T. C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PİRİDİN ALDOKSİMLERİN BAZİK ORTAMDA ALİFATİK VE AROMATİK İZOSİYANATLARLA ALKİLASYON REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

AYŞEGÜL YAYLACI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2008

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PİRİDİN ALDOKSİMLERİN BAZİK ORTAMDA ALİFATİK VE AROMATİK İZOSİYANATLARLA ALKİLASYON REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

AYŞEGÜL YAYLACI

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ahmet KOÇAK
2008, 59 sayfa

Jüri: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN
Yrd. Doç. Dr. Ahmet KOÇAK

İzosiyanatlar günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. İzosiyanatların alkoller ve dialkollerle reaksiyonları sonucunda elde edilen poliüretanlar, polimer sanayisinde yaygın olarak kullanılan bileşiklerdir. Diğer yandan poliüretanların insan vücudu üzerinde fizyolojik etkilerinin olduğuda belirlenmiştir. Bu nedenle son yıllarda izosiyanat ve izotiyosiyanatların çeşitli aktif hidrojen bulunduran monomerlerle alkilasyon reaksiyonları geniş kapsamda araştırılmaktadır. Ancak litaratür araştırmalarından belli olduğu üzere izo- ve izotiyosiyanatların aktif hidrojen atomu içeren oksim bileşikleri ile alkilasyon reaksiyonları geniş şekilde araştırılmamıştır.

Bu gibi faktörleri göz önüne alarak sunduğumuz bu tez çalışmasında çeşitli izo- ve izotiyosiyanatların (etil-, bütil-, fenil- vb.) 2-,3-,4-piridin aldoksimlerle bazik ortamda alkilasyon reaksionları geniş şekilde incelenerek yeni karbamat bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları fiziko-kimyasal metodlarla (IR-, ^{13}C NMR ,elementel analiz vs) tespit edilmiştir. Diğer yandan yukarıda adı gecen izo ve izotiyosiyanatların 2-,3-,4-hidroksipiridinlerle alkilasyon reaksiyonlarıda teorik bakımdan çok enteresan olduğu için bu çalışma kapsamında incelenmiştir.

Elde edilen çok sayıda karbomat bileşiklerinden bazılarının bakterisit özelliklerinin incelenmesi için ön hazırlıklara başlama aşamasına gelinmiştir.

Anahtar Kelimeler: İzosiyanat, izotiyosiyanat, piridin 2-,3-,4-oksimler, hidroksi piridinler, karbamatlar, alkilasyon cihazı.

ABSTRACT

Master Thesis

THE INVESTIGATION OF ALKYLATION REACTIONS OF PYRIDINE ALDOXIMES WITH ALIPHATIC AND AROMATIC ISOCYANATES UNDER BASIC MEDIUM

Ayşegül YAYLACI

Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet KOÇAK
2008, 59 page
Jury: Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ
Yrd. Doç. Dr. Ahmet OKUDAN
Yrd. Doç. Dr. Ahmet KOÇAK

A number of different forms of isocyanates are used in many areas. Polyurethanes which obtained from the reaction of isocyanates with alcohols and dialcohols are commonly used in polymer industry. Besides, it was determined that polyurethanes have physiological effects over human body. For this reason, alkylation reactions of isocyanates and isotiocyanates with monomers including active hydrogen have been extensively investigated. However, alkylation reactions of them with oximes having active hydrogen did not sufficiently studied according to literature.

In the present theses, novel carbamates which obtained from the reaction of various iso- and isotiocayanates (ethyl-, butyl-, phenyl- and etc.) with 2-, 3- and 4-pyridine aldoximes in basic media were synthesized. Their structures were confirmed by spectroscopic methods (Infrared, ^{13}C NMR, elemental analysis, and etc.). Because the alkylation reactions of above mentioned-iso and isotiocyanates with 2-, 3- and 4-hydroxypyridines have theoretical importance, they were also studied in the present study. We consider to study some of the synthesized carbamates for determining their bactericidal properties.

Keywords: isocyanate, isotiocyanates, pyridine aldoximes, hydroxy pyridines, carbamates, alkylation.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Ahmet KOÇAK yönetiminde tamamlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur. Ayrıca bu çalışma Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından desteklenmiştir.

Tez konusunun seçimi ve tezin hazırlanmasında karşılaştığım problemlerin çözümünde değerli fikirleri ile yardımlarını esirgemeyen Saygıdeğer Hocalarım, Doç. Dr. Sultan KURBANLI'ya ve Yrd. Doç. Dr. Ahmet KOÇAK'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını benden esirgemeyen değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Sait MALKONDU ve Fatma TANRIVERDİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak sevgi ve desteklerini her zaman yanımda hissettiğim ilk öğretmenlerim babam Kerim YAYLACI'ya ve annem Havva YAYLACI'ya sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayşegül YAYLACI

İÇİNDEKİLER

ÖZET ……..……..…….....…….i
ABSTRACT ……..…..……ii
ÖNSÖZ ……..…….....iii
İÇİNDEKİLER ……..……...iv

1. GİRİŞ..... 1

2. GENEL LİTERATÜR BİLGİLERİ 2
2.1. Siyanatlar 2
2.2. İzosiyanatların Sentez Metodları 2
2.3. Tiyosiyanatlar 6
2.4. İzotiyosiyanatların Sentez Metodları 6
3. İZOSİYANATLARIN ALKİLASYON REAKSİYONLARI 9
3.1. İzosiyanatların Alkollerle Alkilasyon Reaksiyonları(Üretanlar) 16
3.1.1. Poliüretanlar.....21
3.2. İzosiyanatların Oksimlerle Verdiği Bazı Reaksiyonlar.....24
3.3. İzotiyosiyanatların Oksimlerle Verdiği Bazı Reaksiyonlar.....30
3.4. İzosiyanatların Kendi Aralarında Verdikleri Bazı Reaksiyonlar 31
4. SİYANATLARIN KULLANIM ALANLARI.....35
5. MATERYAL VE METOD 38
5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 38
5.2. Kullanılan Cam Malzemeler.....38
5.3. Kullanılan Aletler.....38
6. DENEYSEL BÖLÜM 39
6.1. Hammaddelerin Eldesi ve Deneylerin Yapılışı 39
6.1.1. 2-,3-,4-Piridin Aldoksimlerin Sentezi 39
6.1.2. 2-,3-,4-Piridin Aldoksimlerin Değişik Şartlarda Sentezi 40
6.2. Piridin Aldoksimlerin İzosiyanatlarla Alkilasyon Reaksiyonlarının Yapılışı 40
6.2.1. 2-Piridin Aldoksimlerin Fenil İzosiyanatla Alkilasyonu 40
6.2.1.1. (E)-2-Piridin Aldoksimin O-Fenil Karbamat Bileşiği.....40

6.2.1.2. (E)-2-Piridin Aldoksimin O-Fenil Karbamat Bileşiği 41
6.2.1.3. (E)-2-Piridin Aldoksimin O-Fenil Karbamat Bileşiği 42
6.2.1.4. (E)-2-Piridin Aldoksimin Değişik Şartlarda Fenilizosiyanatla Alkilasyonu 43
6.2.2. Piridin Aldoksimlerin Allil İzotiyosiyanatla Alkilasyon Reaksiyonları 44
6.2.2.1. (E)-2-Piridin Aldoksimin Allil İzotiyosiyanat Karbamat Bileşiği 44
6.2.2.2. (E)-3-Piridin Aldoksimin Allil İzotiyosiyanatla Karbamat Bileşiği 45
6.2.2.3. (E)-2-Piridin Aldoksimin Allil İzosiyanatla Karbamat Bileşiği 45
6.3. Hidroksi Piridinlerin Fenil İzosiyanatla Alkilasyon Reaksiyonları 46
6.3.1. 2-Hidroksi Piridinin Fenil İzosiyanatla Oluşturduğu Karbamatı 46
6.3.2. 3-Hidroksi Piridinin Fenil İzosiyanatla Oluşturduğu Karbamatı 47
6.3.3. 4-Hidroksi Piridinin Fenil İzosiyanatla Oluşturduğu Karbamatı 47
6.3.4. 2-Hidroksi Piridin Allil Karbamat Bileşiği.....48
7. SONUÇ VE TARTIŞMA 49
8. KAYNAKLAR 55
EKLER

1. GİRİŞ:

Literatür kaynaklarından bilindiği gibi siyanür ve türevleri olan siyanat, izosiyanat, tiyosiyanat ve izotiyosiyanat bileşikleri günümüzde geniş kullanım alanına sahiptir. Siyanür, çok zehirli (toksik) ve çoğu zaman öldürücü bir madde olduğundan, olumsuz düşünceler çağrıştırır. Belirli bir miktarın üzerinde doğaya verildiğinde içme sularında zehirlenmelere neden olmasının yanında, gaz fazındaki bazı bileşikleri, örneğin hidrojen siyanür ile de çok zehirleyici etkiler yaratır.

Yukarıdaki ön bilgiler göz önüne alınarak hatırlamak gerekir ki çok sayıda siyanür türevlerinin (organik veya anorganik) toksik bileşikler gibi zehirli özelliklere sahip olmalarına rağmen diğer yandan birçok bileşiklerinin tıbbi preparatlar veya sanayinin birçok alnında önemli faydalara sahip monomerler oldukları bilinmektedir.

Literatür araştırmalarından belli olduğuna göre organik siyanür türevleri gibi sınıflandırılan izosiyanat veya izotiyosiyanat bileşiklerin mono- veya dialkollerle alkilasyon reaksiyonlarından elde edilen karbamatlar çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Ancak adı geçen izo ve izotiyosiyanatların oksimlerle alkilasyon reaksiyonları geniş bir şekilde araştırılmamıştır. Bu bakımdan bu tez çalışmamızda izo ve izotiyosiyanatların (allil-, fenil-, bütil- vs.) heterosiklik oksimlerle (2-,3-,4-piridin oksimleri) ve bu konuya yakın olan hidroksi piridinlerle alkilasyon reaksiyonları geniş kapsamda araştırıldı ve elde edilen karbamatların yapısı ve özellikleri çeşitli metodlarla (IR, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, elementel analiz vs) incelendi.

Örneğin metal kaplama tesislerindeki metal kaplama banyolarında, ısıl işlem tesislerindeki ısıtma tuz banyolarında, tekstil boya sanayisinde, plastik sanayisinde, fotoğraf ağartmada, hurdadan altın geri kazanımında kullanılmakta olup, madencilik sektöründe de gümüş ve altın işlenmesinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bunların yanında, besin endüstrisinde ürünlerin kullanım sürelerinin uzatılmasında, ilaç ve zararlı canlılar ile savaşmada, tarımsal savaşımda yaygın olarak kullanılmaktadır. .

2. GENEL LİTERATÜR BİLGİLERİ :

2 . 1. Siyanatlar :

Siyanik asit (HO-CN) biraz kararlı bir bileşiktir. Fakat siyanik asitin esterleri olan siyanatlar oldukça kararlı bileşiklerdir.

Çok yakın zamanlara kadar gerçek siyanatlar ayrılıp saflaştırılamamıştır. İlk olarak fenolik bileşiklerden, siyanojen klorürle etkileştirilerek hazırlanabilmiştir. Çok asitik alkollerden çıkılarak (trihaloetanoller gibi) alifatik siyanatların sentezide yapılmıştır.

$$C_6H_5OH + ClCN \xrightarrow{baz} C_6H_5CN + HCl$$

Reaksiyon aseton, eter ve benzen gibi çözücülerde yürütülür ve eşdeğer miktarda baz kullanılır, sıcaklık 0-10 °C arasında tutulur. Verimler çok iyidir.

2. 2. İzosiyanatların Sentez Metodları :

İzosiyanik asit (O=C=N-H) kararsız bir bileşik olmasına rağmen alkil türevi olan izosiyanatlar kararlı bileşiklerdir. İzosiyanatlara su katılmasıyla N-alkil N-aril karbominik asitler oluşur, bunlar çok kararsız bileşiklerdir ve hemen karbandioksit ile pirimer amine ayrışırlar. Aşağıda izosiyanatların sentez metodlarına ait birkaç örnek verilmiştir.

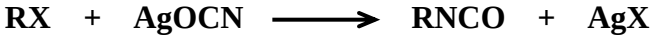
İzosiyanatlar aminlerin fosgenle reaksiyonu ile hazırlanır.

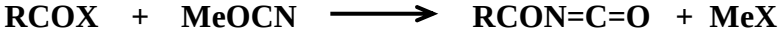
$$RNH_2 + COCl_2 \longrightarrow RNCO + 2HCl$$

Reaksiyonun uygulandığı alan çok geniştir, alifatik aminler durumunda aminin uçuculuğundan dolayı amin tuzları kullanılır. Verimler çok iyidir.

Labaratuvar yöntemleri arasında en uygun olanları gümüş siyanat gibi inorganik siyanatların alkil halojenürler veya dialkil sülfat ile alkillenmesidir:

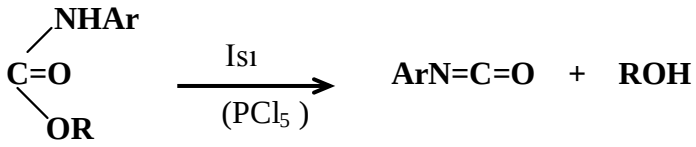






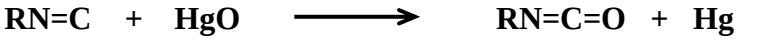
Me = Na , K , Ag ...

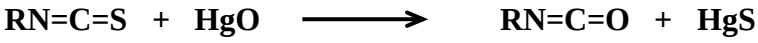
İzosiyanatların diğer bir sentez yöntemi, üretanların parçalanma reaksiyonlarıdır. Parçalanma ısı veya fosfor pentaklorür ile yapılır.



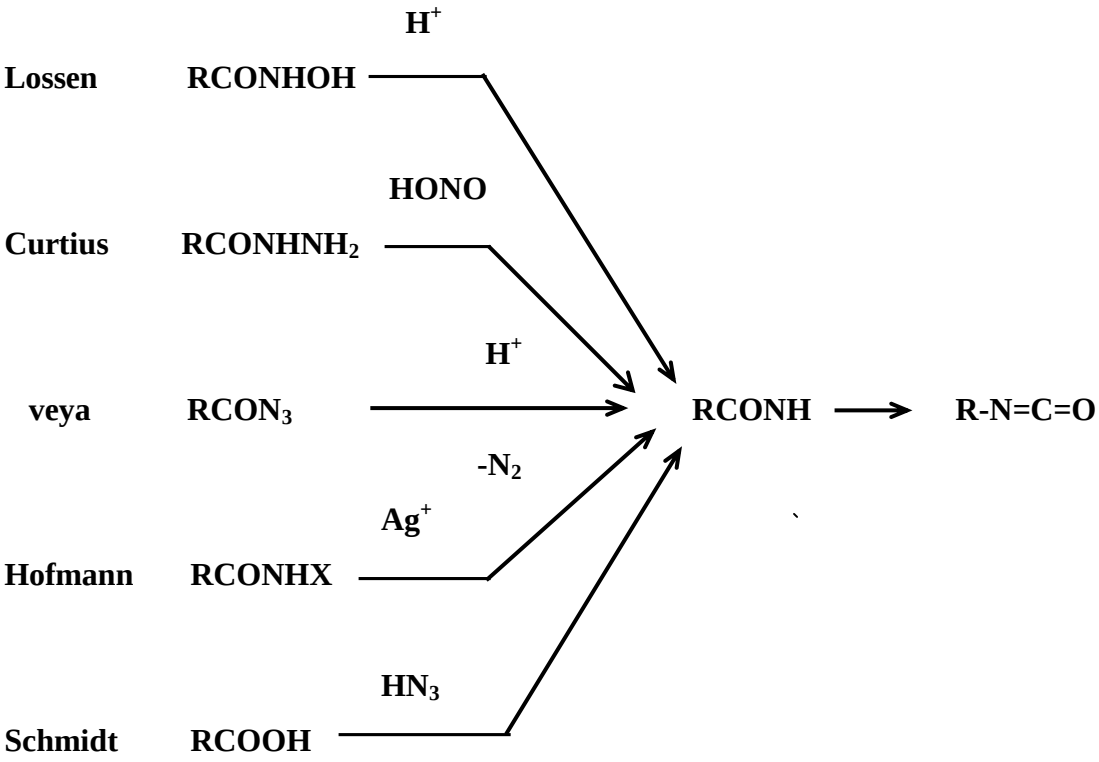
Arilüretan (Aril karbamat)

İzonitril ve izotiyosiyanatların HgO ile reaksiyonundan da izosiyanatlar elde edilmektedir. Mesela ;





Curtius, Losen, Hofmann ve Schmidt reaksiyonlarında izosiyanatlar ara üründürler. Fakat Curtius reaksiyonunda kullanılan azotürler çok patlayıcı olduğundan uygulama zordur, Losen reaksiyonunun da uygulaması kısıtlıdır ve Hofmann ve Schmidt reaksiyonlarında ise verim düşüktür.Görüldüğü gibi yukarıda adı geçen reaksiyonlardan izosiyanatların sentezi pratik yönden çok da uygun değildir. Reaksiyonlar aşağıda gösterilen şema üzere yürümektedir.



Bazı izosiyanat bileşiklerinin özellikleri aşağıdaki Tablo 1 de verilmiştir :

Bileşikler	Bileşiğin formülü	Molekül ağırlığı M_A	Erime noktası C°	Kaynama noktası C°	Yoğunluk (d)	Kırılma indisi (n)
Etil izosiyanat	C_2H_5NCO	71,08	—	60	0,90	—
N-Bütil izosiyanat	C_4H_9NCO	99,03	−70	114	0,8998	1,4064
1,4-Bütandiizosiyanat	$[(CH_2)_2NCO]_2$	140,14	−41	106/13	—	1,4522
1,6- Hekza diizosiyanat	$[(CH_2)_3NCO]_2$	168,19	−67	127/10	1,0460	1,4530
Dodesil izosiyanat	$C_{12}H_{25}NCO$	211,34	−29,9	151/15	0,8714	1,4446
Oktadesil izosiyanat	$C_{18}H_{37}NCO$	295,49	21,3	178/3,5	0,8556	1,4468
Siklo hekzilizosiyanat	$C_6H_{11}NCO$	125,07	−80	52/10	0,9852	1,4557
Fenil izosiyanat	C_6H_5NCO	119,12	−31,3	48/10	1.9954	1,5362
1-Naftil izosiyanat	$C_{10}H_7NCO$	169,17	2,4−3	152/20	1,1764	1,6338
P-Tolil izosiyanat	C_7H_7NCO	133,14	—	67/10	1,0596	1,5317
P-Fenilen diizosiyanat	$C_6H_4(NCO)_2$	160,13	96	110/12	1,4407	—
2,4-Tolilen diizosiyanat	$CH_3C_6H_3(NCO)_2$	174,15	21,8	121/10	1,2178	1,5678
1,5-Naftilen diizosiyanat	$C_{10}H_6(NCO)_2$	210,18	126,9	183/10	1,4253	—
4,4'-Difenilenmetan diizosiyanat	$CH_2(C_6H_4NCO)_2$	250,24	40	156/0,1	1,1850	1,5906
4,4',4''-Trifenilen metan triizosiyanat	$CH(C_6H_4NCO)_3$	367,35	91	—	—	1,6150
Hekzametilen diizosiyanat	$(CH_3)C_2H_2(NCO)_2$	168,20	61	—	1,453	1,047
Allil izosiyanat	$CH_2=CHCH_2NCO$	83,09	87-89	—	1,117	0,910
Allil izotiyosiyanat	$CH_2=CHCH_2NCS$	99,16	150	-80	1,531	1,01

2. 3. Tiyosiyanatlar :

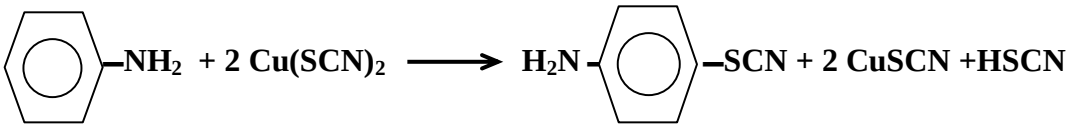
Alkil tiyosiyanatlar, siyanojen klorür ve bir merkaptandan hazırlanabilir.

$$RSH + CNCl \longrightarrow RSCN + HCl$$

En çok kullanılan yöntem ise alkil halojenürlerin potasyum tiyosiyanat ve amonyum tiyosiyanat ile etkinleştirilmesidir:

$$RX + KCNS \longrightarrow RSCN + KX$$

Fenol ve anilinlerde tiyosiyanat grubunu doğrudan aromatik halkaya bağlamak için bakır (l) tiyosiyanat kullanılır :



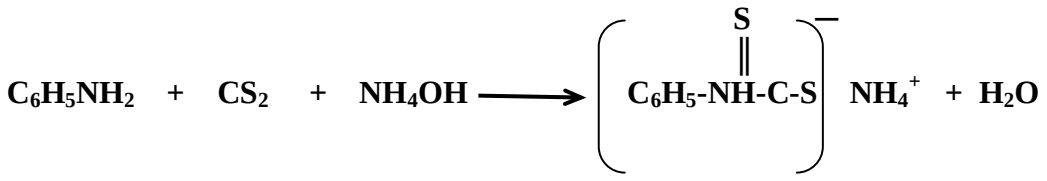
2. 4. İzotiyosiyanatların Sentez Metodları :

İzotiyosiyanatlar primer amin ve karbonsülfürden çıkılarak elde edilebilir. Hardal yağında, özel kokulu allil izotiyosiyanat bulunur bu nedenle izotiyosiyanatlara hardal yağları da denir.

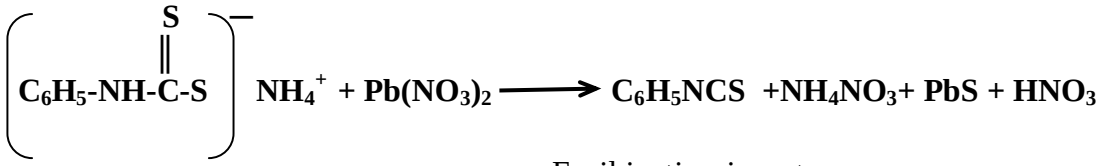
Aminler, bazik ortamda karbon disülfürle etkileştirilerek izotiyosiyanatlar hazırlanır, baz olarak sulu veya etanollü amonyak, NaOH veya KOH kullanılır.

$$RNH_2 + CS_2 \xrightarrow{baz} RNCS + H_2S$$

Ara ürün olarak ditiyokarbamat oluşur ve bu, $CuSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, v.b. ile izosiyanata parçalanır :



Anilin Amonyum fenilditiyokarbamat

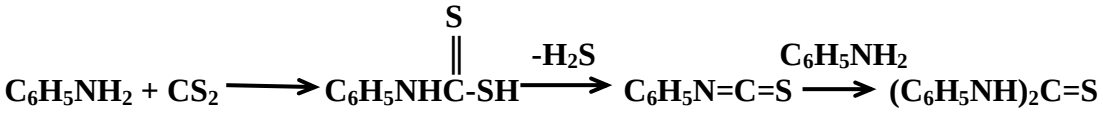


Fenil izotiyosiyanat

Amin:CS_2 oranı 2,1 alınırsa, örneğin anilin ve CS_2 den tiyokarbanilid (difenil tiyoüre) oluşur :

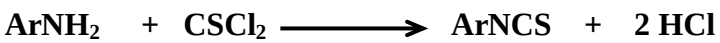


Mekanizma:

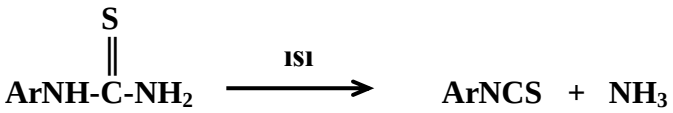


Fenil ditiyokarbamik asit Fenil izotiyosiyanat Tiyokarbanilid (Difeniltiyoüre)

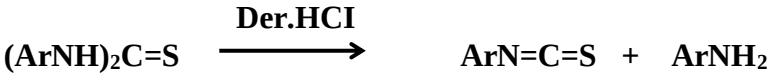
İzotiyosiyanatlar için genel bir yöntem de, aminlerin tiyofosgenle etkileşmesidir. Reaksiyon özellikle aromatik bileşikler için kullanılır:



Monoariltiyoürenin ısı ile parçalanması aril izotiyosiyanat verir:



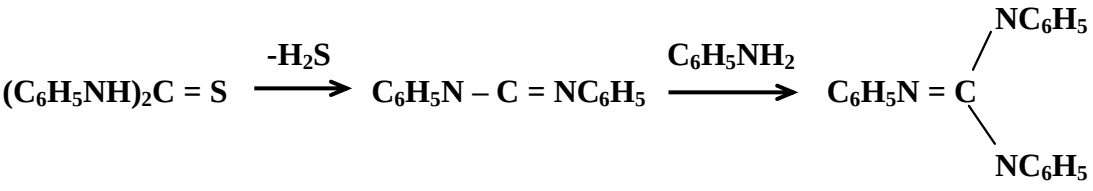
Diğer yandan diariltiyoüyenin derişik HCl ile ısıtılması da aril izotiyosiyanat verir:



Örneğin, difeniltiyoüre derişik HCl ile ısıtılırsa fenil izotiyosiyanat ve bu arada H_2S çıkışıyla yan ürün olarak tirifenilguanidin oluşur:



Fenil izotiyosiyanat



Karbodifenilimid Trifenilguanidin

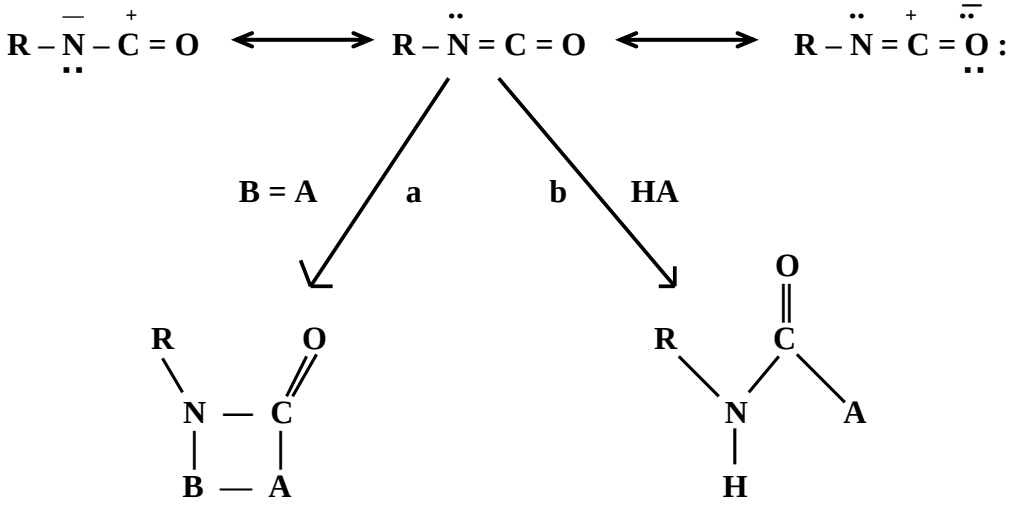
3. İZOSİYANATLARIN ALKİLASYON REAKSİYONLARI:

Kimyasal reaksiyonlar da izosiyanatlar aşağıda gösterilen rezonans şekillerinden biri vasıtasıyla etkilerini gösterirler. Buna göre ;

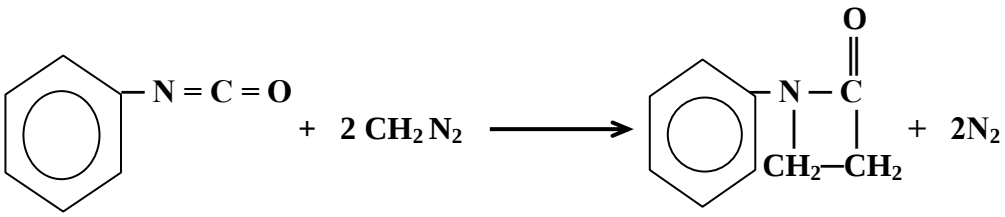
a) doymamış bağ içeren bileşiklerle (B=A) ,

b) asitik hidrojene sahip bileşiklerle (HA) ,

şöyle reaksiyona girerler :



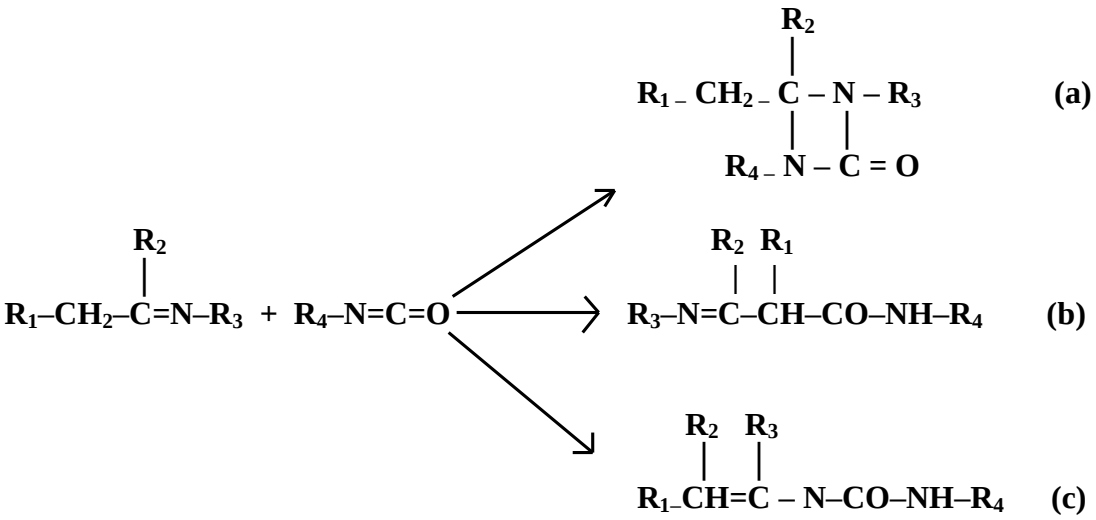
a) İzosiyanatların doymamış bileşiklerle verdikleri reaksiyonlara örnek olarak diazometan ile fenil izosiyanatın reaksiyonunu verebiliriz.



B-Laktam

(1-fenil-2-azetidinon)

Harada, Mizoe, Frukava, Yamashita çalışmalarında izosiyanatın schiff bazıyla olan reaksiyonunun üç farklı mekanizmayla gerçekleşebileceğini göstermişlerdir.



(a) siklo katılma ürünü

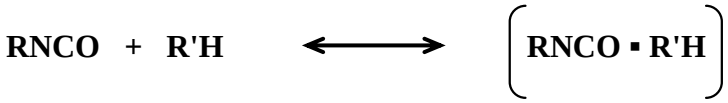
(b) Amit

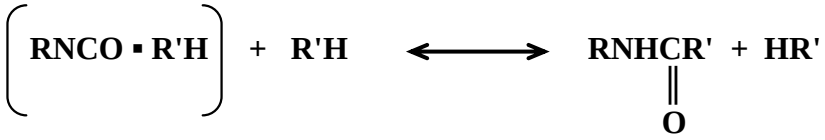
(c) Üre

b) İzosiyanat grubunun karbon-azot çift bağı, aktif hidrojen atomu içeren, su, alkoller, fenoller, tiyoller, aminler, amidler ve karboksilik asitler gibi fonksiyonel gruplarla iyonik katılma reaksiyonuna uğrar.

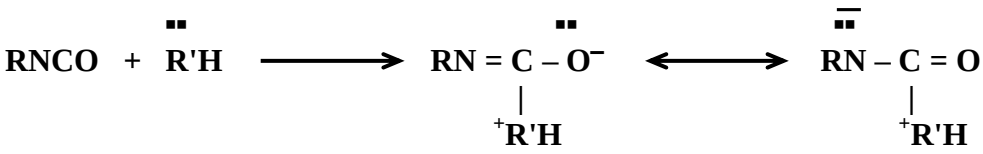
Katalizör olmadığında bu reaksiyonların genellikle izosiyanat ve ilave edilen bileşiği içeren ara bir kompleks oluşumuyla ilerlediği düşünülmektedir.

Bu mekanizmaya göre, ara kompleks ürüne ilave edilenin ikinci bir molekülüyle tutunur. Bu yüzden reaksiyon izosiyanata göre birinci mertebeden, aktif hidrojene göre ise ikinci mertebedendir. Spektroskopik yöntem ve izotop etkiler gibi kinetik incelemeler bu ara kompleksin varlığını destekler.





Reaksiyon katalizör esaslıdır. Bu nedenle katalizör reaktif ara komplekse izosiyanat fonksiyonel grubu ile birleşir. Katalizlenmiş reaksiyon için izosiyanat molekülündeki elektron çekici gruplar ve aktif hidrojen molekülündeki elektron verici gruplar, katalizlenmiş gibi reaksiyon hızını artırır. Bu yapısal etkiler katalizlenmemiş reaksiyonda hidrojen bağlı kompleksin olmadığı bir ara ürünü gösterir. Aslında ara ürün, aktif hidrojen bileşiği veya katalizör yardımıyla elektron çifti verebilen bir yapıdadır.



Eğer şekildeki yapı kompleks için kabul edilirse aktif hidrojenli serbest moleküllü reaksiyonla ürüne dönüşüm bir hidrojen bağının oluşumuyla gerçekleşir. Bunu hızlı proton değişimi ve kompleksin bozulması takip eder. Hidrojen bağı ya oksijen atomuna, ya da azot atomuna bağlanması ile gerçekleşir.

İzosiyanatların verdiği bazı reaksiyonlar şöyledir :

İzosiyanatlar alkollerle üretan verirler,

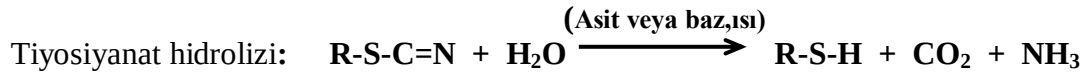


Üretan

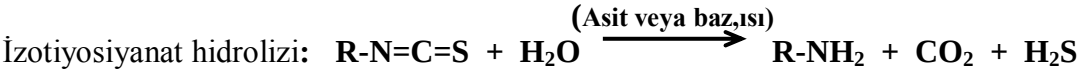
Su ile karbamik asit ve sonrada amin verirler,



Tiyosiyanat ve izotiyosiyanatlar, siyanatlardan farklı olarak nötür ortamda su ile etkileşmezler, ama asit veya baz katalizli reaksiyonla sıcakta hidroliz olurlar. Tiyosiyanatların hidrolizi, tiyol (merkaptan)+ CO_2 + NH_3 verir, izotiyosiyanatların hidrolizi, pirimer amin + CO_2 + H_2S verir. Mesela;

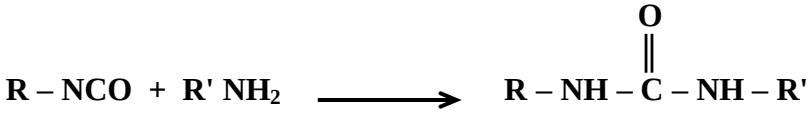


Tiyol(Merkaptan)



Primer amin

İzosiyanatlar amonyak katılması N-alkil üreleri, aminler katılması ise N,N-dialkil üreleri verir. İzotiyosiyanatlara amonyak veya amin katılması ise bunlara karşılık olan tiyoüre türevlerini verir.



Amin Üre

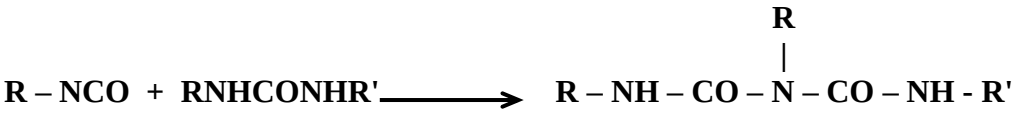
Y. Masui, H.Watanabe ve T. Masui 2004 yılında klorsulfonil izosiyanatın çeşitli alkoller ve aminlerle reaksiyonlarından N-alkoksi ve N-ariloksikarbonil sulfamidler sentezlenmiş ve yapıları 'HNMR metoduyla tespit edilmiştir. Reaksiyon aşağıdaki gibi yürümektedir:



Karbamat bileşikleri organik, biyoorganik, polimer ve tıbbı kimyasal alanlarda geniş olarak kullanılmaktadır. S.Azad 2000 yılında 2,2,2-trikloretil karbamatların primer ve sekonder aminlerle kondensasyonundan yeni pratik öneme sahip karbamatlar sentezleyerek, elde edilen bileşiklerin bitki zararlılarına karşı etkili intesitler olduklarını belirlemişlerdir. Reaksiyon aşağıdaki şema üzere yürütülmüştür:

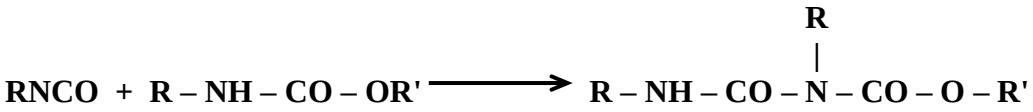


Üre ile biüret oluştururlar,



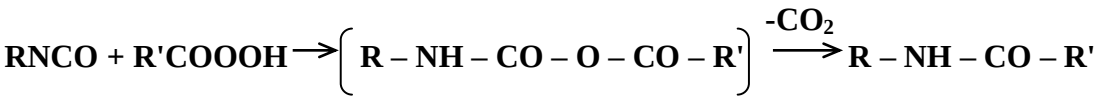
Üre Biüret

Üretanlar ile allofanatı oluştururlar,



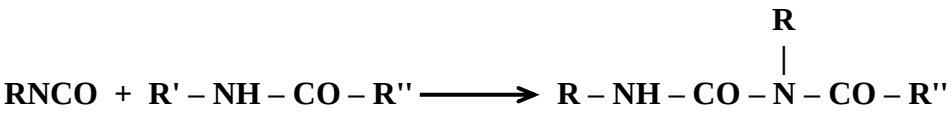
Üretan Allofanat

Karboksilik asitler ile amiti verirler,



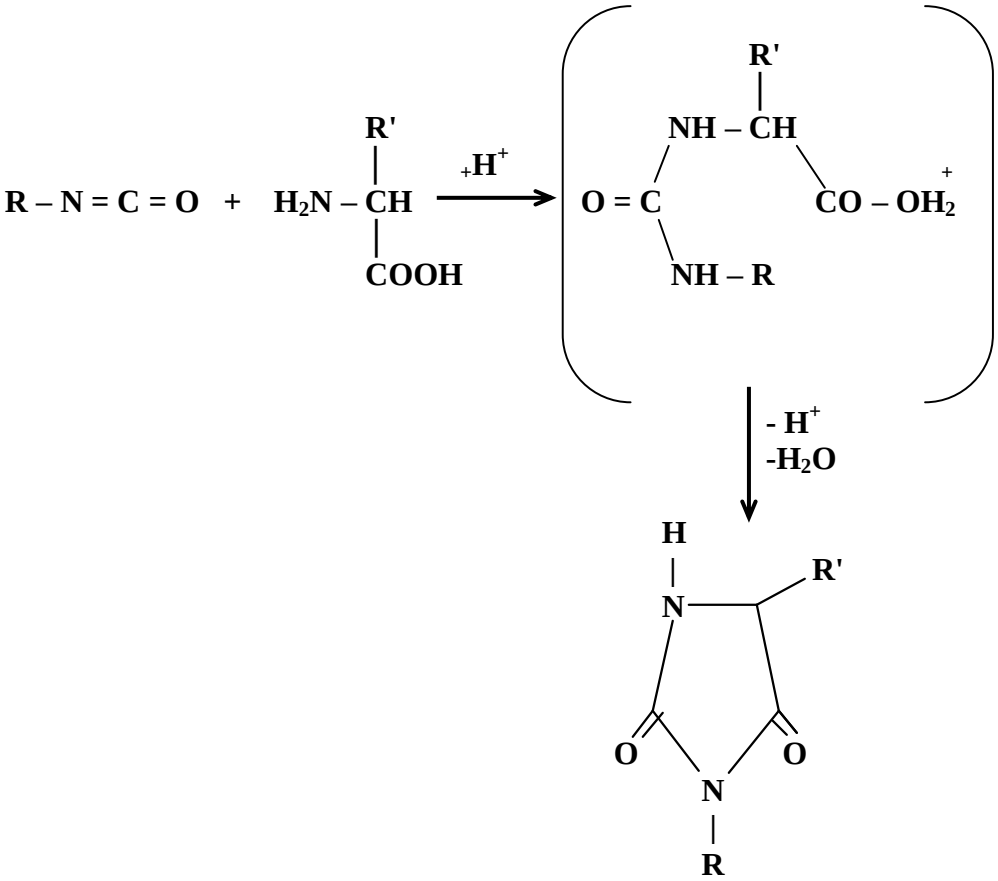
Anhidrit Amit

Amitler ile açil üreyi verirler,



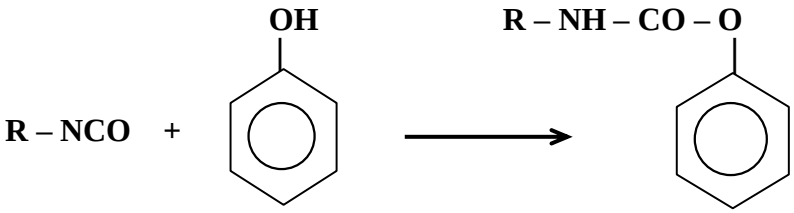
Amit Açil üre

İzosiyanatlara ve izotiyosiyanatlara aminoasit katılmasıyla N-aminoasit üre oluşur. Bundanda asit katalizli bir reaksiyonla su ayrılarak halka kapanır ve sırasıyla hidantoin ve tiyohidantoinler meydana gelir.



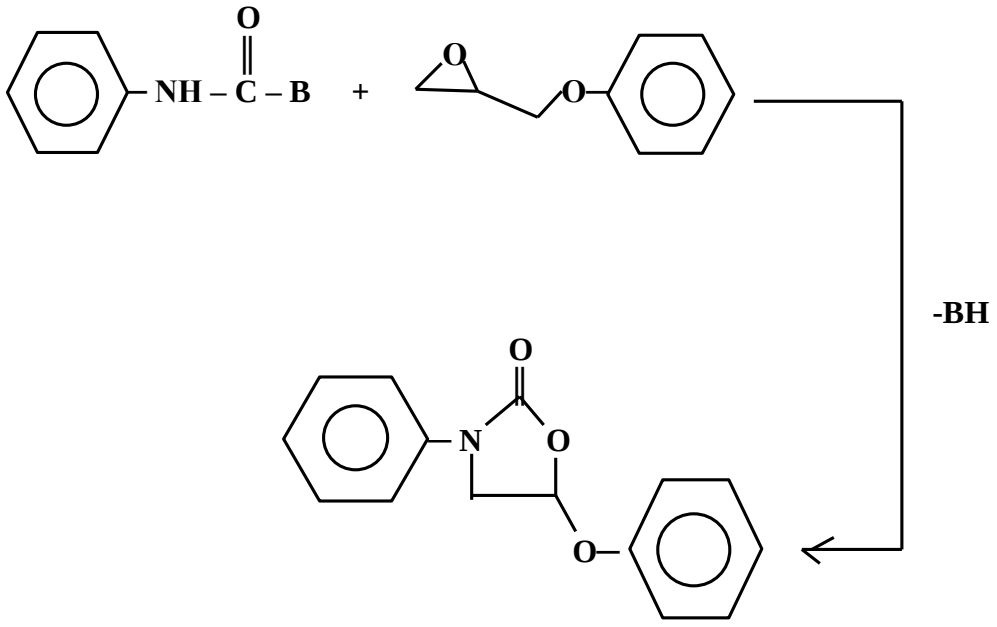
1,4-Dialkilhidantoin

Fenollerle üretanı verirler,



Fenol Üretan

Bir aromatik izosiyanat epoksit bileşikleriyle halkalaşarak oksazolidona dönüşür. Aromatik izosiyanatların epoksitlerle reaksiyona girme hızı daha yüksektir. Oksazolidon yapısı yüksek ısısal ve kimyasal dayanıklılığa sahiptir.



Bu reaksiyonlarda izosiyanat karbonunun pozitif karakterini artıran faktörler veya nükleofilin bazik karakterini artıran faktörler reaksiyonun daha hızlı olmasını sağlar.

Buna göre baz kuvveti arttıkça aşağıdaki şemadaki sıraya göre izosiyanata katılma hızı dahada artacaktır.

Alifatik aminler > Aromatik aminler > Pirimer alkoller > Su > Sekonder

alkoller > Tersiyel alkoller > Fenoller > Üreler > Amitler > Üretanlar

Aktif hidrojen bulunduran bu bileşiklerle olan reaksiyonlarında aromatik izosiyanatlar, alifatik izosiyanatlara nazaran daha reaktiftirler. Aromatik halkada elektronegatif grupların bulunması reaktiviteyi artırır. Ayrıca izosiyanatta veya aktif hidrojende bulunan siterik engeleme reaksiyonu geciktirebilir.

3. 1. İzosiyanatların Alkollerle Alkilasyon Reaksiyonları (Üretanlar)

Üretan reaksiyonları ilk defa 1849 da C.Wurtz tarafından alkolün aril izosiyanat ile reaksiyona sokulmasıyla keşfedilmiştir. Poliüretanlar izosiyanat polimerleridir. Üretanlar kararsız karbonik asitin esterleri veya karbonikasitin amit esterleri olarak gösterilebilirler. İzosiyanatların alkollerle olan reaksiyonları alkol ve fenollerin izole edilerek tespit edilmesinde kullanıldığından pratik öneme sahiptir.

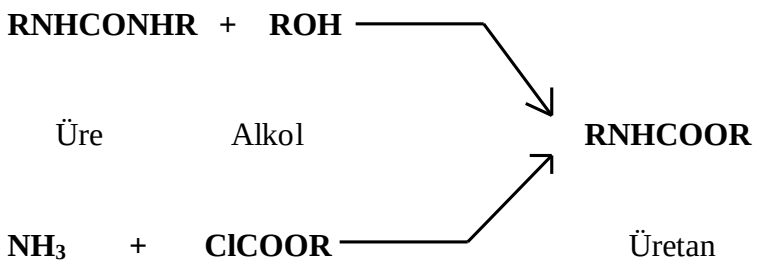


İzosiyanat Alkol Üretan

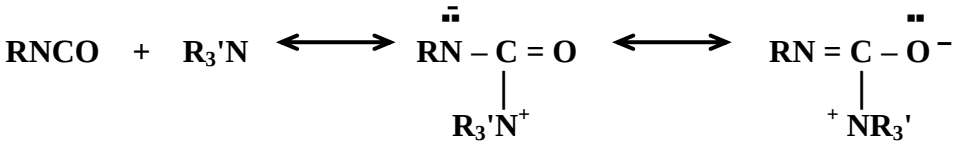
Bir izosiyanat ile bir alkolün üretan formundaki reaksiyonunun çok çeşitli asitler ve bazlar tarafından, özellikle tersiyel aminler, karboksilik asitler ve metal tuzları tarafından katalizlendiği bilinmektedir. En çok kullanılanları tersiyel aminler, metal tuzları ve özellikle de kalaylı bileşiklerdir. Bu reaksiyonların her birinin mekanizması kendi kendine katalizlenme reaksiyonu için önerilenden farklı olabilir.

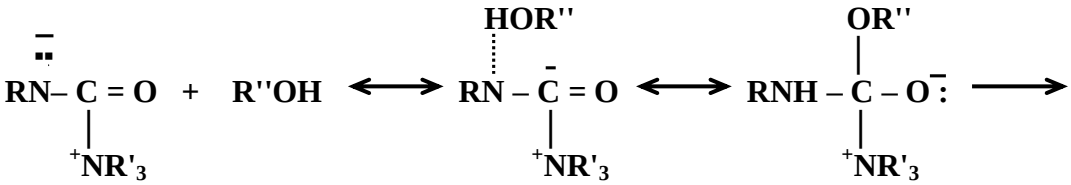
Üretanlar karbamatlar olarak da adlandırılabilirler. Renksiz kristalik maddeler olup, bozunmadan destile olunabilirler. Üretanların molekül ağırlığı düşük olanları suda, yüksek olanları ise organik çözücülerde iyi çözünürler.

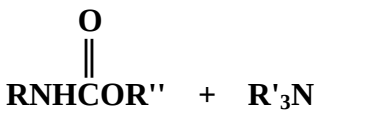
Üretanlar ürelerin alkollerle, klor karbamatların amonyaklarla ve klor karbamatların alkollerle reaksiyonu sonucunda da sentezlenebilirler ve genellikle de N-alkil ve N-N dialkil üretanalar oluşurlar.



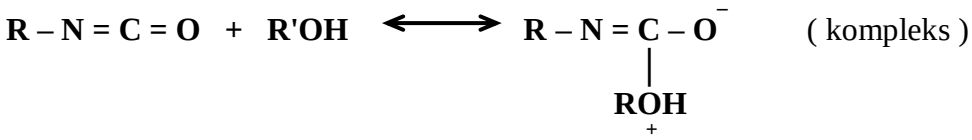
Barker ve arkadaşları, katalizörsüz ve bazik katalizörlü reaksiyonların benzer mekanizmayla yürüdüğünü göstermişlerdir. Tersiyer amin katalizörü, benzer olarak bir ara ürün oluşumunu içerir. Amin ve izosiyanat arasında kovalent bağlı bir bileşiğin oluşumu ve bir ara ürünün üretana dönüşümü orto ester bağlı bir bileşiğin oluşumu ve daha sonra aminin ayrılmasını verebilir.

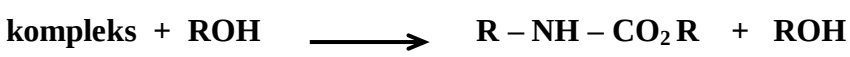




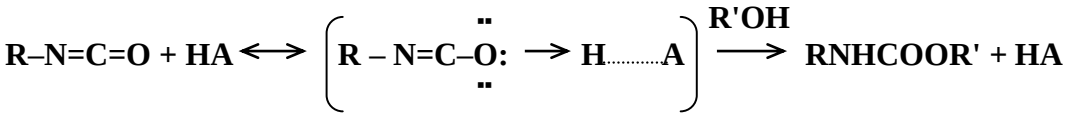


Katalizörsüz ortamda gerçekleşen reaksiyonun mekanizması ise şöyledir :

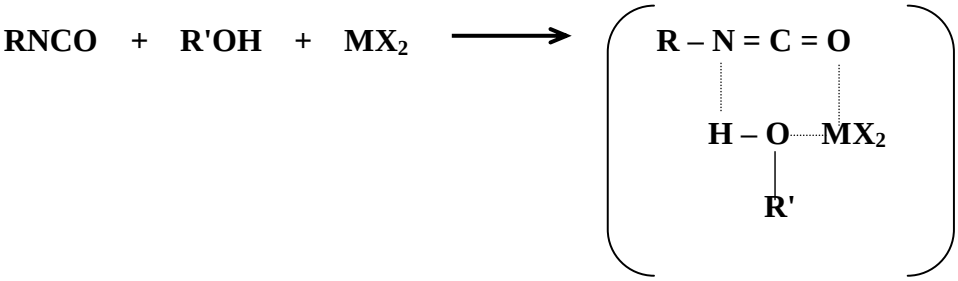


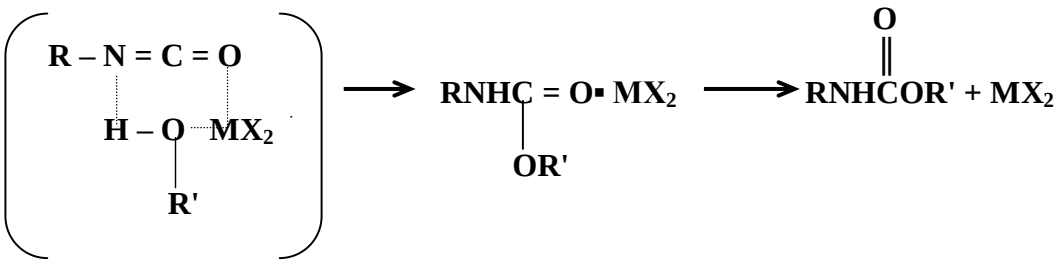


Asit katalizörlerden hidrojen klorür ve bortriflorür eterat ılımlı katalizörler olarak gösterilmişlerdir. Alkol miktarı fazla olduğu zaman asitin katalitik etkisi yok denecek kadar azdır. Piridin ise aşırı alkol ortamında bile tesirli bir katalizördür. Bir asitin katalitik etkisi şöyle açıklanabilir :



Metal tuz katalizörleri, aktivitede, amin katalizörlerden daha büyük seçicilik gösterirler. Çünkü ara kompleks izosiyanat ve alkol moleküllerinin ikisinide içerebilir. Bu ara ürün kolaylıkla üretan vermek üzere bozunur. Bu katalizörün tipi ve konsantrasyonu, alkolün yapısı ve kullanılan çözücünün reaksiyonda önemli rol oynadığı bilinir.

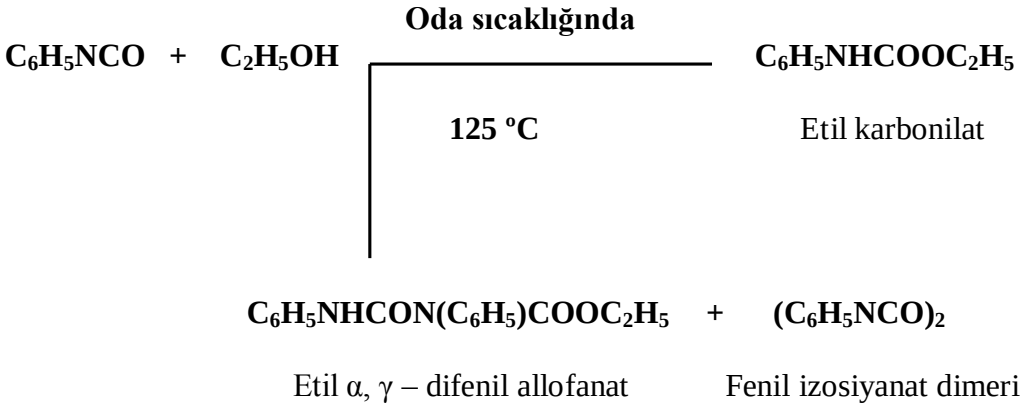




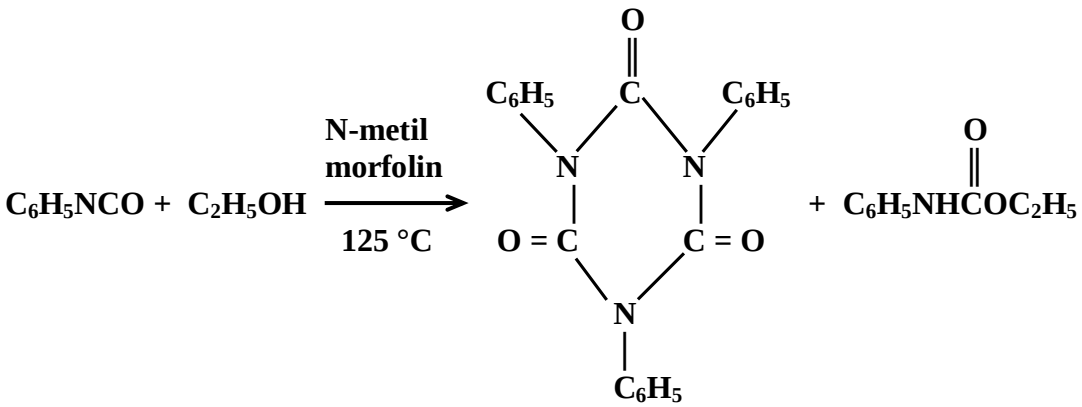
İncelemelerden çıkarılan sonuçlara göre sterik engelleme söz konusu olmadığı zaman, bazik katalizörün kuvveti arttıkça katalitik etkiside yükselmektedir. Saunders ve Frisch izosiyanatlar ile alkoller arasındaki reaksiyonlarda katalizör etkisini kısaca şöyle ifade etmişlerdir.



Kogon, fenil izosiyanat ve etil alkol arasında sıcaklığa bağlı olarak, katalizörlü, katalizörsüz gerçekleştirdiği reaksiyonlarda farklı ürünler elde etmiştir. Oda sıcaklığında etil karbonilat, 125 °C da etil α , γ – difenil allofanat ve az miktarda fenil izosiyanat dimeri elde etmiştir.



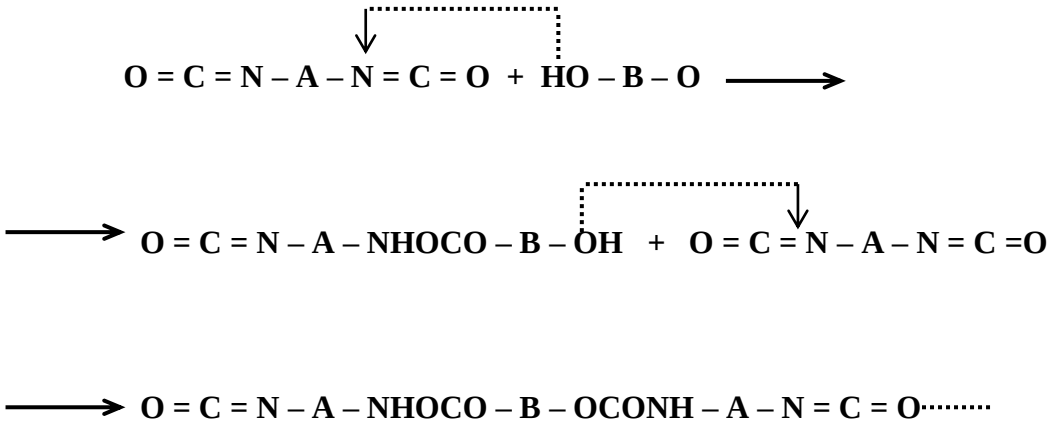
Reaksiyonda N-Metil Morfolin katalizörü kullanıldığında 125 ºC da , asıl ürün olarak trifenil izosyanurat elde edilmiştir. Ayrıca bazik inorganik tuz ihtiva eden katalizörlerle de bu yapı elde edilmektedir.



Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlarda izosiyanat yan reaksiyonlarının olması muhtemeldir. Bunlar çapraz bağlanma, dallanma ve fonksiyonel grupların dengesizliğine neden olur. İzosiyanat grupları yüksek sıcaklıklarda trimerleşmeye ve allofanat oluşumuna yönelir. Genelde bu yan reaksiyonlar bazik veya asitik reaksiyon olmaksızın 120 ºC nin altındaki reaksiyon sıcaklıklarının kullanılmasıyla giderilebilir.

3. 1. 1. Poliüretanlar :

Poliüretanlar yüksek moleküllü hetero zincirli bileşikler olup yapılarında tekrarlanan - OCONH – grupları vardır. Özellikleri bakımından poliüretanlar poliamitlere yakındır. Poliüretanlar diizosiyanatların glikollerle kademeli polimerleşmesinden oluşmaktadır. Bu proseste glikollerin hidroksil gruplarında bulunan hidrojen atomu, diizosiyanatlarda bulunan azot atomuna bağlanır ve reaksiyon aşağıdaki şema üzere yürür:



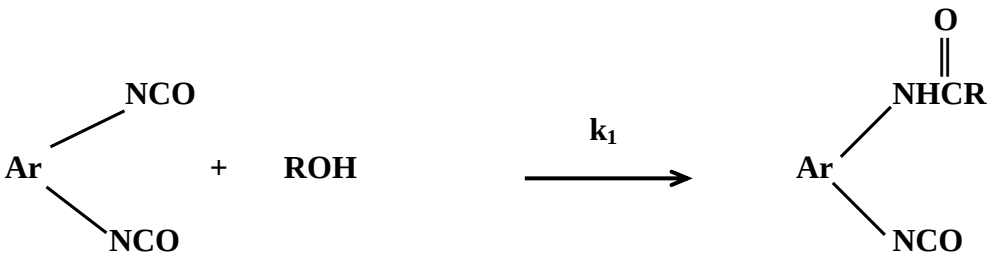
A = Alifatik, Aromatik bileşikler

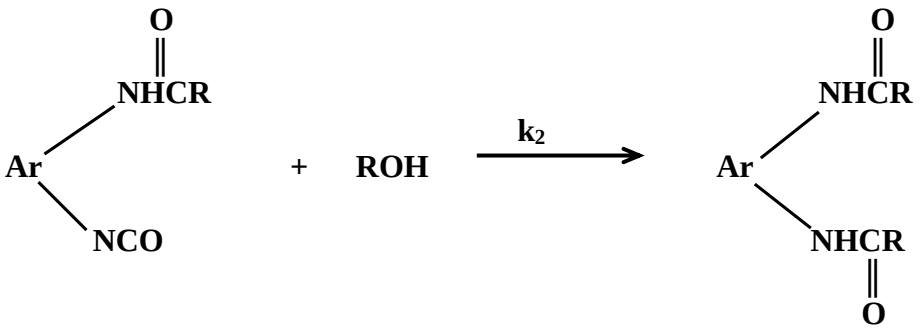
B = Alifatik, Siklohekzil vs. bileşikler

Reaksiyon sonucunda elde edilen polimerin molekül ağırlığı yavaş yavaş büyümeye başlar. Poliizzosiyanatların çok yüksek reaksiyon etkinliğinden dolayı , bu prosesi kolay yapmak mümkündür. Polimerleşme, inert çözücü ortamında yapılır. Çözücü olarak klorbenzen kullanılmaktadır. Molekül ağırlığı 10-12 bin olan polimeri elde etmek için çıkış maddelerini aynı oranda almak gereklidir. Düz zincirli polimerler daha pratik öneme sahiptirler.

Poliüretanlar suya ve oksitleyicilere karşı dayanıklıdırlar. CH_2 – grupları zincirde arttıkça suya karşı dayanıklılık azalır.

Aromatik diizosiyanatlar için, üretana dönüşmüş ilk izosiyanat grubunun reaksiyon hızı, ikinci izosiyanat grubundakinden daha büyüktür.


NCO
Ar
NCO
+
ROH
k1
O
NHCR
Ar
NCO


O
NHCR
Ar
NCO
+
ROH
k2
O
NHCR
Ar
NHCR
O

Bazı diollerle diizosiyanatların reaksiyonu sonucunda elde edilen düz zincirli poliüretanlar için erime noktaları aşağıda Tablo 2' de verilmiştir:

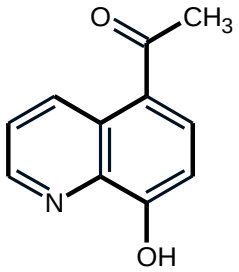
Diizosiyanatlar ve Dioller **$O=C=N(CH_2)_4N=C=O$**	**Poliüretanların Erime Noktaları (°C)**
$HO(CH_2)_4OH$	**193**
$HO(CH_2)_6OH$	**180**
$HO(CH_2)_{10}OH$	**171**
$O=C=N(CH_2)_6N=C=O$ **$HO(CH_2)_4OH$**	**184**
$HO(CH_2)_6OH$	**140**
$HOCH_2\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2OH$	**50**
$HO(CH_2)_2\text{–}O\text{–}(CH_2)_2OH$	**120**
$HO(CH_2)_2\text{–}S\text{–}(CH_2)_2OH$	**134**
$HO(C_6H_4)\text{—}C(CH_3)_2\text{—}(C_6H_4)OH$	**130**
$O=C=N\text{—}C_6H_4\text{—}N=C=O$ **$HO(CH_2)_4OH$**	**260**

3. 2. İzosiyanatların Oksimlerle Verdiği Bazı Reaksiyonlar :

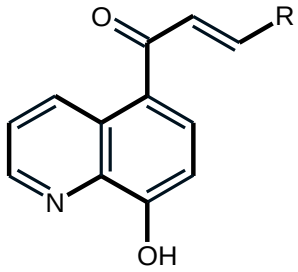
Oksimlerin, karbamatların ve tiyokarbamatların biyolojik aktifliği bellidir. Asetofenon O-metil karbamoil oksim ve ditiyokarbamik asit esterleri açıkça böcek ilacı, solucan ilacı ve bitki ilacı olarak bilinmektedir.(Khalil Z.H 1988)

Fenil izosiyanat ve fenil izotiyosiyanat trietil amin varlığında kaynayan benzende kolayca oksimlerle tepkime vererek çok iyiverimde karbamat ve tiyokarbamatlar (5 a,b- 6 a,e- 7 a,e) elde ediilmiştir. Daha sonra bu maddelerin Cu^{+2}, Zn^{+2} ve Fe^{+2} iyonları ile metal kompleksleri elde edilerek, biyolojik aktiflikleri tayin edilmiştir. Çinko ile yapılan kompleks, gram pozitif ve negatif bakterilere karşı oldukça etkinlik sergilemiştir.

Yapılan çalışmanın şeması aşağıdaki gibidir:

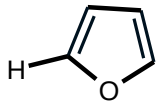


-1-

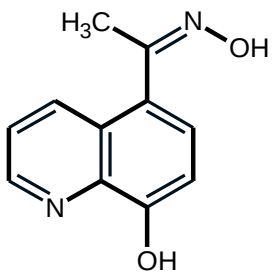


2 a-f

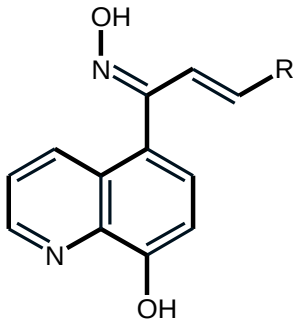
a, R= C_6H_5 **b, R= p-$CH_3OC_6H_4$** **c, R= p-ClC_6H_4**

d, R= 

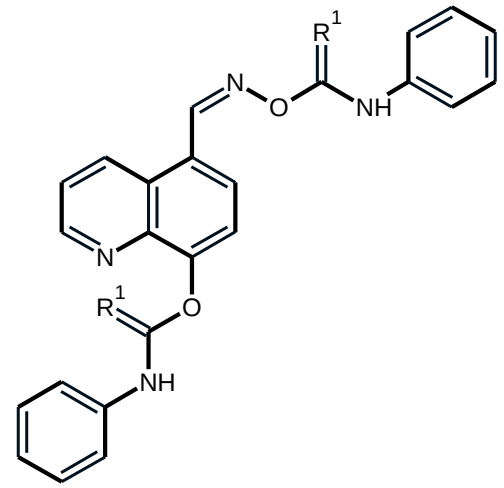
e, R= n-C_3H_7 **f, R= n-C_6H_{13}**

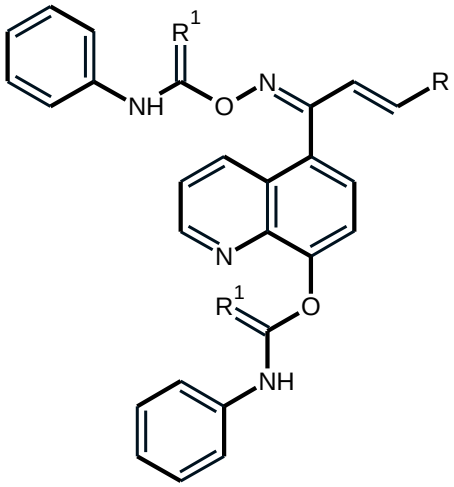


-3-



4 a-f

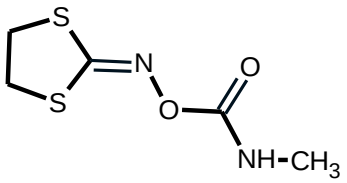




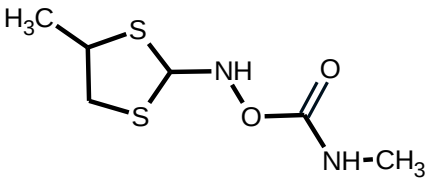
5 a, R^1=O
b, R^1= S

6 a-e, R^1=O
7 a-e, R^1=S

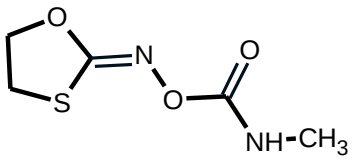
Roger W. ADDOR 1965 yılında ilk defa olarak ditiyolan oksimlerin karbamatları sentezlenmiş ve onların inteksit özellikleri incelenmiştir. Bu bileşiklerin yapıları aşağıdaki gibidir:



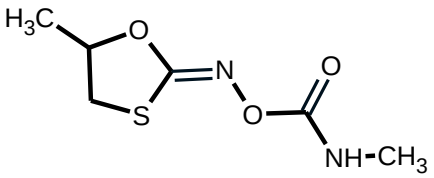
(I)



(II)



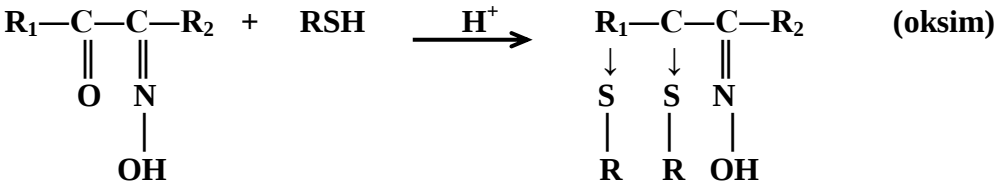
(III)

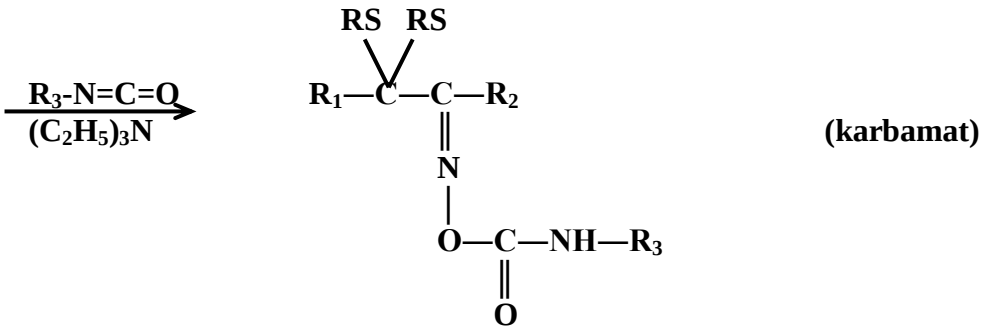


(IV)

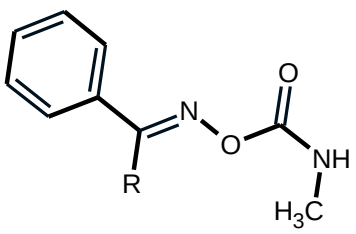
Bu bileşiklerden bir çoğunun herbisit ve inseksit özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

Bir diğer araştırmacı R. Fridman aktif pestisit özelliğe sahip α,α Bis(alkiltiyo) oksimlerin karbamatlarını sentezleyerek biyolojik aktiviteye sahip olduklarını tespit etmiştir. Bu reaksiyonlar aşağıdaki şema üzere gerçekleştirilmiştir:

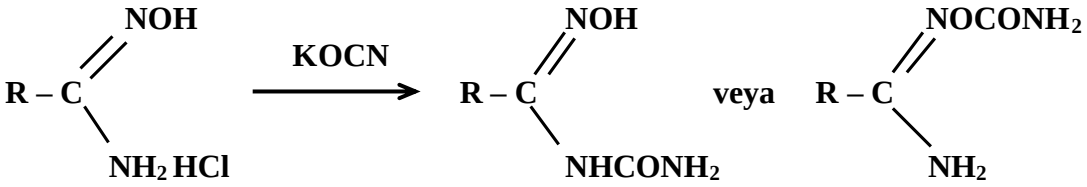


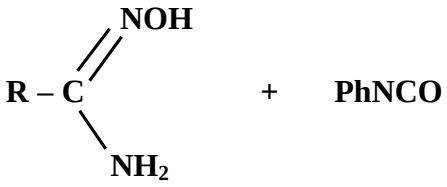


Diğer bir çalışmada Muhammed Saad 1992 yılında çok sayıda oksimlerden N-metilkarbamatları sentezleyerek uygun $R_1R_2C=NOCONHCH_3$ (R_1 ve R_2=H, alkil, aril ve $(CH_3)_2C=CH_2$, CF_3COCH_3 grupları) türevlerelde ederek antikolinoesteraz aktivitelerini tayin etmişlerdir. Bu bileşiklerden en aktif olanı CF_3COCH_3 grubu bulunduran bileşikler olmuştur. Genel formül aşağıdaki gibidir;



Tiemann'a göre siyanik asit ve fenil izosiyanatın benzamidoksim ile reaksiyonundan üreid veya fenilüreid oksimler oluşur. Ancak bu bileşiklerin yapıları için kesin bir kanıt verilmemiştir. İzomer karbamatların oluşması da söz konusudur.

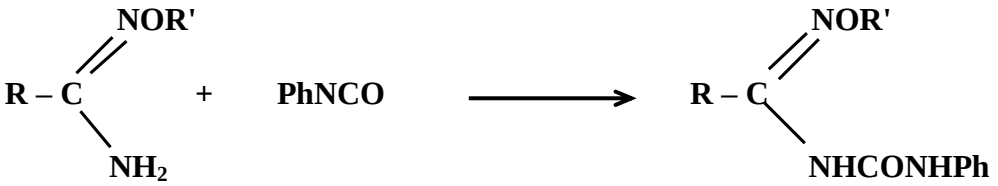




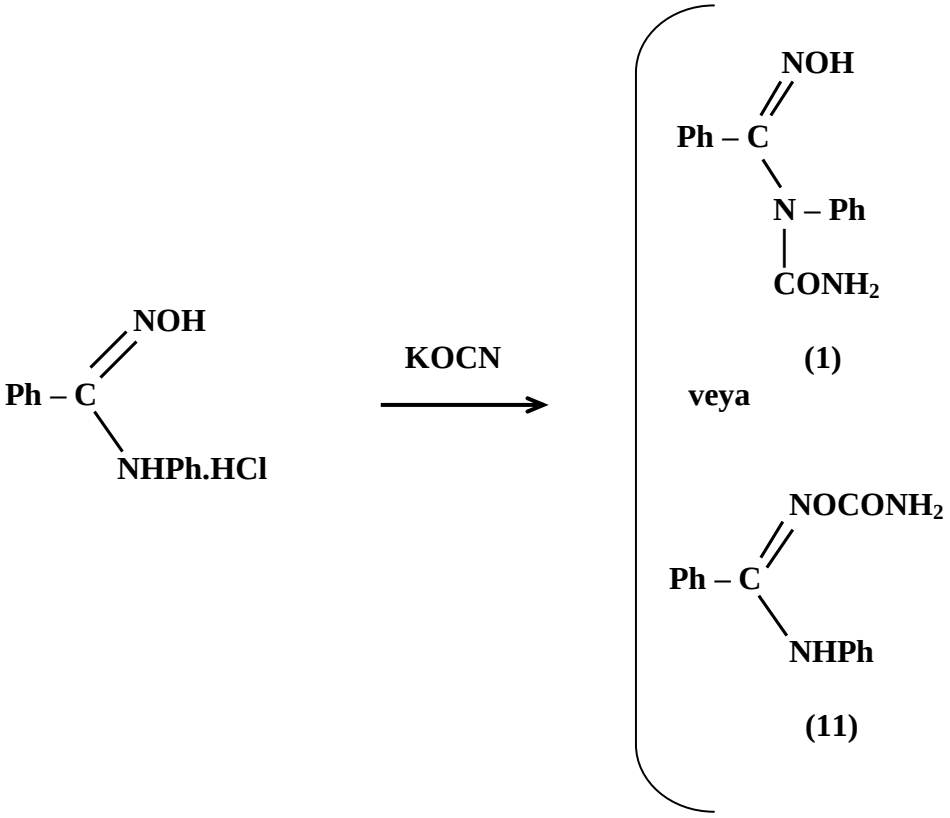




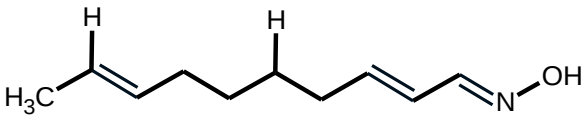
O – Alkil amidoksimler durumunda, izosiyanatlar sadece üreid oksimler verirler.



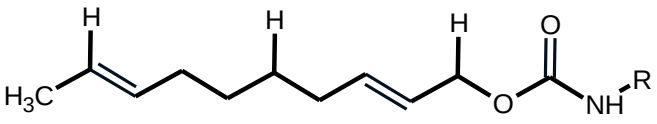
Benzamidoksim hidroklorürün potasyum siyanat ile reaksiyon verdiği bildirilmiştir.Reaksiyon ürünü için önerilen (l) yapısıdır. Ancak bileşik alkalide tam olarak çözünür ve bu nedenle daha muhtemel yapı karbamat (ll) yapısıdır.



Akira Nokayama 1985 yılında aktif iki üç katlı oksim ve karbamat bileşikleri sentezleyerek onların inteksit özelliklerini incelemiştir. Mesela, undesen-2-on oksimi ve undesen-2-yl karbamat bileşikleri daha aktif özellikler sergilemiştir. Bu bileşiklerin kimyasal yapıları aşağıdaki gibidir;

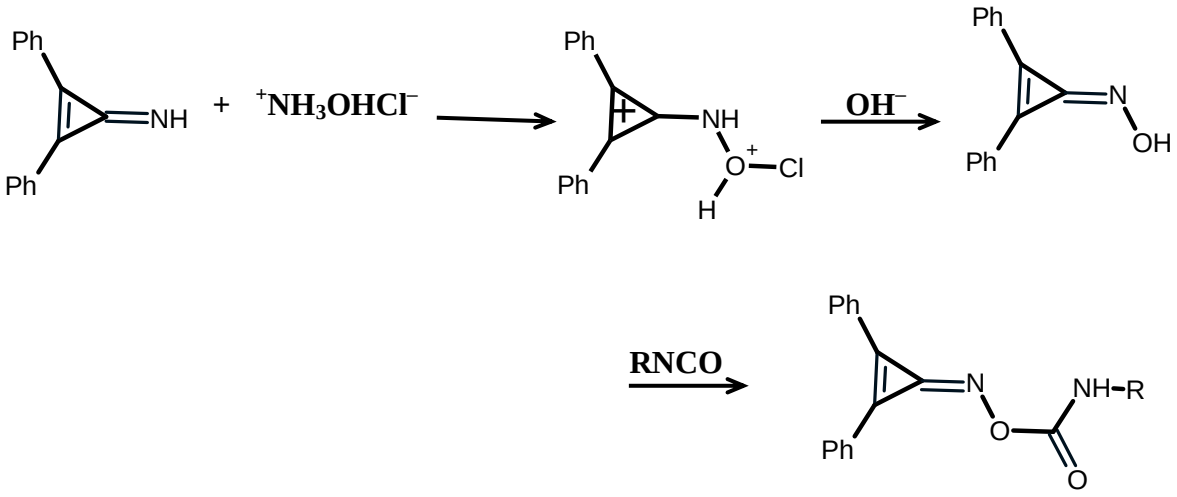


Oksim



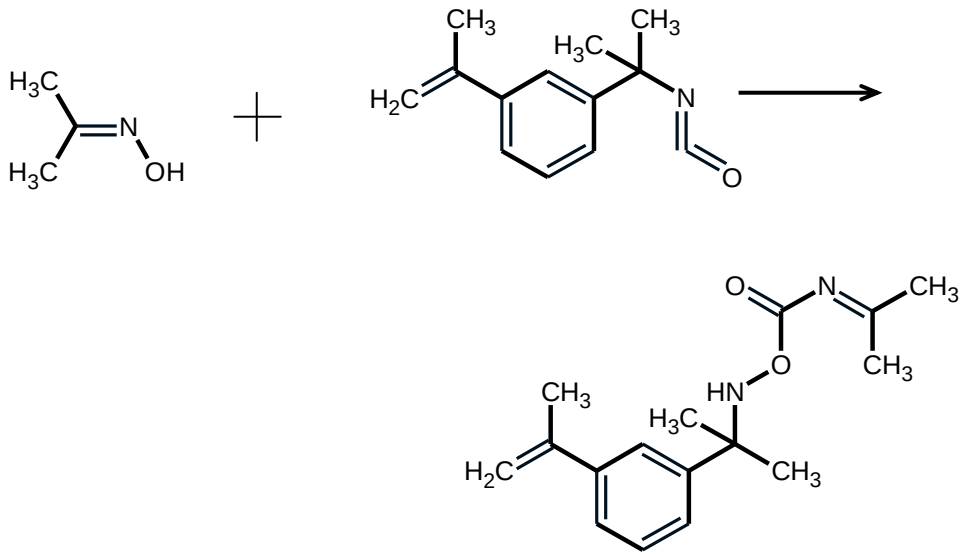
Karbamat

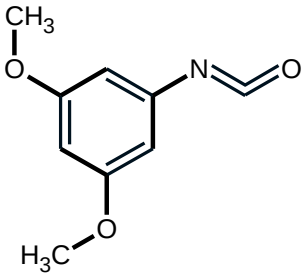
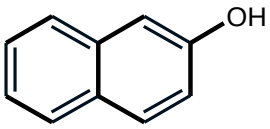
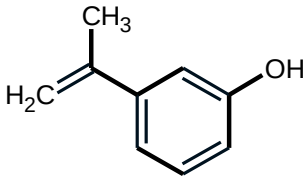
Japon araştırmacılar 1987 yılında difenil siklo propanon oksimlerin izosiyanatlarla kondensasyonundan yeni diazopiro bileşikleri sentezlemişlerdir. Reaksiyon şeması aşağıda olduğu gibi yürütülmüştür.



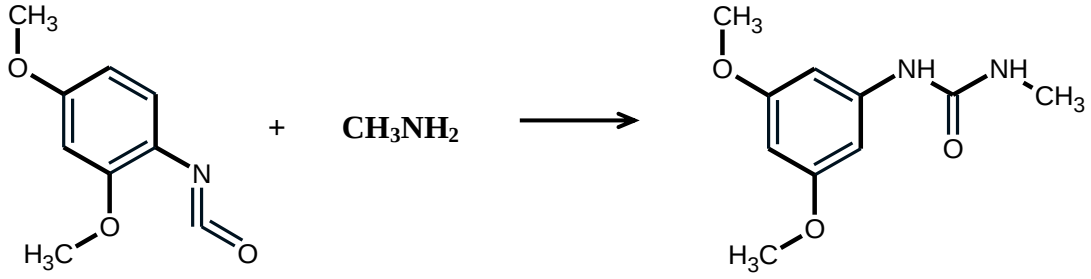
R=CH_3 , n-C_3H_7 , t-C_4H_9 vs.

Vandenabeele-Tranbouse 2001 yılında organik izosiyanatların nukleofilik kompomentlerle (aminler, alkoller, tiyoller, oksimlerve fenoller) alkilasyon reaksiyonları geniş şekilde araştırılmış ve sonuç olarak elde edilen bileşiklerin biyolojik aktiviteleri incelenmiştir. Bu reaksiyonlar aşağıdaki şema üzere yürütülmüştür:



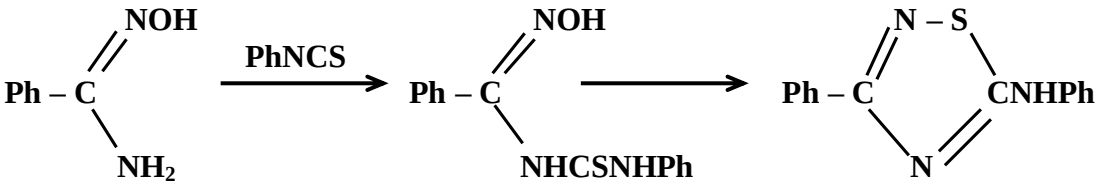
Yukarıdaki bileşiklerde çeşitli oksimlerle reaksiyona sokularak uygun karbamatlar elde edilmiştir.



Bu bileşiklerin hepsinin yapıları ^{1}H NMR ve IR ile tespit edilmiştir.

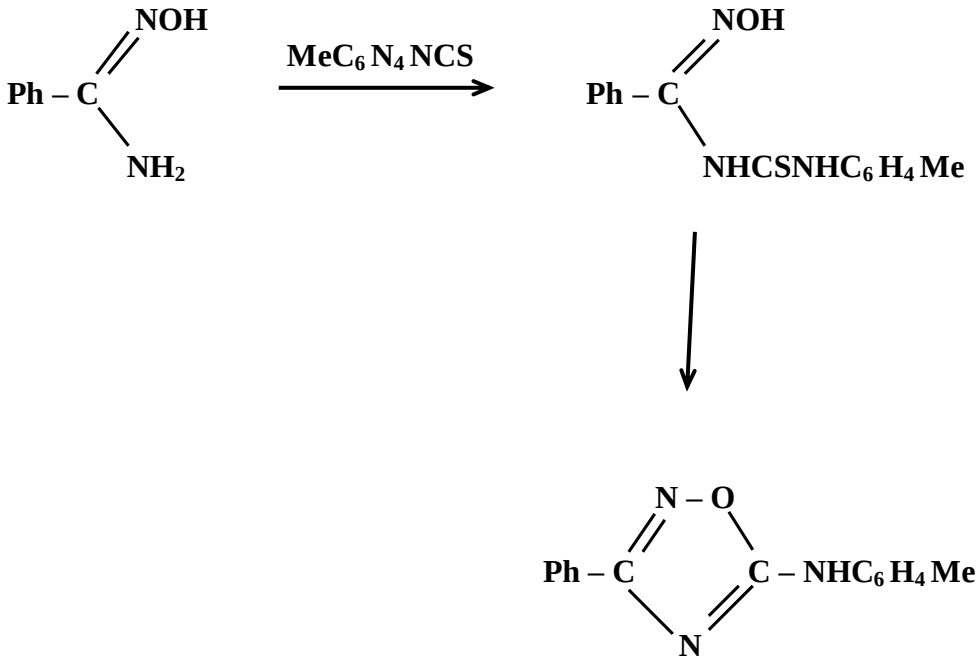
3. 3. İzotiyosiyanatların Oksimlerle Verdiği Bazı Reaksiyonlar :

Fenil izotiyosiyanat ve benzamidoksimin eşit miktarları oda sıcaklığında reaksiyona girdiğinde, benzoilfeniltiyoüre oksim oluşur.



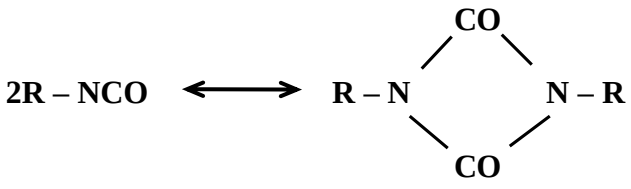
Bir mol benzamidoksim için iki mol izotiyosiyanat kullanılır ve reaksiyon kaynar kloroformda yapılırsa H_2S çıkışı ile 3-fenil-5- anilino-1,2,4- tiyadiazol oluşur

Benzer koşullarda, p-tolil izotiyosiyanat karşılık gelen tiyoüre oksimi oluşturur. Ancak halkalaşma ile 3–fenil–5–p–toluidino–1.2.4–oksadiazol elde edilir.



3. 4. İzosiyanatların Kendi Aralarında Verdikleri Reaksiyonlar :

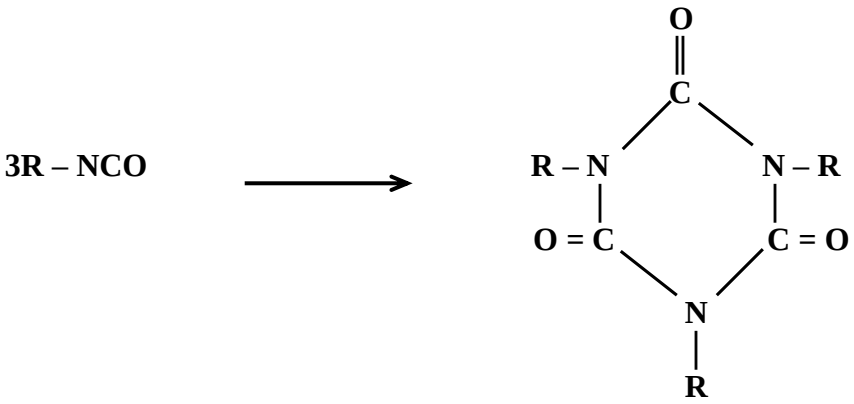
İzosiyanatlar, aktif hidrojenli bileşiklerle olan reaksiyonları dışında kendi aralarında da reaksiyon verirler. Self-addition reaksiyonu olarak literatürlerde geçen bu reaksiyonda, izosiyanat grubu dimerizasyona uğrar ve "üretidindion" meydana getirir.



Üretidindion

Dimerizasyon fosfinler ile şiddetli, piridin gibi tersiyel aminlerle daha ılımlı bir şekilde katalizlenir. 4-4- difenilmetan diizosiyanat (MDI) gibi belli bazı aromatik izosiyanatlar, katalizör yokluğunda yavaş olarak dimerleşirler. Katı fazda dimerleşme , sıvı fazdan daha hızlıdır.

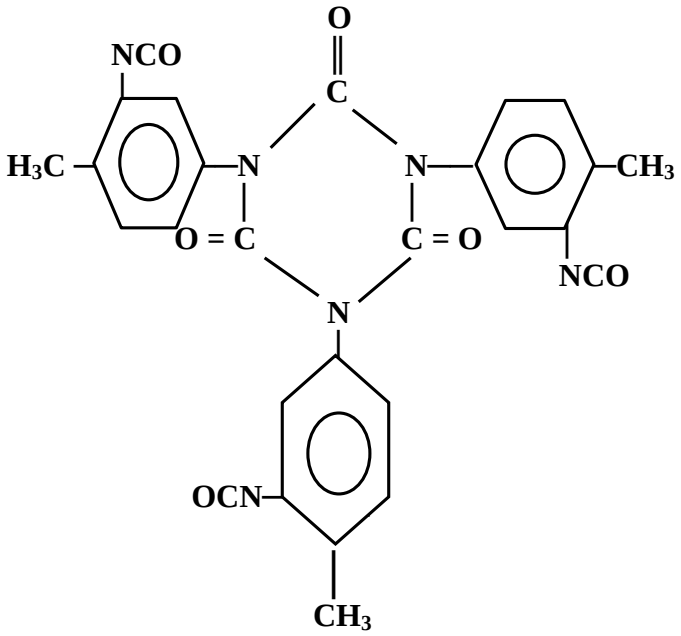
Alifatik ve aromatik izosiyanatlar trimer oluşturabilirler. Trimerizasyon ya yüksek sıcaklıklarda veya düşük sıcaklıkta tersiyeramin, metalik tuzlar ve diğer bazları katalizör olarak kullanmak suretiyle gerçekleştirilebilir.



İzosyanurat

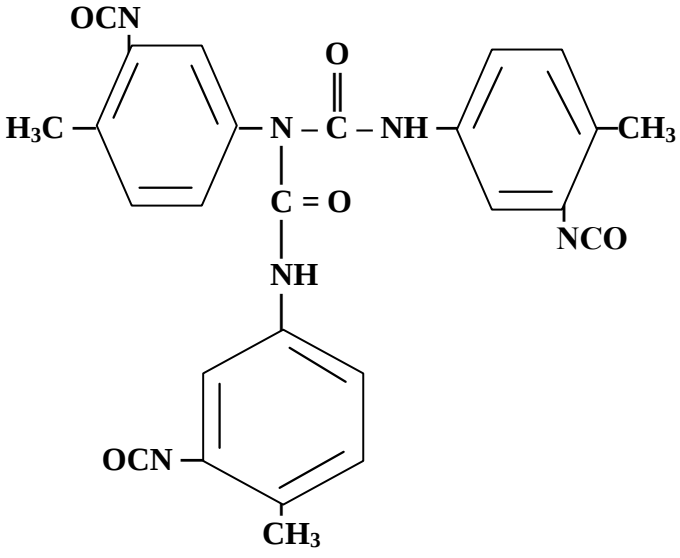
Davis, aromatik Toluen - 2,4 - diizosiyanatın trimerizasyonu ile ilgili, Y.Iwakura ve çalışma arkadaşları ise alifatik α,w-polimetilen diizosiyanatın siklopolimerizasyonu ile ilgili çalışmalar yapmışlar ve bu reaksiyonların gerçekleşmesi için gerekli koşulları belirlemişler, uygun katalizörleri seçmişlerdir.

Buna göre aromatik 2,4 TDI (Toluen – 2,4 – diizosiyanat)'ın trimarizasyonunda kuarterner fosfin katalizörünün yanı sıra demir, sodyum, kalsiyum ve diğer metalik bileşikler uygun katalizörler olarak tespit etmişlerdir. 2,4-TDI trimer yapısı, aşağıdaki gibidir



Toluen – 2.4 diizosiyanat

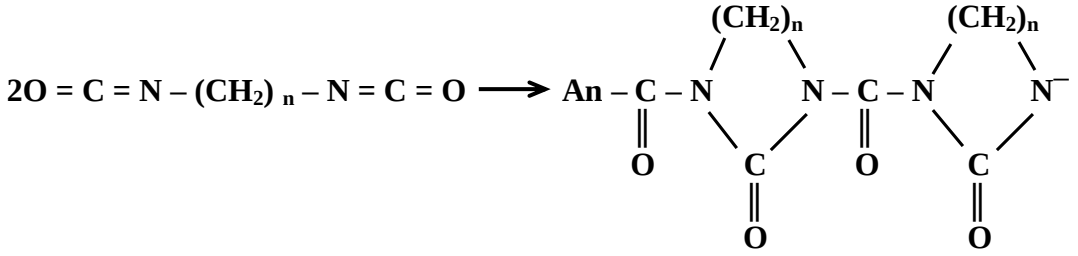
Bu yapıyı 1,3,5 – triazin halkası olarak da adlandırabiliriz ve oldukça geniş kullanım alanı vardır. Üretimde ısısal kararlılığa sahip, yanmaz poliüretan - poliizosyanurat köpük eldesinde kullanılmaktadır. 2,4-TDI ürünlerinin üre ve biüret yapılarına dönüşümü oldukça önemlidir, zira bir çok avantajları vardır. Örneğin bu ürünler düşük molekül ağırlığına, düşük buhar basıncına ve organik çözücülerde iyi bir çözünürlüğe sahiptirler.



N, N',N'' – trisubstitue biuret

Bu yolla elde edilen ürünler oldukça yüksek ısısal kararlılığa sahiptirler ve ayrıca yangın söndürücü poliüretan köpüğü, yapıştırıcı ve kaplama eldesinde kullanılmaktadırlar.

Iwakura ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları alifatik diizosiyanatların siklopolimerizasyonunda reaksiyon ortamı için polar çözücüler ve bazik katalizörler kullanılmıştır. Reaksiyonun anyonik polimerizasyon mekanizmasıyla gerçekleştiği N,N-dimetilformamid çözücüsünde sodyum siyanür katalizörünün etkili bir başlatıcı olduğu tespit edilmiştir.



n=1,2,3,4

4. SİYANATLARIN KULLANIM ALANLARI :

İzosiyanatlar günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. Ancak günümüzde en çok diizosiyanatların alkollerle reaksiyonu sonucunda elde edilen poliüretanların sentezinde kullanılmaktadır. Çünkü poliüretanların oldukça geniş kullanım alanı vardır. Elyaflar, yumuşak veya sert elastomerler, esnek veya kırılgan sert köpükler, kaplama çeşitleri, yüksek çapraz bağlı plastikler poliüretan sınıfına girerler.

Bayer ve çalışma arkadaşları poliüretan elastomerler üzerine birçok buluşlar yapmışlardır. Bunların en önemlisi vulkollandır. Vulkollan kauçuk özelliğine sahiptir, ayrıca ağır yük altında çalışabilmeye kauçuktan daha kabiliyetlidir.

Bu nedenle petrol, madencilik, yapı ve inşaat, motorlu taşıtlar, gemi inşaatı, demir yolu araçları, çeşitli taşıyıcılar, endüstri haberleşme aletlerinde, soğuğa karşı korunmada, çeşitli piston ve benzeri hafif elementlerin üretiminde, ağır yük ve yüksek basınçlı yerlerde, tekstil sanayisinde, elyaf ezen silindirlerde kullanılmaktadır. Ayrıca diğer bir avantajlı yanı, metal yüzeylere yapışma ve kaplama özelliğinin olmasıdır.

Araştırmalar sonucunda poliüretanların insan vücudu üzerinde fizyolojik etkilerininde olduğu saptanmıştır. Mesela Etilizoamil üretanın sakinleştirici, Fenol üretanın ise ateş düşürücü etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Bu ve bunun gibi özelliklerinden dolayı üretanlar ilaç üretiminde kullanılmıştır.

Genelde üretan elastomeri hazırlanırken Toluen diizosiyanat yada 4,4-difenil metan diizosiyanat kullanılır. Bir polyol, örneğin lineer poliester ya da polieter ve basit glikol, triol veya diaminler katkı maddesi olarak kullanılırlar.

Burada dikkat edilecek husus, düşük NCO/OH oranının yüksek vizkositeye neden olacağıdır. Ayrıca ortamda su bulunması da yüksek vizkositeye ve dolayısıyla sert yapılı ürünlerin ele geçmesine neden olur.

Uygun sıcaklık seçilerek çeşitli termoplastik poliüretanlar elde edilebilir. Burada ana problem çapraz bağ oluşturmadan, yeterli derecede yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edebilmektir.

Üretan köpükleri ayrı bir kullanım alanıdır. Genelde izosiyanat bir hidroksil sonlu grup ve sudan üretan köpüğü elde edilmektedir. Daha çok toluen diizosiyanattan yararlanılmaktadır. Su ile reaksiyona girerek hücreli yapı için gerekli

CO_2 gazını verir. Bazı durumlarda kısmen veya tamamen hücreli yapıyı sağlamak amacıyla düşük kaynama noktalı bir gaz (örneğin triklorofloremetan) ortama ilave edilebilir. Diizosiyanat aynı zamanda hidroksil uçlu grupla da reaksiyona girer. Sonuçta üre yapılı polimer köpüğü meydana gelir.

Elastik köpükler, süngerlerdir. Eldeleri oldukça kolaydır. Sert poliüretan köpüklerin eldesinde çeşitli plastiziteler katılabilir. Örnek olarak bifenil klorid, klorürlü parafinler, fosfatlar sayılabilir. Bunların amacı sıkışmayı azaltmak, genleşmeyi ve yayılmayı sağlamaktadır.

Aynı zamanda bunlar alevlenmeyi geciktiren etkenlerdir. Örneğin cankurtaran simitleri imalatında poliol içine trikloroetil fosfat katılmaktadır.

Esnek poliüretan köpükler ambalaj malzemesi eldesinde, elektronik parçalarda ve cihazlarda, halı gibi zemin malzemelerinde, hava ve yağ filtresi olarak, havası inmeyen otomobil lastiklerinde, güvenlik donanımlarında (koruyucu araç gereçlerde), yatak, yastık, minder, sünger vb. yapımında kullanılırlar.

Sert köpükler ev ve endüstri buzdolaplarında, soğutuculu kamyon ve vagonlarda, yapıların duvar ve çatı izolasyonunda, kampinglerde, petrol boru hatlarında ve tanklarında, sıvılaştırılmış gazların depolanmasında, yapı malzemesi olarak, sertleştirme maksadıyla, mobilyacılıkta kullanım alanına sahiptir.

Çok fonksiyonlu alkollerin (trimetil ol propan gibi) Toluen diizosiyanat ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan polimerin fenol ile reaksiyonu sonucu tek bileşenli üretan kaplama elde edilir.

İki bileşenli kaplamalarda, hidroksil uçlu poliesterlerin izosiyanat grupları ile reaksiyonu sonucu oluşan polimer daha sonra NCO/OH oranına göre, ortamda reaksiyona girmeden kalan izosiyanat gruplarıyla ve atmosferik nem ile üre gruplarını meydana getirir. Poliizosyanurat halkaları teşekkül eder. Bu kaplama türü, döşemelerin boyanmasında kullanılan bir boya maddesidir.

İzosiyanatlar ayrıca özellikle ahşap endüstrisinde kuvvetli yapıştırıcı olarak da kullanılmaktadır. Yapıştırıcılarda yukarıda sözü edilen iki bileşenli kaplamalarda olduğu gibi benzer yolla elde edilir. Düşük vizkoziteye sahiptirler. Çözücü uçtuğu zaman yüzeye yapışır.

Diğer elde etme yönteminde izosiyanatın çapraz bağ yapması tercih edilir zira bu izosiyanatlar düşük sıcaklıklarda etkilidir. Yalnız organik çözücülerde

çözünebilen düşük molekül ağırlığına sahip olmalıdır. Bu tür yapıştırıcılar esnek bağlar ihtiva ederler. Ayakkabı endüstrisinde kullanılırlar. Trifenilmetan-4,4',4"-triizosiyanat kullanılarak elde edilen yapıştırıcı, lastiklerin birbirine, metallere, cama, sentetik elyafa yapıştırılmasında kullanılmaktadır.

Poliüretanlar tekstil ve deri sanayisinde de kullanılmaktadır. Kumaşlara su geçirmezlik özelliğini veren maddeler poliüretanlardır.

Diizosiyanatlar, polimer endüstrisinin yanı sıra haşere, bitki ve bakteri öldürücüleri olarak kullanılmaktadır. Mesela N–3 klor fenil üretan pestisit olarak kullanılmaktadır. Poliüretan endüstrisinde diizosiyanatlar "Desmodur", aktif hidrojen vericiler "Desmofen" olarak bilinmektedir.

Gün geçtikçe kullanım alanı genişleyen izosiyanatların aminlerle reaksiyonuyla sentezlenen üre, azotlu gübre olarak tarım da yaygın olarak kullanılmaktadır.

İzotiyosiyanat oluşturan tiyoglikozitler kolayca enzimatik hidrolize uğrayabilirler ve yeni bir moleküler düzen kazanarak hardal yağlarını, glukoz ve sülfatı oluştururlar. İzotiyosiyanatların çoğu keskin tatları ile kedilerini belli ederler ve baharat olarak kullanılırlar. Yüksek derişimlerinde tahriş edici ve göz yaşartıcı özellik kazanırlar. Zengin oldukları bitkiler folklorik olarak ilaç niyetine kullanılmışlardır.

Tiyosiyanatlar ise boyama ve baskı işlerinde, fotoğrafçılıkta, yabani ot ilaçlarının hazırlanmasında, parşömen yapımında, kibrit imalatında, suya dayanıklı boya imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır.

5. MATERYAL VE METOD

5.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Sunduğumuz bu tez çalışmasında 2-, 3-, 4- Piridin Aldoksimler labaratuar ortamında sentezlendi, saflaştırıldı ve erime noktaları tayin edildi. Tez konusu üzere çalışmalar, literatürlerde bellirlenmiş metod olan alkilasyon reaksiyonları ile yapılmıştır.

2-, 3-, 4- hidroksi piridinler fenil izosiyanat, allil izo(tiyo)siyanatlar, diğer kurutucu ve çözücüler (sodyum sülfat, $CaCO_3$, NaOH, KOH, $MgSO_4$, hekzan, pentan, diklormetan, kloroform, dimetil formamid, dimetil sülfooksit, asetikasit, metil(etil) alkoller, etil asetat, toluen, benzen, petrol eteri, dietil eter gibi) yerli yada yabancı firmalardan temin edilmiştir.

5.2. Kullanılan Cam Malzemeler :

Çeşitli boyutlarda cam balonlar (Klaysen ve alkilasyon balonları, üç- dört boyunlu yuvarlak dipli balonlar vb.) damıtma hunisi, geri soğutucular, mekanik karıştırıcılar, petri kapları, erlenler, ince tabaka kromotografisi malzemeleri kullanılmıştır.

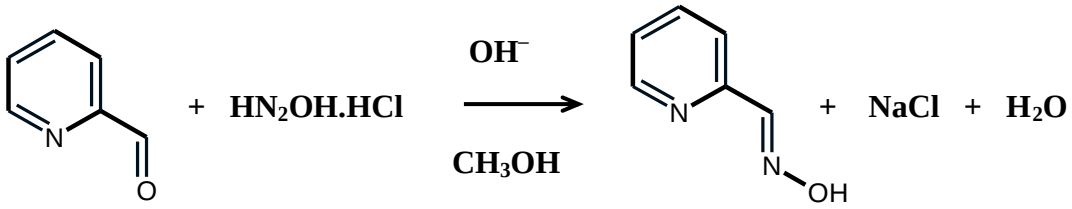
5.3. Kullanılan Aletler :

Araştırmamızda S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan IR spektrometresinden (PYE Unicom SP 1025), ODTÜ Kimya Bölümünde bulunan ^{1}HNMR spektrometresinden (Bruker Avance DPX 400 MHz) ve elementel analiz cihazlarından yararlanılmıştır.

6. DENEYSEL BÖLÜM

6.1. Hammaddelerin Eldesi ve Deneylerin Yapılışı:

6.1.1. 2-,3-,4- Pridin Aldoksimlerin Sentezi:



Termometre, damıtma hunisi, geri soğutucu ve mekanik karıştırıcı ile donatılan üç boyunlu balona 0,1 mol (12 g) pridin-2-aldehit, 0,12 mol (8,2 g) hidroksilamin klorür konularak üzerine 25 ml metanol veya (etanol, CCl_4, $CHCl_3$, benzen, toluen vs.) ilave edildi. Homojen karışım 35-40 ºC ısıtılarak üzerine 0,1 mol (4 g) NaOH'in sulu çözeltisi damıtma hunisi yardımıyla katıldı. Bir süre aynı sıcaklıkta karıştırıldıktan sonra, reaksiyon karışımının ısısı 60-65 ºC' ye yükseltildi ve yaklaşık 5-6 saat aynı sıcaklıkta kaynatıldı.

Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra oluşan tuz (NaCl) süzüldü ve üst tabaka asetik asitle nötürleştirildi. Döner buharlaştırıcı veya su pompası yardımıyla metanolün 2/3'si buharlaştırıldı. Kalıntı eterle ekstrakte edildi.

Na_2SO_4 üzerinde kurutularak eteri buharlaştırıldı. Beyaz renkli katı kalıntı etil asetatla kristallendirildi ve havada kurutularak erime noktası tayin edildi.

Ürünün : E.N: 110-112 ºC, (verim %75)

Literatür (75): E.N: 110-111 °C ,

Aynı deney şartlarında 3- piridin-Aldoksim (3) , sentezlendi.

Ürünün: E.N: 150-152 °C,

Literatür (75): E.N: 150-153 °C ,

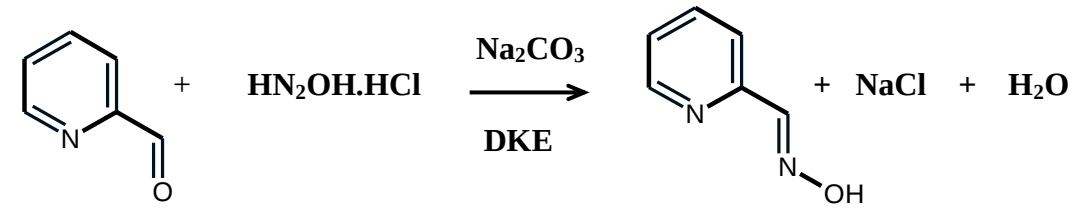
ve 4-pridin Aldoksim(4),

Ürünün: E.N: 132-133 °C,

Literatür (75): E.N: 133-134 °C ,

bileşikleri elde edildi.

6.1.2. 2-,3-,4-Pridin Aldoksimlerin Değişik Şartlarda Sentezi (2,3,4):



Mekanik karıştırıcı, termometre ve ısıtıcı ile donatılmış üç boyunlu balona 5,3 g (0,05 mol) 2- Pridin aldehit, 5,2 g (0,075 mol) sodyum karbonat 30 ml dikloretan ($C_2H_4Cl_2$) ve 1-2 ml su konularak oda sıcaklığında 3-4 saat karıştırıldı. Sonra reaksiyon karışımı 2 saat kaynatıldı. Oluşan tuz ve sodyum karbonat karışımı organik fazdan ayrıldı, 10x2 ml dikloretan ekstrakte edildi. Organik fazlar Na_2SO_4 üzerinde kurutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra katı kalıntı petrol eterle 2 defa yıkandı, kurutuldu ve elde edilen ürünün (2- piridin aldoksim) erime noktası tayin edildi.

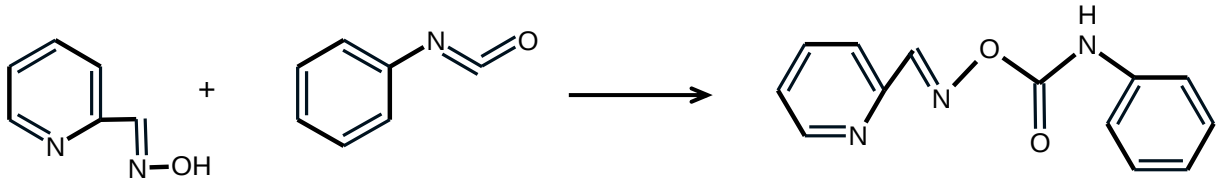
Ürünün: E.N :110-112 °C (Verim 4,9 g, %77)

Aynı şartlarda yüksek verimle diğer (3-, 4- piridin oksimler) sentezlendi.

6.2. Piridin Aldoksimlerin İzosiyanatlarla Alkilasyon Reaksiyonlarının Yapılışı:

6.2.1. 2-Piridin Aldoksimin Fenil İzosiyanatla Alkilasyonu:

6.2.1.1. (E)-2-Piridin Aldoksimin O-Fenil Karbamat Bileşiği (1):



-1-

Mekanik karıştırıcı, termometre, damıtma hunisi ve geri soğutucu ile düzenlenmiş dört boyunlu balona 0,01 mol (1,22 g) 2-Piridin Aldoksim, 0,01 mol (1,19 g) veya 1,08 ml fenil izosiyanat, 25 ml aseton yerleştirilerek üzerine 8-10

damla trietilamin (katalizör) ilave edildi. Reaksiyon karışımı önce oda sıcaklığında 0,5 saat karıştırılarak ortamın pH sı kontrol edildi(8,5-9) ve daha sonra karışımın sıcaklığı kaynama noktasına kadar (65-70 °C) yüksltildi ve aynı sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Karıştırma esnasında ortamın pH sının sabit tutulmasına (8,5-9) dikkat edildi.

Reaksiyon bittikten sonra (kontrol ince tabaka kromotografisi ile yapıldı) oluşan kristaller birkaç defa su veya benzenle yıkandı, yeniden metanol veya etil asetatla çözülerek karbontetraklorür ile çöktürüldü. Elde edilen ürün 25-30 °C 'de etüvde kurutularak erime noktası tayin edildi. Saf kristallerin E.N. sının 233-235 °C olduğu görüldü. İnce tabaka kromotografisi ile saflığı tespit edildi. Etil asetat-aseton= 2:1 oranında ürünün Rf: 0,47 olduğu belirlendi. Reaksiyon sonucunda elde edilen ürünün veriminin %65 olduğu hesaplandı.

IR (neat, KBr tablet) : 3332, 3293, 2275, 1650, 1598, 1550, 1496, 1442, 1311, 1234, 894, 755, 694 cm^{-1}

Elementel analiz: teorik C-64,72; H- 4,60; N- 17,42;

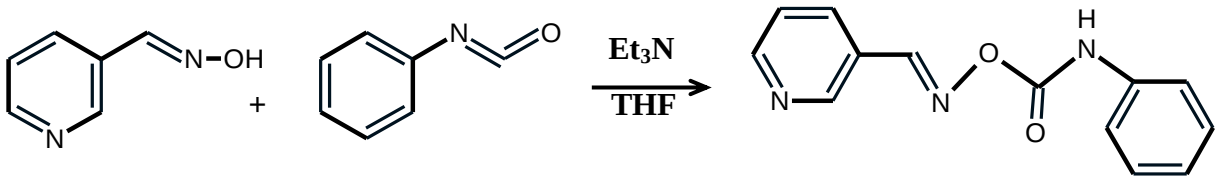
Kimyasal Formülü: $C_{13}H_{11}N_3O_2$

Bulunan: C- 64,54; H- 4,48; N- 17,18

^1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 8.57, 7.41, 7.83, 7.61, (d,m,Piridin halkası); 7.50 (S, 1H, C=CH); 9.40 (S,1H,C-NH); 7.19-7.61 (m,5H,Ph)

^{13}C NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ 156,153, 149, 136, 126, 138, 128, 121

6.2.1.2. (E)-3-Piridin Aldoksimin O-Fenil Karbamat Bileşiği (2):



-2-

Mekanik karıştırıcı, termometre, damıtma hunisi ve geri soğutucu ile düzenlenmiş üç boyunlu balona 0,01 mol (1,22 g) 3-Piridin Aldoksim, 0,01 mol (1,19 g) veya 1,08 ml fenil izosiyanat, 20 ml THF ve 0,5 ml Et_3N yerleştirerek önce

oda sıcaklığında 0,5 saat krıştırıldı. Daha sonra karışımın sıcaklığı kaynama noktasına kadar yükselterek 8 saat karıştırıldı. Reaksiyonun bitmesi ince tabaka kromotografisi ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımı soğutulduktan sonra , su banyosunda çözücü ve diğer karışımlar uzaklaştırıldı. Kalıntı birkaç defa su ve diklormetenla yıkandıktan sonra elde edilen ürünü metanolde çözüldü ve CCl_4 ile çöktürüldü. Kristal halde elde edilen ürün kurutularak ince tabaka kromotografisinde ürünün saflığı kontrol edildi. Etil asetat-metanol: 3/1 oranında ,

Saf ürünün Rf: 0,57

Verim %48, E.N.130 °C

IR(neat): 3325, 3216, 2265, 1655, 1586, 1550, 1480, 1445, 1310, 1238, 890, 750, 685 cm^{-1}

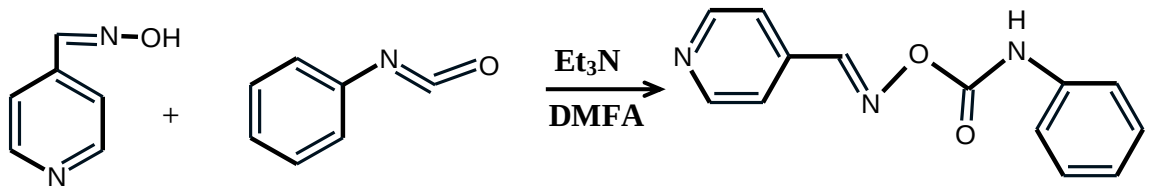
Elementel analiz: Teorik C-64.72 ; H-4.60; N-17.42

Kimyasal Formül: $C_{13}H_{11}N_3O_2$, Bulunan: C-64.52 ; H-4.45 ; N-17.04

^1H NMR($CDCl_3$): δ 8.48, 7.42, 7.83, 7.64 (d,m, Piridin halka); 7.55 (S, 1H, C=CH) ; 9.35(S, 1H, C-NH); 7.21-7.56 (m, 5H, Ar)

^{13}C NMR ($CDCl_3$) : δ 180,175, 170, 165, 160, 155, 150, 145, 140, 135, 130, 125, 120, 110, 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10

6.2.1.3. (E)-4-Piridin Aldoksimin O-Fenil Karbamat Bileşiği (3):



-3-

Mekanik karıştırıcı, termometre, damıtma hunisi ve geri soğutucu ile düzenlenmiş üç boyunlu balona 0,01 mol (1,22 g) 4-Piridin Aldoksim, 0,01 mol (1,19 g) veya 1,08 ml fenil izosiyanat, 30 ml DMFA veya DKM (diklormetan), 0,1 ml katalizör olarak trietilamin ilave edildikten sonra, karışım yaklaşık 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon sıcaklığını yükselterek 95-100 ºC de 8 saat (DKM ortamında) veya 24 saat 100 ºC de (DMFA ortamında) karıştırıldı.

Reaksiyonun bitmesi ince tabaka kromotografisi ile kontrol edildi. Reaksiyon karışımındaki çözücüler döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalıntı önce su ile daha sonra diklormetan ile yıkandı. Oluşan kristal ürün yeniden metanol veya etanolde çözüldü ve kloroformda ürün çöktürüldü, kurutuldu ve ince tabaka kromotografisi ile saflığı tayin edildi.

Saf ürün Rf: 0,65 (metanol-etil asetat 3:1 oranında)

Bileşiğin erime noktası 120-122 ºC

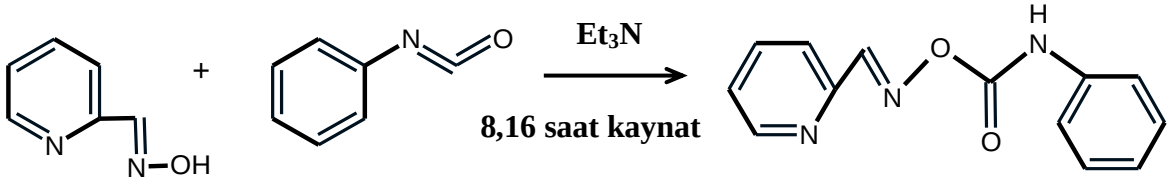
IR (neat): 3292, 3200, 3138, 1946, 1876, 1800, 1653, 1600, 1553, 1500, 1446, 1315, 1238, 1053, 900, 761, 700, 507 cm–1

Elementel Analiz: Teorik C- 64.72 ; H- 4.60 ; N- 17.42

Bürüt Formül: $C_{13}H_{11}N_3O_2$; Bulunan C- 64.46 ; H- 4.52 ; N- 17.05

^{1}H NMR(DMSO) : 8.82-8.09 (m, 4H, Pyr.) ; 7.50(S, 1H, CH=N), 9,34(S, 1H, N-H) ; 7.61-7.19(m, 5H, Ar)

6.2.1.4. (E)-2-Piridin Aldoksimin Değişik Şartlarda Fenil İzosiyanatla Alkilasyon Reaksiyonları:



-1-

(E)-2-Piridin Aldoksimin değişik sıcaklıklarda (örneğin 8, 16 saat) fenil izosiyanatla alkilasyon reaksiyonları yukarıda yapılan 1 nolu deney şartlarında (aseton ve asetonitril çözücüleri ortamında) gerçekleştirildi. Deney sonucu olarak ellde edilen ürünün veriminin 1 nolu deneyin verimiyle aynı olduğu belirlendi(%65).

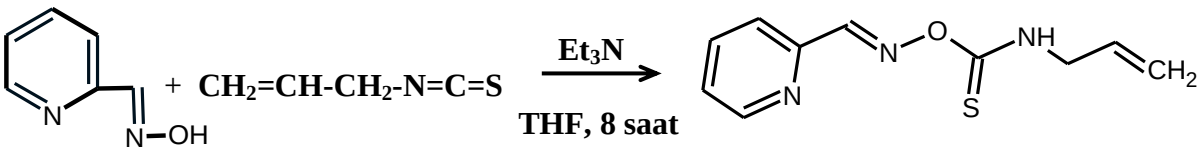
Ancak DMSO çözücü ortamında ve en az reaksiyon süresinde (3 saat) reaksiyon veriminin diğer reaksiyonların verimine göre yüksek olduğu tespit edildi.

Şunu kaydetmek gerekirki hammadde olarak kullanılan piridin oksimlerden en yüksek verimde ürün, (E)-3-piridin aldoksimin fenil izosiyanatla THF çözücü ortamında 8 saat alkilasyonundan elde edilmiştir.

(E)-4-piridin aldoksimin fenil izosiyanatla DMFA ve DKM ortamında en düşük verimde ürün elde edildiği belirlendi.

6.2.2. Piridin Aldoksimlerin Allil İzotiyosiyanatla Alkilasyon Reaksiyonları:

6.2.2.1. (E)-2-Piridin Aldoksimin Allil İzotiyosiyanat Oluşturduğu Karbamat bileşiği (4):



-4-

Üç boyunlu balona (termometre ve geri soğutucu bulunan) 2,44 g (0,02 mol) 2-piridin aldoksim , 2,09 g (0,02 mol, 2 ml) allil izotiyosiyanat, 5,5 ml (0,04 mol) trietilamin ve 25 ml THF yerleştirildikten sonra reaksiyon karışımını önce 20-25 ºC de 0,5 saat, daha sonra ise 55-60 ºC'de 8 saat karıştırıldı. Reaksiyon bittikten sonra, çözücü ve reaksiyona katılmayan hammaddeleri döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldıktan sonra, kalıntı (siyah renkli) çeşitli çözücülerde (DMFA, DMSO, THF, aseton, alkol, eter, toluen, vs. çok iyi çözünür) çözerek petrol eteri ile birkaç defa çöktürüldü, kurutuldu ve vizkoz sıvı halde elde edilen renkli ürünün saflığı ince tabaka kromotografisinde tayin edildi.(Etil asetat-alkol: 3:1) Rf: 0,57 n_D^{20}:1,4550

IR(neat): 3201, 3054, 2954, 2861, 1635, 1535, 1396, 1187, 987, 848, 809, 539, 493

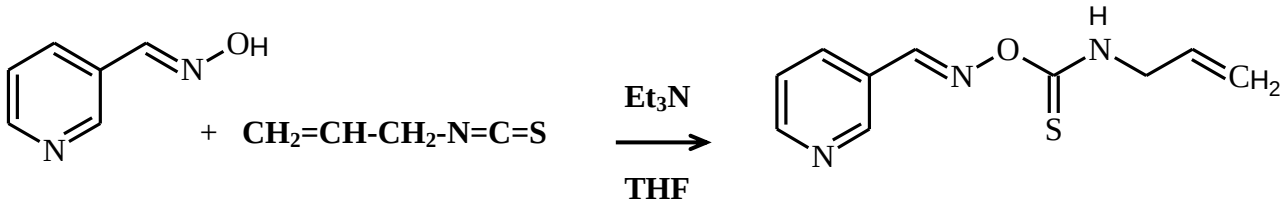
Elementel analiz: Teorik: C-54.28 ; H-5,01 ; N-18,99 ; S-14,49

Bürüt Formül: $C_{10}H_{11}N_3OS$ Bulunan: C-53.92 ; H-4.96 ; N-18.76 ; S-14.36

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) : 8.57-7.61(m, 4H, piridin halkası); 7.50(s, 1H, CH=N); 2,0(m, 1H, N-H); 3.73(m, 2H, N-CH_2) ; 5.87(t, 1H, CH=) ; 5.22 (m, 1H, C=CH); 5.52(t, 1H, C=CH)

^{13}C NMR ($CDCl_3$) : δ 156, 153, 149, 136, 120, 126, 157, 134, 117, 42.9

6.2.2.2. (E)-3-Piridin Aldoksimin Allil İzotiyosiyanatla Oluşturduğu Karbamat Bileşiği (5):



-5-

4 nolu bileşiğin deney şartlarında sentezlenerek saflaştırıldı ve ince tabaka kromotografisinde saflığı kontrol edildi. Rf: 0,46 olarak hesaplandı. Elde edilen bileşik açık kahve renkli vizkoz maddedir. n_D^{20}: 1,4685

IR(neat): 3423, 3000, 2915, 2061, 1669, 1438, 1261, 1192, 1030, 935, 846

Elementel analiz: Teorik : C-54.28 ; H-5.01 ; N, 18.99 ; S-14.49

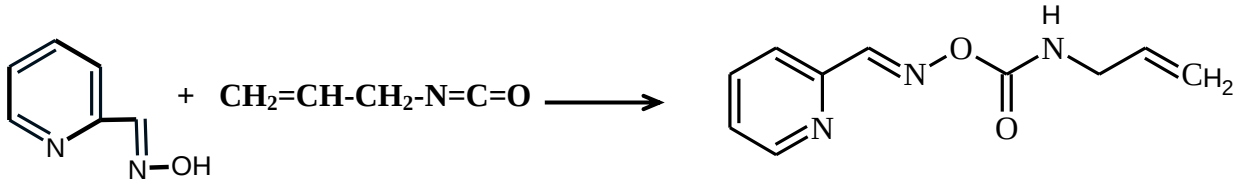
Bürüt Formül: $C_{10}H_{11}N_3OS$

Bulundu: C- 5.86 ; H-4.90 ; N-18.66 ; S-14.28

^{1}H NMR ($CDCl_3$) :8.82-8.09 (m, 4H, Py halkası);7.50 (S,1H,CH=N); 2(S, 1H, N-H); 3.73(d, 2H, CH_2); 5,87(m, CH=); 5.22 (m, 1H., =CH)

^{13}C NMR ($CDCl_3$) : δ 151, 149, 133, 130, 157, 42, 134, 117

6.2.2.3. (E)-2-Piridin Aldoksimin Allil İzosiyanatla Oluşturduğu Karbamat Bileşiği (6):



-6-

Bu bileşik 4 nolu bileşiğin deney şartlarında sentezlenerek işlemler yapıldı. Çözücü ve diğer safsızlıklar su banyosunda uzaklaştırıldıktan sonra kristallendirildi (etilasetat ve DMSO), kurutuldu ve saflığı incelendi. E.N: 140-142 ºC Rf: 0,62

IR(neat):3320, 2923, 1640, 1520, 1547, 1488, 1446, 1310, 1227, 1041, 889, 749, 695

Elementel analiz: Teorik: C-56.54 ; H-4.74 ; N-21.98

Bürüt Formül: $C_9 H_9 N_3 O_2$

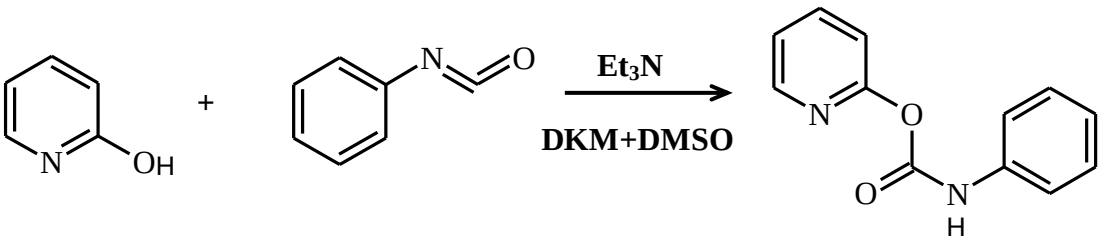
Bulunan: C-56.28 ; H-4.68 ; N-21.82

^{1}H NMR ($CDCl_3$) : 8.57-7.61(m, 4H, Py); 7.50(S, 1H,CH=N); 8.0(S,1H, N-H); 7.33(m, 1H, CH=) ; 6.10-4.68(d,d,2H, =CH_2)

^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 149, 126, 136, 120, 156, 153, 128, 95.5

6.3. Hidroksi Piridinlerin Fenil İzosiyanatla Alkilasyon Reaksiyonları:

6.3.1. 2-Hidroksi Piridinin Fenil İzosiyanatla Oluşturduğu Karbamat (7):



-7-

Üç boyunlu balona 0,95 g (0,1 mol) 2-Hidroksi piridin, 1,19 g (1,08 ml, 0,1 mol) fenil izosiyanat, 1,5 g (0,15 mol, 2 ml) trietilamin ve 25 ml (DKM +DMSO= 1:1) çözücüler yerleştirildikten sonra reaksiyon karışımını 65-70 °C ‘ de 8 saat karıştırıldı. Reaksiyon bittikten sonra (ince tabaka ile kontrol edildi) çözücüler döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Kalıntı DMSO veya asetonitrilde çözülerek yeniden aseton (THF, DMFA, Eter) çözücülerinin herhangi biri ile çöktürüldü. Elde edilen kristaller tekrar eterle yıkandıktan sonra kurutuldu ve ince tabaka kromotografisinde saflığı kontrol edildi.Saf ürün Piridin-2-fenil karbamatın (Z), E.N: 126-127 °C ‘de bulundu.Rf: 0,96; Verim %48

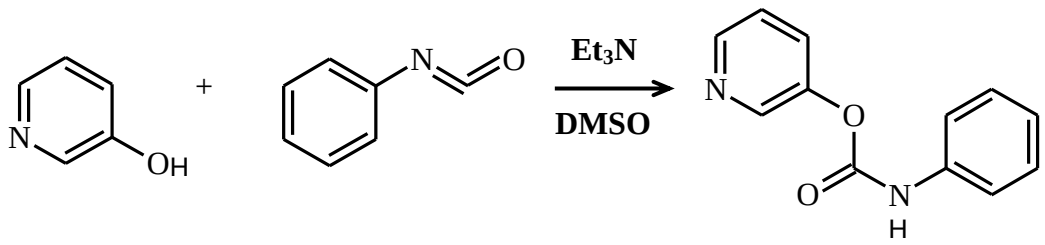
IR (neat): 2954, 2861, 2272, 1712, 1635, 1535,1396, 1187, 1072, 1033, 987, 848, 809, 539, 493 $^{cm-1}$

Elementel analiz: Teorik: C- 67.82; H- 4.71; N- 13.08

Bürüt formül:$C_{12}H_{10}N_2O_2$ Bulunan: C- 67.28 ; H- 4.71; N-13.08

^{1}H NMR($CDCl_3$): δ 7.21-6.54 (t,m,4H, Py); 9.86 (s, 1H, N-H); 7.61-7.43(m, 5H, Ar)
^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 165, 146, 135, 114, 112, 150, 136, 128, 126, 121

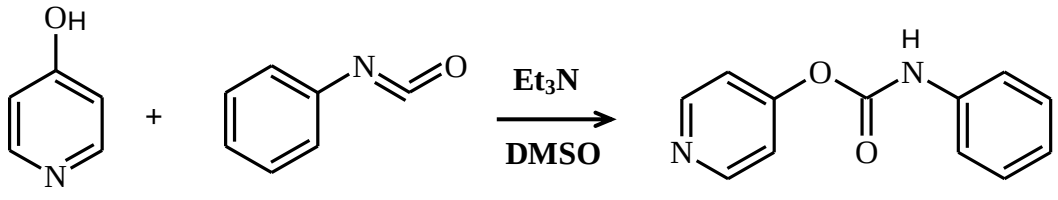
6.3.2. 3-Hidroksi Piridinin Fenil İzosiyanatla Oluşturduğu Karbamat (8):



-8-

Bu bileşik 7 nolu deney şartlarında 0,95 g (0,1 mol) 3-hidroksi piridin, 1,19 g (1,01 mol) fenil izosiyanat ve 1,2 g (0,12 mol) Et_3N reaksiyonundan elde edildi. Saf ürünün verimi % 45 bulundu. Rf: 0,52 E.N:132-133 ºC
IR(neat): 2856, 2741, 2275, 1712, 1630, 1530, 1376, 1180, 1070, 1025, 980, 840, 532 cm^{-1}
Elementel analiz: Teorik: C-67.04; H-4.68; N-12.94 Bürüt formül: $C_{12}H_{10}N_2O_2$ Bulunan:C-66.92; H-4.58; N-12.84
^{1}H NMR ($CDCl_3$): 8.39-7.19(d,t,4H,Py); 9.86(s,1H, N-H); 7.61-7.43(d,t,5H,Ar)

6.3.3. 4-Hidroksi Piridinin Fenil İzosiyanatla Oluşturduğu Karbamat (9):



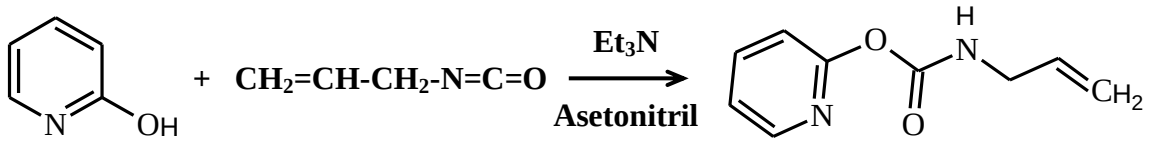
-9-

Bu bileşik 7 ve 8 nolu deney şartlarında sentezlenerek saflaştırıldı. E.N:142-144 ºC, Rf:0.56 ve verim %54 olarak bulundu.
IR (neat): 2840, 2732, 2270, 1700, 1630, 1540, 1370, 1180, 1025, 980, 840 cm^{-1}

Elementel analiz: Teorik: C-67.04 ; H-4.68 ; N-12.94 Bürüt formül:$C_{12}H_{10}N_2O_2$ Bulunan: C- 66.84; H- 4.52 ; N-12.80

^{1}H NMR($CDCl_3$): 8.29-7.34(d,m,4H,Py); 9.86(s,1H,NH); 7.61-7.43(m,t,5H, Ar)

6.3.4. 2-Hidroksi Piridinin Allil Karbamat Bileşiği(10):



-10-

Üç bolunlu balona 1,9 g (0.02 mol) 2-Hidroksi piridin, 2ml (0.02 mol) allil izosiyanat , 2,17 ml Et_3N ve 30 ml asetonitril yerleştirerek önce oda sıcaklığında, daha sonra ise 40 °C'de 8 saat karıştırıldı.Reaksiyon bittikten sonra işlemler önceki deney şartlarında yapıldı ve ürün elde edildikten sonra saflaştırılarak erime noktası 112-113 °C ve Rf: 0,42 olarak bulundu.

IR(neat): 2930, 2825, 1896, 1722, 1695, 1628, 1415, 1382, 1214, 1100, 920, 815, 796 cm^{-1}

Elementel analiz: Teorik: C-60.66 ; H-5.66; N- 15.72 Bürüt formül: $C_9H_{10}N_2O_2$ Bulundu:C- 60.50; H- 5.48; N-15.62

^{1}H NMR ($CDCl_3$): 8.29-7.34(d,t,4H,Py); 7.95(s,1H,NH); 5.87(m,1H,CH=); 5.22 (t,1H,=CH).

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

Son yıllada izosiyanatlar ve izotiyosiyanatların yapısında aktif hidrojen bulunduran (alkoller, aminler, tiyoller, fenoller vs.) bileşiklerle alkilasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen karbamat bileşiklerinin kullanım alanları çok geniştir. Mesela, izosiyanatların diollerle alkilasyon reaksiyonları sonucunda poliüretanlar elde edilmektedir. Bu bileşikler sanayinin çeşitli alanlarında polimer bileşikleri olarak kullanılmaktadır. Diğer yandan bu bileşiklerin metal yüzeylere yapışma ve kaplama özelliğinin olması bu bileşiklerin sanayide kullanım önemini daha da artırmaktadır.

Araştırmalar sonucunda poliüretanların tıbbi preparatların üretiminde aralık maddesi olarak kullanıldığı bilinmektedir.

Üretan köpükleri ayrı bir kullanım alanına sahiptir. Elastik köpükler, süngerlerdir.Eldesi oldukça kolaydır.Esnek poliüretan köpükler ambalaj malzemesi eldesinde, elektronik parçalarda ve cihazlarda, hava ve yağ filitresi olarak havası inmeyen otomobil lastiklerinde yatak, yastık, minder, sünger vb. malzemelerin yapımında kullanılmaktadır.

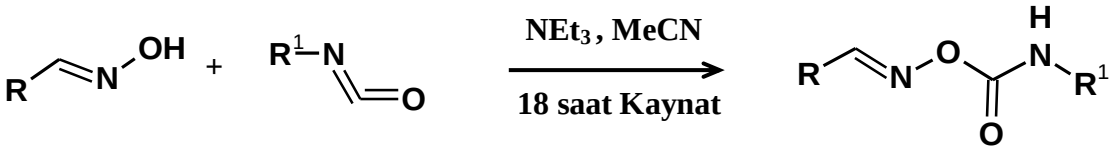
İzosiyanatlardan elde edilen karbamat bileşikleri tarım sektöründe çeşitli bakteri ve zarar vericilere karşı etkili ilaçlar olarak kullanılmaları ayrıca önem taşımaktadır. İzotiyokarbamatlar ise boyama ve baskı işlemlerinde, fotoğrafçılıkta, yabani otlara karşı ilaçların hazırlanmasında, suya dayanıklı boya imalatında yaygın olarak kullanılmaktadır.

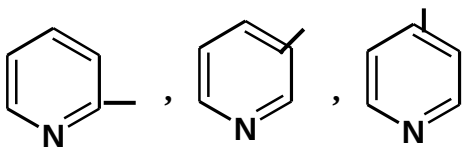
Yukarıdaki değinilenleri göz önüne alarak sunulan bu tez çalışmasında heterosiklik oksimlerin (örneğin, 2-, 3-, ve 4- piridin aldoksimlerin ve bu bileşiklerin anoloğu olan 2-, 3-, 4-hidroksipiridinlerin) çeşitli alifatik ve aromatik izosiyanatlarla alkilasyon reaksiyonları geniş olarak araştırılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda adı geçen aldoksimlerin ve alkollerin bazik ortamda izo- ve izotiyo- siyanatlarla alkilasyon reaksiyonları gerçekleştirilerek onların uygun karbamat bileşikleri elde edilmiştir. Bu konu üzere kapsamlı çalışmalar ilk defa Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.

Genellikle 2-, 3-, 4- piridin aldoksimlerin izosiyanatlarla alkilasyon reaksiyonlarının araştırılması hem pratik hemde teorik bakımdan önem taşımaktadır.

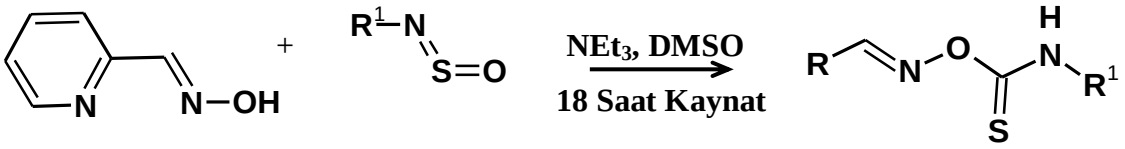
Literatür araştırmalarından belli olduğuna göre heterosiklik aldoksimlerin ve alkollerin izosiyanatlarla alkilasyon reaksiyonları yeterince araştırılmamıştır. Bu bakımdan adı geçen oksimlerin izo- ve izotiyo- siyanatlarla alkilasyon reaksiyonları pratik yönden daha önemli bileşikler elde edeceğimize güvendiğimiz için çalışmaya başladık. Kaydetmek gerekirki bu tür çalışmalarda genel olarak bazik katalizörler kullanılmaktadır. Yüksek basınç ve sıcaklıkta bu reaksiyonlar katalizör olmadanda yapılabilir. Ancak elde edilen ürünlerin verimi çok düşük olduğu için üstünlük bazik tipli katalizörler varlığında çalışmalara önem verilmiştir. Araştırmaların daha geniş kapsamda yapılması için bu tez çalışmamızda çeşitli çözücüler (DMFA, DMSO, THF vb.) kullandık. Amacımız çeşitli çözücülerin elde edilen ürünün (karbamatların) verimine etkisini ortaya çıkarmak olmuştur. Alkilasyon reaksiyonları aşağıdaki şema üzere gerçekleştirilmiştir.



Burada; R= 

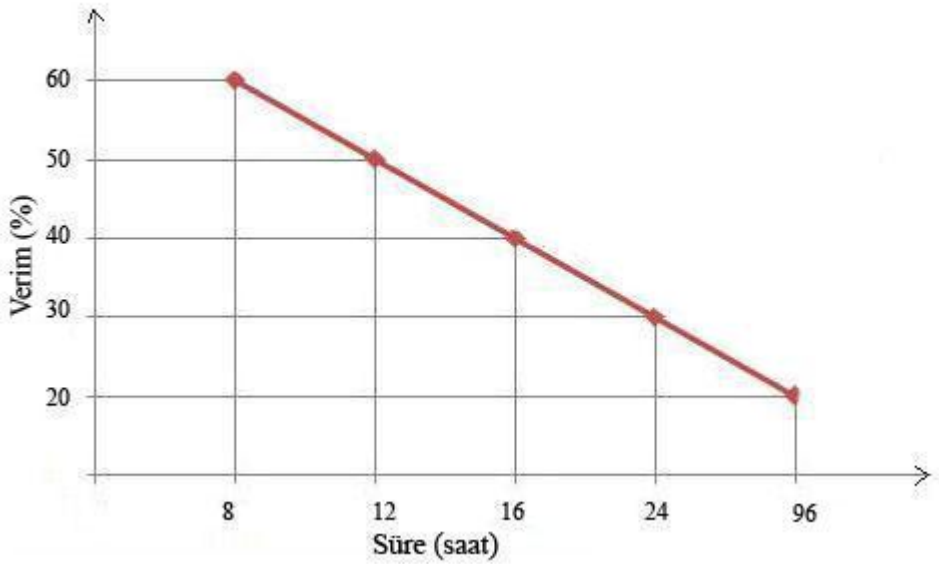
R^1= **C_6H_5-**

Diğer yandan yukarıda adı geçen piridin aldoksimlerin izotiyosiyanatlarla alkilasyon reaksiyonlarıda araştırıldı. Bu reaksiyonda da reaksiyon şartları izosiyanatlarda olduğu gibi uygulandı. Ancak izosiyanatlardan tek fark reaksiyon için kullanılan çözücünün DMSO olmasıdır. Reaksiyon aşağıdaki şema üzere yürümektedir.

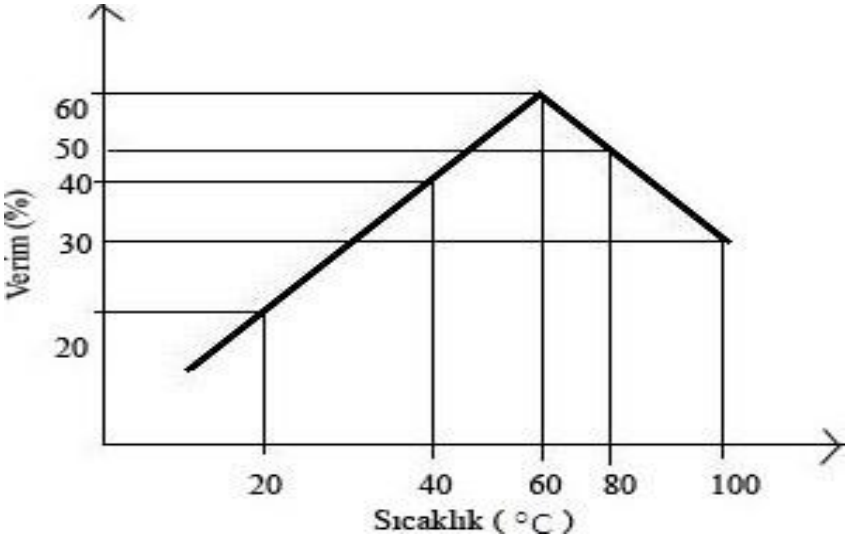


R= 2-, 3-, Piridin Aldoksim **R^1= CH2=CH-CH_2-**

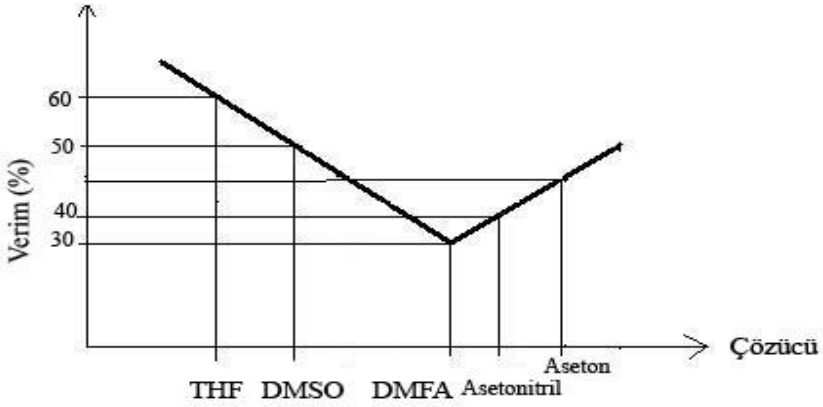
Alkilasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen ürünlerin maksimum verime ulaşmak için çeşitli şartlarda reaksiyonlar yapıldı. Bu amaçla reaksiyon sıcaklığını, reaksiyon süresini, katalizör ve reaksiyona sokulacak çıkış maddelerinin oranları değiştirildi. Diğer yandan kullanılan çözücülerinde çok etkisi olduğu tespit edildi. Yukarıda saydığımız faktörler ayrı ayrı uygulanılmaya başlanıldı. Yapılan çok yönlü araştırmalar sonucunda maksimum ürün elde etmek için optimal reaksiyon şartları tespit edildi. En yüksek verim aşağıda belirtilen şartlarda elde edildi. Reaksiyon sıcaklığı 55-60 ºC , süre 8 saat, çıkış maddelerinin oranı 1:1, katalizör trietilamin ve çözücü olarak THF veya THF+DMF(2:1)(THF+DMSO). Bu şartlar altında yapılan reaksiyondan elde edilen karbamatların verimi %60-65 olarak belirlendi. Sıcaklık, reaksiyon süresi ve kullanılan çözücünün reaksiyon verimine etkisi aşağıdaki grafiklerde gösterilmiştir.



Grafik 1: Reaksiyon süresinin verime olan etkisi



Grafik 2: Reaksiyon sıcaklığının verime olan etkisi



Grafik 3: Reaksiyonda kullanılan çözücülerin verime olan etkisi

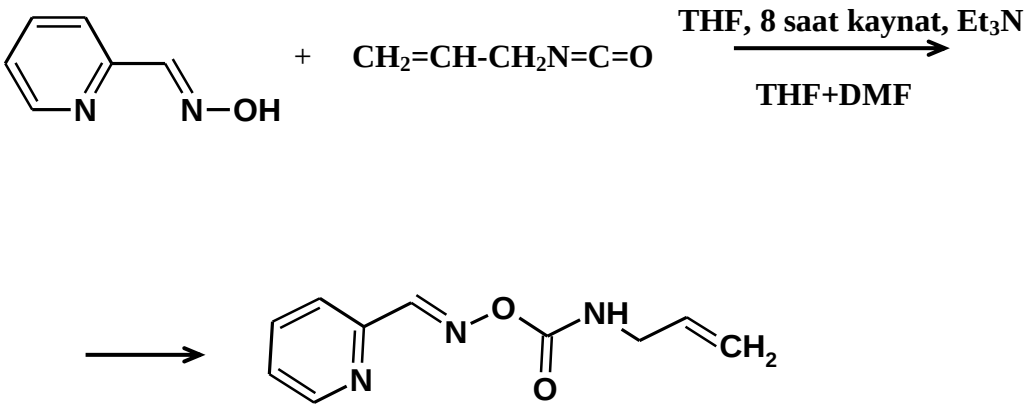
Şunu belirtmek gerekirki reaksiyon ürünlerinin verimine etkisini gösteren bir diğer faktör kullanılan hammaddelerin yapılarına bağlılıklarıdır. Örneğin alkilasyon reaksiyonları için kullanılan 2-, 3-, 4- piridin aldoksimlerden en aktif olanı 3- ve 4- yapıdakilerinin olduğu belirlendi. Optimal şartlarda 2-pridin aldoksimlerden elde edilen ürün(karbamat), diğerlerinden elde edilen ürünlerden %10-15 düşük verimde olduğu tespit edildi. Şunu belirtelimki kullanılan aldoksimler yanlızca (E-) izomer yapısında olmuştur. Diğer (Z-) izomer yapılı piridin aldoksimlerin kullanılması gelecek çalışmalarda ayrıca konu olarak ele alınması düşünülmektedir.

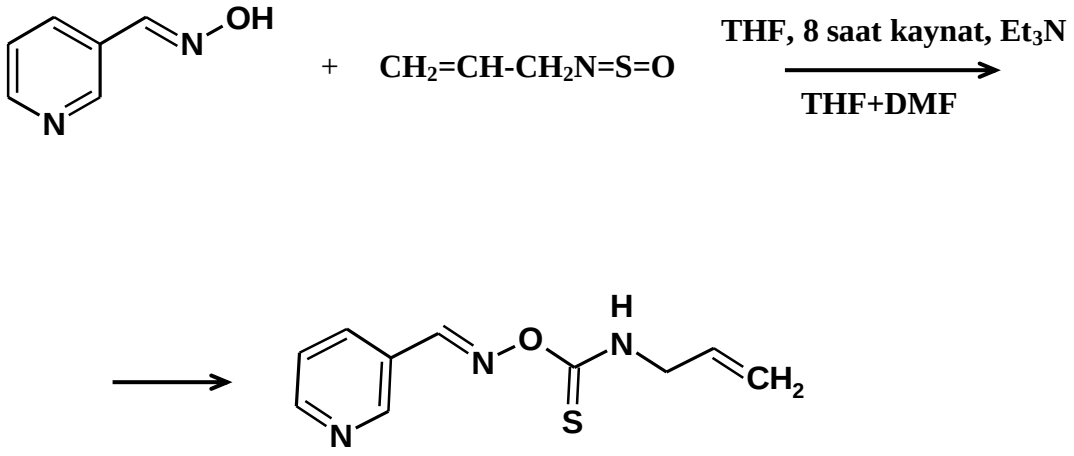
Bir diğer hammadde olarak kullandığımız izosiyanatlardan (fenil-, butil-, allilizosiyanatlar) en etkilisi (yüksek verimli) fenilizosiyanattır.

Alifatik izosiyanatlarla yapılan alkilasyon reaksiyonlarında ürünlerin düşük verimde olması, yapısı belli olmayan yan ürünlerin oluşmasındandır.

Reaksiyon sonucunda elde edilen metodlar fiziko-kimyasal metodlarla (NMR, elementel analiz vb.) tespit edildi. Mesela, IR spektroskopi yardımıyla oluşan karbamat bileşiklerinin yapılarında pridin ve fenil radikalleri için karakteristik 780, 1450, 1600 pikleri,1720 cm^{-1} karbonil grubu, 1595-1610 cm^{-1}piki CH=N (E izomer) grubu, 1100 ve 2500 cm^{-1} pikleri eter ve NH- grupları için karakteristiktir. Elde edilen karbamatların (ürünlerin) yapıları ^{1}H NMR ve ^{13}C-NMR ile de aydınlatıldı. Mesela ^{1}H NMR ile yukarıda gösterilen karbamat bileşiklerin yapılarında;
^{1}H NMR($CDCl_3$): δ 7.21-6.54 (t,m,4H,Py halkası): 9.86 (s,1H,N-H): 7.61-7.43 (m,5H,Ar) ve ^{13}C NMR ($CDCl_3$): δ 165,146,135,114,112,150,136,128,126,121
verileri bulunmuştur. Elementel analiz ve ^{13}C NMR yöntemleri ile de bileşiklerin yapıları tespit edilmiştir.

Tez konusu üzerinde yapılan araştırmaların devamı olarak, hammadde olarak diğer alifatik izosiyanat ve izotiyosiyanatlarla da alkilasyon reaksiyonları yapıldı. Amacımız fenil radikalinin (fenilizosiyanat) allil ve tiyoallil radikalleri ile yer değiştirmeleri sonucunda elde edilen ürünlerin verimine etkilerini belirlemek olmuştur. Diğer yandan konuyu genişleterek yapısında allil ve tiyoalllil grupları bulunduran yeni karbamat bileşikleri sentezlenmeye çalışıldı. Adı geçen bu izosiyanatların alkilasyon reaksiyonları yukarıda bulduğumuz optimal şartlarda yapıldı. Reaksiyon aşağıda gösterilen şema üzere yürümektedir:

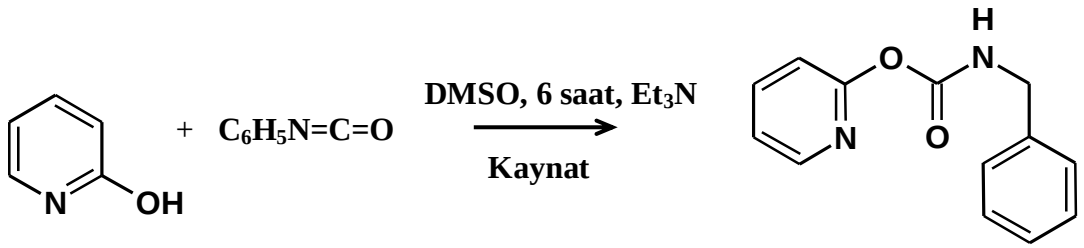




Detaylı araştırmalar sonucunda gösterilen bu reaksiyonların kolay yürümesi ve elde edilen bileşiklerin dayanıklı olduğu belirlendi. Ancak tiyo bileşikler keskin kokulu, siyah renkli, özlü bileşiklerdir.Elde edilen bileşiklerin yapıları yukarıda gösterilen fiziko kimyasal metodlarla tespit edilmiş oldu. Reaksiyon sonucunda en iyi ürün allilizosiyanatla (% 40-45) elde edildi.

Yukarıda kaydetmiş olduğumuz gibi izosiyanatların alkoller(dialkoller) ile alkilasyon reaksiyonları çok geniş şekilde araştırılmıştır. Reaksiyon sonucunda poliizosiyanatlar (dioller) sentezlenmiş ve polimer kimyasında geniş kullanım alanına sahip olmuştur. Bu değinilenleri göz önüne alarak literatür araştırmalarında

heterosiklik alkollerle (örneğin 2-, 3- ve 4- hidroksipridinlerle) alkilasyon reaksiyonlarının yapılmadığı belli olduğundan ve çalışma konusuna yakın olduğundan piridin alkollerin izosiyanatlarla alkilasyon reaksiyonlarınıda yapmaya karar verdik. Aşağıdaki şema üzere yürüyen bu reaksiyonlardan elde edilen karbamatların hem teorik hemde pratik bakımdan önemli olduğu kanaatine vardık. Şema aşağıdaki gibi yürümektedir:



Aynı reaksiyon şartlarında diğer piridoller (3-, 4- hidroksipiridinler) de reaksiyona sokulmuş ve sonuç olarak iyi verimle uygun karbamat bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları yukarıda gösterilen metodlarla tespit edilerek yeni karbamatlar sentezlendi. Böyle karbamatlar dayanıklı, yarı katı bileşikler olup, ilaç maddeleri tarımda herbisit veya fungisit olarak kullanılması için araştırmalara başlanması öngörülmektedir.

Genel olarak tez konusu ile ilgili detaylı bilimsel araştırmalar yapılarak aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

1- Literatürde çok az bilinen (E-) 2-, 3- ve 4- piridin aldoksimlerin fenil, butil izosiyanatlarla alkilsyon reaksiyonları tersiyer aminler katalizörlüğünde yapılarak uygun karbamat bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları fizikokimyasal metodlarla tespit edilmiştir.

2- Yukarıda adı geçen aldoksimlerin doymamış alifatik izo- ve izotiyosiyanatlarla alkilasyon reaksiyonlarından yapısında doymamış allil grubu bulunduran piridin karbamatlar elde edilerek yapıları çeşitli metodlarla tespit edilmiştir.

3- Hidroksi piridinlerin (2-, 3- ve 4- yapıları) fenil-, allilizosiyanatlarla alkilasyon reaksiyonlarından uygun yeni karbamat bileşikleri sentezlenmiş ve reaksiyon etkinlikleri belirlenmiştir.

8. KAYNAKLAR

Addor, R. W., 1965. Synthesis of dithiolone oxime carbamate insecticides, Chemical Research and Development Labaratories, Agricultural Division, American

Aydın, M., 1992, Toluen-2,4-Diizosiyanat ile dihidroperoksit ve dioller arasındaki reaksiyonların ve kinetiklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, İstanbul

Azad, S., Kumamoto, K., Uegaki, K., Khikawa, Y., Kotsuki, H. 2006. A new praetical method for the synthesis of unsymmetrical ureas via high-pressure-promoted condensation 2,2,2-trichloro ethyl carbamates(Troc-carbamates) with amines, Tedrahedron Letters 47(2006) 587-590

Cane-Honeysett, D. J., Dowle, M. D., Wood, M. E., 2005, A stereocontrolled route to protected isocyanates from alcolhols, Science direct, Tedrahedron 61, 2141-2148

Corkins, H. G., Osgood, E. R., Storace, L., Limpel, L. E., Simcox, P. D., 1980, Stereochemical effects in carbamate ınsecticides: Effect of E,Z configuration on the insecticide activity of 1,1-bis(methylthio)-3,3-dimethyl-2-butanone o-[(alkylamino)carbonyl] oximes, J. Agric food chem., 28, 1108-1115

Cyanamid Co., Princeton, NJ. Vol:13, No:3, p207

Dougherty, J. M., Jimenez, M., Hanson, P. R., 2005, Syntehesis of cyclic sulfamoly carbamates and ureas via ring-closing metathesis, Science direct, Tedrahedron 61, 6218-6230

Erdik, E.,Doç. Dr., Denel Organik Kimya

Friedman, R., Gemrich, E. G. 1971. Pesticidal activity of α,α-bis(alkythio) oxime carbamates, J. Arg. Food Chem. Vol:19, No:5, 865

Fukuto, T.R., 1969. J. Agric Food Chem, 17: 923

Gabriele, B., J. Org. Chem., 2004, 69: 4741-4750

Grzyb, J. A., Shen, M., Yoshina-Ishii, C., Chi, W., Brown, R. S., Batey, R. A., 2005, Carbamoylizidazolium and thicarboylizidazolium salt : novel reagents for the synthesis of ureas, thioureas, carbamates, thiocarbamates and amides, Science direct, Tedrahedron 61, 7153-7175

http:/infochembio.ethz.ch

http:/en.wikipedia.org

Johntson, T.R., Lomex, N.R., J. Med. Chem., 1984, 27: 1422-1430

Kadı, Ç., 1996, Çeşitli diizosiyanatların diollerle, mono ve dihidroperoksitlerle olan reaksiyonların mekanizması ve kinetiğinin incelenmesi, Doktora tezi, İstanbul

Kara, A., 1995, Çeşitli oksimlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek lisans tezi, Bursa

Katritzky, A. R., Manju, K., Singh, S. K., Meher, N. K., 2005, Benzetriazole mediated amino-, amido-, alkoxy-, and alkiylthio-alkylation, Tedrahedron 61(2005) 2555-2581

Khalil, Z. H., Abdelhafez, A. A., Yanni, A. S., Moharram, A. M. 1998. Studies on metal chelates of 8-hidroxy-5-quinolyl ketone oxime o-carbamoyl and o-thiocarbamoyl derivaties as bactericides, Bull. Chem. Soc. Jpn. 61: 4143-4146

Kopman, K.T., Tedrahedron Letters, 1994, 35: 4055-4058

Latif, N., Mishricy, N., 1977. İnd. J. Chem., 15B, 118

Lewandawski, G., Milchert, E., 2005, Thermal decomposition of methylene-4-4'-di(ethylphenyl-carbamate) to methylene-4-4'-di(phenylisocyanate), Journal of hazardous A 119, 19-24

Masusi, Y., Watanabe, H., Masui, T. 2004. One-pot synthesis of N-acyl-subsitituted sulfamides from chlorosulfonyl isocyanate wia the Burgess-type intermediates, Tedrahedron Letters 45(2004) 1853-1856

Nakayama, A., Iwamura, H., Niwa, A., Nakagawa, Y., 1985, Development of insect juvenile hormone active oxime o-ethers and carbamates, J. Agric Food Chem., 33: 1031-1041

Saad, M., Mrlina, G., Calmon, P. 1992. Synthesis and in vitro anticholinesterase activity of a series of oxime n-methyl carbamates structure-activity relationships, J. Agric. Food Chem. 40: 1249-1256

Schoenewaldt, E. F., Kinnel, R. B., Davis, P., 1968, Improved synthesis of anti-benzaldoksime, concomitant cleavage and formylation of nitrones, The journal of organic chemistry, 4270-4272

Trambauze, V., Mion, L., Garmelly, L., Commeyras, A. 2001. Reactivity of organic isocyanates with nucleophilic compounds: amines; alcohls; thiols; oximes; and phenols in dilute organic solitions, Advances in Enviromental Research 6(2001) 45-55

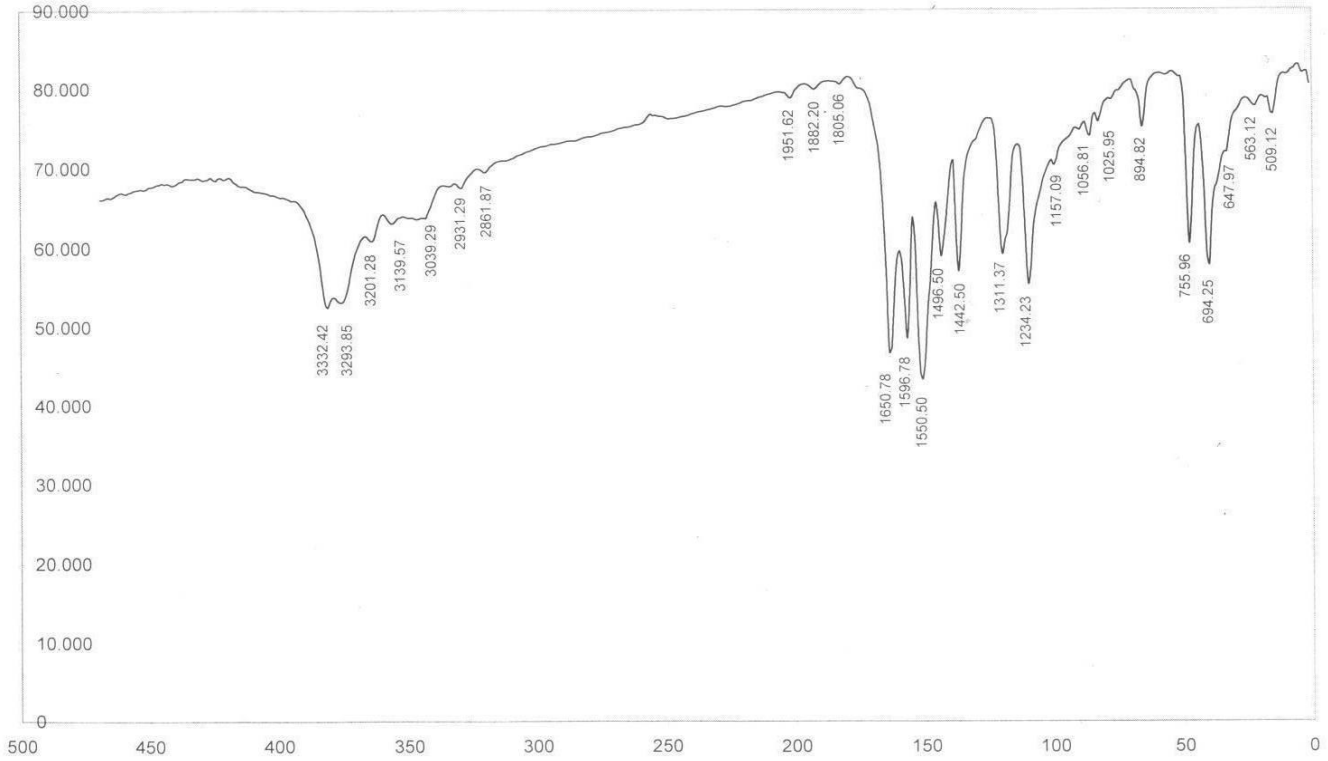
Twirt, R.C., Muir, R.D., Mizuba, S., 1969. J. Med. Chem., 12: 349

Ullmann 3 Aufl. Bd, B. 1957 S.1.

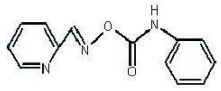
Uyar, T., 1998, Organik Kimya, 9. Baskı, Palme Yayıncılık, Ankara

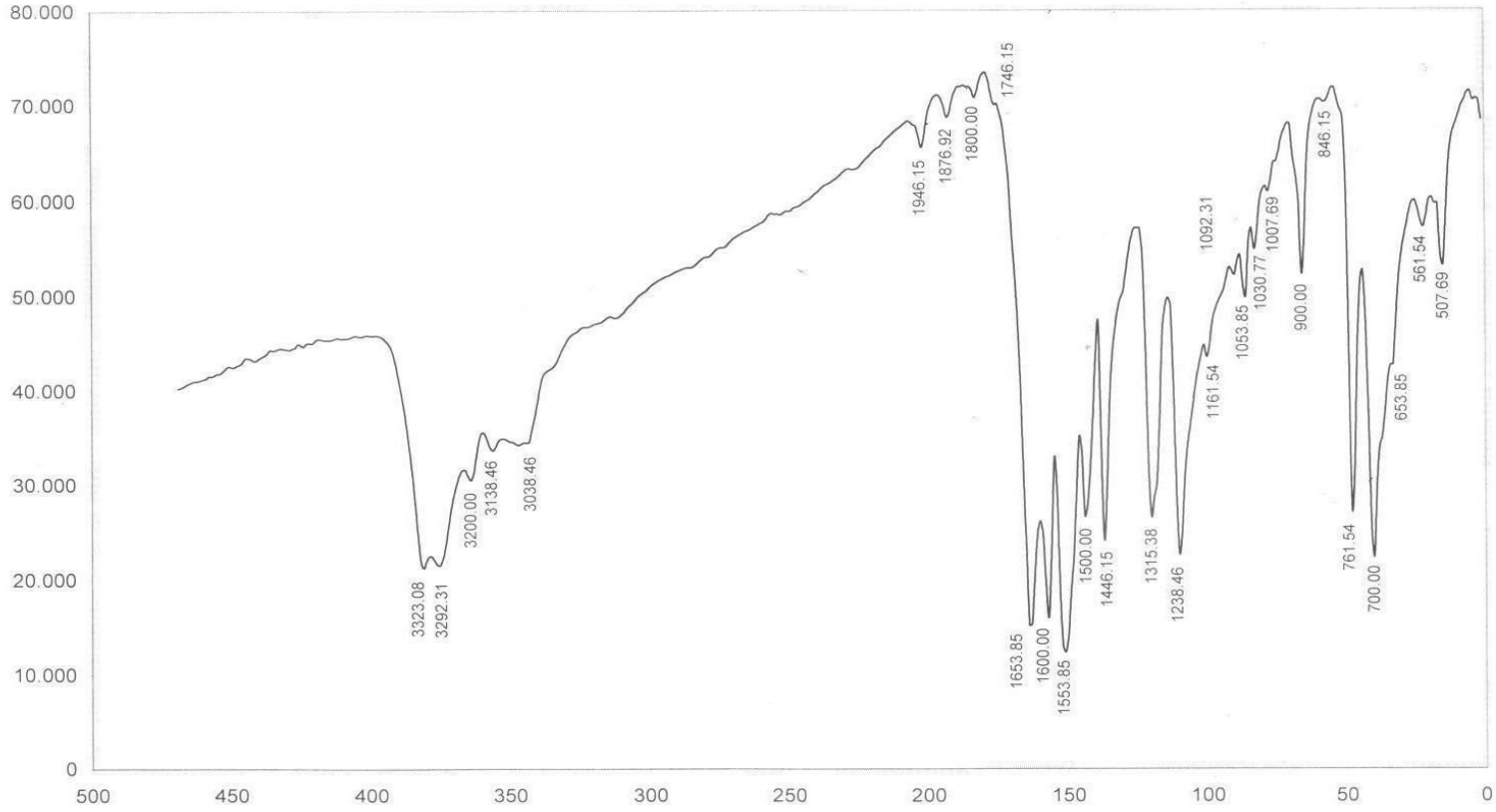
Wicks, D. A., Wicks, Z. W., 2000, Blocked isocyanates III part B: Uses and applications of blocked isocyanates, Progress in organic coating, 41(2001)1-83

Yoshida, H., Ohtsuka, H., Ogata, T., Matsumoto, K., 1987. Synthesis of novel 4,6-diazopiro(2,3)hex-1-en-5-ones by the reaction of diphenylcyclopropenone oxime with isocyanates, Chemistry Letters, pp 659-660

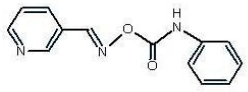


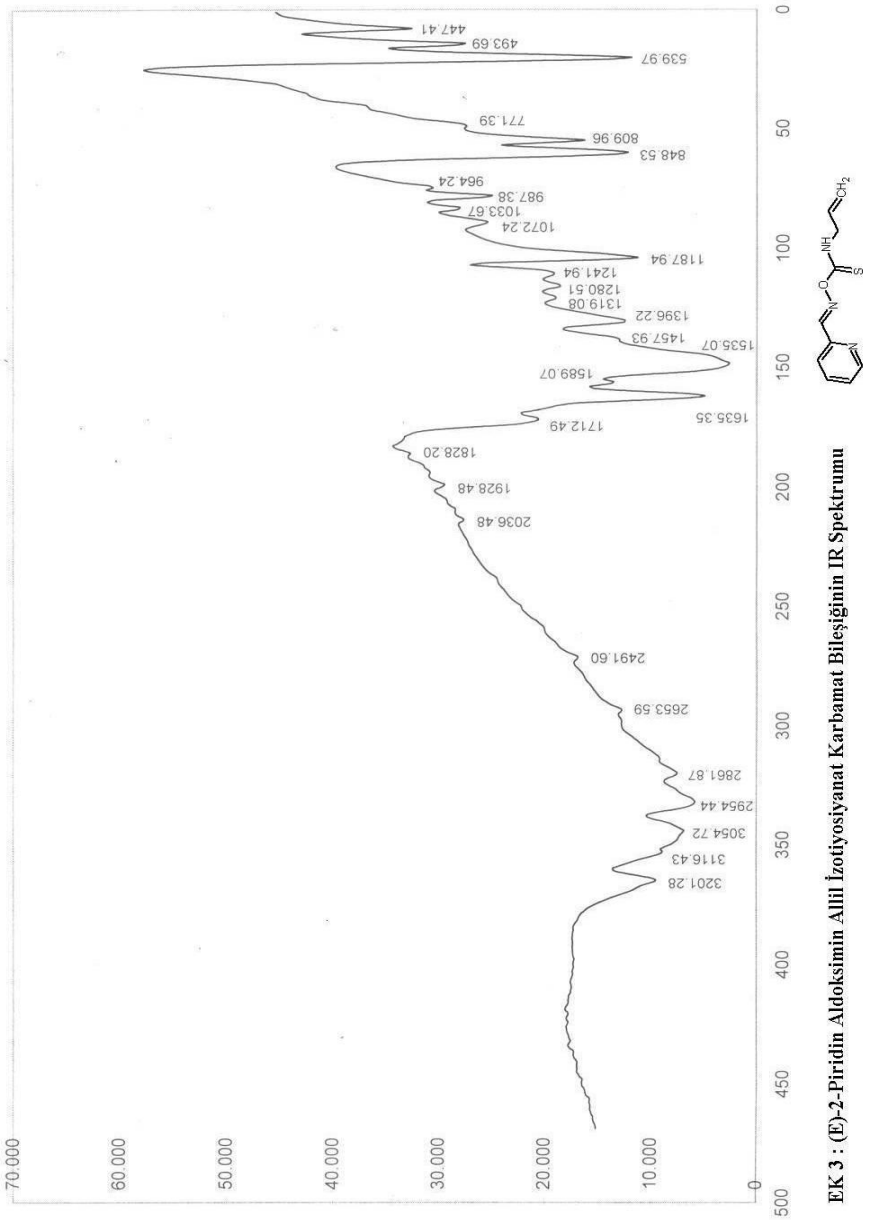
EK 1 : (E)-2-Piridin Aldoksimin O-Fenil Karbamat Bileşiğinin IR Spektrumu



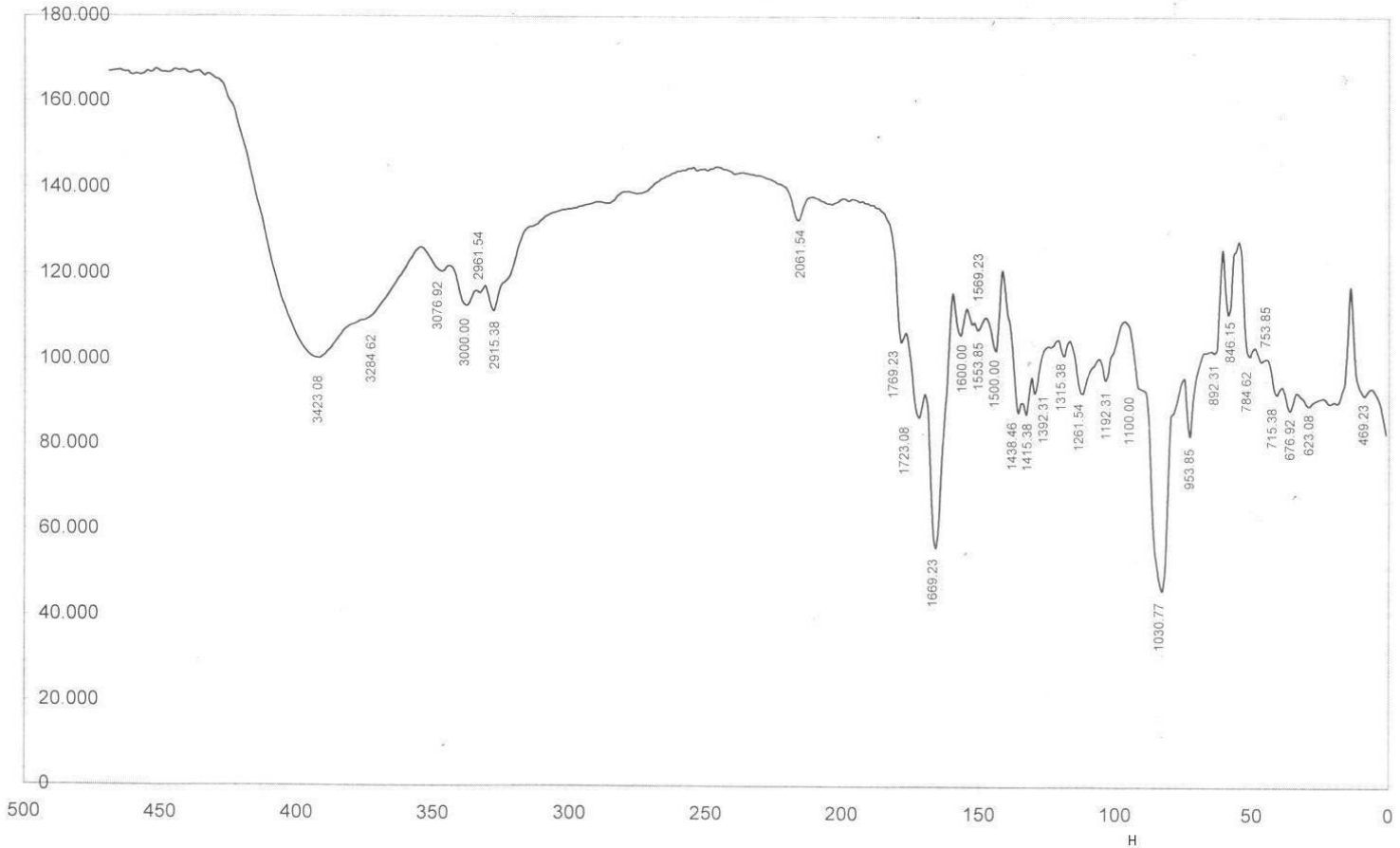


EK 2 : (E)-3-Piridin Aldoksimin O-Fenil Karbamat Bileşiğinin IR Spektrumu

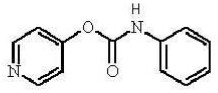


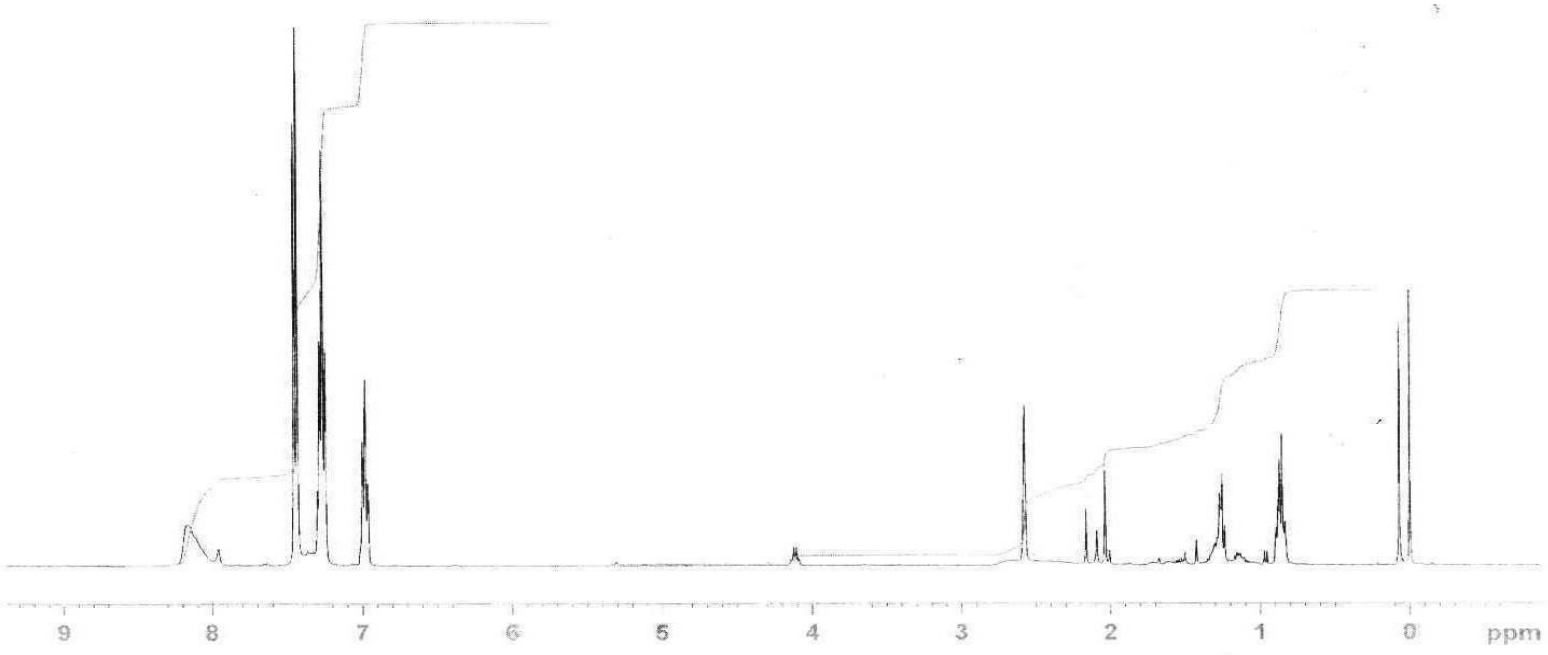


EK 3 : (E)-2-Piridin Aldoksimin Allil İzotiyosiyanat Karbamat Bileşiğinin IR Spektrumu

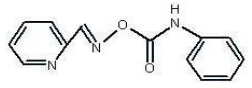


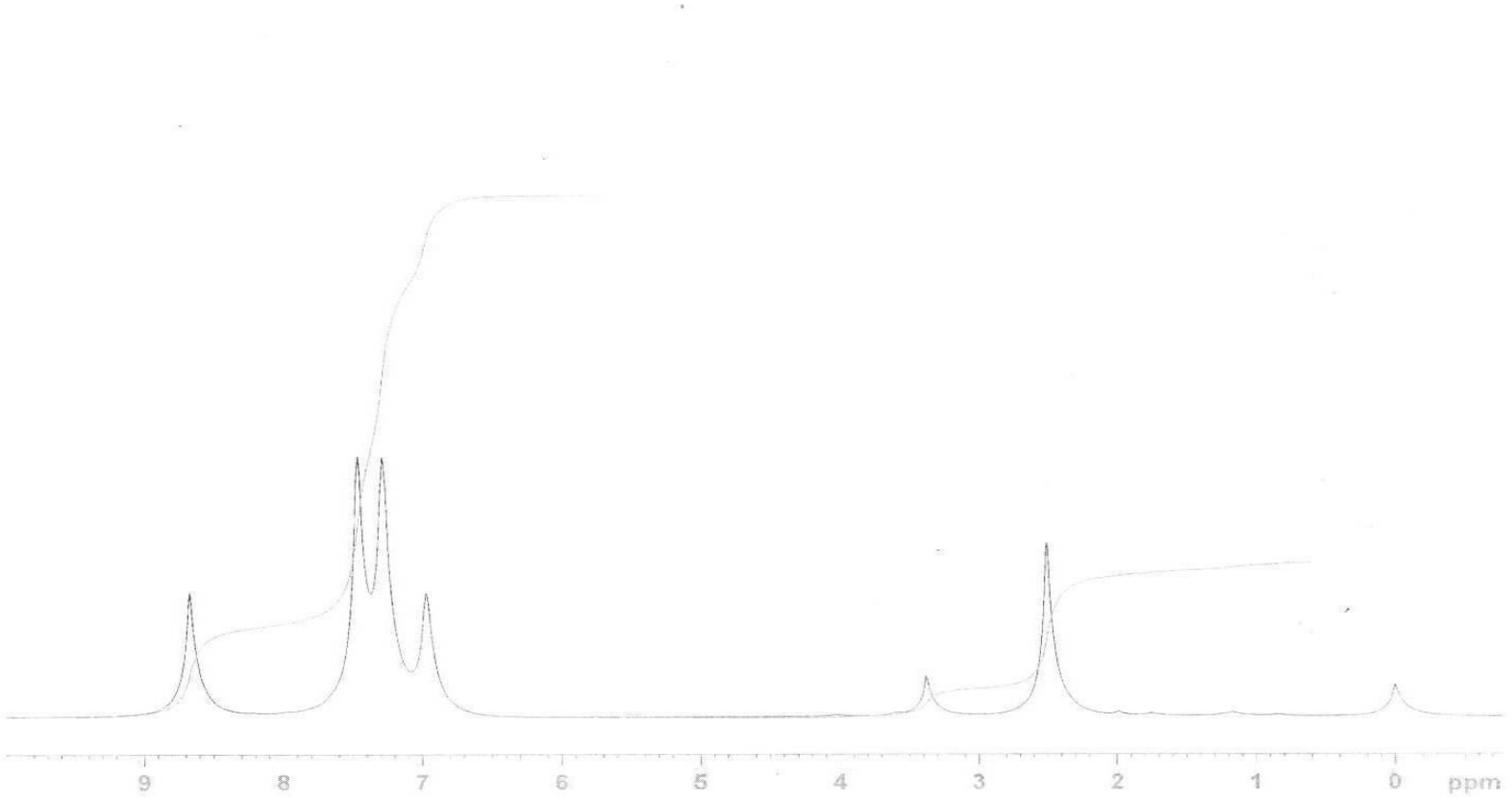
EK 4 : 4-Hidroksi Piridinin Fenil İzosiyanatla Oluşturduğu Karbamat Bileşiğinin IR Spektrumu



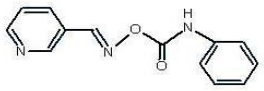


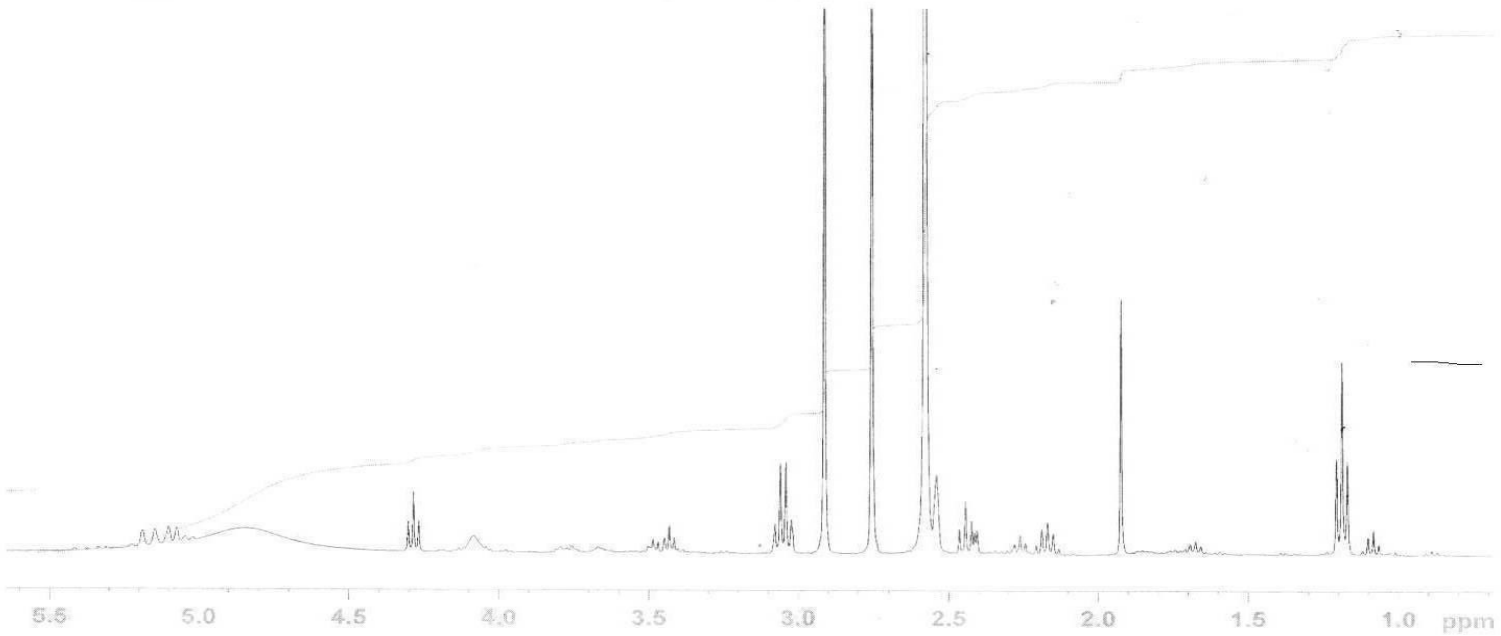
EK 5 : (E)-2-Piridin Aldoksimin O-Fenil Karbamat Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu



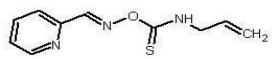


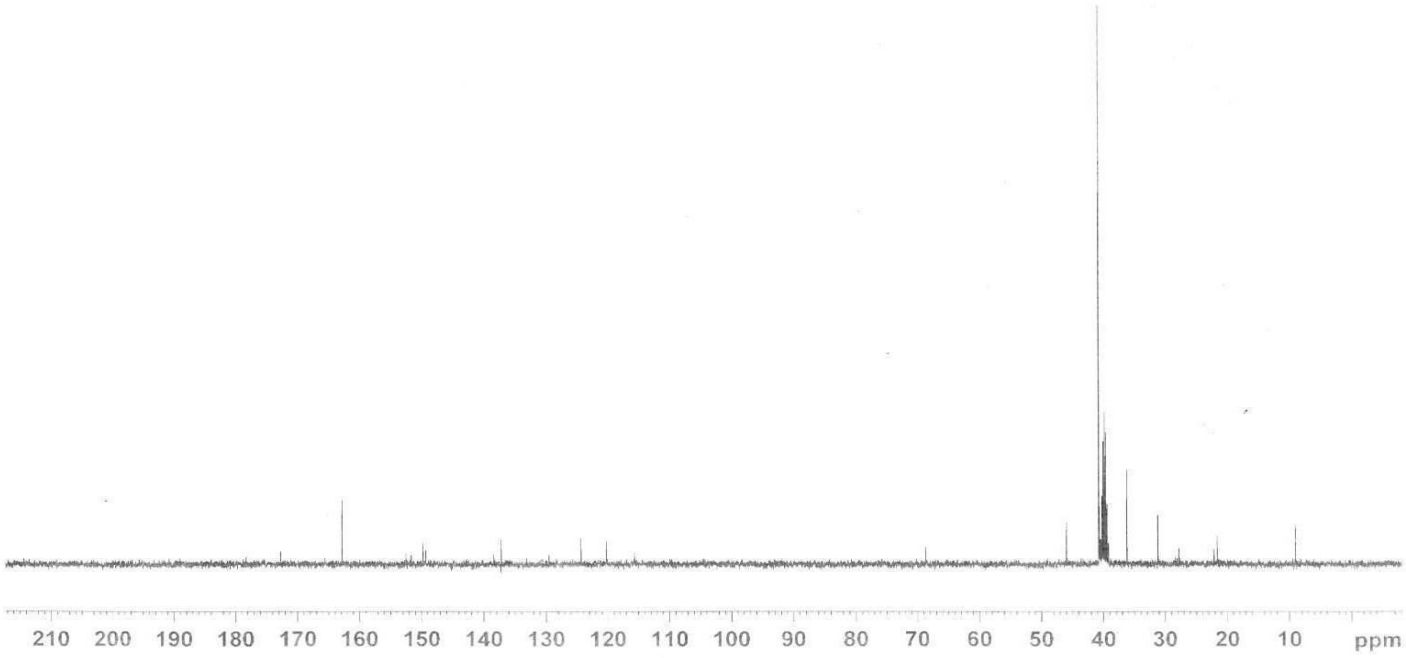
EK 6 : (E)-3-Piridin Aldoksimin O-Fenil Karbamat Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu



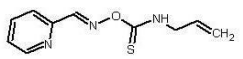


EK 7 : (E)-2-Piridin Aldoksimin Allil İzotiyosiyanat Karbamat Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrumu





EK 8 : (E)-2-Piridin Aldoksimin Allil İzotiyosiyanat Karbamat Bileşiğinin ^{13}C NMR Spektrumu



EK 9 : (E)-4-Piridin Aldoksimin O-Fenil Karbamat Bileşiğinin ^{1}H NMR Spektrun