya baz katalizli katkıları içerir. Üre 4 mol kadar formaldehit ile bağlanabilir. Bununla birlikte, sadece monohidroksimetil- ve N, N-dihidroksimetilüre, saf biçimde izole edilebilir. Tri- ve tetrahidroksimetilüre, sadece; örneğin trimetoksimetilüre; N, N-dialkoksimetil-4-oksometil-tetrahidro-1,3,5-oksadiazin; ve N, N-dihidroksimetil-2-okso-5-alkil-tetrahidro-1,3,5-triazinler sentezinde, izole edilemeyen ara maddeler olarak oluşmaktadır (Şekil 2.26).



**Şekil 2.26:** Trimetoksimetilüre; N, N-dialkoksimetil-4-oksometil-tetrahidro-1,3,5-oksadiazin; ve N, N-dihidroksimetil-2-okso-5-alkil-tetrahidro-1,3,5-triazinler.

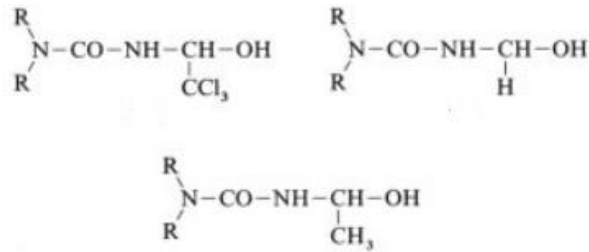
N,N-Dihidroksimetilüre, molekül üre başına 2 mol formaldehit karıştırılarak karıştırılan bir tekneye yüklenerek endüstriyel olarak üretilir. Çözelti, trietanolamin ile nötralize edilir. Üre soğutmalı eklenir ve hafif ekzotermik reaksiyonda sıcaklık 40 °C'yi geçmemelidir. Birkaç saat sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulur ve dihidroksimetilüre, kristalleşir. Ürün sprey kurutma kulesi içerisinde kurutulur. Siklik ürelerin hidroksimetil türevleri, alkalın bir ortamda bu maddelerin formaldehit ile reaksiyona sokulması suretiyle üretilebilir (Şekil 2.27).



**Şekil 2.27:** Üre ve siklik ürelerin hidroksimetil türevleri.

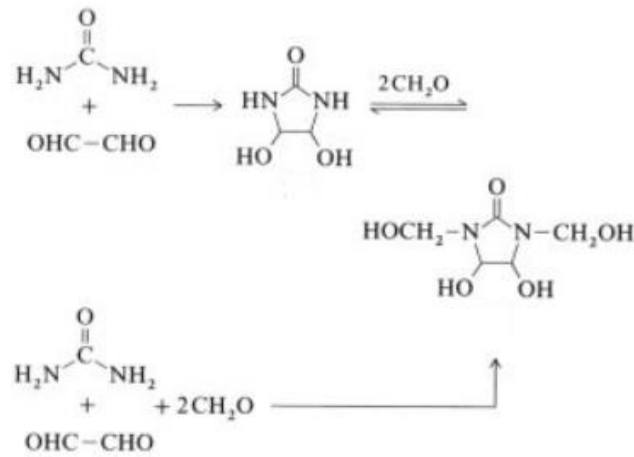
Üre ve siklik ürelerin hidroksimetil türevleri, tekstil için kolay bakım kaplamalarında kullanılır.

Üre, mono- ve simetrik olarak ikame edilmiş üreler ve siklik üreler için daha yüksek aldehitler ilavesi genellikle dengesiz  $\alpha$ -hidroksialkil bileşikleri verir.  $\alpha$ -hidroksialkil grubunun yanındaki elektron çeken ve elektron veren alifatik atomlar, bu bileşiklerin kararlılığını ve aynı zamanda kondenzasyona maruz kalma yeteneklerini de etkiler (Şekil 2.28).



**Şekil 2.28:** Kloral üre türevleri, N-hidroksimetil ve N- $\alpha$ -hidroksietil bileşikleri.

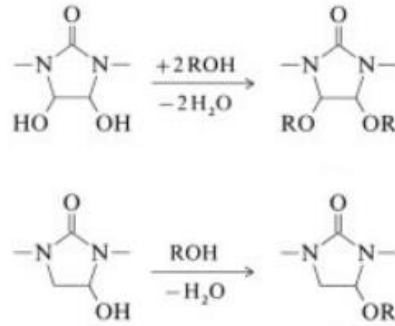
Örneğin, kloral üre türevleri, N-hidroksimetil ve N- $\alpha$ -hidroksietil bileşiklerine kıyasla önemli ölçüde reaktivite farklılıkları gösterir. Bu farklılıklar OH gruplarının H-asiditesinde bir azalma ile örneklenmektedir. Klor bileşikleri, alkali metal tuzları oluşturabilirken, karşılık gelen N-hidroksimetil ve N- $\alpha$ -hidroksietil bileşiklerinin tuzları bilinmemektedir. Klor bileşiklerinin nükleofiller ile kondenzasyonu ancak aşırı reaksiyon koşullarında mümkündür. Bununla birlikte, N- $\alpha$ -hidroksietil bileşikleri alkol ile bazik olarak ve bazen de nötr ortamda N- $\alpha$ -alkoksietil bileşiklerine dönüştürülebilir. N-hidroksimetil bileşiklerinin reaktivitesi, kloral ve N- $\alpha$ -hidroksietil bileşiklerinin reaktivitesi arasında bulunur. Uygun aldehitlerin üre ile işlenmesiyle elde edilen 4-hidroksisikloalkilenüre (siklik N-hemiasetaller) kararlıdır. Örneğin, 2-okso-4,5-dihidroksiimidazoller, üre veya mono veya simetrik olarak ikili olarak değiştirilmiş türevlerinin gloksal ile siklizasyonu ile oluşur (Şekil 2.29).



**Şekil 2.29:** 2-okso-4,5-dihidroksiimidazol sentezi.

N-hidroksimetilürelerin alkollerle kondenzasyonu, N-alkoksimetilüre vermekte (alkollerin üreidalkilasyonu), büyük bir endüstriyel öneme sahiptir. Saf hidroksimetilüre ve aşırı bir alkol, katalitik miktarda asit varlığında tepkimeye sokulur. Asit katalizörünün doğası ve miktarı, N-hidroksimetil bileşiğinin reaktivitesine, hidrolize karşı stabilitesine ve yan ürünlerin ve polikondensasyon ürünlerinin oluşumuna bağlıdır. Yüksek sıcaklıkta reaksiyon, zayıf asidik koşullar altında gerçekleştirilebilir; burada denge konumu, konsantrasyonun ve molar oranların değişimi ile ayarlanmalıdır. Bazen, alkollerin üreidometilasyonu oda sıcaklığında güçlü asitler varlığında daha iyi olur. Alkol ile modifiye edilmiş üre -

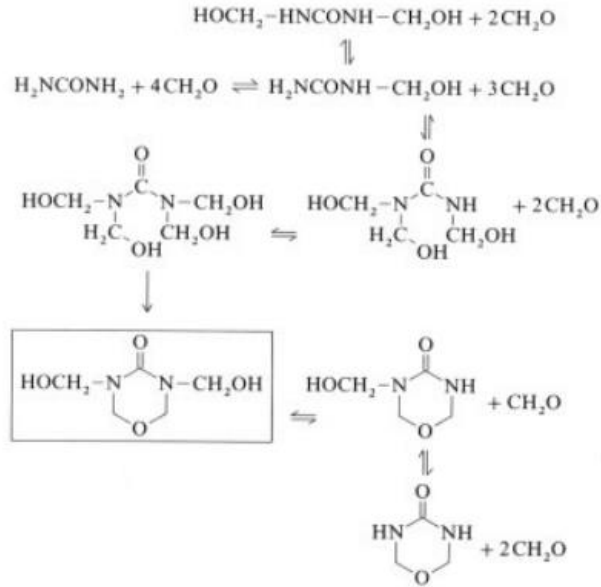
formaldehit yoğunlaşma ürünleri, ısı veya asit ile sertleşen kaplamalar için reçine olarak kullanılır. Çevresel nedenlerle giderek önem kazanmakta olan suda çözünür ya da neredeyse solvent içermeyen reçinelerin yanı sıra, yaygın boya çözücülerde kolaylıkla çözünebilen kaplamalar için geniş bir aminoplastik reçineler mevcuttur. Üre - formaldehit reçinelerini, organik çözücülerde çözünen reçinelere dönüştürmek için, üre ve formaldehit arasındaki ilk reaksiyonda elde edilen yüksek derecede polar olan N-hidroksimetil grupları, başta bütanol ve izobütanol olmak üzere etanol ve metanol veya bunların karışımlarından alkoller ile asetalize edilir. Alkol ile modifiye edilmiş üre - formaldehit reçineler, alifatik alkollerin üre ve formaldehitin sulu solüsyonlarına veya hidroksimetilasyonlu ürelerin solüsyonlarına 90-100 °C'de az miktarda asit varlığında geçirilerek endüstriyel olarak üretilirler, böylece oluşan su ve aşırı alkol damıtıcısı Kapalı. Mol oranları mol üre başına 2 ila 4 mol formaldehit ve 2 ila 5 mol alkol arasında değişir. İşlem, yeterince boyutlandırılmış bir ısı eşanjörü, bir vakum pompası, bir damıtma sütunu ve suda az çözünür olan alkoller için bir su ayırıcı ile teçhiz edilmiş bir reaktörde gerçekleştirilir. Bazı 4-hidroksisikloalkilenüre çok reaktif olup alkol ile ısıtarak nötr bir ortamda bile N- $\alpha$ -alkoksi bileşiklerine dönüştürülebilir (Şekil 2.30).



**Şekil 2.30 : N- $\alpha$ -alkoksi bileşikleri.**

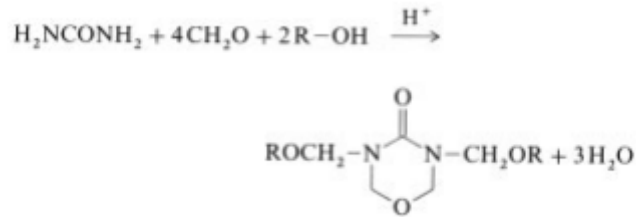
Üre ve türevlerinin aldehitlerle neredeyse bütün halkalaştırılması  $\alpha$  veya vinilogenous bir üreidoalkilasyona neden olur. Üre ikinci nitrojen atomunda nükleofilik bir ikame ediciyse, siklokondenzasyon oluşur. Beş, altı, yedi veya sekiz halka atomlu doymuş ve doymamış siklik üreler, bisiklik ve polisiklik heterosiklolar (hem kondense olmamış halkalar ve hem de 1,2 veya 1,3 konumunda anelasyon yapılan halkalar) ve spiro bileşikler bu şekilde üretilebilir.

Endüstriyel olarak önemli üre reaksiyonları, formaldehit, asetaldehit, izobütiraldehit ve bunların karışımlarıdır. Üre'nin 1:  $\geq 4$  molar oranda formaldehit ile muamele edilmesi, hidroksimetil türevlerinin denge karışımını verir. Üre'nin ikinci azot atomuna bağlı bir hidroksimetil grubunun üreidometilasyonu üzerine, hidroksimetillenmiş 4-okso-tetrahidro-1,3,5-oksadiazinler için siklodensensasyon oluşur (Şekil 2.31).



**Şekil 2.31 :** 4-okso-tetrahidro-1,3,5-oksadiazinler.

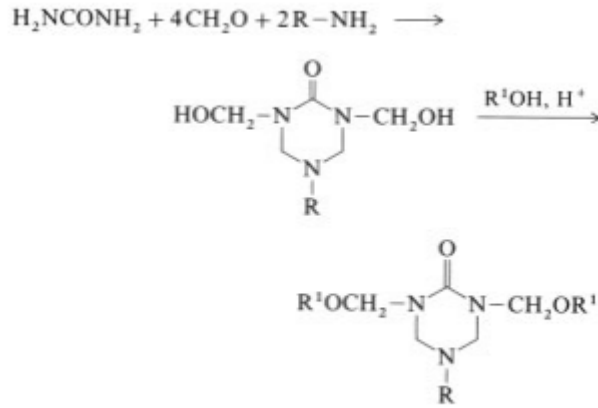
4-Okso-3,5-dialkoksimetil-tetrahidro-1,3,5-oksadiazinler, tekstillerin kolay bakımı için çapraz bağlayıcı maddeler olarak kullanılırlar. Bu bileşikler, üre ile formaldehit ve alkollerin yoğunlaşmasıyla doğrudan elde edilebilir (Şekil 2.32).



**Şekil 2.32 :** 4-Okso-3,5-dialkoksimetil-tetrahidro-1,3,5-oksadiazin sentezi.

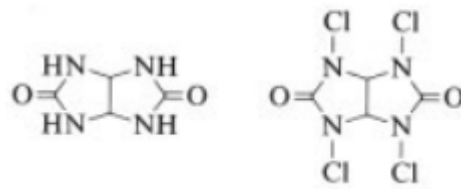
2-Okso-5 alkilheksahidro-1,3,5-triazinlerin hidroksimetil ve metoksimetil türevleri, selüloz içeren kumaşların kolay bakımlı bitirilmesi için çapraz bağlayıcı maddeler

olarak önem kazanmıştır. Bu bileşikler, üre üreidometilasyonunun formaldehit ve bir primer amin ile siklize edilmesi ile elde edilir (Şekil 2.33).



**Şekil 2.33 :** 2-Okso-5 alkilheksahidro-1,3,5-triazin sentezi.

Tetrahidroimidazo [4,5-d] imidazol-2,5(1H, 3H)-dion, asetilen diüre, doğrudan asitoksik bir ortamda glioksalın fazla üre ile kondenzasyonu ile elde edilebilir. Üre solüsyonu, sülfürik asit ile pH <3 olana kadar asitleştirilir ve yavaş yavaş % 40 glioksal bir solüsyon ilave edilir. Reaksiyonun sonunda, glioksal ile üre mol oranı en az 1: 2.5'e ayarlanır. Reaksiyon sıcaklığı 70 °C'yi geçmemelidir. Çökeltilmiş ürün, dekantasyon ve su ile karıştırma yoluyla nötralize edilir. Onun tetrahidroksimetil türevi formunda, ürün kolay bakımlı tekstil yüzeylerinde bir çapraz bağlayıcı madde olarak önem kazanmıştır. Doymuş ve doymamış N-alkoksimetil bileşikleri boya ve kaplama endüstrisinde çapraz bağlayıcı maddeler olarak kullanılırlar. Tetrakloro bileşiği, hafif klorlama reaksiyonları için bir klor transfer maddesi olarak ve tekstil için bir ağartma maddesi olarak kullanılır (Şekil 2.34) [82].

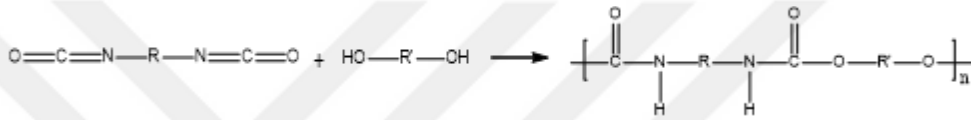


**Şekil 2.34 :** Asetilen diüre ve tetrakloro bileşiği.

### 2.3 Poliüretan ve Poliüre

Poliüretanın ticari gelişimi ilk olarak 1937’de Otto Bayer’in polyol ile diizosiyanatın reaksiyonu sonucunda ele geçirdiği ürünü incelemesiyle başlamıştır. Poliüretan oldukça büyük ve kompleks bir polimerdir. Tipik poliüretan köpüğü; üretan bağı, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, amid, ester, biüret, izosiyanurat, karbodiimid grupları içerebilir. En önemli termoset polimerler poliüretan köpüklerdir.

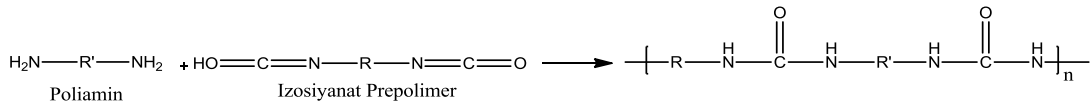
Poliüretan, diizosiyanat ve poliöl grubu haricinde katkı malzemeleri de içermektedir. Bu katkı malzemeleri, şişirme ve yanmazlık verme görevleri görürler. Poliüretanda en sık kullanılan yanmazlık verici katkı malzemeleri alifatik ve aromatik fosfatlardır (Şekil 2.35).



Şekil 2.35 : Poliüretan eldesi.

Poliüreler, polimer zincirinde ürelen grubu (NHCONH) içeren polimerlerdir. İlk olarak 1892 yılında Wöhler tarafından sentezlenmiştir. Erime noktası 50-100°C arasındadır.

Poliüre diamin ile diizosiyanatın kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilir (Şekil 2.36).



Şekil 2.36 : Poliüre eldesi.

Sistemin dezavantajı viskoziteyi azaltmak için fazla miktarda organik solvent gerektirmesidir. UV dirençleri iyidir. Üretimi ucuzdur. Mukavemeti iyidir. Bu sebeple endüstriyel alandaki talep günümüzde gittikçe artmıştır. Mürekkepte, kaplamada ve verniklerde kullanılmaktadır [83].

## 2.4 Poliüretanda Yanmazlık

Yanma geciktiriciler, yanmayı önlemek ve geciktirmek için kullanılan katkılardır. Alev geciktirici özelliğe sahip fosfor, halojen ve nitrojen içeren kimyasal yapılar ve inorganik dolgu maddeleridir. Özellikle inşaat sektöründe kullanılmaktadırlar. Yanma geciktirici katkılar, aynı zamanda köpük hücre yapısının homojenliğini sağlamakta, polimer iskeletini güçlendirmekte ve mekanik özellikleri iyileştirmektedir. Köpük stabilizatörleri, hammaddenin yüzey geriliminin düşürülmesine yardımcı olmaktadır. Bu katkılar reaksiyonun termodinamik açıdan kararsız olmasını sağlayarak, yüzey sertleşene kadar reaksiyonun oluşmasını ve köpüğün yükselmesini sağlamaktadır. Oluşan köpüğün hücre ölçülerini ayarlar, homojen köpük yapısı sağlar ve polimer matris kürleşene kadar oluşan hücreleri stabilize etmektedir. Ürünün kararlılığından, oluşan köpük yapısının, hücre boyutları ve fiziksel test değerlerine kadar pek çok özelliğin belirlenmesine katkı sağlar [84].

### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

|                                             |                       |
|---------------------------------------------|-----------------------|
| Formaldehit                                 | : Merck (%37)         |
| Metanol                                     | : Lab - Scan          |
| Sodyum hidroksit                            | : Carlo Erba Reagents |
| Hidroklorik asit                            | : Merck (%37)         |
| Monoetanolamin                              | : Merck               |
| Üre                                         | : Sigma-Aldrich (%98) |
| Aseton                                      | : J. T. Baker         |
| Glioksal                                    | : Sigma-Aldrich (%40) |
| <i>p</i> -Formaldehit                       | : Sigma-Aldrich (%95) |
| Döterokloroform                             | : Merck (%99.8)       |
| Döterodimetilsülfat                         | : Merck (%99.8)       |
| Döteryum klorit ( w%35 in D <sub>2</sub> O) | : Merck (%99)         |

#### 3.2 Cihazlar

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

##### 3.2.1 FTIR

Elde edilen maddelerin FTIR spektrumları, Perkin Elmer cihazıyla çekilmiştir.

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

**Çizelge 3.1 :** FTIR spektrumu için bazı fonksiyonel grupların dalga boyları.

| Fonksiyonel Grup  | Dalga Boyu (cm <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|
| -OH               | 3500-3600                      |
| -CH               | 2800-2900                      |
| -C=O              | 1690-1710                      |
| -NH(gerilme)      | 3300-3500                      |
| -NH(esneme)       | 1600                           |
| -C=O(amid)        | 1640-1690                      |
| Amid -NH(gerilme) | 3100-3500                      |
| Amid -NH(esneme)  | 1450-1640                      |

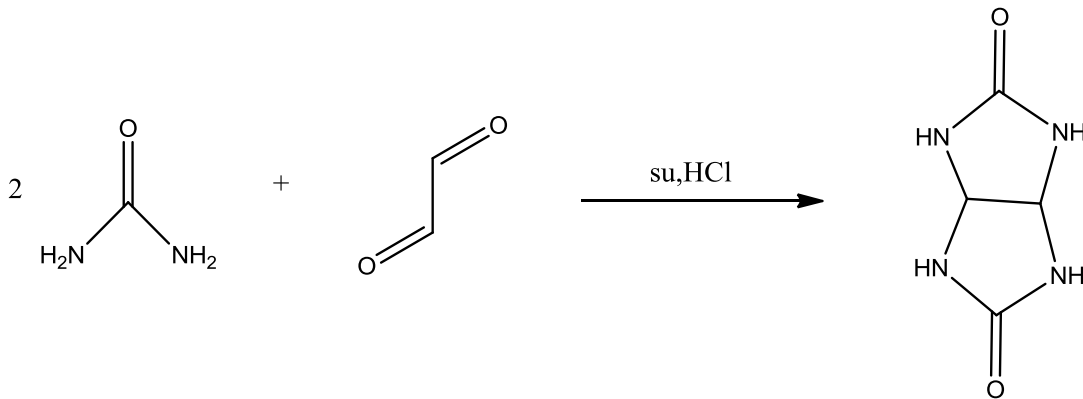
### 3.2.2 NMR

Elde edilen ürünlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumları, Agilent VNMRS (500 MHz) cihazıyla, d-DMSO (döterodimetilsülfooksit), CDCl<sub>3</sub> (döterokloroform) ve DCl (döteryomklorit) çözücüleri içerisinde çekilmiştir.

### 3.2.3 Erime Noktası

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

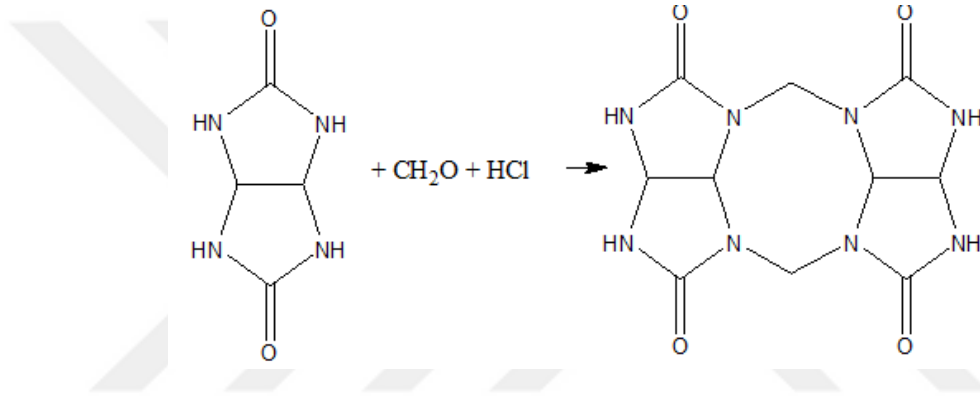
## 3.3 Glikoluril Sentezi



**Şekil 3.1 :** Glikolüril oluşum reaksiyonu.

500 ml beher içerisine 100 ml su içerisinde çözünmüş üre (50 g, 0,93 mol), Glioksal (18,4 g, 0,31 mol) ve 6 ml konsantre %37 lik HCl çözeltisini eklenir. Sıcaklık 85-90°C olacak şekilde karıştırılmadan ısıtılmaya başlanır. Zaman içerisinde beyaz çökelti olarak Glikolüril çökmesi gözlemlenir. Reaksiyon 2 saat kadar devam ettirilir. Elde edilen glikolüril kristalleri önce su sonra asetonda yıkanarak saflaştırılır. Daha sonra solvent kısmı dekante edilir ve geri kalan katı kısım vakum etüv ile kurutularak glikolüril katı halde elde edilir (Şekil 3.1).

### 3.4 Glikolüril Dimer Sentezi

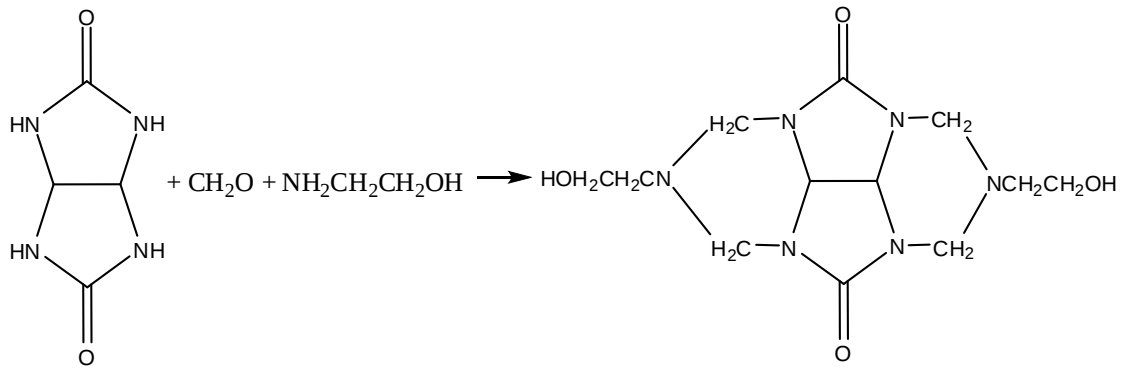


Şekil 3.2 : Glikolüril dimer oluşum reaksiyonu.

250 mL balon içerisine 2,5 g glycoluril ve 0,525 g paraformaldehit, 0,35 mL 8 M lık HCl içerisinde 50 °C de 48 saat karıştırılır. Reaksiyon soğutulup dekante edilir. Oluşan katı 2,5 mL su ile yıkanır. Beyaz toz ürün ele geçer. Verim %77'dir. Erime noktası tayininde beklendiği gibi 300 °C'de bozunduğu gözlenir (Şekil 3.2).

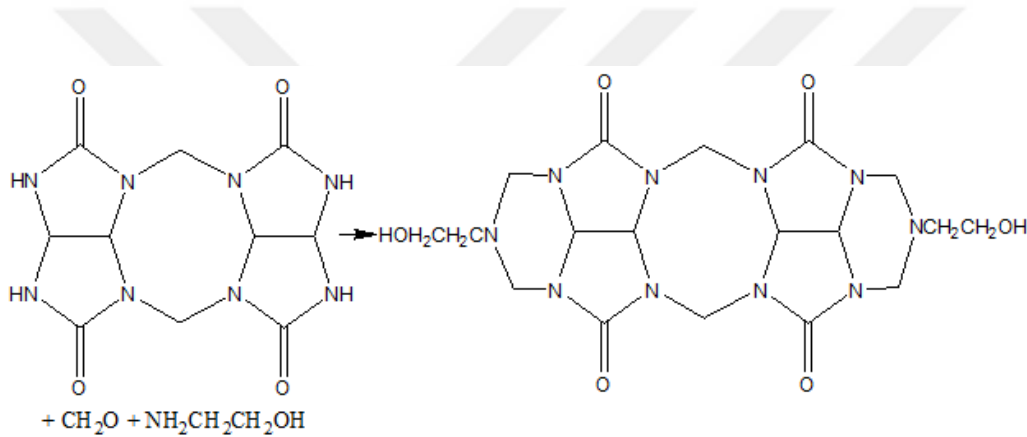
### 3.5 Glikolüril'in Etanolamin ve Formaldehit ile Reaksiyonu

250mL balon içerisine 1.43g glycoluril, 3.5 mL %37 lik formaldehit ve 30 mL MeOH ile reflux edilerek karıştırılır. 20 mL MeOH içine eklenen 5 mmol monoetanolamin damlatma hunisi ile yavaşça eklenir (85-90 °C). 48 saat sonunda çözünme sağlanır. Katı kristaller oluşur. Kristaller süzülüp metanol ile yıkanır. Verim %55'tir. Erime noktası 241° C'dir (Şekil 3.3).



**Şekil 3.3 :** Glikolürilin etanol amin ve formaldehit karışımı ile reaksiyonu (GLI EA ürünü oluşumu).

### 3.6 Glikolüril Dimerinin Etanolamin ve Formaldehit ile Reaksiyonu



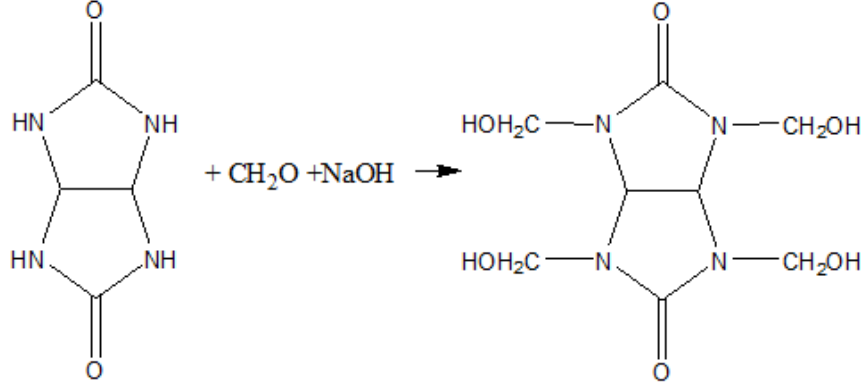
**Şekil 3.4 :** Glikolüril dimerin, etanol amin ve formaldehit karışımı ile reaksiyonu (GLI-D EA ürünü oluşumu).

0,75 g dimer, 1 mL %37 lik formaldehit ve 7,5 mL metanol reflux altında 85-90 °C’de karıştırılır. Dimer ile 1:3 oranında 0.48 mL monoetanolamin 5 ml metanol içine eklenerek damlatma hunisi ile karışıma yavaşça eklenir. Dimerin bir kısmının çözündüğü gözlenir. Çözünmeyen kısım süzülerek metanolle yıkanır, çözelti kristallenmeye bırakılır (Şekil 3.4).

### 3.7 Tetrametilol Glikolüril Sentezi

4.5 mL %37 lik formaldehite pH 8.7 olana kadar 0.5 N NaOH çözeltisinden eklenir. 40 °C’de 2.84 g glycoluril eklenir ve sıcaklık 55 °C’ye çıkartılır. Sıcaklık 55 °C’ye ulaştıktan 15 dk sonra pH 8 olana kadar 0.5 N NaOH çözeltisinden eklenir ve sarı

berrak çözelti oluşana kadar bu sıcaklıkta karıştırılır. 50 °C’de vakum altında su uzaklaştırılır ve 8 mL metanol ile yıkanarak saflaştırılır (Şekil 3.5).



**Şekil 3.5 :** Glikolüril dimerin, etanol amin ve formaldehit karışımı ile reaksiyonu (GLI-D EA ürünü oluşumu).

### 3.8 Poliüretan Yapımı

Poliüretanda yanmazlık özelliğini arttırmak için kullanılan sentezlediğimiz ürünler, A) Glikolüril, B) Glikolürilin etanolamin ve formaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşturulan ürün, C) Glikolürilin dimerinin etanolamin ve formaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşturulan ürün.

Tüm köpüklerin hazırlanmasında kullanılan karışım oranı;

2,5 g glikolüril veya glikolüril türevi ürünlerden biri, 12,5 g poliöl ve 19 g izosiyanattır.

Poliüretan yapımı esnasında poliöl olarak ticari poliöl (creosol polymix), izosiyanat olarak PMDI kullanılmıştır. Önce 2,5 g sentezlediğimiz ürün ince toz haline getirilmiş ve sonra 12,5 g poliöl içine konmuş ve iyice karıştırılmıştır. Bu karışıma 19 g izosiyanat komponenti eklenmiş ve hızlı bir şekilde 8-9 saniye karıştırılmıştır. Elde edilen poliüretan köpüğün şişip katılaşması beklenmiştir.



#### 4. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada glikolüril, oligomerleri ve türevleri sentezlenerek kimyasal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. Öncelikle türevlendirme yapılacak olan glikolüril (asetilen diüre) bileşiği sentezlenmiş ardından kondenzasyon yöntemi ve sonradan ekleme methodu ile dimer ve türevleri ele geçirilmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, teknikleri ile aydınlatılmıştır.

Glikolüril ve türevlerinin sentezlerinde kullanılmış başlangıç maddelerinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri Çizelge 4.1'deki gibidir.

**Çizelge 4.1 :** Başlangıç maddelerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri.

| Kimyasal Adı          | Fiziksel Hali | D(25°C)     | Kaba Formülü                                 | Molekül Ağırlığı |
|-----------------------|---------------|-------------|----------------------------------------------|------------------|
| Üre                   | katı          | 1.32 gr/ml  | CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O             | 60,06 gr/mol     |
| Monoetanolamin        | sıvı          | 1,012 gr/ml | C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> NO             | 61,08 gr/mol     |
| <i>p</i> -Formaldehit | katı          | -           | OH(CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> H         | -                |
| Glioksal              | sıvı          | 1,27 gr/ml  | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 58,04 gr/mol     |

Ayrıca bu başlangıç maddelerinin çözünürlükleri çizelge 4.2'deki gibidir.

**Çizelge 4.2 :** Hammaddelerin çözünürlük tablosu.

| Kimyasal Adı          | MeOH | ASETON | SU  |
|-----------------------|------|--------|-----|
| Üre                   | +    | HOT    | +   |
| Monoetanolamin        | +    | -      | +   |
| <i>p</i> -Formaldehit | +    | -      | HOT |
| Glioksal              | +    | +      | +   |

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

#### 4.1 Glikolüril Sentezi ve Karakterizasyonu

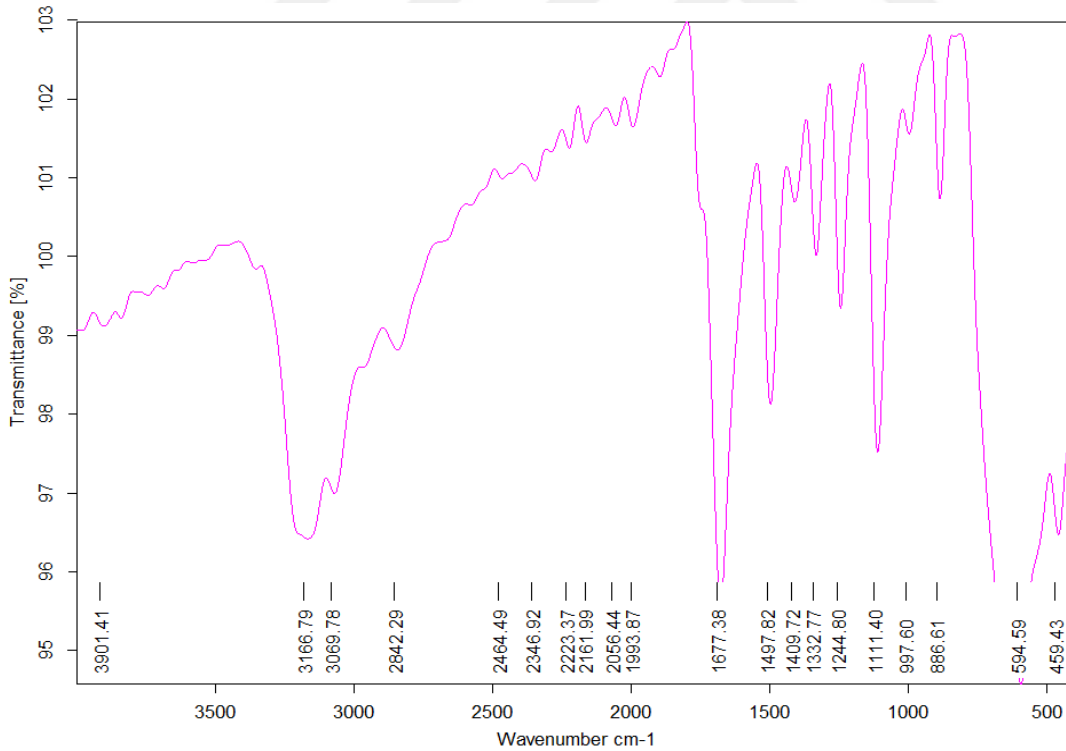
Üre, formaldehit ve glioksal reaksiyonu sonucu oluşturulan glikolüril yapısı uygun sistemler vasıtası ile sentezlenmiş, gerekli saflaştırma yöntemleri uygulanarak başlangıç maddeleri saflaştırılmıştır. Bu bileşiğin çözünürlük testleri yapılmış sonuçlar çizelge 4.3'te ki gibi ortaya çıkarılmıştır.

**Çizelge 4.3 :** Glikolüril bileşiğinin çözünürlük tablosu.

|     | MeOH | DCM | THF | ASETON | TOLUEN | SU  |
|-----|------|-----|-----|--------|--------|-----|
| GLI | -    | -   | -   | -      | HOT    | HOT |

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

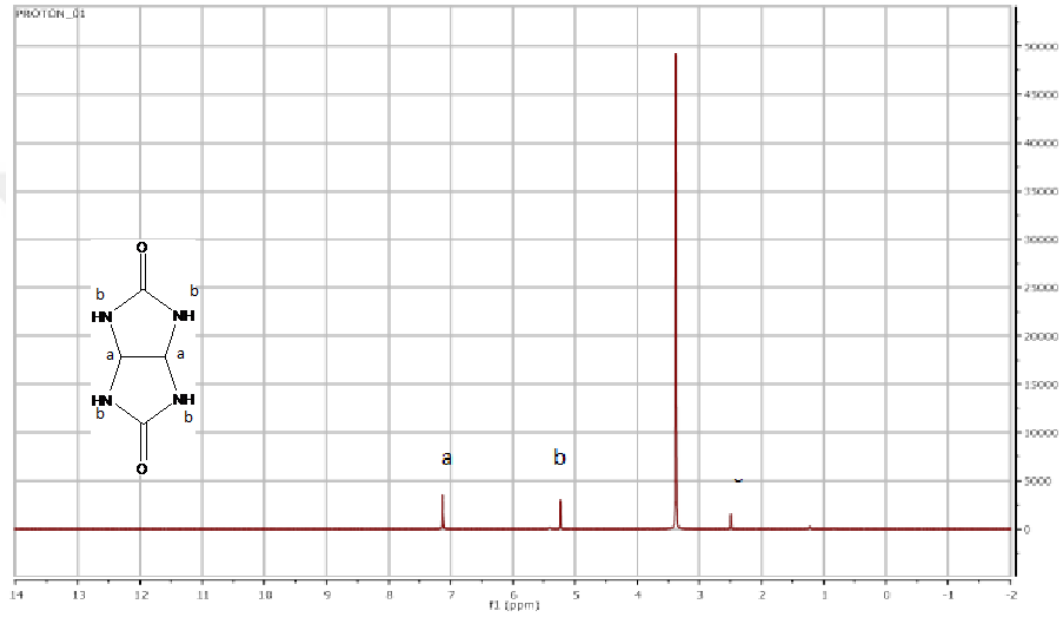
Sentezlenen glikolüril bileşiğinin karakterizasyonu FT-IR, <sup>1</sup>H NMR teknikleri ile yapılmıştır.



**Şekil 4.1 :** GLI FT-IR spektrumu.

Elde edilen glikolürilin IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik -NH bending piki  $1497\text{ cm}^{-1}$  de tek pik halinde gözlemlenmiştir. Ayrıca  $1677\text{ cm}^{-1}$  amid C=O gerilme titreşimleri,  $2842\text{ cm}^{-1}$  civarında ki C-H titreşim pikleri,  $1111\text{ cm}^{-1}$  de C-N gerilme piki tespit edilmiştir (Şekil 4.1).

GLI bileşiğinin d-DMSO içinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda beklendiği gibi amid protonlarına ait kimyasal kayma değerleri  $7.16\text{ ppm}$  de, azot grubuna bağlı karbonların protonlarına ait kayma  $5.24\text{ ppm}$  de gözlemlenmiştir (Şekil 4.2).



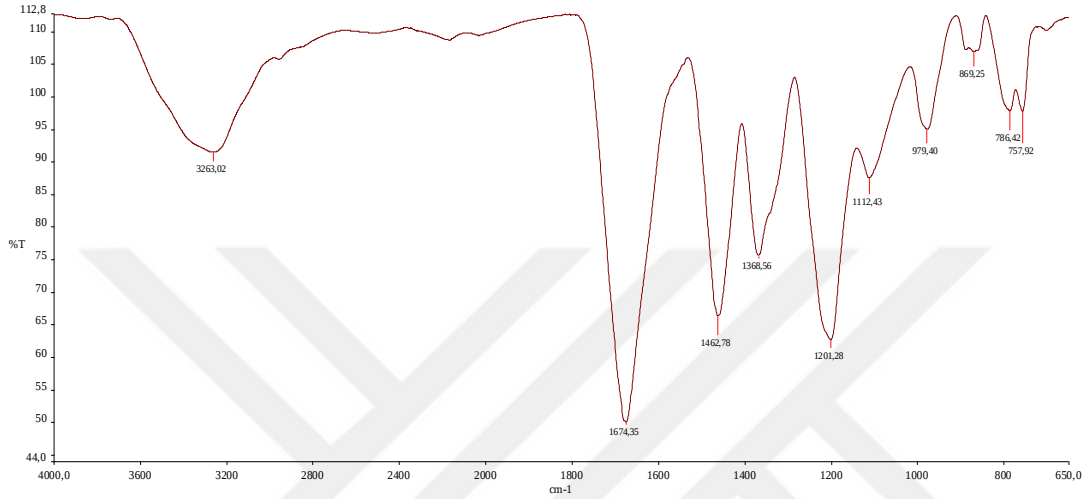
Şekil 4.2 : GLI  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

## 4.2 Glikolüril Dimer Sentezi ve Karakterizasyonu

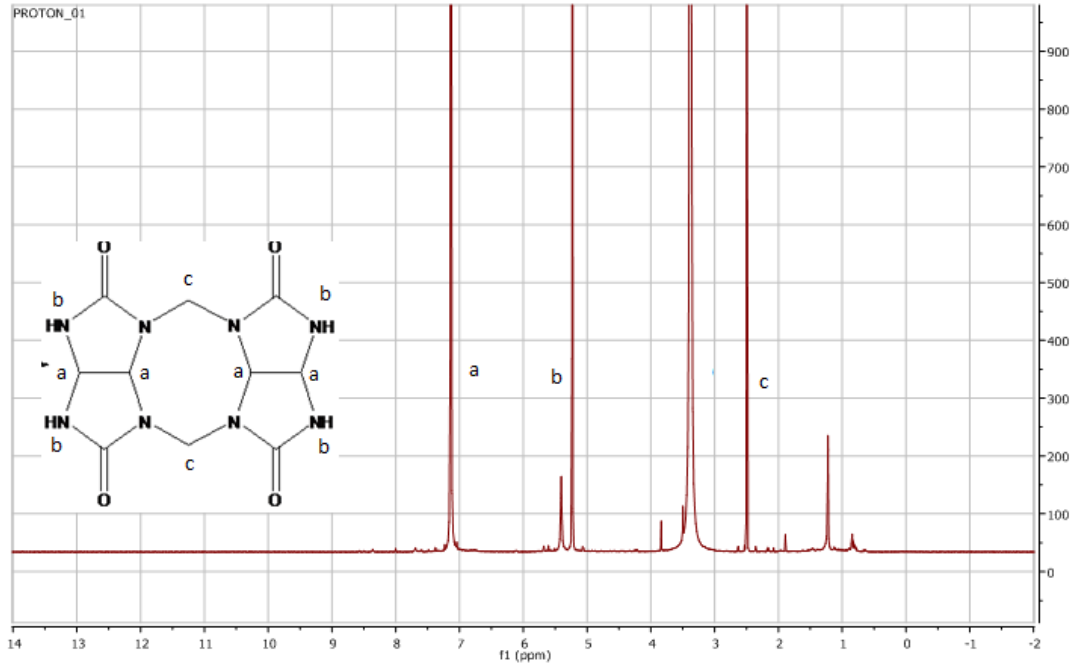
Glikolüril ile *p*-formaldehit reaksiyonu sonucu oluşturulan glikolüril dimer bileşiği safsızlıklardan arındırılmak üzere uygun saflaştırma yöntemleri sonucu elde geçirilmiştir.

Saflaştırma sonucu ele geçen glikolüril dimeri bileşik (GLI-D) IR spektrumunda yapılan çalışma sonucu IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik amid N-H eğilme piki  $1462\text{ cm}^{-1}$  de tek pik halinde gözlemlenmiştir. Ayrıca  $1674\text{ cm}^{-1}$  amid C=O gerilme titreşimleri piki tespit edilmiştir (Şekil 4.3).

Paraformaldehit ile elde edilen dimerin DCL çözeltisi içinde alınan  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda ise beklendiği gibi amid protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 7.16 ppm de, azot grubuna bağlı karbonların protonlarına ait kayma 5.24 ppm de, glikolüriller arasında köprü oluşturan karbonların protonlarına ait kayma 2.54 ppm de gözlemlenmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.3 : GLI-D FT-IR spektrumu.



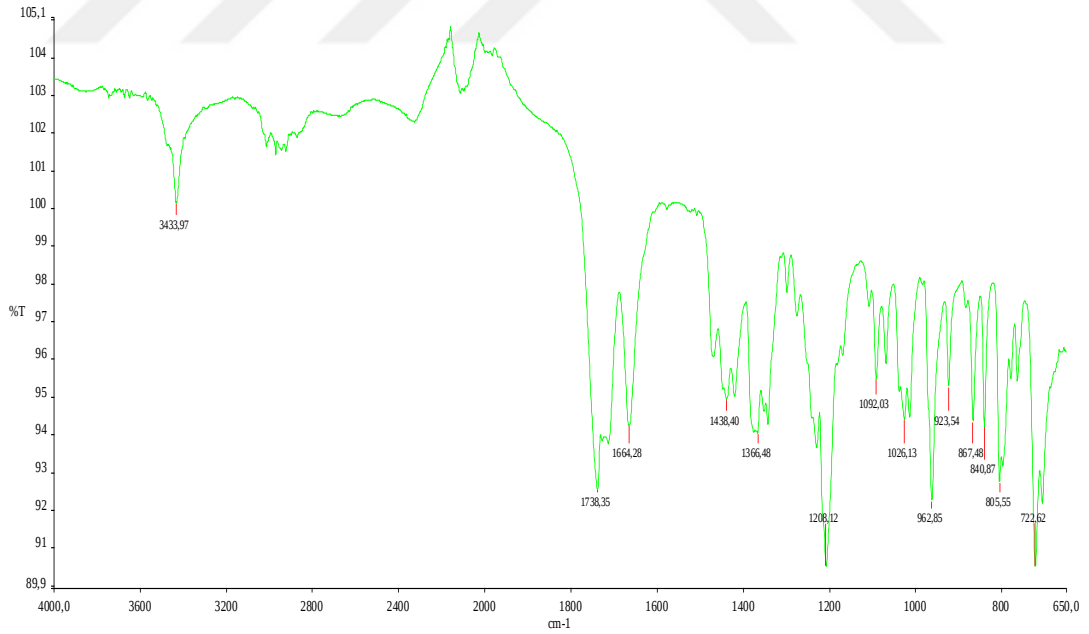
Şekil 4.4 : GLI-D  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

#### 4.3 Glikolürilin Etanolamin ve Formaldehit Reaksiyonu ile elde edilen ürünün Sentezi ve Karakterizasyonu

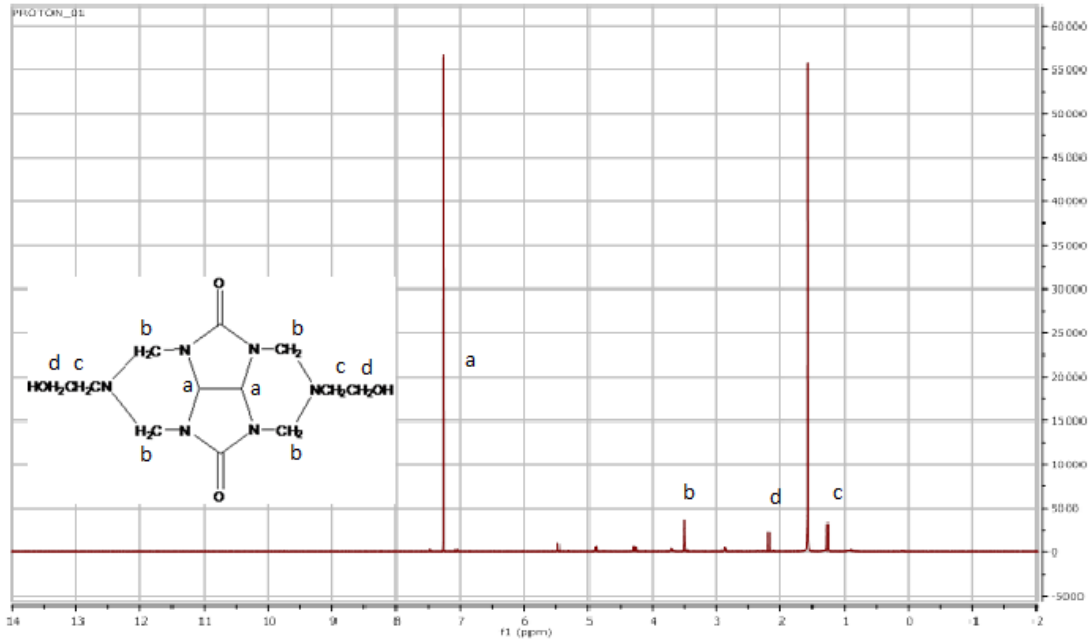
Formaldehit ve glikolüril metanol varlığında reflux altında reaksiyona sokulmuş, bu reaksiyon ortamına damla damla monoetanolamin bileşiği eklenerek glikolürilin etanolaminli ürünü sentezleme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün uygun yöntemler kullanılarak saflaştırılmıştır.

Elde edilen glikolüril etanolamin reaksiyonu sonucu bileşiğin (**GLI EA**) IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik amid N-H eğilme piki  $1664\text{ cm}^{-1}$  de tek pik halinde gözlemlenmiştir. Ayrıca  $1734\text{ cm}^{-1}$  C=O gerilme titreşimleri ile  $3433\text{ cm}^{-1}$  civarında ki O-H titreşim pikleri tespit edilmiştir (Şekil 4.5).

Monoetanolamin ile elde edilen glikolüril türevinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda ise 7.24 ppm'de amid grubuna komşu karbon protonlar görülmektedir (**a**). Bu H'lerin diğer bileşiklerdekilere göre daha yüksek alanda bulunmaktadır. **b** protonları ise 3.49 ppm de, **c** protonları 1.34 ppm de ve **d** protonları 2.18 ppm'dedir. (Şekil 4.6).



Şekil 4.5 : GLI EA FT-IR spektrumu.



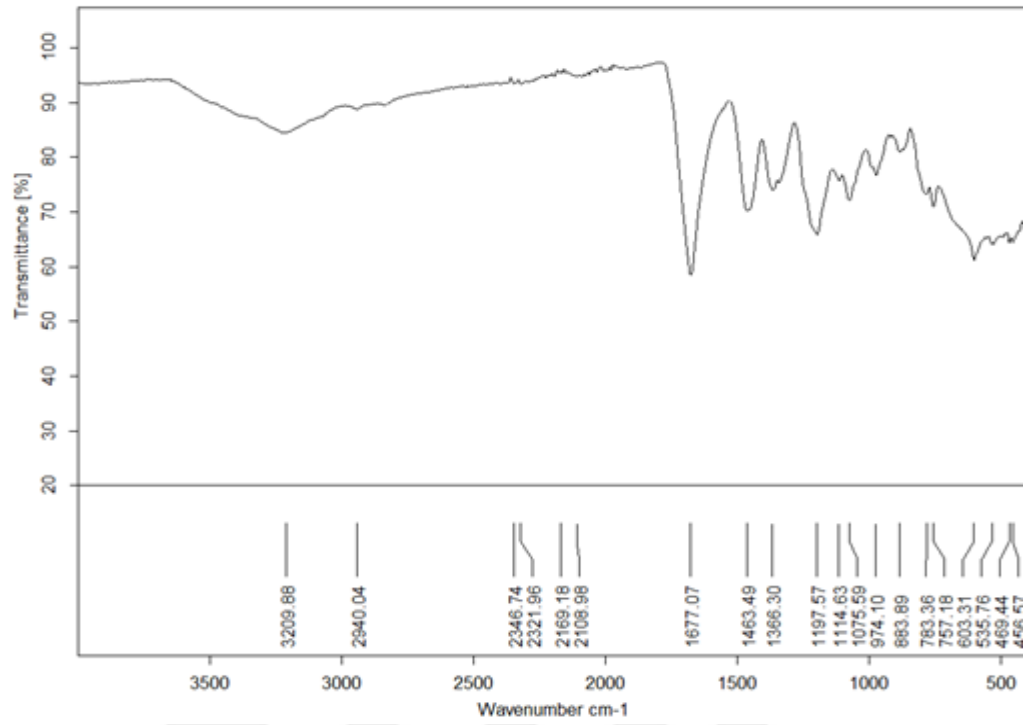
Şekil 4.6 : GLI EA <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

#### 4.4 Glikolüril Dimerinin Etanolamin ve Formaldehit Reaksiyonu ile elde edilen ürünün Sentezi ve Karakterizasyonu

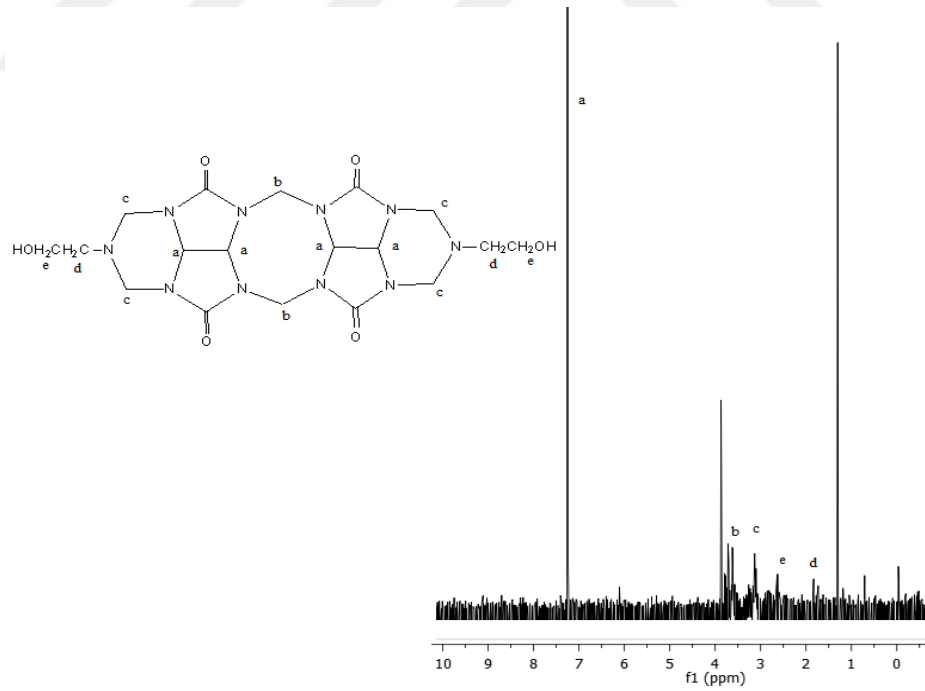
Elde ettiğimiz glikolüril dimerler, formaldehit ve monoetanolamin ile metanol ortamında şekil 3.4’de ki düzenek vasıtası ile reaksiyona sokulmuş, oluşan ürünün karakterizasyonunda FT-IR, <sup>1</sup>H NMR teknikleri ile kullanılmıştır.

Elde edilen glikolüril dimer etanolamin reaksiyonu sonucu bileşiğin (**GLI-D EA**) IR spektrumunda bu bileşiğe ait karakteristik 1677 cm<sup>-1</sup> C=O gerilme titreşimleri tek pik halinde gözlemlenmiştir. Ayrıca 1114 cm<sup>-1</sup> civarında C-N titreşim piki ile 3209 cm<sup>-1</sup> civarında ki O-H titreşim pikleri tespit edilmiştir (Şekil 4.7).

Monoetanolamin ile elde edilen glikolüril türevinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda ise 7.24 ppm’de amid grubuna komşu karbon protonlar görülmektedir (**a**). Glikolüriller arasında köprü oluşturan karbonların protonlarına ait kayma 3.96 ppm de gözlemlenmiştir (**b**). **c** protonlarına ait kayma, 3.12 ppm de, **d** protonlarına ait kayma 1.82 ppm de ve **e** protonlarına ait kayma 2.74 ppm de gözlemlenmiştir (Şekil 4.8).



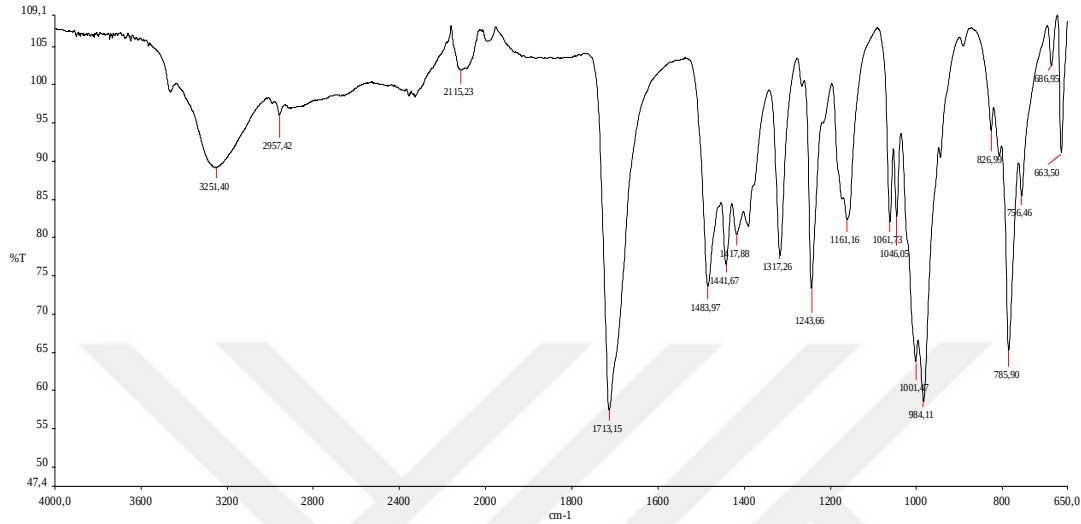
Şekil 4.7 : GLI-D EA FT-IR spektrumu



Şekil 4.8 : GLI-D EA <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

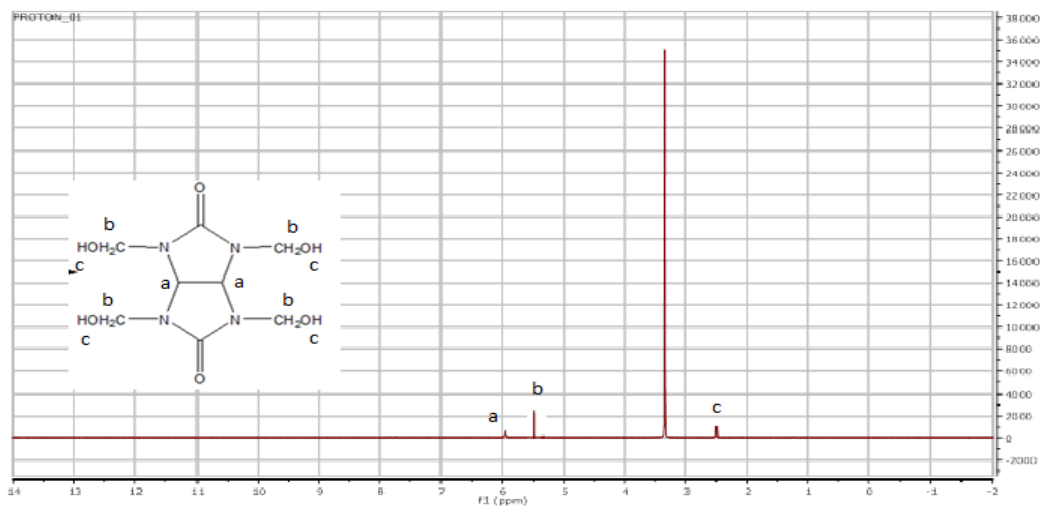
#### 4.5 Tetrametilol Glikolüril Sentezi ve Karakterizasyonu

Bazık ortamda formaldehit ve glikolüril reaksiyonu ile oluşturulan tetrametilol glikolüril yapısına FT-IR ve  $^1\text{H}$  NMR yöntemleri ile tayinler gerçekleştirilmiş, olası yapılar ispatlanmaya çalışılmıştır.



Şekil 4.9 : T-GLI FT-IR spektrumu.

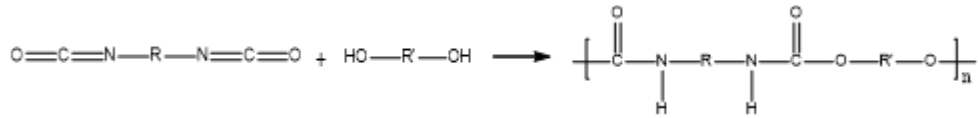
Bu bileşikte Şekil 4.9’de FTIR spektrumu verilen T-GLI bileşiği için tipik bantlar bulunmaktadır. Karakteristik amid N-H eğilme piki  $1483\text{ cm}^{-1}$  de çoklu pik halinde gözlemlenmiştir. Ayrıca  $1713\text{ cm}^{-1}$  C=O gerilme titreşimleri ile  $2957\text{ cm}^{-1}$  civarında ki C-H titreşim pikleri tespit edilmiştir. Ayrıca  $3251\text{ cm}^{-1}$  geniş OH bandı FTIR spektrumunda açıkça görülmektedir (Şekil 4.9).



Şekil 4.10 : T-GLI  $^1\text{H}$  NMR spektrumu.

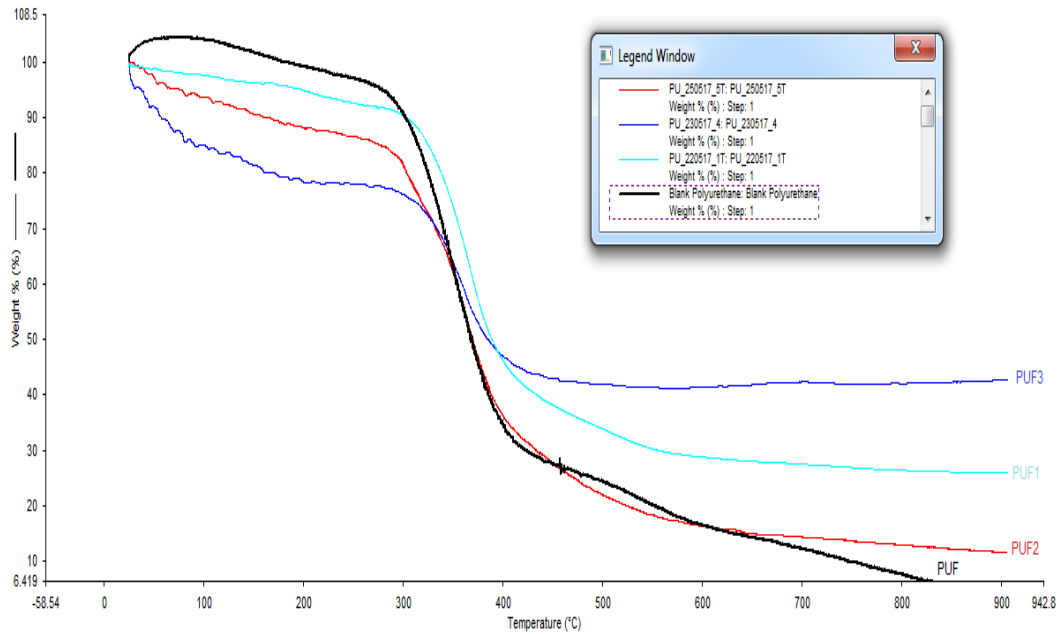
Formaldehit ile glikolürilin bazik ortamdaki reaksiyonundan elde edilen T-GLI yapısının  $^1\text{H}$  NMR’ında (Şekil 4.10) görüldüğü gibi amid grubuna komşu konumda bulunan karbona ait protonların kimyasal kayma değeri 5.98 ppm civarındadır. 2.48 ppm de ise O-H grubunda olan protonların, 5.49 ppm de ise azot ve oksijen atomları etkisinde olan protonların kimyasal kayması tespit edilmiştir (Şekil 4.10).

#### 4.6 Poliüretan Yapımı



Şekil 4.11 : Temel poliüretan oluşum reaksiyonu.

Poliüretan üretiminde kullanılan ürünlerden, içerdiği azot miktarı ve halkalı yapısı ile köpüğe yanmazlık vereceği düşünülen glikolüril, glikolürilin etanolamin ve formaldehit reaksiyonu sonucu oluşturulan ürün ve glikolürilin dimerinin etanolamin ve formaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşturulan ürünün TGA ve UL94 testleri yapılmıştır. Ürünler azot ihtiva etmesi ve üzerinde taşıdığı fazla OH grupları sayesinde köpükteki rijitliği arttırmıştır (Şekil 4.11).



Şekil 4.12 : Elde edilen köpüklerin TGA spektrumu.

PUF 1: 12,5 g Poliöl (2,5 g Glikölüril), 19 g PMDI

PUF 2: 12,5 g Poliöl (2,5 g Glikölürilin etanolamin ve formaldehit reaksiyonu sonucu oluşturulan ürün), 19 g PMDI

PUF 3: 12,5 g Poliöl (Glikölürilin dimerinin etanolamin ve formaldehit ile reaksiyonu sonucu oluşturulan ürün), 19 g PMDI

TGA analizi sonucuna göre, artan sıcaklıklarda modifiye edilmiř rećineden elde edilen poliüretan köpükler, modifiye edilmemiř rećineden elde edilen poliüretan köpüće göre daha fazla kalıntı bırakmıřtır (řekil 4.12).



řekil 4.13 : PUF1 yanma testi (Sać; katkılı PU-Sol; saf PU).



řekil 4.14 : 6. sn PUF1 yanma testi (Sać; katkılı PU-Sol; saf PU).



řekil 4.15 : 12. sn PUF1 yanma testi (Sać; katkılı PU-Sol; saf PU).



**Şekil 4.16 :** 18. sn PUF1 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU).



**Şekil 4.17 :** PUF2 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU).



**Şekil 4.18 :** 6. sn PUF2 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU).



**Şekil 4.19 :** 12. sn PUF2 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU).



Şekil 4.20 : PUF3 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU).



Şekil 4.21 : 8. sn PUF3 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU).



Şekil 4.22 : 12. sn PUF3 yanma testi (Sağ; katkılı PU-Sol; saf PU).

Şekil 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 ve 4.22’de görülen yanma testlerinde sol taraftaki modifiye edilmemiş poliolden elde edilen poliüretan köpük (PUF) köpük tamamen karbonize olana kadar yanmaya devam ederken modifiye edilmiş poliolden yapılan köpükler en fazla 18 saniye sürecek şekilde farklı sürelerde kendiliğinden sönmektedir.

#### 4.7 Sonuç

Üre, glioksal ve formaldehitin asidik ortamda verdiği glikolüril, glikolüril ile paraformaldehitin reaksiyonu sonucu oluşan glikolürilin dimeri ve monoetanolamin ile modifiye edilmiş türevleri sentezlenmiştir. Poliüretanın modifikasyonunda kullanılan bileşikler üre, formaldehit ve monoetanolamin gibi kolay bulunabilen ve ucuz malzemelerdir. Modifikasyonda kullanılan bileşiğin cinsine göre yanmazlık fiziksel özelliği değişmiştir. Modifiye bileşiklerin poliüretan yanmazlığı üzerinde olumlu etkiler yaptığı ortaya çıkarılmıştır.

Glikolürilin, oligomerleri ve türevleri literatürde ilk defa poliüretan sentezinde kullanılmış ve yanmazlık etkisi araştırılmıştır. Toplam poliüretan kütlesinde sadece %8 oranında glikolüril, oligomerleri ve türevleri kullanılmış olduğu halde TGA analizleri sonucunda yanma sonrası poliüretan köpüklerin ağırlıkça %40 kalıntı bıraktığı gözlemlenmiştir.



## KAYNAKLAR

- [1] **Siemonsen, L.** (1904). Ober die Constitution des beta-Methylallantoins Ann. Chem., 333, 101-141.
- [2] **Liu, S., Kim, K., ve Isaacs, L.** (2007). Mechanism of the Conversion of Inverted CB[6] to CB[6], J. Org. Chem., 72 :18, 6840–6847.
- [3] **Barrett, R.C.** (1973). Cross-linking agent for paper binders and paper coated therewith, U.S.Pat. 3758324.
- [4] **Hudson, H.** (1973). Ureidoalkylphosphonates, U.S.Pat. 3763281.
- [5] **Peterson, H.** (1973). Stable creaseproofing agents for textiles, Ger. Pat. 2163853.
- [6] **Symes, W.F.**, (1962). Gradually available fertilizer comprising glycoluril, U.S.Pat. 3061423.
- [7] **Beaton, J.D.**, (1967). Coated urea, thiourea, urea-formaldehyde, hexamine, oxamide, glycoluril, and oxidized nitrogen-enriched coal as slow available sources of nitrogen for orchardgrass, *Agron. J.*, **59**, 127-133.
- [8] **Addiscott, A.M.**, (1979). Glycoluril as a slow-release nitrogen source for plants, *Chem. Ind.*, **6**, 29-30.
- [9] **Last, P.J.**, (1981). Effect of green manures on yield and nitrogen requirement of sugar beet, *J. Agric. Sci., Camb.*, **97**, 159-170.
- [10] **Islam, M.S.**, (1979). Mineralization of urea and urea derivatives in anaerobic soils, *Plant Soil*, **51**, 319-330.
- [11] **Conway, E.J.**, (1942). Micro-diffusion methods, ammonia and urea buffered absorbants, *Biochem. J.*, **36**, 655-661.
- [12] **Conway, E.J.**, (1950). Micro-Diffusion Analysis and Volumetric Error, *Revised ed.*, Crosby Lockwood and Son Ltd., London and New York.
- [13] **Shimizu, T.**, (1986). Studies on the use of hydantoin-related compounds as slow release compounds, *Soil Set. Plant Nutr.*, **32**, 373-382.
- [14] **Shimizu, T.**, (1986). Five-membered ring heterocyclic compounds as nitrification inhibitors, *Soil Sci. Plant Nutr.*, **32**, 255-264.
- [15] **Johnson, J.Y.**, (1954). Improvement in the production of ureins of glyoxal, *Brit. Pat.*, 717287.
- [16] **Correia, H. D., Cicolani, R. S., Moral, R.F., ve Demets, G. J. F.**, (2015). Easy Synthesis of trans-4,5-Dihydroxy-2-imidazolidinone and 2,4-Dimethylglycoluril, *Georg Thieme Verlag Stuttgart, Newyork*.

- [17] **Reibnitz, B.**, (1956). Production of heterocyclic compounds from glyoxal and urea, U.S.Pat., 2731472.
- [18] **Biltz, H.** (1907). *Chem Ber*, **40**, 4808.
- [19] **Franke, D., Horchler, K., ve Czikkely, V.** (2003). Method for the continuous production of acetylene diurea, U.S. Pat., 6987190.
- [20] **Micheletti, G., Delpivo, C., ve Baccolini, G.** (2012). A green synthesis of glycoluril derivatives in aqueous solution with recycle of the waste, *Green Chemistry Letters and Reviews*, **6:2**, 135-139.
- [21] **Behrend, R., Meyer, E., and Rusche, F.** (1905). *Ann. Chem.*, **339**, 1.
- [22] **Biltz, H.** (1907). *Chem. Ber*, **40**, 4806.
- [23] **Petersen, H.** (1973). *Synthesis*, 243.
- [24] **Xu, S., Gantzel P. K., ve Clark, L. B.** (1994). *Acta Crystallogr.*, **C50**, 1988.
- [25] **Himes, V. L., Hubbard, C. R., Mighell, A. D., ve Fatiadi, A. J.** (1978). *Acta Crystallogr.*, **B34**, 3102.
- [26] **Modric, N., Poje, M., ve Vivkovic, I.** (1995). *Acta Crystallogr.*, **C51**, 2594.
- [27] **Boileau, J., Wimmer, E., Gilardi, R., Stinecipher, M. M., Gallo, R., ve Pierrot, M.** (1988). *Acta Crystallogr.*, **C44**, 696.
- [28] **Dekaprilevich, M. O., Suvorova, L. I., Khmelnitskii, L. I., ve Struchkov, Y. T.** (1994). *Acta Crystallogr.* **C50**, 2056.
- [29] **Sun, S., Britten, J. F., Cow, C. N., Matta, C. F., ve Harrison, P. H. M.** (1998). *Can. J. Chem.*, **76**, 301.
- [30] **Mock, W. L., Manimaran, T., Freeman, W. A., Kuksuk, R. M., Maggio, J. E., ve Williams, D. H.** (1985). *J. Org. Chem.*, **50**, 60.
- [31] **Li, N., Maluendes, S., Blessing, R. H., Dupuis, M., Moss, G. R., ve DeTitta, G. T.** (1994). *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6494.
- [32] **Sun, S., Edwards, L., ve Harrison, P.** (1998). *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 437.
- [33] **Elemans, J. A. A. W., Rowan, A. E., ve Nolte, R. J. M.** (2000). *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3419.
- [34] **Lützen, A., Starnes, S. D., Rudkevich, D. M., ve Rebek, J.** (2000). *Tetrahedron Lett.* **41**, 3777.
- [35] **Isaacs, L., Witt, D., ve Lagona, J.** (2001). *Org. Lett.*, **3**, 3221.
- [36] **Freeman, W. A., Mock, W. L., ve Shih, N.-Y.** (1981). *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7367.
- [37] **Flinn, A., Hough, G. C., Stoddart, J. F., ve Williams, D. J.** (1992). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, 540.
- [38] **Kim, J., Jung, I.-S., Kim, S.-Y., Lee, E., Kang, J.-K., Sakamoto, S., Yamaguchi, K., ve Kim, K.** (2000). *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 540.
- [39] **Kim, K., Kim, J., Jung, I.-S., Kim, S.-Y., Lee, E., ve Kang, J.-K.** (2000).

Cucurbituril derivatives, their preparation methods and uses, EP 1094065A2

- [40] Day, A. I., ve Arnold, A. P. (2000). Cucurbiturils and method for synthesis, WO 00/68232
- [41] Zhao, J., Kim, H.-J., Oh, J., Kim, S.-Y., Lee, J.W., Sakamoto, S., Yamaguchi, K., ve Kim, K. (2001). *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **40**, 4233.
- [42] Isobe, H., Sato, S., ve Nakamura, E. (2002). *Org. Lett.* **4**, 1287.
- [43] Chakraborty, A., Wu, A., Witt, D., Lagona, J., Fettingner, J. C., ve Isaacs, L. (2002). *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8297.
- [44] Parekh, G. G. (1979). *J. Coat. Technol.*, **51**, 101.
- [45] Cow, C. N. (1997). *Orchestration of reactions on glycoluril templates*, McMaster University. (Doktora Tezi)
- [46] Jansen, K., Wego, A., Buschmann, H.J., Schollmeyer, E., ve Döpp, D. (2012). Glycoluril derivatives as precursors in the preparation of substituted cucurbit[n]urils, *Designed Monomers and Polymers*, **6:1**, 43-55.
- [47] Day, A. I., Blanch, R. J., Coe, A., ve Arnold, A. P. (2002). J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem., **43**, 247–250.
- [48] Lagona, J., Fettingner, J. C., ve Isaacs, L. (2005). *J. Org. Chem.*, **70**, 10381-10392.
- [49] Isaacs, L., Park, S.-K., Liu, S., Ko, Y. H., Selvapalam, N., Kim, Y., Kim, H., Zavalij, P. Y., Kim, G.-H., Lee, H.-S., ve Kim, K. (2005). *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 18000-18001.
- [50] Stancl, M., Necas, M., Taraba, J., ve Sindelar, V. (2008). *J. Org. Chem.*, **73**, 4171-4675.
- [51] Stancl, M., Gargulakova, Z. ve Sindelar, V. (2012). Glycoluril Dimer Isomerization under Aqueous Acidic Conditions Related to Cucurbituril Formation, *J. Org. Chem.*, **77**, 10945-10948.
- [52] Huang, W.-H., Zavalij, P. Y., ve Isaacs, L. (2007). *Angew. Chem., Int. Ed.*, **46**, 7425–7427.
- [53] Huang, W. H., Zavalij, P. Y., ve Isaacs, L. (2008). *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8446-8454.
- [54] Stancl, M., Necas, M., Taraba, J. ve Sindelar, V. (2008). *J. Org. Chem.*, **73**, 4671-4675.
- [55] Liu, S., Kim, K. ve Isaacs, L. (2007). *J. Org. Chem.*, **72**, 6840-6847.
- [56] Dugas, H., ve Penney, C. (1981). A Chemical Approach to Enzyme Action, *Bioorganic Chemistry*, Springer: New York.
- [57] Warrenner, R. N., Margetic, D., Amarasekara, A. S., Butler, D. N., Mahadevan, I. B., ve Russell, R. (1999). *A. Org. Lett.*, **1**, 199.

- [58] **Adrian, J. C., ve Wilcox, C. S.** (1989). *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8055.
- [59] **Sanderson, P. E. J., Kilburn, J. D., ve Still, W. C.** (1989). *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8314.
- [60] **Chen, C. W., ve Whitlock, H. W.** (1978). *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4921.
- [61] **Wu, A., Chakraborty, A., Fettingner, J. C., Flowers, R. A., ve Isaacs, L.** (2002). *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 4028.
- [62] **Dixon, R. P., Geib, S. J., ve Hamilton, A. D.** (1992). *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 365.
- [63] **Sijbesma, R. P., Nolte, R. J. M.** (1991). *J. Org. Chem.*, **56**, 3122.
- [64] **Savostianoff, D.** (1976). *Chem. Abstr.*, **86**, 121377.
- [65] **Burnett, C. A., Logona, J., Wu, A., Shaw, J. A., Coady, D., Fettingner, J. C., Day, A. I., ve Isaacs, L.** (2003). *Tetrahedron*, **59**, 1961.
- [66] **Yin, G.; Wang, Z.; Chen, Y.; Wu, A.; Pan, Y.** *Synlett* **2006**, 49.
- [67] **Lindoy, L. F.** (1989). In *The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes*, Cambridge University Press: Cambridge, UK.
- [68] **Wang, J., Kong, D., Martell, A. E., Motekatis, R. J., Reibenspies, J. H.** (2001). *Inorg. Chim. Acta*, **324**, 194.
- [69] **Mock, W. L., Manimaran, T., Freeman, W. A., Kuksuk, R. M., Maggio, J. E., Williams, D. H.** (1985). *J. Org. Chem.*, **50**, 60.
- [70] **Liu, S., Wu, X., Zhang, S., Yao, J., Liang, F., ve Wu, C.** (2004). *New J. Chem.*, **28**, 562.
- [71] **Liu, S., Ruspig, C., Mukhopadhyay, P., Chakrabarti, S., Zavalij, P. Y., ve Isaacs, L.** (2005). *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 15959.
- [72] **Lagona, J., Fettingner, J. C., ve Isaacs, L.** (2003). *Org. Lett.*, **5**, 3745.
- [73] **Aumueller, A., Neumann, P. ve Trauth, H.** (1992). Acetylene diurea derivatives and their use in stabilizing synthetic resins, EP 0272588B1.
- [74] **Christmann, L. H.** (1957). Manufacture of allantoin, *U.S. Patent No. 2,802,011*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [75] **Biltz, H., ve Schiemann, G.** (1926). *1.fpr. Ch. (2)*, **113**, 92-93.
- [76] **Dinwoodie, J. M.** (1983) *Wood Adhesives Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York, 1983, 1-58.
- [77] **Pizzi, A.** (1983). *Wood Adhesives Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York, 59-104.
- [78] **İlgen, O., Arca, E.** (2012). *Çözücü Temelli Üre-Formaldehit Reçinesinin Elde Edilmesi Ve Performansının Saptanması* (Doktora tezi).
- [79] **Martone, J. T. A.** (1953). *U.S. Patent No. 2,641,584*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

- [80] **Hawkins, E. F., ve Clapp Jr, J. G.** (1988). *U.S. Patent No. 4,776,879*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [81] **James, B. W.** (1943). *U.S. Patent No. 2,321,989*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [82] **Petersen, H.** (2005). Federal Republic of Germany.
- [83] **James, B. W.** (1943). *U.S. Patent No. 2,321,989*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [84] **Andersson, A., Lundmark, S., Magnusson, A., and Maurer, F. H. J.** (2009). Vibration and Acoustic Damping of Flexible Polyurethane Foams Modified with a Hyperbranched Polymer, *Journal of Cellular Plastics*, 00:01-21.



## ÖZGEÇMİŞ



**Ad- Soyad** : Esra Tunçel  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : İstanbul, 1988  
**E-Posta** : tunceles@itu.edu.tr

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, İ.T.Ü., Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yükseklisans** : 2017, İ.T.Ü., Kimya Anabilim Dalı, Kimya Programı

### MESLEKİ DENEYİM:

- 2013-2014 Akay Boya Topu LTD. ŞTİ., AR-GE Uzmanı
- 2014-2016 SEM Lab. Cihazları Pazarlama LTD. ŞTİ., Satış Uzmanı