

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZOMETİN BİSMALEİMİD TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Recep ERGU

Anabilim Dalı :Kimya

Programı :Organik Kimya

Manisa 2005

CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

AZOMETİN BİSMALİMİD TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Recep ERGU

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 7.07.2005

Tezin Savunulduğu Tarih : 4.08.2005

Tez Danışmanı : Doç. Dr. İnci DURUCASU

Diğer Jüri Üyeleri : Yrd. Doç.Dr. Nilgün YENİL (C.B.Ü)

Yrd. Doç.Dr. Şerafettin DEMİÇ (E. Ü)

Manisa 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
İçindekiler	I,II
Şekil ve Şema listesi	III,IV, V,
Tablo Listesi	VI
Kısaltmalar Listesi	VII
Teşekkür	VIII
Türkçe özet	IX
Abstract	X
1. GİRİŞ	1
1.1 Bismaleimidler	3
1.2 Aminlerin Anhidritlerle Açillenmesi	4
1.3 Schiff Bazı Reaksiyonları	5
1.4 Schiff Bazı Reaksiyonlarının Mekanizması	6
1.5 Aromatik Nitro Bileşiklerinin Aminlere İndirgenme reaksiyonları	6
1.6 Bazı Bismaleimid Bileşiklerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu	8
1.7 Isısal Olarak Kararlı Poliimidlerin Sentezi	10
1.8 Kullanılan Materyaller	13
2. KULLANILAN YÖNTEMLER	14
2.1 Schiff Bazı Sentezleri	15
2.1.1 N,N ^I -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-benzendiamin Sentezi	15
2.1.2 N,N ^I -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]benzidin Sentezi	16
2.1.3 N,N ^I -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-1,5-naftalendiamin Sentezi	17
2.1.4 N,N ^I -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-2,5-dimetilbenzendiamin Sentezi	17
2.1.5 N,N ^I -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-2,3,5,6-tetrametilbenzendiamin Sentezi	18
2.1.6 N,N ^I -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-3,5,3 ^I 5 ^I -tetrametilbenzidin Sentezi	19
2.1.7 N,N ^I -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-benzendiamin Sentezi(II.Yol)	20
2.2 Yöntem 2	21
2.2.1 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolan Sentez Reaksiyonu	21
2.2.2 Hidrazinyum monoformatın Hazırlanması	21
2.2.3 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolanın Hidrazinyum monoformat ile İndirgenmesi	21
2.2.4 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolanın Pd /C Katalizör Kullanılarak İndirgenmesi	23
2.2.5 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolanın SnCl ₂ .2H ₂ O İle İndirgenmesi	23
2.2.6 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolanın TBAB ve SnCl ₂ .2H ₂ O İle İndirgenmesi	23
2.2.7 p-Nitrobenzaldehytin p-aminobenzaldehyde indirgenmesi	24
2.3 Yöntem 3	25
2.3.1 Maleanilik asit Sentezi	26
2.3.2 N-Fenilmaleimid Sentezi	26
2.4 Yöntem 4	27
2.4.1 Monomaleamik Asit Sentezi	27
2.4.2 Bismaleamik Asit Sentezi	28
2.4.3 Bismaleimid Bileşiğinin Sentezi	28
3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	29
3.1 N,N ^I -Bis(p-nitrofenil)metiliden]-p-benzendiamin Sentez Reaksiyonu Sonuçları	29
3.2 N,N ^I -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]benzidin Sentez Reaksiyonu Sonuçları	31
3.3 N,N ^I -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-1,5-naftalendiamin Sentez Reaksiyonu Sonuçları	32

3.4	N,N ¹ -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-2,5-dimetilbenzendiamin Sentez Reaksiyonu Sonuçları	35
3.5	N,N ¹ -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-2,3,5,6-tetrametilbenzendiamin Sentez Reaksiyonu Sonuçları	36
3.6	N,N ¹ -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-3,5,3 ¹ 5 ¹ -tetrametilbenzidin Sentez Reaksiyonu Sonuçları	37
3.7	N,N ¹ -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-benzendiamin Sentez Reaksiyonu (II. Yol) Sonuçları	38
3.8	2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolan Sentez Reaksiyonu Sonuçları	39
3.9	2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolanın İndirgeme Reaksiyonları Sonuçları	40
3.10	Maleanilik Asit Sentez Reaksiyonu Sonuçları	40
3.11	N-Fenilmaleimid Sentez Reaksiyonu Sonuçları	41
3.12	Monomaleamik Asit Sentez Reaksiyonu Sonuçları	42
3.13	Bismaleamik Asit Sentez Reaksiyonu Sonuçları	43
3.14	Bismaleimid Sentez Reaksiyonu Sonuçları	45
4.	SONUÇ	47
	Kaynaklar	48-49
	Özgeçmiş	50

ŞEKİL VE ŞEMA LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şema 1 : Poliazlaktonların sentez şeması	3
Şema 1.2.1 : Aminlerin anhidritlerle açillenme reaksiyonu	4
Şema 1.2.2 : Siklik anhidritlerin aminlerle reaksiyonu	4
Şema 1.3 : Schiff bazı reaksiyon şeması	5
Şema 1.4 : Schiff bazı reaksiyonlarının mekanizması	6
Şema1.5 : Nitro bileşiklerinin metal katalizör ile aminlere indirgenme mekanizması	7
Şema1.6 : Bismaleimidlerin elde ediliş yöntemi	9
Şema 1.7 : Bazı bismaleimidlerin sentez yöntemi	11
Şema 2.1 : Azometin bağı içeren bismaleimid bileşiklerinin sentez yöntemi (Yöntem 1)	14
Şema 2.2 : İmin bağı içeren bismaleimid bileşiklerinin sentez şeması (Yöntem 2)	22
Şema 2.3 : Aromatik bileşiklerin formilasyonu ve bismaleimid sentez yöntemi (Yöntem 3)	25
Şema 2.4 : İmin bağı içeren bismaleimid bileşiklerinin sentez yöntemi (Yöntem 4)	27
Şekil 3.1.1 : p-Fenilendiamin ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan hedeflenen bileşiğin yapısı	29
Şekil 3.1.2 : p-Fenilendiamin ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu	29
Şekil 3.1.3 : p-Fenilendiamin ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan elde edilen ürüne ait ¹ H NMR spektrumu	30
Şekil 3.2.1 : p-Nitrobenzaldehit ile benzidinin reaksiyonundan hedeflenen ürün	31
Şekil 3.2.2 : p-Nitrobenzaldehit ile benzidinin reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu	31
Şekil 3.2.3 : p-Nitrobenzaldehit ile benzidinin reaksiyonundan elde edilen ürüne ait ¹ H NMR spektrumu	32
Şekil 3.3.1 : 1,5-Naftalendiamin ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan hedeflenen ürün	32
Şekil 3.3.2 : 1,5-Naftalendiamin ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu	33
Şekil 3.3.3 : 1,5-Naftalendiamin ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan elde edilen ürünün ¹ H NMR spektrumu	34

Şekil 3.4.1	: p-Nitrobenzaldehit ile 2,5- dimetil fenilendiaminin reaksiyonundan hedeflenen bileşiğin yapısı	35
Şekil 3.4.2	: p-Nitrobenzaldehit ile 2,5- dimetilfenilendiamin reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu	35
Şekil 3.5.1	: 2,3,5,6-Tetrametilfenilendiamin ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan hedeflenen bileşiğin yapısı	36
Şekil 3.5.2	: 2,3,5,6-Tetrametilfenilendiamin ile p-nitrobenzaldehit reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu	36
Şekil 3.6.1	: p-Nitrobenzaldehit ile 3,5,3 ⁵ -tetrametilbenzidin reaksiyonundan hedeflenen ürün	37
Şekil 3.6.2	: p-Nitrobenzaldehit ile 3,5,3 ⁵ -tetrametilbenzidinin reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu	37
Şekil 3.7.1	: Oda sıcaklığında yapılan N,N ¹ -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-benzendiamin sentez reaksiyonundan (II. Yol) elde edilen ürünün IR spektrumu	38
Şekil 3.8.1	: 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolan	39
Şekil 3.8.2	: 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolan sentez reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu	39
Şekil 3.10.1	: Maleanilik asit	40
Şekil 3.10.2	: Maleanilik asit sentez reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu	41
Şekil 3.11.1	: N-Fenilmaleimid	41
Şekil 3.11.2	: N-Fenilmaleimid sentez reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu	41
Şekil 3.12.1	: Monomaleamik asit	42
Şekil 3.12.2	: Monomaleamik asit sentez reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu	42
Şekil 3.12.3	: Monomaleamik asit sentez reaksiyonundan elde edilen ürüne ait ¹ H NMR spektrumu	43
Şekil 3.13.1	: İmin bağı içeren bismaleamik asit bileşiği	43
Şekil 3.13.2	: Bismaleamik sentez reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu	44
Şekil 3.13.3	: Bismaleamik sentez reaksiyonundan elde edilen ürüne ait ¹ H NMR spektrumu	45
Şekil 3.14.1	: İmin bağı içeren bismaleimid bileşiği	45

- Şekil 3.14.2 : Bismaleimid sentez reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu 46
- Şekil 3.14.3 : Bismaleimid sentez reaksiyonundan elde edilen ürüne ait
 ^1H NMR spektrumu 46

TABLO LİSTESİ

		<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1.1	N,N ¹ -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-benzendiamin sentez reaksiyonu ürününün çözünürlük tablosu	15
Tablo 2.1.2	N,N ¹ -Bis[(p-nitrofenil)metiliden] benzidin sentez reaksiyonu ürününün çözünürlük tablosu	16
Tablo 2.1.3	N,N ¹ -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-1,5-naftalendiamin sentez reaksiyonu ürününün çözünürlük tablosu	17
Tablo 2.1.4	N,N ¹ -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-2,5-dimetilbenzendiamin sentez reaksiyonu ürününün çözünürlük tablosu	18
Tablo 2.1.5	N,N ¹ -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-2,3,5,6-tetrametilbenzendiamin sentez reaksiyonu ürününün çözünürlük tablosu	19
Tablo 2.1.6	N,N ¹ -Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-3,5,3 ¹ 5 ¹ -tetrametilbenzidin sentez reaksiyonu ürününün çözünürlük tablosu	20

KISALTMALAR LİSTESİ

Ac ₂ O	: Asetik anhidrit
Ar	: Aril
BMI	: Bismaleimid
BMPB	: 2,4-Bis(4-maleimidofenoksi)benzen
BMPEB	: 2,4-Bis(4-maleimidofenoksietoksi)benzen
BMPEN	: 2,7-Bis(4-maleimidofenoksietoksi)naftalen
BMPN	: 2,7-Bis(4-maleimidofenoksi)naftalen
¹³ C NMR	: ¹³ C Nükleer Manyetik Rezonans
DMF	: Dimetilformamid
DCM	: Diklorometan
DMSO	: Dimetilsülfoksit
¹ H NMR	: Proton Nükleer Manyetik Rezonans
IR	: İnfrared
MeOH	: Metanol
N(Et) ₃	: Trietilamin
NaOAc	: Sodyum asetat
Ni(AcO) ₂ ·4H ₂ O	: Nikel (II) asetat tetrahidrat
POCl ₃	: Fosfor oksiklorür
PTSA	: p-Toluensülfonik Asit
R	: Alkil
TBAB	: Tetrabütülamonyumbromür
THF	: Tetrahidrofuran
TLC	: İnce Tabaka Kromotografi
TMS	: Tetrametilsilan
s	: singlet
d	: dublet
m	: multiplet
t	: triplet

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. İnci DURUCASU'ya teşekkür ederim. Ayrıca, vermiş olduğu destekten ve emeklerden dolayı Yrd. Doç. Dr. Şerafettin DEMİÇ'e, laboratuarda karşılaőtığım sorunları çözmeme sağlayan ve desteğini daima yanımda hissettiğimiz Dr. Mustafa ESKİCİ'ye, yardımlarına baővurduğum Dr. Haluk DİNÇALP'e ve birlikte çalıştığımız Fatih TOKER'e, kimya bölümündeki diğer hocalarıma ve anlayışından dolayı eşim Radife ERGU'ya teşekkür ederim.

ÖZET

Bu tez, azometin (imin) bağı içeren bismaleimid türevlerinin elde edilme reaksiyonlarını içermektedir. 1,4-fenilendiamin gibi aril aminlerin, p-nitrobenzaldehit ile reaksiyonlarından iki imin bağı içeren Schiff bazı ürünleri elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin çözünürlüklerinin az olmasından dolayı yapıları kesin olarak karakterize edilememiştir. Bundan dolayı yeni bir sentez yolu tasarlanmıştır.

Yeni yöntemde, p-nitrobenzaldehitin karbonil grubunun etilen glikol ile asetal halkası ile korunarak, 2-p-nitrofenil-1,3-dioksolanın sentezi, bu bileşiğin 2-p-aminofenil-1,3-dioksolana indirgenerek imid türevlerinin elde edilmesi tasarlanmıştır. Ancak 2-p-aminofenil-1,3-dioksolan bileşiği elde edilememiştir.

Hedeflediğimiz bileşiklerin yapı izomerleri olan bismaleimidlerin sentezlerinde yapılmıştır. Bu imid bileşiklerinin yapısı IR ve ¹H NMR ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Aromatik nitro bileşikleri, azometin bağı, bismaleimidler, nitro bileşiklerinin indirgenmesi, Schiff bazı

ABSTRACT

This thesis is concerned with the synthesis of bismaleimide compounds containing azomethine linkages. The reaction of aryl amines, such as 1,4-phenylenediamine with p-nitrobenzaldehyde to obtain Schiff bases containing double imine bonds was investigated. The purification of the products obtained from this reaction, proved to be problematic due to the very low solubility in common organic solvents. These products could not be characterized ^1H NMR unambiguously. Therefore this approach was abandoned and different route was projected.

This new approach involved in the protection of the carbonyl group of p-nitrobenzaldehyde with ethylene glycol as acetal and then followed reduction of nitro function to amine of 2-p-nitrophenyl-1,3 dioxalane. The imidization of the resultant amine is followed by the formation of imine linkages to produce the Schiff bases. Various reduction methods were probed to reduce the nitro group selectively without affecting the protected acetal in the molecule. This transformation could not be achieved under the conditions investigated.

Previous synthesis of the isomeric bismaleimide was also studied. IR and ^1H NMR experiments were used for identification of these products.

Key words: Aromatic nitro compounds, azomethine linkage, bismaleimides, reduction of nitro compounds, Schiff bases

1 GİRİŞ

Kimya bilimi, atomlar ve moleküller arasında gerçekleşen elektron ve enerji alışverişleri sonucunda oluşan yeni moleküler yapıların analizi ve bu yeni yapıların kullanım alanlarının oluşturulması olarak tanımlanabilir. Yeryüzündeki bütün yaşamların temelinde hiç durmadan devam eden kimyasal işlemler vardır. Fakat insanoğlu, bütün bu devininin çok az bir kısmını kontrol edebilmektedir. İnsanoğlu son iki bin yılda oluşturduğu kimya bilgisini kullanarak, giderek artan oranda kimyasal olayları anlamaya, kontrol etmeye çalışmakta ve yeni teknolojiler geliştirmektedir. Ancak yaşadığı çevreyi daha çok tahrip etmekte, kirletmekte ve sosyoekonomik sorunlara sebep olmaktadır. Fakat tabiatta gerçekleşen kimyasal işlemlerde atık sorunu yoktur ve olağanüstü bir kimyasal döngü-denge sistemi vardır. Bu olağanüstülükte yatan temel gerçek termal enerji ve termal kimyasal mekanizmalardan ziyade fotokimyasal enerji ve mekanizmaların kullanılmasıdır. Fotokimyasal işlemler ışık ile yani güneş enerjisi ile gerçekleşmektedir.

Fotokimya bilimi ışığın moleküller ve atomlar ile olan etkileşimini inceleyen bilim dalıdır ve enerji açısından klasik termal işlemlerden çok daha üstündür. Moleküller arası elektron alışverişleri, enerji ve yük transferi için gerekli olan enerjiyi ışık radyasyonu gereğinden fazla ve kolaylıkla sağlamaktadır. Yüksek sıcaklık gerektiren termal bir reaksiyonu, uygun dalga boyunda veya güneş ışığı altında ve uygun katalizör kullanımı ile çok düşük sıcaklıklarda yapmak mümkündür. Örneğin yeşil yapraklı bitkiler +50 °C sıcaklıkta ve -40 °C soğukta da fotosentez yapabilmektedir.

Fotokimyasal işlemlerde temel esas ve sıra **a) ışık radyasyonunun bir molekül tarafından absorplanması b) molekülün, elektronik yapısının özelliğine göre almış olduğu bu enerjiyi elektron veya enerji transferi ile diğer bir moleküle aktarması c) yeni ürünlerin oluşmasıdır.** Bu işlem ile voltaj farklılığı oluşturarak enerji elde etmek mümkündür. Nitekim güneş pillerinin esası budur. Sudan hidrojen gazının fotokimyasal işlemlerle elde edilmesi halinde, enerji sorununun tamamen çözümlenmesi mümkün olabileceği gibi, enerjide petrole bağımlılık ve çevre kirlenmesi gibi problemler ortadan kalkabilecektir. Ancak yeterli verimle çalışabilecek fotosensörlerin henüz bulunamamış olması bu hedeflerin gerçekleştirilmesini geciktirmektedir. Dolayısı ile dünyada fotokimyasal teknolojilere yönelik çok yoğun fotokimya araştırmaları yürütülmektedir.

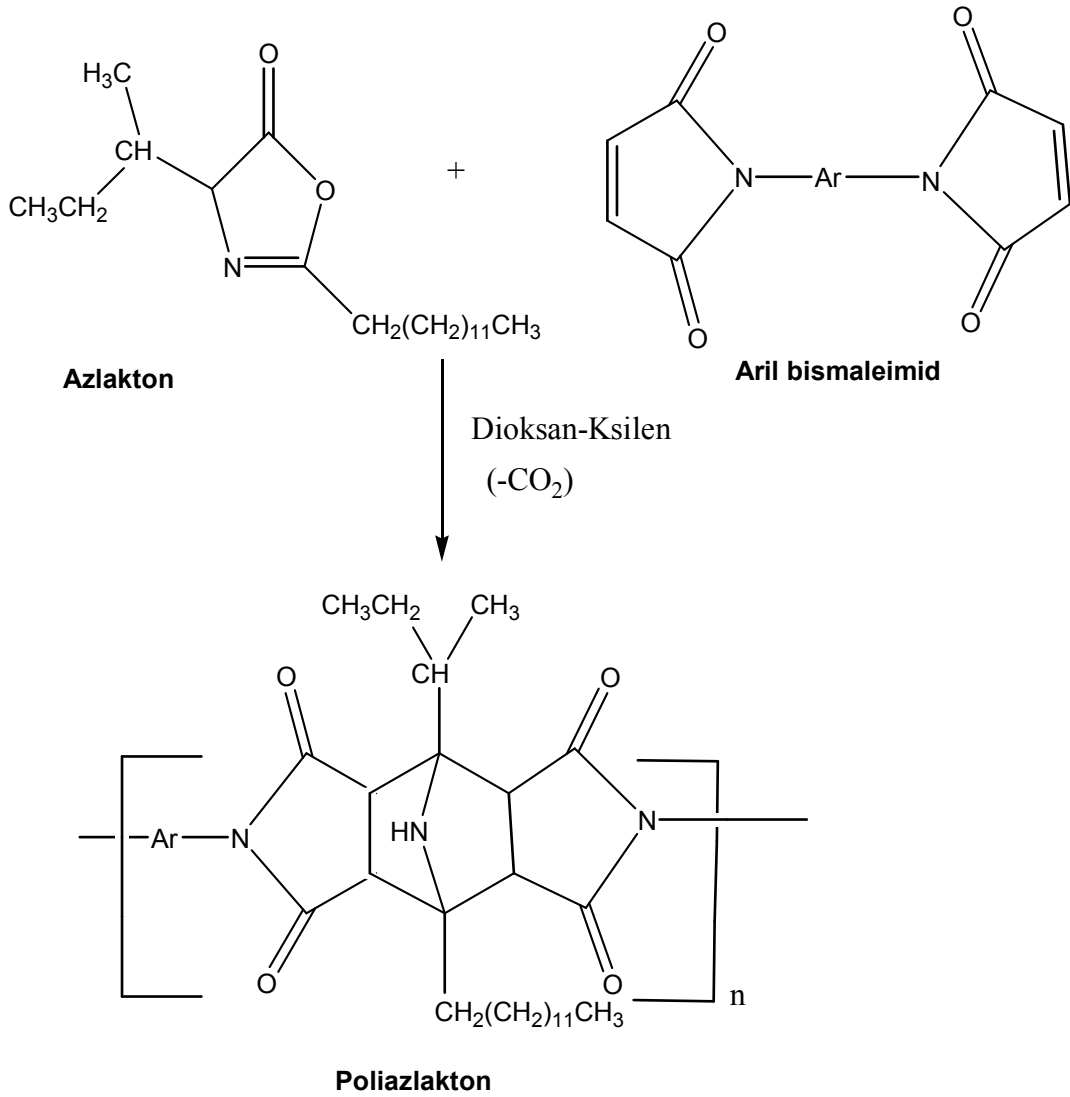
Tüm bu bilgilerin ışığında, ülkemizde, güneş enerjisinin sadece ısı kaynağı olarak mühendislik- ziraat çalışmalarında ve evsel su ısıtmada kullanıldığı görülmektedir. Fakat teorik olarak bilinmektedir ki, güneşten gelen ışık radyasyonunun 300-1300 nm arasındaki spektrumunda ısısal dönüşüm veriminin %10'dan fazla olması mümkün değildir. Bu ısısal çevrimin maksimize edilmesine yönelik çalışmalar doygunluğa ulaşmıştır. İşte bu noktada

fotokimya devreye girmektedir. Çünkü fotokimyasal işlemlerde bu verim %100 oranına ulaşabilmektedir.

Güneş ışınımının etkin ve bol olduğu coğrafi kuşakta yer alan ülkemizde fotokimya alanındaki çalışmalar uluslararası düzeye göre oldukça azdır. Fakat son yıllarda Ege Üniversitesi bünyesinde kurulan Güneş Enerjisi Enstitüsü fotokimyasal teknolojilere yönelik araştırmalar yapmaktadır. Bu çalışmalar atık sulardaki organik kirliliklerin fotokimyasal yolla parçalanması, fotokimyasal işlemlerde kullanılmak üzere fotosensörlerin sentezi ve bu fotosensörlerin fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin saptanması, organik fotosentezler, güneş pillerinde kullanıma uygun organik bileşiklerin sentezlenmesi gibi başlıklar altında toplanmaktadır.

Daha önce 1,4- fenilen ve 1,5- naftalen poliazlakton türevleri ile yapılan çalışmalarda bu iki poliazlakton türevinin poliimid yapısında oldukları, aromatik ve azlakton monomerlerinin birbirlerine ardaşık olarak bağlandıkları tespit edilmiştir. Polimer zinciri imid yapısı içerdiği için elde edilen bu poliazlakton türevlerinin diğer poliimidlere olduğu gibi ısı ve ışığa karşı oldukça kararlılık gösterdiği bulunmuştur. Ayrıca polimer zincirindeki alifatik halka, (polimerizasyon sırasında azlakton monomerinden bir CO₂ molekülü çıkması ile oluşur) bu halkaya bağlı alifatik gruplar (sec-bütül ve tridesil) bu polimerlerin çözünürlük problemini ortadan kaldırmaktadır. 1,4-fenilen poliazlaktonun (polimer) emisyon spektrumları alındığında her iki spektrumun maksimum dalga boyları arasında az bir farklılık (polimerde kırmızı bölgeye kayma) olduğu gözlenmiştir. Benzer durum 1,5-naftalen bismaleimid ve 1,5-naftil poliazlaktonda da gözlenmiştir. Bu gözlemlerden poliazlaktonlarla ilgili olarak şu gerçek ortaya çıkmaktadır. Aromatik gruplar (fenil, naftil) polimer zinciri içerisinde birbirlerinden izole durumda buldukları için ışınal etkilere karşı moleküler haldeymiş gibi davranırlar. Bir başka deyişle polimerik haldeki aril maleimidler aril yapısının emisyon özelliklerini aynen taşımaktadır. Bu tür davranışa etki eden diğer bir faktör ise imid halkasının aril halkası ile paralel konumda olması nedeniyle bu iki grup arasındaki konjugasyonun engellenmesidir. Bu gözlemlerden şu sonuca varılabilir: Poliazlaktonlarda aromatik grubun değişmesi ile polimerin absorpsiyon ve emisyon spektrumunun dalga boyları değişmektedir. 200-800 nm aralığında seçimli olarak kullanılabilecek fotoaktif polimerler elde etmek mümkündür. Bu özelliklerinden dolayı azlakton polimerleri solar uygulamalarda kullanılabileceklerdir. (Demiç, 2001)

Bu çalışmamızda asıl hedefimiz poliazlakton sentezinde monomer olarak kullanılacak olan aromatik azometin bismaleimid bileşiklerini elde etmektir. Böylece poliazlakton bileşiklerinin fotokimyasal ve fotofiziksel özelliklerinin araştırılmasına yönelik bir adımı gerçekleştirmiş olacağız.



Şema 1. Poliazlaktonların sentez şeması(İçli et al, 2000)

1.1 Bismaleimidler

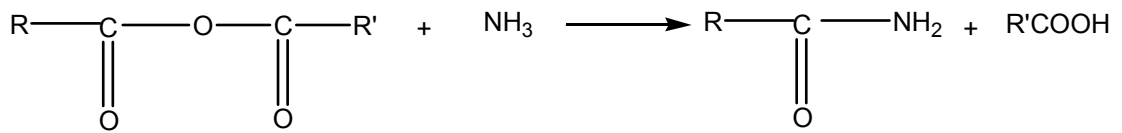
Poliimidler, polimer zincirinde imid yapısı bulunan ve aromatik ve/veya alifatik gruplar içeren sentetik materyallerdir. Isıya ve ışığa karşı olağanüstü kararlılık göstermeleri (Langhals, 1985; Mittal, 1984) çok iyi mekanik özelliklere sahip olmaları yanında, kolay işlenebilirliklerinden dolayı günümüzde elektronik, mikroelektronik, optik, fotonik alanlarında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. (Feger et al, 1989) Tamamen aromatik yapıya sahip poliimidler çok yüksek sıcaklıklara dayanıklılık gösterdiklerinden dolayı en fazla araştırılan poliimid sınıfı olmuştur. (Mittal, 1984) Fakat bilinen bütün organik çözücülerde çok az çözündüklerinden kolay

işlenemezler ve bu yüzden bunların kullanım alanları önemli ölçüde azalmaktadır. (Litauszki et al, 1992)

Tamamen doymuş yapıya sahip (polialisiklik yapıda) poliimidlerde sentezlenmiştir. Bu poliimid türevleri beklenildiği gibi tamamen renksizdirler, bu özelliklerinden dolayı elektronik spektrumun görünür bölgesi ile ilgili çalışmalar için uygun değildir. (Itamura et al, 1993)

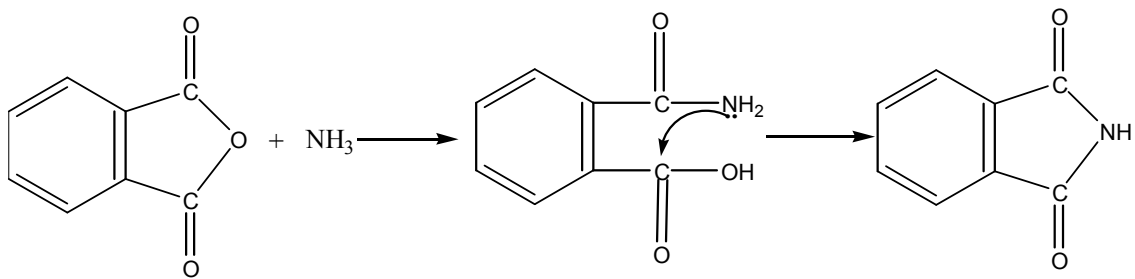
Tez çalışmamızda, değişik yapıdaki aromatik diamino bileşikleri ile maleik anhidritin reaksiyonundan aril bismaleimid türevlerini sentezlemeyi amaçladık. Elde edilecek olan aril bismaleimid bileşikleri ve yapısında iki tane düz zincirli alifatik grup bulunan azlakton bileşiğinin polimerizasyonu ile (1,3-dipolar katılma) poliazlakton türevleri elde edilecektir. Tezin temel amacı, poliazlakton türevlerinin sentezi için gerekli olan aril bismaleimid türevlerinin sentezlenmesidir.

1.2 Aminlerin Anhidritlerle Açılınması



Şema 1.2.1 Aminlerin anhidritlerle açılınma reaksiyonu

Bu reaksiyon amonyak, primer ve sekonder aminlerle gerçekleştirilmiştir. Ancak, amonyak ve primer aminler aynı zamanda ürün olarak iki açıl grubunun azot atomuna bağlandığı imid bileşiklerini de verebilir. Bu reaksiyon siklik anhidritlerle kolay gerçekleşmektedir ve siklik imidleri oluşturmaktadır. Amid azotunun karboksil karbonuna saldırısı ikinci basamaktır ve bu adım ilk basamağa göre daha yavaş gerçekleşir.



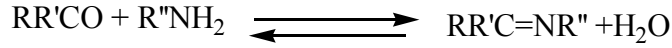
Şema 1.2.2 Siklik anhidritlerin aminlerle reaksiyonu

Süstitüe olmayan ve N-süstitüe amidler amonyak yerine kullanılabilir. Bu reaksiyonda diğer ürün organik asitlerdir. Bu, amidlerin su olmaksızın hidroliz yöntemlerinden biridir. Formik

anhidrit kararlı bir bileşik değildir. Bu yüzden aminler, asetik anhidrit ve formik asit karışımları veya formikasetik anhidrit (HCOOCOMe) ile formüle edilebilir. Asetamidler bu reaksiyon ile elde edilemezler. (March, 1992)

1.3 Schiff Bazı Reaksiyonları

Primer aminlerin, karbonil bileşikleri ile kondenzasyon reaksiyonları ilk kez Schiff tarafından 1824 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon ürünleri genel olarak Schiff bazı olarak ifade edilir. Reaksiyon şema 1.3'deki denklemde ifade edildiği gibi bir denge reaksiyonu ile yürümektedir.



Şema 1.3 Schiff bazı reaksiyon şeması

Bu reaksiyonlarda suyun ortamdan uzaklaştırılması reaksiyonun hızını arttıracığı için oluşan su moleküller elek veya bir Dean Stark cihazı kullanarak ortamdan uzaklaştırılabilir. Suyun uzaklaştırılması diaril veya aril alkil ketonların kullanıldığı reaksiyonlar için şarttır. Fakat aldehit ve dialkil ketonlar için reaksiyonlar su uzaklaştırılmaksızın gerçekleştirilebilir. Amin üzerinde para pozisyonunda olan elektron çekici substitüentler aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondenzasyon reaksiyonlarının hızını azaltmaktadır. Aldehit üzerinde para pozisyonundaki elektron çekici substitüentler reaksiyon hızını arttırmaktadır. Aromatik aldehitler ılıman şartlarda reaksiyona tabi tutulur. Reaksiyonlar asit katalizlidir. Ketonlarla, özellikle aromatik ketonlarla gerçekleştirilen reaksiyonlar daha yüksek sıcaklık ve asit katalizörler kullanılarak daha uzun sürede gerçekleşmektedir.

Aromatik aldehitlerle, aromatik veya alifatik ketonların, aminlerle gerçekleşen reaksiyonları sonunda oluşan ürünler tamamen kararlı olan azometinlerdir. Buna rağmen primer aldehitlerden elde edilen ve $-CH_2CH=N-$ grubu içeren azometin bileşikleri kolaylıkla polimerize olurlar. Polimerizasyon dimer veya trimer derecesinde sona erer. (Patai, 1970)

Schiff bazı reaksiyonları genel olarak aşağıdaki yöntemlerle gerçekleştirilir:

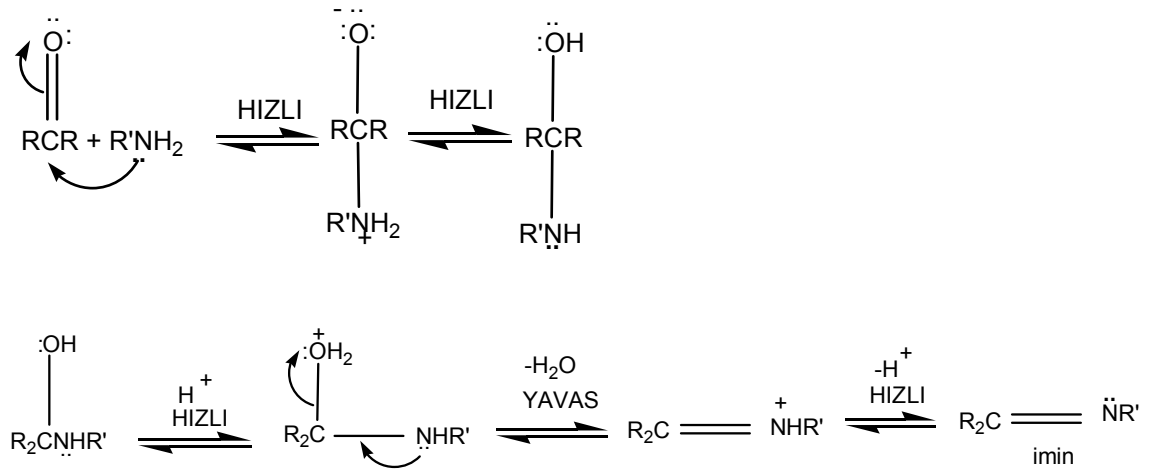
a-) Aldehit ve amin benzende veya petrol eterinde çözünür ve geri soğutucu altında, Dean Stark tuzağı kurularak ısıtılır. Reaksiyon tuzakta teorik olarak beklenen su toplanıncaya kadar devam ettirilir.

b-) Aldehit ve amin buhar banyosunda eritilerek reaksiyonlar gerçekleştirilir. (Roe et al, 1953)

c-) Aldehit metanol veya etanol gibi çözücülerde ısıtılarak çözünür. Tamamen çözünme sağlanınca yine aynı çözücülerde çözünmüş olan amin ortama ilave edilir ve tuzak olmaksızın geri soğutucu ile reaksiyonlar gerçekleştirilir. (Patai, 1970) Reaksiyonlar oda sıcaklığında da gerçekleştirilebilir. (Mikroyannidis, 1989)

1.4 Schiff Bazı Reaksiyonlarının Mekanizması

İmin oluşumunun mekanizması, Şema 1.4'te belirtildiği gibi iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır. İkinci basamakta molekülden su ayrılır. (Fessenden, 1990)



Şema 1.4 Schiff bazı reaksiyonlarının mekanizması

1.4 Aromatik Nitro Bileşiklerinin Aminlere İndirgenme Reaksiyonları

Aromatik ve alifatik nitro bileşikleri aminlere indirgenebilir. Birçok indirgen reaktif aromatik nitro bileşiklerini indirgemek için kullanılmıştır. Bu reaktifler genel olarak Zn, Sn, Fe ve asit ile katalitik hidrojenasyondur. $\text{AlH}_3 - \text{AlCl}_3$, hidrazin ve bir katalizör, TiCl_3 , $\text{Al-NiCl}_2\text{-THF}$, formik asit ve Pd-C, NaHS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ veya polisülfürler gibi sülfür bileşikleri diğer indirgen reaktifler olarak kullanılmıştır. Sülfürlerle veya polisülfürlerle yapılan reaksiyonlar *Zinin* indirgemesi olarak bilinir.

Sodyum dihidro(tritiyo)borat (NaBH_2S_3) aromatik nitro bileşiklerini aminlere indirger, fakat alifatik nitro bileşikleri başka ürünler verir. Buna karşıt olarak LiAlH_4 , alifatik nitro bileşiklerini aminlere indirger fakat aromatik nitro bileşiklerinin bu reaktifle ürünü azo bileşikleridir. NaBH_4 ve BH_3 gibi metal hidrürlerin büyük çoğunluğu nitro bileşiklerini hiç indirgemez.

Alifatik ve aromatik nitro bileşikleri, NaBH_4 ve değişik katalizörlerle (NiCl_2 veya CoCl_2 gibi) aminlere indirgenmiştir. Yalnızca NaBH_4 ile aromatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi reaksiyonunda aromatik halka sikloheksan halkasına dönüşmüş ve nitro grubunun halen halka

1.6 Bazı Bismaleimid Bileşiklerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu

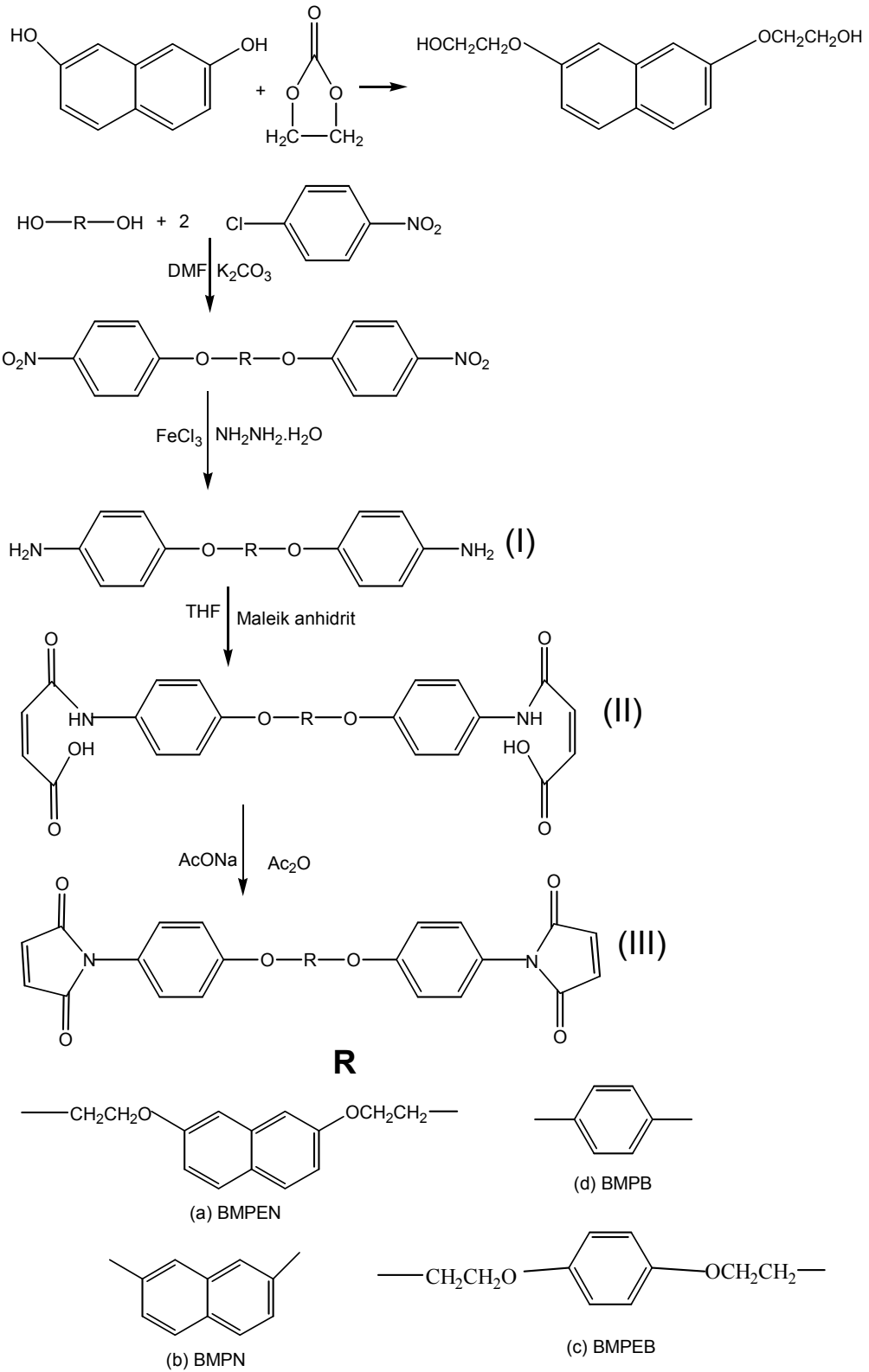
Bismaleimidlerdeki ikili bağlar komşu karbonil gruplarından dolayı elektronca oldukça fakirdir. BMI reçineleri uçucu yan ürünler oluşturmaksızın yüksek yoğunlukta çapraz bağlı polimerleri reaktif maleik ikili bağları vasıtasıyla ısısal olarak oluşturabilirler. Bismaleimidler, geleneksel kondenzasyon tipi poliimidlere göre işleme açısından önemli üstünlükler sunmaktadır. Çoğu epoksi reçinelerine göre ağ yapısı daha yüksek kimyasal kararlılık, termal ve mekaniksel özellikler göstermektedirler. Bismaleimidler çok tabakalı baskı anakartlarda, roket endüstrisinde kullanılmaktadır.

Bismaleimid monomerinin yapısına bir naftalen halkasının girişinin amacı ısısal kararlılığı iyi bir hale getirmek, üstün kimyasal direnç sağlamak ve düşük nem absorpsiyonu meydana getirmektir. Yapıda bir oksietilen bağının bulunması bükülebilirliğin artması ve bu reçinelerin kırılabilirliğini azaltmaktadır.

Oksietilen bağları ve naftalen içeren diamin şema 1.6'da gösterildiği gibi 2,7-dihidroksi naftalenden elde edilmiştir. Nitro bileşiği kuru DMF içerisinde potasyum karbonat varlığında kantitatif miktarda 2,7-dihidroksinaftalen ve p-kloronitrobenzenin geri soğutucuda 8-12 saat arasında etkileştirilmesi ile elde edilir. Nitro gruplarının amino gruplarına indirgenmesi hidrazin/ $FeCl_3$ ile yapılır. Burada nitro gruplarının karakteristik 1510 ve 1335 cm^{-1} deki gerilme bantlarının kaybolması dinitro bileşiklerin tamamen indirgenmiş olduğunu işaret eder. Ara ürün olan dinitro ve diamin bileşiklerinin yapısı IR, 1H NMR, kütle spektrumu ve elementel analiz kullanılarak aydınlatılmıştır. Diamin bileşiklerinin elementel analiz sonuçları hesaplanmış, teorik değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Diaminler maleik anhidrit ile oda şartlarında bismaleamik asit vermek üzere THF içerisinde reaksiyona girmiştir. Reaksiyon egzotermik olarak oluşmuş ve ürün hemen çökmüştür. Bismaleamik asitlerin varlığı 1H NMR spektrumunda diaminlerin amino protonlarının kaybolması ve cis olefinik protonlarla uyumlu olarak 6,25-6,50 ppm de dört protonun varlığı ile teyit edilmiştir. Ayrıca 10.4 ppm de iki karboksilik protonların singleti gözlenmiştir. Bu 1H NMR spektrumu, uçtaki amino gruplarına maleik anhidrit birimlerinin bağlandığını ve bismaleamik asitin oluştuğunu doğrulamaktadır. Bismaleamik asitlerin(II) IR spektrumu, $1720\pm 10\text{ cm}^{-1}$ de karboksilik grupların ve 3300 ve 1540 cm^{-1} de amid gruplarının varlığını göstermektedir.

Bismaleamik asitler DMF çözgeninde ılıman sıcaklıklarda asetik anhidrit ve sodyum asetat kullanılarak siklodehidrasyona uğratılmıştır. BMPN ve BMPEN bileşiklerinde heterojen karışım imizidasyonun tamamlanmasıyla homojen bir karışıma dönüşmüştür.



Şema 1.6 Bismaleimidlerin elde edilmiş yöntemi

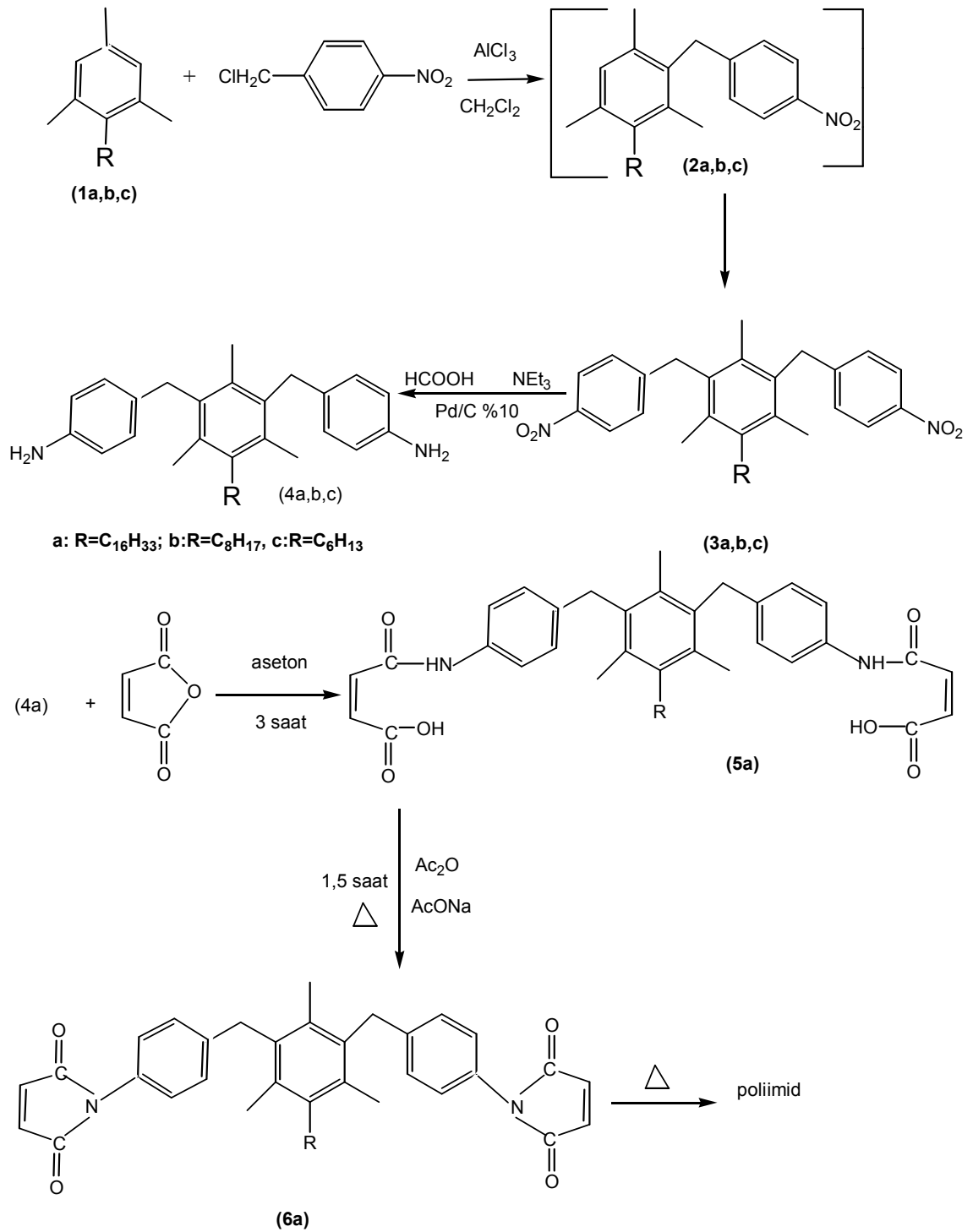
Buna rağmen BMPB bismaleimidlerin anlaşılabilir ^1H NMR spektrumu polar aprotik çözümlerde çözünmemesinden dolayı kaydedilememiştir. Diğer bismaleimidler ^1H NMR ile karakterize edilmiştir. Bismaleamik asidin karboksilik protonları kaybolurken, bismaleimidlerin olefinik protonlarından dolayı 7,15 veya 6,9 ppm de bir keskin singlet elde edilmiştir. (Wang et al, 1996)

1.7 Isısal Olarak Kararlı Poliimidlerin Sentezi

Çapraz bağlı poliimidler, elektronik ve elektro-optik aletler için kullanılırken, araştırmalar esnek ve ısıya dayanıklı poliimidlerin sentezi üzerine yoğunlaştırılmıştır. Bu poliimidler erimiş halde iken ve organik çözümlerde işleme tabi tutulabildiğinden tercih edilen bileşikler olmuştur. Bu poliimidlerin çoğu aromatik anhidritler ile esnek aromatik diaminlerin kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bu diaminler $\text{H}_2\text{N-Ar-X-Ar-NH}_2$ yapısına sahiptir. Yapıdaki X, amin grubu içeren iki aromatik halka arasında bükülebilir bağı ifade etmektedir. Diaminlerin ısısal kararlılığını arttırmak için eter-sülfonil veya karbonil fonksiyonel grubu aromatik halkaları birleştirmek için kullanılmıştır.

Daha iyi işlenebilirlik için ise alkil grupları, bükülebilir bağlara orto pozisyonda bağlanabilmektedir. Ayrıca alkil grubu gibi sübstituentler aromatik halkaların aynı düzlemde olmasını engellemektedir. Böylece molekül içi ve moleküller arası etkileşimler en aza indirgenmiş olmaktadır.

Daha önce yapılan çalışmalarda yüksek çözünürlüklü polibenzil materyalleri sentezlenmiştir. Modifiye edilmiş doğrusal yada çapraz bağlı poliimidlerde, uzun alkil zincirinin ve metil gruplarıyla sübstitüe olmuş bir aromatik halkanın olması bu polimerik materyallerin esneklik ve çözünürlüğünü arttırmaktadır. Bu polimerik materyallerin termal kararlılığında önemli değişiklikler gözlenmiştir. Şema 1.7'de gösterildiği gibi diaminlerin sentezi 2 basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamak (1a-c) sübstitüe mezitilenlerin dinitro bileşikleri (3a-c) vermek suretiyle, p-nitrobenzil klorür ile Friedel Crafts alkillemesini oluşturmaktadır. Reaksiyon diklorometanda gerçekleştirilmiştir. 1a bileşiği daha yüksek sıcaklıkta geri soğutulmuştur. Fakat 1b ve 1c'de polisübstitüsyonu engellemek için oda sıcaklığında yapılır. Reaksiyonun tamamlanması 4-5 gün sürmüştür. Reaksiyonun yürüyüşü ^1H NMR ile kontrol edilmiştir. Başlangıç bileşiğindeki aromatik protonların 6,80 ppm de gözlenen karakteristik singleti tamamen görünmeyene kadar reaksiyona devam edilmiştir. Monosübstitüe 2-bileşiğinin 6,90 ppm de singleti görülünceye kadar reaksiyona devam edilmiştir. Burada kullanılan AlCl_3 'ün miktarı istenmeyen sübstitüsyonları engellemek için 2 mol kloro bileşiği için, 1,75 molen daha fazla olmamalıdır.



Şema 1.7 Bazı bismaleimidlerin sentez yöntemi

Ortamdaki HCl'i uzaklaştırmak için nötralleşinceye kadar organik fazın su ile yıkanması gerçekleştirilmiş hidrolizden sonra dinitro 3a bileşiği asetonda kristallendirilmiştir. %60 verimle kahverengi mikrokristal 3a bileşiği elde edilmiştir. 3b ve 3c bileşikleri silikajel kolon üzerinde saflaştırılmıştır. 3b için eluent olarak 7:3 v/v oranında petrol eteri-CH₂Cl₂, 3c için eluent olarak 8:2 v/v oranında petrol eteri-dietil eter kullanılmıştır. Çözücüler uzaklaştırıldıktan sonra %50 verimle sarı toz şeklinde etanolden tekrar kristallendirilmiştir.

Dinitro bileşikleri (3), Pd/C katalizör eşliğinde, trietil amonyumformat kompleksinde indirgenmiştir. 3 bileşikleri kaynayan trietilaminde çözünmüş ve daha sonra formik asit eklenmiştir. İndirgenme reaksiyonu egzotermiktir. Diklorometan eklendikten sonra katalizörü uzaklaştırmak için süzme yapılmıştır. Daha sonra organik faz su ile yıkanmıştır ve çözücüler uzaklaştırılmıştır. Etanolde tekrar kristallendirilme yapılmıştır. 4 bileşikleri %90 verimle açık kahve rengi mikro kristaller olarak elde edilmiştir. Buradaki 3 ve 4 bileşiklerinin hepsinin ¹H NMR, ¹³C NMR , IR ve elementel analizle yapıları karakterize edilmiştir.

Bu diaminlerden elde edilen polimerik zincirlerin termal kararlılığının tespit edilmesi için en uzun alkil zincirini taşıyan 4a bileşiğinden 6a bileşiği olan bismaleimid sentezlenmiştir. 6a bileşiğini sentezlemek için 4a'nın asetondaki çözeltisine maleik anhidritin asetondaki çözeltisi eklenmiştir. Bu karışım 3 saat geri soğutucu altında ısıtılmış ve çözgen uzaklaştırılmış amido asit olan 5a bileşiği elde edilmiştir. 5a IR spektrumu ile tanımlanmıştır. Bileşikteki (N-H) bağları 3283 ve 3201 cm⁻¹ de pik vermiştir. 5a elde edildikten sonra saf 5a asetik anhidritte çözünmüş ve sodyum asetat eklenmiştir. Reaksiyon karışımı 1,5 saat 100 °C ısıtılmıştır. Daha sonra su içerisine dökülmüş ve 6a bismaleimid çökmüştür. Saf bismaleimid sodyum bikarbonat ile yıkanmış ve nötral pH sağlanıncaya kadar su ile yıkanmış ve en sonunda etanolden kristallendirilmiştir. (Dumont et al, 2001)

1.8. Kullanılan Materyaller

A.Kullanılan Cihazlar

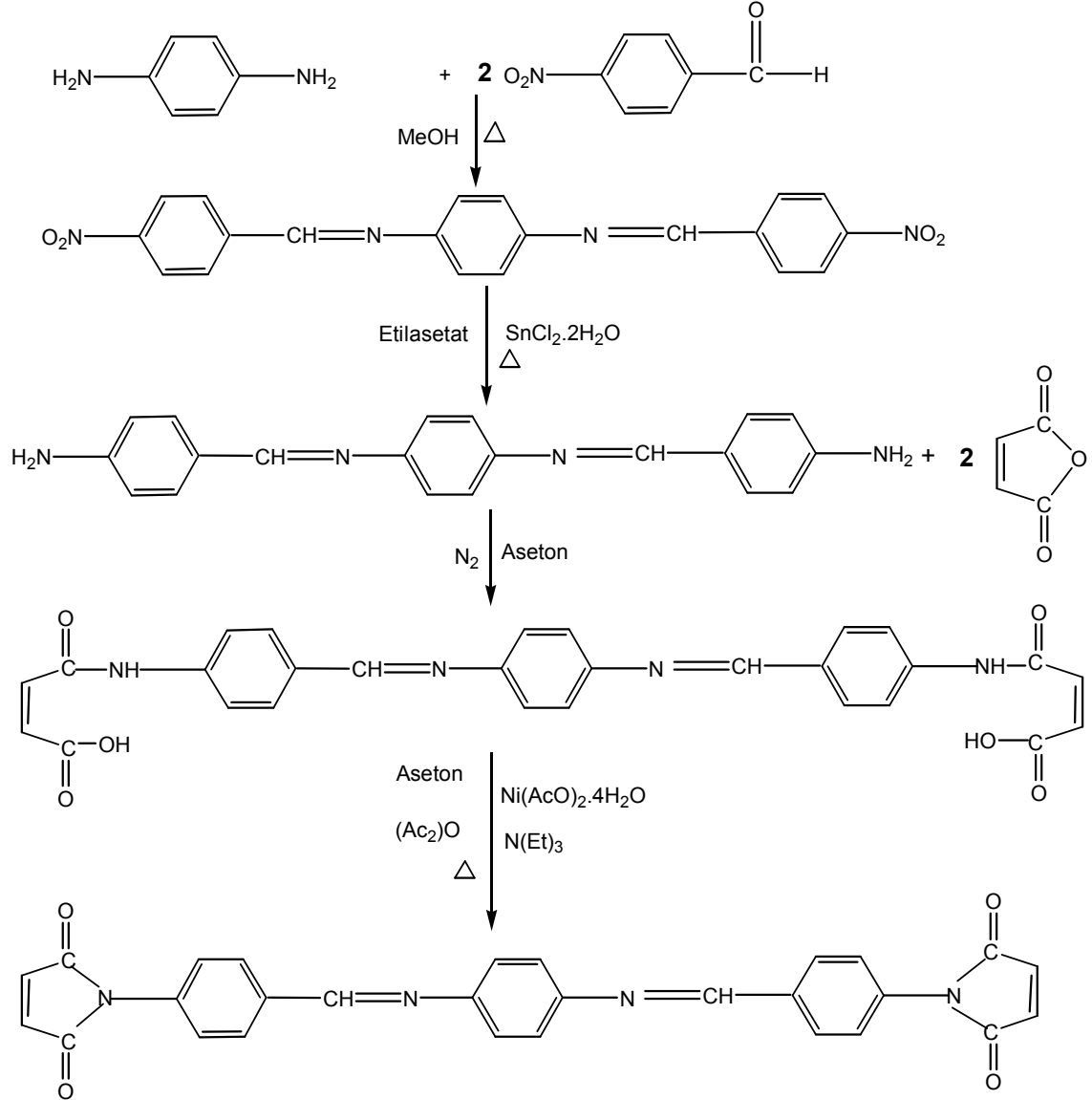
NMR	: Bruker Avance DPX-400 (Ege Üniversitesi)
FT – IR spektrometre	: Perkin Elmer – Spektrum BX
Erime Noktası Tayin Cihazı	: Elektrothermal - 9100
Rotary Evaporatör	: Heidolph – Labaroto 4001
UV – Lambası	: Model UVGL – 58

B.Kullanılan Kimyasal Maddeler

1,4-Fenilendiamin	: Merck	Etanol	: Merck
Benzidin	: Merck	Aseton	: Merck
1,5-Naftalendiamin	: Merck	Metanol	: Merck
2,5-Dimetilfenilendiamin	: Merck	DMF	: Merck
2,3,5,6-Tetrametilfenilendiamin	: Merck	Benzen	: Merck
p-Nitrobenzaldehit	: Merck	Etil asetat	: Aldrich
Anilin	: Merck	n-Hekzan	: Carlo Erba
Maleik anhidrit	: Merck	Kloroform	: Merck
Tereftaldehit	: Merck	Petrol eteri	: Carlo Erba
Na(OAc)	: Merck	Dietil eter	: Carlo Erba
Ni (AcO) ₂ .4H ₂ O	: Fluka	1,4-Dioksan	: Merck
Na ₂ SO ₄	: Merck	DMSO	: Aldrich
TBAB	: Fluka	Toluen	: Carlo Erba
Pd/C	: Merck	Diklorometan	: Carlo Erba
Silikajel	: Merck	Asetonitril	: Merck
Alumina ve silika TLC tabakaları	: Merck		
SnCl ₂ .2H ₂ O	: Carlo Erba		
Zn tozu	: Merck		
Etilen glikol	: Alkim		
PTSA	: Merck		
NH ₂ NH ₂ .H ₂ O	: Merck		
NaOH	: Merck		
Formik asit	: Merck		

2 KULLANILAN YÖNTEMLER

Poliiazlakton sentezinde monomer olarak kullanılması planlanan azometin bağlı bismaleimid bileşikleri için sentez yöntemi Şema 2.1'de belirtildiği gibi tasarlandı.



Şema 2.1 Azometin bağı içeren bismaleimid bileşiklerinin sentez yöntemi (Yöntem 1)

2.1 Schiff Bazı Sentezleri

2.1.1 N,N'-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-benzendiamin Sentezi

İki boyunlu, 100 mL'lik balon kullanılarak hazırlanan geri soğutuculu düzenekte 25 mL metanolde 1,51 g (10 mmol) benzaldehit ısıtılarak çözüldü. Çözelti kaynayınca, 10 mL metanolde ısıtılarak çözünen, 0,54 g (5 mmol) 1,4-fenilendiamin damla damla reaksiyon ortamına ilave edildi. Bu işlem gerçekleşirken reaksiyon ortamı kıvılcık rengine dönüştü. Başlangıçta kıvılcık renkte olan reaksiyon ortamı giderek siyahlaştı. 20 dakika içerisinde çöken tanecikler gözlemlendi. Reaksiyon TLC ile izlendi. (Diethyl eter – aseton, 2:1) Reaksiyon iki saat sonra tamamlandı. Reaksiyon balonu önce oda sıcaklığında, daha sonra su banyosunda ve buz banyosunda soğutuldu. Karışım süzüldü. Katı madde 30 mL metanol ile kademeli olarak yıkandı ve sarı renkli ham ürün etüvde (100 °C) kurutuldu. 1,45 g ham ürün elde edildi. Kristallendirme çalışmaları için çözünürlük bilgileri tablo 2.1.1'deki gibi elde edildi.

Çözücü adı	Oda şartları	Sıcak
DMF	+	
Benzen	Kısmen	+
Etil asetat	Kısmen	+
o-Ksilen	Kısmen	+
1,4-Dioksan	Kısmen	+
Kloroform	Kısmen	+
Asetonitril	Kısmen	+
Petrol eteri	-	Kısmen
THF	+	
Diethyl eter	Kısmen	+
DMSO	+	

Tablo 2.1.1 N,N'-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-benzendiamin sentez reaksiyonu ürününün çözünürlük tablosu

Yapılan çalışmalar neticesinde ürünün benzende kristallendiği tespit edildi. Fakat elde edilen ürünün çözünürlük değerleri oldukça düşüktü. Kristallendirme işleminde 0,1 g ürün, kaynama sıcaklığında, 25 mL benzen kullanılarak tamamen çözüldü. 0,09 g sarı-turuncu

renkli kristaller elde edildi. Çözünürlük değerinin çok az olmasından dolayı saflaştırma için kolon yöntemi uygulanmadı. Elde edilen kristaller (n-hekzan - etil asetat, 1:3) çözgen karışımının kullanıldığı TLC ile kontrol edildiğinde birbirinden farklı R_f değerine sahip üç spot gözlemlendi.

2.1.1 N,N¹-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]benzidin Sentezi

İki boyunlu balon kullanılarak hazırlanan geri soğutuculu düzenekte 1,51 g (10 mmol) p-nitrobenzaldehit 15 mL metanolde ısıtılarak çözüldü. Çözelti kaynayınca, ısıtılarak 15 mL metanolde çözünenen 0,92 g (5 mmol) benzidin damla damla reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon ilerledikçe reaksiyon ortamı turuncuya döndü. Reaksiyon TLC ile takip edildi. (aseton-dietil eter, 1:1) 2,5 saat sonra reaksiyon tamamlandı. Reaksiyon balonu önce oda şartlarında, daha sonra buz banyosunda soğutuldu. Karışım süzülde. Katı madde 35 mL metanol ile kademeli olarak yıkandı ve etüvde (100 °C) kurutuldu. 2,15 g ham ürün elde edildi. Kristallendirme çalışmaları için çözünürlük durumları tablo 2.1.2'deki gibi elde edildi.

Çözücü adı	Oda şartları	Sıcak
Kloroform	Kısmen	+
Etil asetat	Kısmen	+
Dietil eter	Kısmen	+
Asetonitril	Kısmen	+
Petrol eteri	-	-
o-Ksilen	-	+
1,4-Dioksan	-	+

Tablo 2.1.2 N,N¹-Bis[(p-nitrofenil)metiliden] benzidin sentez reaksiyonu ürününün çözünürlük tablosu

Ham ürün o-ksilen ve 1,4-dioksanda kristallendi. Kristallendirme çözücüsü olarak 1,4-dioksan tercih edildi. Elde edilen ham ürün 100 mL 1,4-dioksanda kaynama sıcaklığına kadar ısıtılarak çözüldü ve kristallenmeye bırakıldı. 1,90 g sarı kristaller elde edildi.(n-hekzan-etil asetat, 1:3) çözgen karışımının kullanıldığı TLC ile elde edilen kristallerin halen saf olmadığı belirlendi. Çözünürlüğün az olmasından dolayı ürünü saflaştırmak için kolon yöntemi uygulanmadı.

2.1.2 N,N¹-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-1,5-naftalendiamin Sentezi

İki boyunlu balon kullanılarak hazırlanan ve Dean Stark tuzağının kullanıldığı geri soğutuculu düzenekte 3 g (20 mmol) p-nitrobenzaldehit 25 mL benzende çözündü. Çözelti kaynayınca 1,6 g (10 mmol) 1,5-naftalendiamin 80 mL benzende ısıtılarak çözündü ve damla damla reaksiyon ortamına ilave edildi.

Reaksiyon ortamı amin ilavesiyle turuncu renge döndü ve ilk yarım saat içerisinde çökelek oluşumu gözlemlendi. Reaksiyon ilerledikçe reaksiyon ortamı siyahlaştı ve Dean Stark tuzağında su damlaları toplandı. Reaksiyon TLC ile izlendi. (Benzen–aseton, 4:1) 4,5 saat sonra reaksiyon tamamlandı. Reaksiyon balonu önce oda şartlarında daha sonra buz banyosunda soğutuldu. Karışım süzüldü. Katı madde 20 mL metanol ile yıkandı. Ham ürün oda şartlarında kurutuldu. (3,61 g) Kristallendirme çalışmaları için çözünürlük durumu tablo 2.1.3 'deki gibi elde edildi. Ham ürün kristallendirilemedi.

Çözücü adı	Oda şartları	Sıcak
Dietil eter	-	-
Kloroform	-	-
Etil asetat	-	-
Asetonitril	-	-
1,4-Dioksan	-	+
o-Ksilen	-	+
DMSO	-	+
THF	-	-
DMF	-	+

Tablo 2.1.3 N,N¹-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-1,5-naftalendiamin sentez reaksiyonu ürününün çözünürlük tablosu

2.1.4 N,N¹-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-2,5-dimetilbenzendiamin Sentezi

İki boyunlu balon kullanılarak hazırlanan geri soğutuculu düzenekte 1,51 g (10 mmol) p-nitrobenzaldehit 20 mL metanolde ısıtılarak çözündü ve çözelti kaynayınca, ısıtılarak 15 mL metanolde çözünen 0,68 g (5 mmol) 2,5-dimetilfenilendiamin damla damla reaksiyon ortamına ilave edildi. İlave esnasında reaksiyon ortamı kızıl renge döndü ve reaksiyon ilerledikçe siyahlaştı. Reaksiyon TLC ile izlendi.(Benzen-aseton, 2:1) Reaksiyon 3 saat sonra tamamlandı.

Reaksiyon balonu önce oda şartlarında daha sonra buz banyosunda soğutuldu. Süzme işlemini takiben ham ürün 20 mL metanol ile yıkandı, oda şartlarında kurutuldu. (1,81 g) Elde edilen ürüne ait çözünürlük durumu tablo 2.1.4'deki gibi elde edildi.

Çözücü adı	Oda şartları	Sıcak
Dietil eter	-	+
Kloroform	Kısmen	+
Petrol eteri	-	-
Etil asetat	Kısmen	+
DMF	+	
THF	+	
1,4-dioksan	+	
Asetonitril	-	+

Tablo 2.1.4 N,N¹-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-2,5-dimetilbenzendiamin sentez reaksiyonu ürününün çözünürlük tablosu

Ürün asetonitril ve etil asetat kristal verdi. Kristallendirmede çözücü olarak etil asetat tercih edildi. Kristallendirme çalışmalarında çözünürlük değerlerinin oldukça düşük olduğu tespit edildi. 0,2 g ham ürün 200 mL etil asetat tamamen çözündü ve kristallenmeye bırakıldı. 1,5 g kırmızı renkli kristaller elde edildi. Ancak (n-hekzan-etil asetat, 1:3) çözücü karışımı kullanılarak yapılan TLC çalışmasında elde edilen kristallerin halen saf olmadığı belirlendi.

2.1.5 N,N¹-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-2,3,5,6-tetrametilbenzendiamin Sentezi

İki boyunlu balon kullanılarak hazırlanan geri soğutuculu düzenekte 0,61 g (4 mmol) p-nitrobenzaldehit 25 mL metanolde ısıtılarak çözündü. Daha sonra ısıtılarak 25 mL metanolde çözünen 0,33 g (2 mmol) 2,3,5,6-tetrametilfenilendiamin reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyon TLC ile takip edildi.(benzen-aseton, 4:1) 4,5 saat sonra reaksiyon tamamlandı. Reaksiyon balonu önce oda şartlarında, daha sonra buz banyosunda soğutuldu. Karışım süzüldü ve ham ürün 20 mL metanol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu.(0,67 g) Ham ürünün çözünürlük durumu tablo 2.1.5'teki gibi elde edildi.

Çözücü adı	Oda şartları	Sıcak
Kloroform	-	-
Petroeteri	-	-
Etil asetat	-	+
DMF	+	+
THF	Kısmen	+
1,4-Dioksan	Kısmen	+
Asetonitril	-	+
Benzen	-	Kısmen
Dietil eter	-	-
Toluen	Kısmen	+

Tablo 2.1.5 N,N¹-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-2,3,5,6-tetrametilbenzendiamin sentez reaksiyonu ürününün çözünürlük tablosu

Elde etmiş olduğumuz ürün toluende kristallendi. Fakat ham ürünün çözünürlüğü oldukça düşüktü. O,1 g ham ürünü tamamen çözmek için 70 mL toluen kullanıldı ve 0,05 g kırmızı renkli kristal elde edildi.

2.1.6 N,N¹-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-3,5,3¹5¹-tetrametilbenzidin Sentezi

100 mL'lik iki boyunlu balon kullanılarak hazırlanan geri soğutuculu düzenekte 0,96 g(4 mmol) amin 20 mL metanol ve 10 ml 1,4-dioksan karışımında ısıtılarak çözüldü. Çözelti kaynayınca, ısıtılarak 10 mL 1,4-dioksanda çözünen 1,51 g (10 mmol) p-nitrobenzaldehit damla damla reaksiyon ortamına ilave edildi. İlk yarım saat içerisinde, TLC ile izlenen reaksiyonda bir ürün oluşumu gözlenmedi. Çözgen karışımı buharlaştırıldı. Buharlaşma esnasında turuncu renge dönüşüm olduğu gözlemlendi. Daha sonra ortama 20 mL toluen ilave edildi ve su banyosunda geri soğutucu altında reaksiyona devam edildi. Reaksiyon TLC ile izlendi. (Aseton-dietil eter, 1:10) 1,5 saat sonra reaksiyon tamamlandı. Reaksiyon balonu önce oda şartlarında daha sonra buz banyosunda soğutuldu. Karışım süzüldü. Ham ürün 40 mL metanol ile yıkandı, oda şartlarında kurutuldu (1,90 g)

Bu ürünün çözünürlük durumu tablo 2.1.6'da sunulduğu gibi elde edildi. Ürün DMF-toluen karışımında kristallendirildi.

Çözücü adı	Oda şartları	Sıcak
Metanol	-	-
Aseton	-	-
Kloroform	-	Kısmen
Benzen	-	Kısmen
Toluen	-	-
Dietil eter	-	-
Petrol eteri	-	-
Etil asetat	-	-
Diklorometan	-	Kısmen
THF	-	+
Asetonitril	-	-
1,4-Dioksan	-	+
DMF	-	+
o-Ksilen	-	-
Piridin	Kısmen	+

Tablo 2.1.6 N,N'-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-3,5,3'5'-tetrametilbenzidin sentez reaksiyonu ürününün çözünürlük tablosu

2.1.7 N,N'-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-benzendiamin Sentezi (II.Yol)

Daha önce geri soğutucu altında gerçekleştirilen p-nitrobenzaldehit ve p-fenilendiamin reaksiyonu oda şartlarında şu şekilde yapıldı: 0,67 g (4 mmol) p-nitrobenzaldehit 10 mL metanolde oda sıcaklığında tamamen çözünene kadar karıştırıldı. 0,22 g (2 mmol) p-fenilendiamin granül olarak ilave edildi. Amin ilavesiyle başlangıçta açık sarı olan reaksiyon ortamı kırmızı renge döndü. Reaksiyon TLC ile takip edildi. (n-hekzan-etil asetat, 3:1) 1 saat içerisinde ortamda çöken tanecikler gözlemlendi. Reaksiyon 14 saatte tamamlandı. Karışım süzüldü. Ham ürün 10 mL metanol ile yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu. (0,38 g) Ürün kolon yöntemi ile saflaştırılmaya çalışıldı. (n-hekzan-etil asetat, 3:1) Kolondan elde edilen fraksiyonlar (n-hekzan – diklorometan, 1:5) karışımından kristallendirildi. Kristallerin safsızlık içerdiği tespit edildi.

2.2 Yöntem 2

Schiff bazı reaksiyonlarından elde edilen ürünlerin, saflandırma işlemlerinde kristallendirme yapılmasına rağmen başarılı olunamaması ve karakterizasyonların tam olarak gerçekleştirilememesi sonucu Şema 2.2'de belirtildiği gibi yeni bir sentez yolu tasarlandı. Bu yöntemde, p-nitrobenzaldehitin karbonil grubunun asetal halkası ile korunması ve Schiff bazı sentezinin en son aşamada gerçekleştirilmesi tasarlandı.

2.2.1 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolan Sentez Reaksiyonu

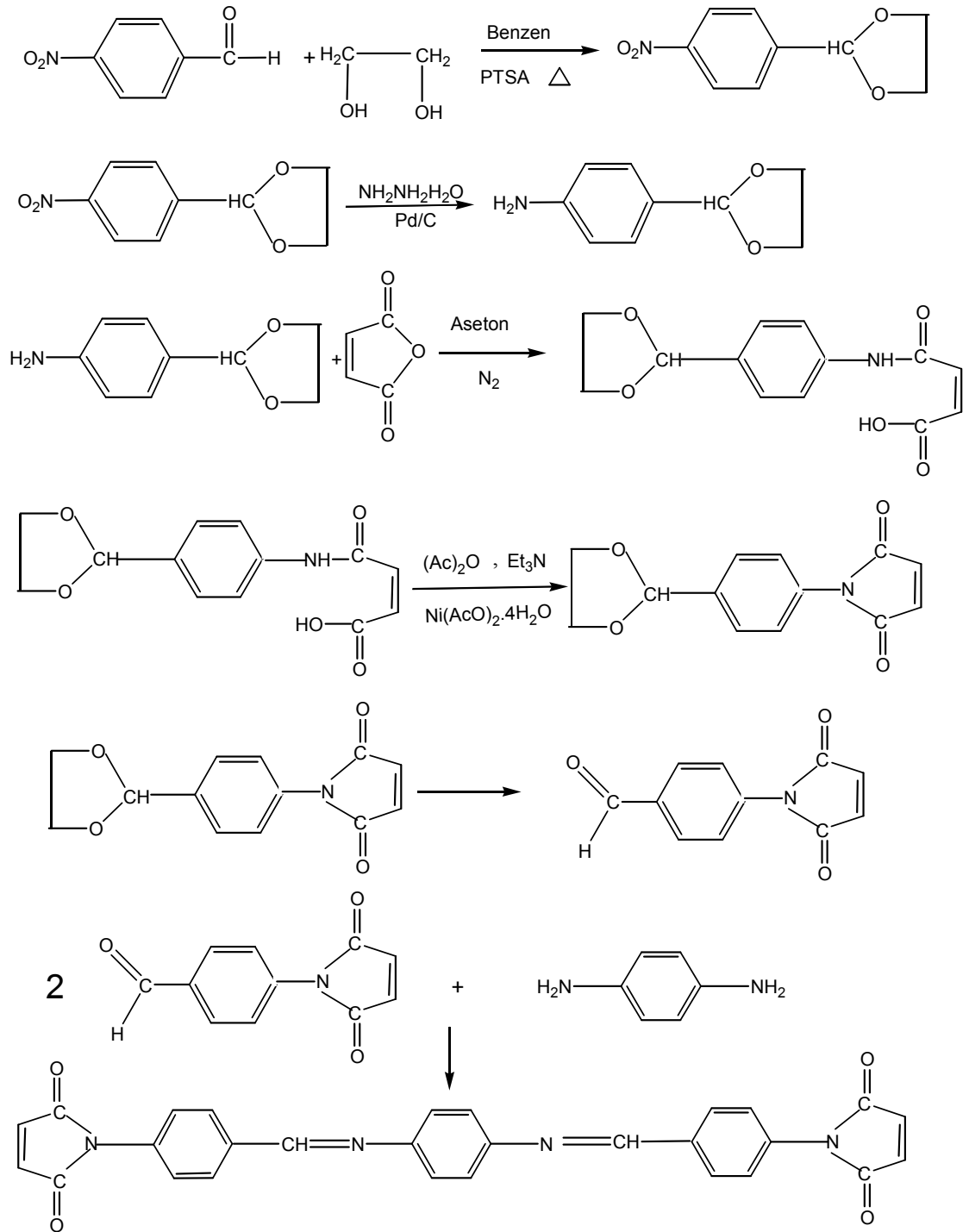
5 g (33 mmol) p-nitrobenzaldehit ve birkaç PTSA kristali 50 mL benzende Dean Stark tuzağı kullanılarak hazırlanan geri soğutuculu düzenekte tamamen çözüldü. Çözünme gerçekleştikten sonra 2 mL (36 mmol) etilen glikol ortama ilave edildi. Reaksiyon TLC ile takip edildi. (n-hekzan-etil asetat, 4:1) Reaksiyon başlangıcından 5 saat sonra ortamda halen p-nitrobenzaldehitin bulunmasından dolayı ortama 0,2 mL etilen glikol ilave edildi. Reaksiyon 12 saat sonra tamamlandı. Reaksiyon karışımı etilen glikol ve PTSA'nın uzaklaştırılması için sırasıyla 50 mL doymuş NaHCO_3 çözeltisi, 50 mL doymuş tuz çözeltisi ve 50 mL su ile yıkandı.(Furniss et al, 1989) Organik faz Na_2SO_4 ile kurutuldu. Benzen evapore edildi. Elde edilen katılar (n-hekzan- DCM, 1:3) karışımı ile kristallendirildi. 5,5 g kristal elde edildi. Verim% 73 erime noktası, 90-91⁰C

2.2.2 Hidrazinyum Monoformatın Hazırlanması

Eşit mol sayısında $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hidrazin monohidrat) ile formik asit buz banyosunda karıştırıldı. İlave esnasında gaz çıkışı gözlemlendi. Elde edilen çözelti (hidrazinyum monoformat) indirgeme reaktifi olarak kullanıldı. (Gowda et al , 2003)

2.2.3 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolanın Hidrazinyum Monoformat İle İndirgenmesi

0,6 g (3 mmol) 2-p-nitrofenil-1,3-dioksolan, 5 mL metanolde oda şartlarında karıştırıldı. Bu karışıma 0,4 g (6 mmol) Zn tozu ilave edildi. Karışım azot gazı ile doyuruldu. Daha sonra ortama 2 mL hidrazinyum monoformat ilave edildi. Karışım azot atmosferi altında karıştırıldı. (Gowda et al, 2003) Reaksiyon, (n-hekzan-etil asetat, 1:1) çözgen karışımına birkaç damla trietilamin katılarak TLC ile izlendi. 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolanın reaksiyon ortamında bulunmasından dolayı 2 mL hidrazinyum monoformat ve 3 mL metanol ilave edildi. Reaksiyon 6 saat sonra tamamlandı. Karışım selitten süzüldü. Elde edilen süzüntü evapore edildi. Evapore edildikten sonra elde edilen ham ürün herhangi bir organik çözümede çözünmedi.



Şema 2.2 İmin bağı içeren bismaleimid bileşiklerinin sentez şeması (Yöntem 2)

2.2.4. 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolanın Pd /C Katalizör Kullanılarak İndirgenmesi

1 g (5 mmol) 2-p-nitrofenil-1,3-dioksolan, geri soğutuculu düzenekte 15 mL etanolde çözüne kadar ısıtıldı. Daha sonra içerisine spatül ucu kadar Pd/C katalizörü katıldı. Daha sonra 0,73 mL (15 mmol) $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hidrazin monohidrat) katıldı. Karışım geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon alumina TLC ile izlendi. (n-hekzan-etil asetat, 3:1) Reaksiyon başlangıcından 1 saat sonra ortamda nitro bileşiğinin bulunmasından dolayı 0,73 mL $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hidrazin monohidrat) ilave edildi. 3 saat sonra reaksiyon tamamlandı. Oda şartlarında reaksiyon balonu soğutuldu. Karışım selitten süzüldü. (Dutasta et al, 1989) Süzüntünün direkt olarak kolon kromatografi kullanılarak saflandırılması tercih edildi. (Daha önce yapmış olduğumuz indirgeme reaksiyonunda olduğu gibi süzüntü evapore edildi. Fakat uçurulamayan bir miktar sıvı kaldı.)

Bu sıvı kolon kromatografi (alumina) ile saflaştırıldı. Çözgen sistemi olarak sırasıyla (n-hekzan-etil asetat, 3:1,2:1,1:1) karışımları kullanıldı. Elde edilen katı maddeler DMF dahil olmak üzere herhangi bir organik çözümede çözünmedi.

2.2.5 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolanın $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ İle İndirgenmesi

0,195 g (1 mmol) 2-p-nitrofenil-1,3-dioksolan, 10 mL kuru etil asetat ile karıştırıldı. Süspansiyon içerisine 1,35 g (6 mmol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ katıldı. Karışım azot atmosferinde geri soğutucu altında ısıtıldı. Reaksiyon ilerledikçe çözgen siyahlaştı. Reaksiyon silika TLC ile takip edildi. (n-hekzan-etil asetat, 1:1, birkaç damla trietilamin) 1,5 saat sonra reaksiyon tamamlandı. Karışım içerisine, karıştırken, 5 mL su ve 0,5 N 18 mL NaOH katıldı. Daha sonra bu karışım 25 mL doymuş NaHCO_3 içerisine yavaşça döküldü. Sütü kahverengi bir karışım elde edildi. Karışım etil asetat ile yıkandı. (3×50 ml) Etil asetat fazı süzüldü ve Na_2SO_4 ile kurutuldu ve evapore edildi. (Nussbaum et al, 1999) 0,1 g turuncu renkli ham ürün elde edildi. Elde edilen ham ürün herhangi bir organik çözümede çözünmedi.

2.2.6 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolanın TBAB Ve $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ İle İndirgenmesi

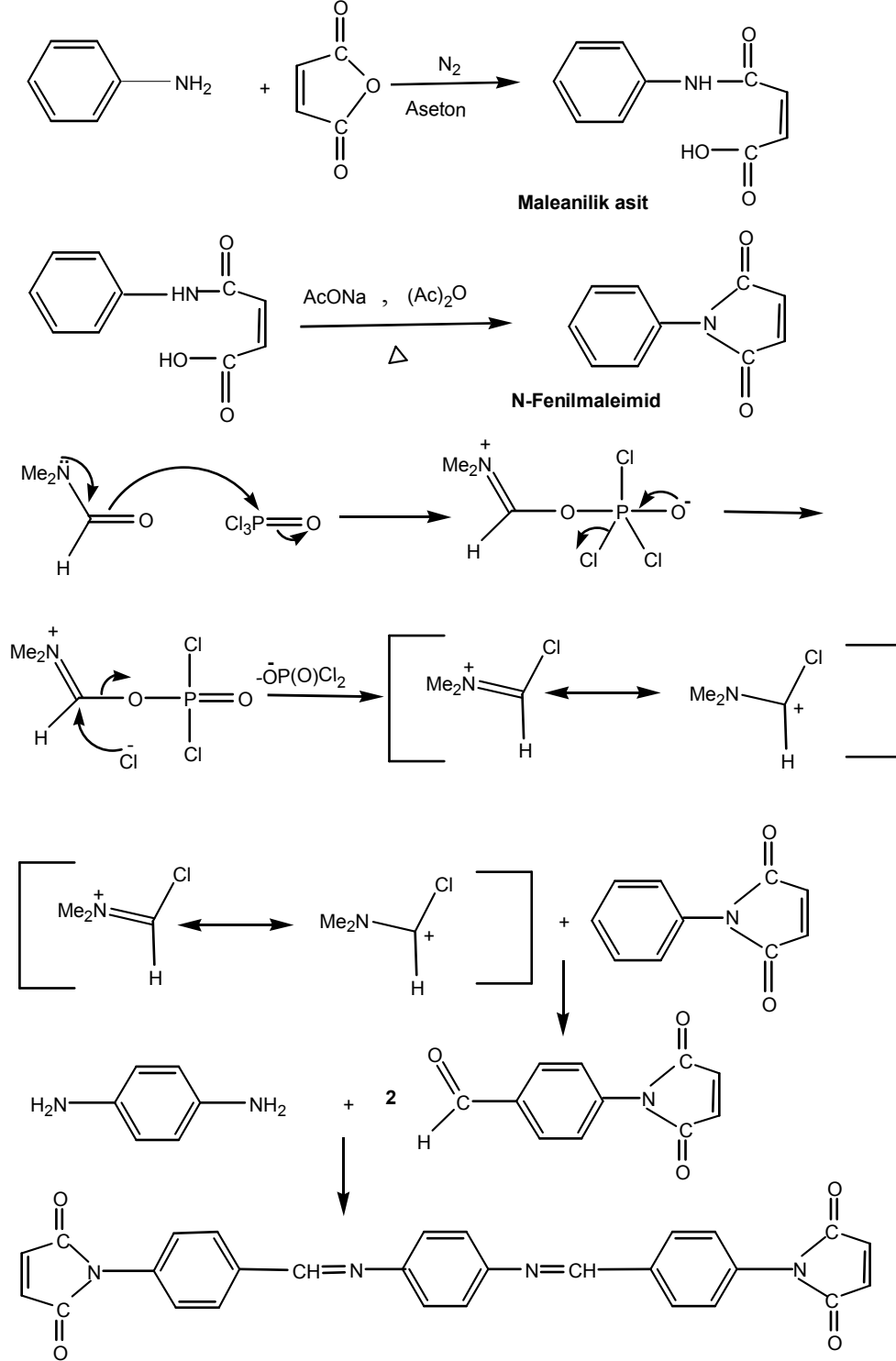
0,4 g (2 mmol) 2-p-nitrofenil-1,3-dioksolan ve 1 g TBAB karıştırıldı. Daha sonra 1.35 g (6 mmol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Bu işlemde sonra karışım kırmızıya dönüşmeye başladı. Daha sonra karışım su banyosu ile ısıtıldı. Isıtma işlemi devam ettikçe eriyik miktarının arttığı gözlemlendi. Su banyosu sıcaklığı 90°C 'de sabit tutuldu. Isıtma devam etmesine rağmen tamamen berrak bir eriyik elde edilmedi. 30 dakika sonra ısıtma işlemine son verildi. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu. 10 mL dietil eter ile yıkandı. Fakat eter fazına organik madde alınamadı. (De, 2004)

2.2.7 p-Nitrobenzaldehitin p-Aminobenzaldehite İndirgenmesi

0,302 g (2 mmol) p-nitrobenzaldehit ve 1 g TBAB ile karıştırıldı. Daha sonra 1.35 g (6 mmol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi. Bu işlemden sonra karışım kırmızıya dönüşmeye başladı. Daha sonra karışım su banyosu ile ısıtılmaya başlandı. Isıtma işlemi devam ettikçe eriyik miktarının arttığı gözlemlendi. Su banyosu sıcaklığı 90°C 'de sabit tutuldu. Isıtma devam etmesine rağmen tamamen berrak bir eriyik elde edilmedi. Bir saat sonra ısıtma işlemine son verildi. Daha sonra karışım oda sıcaklığına soğutuldu. 10 ml dietileter ile yıkandı fakat eter fazına herhangi bir organik madde alınamadı. (De, 2004)

2.3. Yöntem 3

2-p-nitrofenil-1,3-dioxolanın indirgenme reaksiyonlarının başarılı gerçekleştirilememesi sonucunda şema 2.3'te belirtildiği gibi sentez yöntemi tasarlandı ve bazı reaksiyonlar yapıldı.



2.3.1 Maleanilik Asit Sentezi

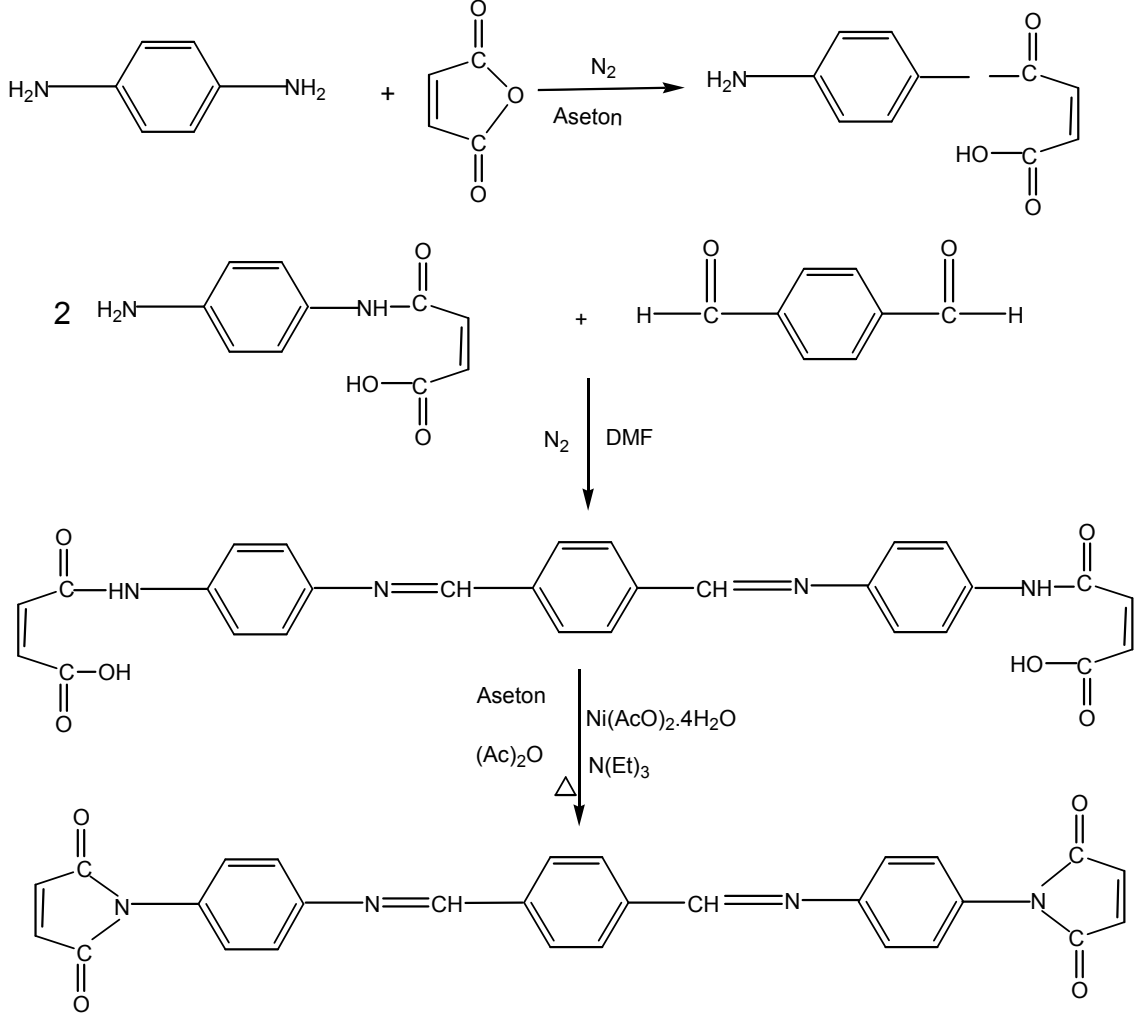
1,86 g (1,82 mL, 20 mmol) anilin, oda sıcaklığında 20 mL asetonda çözüldü. Oda sıcaklığında 20 mL asetonda çözünen 1,96 g (20 mmol) maleik anhidrit çözeltisi, anilin çözeltisine hızlıca ilave edildi ve azot atmosferinde karıştırıldı. Hemen çöken katılar gözlemlendi. Reaksiyon TLC ile takip edildi. (n-hekzan-etil asetat, 3:1) 5,5 saat sonra reaksiyon tamamlandı. Karışım süzüldü ve katı madde 20 mL aseton ile yıkandı, oda şartlarında kurutuldu. Krem renkli 3,58 g ürün elde edildi. Verim:%93. Elde edilen ürün saflaştırılmadan N-fenilmaleimid sentezinde kullanıldı. (Mikroyannidis, 1989)

2.3.2 N-Fenilmaleimid Sentezi

50 mL'lik balonda 2 g (1 mmol) maleanilik asit, 0,41 g (5 mmol) sodyum asetat ve 5 mL (5 mmol) asetik anhidrit karıştırıldı. Daha sonra geri soğutucu altında karışım su banyosunda ısıtıldı. Isıtma devam ettikçe çözelti sarardı. Isıtma işlemi devam ettikçe ortamda çözünmeyen herhangi bir şey kalmadı. 30 dakika sonra ısıtma işlemine son verildi. Karışım oda sıcaklığına soğutuldu. Karışım içerisine 20 mL su katıldı ve daha sonra buzlu su içerisine karışım döküldü. Çöken katılar süzüldü. Katı madde 30 mL soğuk su ve seyreltik 20 mL NaHCO₃ çözeltisi ve 5 mL petrol eteri ile yıkandı. Oda şartlarında kurutuldu. Kanarya sarısı renkli 1,50 g ham ürün elde edildi. (Cava et al, 1973) Elde edilen ürün petrol eterinde kristallendirildi. Kristallere ait TLC kromotogramında tek spot gözlemlendi. 1,4 g saf ürün elde edildi. Verim:%70 Erime noktası 89 °C olarak tespit edildi. Bu değer literatür ile uyum içinde olduğu görüldü. (89-89,8 °C, Cava et al , 1973)

2.4. Yöntem 4

Bölüm 2.3'de belirtilen reaksiyonlar, POCl_3 bileşiğinin temin edilememesinden dolayı tamamlanamadı. Şema 2.4'de belirtilen yöntem uygulandı ve belirtilen sonuçlar elde edildi.



Şema 2.4 İmin bağı içeren bismaleimid bileşiklerinin sentez yöntemi (Yöntem 4)

2.4.1 Monomaleamik asit Sentezi

1,08 g (10 mmol) p-fenilendiamin 30 mL asetonda oda sıcaklığında çözüldü. Tamamen çözünme sağlanınca, oda sıcaklığında, 10 mL asetonda çözünen 0,98 g (10 mmol) maleik anhidrit hızlıca amin çözeltilisine katıldı. Azot atmosferi altında karıştırıldı. Siyah renkli amin çözeltilisi, maleik anhidrit çözeltisi ilave edilince sararmaya başladı. 10 dakika içinde çöken

tenecikler gözlemlendi. Reaksiyon ortamı 1 saat içerisinde tamamen turunculaştı. Reaksiyon TLC ile takip edildi. (diklorometan-metanol, 9:1) 4 saat sonra reaksiyon tamamlandı. Karışım süzüldü. Katı madde 15 mL aseton ile yıkandı. Daha sonra oda şartlarında kurutuldu. 1,46 g sarı renkli ürün elde edildi. Verim:%70. Bu ürün saflaştırılmadan Schiff bazı reaksiyonunda kullanıldı. (Mikroyannidis, 1989)

2.4.2 Bismaleamik Asit Sentezi

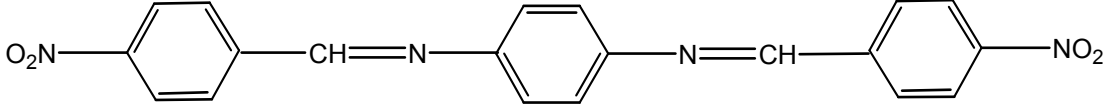
0,41g (2 mmol) monomaleamik asit 10 mL DMF'te oda sıcaklığında çözüldü. 0,14g (1 mmol) tereftaldehit granül olarak çözeltiye katıldı. Azot atmosferi altında karıştırıldı. 15 dakika içinde çökelek oluşumu gözlemlendi. 10 saat sonra reaksiyon tamamlandı. Karışım buzlu su içerisine döküldü. Turuncu çökelek oluşumu gözlemlendi. Karışım süzüldü ve katı madde su ile yıkandı, oda şartlarında kurutuldu. 0,47 g ürün elde edildi. Verim:%85 (Mikroyannidis, 1989)

2.4.3 Bismaleimid Bileşiğinin Sentezi

Geri soğutucu kullanılarak hazırlanan düzenekte 0,51 g (1 mmol) imin bağı içeren bismaleamik asit ve 0,05 g $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 20 mL asetonda karıştırıldı. Karışıma, 0,4 mL (4 mmol) asetik anhidrit ilave edildi. Karışım su banyosunda ısıtıldı. Kaynama başlayınca damla damla tüm katı tanecikler çözünene kadar trietilamin (2 mL) ilave edildi. Yarım saat içerisinde sarı bir çökelek oluşumu gözlemlendi. 1,5 saat sonra reaksiyon tamamlandı. Oda şartlarında soğutuldu. Karışıma 30 mL su eklendi ve buz banyosunda soğutuldu. Karışım süzüldü, katı madde 30 mL su ile yıkandı. (Crivello, 1976) Oda şartlarında kurutuldu ve 0,39 g sarı renkli katılar elde edildi. Verim:%76. Bu ürünü kristallendirmek için çözünürlük testleri yapıldı ancak ürün kristallendirilemedi.

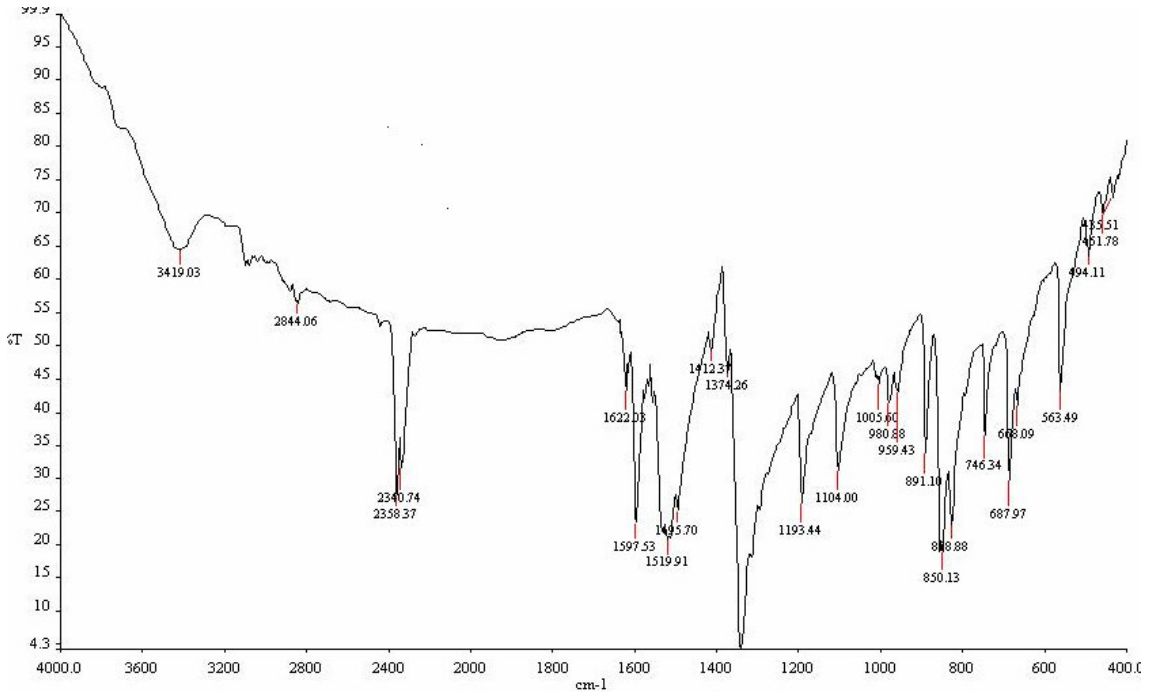
3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

3.1 N,N'-Bis(p-nitrofenil)metiliden]-p-benzendiamin Sentez Reaksiyonu Sonuçları



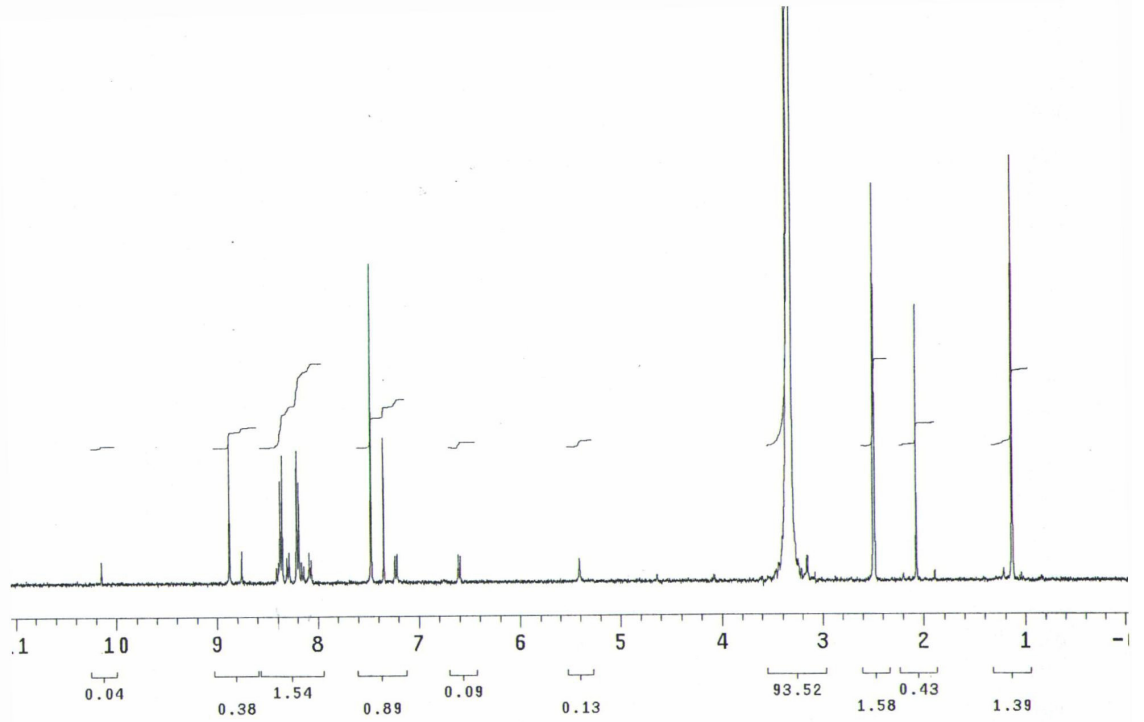
Şekil 3.1.1 p-Fenilendiamin ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan hedeflenen bileşiğin yapısı

Elde etmiş olduğumuz bu ürün bölüm 2.1.1'de belirtildiği gibi benzende kristallendirildi. Ancak çözünürlüğünün oldukça az olduğu belirlendi. (0,1 g ürün, kaynama sıcaklığında, 25 mL benzende tamamen çözündü.) Elde edilen kristallere ait, dietil eter-aseton (2:1) çözgen karışımının kullanıldığı TLC çalışmaları, farklı R_f'lerde iki spot gözlemlendi. Bu spotların izomere ait olabileceği düşünüldü. Elde edilen kristaller (n-hekzan-DCM, 1:3) çözgen karışımının kullanıldığı kolon kromatografisi ile saflaştırılmaya çalışıldı. Ancak başarılı olunamadı. KBr pelet ile alınan IR spektrumu şekil 3.1.2'deki gibi elde edildi.



Şekil 3.1.2 p-Fenilendiamin ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu

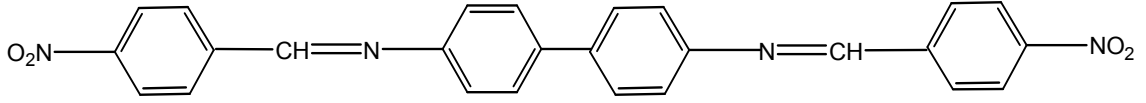
Spektruma ait pikler, **1622** cm^{-1} (**C=N**), [**1623** cm^{-1} (Higuchi et al, 2002), 1660-1630 cm^{-1} (Williams et al, 1995), 1620 cm^{-1} (Mikroyannidis, 1989)], **1532, 1341** cm^{-1} (**-NO₂**) [1520 ve 1337 cm^{-1} (El-Shekeil et al, 1997), 1570-1540 cm^{-1} , 1390-1340 cm^{-1} (Williams et al, 1995)], **1597** cm^{-1} **aromatik halka titreşimleri** [1605 cm^{-1} (Williams et al, 1995), 1500-1600 cm^{-1} (Furniss et al, 1989)] olarak değerlendirildi. Bu piklerin literatür ile uyum içinde olduğu belirlendi.



Şekil 3.1.3 p-Fenilendiamin ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan elde edilen ürüne ait ^1H NMR spektrumu

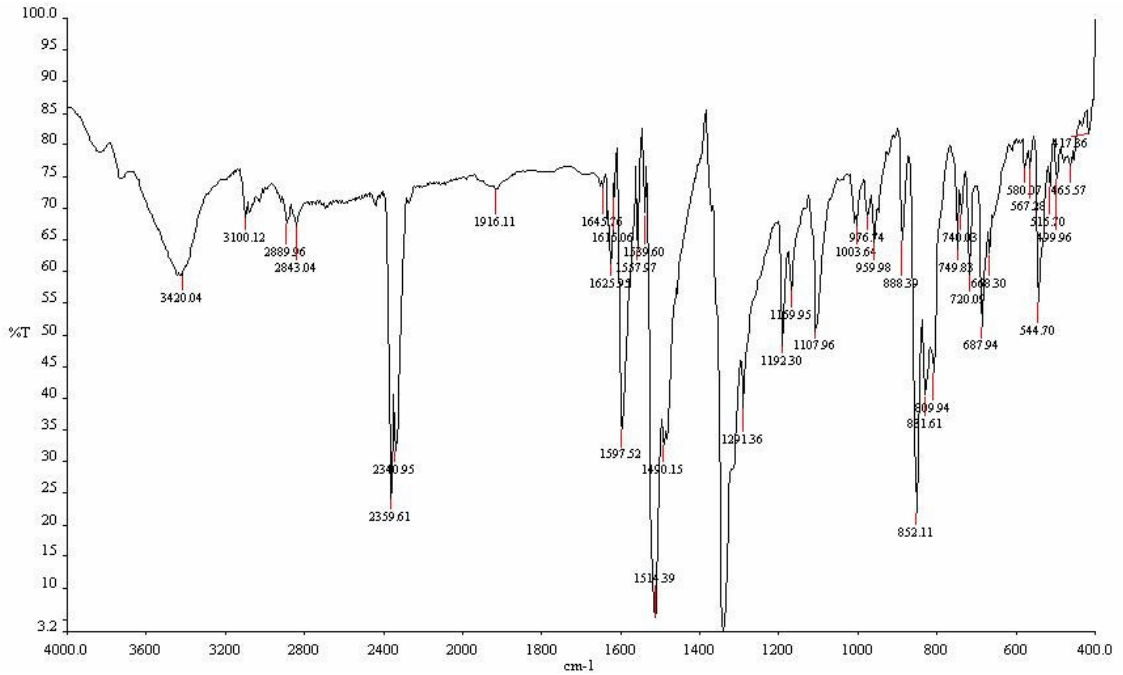
Ürüne ait ^1H NMR spektrumu DMSO'da alındı. Standart olarak TMS kullanıldı. Elde edilen pikler **10.14** δ de **s (RCOH)** [9.7-10.5 δ (Williams et al, 1995)] **8.87** ve **8.75** δ de **s (H-C=N-)**, [8.60 δ (Mikroyannidis, 1989), 8.63-8.80 δ (Khoo, 1979)] **8.0- 8.40** δ de **d**, **7.46** δ de **s** **7.34** δ de **s**, **7.22** δ de **d**, **6.60** δ de **d (Ar-H)** (6.50 - 9.00 δ (Furniss et al, 1988), **3.26** δ de **m (H₂O)**, **2.48** δ de **t** DMSO (Williams et al, 1995) pikleri olarak değerlendirildi. Hedeflenen bileşiğe ait olumlu spektrum verileri tespit edildi. Ancak ürünün safsızlık içermesi ve safsızlığın (çözünürlüğün az olmasından dolayı) giderilememesinden dolayı yapıya ilişkin kesin bir değerlendirme yapılamadı.

3.2 N,N'-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]benzidin Sentez Reaksiyonu Sonuçları



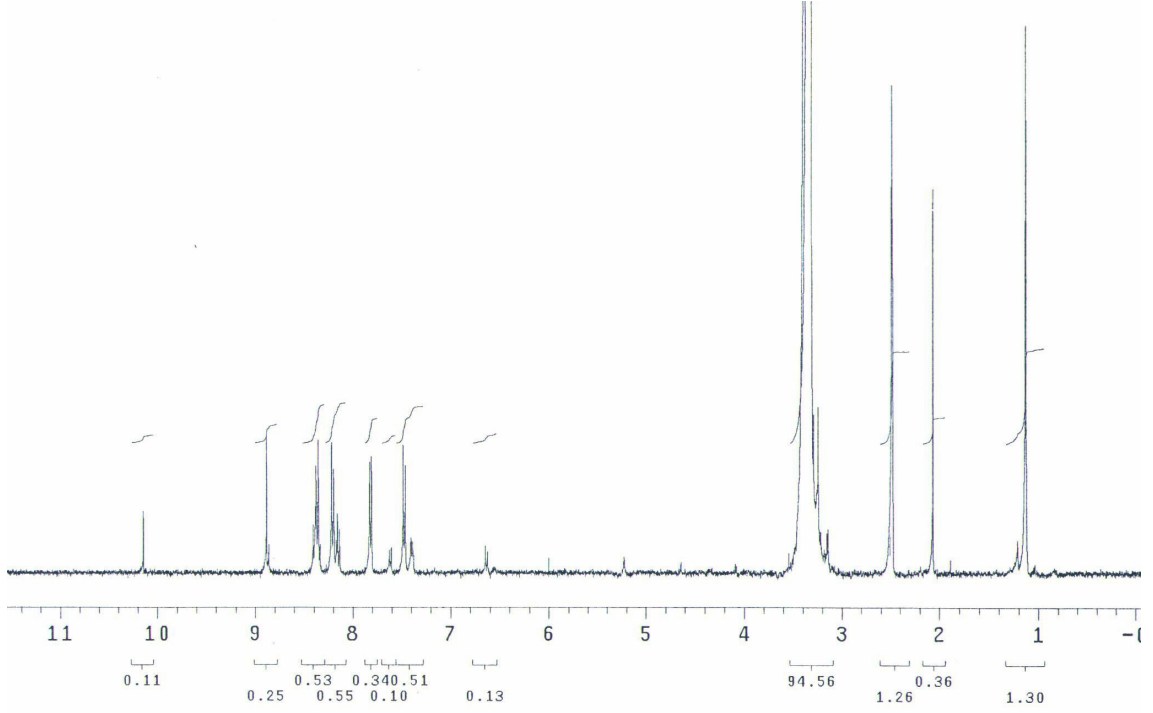
Şekil 3.2.1 p-Nitrobenzaldehit ile benzidinin reaksiyonundan hedeflenen ürün

Elde etmiş olduğumuz bu ürün bölüm 2.1.2'de belirtildiği gibi 1,4-dioksanda kristallendirildi. Ancak çözünürlüğünün oldukça az olduğu tespit edildi. Elde edilen kristallere ait, (n-hekzan-etil asetat, 1:3) çözgen karışımının kullanıldığı TLC çalışmalarında, farklı R_f 'lerde üç spot gözlemlendi. Elde edilen kristaller çözünürlüğünün az olmasından dolayı kolon yöntemi ile saflaştırılmadı. KBr pelet ile alınan IR spektrum sonuçları şekil 3.2.2'de sunuldu.



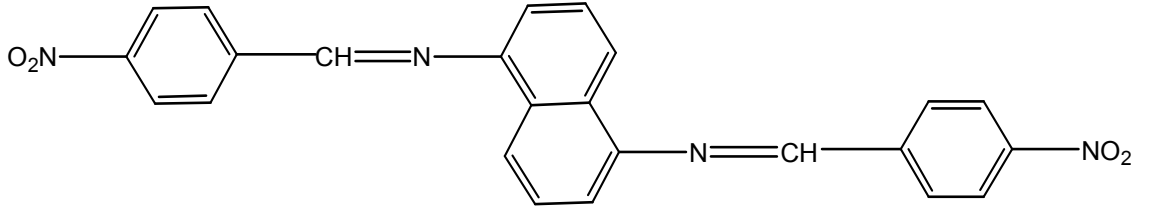
Şekil 3.2.2 p-Nitrobenzaldehit ile benzidinin reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu

IR spektrumunda 3110 cm^{-1} deki pik (**Ar-H**) [(Williams et al, 1995) 1350 ve 1514 cm^{-1} de gözlenen pikler (**-NO₂**), 1597 cm^{-1} de gözlenen pik **aromatik halka titreşimleri**, 1625 cm^{-1} de gözlenen pik (**C=N**) pikleri olarak değerlendirildi. Bu piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi. Ürüne ait ^1H NMR spektrumu DMSO'da alındı. TMS standart olarak kullanıldı. 10.14δ de **s (RCOH)**, 8.87δ de **d (H-C=N-)**, 8.37 ve 8.17δ de **m**, 7.82 ve 7.45δ de **d (Ar-H)**, δ 2.48 **t (DMSO)** pikleri olarak değerlendirildi. Bu piklerin literatürle uyum içinde olduğu görüldü. Ancak safsızlığın bulunmasından dolayı kesin bir değerlendirme yapılamadı.



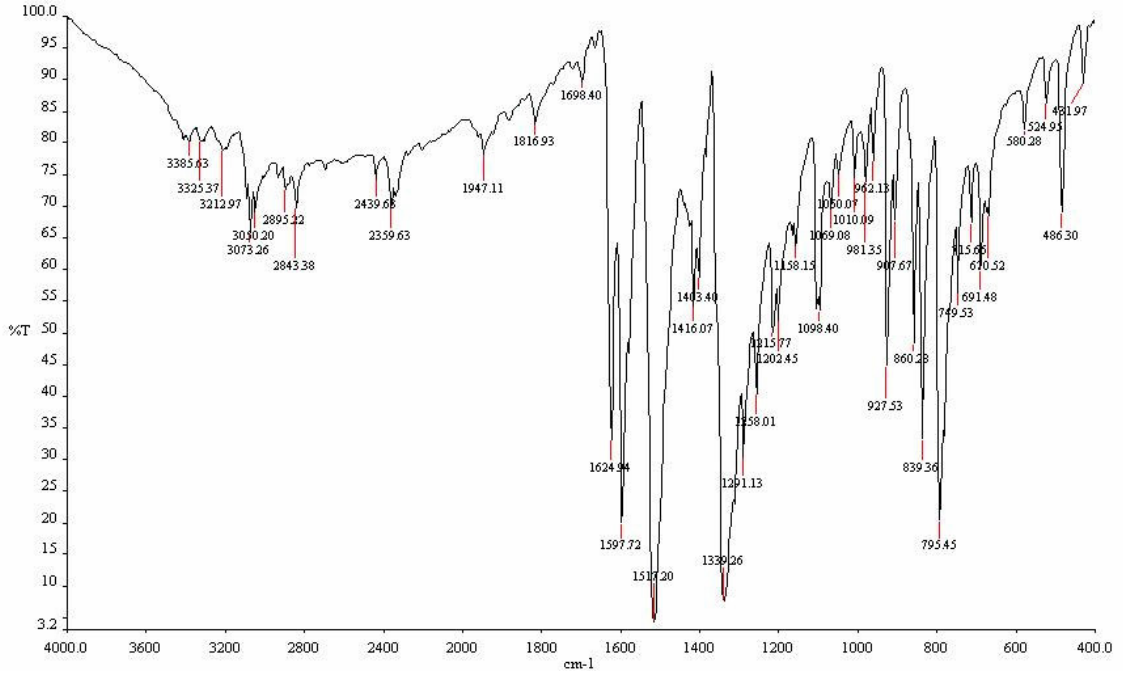
Şekil 3.2.3 p-Nitrobenzaldehit ile benzidinin reaksiyonundan elde edilen ürüne ait ¹H NMR spektrumu

3.3 N,N'-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-1,5-naftalendiamin Sentez Reaksiyonu Sonuçları



Şekil 3.3.1 1,5-Naftalendiamin ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan hedeflenen ürün

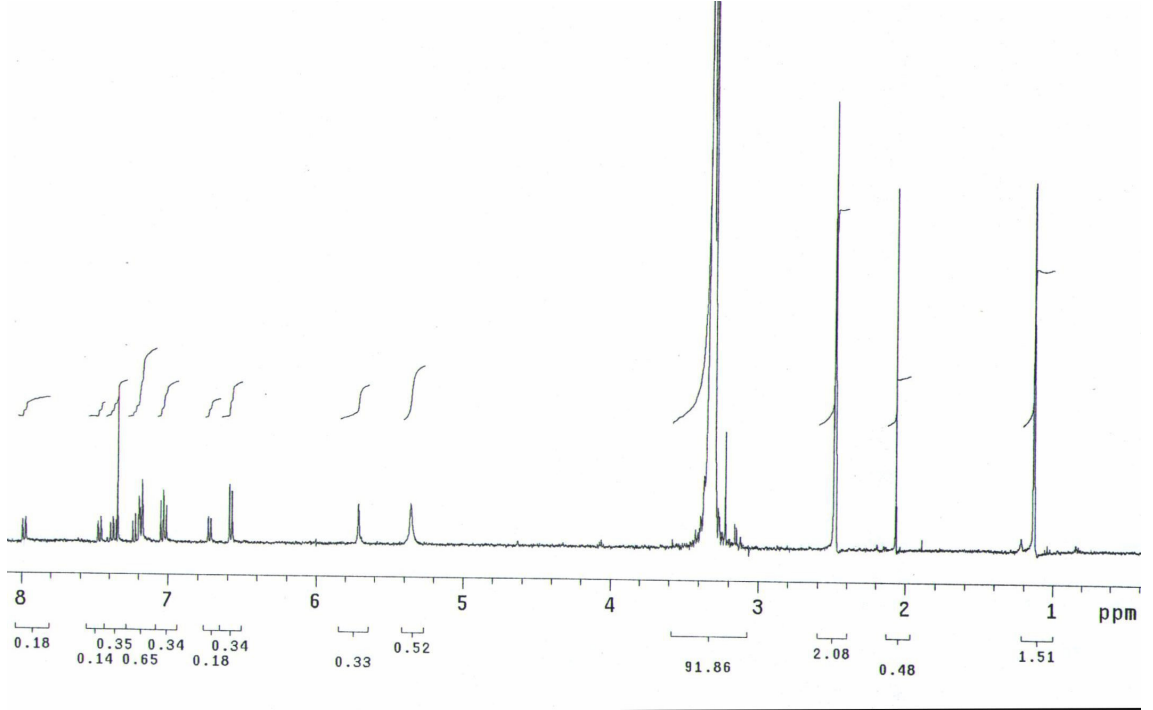
Elde edilen ürün kristallendirilemedi. Çözünürlüğünün az olmasından dolayı kolon yöntemi kullanılmadı. Ham ürüne ait KBr pelet ile alınan IR spektrumu şekil 3.3.2'de, ¹H NMR spektrumu şekil 3.3.3'de sunuldu.



Şekil 3.3.2 1,5-Naftalendiamin ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu

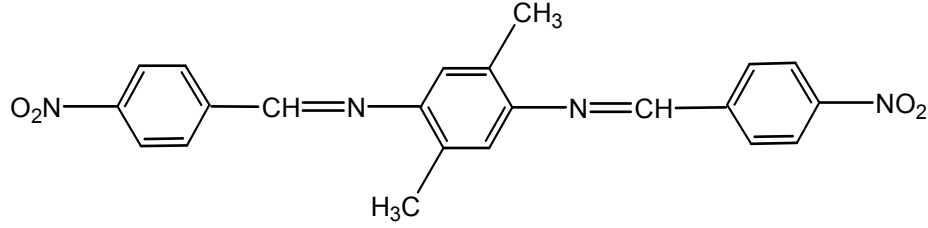
IR spektrumunda 3050 ve 3073 cm^{-1} de (Ar-H) , 1625 cm^{-1} de gözlenen pik (C=N) yapısı, 1597 cm^{-1} de gözlenen pik **aromatik halka titreşimleri**, 1339 ve 1517 cm^{-1} de gözlenen pikler ($-\text{NO}_2$) pikleri olarak değerlendirildi. Sonuçların literatür ile uyumlu olduğu belirlendi.

Ürüne ait ^1H NMR spektrumu DMSO'da alındı. TMS standart olarak kullanıldı. 10.14 δ de **d (RCOH)**, 8.81 δ de **s (H-C=N-)**, 8.37 δ de **d**, 8.39 δ de **d**, 8.28 δ de **d**, 7.98 δ de **d**, 7.46 δ de **d**, 7.36 δ de **d**, 7.22 δ de **m**, δ 7.03 δ de **t**, 6.71 δ de **d**, 6.58 δ de **d**, (Ar-H), 5.71 ve 5.36 δ de **s** , 3.32 δ de **d (H₂O)**, 2.48 δ de **t (DMSO)** pikleri gözlemlendi. Piklerin literatürle uyum içinde olmasına rağmen ürünün saflaştırılmamasından dolayı kesin bir yapı aydınlatması yapılamadı.



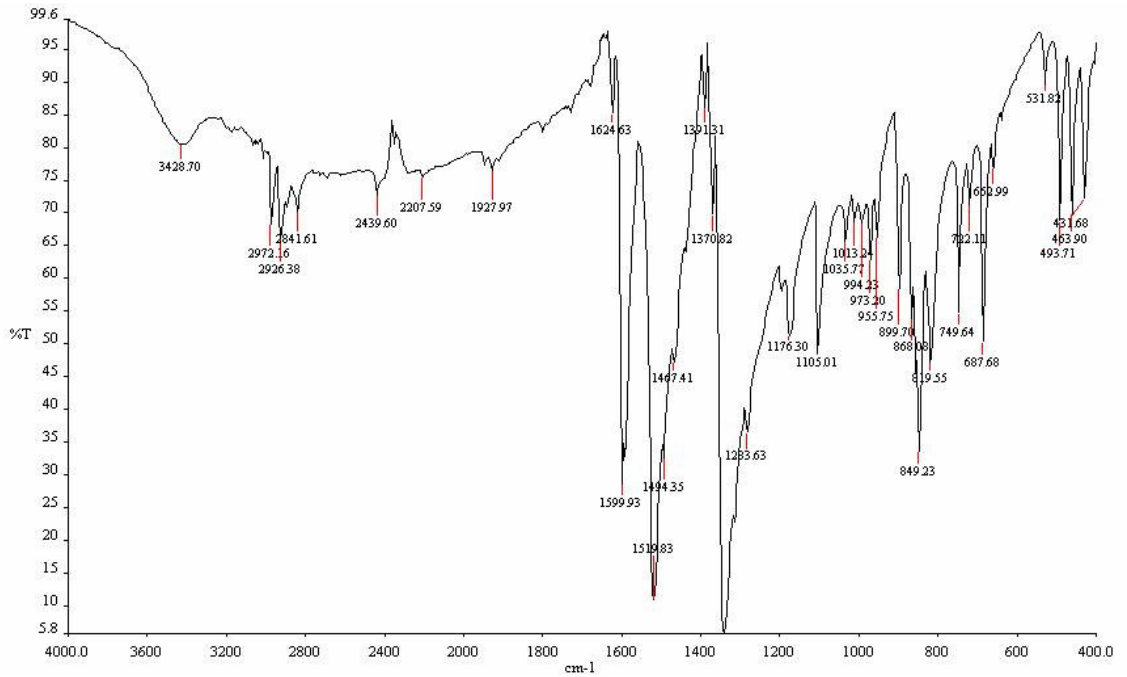
Şekil 3.3.3 1,5-Naftalendiamin ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan elde edilen ürünün ^1H NMR spektrumu

3.4 N,N'-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-2,5-dimetilbenzendiamin Sentez Reaksiyonu Sonuçları



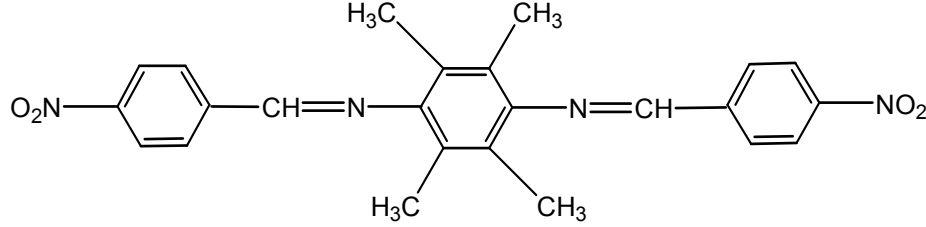
Şekil 3.4.1 p-Nitrobenzaldehit ile 2,5- dimetil fenilendiaminin reaksiyonundan hedeflenen bileşiğin yapısı

Elde edilen ürün etil asetatta kristallendirildi. TLC çalışmalarıyla kristallerde safsızlıkların olduğu belirlendi. Çözünürlüğünün oldukça az olmasından dolayı kolon yöntemi ile saflaştırma yapılmadı. Kristallere ait KBr pelet ile alınan IR spektrumunda gözlenen pikler: 2972 cm^{-1} 2926 cm^{-1} ve 2841 cm^{-1} de aromatik halkaya bağlı CH_3 (C-H) pikleri, (Furniss et al, 1989) 1624 cm^{-1} de (C=N) piki, 1599 cm^{-1} de aromatik halka titreşimleri, 1519 ve 1350 cm^{-1} de ($-\text{NO}_2$) pikleri olarak değerlendirildi. Bu piklerin literatürle uyumlu olduğu tespit edildi. Kristallere ait ^1H NMR spektrumu DMSO'da alınamadı.



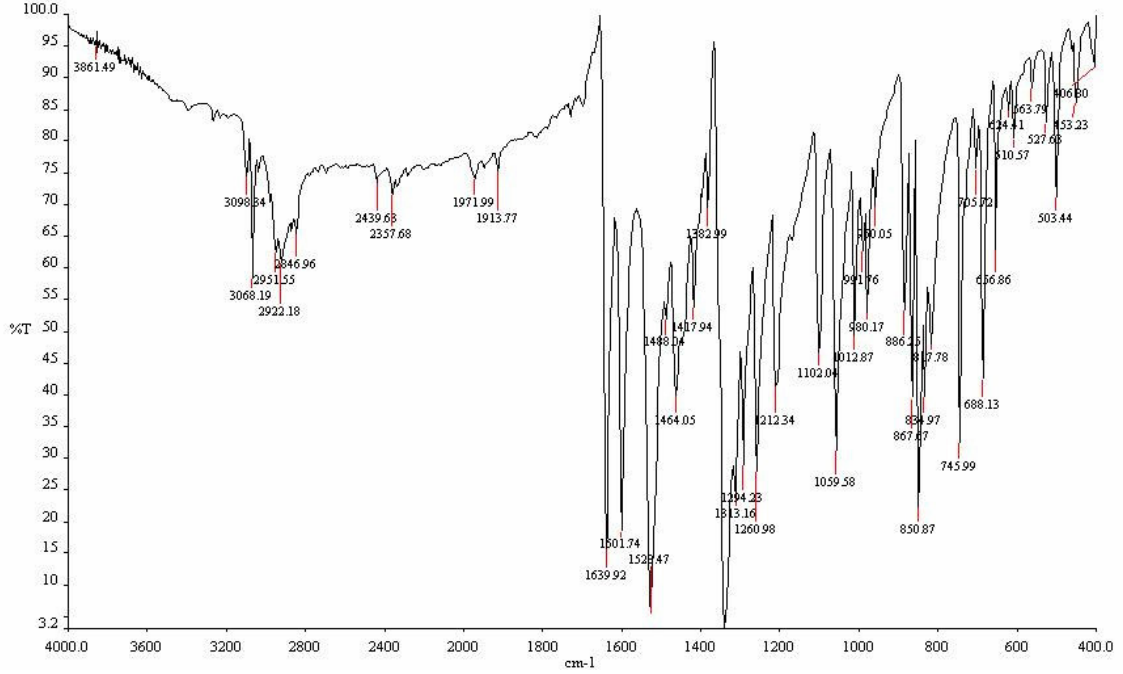
Şekil 3.4.2 p-Nitrobenzaldehit ile 2,5-dimetilfenilendiaminin reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu

3.5 N,N'-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-2,3,5,6-tetrametilbenzendiamin Sentez Reaksiyonu Sonuçları



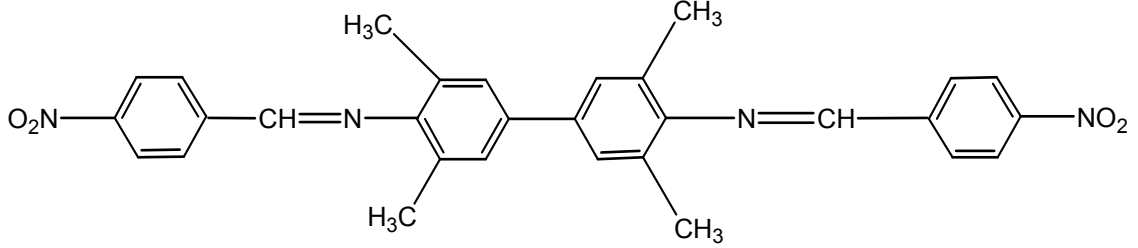
Şekil 3.5.1 2,3,5,6-Tetrametilfenilendiamin ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan hedeflenen bileşiğin yapısı

Elde edilen ürün toluende kristallendirildi. Kristallerin halen saf olmadığı yapılan TLC çalışmaları ile belirlendi. Ancak kristallerin çözünürlüğü oldukça azdı. Bu yüzden kristallerin kolon yöntemi ile saflaştırılması yapılmadı. Bu ürüne ait KBr pelet ile alınan IR spektrum verileri, **3098** ve **3068** cm^{-1} de (**Ar-H**), **2951**, **2922** ve **2846** cm^{-1} de **CH₃ (C-H)** pikleri, **1639** cm^{-1} de (**C=N**) piki **1601** cm^{-1} de **aromatik halka titreşimi**, **1528** ve **1350** cm^{-1} deki pikler (**-NO₂**) pikleri olarak değerlendirildi. Kristallere ait ¹H NMR spektrumu DMSO'da alınamadı.



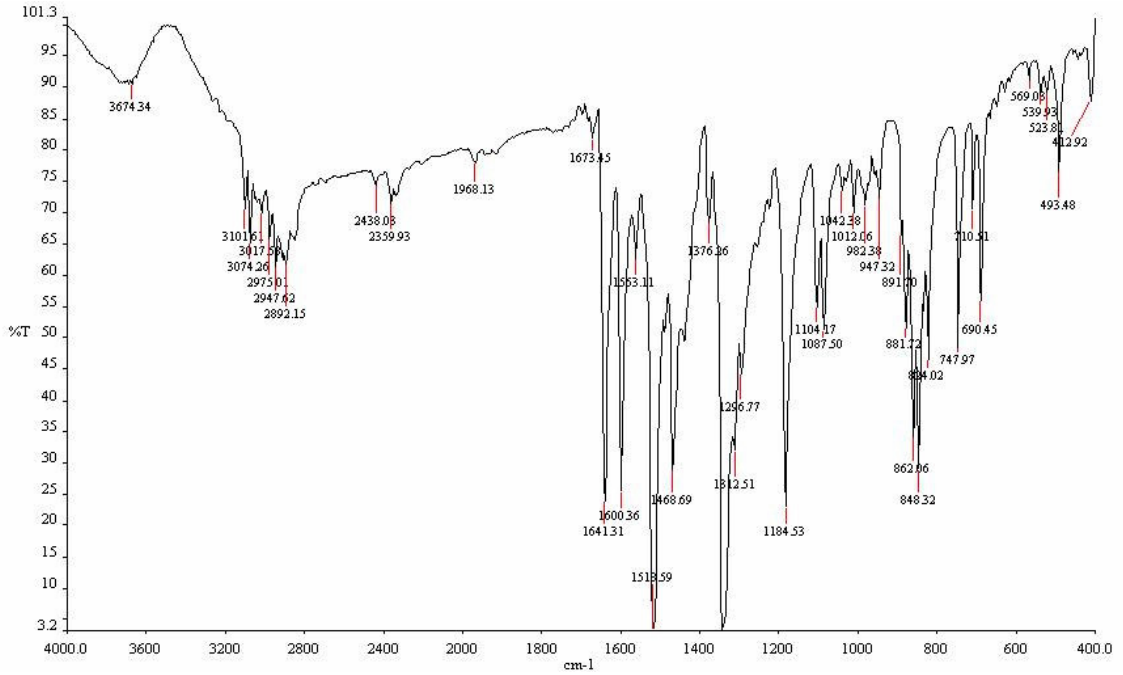
Şekil 3.5.2 2,3,5,6-Tetrametilfenilendiamin ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu

3.6 N,N'-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-3,5,3',5'-tetrametilbenzidin Sentez Reaksiyonu Sonuçları



Şekil 3.6.1 p-Nitrobenzaldehit ile 3,5,3',5'-tetrametilbenzidin reaksiyonundan hedeflenen ürün

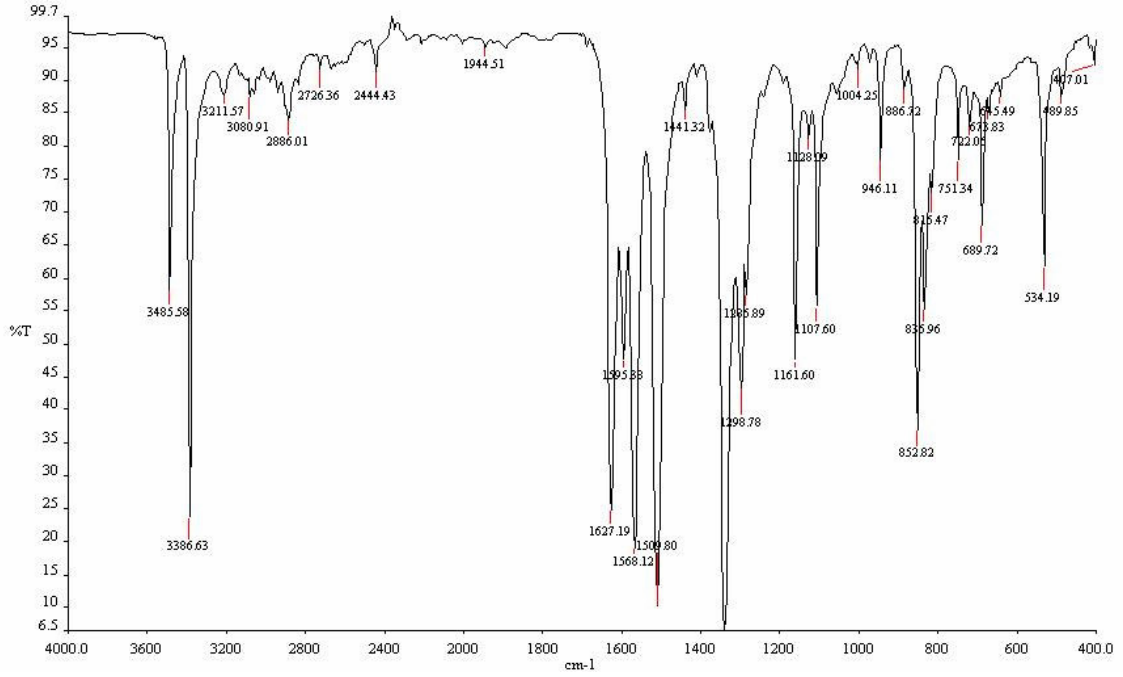
Elde edilen ürün DMF-toluen çözgen karışımında(3:1) kristallendirildi. Ancak kristallerin safsızlık içerdiği tespit edildi. Bu ürüne ait KBr pelet ile alınan IR spektrum sonuçları, 3000 cm^{-1} bölgesinde gözlenen pikler aromatik halkalardaki CH_3 (C-H) pikleri, 1641 cm^{-1} de gözlenen pik (C=N) piki, 1600 cm^{-1} de gözlenen pik aromatik halka titreşimleri, 1514 ve 1350 cm^{-1} de ($-\text{NO}_2$) pikleri olarak değerlendirildi. Piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.



Şekil 3.6.2 p-Nitrobenzaldehit ile 3,5,3',5'-tetrametilbenzidin reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu

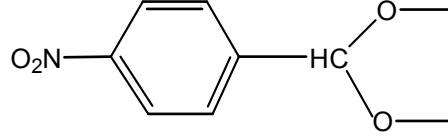
3.7 N,N¹-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-benzendiamin Sentez Reaksiyonu (II. Yol) Sonuçları

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen p-nitrobenzaldehit ile p-fenilendiamin reaksiyon ürününe ait KBr pelet ile alınan IR spektrum verileri, 3485 ve 3386 cm⁻¹ de (N-H) pikleri [3300-3500 cm⁻¹ (Williams et al, 1995, Furniss et al, 1988)] 3200 ve 3080 cm⁻¹ de (Ar-H) pikleri, 1627 cm⁻¹ de (C=N) piki, 1595 ve 1568 cm⁻¹ de aromatik halka titreşimleri, 1509 ve 1350 cm⁻¹ de (-NO₂) pikleri olarak değerlendirildi. IR spektrumuna göre, 1627 cm⁻¹ de (C=N) piki gözlenmesine rağmen, 3485 ve 3386 cm⁻¹ de gözlenen pikler (N-H) pikleri olarak değerlendirilerek, sadece bir tane imin (C=N) bağının olduğu, ikinci imin bağının ise oluşmadığının kanıtı olarak değerlendirildi.



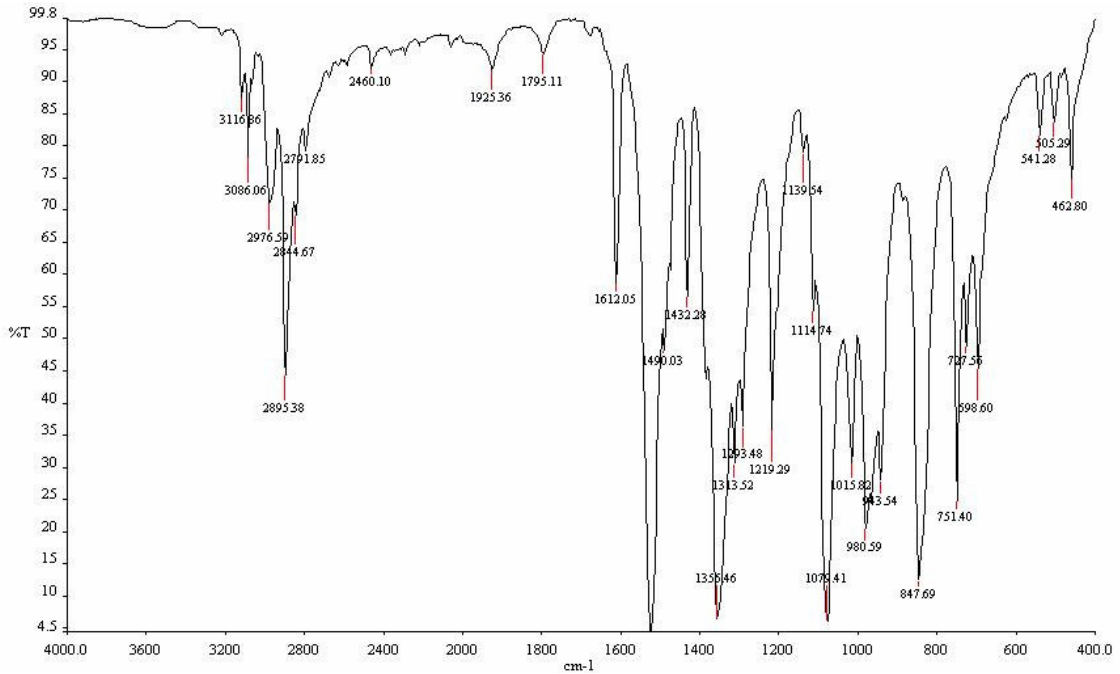
Şekil 3.7.1 Oda sıcaklığında yapılan N,N¹-Bis[(p-nitrofenil)metiliden]-p-benzendiamin sentez reaksiyonundan (II. Yol) elde edilen ürünün IR spektrumu

3.8 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolan Sentez Reaksiyonu Sonuçları



Şekil 3.8.1 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolan

Ürün kristallerine ait TLC kromotogramı (n-hekzan-etil asetat, 3:1) tek spot olarak gözlemlendi ve erime noktası $90-91^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edildi. Ürüne ait KBr pelet ile alınan IR spektrum verileri, 1612 cm^{-1} de aromatik halka titreşim piki, 1520 ve 1355 cm^{-1} de ($-\text{NO}_2$), 1079 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$) [$1150-1070\text{ cm}^{-1}$ [(Williams et al, 1995)] pikleri olarak değerlendirildi. p-Nitrobenzaldehit spektrumunda 1711 cm^{-1} de gözlenen karbonil ($\text{C}=\text{O}$) [(Aldrich IR kataloğu), $1700-1720\text{ cm}^{-1}$ (Furniss et al, 1988)] pikinin spektrumda gözlenmemesi, 1079 cm^{-1} de gözlenen ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) piki hedeflenen bileşiğin elde edildiğine dair bir kanıt olarak değerlendirildi.

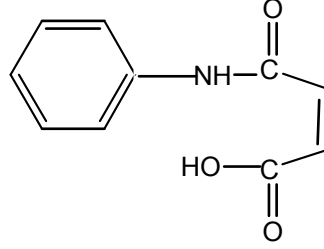


Şekil 3.8.2 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolan sentez reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu

3.9 2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolanın İndirgenme Reaksiyonları Sonuçları

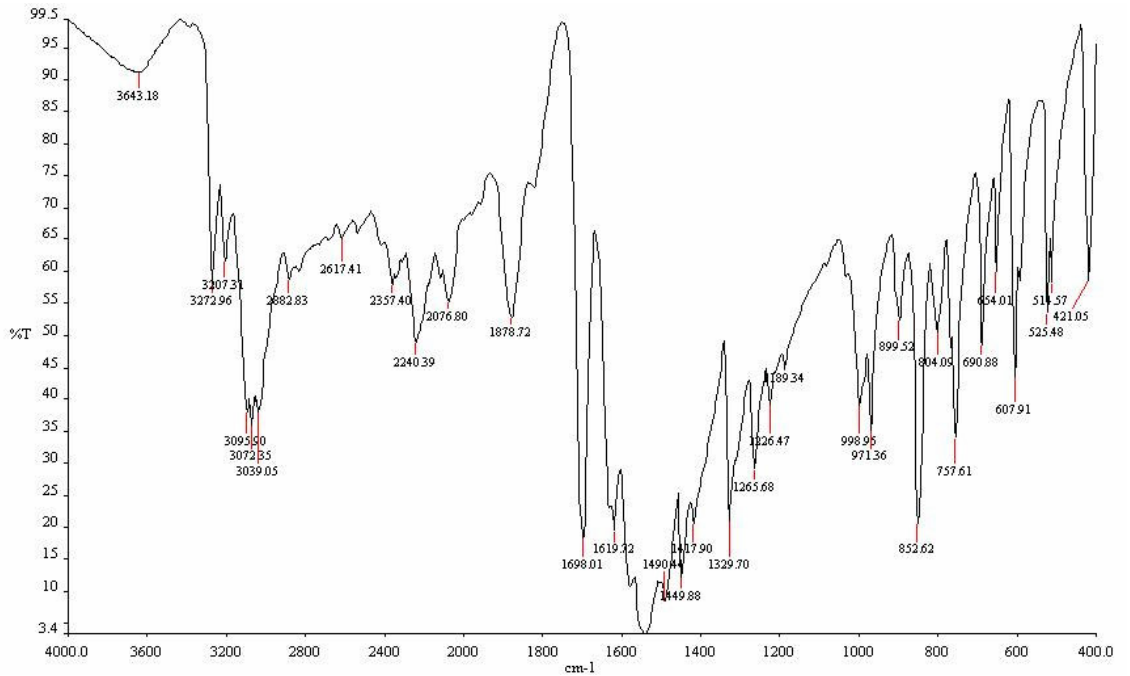
2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolan bileşiğinin indirgenme reaksiyonları bölüm 2'de açıklandığı gibi yapıldı. Ancak elde edilen ürünlerin herhangi bir organik çözügede çözünmemesi, oluşan ürünlerinin polimerleşmesi olarak değerlendirildi.

3.10 Maleanilik Asit Sentez Reaksiyonu Sonuçları



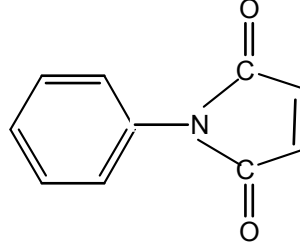
Şekil 3.10.1 Maleanilik asit

Ürüne ait KBr pelet ile alınan IR spektrum verileri, $3207\text{-}3273\text{ cm}^{-1}$ de ve 1550 cm^{-1} de sekonder amid (**N-H**) piki ve karboksilik (**O-H**) piki, (Williams et al, 1995, Wang et al, 1996) 1698 cm^{-1} de **karboksilik asit karbonil piki (C=O)**, 1619 cm^{-1} de amid karbonil piki (Williams et al, 1995) olarak değerlendirildi. Bu piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi.



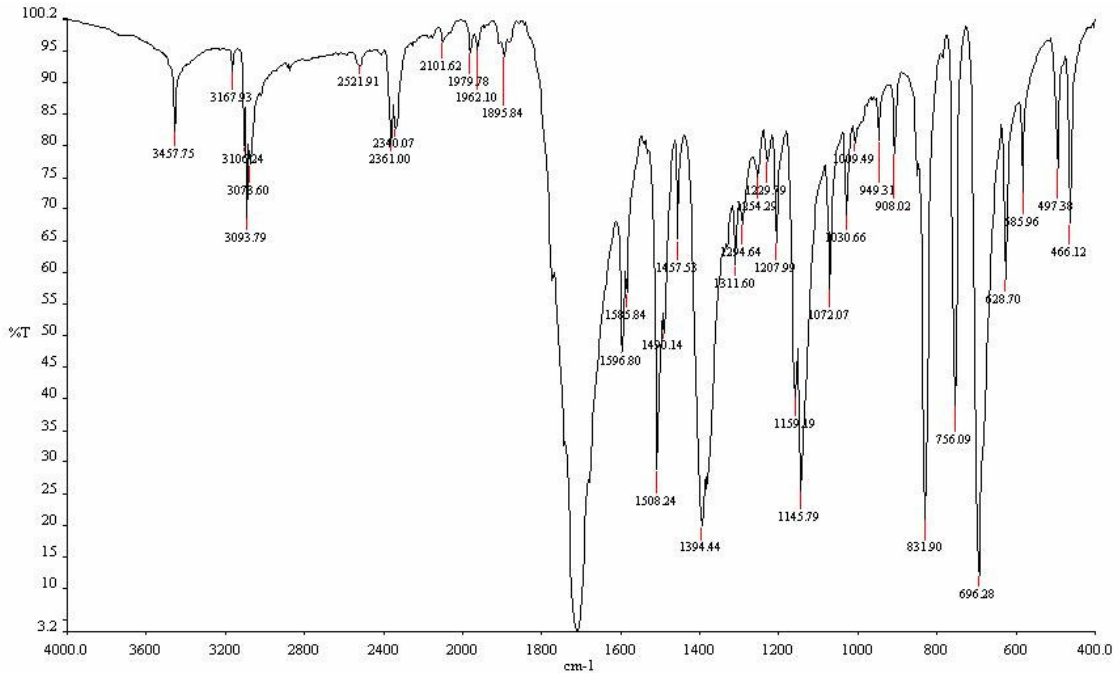
Şekil 3.10.2 Maleanilik asit sentez reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu

3.11 N-Fenilmaleimid Sentez Reaksiyonu Sonuçları



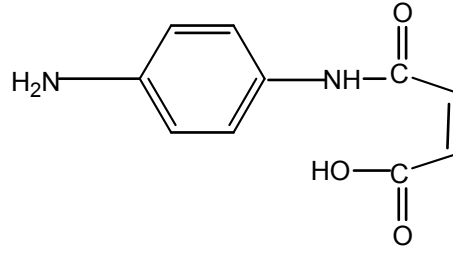
Şekil 3.11.1 N-fenilmaleimid

Halka kapatma reaksiyonu sonucu elde edilen ürün petrol eterinde kristallendirildi ve erime noktası 89 °C bulundu. Erime noktasının literatür ile uyumlu olduğu belirlendi. (89-89,8 °C Cava et al , 1973) Ürüne ait KBr pelet ile alınan IR spektrumunda gözlenen pikler, 1775 cm⁻¹ de imid halka titreşimi ve 1720 cm⁻¹ de imid halkasına ait karbonil (C=O) piki, 1396 cm⁻¹ de (C-N-C-) (Wang et al, 1996) pikleri olarak değerlendirildi. Bu piklerin literatür ile uyum içinde olduğu tespit edildi. Ayrıca maleanilik asit spektrumunda 3400 -3000 cm⁻¹ de gözlenen karboksilik (O-H) pikleri ve 1550 cm⁻¹ de gözlenen amid (N-H) pikleri, bu spektrumda gözlenmedi. Bu durumun literatür ile uyumlu olduğu tespit edildi. (Wang et al, 1996)



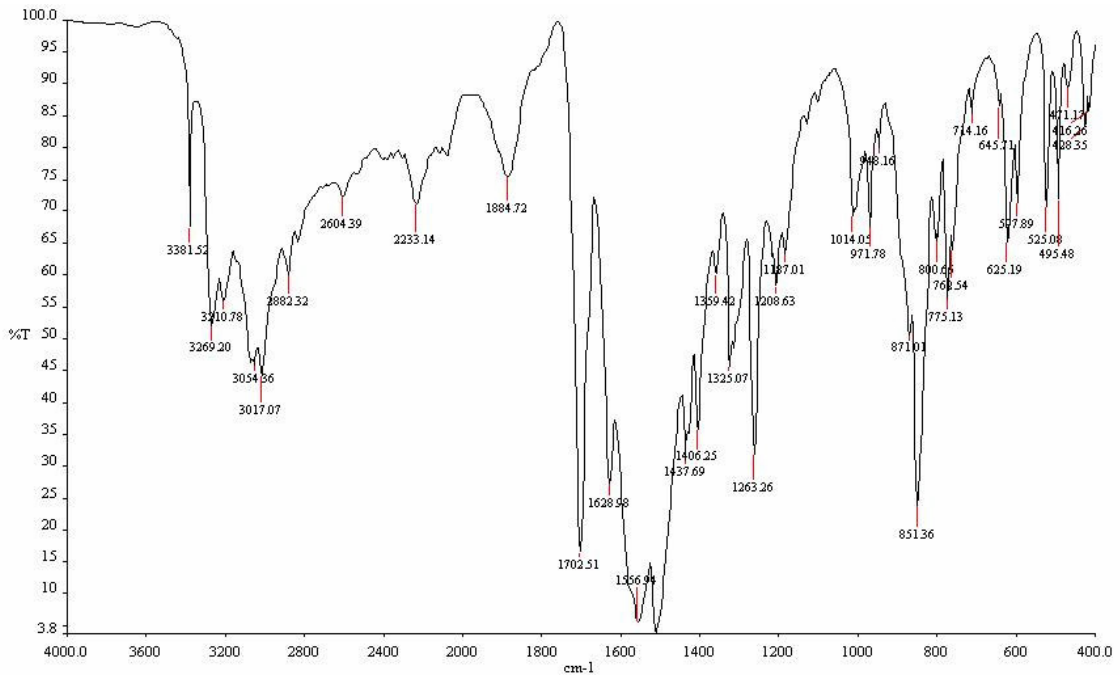
Şekil 3.11.2 N-Fenilmaleimid sentez reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu

3.12 Monomaleamik Asit Sentez Reaksiyonu Sonuçları

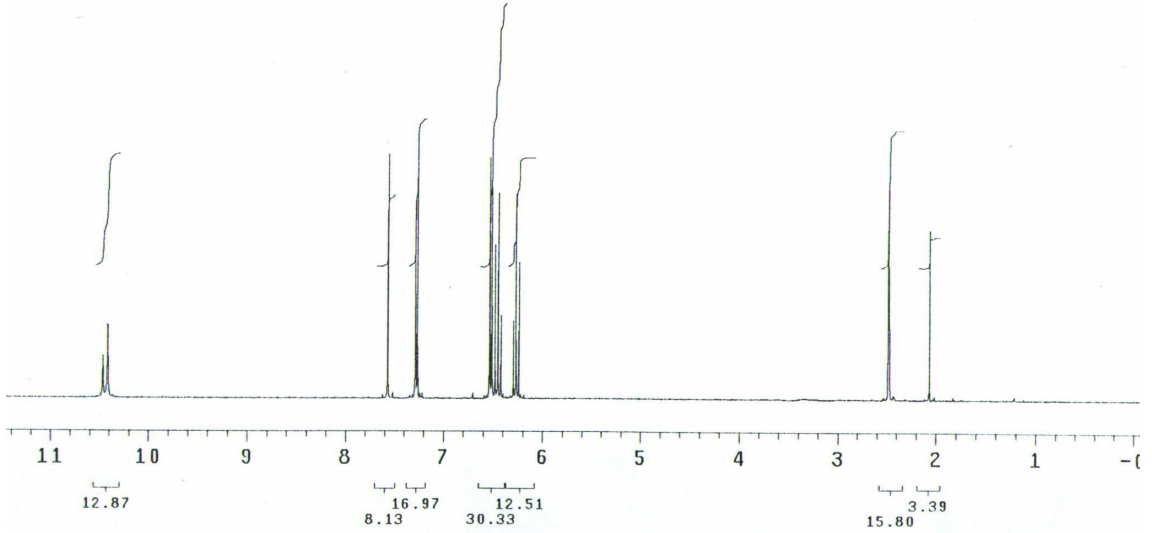


Şekil 3.12.1 Monomaleamik asit

Bölüm 2.4.1'deki yöntemle sentezlenen monomaleamik asit bileşiğine ait KBr pelet ile alınan IR spektrum verileri, **3381**, **3269** ve **3210** cm^{-1} de sekonder amid (**N-H**) piki ve karboksilik (**O-H**) pikleri, **1556** cm^{-1} de sekonder amid (**N-H**) piki, **1702** cm^{-1} de asit karbonil (**C=O**) ve **1629** cm^{-1} de **amid karbonil** pikleri olarak değerlendirildi. Bu piklerin literatürle uyumlu olduğu tespit edildi. [3230-2700 cm^{-1} karboksilik OH ve NH gerilme pikleri, 1670 cm^{-1} (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C), 1570-1515 cm^{-1} (N-H) deformasyon pikleri, 1500 ve 850 cm^{-1} aromatik piklerdir. (Mikroyannidis, 1989)]



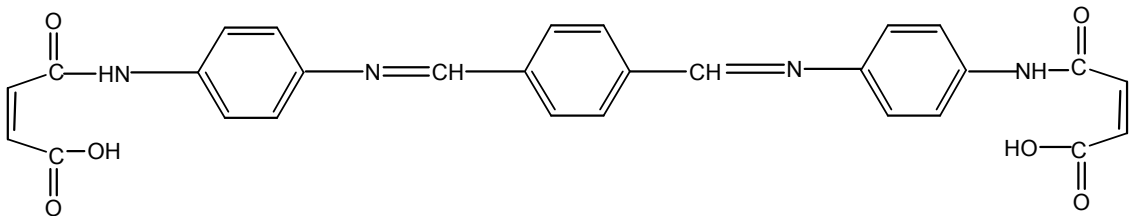
Şekil 3.12.2 Monomaleamik asit sentez reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu



Şekil 3.12.3 Monomaleamik asit sentez reaksiyonundan elde edilen ürüne ait ^1H NMR spektrumu

Elde edilen monomaleamik asite ait ^1H NMR spektrumu DMSO'da alındı. Standart olarak TMS kullanıldı. Spektrum verileri 10.44δ de **d** karboksilik asit piki (**-COOH**), 7.57δ de **s** (**-NHCO-**), 7.27δ de **m** ve 6.54δ de **m** (**Ar-H**), $6.45 - 6.26 \delta$ de **m** olefinik protonlar olarak değerlendirildi. [10.60δ (COOH), 8.60δ (-NH₂) ve (-NHCO-), $8.20 - 6.50 \delta$ de aromatik ve olefinik protonlar (Mikroyannidis, 1989)] Bu piklerin literatür ile uyum içinde olduğu gözlemlendi.

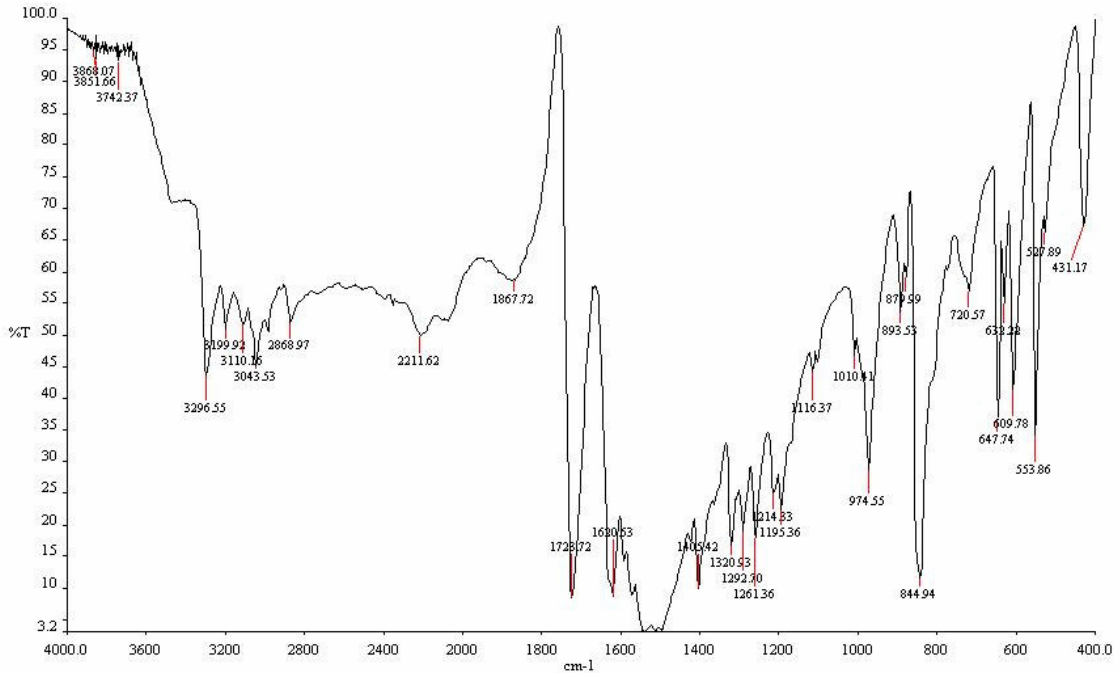
3.13 Bismaleamik Asit Sentez Reaksiyonu Sonuçları



Şekil 3.13.1 İmin bağı içeren bismaleamik asit bileşiği

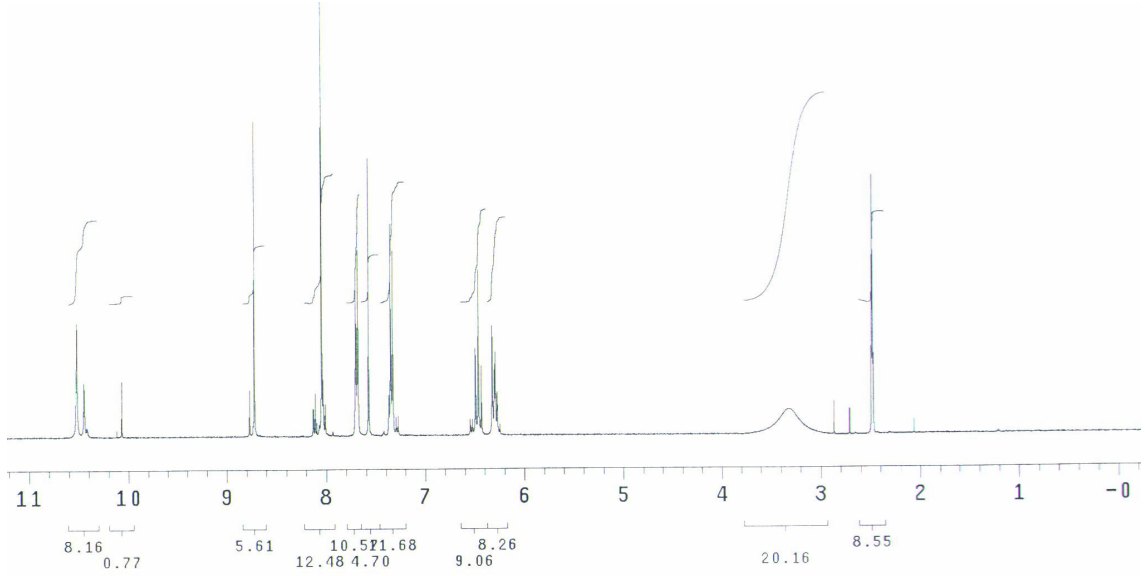
Bölüm 2.3'de belirtilen yöntemle elde edilen monomaleamik asit, tereftaldehit ile (2:1 mol oranında) reaksiyona sokularak imin bağı içeren bismaleamik asit sentezi yapıldı. Oluşan

ürünün saflaştırılmadan IR ve ^1H NMR spektrumları alındı. KBr pelet ile alınan IR spektrum verileri, **3300-3000** cm^{-1} sekonder amid (**N-H**) pikleri ve karboksilik (**O-H**) pikleri, **1530** cm^{-1} sekonder amid (**N-H**) piki, **1723** cm^{-1} **asit karbonil piki**, **1620** cm^{-1} de gözlenen pik **amid karbonil** piki olarak değerlendirildi. Bu piklerin literatürle uyum içinde olduğu tespit edildi. [3280-3260 cm^{-1} , 1560-1550 cm^{-1} , 1285-1250 cm^{-1} aralıklarında görülen pikler karakteristik piklerdir. (Mikroyannidis, 1989)]



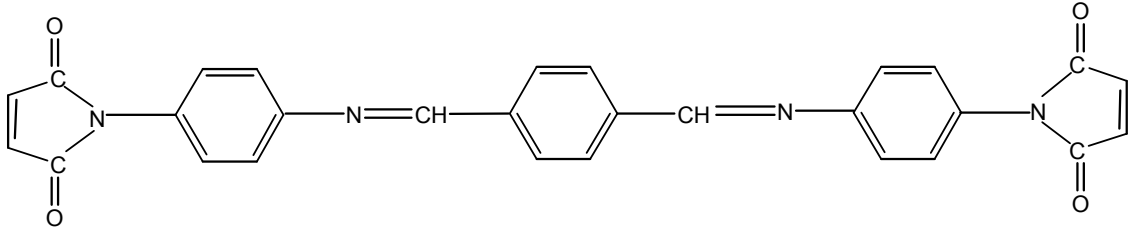
Şekil 3.13.2 Bismaleamik sentez reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu

Bismaleamik asite ait ^1H NMR spektrumu DMSO'da alındı. Standart olarak TMS kullanıldı. ^1H NMR verileri , **10.44** δ de **d (-COOH)**, **8.74** δ de **s (H-C=N-)**, **8.02** δ de **m**, **7.68** δ de **d**, **7.35** δ de **m (Ar-H)** pikleri, **7.57** δ de **s (-NHCO-)**, **6.46-6.27** δ de **m** olefinik protonlar olarak değerlendirildi. Bu piklerin literatür ile uyum içinde olduğu görüldü. [9-15 δ (-COOH) (Williams et al, 1995), 8.69 δ (H-C=N-), 6.50 δ olefinik protonlar (Mikroyannidis, 1989)]



Şekil 3.13.3 Bismaleamik sentez reaksiyonundan elde edilen ürüne ait ^1H NMR spektrumu

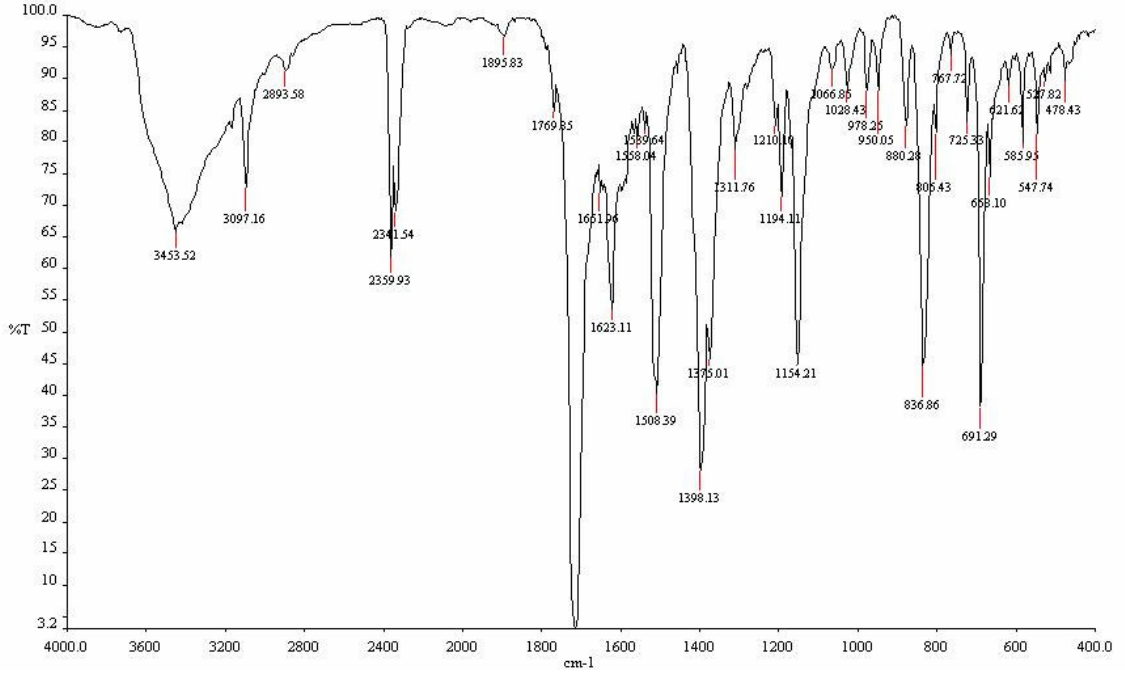
3.14 Bismaleimid Sentez Reaksiyonu Sonuçları



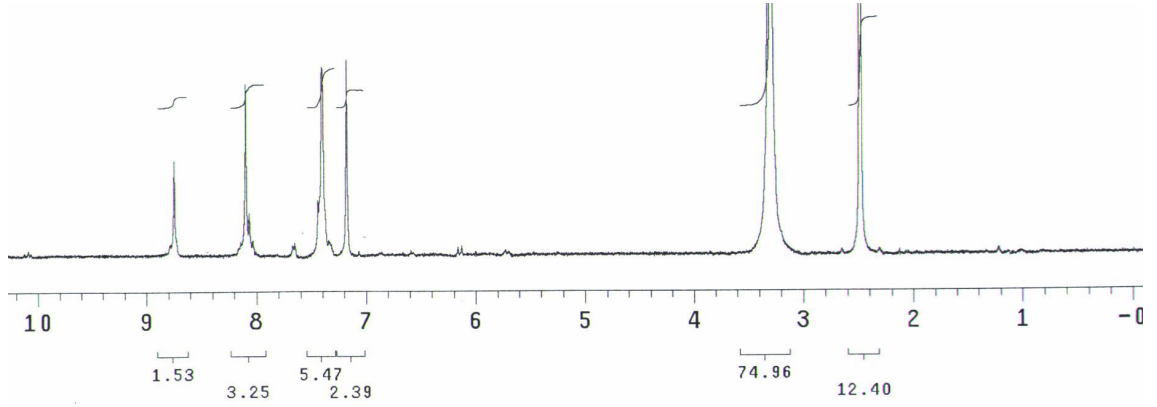
Şekil 3.14.1 İmin bağı içeren bismaleimid bileşiği

Halka kapatma reaksiyonu ile elde edilen ürün kristallendirilemedi. Ürüne ait KBr pelet ile alınan IR spektrumunda, bismaleamik asit IR spektrumunda gözlenen $3400-3000\text{ cm}^{-1}$ deki karboksilik (O-H) ve (N-H) pikleri gözlenmedi. IR spektrumunda gözlenen pikler, 1769 cm^{-1} maleimid halka titreşim piki, 1720 cm^{-1} de imid karbonil pikleri, 1398 cm^{-1} (C-N-C) piki (Wang et al, 1996) olarak değerlendirildi. Bismaleamik asitte gözlenen 1530 cm^{-1} deki (N-H) piki bismaleimid spektrumunda gözlenmedi. (Mikroyannidis, 1989) Bu sonuçların literatür ile uyumlu olduğu tespit edildi.

Bismaleimid bileşiğine ait ^1H NMR spektrumu DMSO'da alındı. Standart olarak TMS kullanıldı. ^1H NMR verileri $8.75\text{ }\delta$ de s (H-C=N-), $8.10\text{ }\delta$ de s ve $7.44\text{ }\delta$ de d (Ar-H), $7.17\text{ }\delta$ de s olefinik protonlar olarak değerlendirildi. Asit protonlarının gözlenmemesi ve elde edilen bu spektrum verileri hedeflenen bismaleimid bileşiğinin elde edildiğine yönelik kanıtlar olarak değerlendirildi.



Şekil 3.14.2 Bismaleimid sentez reaksiyonundan elde edilen ürünün IR spektrumu



Şekil 3.14.3 Bismaleimid sentez reaksiyonundan elde edilen ürüne ait ¹H NMR spektrumu

4. SONUÇ

1,4- Fenilendiamin gibi aminler ile p-nitrobenzaldehitin reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazı ürünleri kristallendirilmesine rağmen safsızlık içermektedir. Bu safsızlıklar, çözünürlüklerinin az olmasından dolayı kolon yöntemi ile uzaklaştırılmamaktadır. IR ve ¹H NMR verileri hedeflenen bileşiklerin elde edildiğine dair önemli kanıtlar sunmaktadır. Daha farklı çözügen sistemleri kullanılarak bu safsızlıklar giderilebilir.

2-p-Nitrofenil-1,3-dioksolan bileşiğinin incelenen yöntemlerle seçici olarak indirgenmesi yapılamamıştır. Ancak bu bileşiğin daha hassas bir indirgeme metodu kullanarak indirgenmesi yapılırsa, belirtilen sentez yöntemi izlenerek elde edilecek sonuçlar değerlendirilebilir.

POCl₃ bileşiğinin temin edilmesi ile N-fenilmaleimid bileşiğinin formilasyon reaksiyonları yapılabilir. Elde edilecek sonuçlara göre Yöntem 3 izlenebilir.

Yöntem 4 izlenerek elde edilen ürünler hedeflediğimiz bileşiklerin yapı izomerleridir. Elde edilen ürünlere ait IR ve ¹H NMR spektrum verileri literatürle uyum içindedir. Bu spektrum verileri hedeflenen bismaleimid bileşiğinin (izomer yapının) elde edildiğini doğrulamaktadır.

KAYNAKLAR

1. CAVA M.P, DEANA A.A., MUTH K., MITCHELL M.J. 1973, Organic Syntheses Collective Volume V., N-phenylmaleimide, John Wiley, New york: 944-945, 1973
2. DE P. 2004, SYNLETT, No. 10, 1835-1837, 2004
3. DEMİÇ Şerafettin 2001, Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, 105, 2001
4. DUMONT F., VISSEAUX M., BARBIER-BAUDRY D., DORMOND A. 2000, Polyimides, Elsevier –Polymer 41, 6043-6047, 2000
5. DUTASTA J. P., DECLERG J.P., CALDERON C.E., TITANT B. 1989, Journal Of The American Chemical Society, Vol: 111,18, 7136-7144, 1989
6. FEGER C., KHOJASTEH M. M., MACGRATH J. M.(editors) 1989, Poliimides Materials, Chemistry and Characterization, Elsevier , Amsterdam, 1989
7. FESSENDEN R.J., FESSENDEN J.S., [UYAR T.(çeviri ed.)] 1992, Organik Kimya, Aldehit Ve Ketonların Amonyak Ve Birincil Aminlerle Tepkimesi, Güneş Kitabevi, Ankara: 610-611, 1992
8. FURNIS B.S, HANNAFORD A. J., SMITH P.W.G., TATCHEL A.R. 1989, VOGEL'S Text Book Of Organic Chemistry, Cyclic Acetals, Infrared Spectroscopy, ENGLAND: 624-625, 256-316, ENGLAND, 1989
9. GOWDA S., GOWDA B.K.Kempe, GOWDA D. Channe, 2003, Synthetic Communications, Vol. 33, No.2, 281-289, 2003
10. HIGUCHI M., YAMAMATO 2002, K., Polym. Adv. Technol. 13, 765-770, 2002
11. ICLI S., DEMIC Ş., DINDAR B., TIMUR C., DOROSHENKO A.O. 2000, J.Photochem. Photobiol: A Chem., 136: (1-2) 15-24, 2000
12. ITAMURA S.,YAMADA M., TAMURA S., MATSUMOTO T., KUROSAKI T., Macromolecules, 26, 3940, 1993

13. KHOO. L. E. 1979, Spectrochimica Acta, Vol. 35A, 993-995, 1979
14. LANGHALS, H., Chem. Ber. 118, 4641-46-65, 1985
15. LITAUSZKI L., KARASZ F.E., GRUNGERG K., BERGER W., J. Polym. Sci. A: Polym. Chem., 30, 1227, 1992.
16. MARCH J. 1992, Advanced Organic Chemistry, Acylation Of Amines By Anhydrides, Interscience Publisher, New York: 418-19, New York , 1992
17. MARCH J. 1992, Advanced Organic Chemistry, Reduction Of Nitro Compounds To Amines, Interscience Publisher, New York:1216-17, New York ,1992
18. MIKROYANNIDIS J.A.1989, Journal Of Polymer Science: Part A:Polymer Chemistry Vol:27,3465-3479, 1989
19. MITTAL K.L. 1984 , Poliimides: Synthesis, Characterization and Applications, New York , Plenum Press, 1984
20. NUSBAUM F., MILLER B., WILD S., HILGER C.S., SCHUMANN S., ZORBAS H., BECK W., STEGLICH W. 1999, J. Med. Chem., 42, 3478-3485, 1999
21. PATAI S. 1970, The Chemisrty Of The Carbon-Nitrogen Double Bond, Reactions Of Carbonyl Groups With Amino Groups And Related Reactions, Interscience Publisher, London: 64-65, London, 1970
22. ROE A., MONTGOMERY J.A. 1953, J. Org. Chem. Vol. 75, 910, 1953
23. SHEKEIL A.G., SAADY H., YUSUF F. 1997, Polymer International, 44, 78-82, 1997
24. WANG C.S., HWANG H.J. 1996, Journal Of Appiled Polymer Science, Vol: 60, 857-863, 1996
25. WILLIAMS D.H., FLEMING I. 1995, Spectroscopic Methods In Organic Chemistry, Infrared Spectra, The Mc Graw-Hill, London: 28-170, London, 1995

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Recep ERGU

Doğum Yeri: Bornova

Doğum Tarihi: 19.12.1974

Mezun Olduğu Okullar: Uzun Hasan İlkokulu (1985), Çamdibi Ortaokulu (1988), Namık Kemal Lisesi (1991), D.E.Ü Buca Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Bölümü (1995)

Görevi: Kimya Öğretmeni

Görev Yaptığı Kurumlar: 1997-2001 Diyardin Lisesi- Ağrı, 2001-2004 Maldan İlköğretim Okulu Manisa, 2004 Haziran Ayından İtibaren Manisa Esnaf Ve Sanatkarlar Odaları Birliği Mesleki Ve Teknik Eğitim Merkezi

Katıldığı Kurslar: OFFICE , POWERPOINT, INTERNET(ELGİNKAN VAKFI)

Adres: Doğu Cad. No: 140/7 Manisa

Mail Adresleri: recep_ergu@mynet.com, recep.ergu@gmail.com