

151930

T.C.

KAFKAS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

151930

SAKKARİNKARBOKSİLİK ASİTLERİN YENİ MONOMER
TÜREVLERİNİN SENTEZİ

Vedat ADIGÜZEL
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN
Doç. Dr. Babir TAĞIYEV

TEMMUZ 2004

KARS

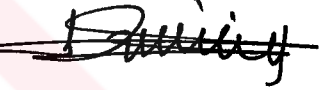
Vedat ADIGÜZEL'in Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı
"Sakkarinkarboksilik Asitlerin Yeni Monomer Türevlerinin Sentezi" adlı bu çalışma,
yapılan tez savunması sınavı sonunda jüri tarafından Lisansüstü Eğitim Öğretim
Yönetmeliği uyarınca değerlendirilerek oyhicliği.....ile kabul
edilmiştir.

18.10.2014

Adı-Soyadı

İmza

Başkan : Prof.Dr. Haydar YÜKSEK



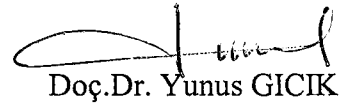
Üye : Doç. Dr. İsmail ÇAKMAK



Üye : Doç. Dr. Babir TAĞIYEV



Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 31.03.2014
gün ve 11/57 Sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Doç.Dr. Yunus GICIK

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu yüksek lisans tezi, Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Bilim Dalı yüksek lisans programında yapılmıştır.

Çalışmada, ilk aşamada metilbenzoik asitlerden başlayarak, onun sülfoklorürlü, sülfamidli ve N-(fenilkarboksilik)sülfamidometilbenzoik asitleri elde edilmiştir. Sonra bu bileşiklerin $KMnO_4$ yükseltgeniyle reaksiyonundan sülfamidotereftalik asit ve N-(fenilkarboksilik)sülfamidotereftalik asitler sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen sülfamidotereftalik asit ve N-(fenilkarboksilik)sülfamidotereftalik asitler polifosforik asit ortamında ısıtılmak suretiyle sakkarinkarboksilik asit ve uygun N-(fenilkarboksilik)sakkarinkarboksilik aside dönüştürülmüştür. Yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, IR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve DTA (diferansiyel termiki analiz) yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Çalışmamı planlayan ve tez çalışmam süresince yakın ilgi ve desteğini gördüğüm tez danışmanım ve değerli hocam Doç. Dr. Babir TAĞIYEV'e saygı ve teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmamın her aşamasında yardımını gördüğüm değerli hocam Prof. Dr. Haydar YÜKSEK'e, analizlerimde yardımlarını esirgemeyen Uzm. Barış ANIL'a, Arş.Gör. Osman ÜÇÜNCÜ'ye ve tez yazım aşamasında bana destek olan eşim Nurşen ADIGÜZEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Kars, Temmuz 2004

Vedat ADIGÜZEL

İÇİNDEKİLER

	<u>SAYFA NO</u>
ÖNSÖZ.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ÖZET.....	V
SUMMARY.....	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
SEMBOLLER DİZİNİ.....	VIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1 GİRİŞ.....	1
1.2 Aromatik disülfokarboksilik asitler ve türevleri.....	2
1.3 Aromatik sülfokarboksilik tri- asitler ve türevleri.....	7
2 MATERYAL VE YÖNTEM.....	10
2.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	11
2.2 Kullanılan cihazlar.....	11
2.3 Deneysel kısım.....	12
2.3.1 4-Metil-3-sülfoklorürbenzoik asit.....	12
2.3.2 4-Metil-3-sülfamidobenzoik asit.....	13
2.3.3 2-Sülfamidotereftalik asit.....	14
2.3.4 N-(fenil-4-karboksilik)-sülfamido-4-metilbenzoik asit.....	15
2.3.5 N-(fenil-4-karboksilik)-sülfamidotereftalik asit.....	16
2.3.6 N-(fenil-3-karboksilik)-sülfamido-4-metilbenzoik asit.....	18
2.3.7 N-(fenil-3-karboksilik)-sülfamidotereftalik asit.....	19
2.3.8 N-(4-karboksifenil)-sakkarinkarboksilik asit.....	20
2.3.9 N-(3-karboksifenil)-sakkarinkarboksilik asit.....	21
3 TARTIŞMA.....	23
4 SONUÇLAR.....	28
5 KAYNAKLAR.....	29
6 EKLER.....	31
ÖZGEÇMİŞ.....	49

ÖZET

Bu çalışmada, 4-metilbenzoik asitten başlayarak önce 2-sülfoklorür-4-metilbenzoik asit elde edilmiş, sonra bu bileşikten 2-sülfamido-4-metilbenzoik asit, N-(karboksifenil)-sülfamido-4-metilbenzoik asit ve bu bileşiklerin yükseltgenmesinden 2-sülfamidotereftalik ve N-(karboksifenil)-sülfamidotereftalik asitler elde edilmiştir.

Elde edilen bileşikler polifosforik asit ortamında siklodehidratasyona uğratarak, yeni tipli monomerler olan sakkarinkarboksilik asit ve N-(fenilkarboksilik)-sakkarinkarboksilik asitler elde edilmiştir.

Çalışmada elde edilen yeni bileşiklerin yapı aydınlatması için mikroanaliz, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve DTA analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Anahtar kelimeler: Sülfamidotereftalik asit, N-(karboksifenil)-sülfamidotereftalik asitler, N-(karboksifenil)-sakkarinkarboksilik asitler.

SUMMARY

In this study, firstly 2-sulfonylchloride-4-methylbenzoic acid was synthesized from 4-methylbenzoic acid. Later, out of this compound 2-sulfonylamido-4-methylbenzoic acid and N-(carboxyphenyl)-sulfonylamido-4-methylbenzoic acids were obtained. As a result of oxydationing 2-sulfonylamidoterephthalic acid and N-(carboxyphenyl)-sulfonylamidoterephthalic acids were obtained.

The synthesized compounds were put into reaction with polyphosphoric acid. Thus saccharin carboxylic and N-(carboxyphenyl)-saccharincarboxylic acids which are the new type monomers were obtained.

In order to identify the new compounds synthesized in the study, microanalysis and spectroscopic methods including IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, and DTA were used.

Key Words: Sulfonylamidoterephthalic acid, N-(carboxyphenyl)-sulfonylamidoterephthalic acid, N-(carboxyphenyl)-saccharincarboxylic acid.

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

SAYFA NO

Şekil 1.	4 Bileşiğinin ¹ H NMR (DMSO-d ₆) Spektrumu.....	32
Şekil 2.	4 Bileşiğinin ¹³ C NMR (DMSO-d ₆) Spektrumu.....	33
Şekil 3.	4 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	34
Şekil 4.	7 Bileşiğinin ¹ H NMR (DMSO-d ₆) Spektrumu.....	35
Şekil 5.	7 Bileşiğinin ¹³ C NMR (DMSO-d ₆) Spektrumu.....	36
Şekil 6.	7 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	37
Şekil 7.	10 Bileşiğinin ¹ H NMR (DMSO-d ₆) Spektrumu.....	38
Şekil 8.	10 Bileşiğinin ¹³ C NMR (DMSO-d ₆) Spektrumu.....	39
Şekil 9.	10 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	40
Şekil 10.	11 Bileşiğinin IR Spektrumu.....	41
Şekil 11.	12 Bileşiğinin ¹ H NMR (DMSO-d ₆) Spektrumu	42
Şekil 12.	12 Bileşiğinin ¹³ C NMR (DMSO-d ₆) Spektrumu.....	43
Şekil 13.	12 Bileşiğinin IR Spektrumu	44
Şekil 14.	10 Bileşiğinin DTA Eğrisi.....	45
Şekil 15.	4 Bileşiğinin DTA Eğrisi.....	46
Şekil 16.	7 Bileşiğinin DTA Eğrisi.....	47
Şekil 17.	Elementel analiz raporları.....	48

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
DTA	: Derifatografik Termiki Analiz
IR	: Infrared
M	: Molarite
FTIR	: Foruier Transform Infrared
DMSO	: Dimetilsülfoksit
NMR	: Nükleer Magnetik Rezonans



1.GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

Özel amaçlar için kullanılan yüksek ısıya dayanıklı polimerlerin üretiminin toplam hacminde aromatik poliimidler ilk yeri tutmaktadır. 1971 yılında üretimleri yılda 300 ton idi. Günümüzde çok büyük miktarda aromatik poliimidler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Aromatik poliimidler esasen aromatik tetrakarboksilik asitlerin dianhidritlerinden ve çok büyük sayıda aromatik ve heterosiklik diaminlerden elde edilmişlerdir. Aromatik poliimidler 260°C'de uzun sürede kullanılabilirler. Kısa sürede ise 480°C'ye kadar direnirler. Aromatik poliimidler yanmazlar ve geniş sıcaklık aralığında iyi fizikomekaniki ve dielektrik özelliklere sahiptirler. Oda sıcaklığında çözücülerin ve derişik asitlerin (H₂SO₄, HNO₃ hariç) etkisine dayanıklılık gösterirler. Aromatik poliimidlerin ana kullanılma alanları; elektronik, elektroteknik ve uçak sanayisidir.

Poliimidler ilk olarak Bogert ve Renşou tarafından 1908 yılında 4-aminofalik asidin anhidritinden veya esterinden polikondenzasyon yoluyla elde edilmiştir [1]. Yüksek moleküllü ürünler 1955 yılında piromellit dianhidritin diaminlerle polikondenzasyonundan sentezlenmiştir [2-6]. Bu alanda kapsamlı araştırmalar ABD'nin 'Westinghouse Electric', 'Whittocer Co', ' Monsanto', ' Du Pont', İngiltere'nin 'Royal Aircraft' firmalarında çalışılmaktadır. Eski SSCB'de bu alanda önemli araştırmalar yapılmıştır. İlk ticari ürün 'Du Pont' firması tarafından elektroizolasyon vernikler ve filmler şeklinde piyasaya sürülmüştür.

Aromatik polisülfoimidler (polisakkarinler), daha doğrusu aromatik poliimidlerin kükürt içeren benzerleri, poliimidlere göre çok az çalışılmıştır. Polisakkarinlerin sentez yöntemlerine ve araştırmalarına ait az sayıda çalışma mevcuttur [7-11] ve gösterilmiştir ki polisakkarinler 500-650 °C'ye dayanıklıdır. Ama polimerler yeteri kadar yüksek molekül ağırlığına sahip değiller ([η] \leq 0,4 dl/g) [7,11]. Polisakkarinlerin poliimidlerden farkı; imid halkasında bir karbonil (>C=O) grubunun yerinde sülfonil (>SO₂) grubunun olmasıdır.

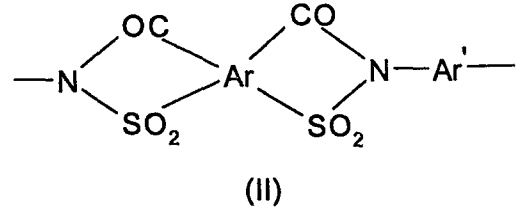
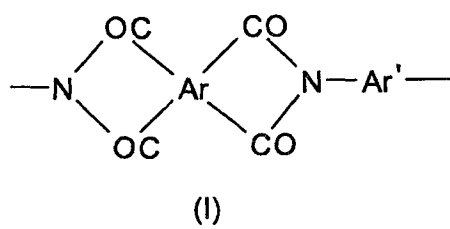
Yerdeğiştirme ve hidroliz reaksiyonlarında sülfonilli türevler karbonilli benzerlerine göre daha düşük reaksiyon yeteneği gösterirler. Buna göre de polisakkarinlerin ısıya dayanıklılıkları poliimidlerinkinden daha yüksek olmaktadır. Örneğin; 6-amino sakkarinden elde edilmiş polisakkarinlerin 1000°C'de azot

atmosferinde kendi ağırlığının %29'unu kaybettiği halde, benzer polifalimid ağırlığının %59'unu kaybetmektedir [7]. Diğer taraftan polisakkarinler daha yüksek çözünürlüğe, alev, radyasyona ve ışığa dayanıklılık göstermektedirler.

Bilindiği gibi yukarıda adı geçen aromatik poliimidlerin sentezinde esas başlangıç maddeleri olarak aromatik tetra ve tri karboksilik asitlerin dianhidritleri kullanılmaktadır. Onlarda sırasıyla tetra alkil ve tri alkil aromatik bileşiklerden elde edilirler. Günümüzde aromatik tetra karboksilik ve tri karboksilik asitler ve türevlerinin çok sayıda sanayi üretim yöntemi mevcuttur. Fakat, yukarıda gösterilen aromatik poliimidlerin kükürt içeren benzerleri olan aromatik polisülfimidlerin sentezinde kullanılan başlangıç maddelerinin sentez yöntemleri pek öğrenilmemiştir. Bu yüzden biz bu çalışmada aromatik polisülfimidler için monomerlerin yeni sentez yöntemlerini araştırdık. Adı geçen monomerler olarak, bu çalışmada aromatik sülfokarboksilik tri asitler ve türevlerinin yeni sentez yöntemlerini gerçekleştirildi.

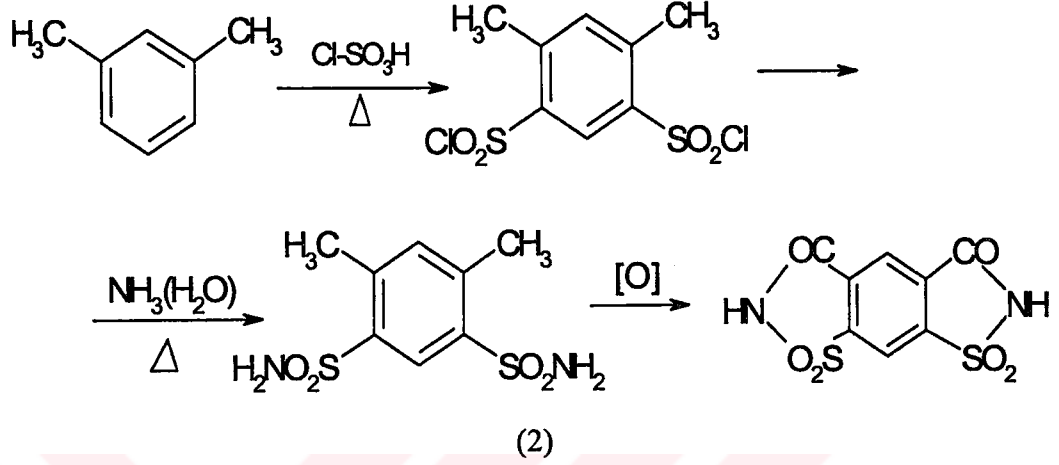
1.2 Aromatikdisülfodikarboksilik asitler ve türevleri

Aromatik tetrakarboksilik asitlerin benzerleri gibi kabul edilen aromatik disülfodikarboksilik asitler fazlaca çalışılmamıştır. Fakat, aromatik poliimidler (I) [12] gibi önemli özelliklere sahip olan özel plastiklerin meydana gelmesi araştırmacıların dikkatini aromatik polisülfimidlerin (II) [7-9] öğrenilmesine de yönlendirmiştir. Bu aromatik polisülfimidlerin (II) elde edilmesi, yeni tip monomerler olan aromatik disülfodikarboksilik asitler ve türevlerinin araştırılmasına neden olmuştur.



(1)

Aromatik disülfodikarboksilik asitlerden ilk elde edileni 4,6-disülfoizoftalik asidin diimididir. Söz konusu diimid, Rus bilim adamları tarafından 1968 yılında, [13] aşağıdaki denklem üzere sentezlenmiştir.



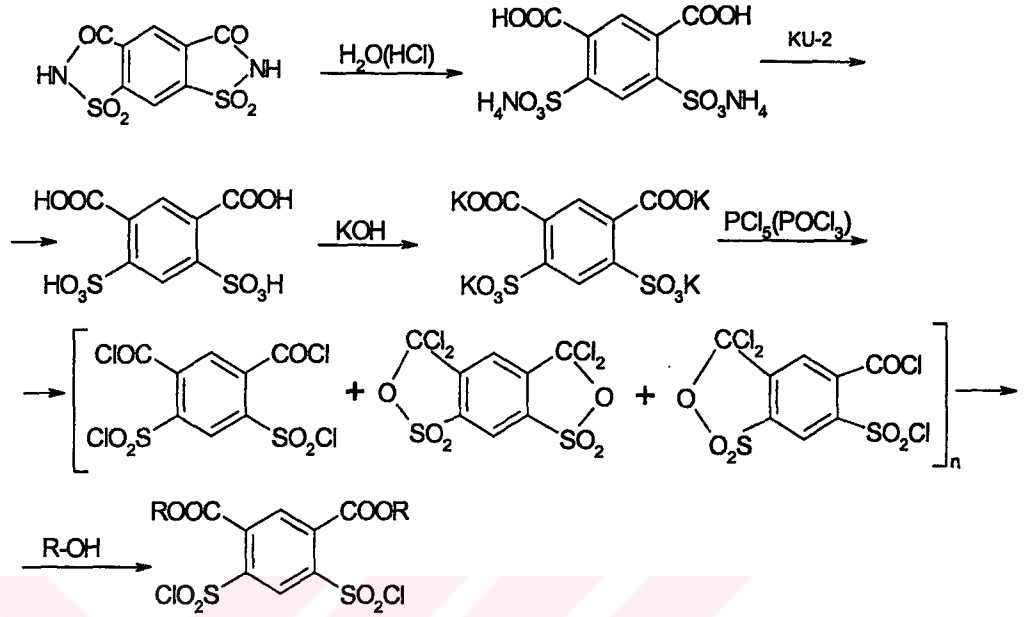
Şemadan da görüldüğü gibi başlangıç maddesi olarak kullanılan m-ksilen-4,6-disülfamid, m-ksilenin disülfoklorlanmasından oluşan m-ksilen-4,6-disülfonilklorürden elde edilir. m-Ksilen-4,6-disülfamid potasyumbikromatla sülfürik asit ortamında yükseltgendirilerek 4,6-disülfoizoftalik asit imidine dönüştürülür. Yükseltgen olarak potasyum permanganat kullanıldığında söz konusu diimidin elde edilmesi mümkün olmamıştır. Yukarıdaki reaksiyonun başarıyla sonuçlanması için sıcaklık kontrolünün titizlikle yerine getirilmesi önemli rol oynamaktadır. Temperatur çok düşük olduğunda yükseltgenme tamamlanamakta, gereğinden yüksek olduğunda ise reaksiyon çok şiddetli devam etmekte ve CO_2 gazı ayrılmaktadır.

4,6-Disülfoizoftalik asidinin diimidi yaklaşık aynı yöntemle 1969 yılında [14] D'Aleilo ve arkadaşları tarafından da elde edilmiştir. Onlar bu bileşiğe kısa olarak m-bisakkarin adı vermişlerdir.

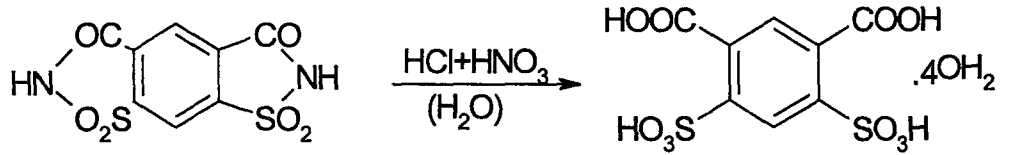
Söz konusu diimidden 4,6-disülfoizoftalik asit ve bir seri türevleri biraz farklı yöntemlerle hem Babir Tağıyev tarafından [15] hem de amerikan araştırmacıları [14] tarafından sentezlenmiştir.

1968 yılında 4,6-Disülfoizoftalik asidin diimidinin (m-bisakkarin) hidrolizi Mellikova ve Tağıyev tarafından [16] seyreltik HCl ortamında gerçekleştirilmiş ve

elde edilen 4,6-disülfoizoftalik asidin diamonyum tuzundan adı geçen asidin birkaç yeni türevleri sentezlenerek karakterize edilmiştir.

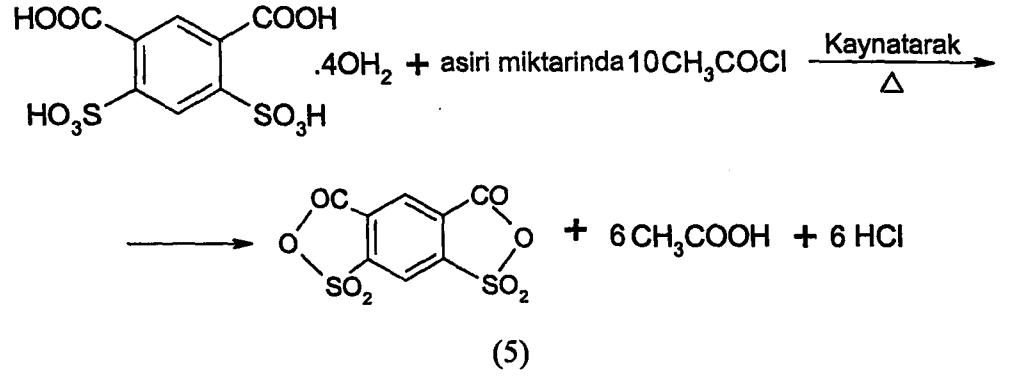


1969 yılında D'Aleilo ve arkadaşları ise m-bisakkarinin hidrolizini HCl ve HNO₃ karışımında gerçekleştirmişlerdir [14].

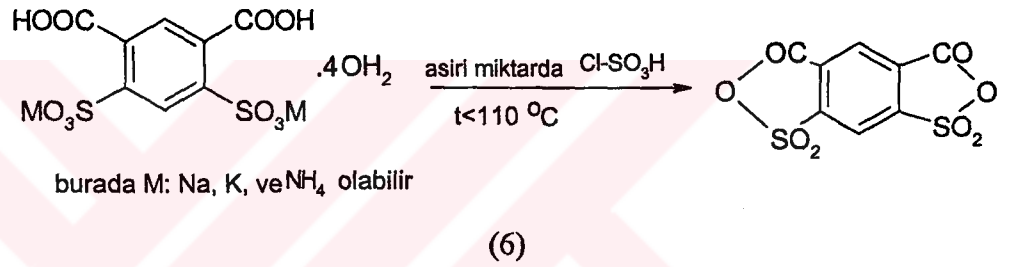


4,6-Disülfoizoftalik asidi, D'Aleilo ve arkadaşları m-tetraasit olarak adlandırmışlar ve susuz olarak elde edememişlerdir.

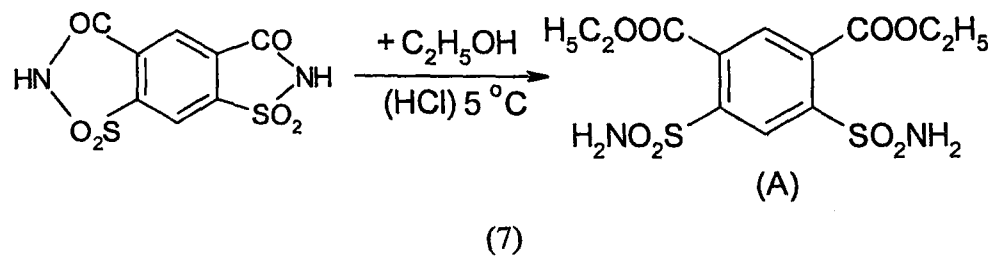
1969 yılında m-Tetraaside asetilklorürün etkisinden m-dianhidrit elde etmişler ve çok higroskopik madde olduğunu tespit etmişlerdir [14].



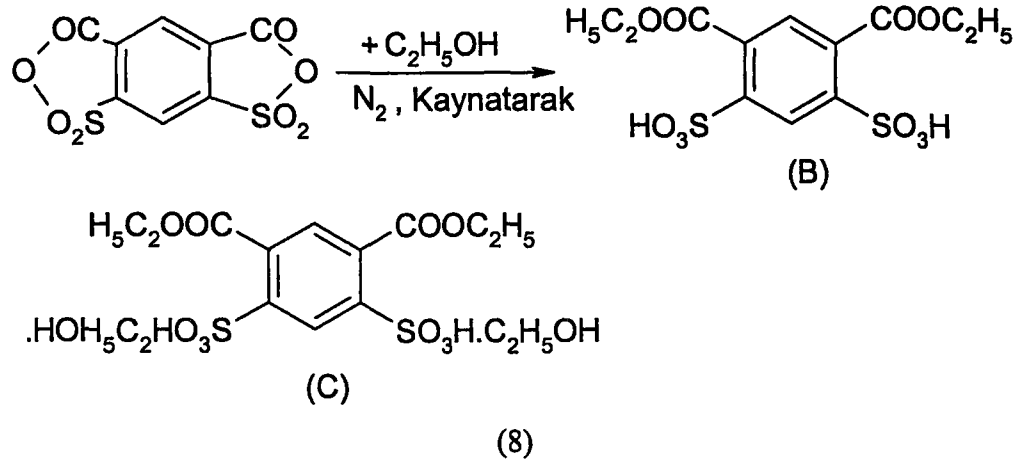
4,6-Disülfoizoftalik asidin dianhidriti veya m-dianhidriti Tağıyev ve arkadaşları tarafından aşağıdaki gibi sentezlenmiştir [17,18].



D'Aleilo ve arkadaşları m-bisakkarini, HCl ile doyurulmuş mutlak etanolde çözerek, dietil 4,6-disülfamidoizoftalat (A) elde etmişlerdir [14].

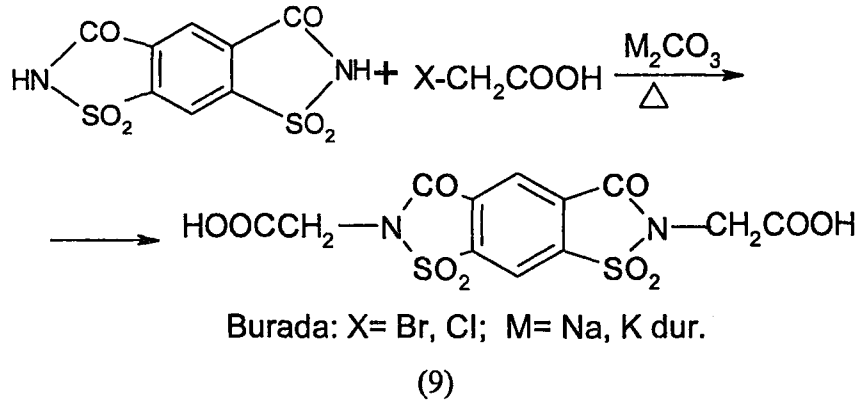


D'Aleilo ve arkadaşları aynı zamanda m-dianhidriti mutlak etanolde kaynatarak 1,3-dikarboksibenzen-4,6-disülfonik asit (B) elde etmişler. Ama analizlerin sonucu elde edilmiş ürünün solvatlaşmış ester (C) olduğunu göstermiştir. Uzun süre vakumda kurutmakla etanol moleküllerini uzaklaştırmak mümkün olmuştur.

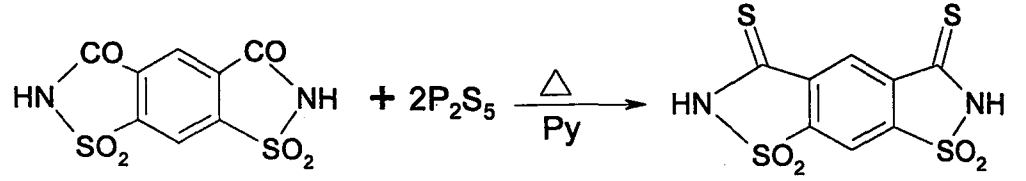


4,6-Disülfoizoftalik asidin elde edilmiş türevlerinden bazıları, örneğin, m-bisakkarin, m-dianhidrit, dietil 4,6-disülfamidoizoftalat, diizopropil 4,6-diklorsülfonilizoftalat bilinen çok fonksiyonlu bileşiklerle birlikte monomerler olarak kullanılmışlar ve onların esasında arilsülfimid polimerleri sentezlenmiştir. Fakat şimdiye kadar söz konusu polimerlerden sanayi çapında üretileni yoktur.

Tağıyev ve Mustafayev tarafından m-bisakkarin-N-N'-diasetik asidin sentez yöntemi bulunmuştur[19]. Sentez, m-bisakkarin ile monohalojen asetik asidin stokiyometrik miktarlarının karışımı, polar aprotik çözücülerde alkalimetallerin karbonatlarının katkısıyla kaynatılarak gerçekleştirilmiştir.



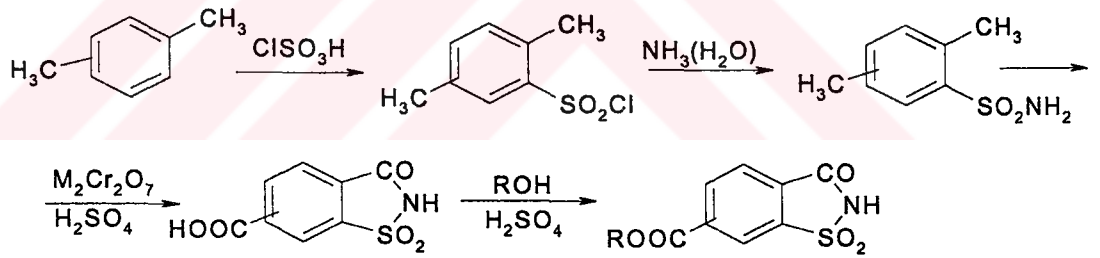
m-Bisakkarinle P₂S₅'in (fosforpentasülfid) stokiyometrik miktarlarının karışımı piridin ortamında önce reaksiyon karışımı çözülene kadar 90-95°C'de ısıtılıp ve sonra 110-115°C'de 2 saat süreyle kaynatılarak sentez gerçekleştirilmiştir [20,21].



(10)

1.3 Aromatik sülfokarboksilik tri- asitler ve türevleri

Isıya dayanıklı polimerlerin sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılan aromatik trikarboksilik asitler ve çeşitli türevleri hakkında önceden bilgiler verilmiştir. Fakat, aromatik sülfokarboksiliktriasitler ve türevlerinin aromatik trikarboksilik asitlerin kükürt içeren benzerleri olmalarına rağmen, günümüze kadar fazlaca öğrenilmemişler ve ısıya dayanıklı polimerlerin sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılmamışlardır. Bu alanda, ancak son yıllarda bazı araştırmalar Tağıyev tarafından yapılmıştır [22] ve ilk defa 4-sülfoizoftalik ve 2-sülfotereftalik asitlerin imidli veya sakkarinli türevleri sentez edilmişlerdir. Sentez aşağıdaki şema üzere gerçekleştirilir.



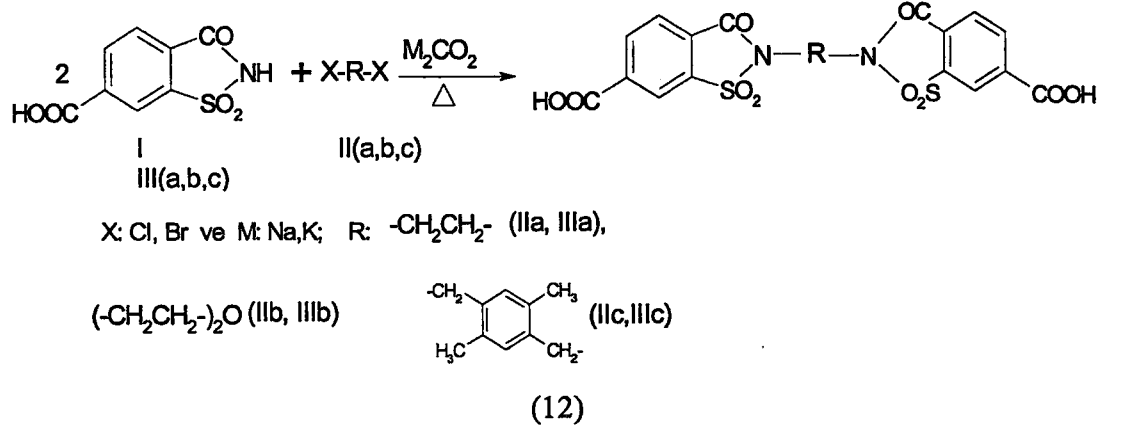
R: $-\text{CH}_3$ $-\text{C}_2\text{H}_5$ $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ M: Na, K

(11)

Sakarin-6-karboksilik asit %70, sakkarin-5-karboksilik asit ise %40, esterleri %70-80 verimlerle elde edilmişlerdir.

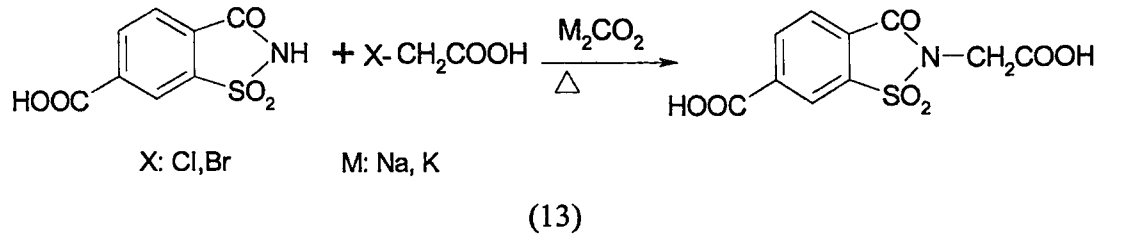
Sakkarinmonokarboksilik asitlerin alifatik bileşiklerin bis-halojenürlü veya aromatik bileşiklerin bis-klormetilli türevleri ile karşılıklı etkisinden disakkarindikarboksilik asitler elde edilmişlerdir [23]. Başlangıç maddelerin stokiometrik miktarlarının karışımını alkali metallerin karbonatlarının katkısıyla

polar aprotik çözücüler ortamında 3-3,5 saat ısıtmayla (125-130°C) reaksiyon gerçekleştirildi.



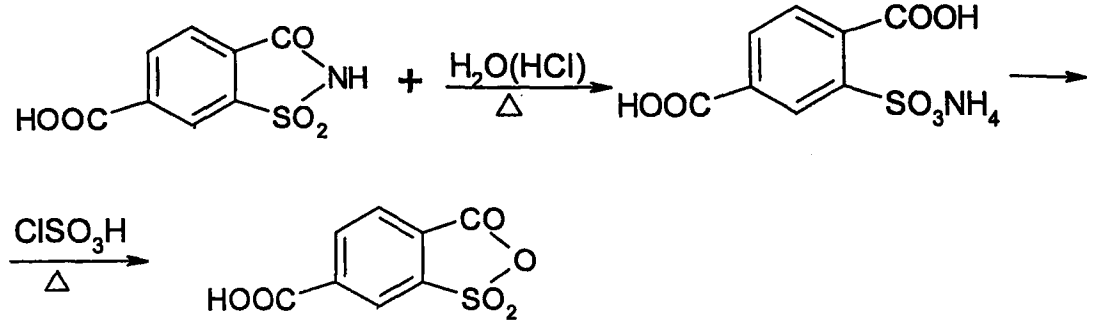
Yeteri kadar yüksek verimle (%70-95) elde edilen söz konusu bileşikleri, bildiğimiz aromatik diimidokarboksilik asitlerin benzerleri gibi kabul edebiliriz. Bilindiği gibi aromatik diimidokarboksilik asitlerden sanayi çapında özel plastikler üretilirler.

Sakkarin-6-karboksilik asidin monohalojenasetik asitle kondenzasyon reaksiyonundan asimetrik yapıya sahip olan sakkarindikarboksilik asitlerden 6-karboksiliksakkarin-N-asetik asit elde edilmiştir [24].



Aromatik sülfokarboksilik tri asitler ve türevleri günümüze kadar polimerlerin sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılmamışlardır.

Tağyev ve Aslanov tarafından aromatik o-sülfokarboksilik tri asitlerden biri olan 2-sülfotereftalik asidin anhidridinin sentez yöntemi çalışılmış [25] ve söz konusu anhidrit türevinin sentezi aşağıdaki şema üzere gerçekleştirilmiştir.



(14)

Hem 2-sülfotereftalik asidin monoamonyum tuzu, hem de sülfotereftalik asidin anhidriti belli yöntemlerle kolaylıkla saflaştırılabilen beyaz maddeler olup, uygun olarak %75-80 verimlerle elde edilmiştir. Onların yapıları elementel analiz ve spektroskopik metodların yardımıyla belirlenmiştir.

2-MATERYAL VE YÖNTEM

Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Fluka ve Merck firmalarından temin edilmiş,gerekli çözücüler ise yerli ya da yurt dışı kaynaklardan sağlanmıştır.

Çalışmada sentezi gerçekleştirilen yeni ve orijinal bileşiklerin erime noktaları bir Electrotermal 9100 erime noktası cihazında ve DTA'da tayin edilmiştir. IR spektrumları KBr tabletleri halinde Perkin-Elmer 1000 FTIR Infrared spektrometresinde, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Gemini-Varian 200 MHz spektrofotometresinde alınmıştır.

Elde edilen bileşiklerin DTA analizleri ve elementel analizler Bakü'de (Azerbaycan), IR spektrumları Karadeniz Teknik Üniversitesin'de, NMR spektrumları ise Atatürk Üniversitesin'de yapılmıştır.

Elde edilen tüm bileşikler sodyumkarbonat çözeltisinde çözülüp daha sonra seyreltik HCl'de çöktürülerek saflaştırıldı.

2.1 Kullanılan Kimyasallar

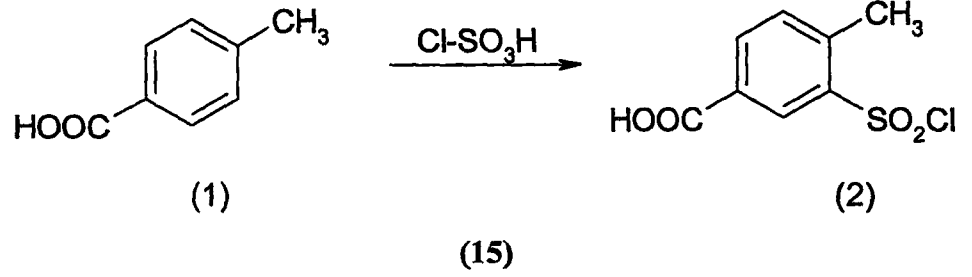
- Klorstülfonik asit
- 4-Metilbenzoik asit
- Amonyak
- Kloroform
- Hidroklorik asit
- Sodyumkarbonat
- Etil alkol
- Potasyum permanganat
- p-Aminobenzoik asit
- m-Aminobenzoik asit
- Trietilamin
- Dimetilasetamid
- o-Fosforik asit
- Azot

2.2 Kullanılan Cihazlar

- Elektrotermal 9100 erime noktası cihazı
- Diferansiyel termiki analiz cihazı
- Perkin-Elmer 1000 FTIR IR spektrofotometresi
- Gemini-Varian 200 MHz NMR spektrofotometresi

2.3 Deneysel Kısım

2.3.1. 4-Metil-3-sülfoklorürbenzoik asit



Üç boyunlu yuvarlak dipli 250 ml'lik bir balona klorsülfonik asit (165ml,2.5 mol) konuldu. Magnetik karıştırıcıyla karıştırılarak oda sıcaklığında 4-metil benzoik asit (1) (136 g, 1mol). Kuru toz halinde porsiyonlarla yavaş yavaş ilave edildi. İlave edildikten sonra sıcaklık 60-70°C'ye kadar yükseltildi ve bu sıcaklık aralığında bir saat kadar, daha sonra da 70-80°C aralığında yarım saat kadar karıştırıldı. Isıtma işlemi durdurularak, karıştırma işlemine HCl'nin ayrılması bitene kadar devam edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulup ezilmiş buz parçaları üzerine döküldü. Ayrılan sarımsı beyaz madde süzülüp buzlu suyla yıkandı. Birkaç gün havada sonra vakum etüvünde sabit tartıma kadar kurutuldu.

Verim 177.29 g(%75)

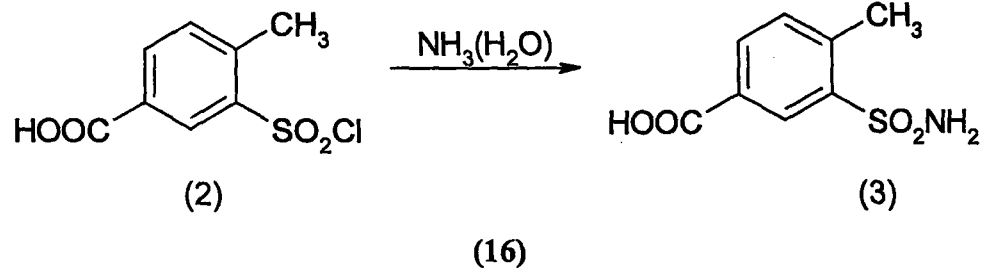
En:88 °C

Elementel Analiz : C₈H₇O₄ClS (234,573) için

Hesaplanan : C:40,97; H:3,43; Cl:15,11; S:13,67

Bulunan : C:40,00; H:3,40; Cl:15,05; S:13,44

2.3.2. 4-Metil-3-sülfamidobenzoik asit



Üç boyunlu yuvarlak dipli 500ml'lik balona 150ml (%25'lik) amonyak çözeltisi konuldu. Magnetik karıştırıcıyla karıştırılarak 4-metil-3-sülfoklorürbenzoik asidin (2) (23,55g, 0,1mol) 200ml kloroformda çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Reaksiyon 55-60°C'de 1,5-2 saat süre zarfında devam ettirildi. Reaksiyon sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve reaksiyon ürünü amonyakta çözelti şeklinde olduğu için ortam asidik olana kadar HCl eklenerek çöktürüldü. Çökelek süzüldü, buzlu suyla yıkandı ve önce havada sonra etüvde sabit tartıma kadar kurutuldu. Saflaştırılmamış maddenin verimi 21g(%95)dır.

Ham 4-metil-3-sülfamidobenzoik asit saflaştırmak için ikiye ayrıldı:

- 10gramlık birinci kısım doymuş sodyumkarbonat çözeltisinde çözüldü, ortam asidik oluncaya kadar HCl eklendi oluşan çökelek süzülerek ayrıldı ve kurutuldu.

Verim 0,96g (%95)

En. 238°C (DTA)

Elementel Analiz : C₈H₉O₄NS (215,143) için

Hesaplanan : C:44,69; H:4,22; N:6,51; S:14,91

Bulunan : C:44,72; H:4,10; N:6,48; S:14,70

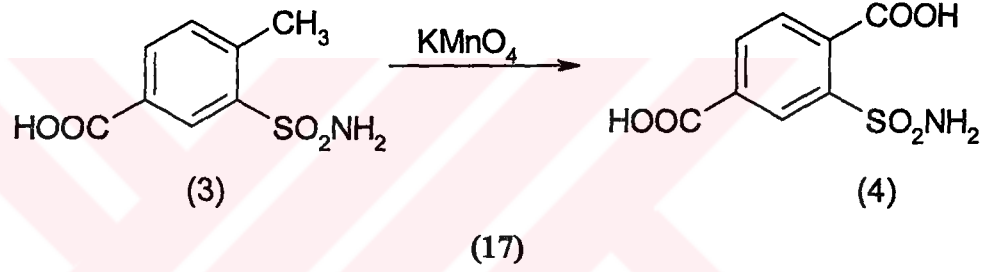
b) 10gramlık ikinci kısım alkollü suda (3/2 hacimce) ısıtarak çözüldü. Daha sonra soğutarak kristallendirildi. Kristal süzülüp kurutuldu.

Verim 8,72g(%87)

En. 236°C (DTA)

Elementel Analiz : C₈H₉O₄NS (215,143) için
Hesaplanan : C:44,69; H:4,22; N:6,51; S:14,91
Bulunan : C:44,72; H:4,10; N:6,48; S:14,70

2.3.3. 2-sülfamidotereftalik asit



Üç boyunlu yuvarlak dipli 250ml'lik bir balona 75ml su, sodyumkarbonat (0.53g, 0.005 mol) ve 4-metil-3-sülfamidobenzoik asit (3) (2.15g, 0.01mol) konuldu. Balondaki karışıma su banyosunda magnetik karıştırıcıyla karıştırılarak potasyumpermanganat (3.95g, 0.025mol) porsiyonlarla azar azar eklendi. Reaksiyon 85-90°C'de 1-1.5 saat süresinde tamamlandı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra bir behere alındı ve soğutulmuş karışıma HCl ile asitlendirildi. Süzülüp sabit tartıma kadar kurutuldu.

Verim 1.8g(%73)

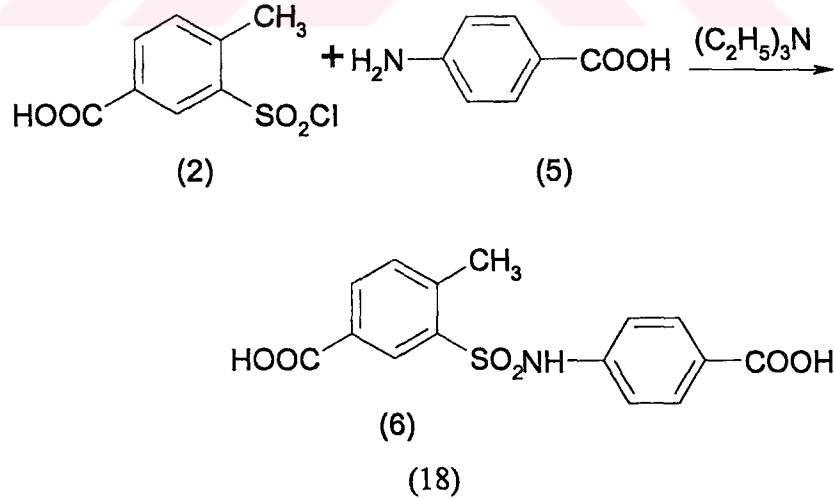
En:195°C (DTA)

IR(KBr) 3519,8 (NH)cm⁻¹
(Ek şekil 3) 2808 (OH)cm⁻¹
1708 (C=O)cm⁻¹
1280 (SO₂ asim.)cm⁻¹
1167,5 (SO₂ sim.)cm⁻¹

^1H NMR (DMSO- D_6)	: δ 5,20	(s, 2H, NH_2)
(Ek şekil 1)	: δ 7,80	(d, 1H, Aromatik H)
	: δ 8,18	(s, 1H, Aromatik H)
	: δ 8,22	(d, 1H, Aromatik H)
^{13}C NMR (DMSO- D_6)	: δ 122,00	(Aromatik C)
(Ek şekil 2)	: δ 125,10	(Aromatik C)
	: δ 135,60	(Aromatik C)
	: δ 136,00	(Aromatik C)
	: δ 139,30	(Aromatik C)
	: δ 146,20	(Aromatik C)
	: δ 168,00	(2CO)

Elementel Analiz	: $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{NS}$ (245,125) için
Hesaplanan	: C:39,22; H:2,88; N:5,71; S:13,08
Bulunan	: C:39,35; H:2,80; N:5,65; S:13,00

2.3.4. N-(Fenil-4-karboksilik)-sülfamido-4-metilbenzoik asit



Üç boyunlu yuvarlak tipli 100ml'lik balona 2.7gr(0.02mol) p-aminobenzoik asit, (5) (9ml,0.06mol) trietilamin ve 15ml dimetilasetamid konuldu. Magnetik

karıştırıcıyla karıştırılarak karıştırılarak 4.7g (0.02mol) 4-metil-3-sülfoklorürbenzoik asit (2) kuru toz halde porsiyonlarla yavaş yavaş ilave edildi. Sonra 25°C'de yarım saat ve 45-55°C'de 3 saat karıştırma devam ettirildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 150ml seyreltik HCl'e döküldü. Çökelek süzülerek ayrıldı. Elde edilen çökelek önce havada, sonra etüvde sabit tartıma kadar kurutuldu.

Verim:4g(%60)

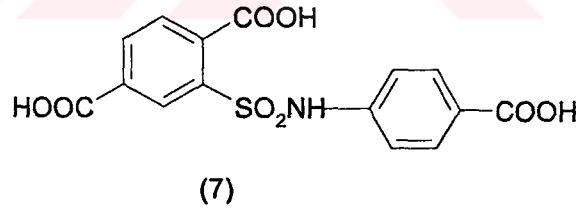
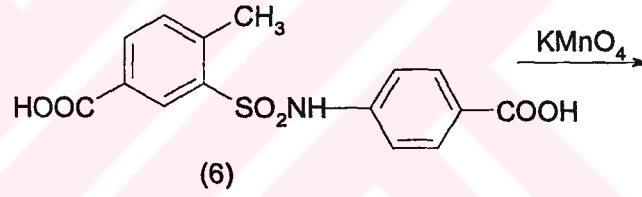
En:270°C(DTA)

Elementel Analiz : C₁₅H₁₃O₆NS (335,331) için

Hesaplanan : C:53,73; H:3,90; N:4,17; S:9,56

Bulunan : C:53,84; H:3,74; N:4,12; S:9,36

2.3.5 N-(fenil-4-karboksilik)-sülfamidotereftalik asit



(19)

Bundan önceki deneyden elde edilmiş N-(fenil-4-karboksilik)-sülfamido-4-metil benzoik asitten (6) 3.3g (0.01mol) alınıp 0.53g (0.005mol) sodyumkarbonatın 75ml sudaki çözeltisinde çözüldü ve su banyosunda 85-90°C'ye kadar ısıtıldı. Sonra karıştırılarak karıştırılarak 3.95g (0.025mol) potasyum permanganat porsiyonlarla yavaş yavaş ilave edildi ve bundan sonra karıştırma yarım saat daha devam ettirildi. Reaksiyon karışımı sıcak halde süzüldü ve oluşan çökelek sıcak suyla yıkandı. Elde edilen çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra asidik ortam oluşana kadar HCl

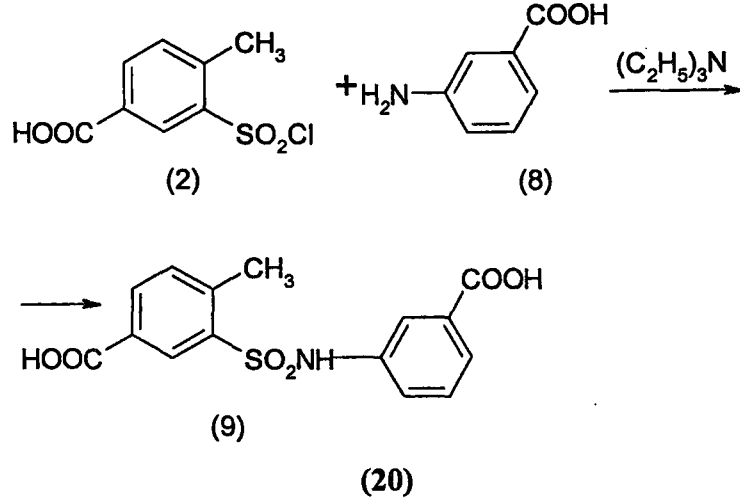
ilave edildi. Kirli beyaz renkli çökelek süzülerek ayrıldı önce havada sora vakum etüvünde sabit tartıma kadar kurutuldu.

Verim:2.2g(%66)

En:160°C(DTA)

IR(KBr)	3347,7 (NH)cm ⁻¹
(Ek şekil 6)	2917,5 (OH) cm ⁻¹
	11685 (C=O) cm ⁻¹
	1249,4 (SO ₂ asim.) cm ⁻¹
	1177,4 (SO ₂ sim.) cm ⁻¹
¹ H NMR (DMSO-D ₆)	: δ 7,30 (d, 2H, Aromatik H)
(Ek şekil 4)	: δ 7,95 (d, 2H, Aromatik H)
	: δ 7,90-8,05 (m, 3H, Aromatik H + NH)
	: δ 10,50 (s, 3H, 3COOH)
¹³ C NMR (DMSO-D ₆)	: δ 121,80 (2C)
(Ek şekil 5)	: δ 126,50 (2C)
	: δ 129,70 (2C)
	: δ 130,80 (2C)
	: δ 132,00 (2C)
	: δ 133,80 (Aromatik C)
	: δ 144,00 (Aromatik C)
	: δ 145,60 (Aromatik C)
	: δ 167,60 (CO)
	: δ 168,50 (2CO)
Elementel Analiz	: C ₁₅ H ₁₁ O ₈ NS (365,317) için
Hesaplanan	: C:49,32; H:3,035; N:3,83; S:8,77
Bulunan	: C:49,38; H:2,95; N:3,68; S:8,68

2.3.6 N-(Fenil-3-karboksilik)-sülfamido-4-metilbenzoik asit



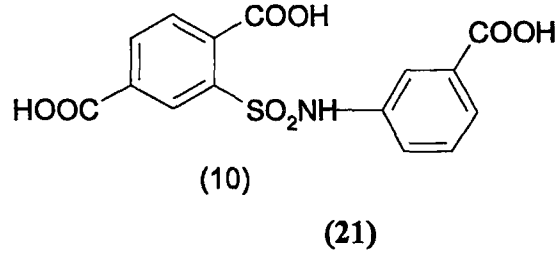
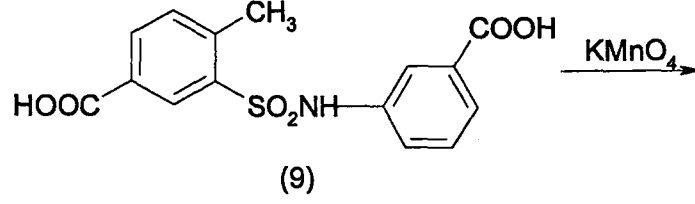
Üç boyunlu yuvarlak dipli 100ml'lik balona 2.7gr(0.02mol) m-aminobenzoik asit, (8) 9ml (0.06mol) trietilamin ve 15ml dimetilasetamid konuldu. Magnetik karıştırıcıyla karıştırma karıştırma 4.7g (0.02mol) 4-metil-3-sülfoklorürbenzoik asit (2) kuru toz halde porsiyonlarla yavaş yavaş ilave edildi. Sonra 25°C'de yarım saat ve 45-55°C'de 3 saat karıştırma devam ettirildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve 150ml seyreltik HCl'e döküldü. Ayrılmış çökelek süzülerek ayrıldı. Elde edilen çökelek önce havada, sonra vakum etüvünde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

Verim: 4g (%60)

En: 265°C (DTA)

Elementel Analiz : C₁₅H₁₃O₆NS (335,331) için
Hesaplanan : C:53,73; H:3,90; N:4,17; S:9,56
Bulunan : C:53,80; H:3,68; N:4,11; S:9,38

2.3.7 N-(Fenil-3-karboksilik)-sülfamidotereftalik asit



Bundan önceki deneyden elde edilmiş N-(fenil-3-karboksilik)-sülfamido-4-metilbenzoik asitten (9) 3.3g (0.01mol) alınıp 0.53g (0.005mol) sodyumkarbonatın 75ml sudaki çözeltisinde çözüldü ve su banyosunda 85-90°C'ye kadar ısıtıldı. Sonra karıştırma karıştırma 3.95g (0.025mol) potasyum permanganat porsiyonlarla yavaş yavaş ilave edildi ve bundan sonra karıştırma yarım saat daha devam ettirildi. Reaksiyon karışımı sıcak halde süzülde ve oluşan çökelek sıcak suyla yıkandı. Elde edilen çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra asidik ortama kadar HCl ilave edildi. Kirli beyaz renkli çökelek süzülerek ayrıldı. Önce havada sonra vakum etüvünde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

Verim:1,9g(%60)

En:170°C (DTA)

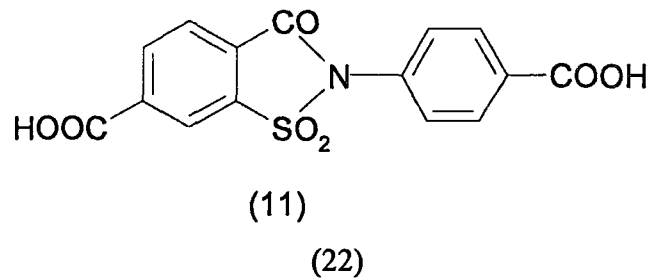
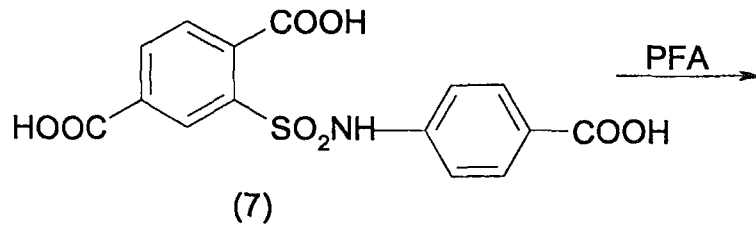
IR(KBr)	3298,9 (NH)cm ⁻¹
(Ek şekil 9)	2978,1 (OH) cm ⁻¹
	1688,6 (C=O) cm ⁻¹
	1322,3 (SO ₂ asim.) cm ⁻¹
	1184,1 (SO ₂ sim.) cm ⁻¹

^1H NMR (DMSO- D_6) : δ 7,25 (m, 7H, Aromatik H)
(Ek şekil 7) : δ 8,45 (s, 1H, NH)
: δ 10,22 (s, 3H, 3COOH)

^{13}C NMR (DMSO- D_6) : δ 122,80 (2C)
(Ek şekil 8) : δ 126,40 (2C)
: δ 129,80 (2C)
: δ 131,00 (2C)
: δ 131,40 (2C)
: δ 133,00 (Aromatik C)
: δ 141,50 (Aromatik C)
: δ 143,80 (Aromatik C)
: δ 144,50 (Aromatik C)
: δ 166,80 (CO)
: δ 169,00 (2CO)

Elementel Analiz : $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_8\text{NS}$ (365,317) için
Hesaplanan : C:49,32; H:3,035; N:3,83; S:8,77
Bulunan : C:49,39; H:2,98; N:3,74; S:8,72

2.3.8 N-(4-karboksifenil)-sakkarinkarboksilik asit



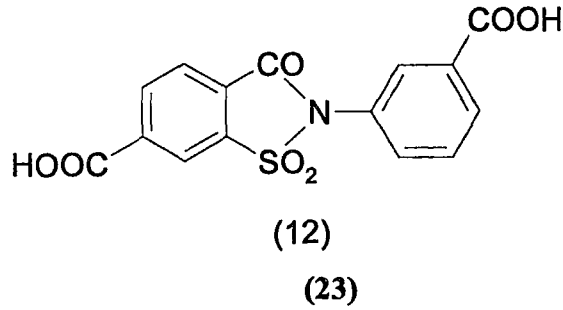
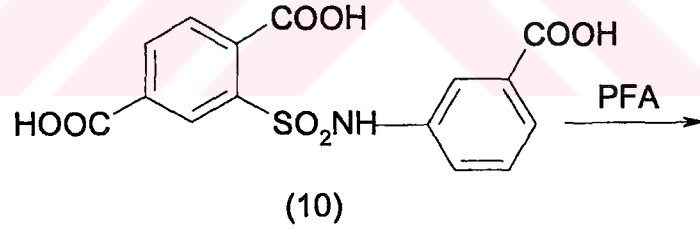
Vakum altında bir buharlandırıcıda 70-80°C'de orto-fosforik asit ısıtılarak suyunun ayrılması sağlandı. Deney su çıkışı bitinceye kadar devam ettirildi. Daha sonra 6saat 150°C'de vakumda ısıtıldı. Elde edilen polifosforik asidin havayla teması kesildi. Daha sonra 1,82g (0,01mol) N-(fenil-4-karboksilik)-sülfamidotereftalik asit (7) ve 10ml polifosforik asit karışımı azot (N₂) atmosferinde karıştırarak 1saat 110°C'de, sonra 4saat 220°C'de ısıtıldı. Reaksiyon karışımı yaklaşık 20ml saf su üzerine döküldü ve ayrılan madde süzüldü, yıkandı ve kurutuldu.

Verim 1g %60

En. 230°C (DTA)

IR(KBr)	2983,5 (OH) cm ⁻¹
(Ek şekil 10)	1688,6 (C=O) cm ⁻¹
	1286,7 (SO ₂ asim.) cm ⁻¹
	1183,9 (SO ₂ sim.) cm ⁻¹

2.3.9 N-(3-karboksifenil)-sakkarinkarboksilik asit



Vakum altında bir buharlandırıcıda 70-80°C'de orto-fosforik asit ısıtılarak suyunun ayrılması sağlandı. Deney su çıkışı bitinceye kadar devam ettirildi. Daha sonra 6saat 150°C'de vakumda ısıtıldı. Elde edilen polifosforik asidin havayla teması

kesildi. Daha sonra 1,82g (0,01mol) N-(fenil-3-karboksilik)-sülfamidotereftalik asit (10) ve 10ml polifosforik asit karışımı azot (N₂) atmosferinde karıştırarak 1saat 110°C'de, sonra 4saat 220°C'de ısıtıldı. Reaksiyon karışımı yaklaşık 20ml saf su üzerine döküldü ve ayrılan madde süzüldü, yıkandı ve kurutuldu.

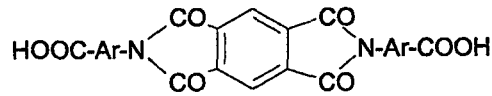
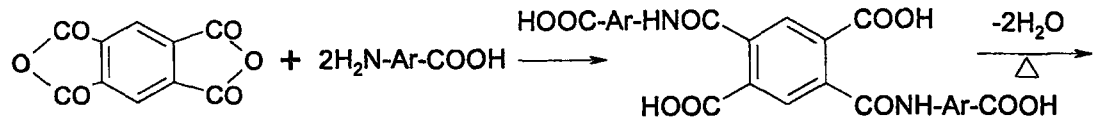
Verim :1g %60

En. 265°C (DTA)

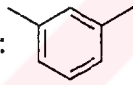
IR(KBr)	2978,8 (OH) cm ⁻¹
(Ek şekil 13)	1679,3 (C=O) cm ⁻¹
	1286,1 (SO ₂ asim.) cm ⁻¹
	1184,1 (SO ₂ sim.) cm ⁻¹
¹ H NMR (DMSO-D ₆)	:δ 7,20-8,15 (m, 6H, Aromatik H)
(Ek şekil 11)	: δ 10,40 (s, 2H, 2COOH)
	: δ 8,44 (s, 1H, Aromatik H)
¹³ C NMR (DMSO-D ₆)	: δ 123,00 (2C)
(Ek şekil 12)	: δ 126,50 (2C)
	: δ 129,50 (2C)
	: δ 130,60 (2C)
	: δ 131,00 (2C)
	: δ 133,80 (Aromatik C)
	: δ 141,75 (Aromatik C)
	: δ 144,00 (Aromatik C)
	: δ 144,60 (Aromatik C)
	: δ 167,80 (CO)
	: δ 169,50 (2CO)

3-TARTIŞMA

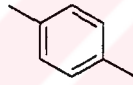
Ana zincirinde arimid grubu içeren ısıya dayanıklı polimerlerin sentezinde geniş çapta kullanılan ve çoğunlukla aromatik tri- ve tetra- karboksilik asitlerinden elde edilen aromatik ve alifatikoaromatik simetrik yapılu diimidodikarboksilik ve asimetrik yapılu monoimidodikarboksilik asitlerin sentez yöntemleri bilinmektedir. [1-3]



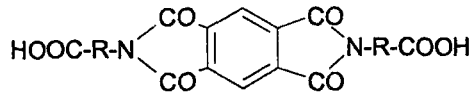
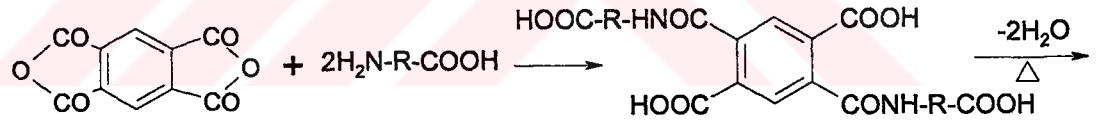
Burada Ar:



ve

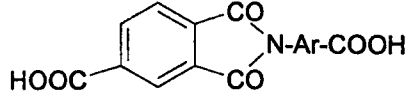
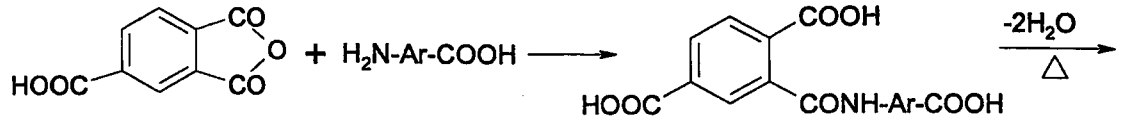


(24)

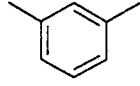


R : -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂- vb.

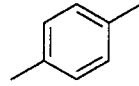
(25)



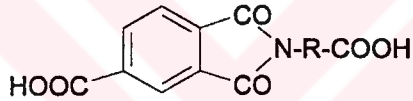
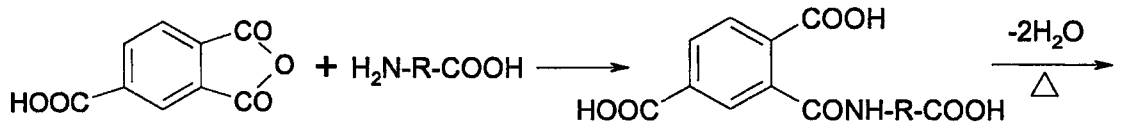
Ar:



ve



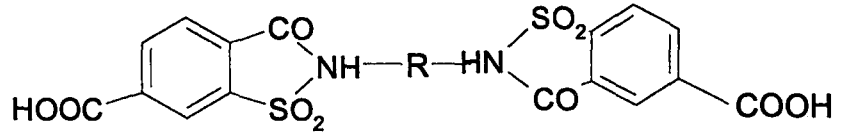
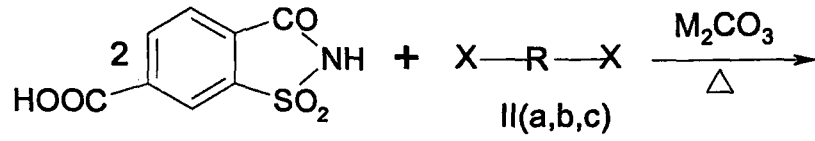
(26)



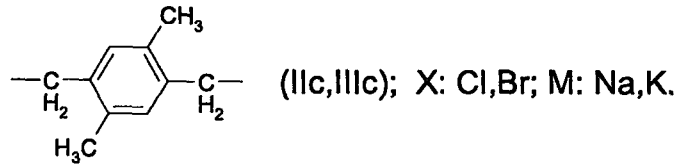
R : -CH₂-, -CH₂-CH₂-, -CH₂-CH₂-CH₂- vb.

(27)

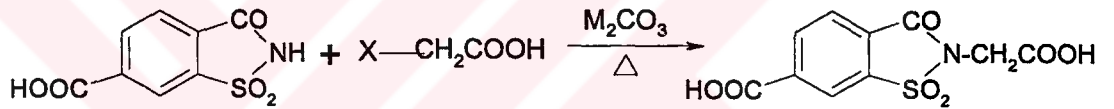
Yukarıda adı geçen aromatik poliimidlerin benzerleri olarak hesap edilen ve bunlardan daha üstün ısıya dayanıklılığa sahip olan arilsülfimid polimerlerinin sentezinde kullanılan aromatik o-sülfokarboksilik tetra- ve triasitlerin çeşitli türevleri ise az çalışılmıştır. Sonuncuların ancak alifatikoaromatik simetrik yapıları disakkarindikarboksilik asitlerin ve asimetrik yapıları 6-karboksisakkarin-N-asetik asidin sentezleri yalnız son yıllarda gerçekleştirilmiştir [4,5].



R: -CH₂CH₂- (IIa,IIIa), -CH₂CH₂-O-CH₂CH₃- (IIb,IIIb),



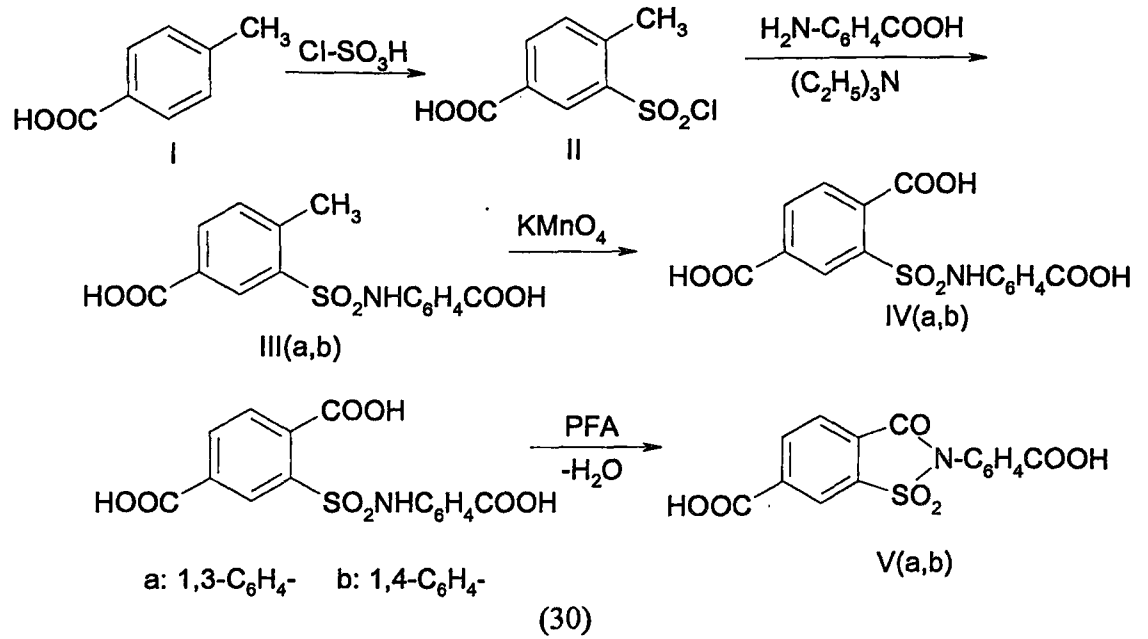
(28)



X; Cl,Br M;Na,K

(29)

Fakat, simetrik yapılı aromatik disakkarindikarboksilik ve asimetrik yapılı aromatik sakkarindikarboksilik asitlerin sentez yöntemleri şimdiye kadar bulunamamıştır. Bu çalışmada, söz konusu asitlerden olan asimetrik yapılı N-(fenilkarboksilik)-sakkarinkarboksilik asitlerin sentez yöntemi verilmiştir. Kaydetmek gerekir ki, yukarıda aromatik tetra- ve tri- karboksilik asitlerden elde edilen N-fenilkarboksilik asitlerin sakkarinkarboksilik asitlerden elde edilen simetrik yapılı disakkarindikarboksilik asitlerin sentez yöntemiyle söz konusu asitlerin elde edilmesi mümkün olmadığı için bu asitlerin sentezinde aşağıdaki yöntem seçilmiştir.



Şemadan da görüldüğü gibi N-(fenilkarboksilik)sakkarinkarboksilik asitleri elde etmek için başlangıç maddesi olarak ticari reaktif olan 4-metilbenzoik asit (I) kullanıldı ve onun klorsülfonik asidin aşırı miktarıyla karşılıklı etkisinden yeteri kadar yüksek verimle 3-klorsülfonil-4-metilbenzoik asit (II) elde edildi. Sonra, bu bileşiğin ticari reaktifler olan aminobenzoik asitlerle reaksiyonundan oluşan 3-(N-fenilkarboksilik)-sülfamido-4-metilbenzoik asitler (III) potasyum permanganatla (KMnO_4) yükseltgendirilerek 2-(N-fenilkarboksilik)-sülfamidotereftalik asitlere (IV) dönüştürüldüler. Daha sonra bu sonuncu bileşikler polifosforik asidin (PFA) yardımıyla siklodehidratasyona uğratarak söz konusu N-(fenilkarboksilik)-sakkarinkarboksilik asitler (V) elde edildiler.

Sentezlenen yeni bileşiklerin yapıları elementel analiz, spektroskopik ve derivatografik metotların yardımıyla anlatıldılar.

Bütün sentez edilmiş 2-sülfamidotereftalik asitlerin IR spektrumlarında sülfamit gruplarındaki $>\text{N-H}$ için karakteristik olan absorpsiyon bandı $3550\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ alanında meydana çıkmaktadır. Aynı zamanda aromatik karboksilik asitlerin hidroksil gruplarının absorpsiyon bandı $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ alanında ve adı geçen asitlerin $>\text{C=O}$ grubu için karakteristik olan absorpsiyon bandı $1720\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ alanında görülmektedir. 2-Sülfamidotereftalik asitlerin sülfamit grubunda $>\text{SO}_2$ nin asimetric ve simetric bağ titreşimleri için karakteristik olan absorpsiyon bantları

uygun olarak 1340-1250 ve 1180-1160 cm^{-1} alanlarında meydana çıkmaktadırlar. 2-(N-fenilkarboksilik)-sülfamidotereftalik asitler polifosforik asit ortamında ısıtıldıktan sonra elde edilen ürünlerin IR-spektrumları başlangıç maddelerindeki ile karşılaştırıldığında bazı absorpsiyon bantlarının kaybolduğu, bazılarının ise değişikliğe uğradığı görülmüştür. Örneğin; N-(fenil-3-karboksilik)-sülfamidotereftalik asidin IR-spektrumunu, onun polifosforik asitte işlenmesinden elde edilen ürünün IR-spektrumu ile karşılaştırdığımız zaman sülfamid grubundaki >N-H için karakteristik olan ve 3550-3300 cm^{-1} alanında görülen absorpsiyon bandının kaybolduğu görülmektedir. Aynı zamanda aromatik karboksilik asitlerin >C=O grubu için karakteristik olan ve 1720-1680 cm^{-1} alanında çıkan absorpsiyon bandı sol tarafa doğru kayarak, 1740-1690 cm^{-1} alanında meydana çıkmaktadır.

Bundan başka 2-sülfamidotereftalik ve 2-(N-fenilkarboksilik)-sülfamidotereftalik asitlerin 20-400 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığında derivatografda çekilmiş DTA eğrileri de incelenmiştir. 2-sülfamidotereftalik asidin DTA eğrisinde 195 $^{\circ}\text{C}$ ve 327 $^{\circ}\text{C}$ alanlarında endo pikler meydana gelmiştir. Bunlardan 327 $^{\circ}\text{C}$ 'de ki erime noktası literatürde [9] belli olan sakkarinkarboksilik asidin erime noktasına denk gelmektedir. 195 $^{\circ}\text{C}$ 'de ki erime noktası ise literatürde bulunmamasına rağmen 2-sülfamidotereftalik aside ait olduğunu tahmin etmek mümkündür. Aynı zamanda 2-(3-karboksifenil)-sülfamidotereftalik asidinde uygun sıcaklık aralığında elde edilmiş DTA eğrisinde de bir 170 $^{\circ}\text{C}$ 'de diğeri 265 $^{\circ}\text{C}$ alanında olmak üzere iki endo pik meydana gelmiştir. Bunlardan 170 $^{\circ}\text{C}$ 'deki başlangıç maddesine , 265 $^{\circ}\text{C}$ 'de ki ise siklodehidratasyon sonucunda oluşan N-(3-karboksifenil)-sakkarin-6-karboksilik aside ait olduğunu tahmin etmek mümkündür.

Böylece, IR-spektroskopisi ve DTA metotlarının yardımı ile elde ettiğimiz bilgilerden anlaşılır ki; 2-sülfamidotereftalik ve 2-(N-fenilkarboksilik)-sülfamidotereftalik asitleri siklodehidratasyona uğratarak, uygun olarak sakkarinkarboksilik ve (N-karboksifenil)-sakkarinkarboksilik asitlere dönüşmektedir.

4-SONUÇLAR

Bu çalışmada,sülfamido- ve N-(karboksifenil)-sülfamidotereftalik asitleri ve onların esasında sakkarinkarboksilik asit ve N-(fenilkarboksilik)-sakkarinkarboksilik asitlerinin sentez yöntemleri verilmiştir.

Tüm bileşikler yeteri kadar yüksek verimlerle (%60-90) elde edilmişlerdir.



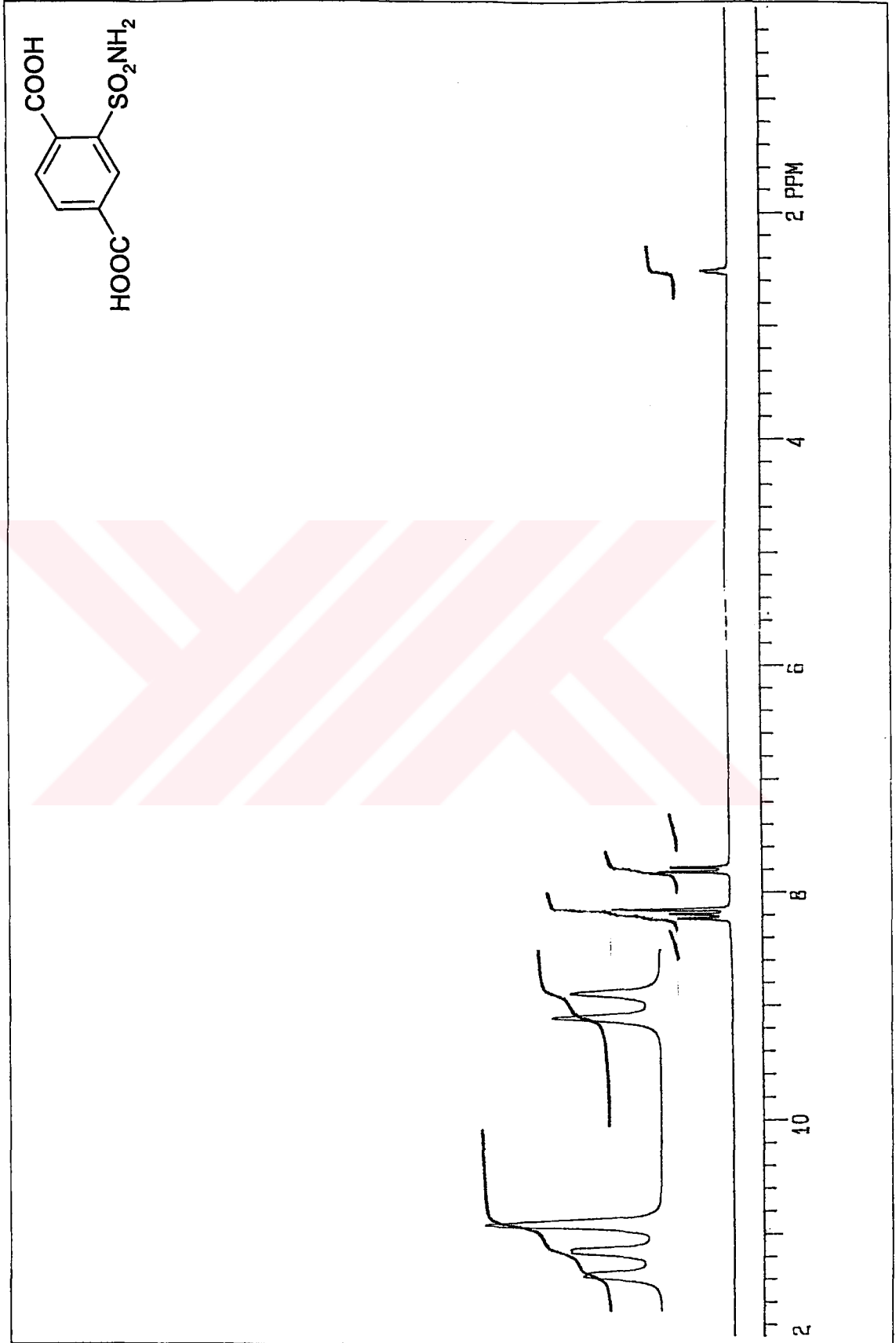
5-KAYNAKLAR

- 1- M.Bogert, Renşou, 1908, J. Amer. Chem. Soc., 30 1135-1144.
- 2- Pat. USA. 2710853 (14.06.1955) Du Pont.
- 3- Pat. USA. 2731447 (1956) Du Pont.
- 4- Pat. USA. 2712543 (1955) Du Pont.
- 5- Pat. USA. 2867609 (06.01.1959) Du Pont.
- 6- Pat. USA. 2880230 (1959) Du Pont.
- 7- G.F. D'Aleilo, W.A. Fessler, Y. Giza, D.M. Feigl, A. Chang and S. Saha, 1971, Arylsulfimide Polymers. V. Polysaccharin of the A-B type, J. Macromol Sci-Chem., A5(2) 383-420.
- 8- G.F. D'Aleilo, W.A. Fessler, Y. Giza, D.M. Feigl, A. Chang and S. Saha, 1971, Arylsulfimide Polymers. VI. Polysaccharins Of The AA-BB Type, J Macromol Sci-Chem., A5(6) 1097-1121.
- 9- E.P. Mellikova, B.A. Tağıyev, 1974, Sintez Poliimidov s-SO₂ İ –CO- Gruppami V İmidnov Tsikle, Azərbaycan Kim. Jur, 2 65-67.
- 10- B.A. Tağıyev, 1976, Sintez Poliimidov Na Osnove Diimida 4,6-Distülfoizoftaleyov Kisloti İ Alifaticeskikh Dibromidov, Azerb. Kim. J, 4 46-49.
- 11- B.A. Tağıyev, 1996, Synthesis Of Polyalkenylenebisaccharins, Kafkas Üniv. Fen Bilimleri Dergisi, 1(1-2) 81.
- 12- M.İ. Bessanov, M.M. Koton, V.V. Kudryavtsev, L.A. Layus, 1983, Poliimidı-Klass Termostoykikh Polimerov, Leningrad Nauka, 328s.
- 13- E.P. Mellikova, V.G. Matvev, S.A. Khaykina, V.S. Reva, 1968, Avt. Svid, SSSR, No: 213837, 04.01.1988, Byull. İzobreteniy, No: 11.
- 14- G.F. D'Aleilo, D.M. Feigl, W.A. Fessler, Y. Giza, A. Chang, 1969, Arylsulfimide Polymers. I. The Synthesis Of m-Bisaccharin and Derivatives, J. Macromol. Si., A3(5) 927.
- 15- B.A. Tağıyev, 1969, Sintez i İssledovanie Polimerov, Soderraşikh –SO₂NH- İ –CONH- Gruppı V Osnovnoy Tsepi, Doktora Tezi, Leningrad.
- 16- E.P.Melnikova, BA Tağıyev, 1972, SSCB, Mucit Sertifikası, No:272962, 30.11.1968, Büll. İzobr.No:35, Moskova(Rusca).

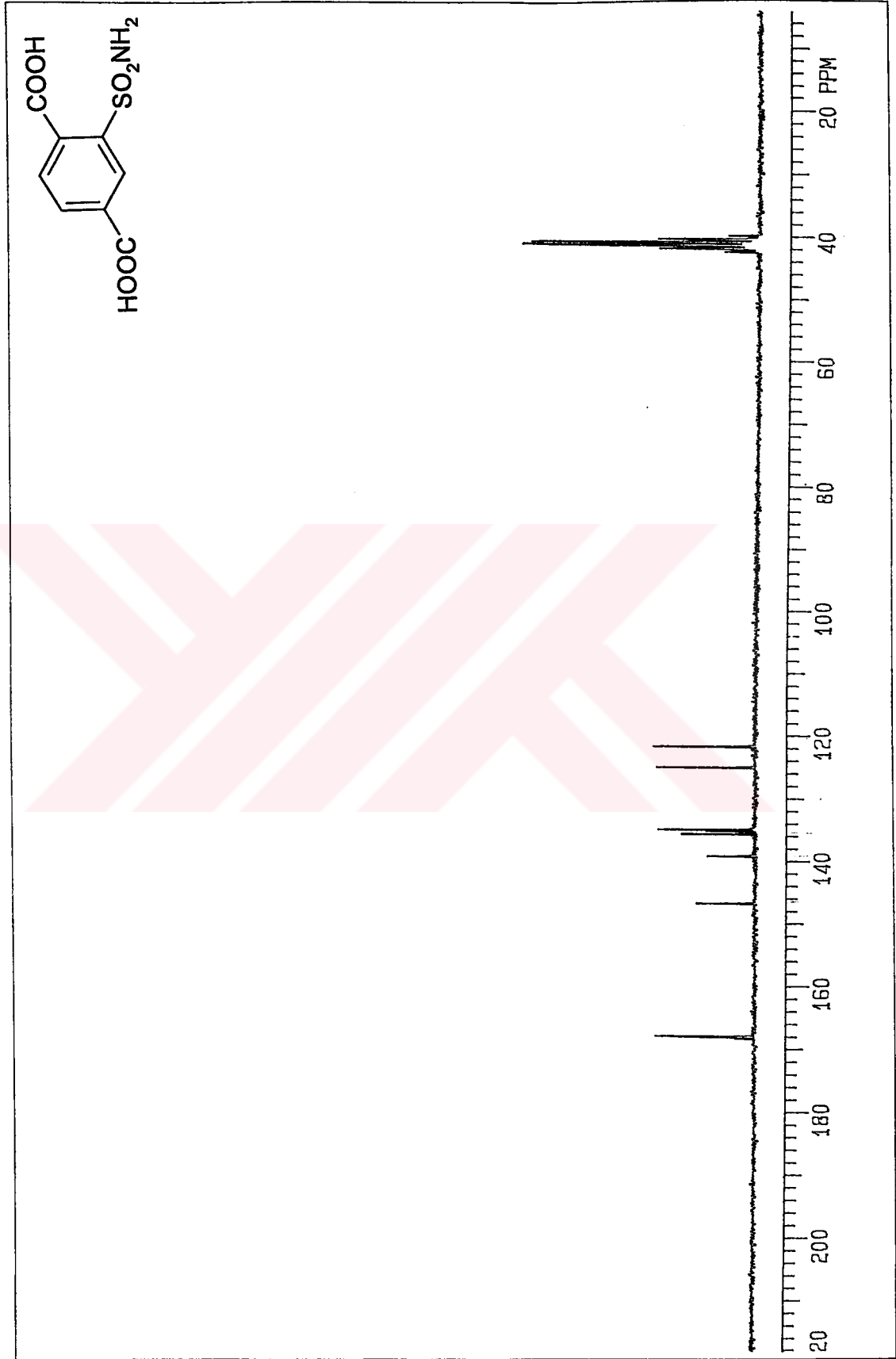
- 17- B.A. Tağıyev, E.P.Melnikova, 1972, . SSCB, Mucit Sertifikası, No:317281, 19.12.1968, Bll. İzobr.No:35, Moskova(Rusca).
- 18- B.A.Tağıyev, R.İ.Mustafayev, M.N.Cumayeva, 1991, SSCB, Mucit Sertifikası, No:1659415, Bll. İzobr.No:24, Moskova(Rusca).
- 19- B.A.Tağıyev, R.İ.Mustafayev, 1990, Isıya Dayanıklı Polimer Materyalleri İçin Monomerlerin Sentezinin ađdař Durumu ve Gelecek Geliřmesi, zere Sovyetler Birliđinin III Konferansının Bildiri zetleri, Tula, 151 (Rusca).
- 20- B.A.Tağıyev, R.İ.Mustafayev, 1990, Isıya Dayanıklı Polimer Materyalleri İçin Monomerlerin Sentezinin ađdař Durumu ve Gelecek Geliřmesi zere Sovyetler Birliđinin III Konferansının Bildiri zetleri, Tula, 150 (Rusca).
- 21-B.A.Tağıyev,R.İ.Mustafayev, M.N.Cumayeva,1995, Pat.No:2039052 (Rusya Federasyonu), Bll. İzobr. No:19 Moskova (Rusca)
- 22- B.A.Tağıyev,T:A.Aslanov 1997, Sintez Sakharinmonokarbonovıkh Kislot İ İkh Nekorıkh Alkilovıkh Efirov, Azerb. Kim. J, 1-4,62.
- 23- B.A.Tağıyev,C.A.Ađarzayev, 1998, Disakkarindikarboksilik Asitlerin Sentezi, C.Bayar.Üniv. Fen-Edeb. Fakültesi Dergisi. Fen Bilimleri Serisi(Kimya), No:3 , 199 .Manisa (Türkçe).
- 24- B.A.Tağıyev, E.imen, 1998, 6-Karboksiliksakkarin-N-asetik Asidin Sentezi, XII. Ulusal Kimya Kongresinin Bildiri zetleri, Edirne, 467.



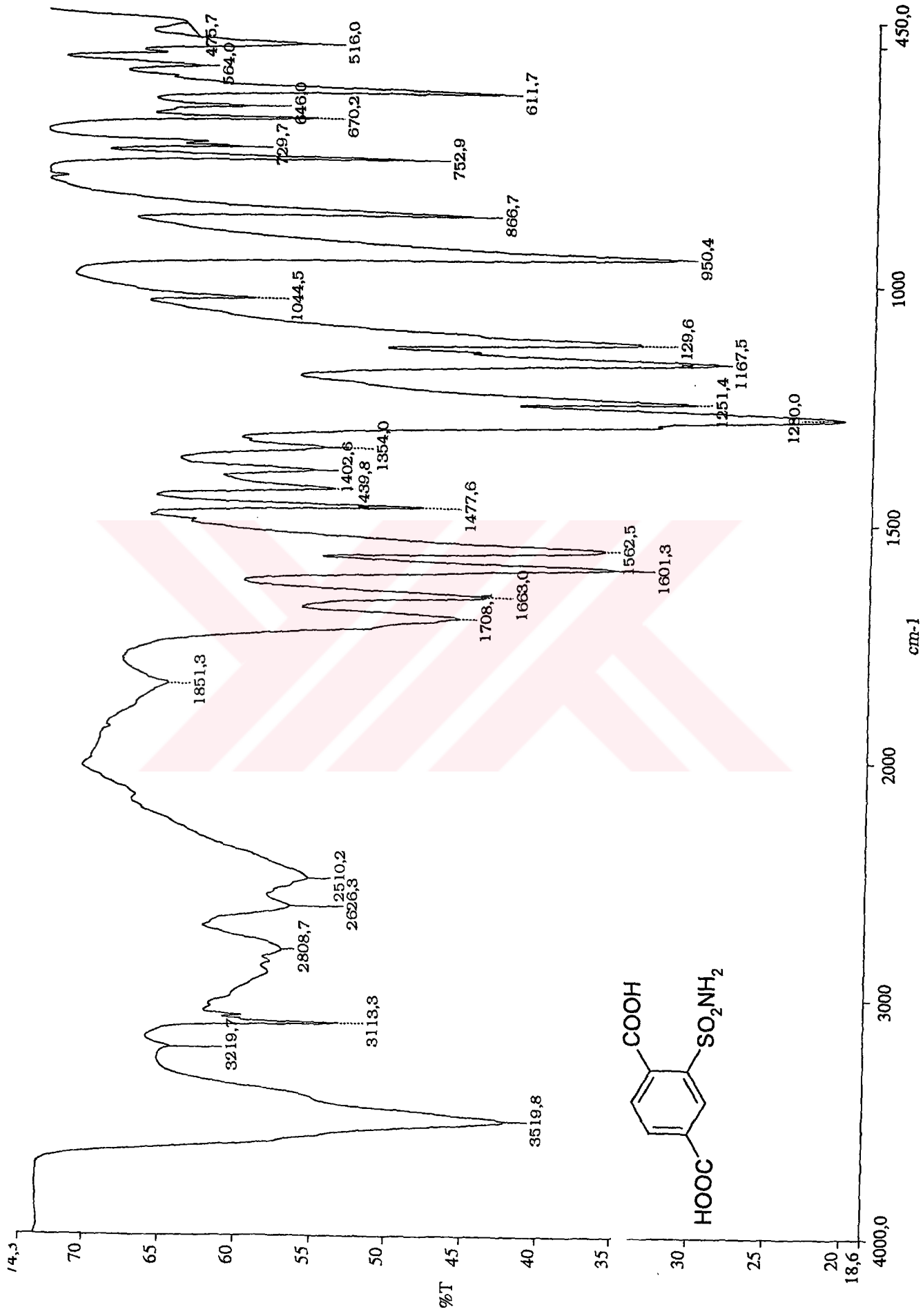
6-EKLER



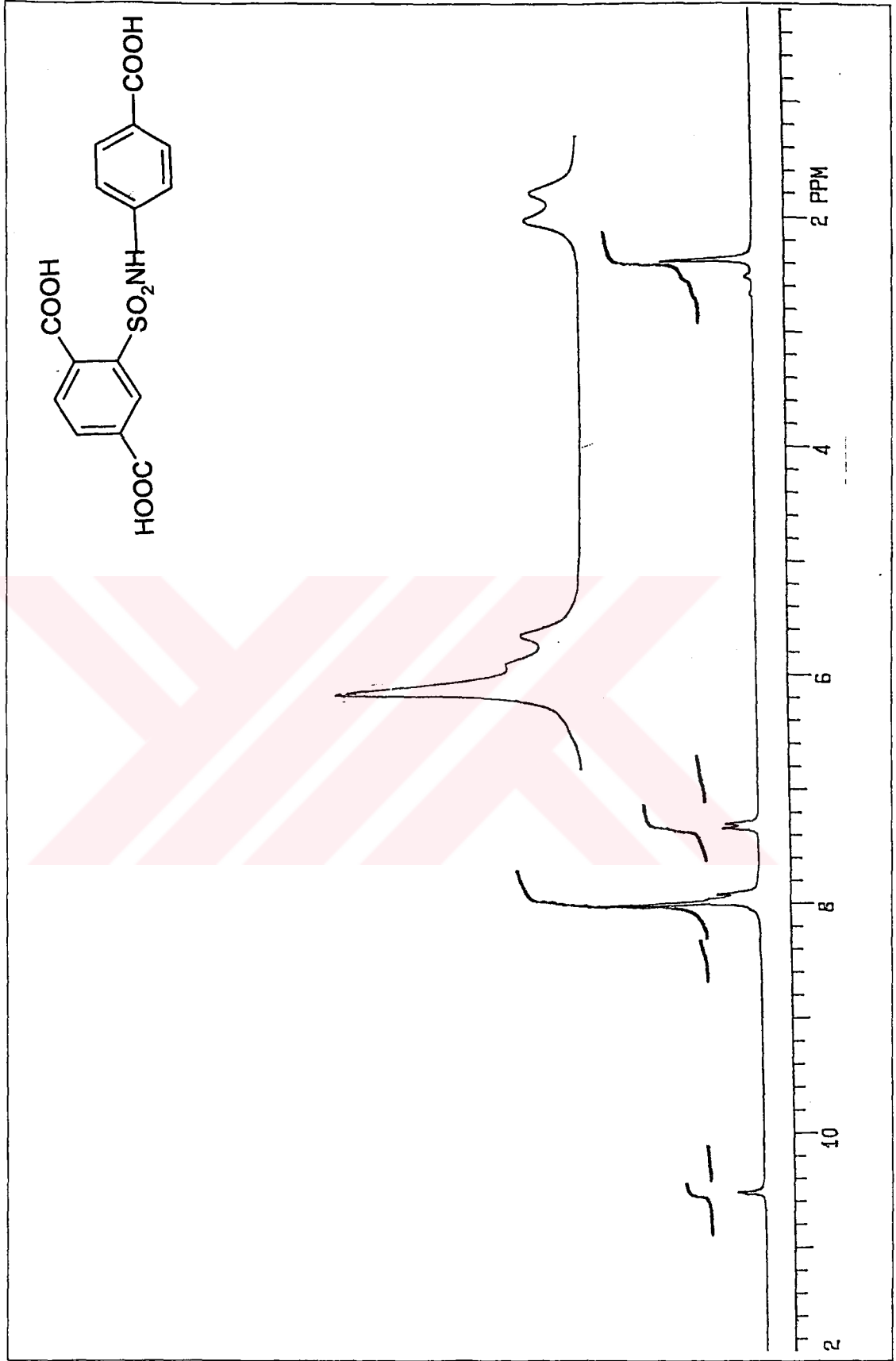
Şekil 1. 4 Bileşiğinin ¹H NMR (DMSO-d₆) Spektrumu



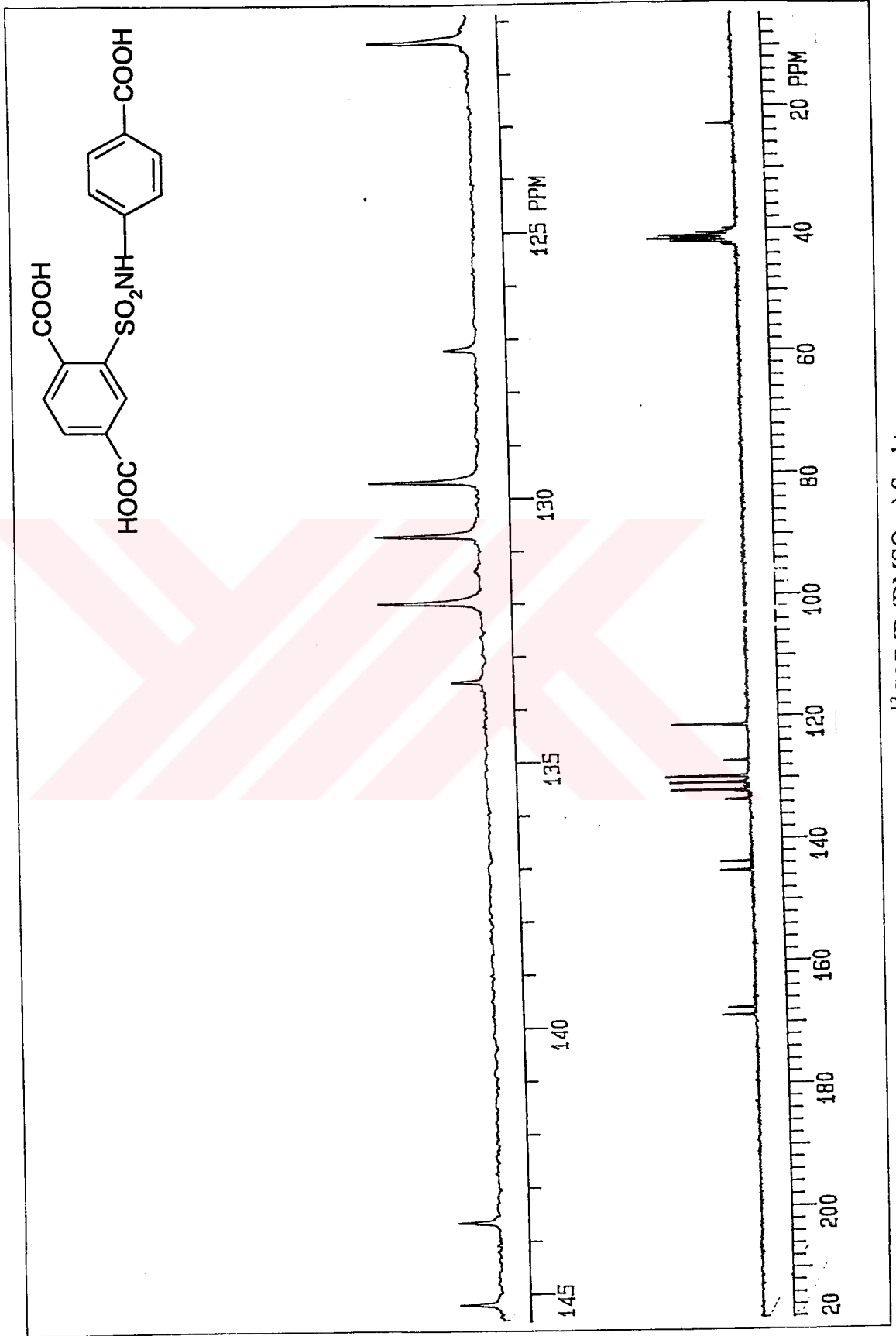
Şekil 2. 4 Bileşiğinin ^{13}C NMR ($\text{DMSO-}d_6$) Spektrogramu



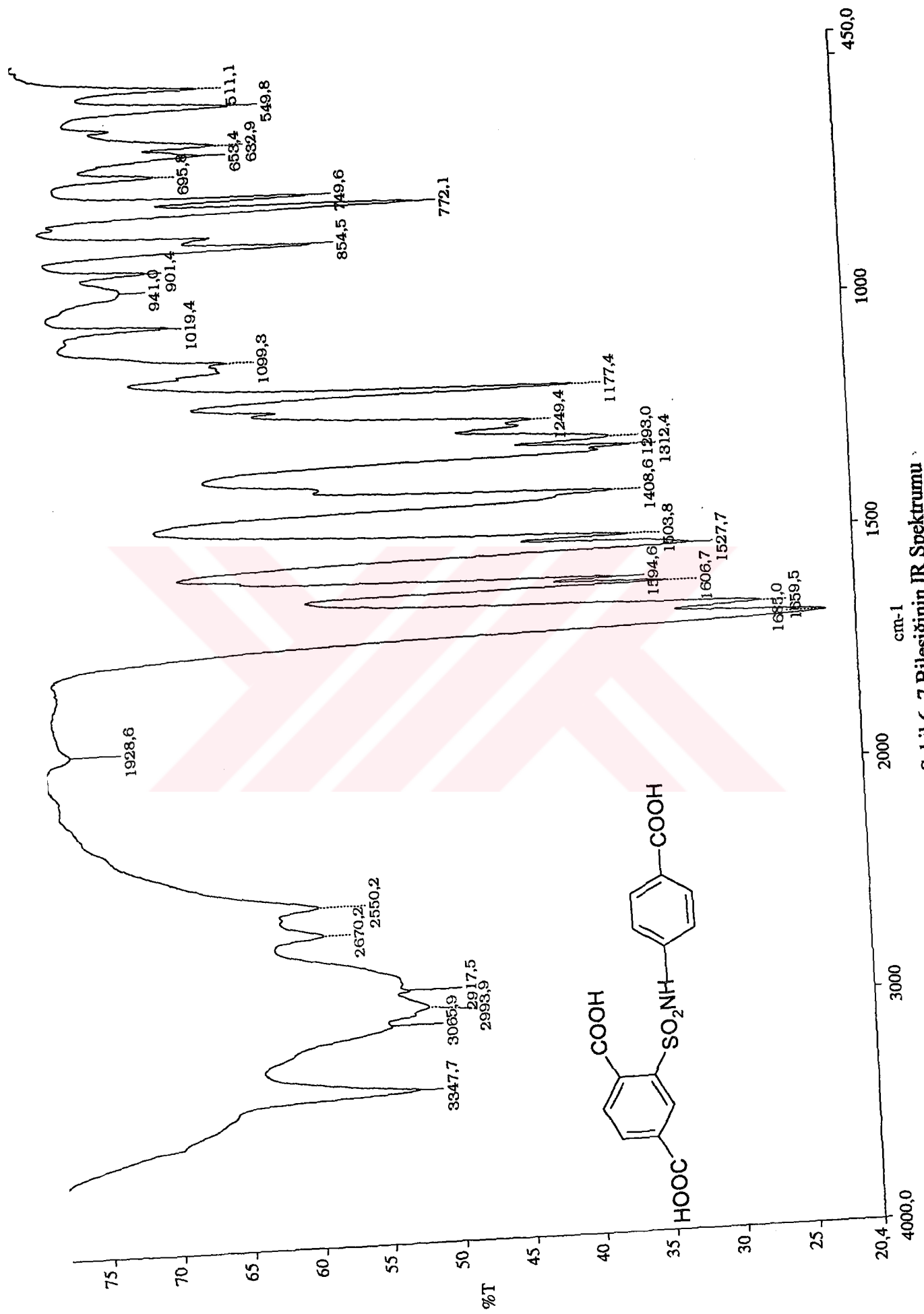
Şekil 3. 4 Bileşiğinin IR Spektrumu



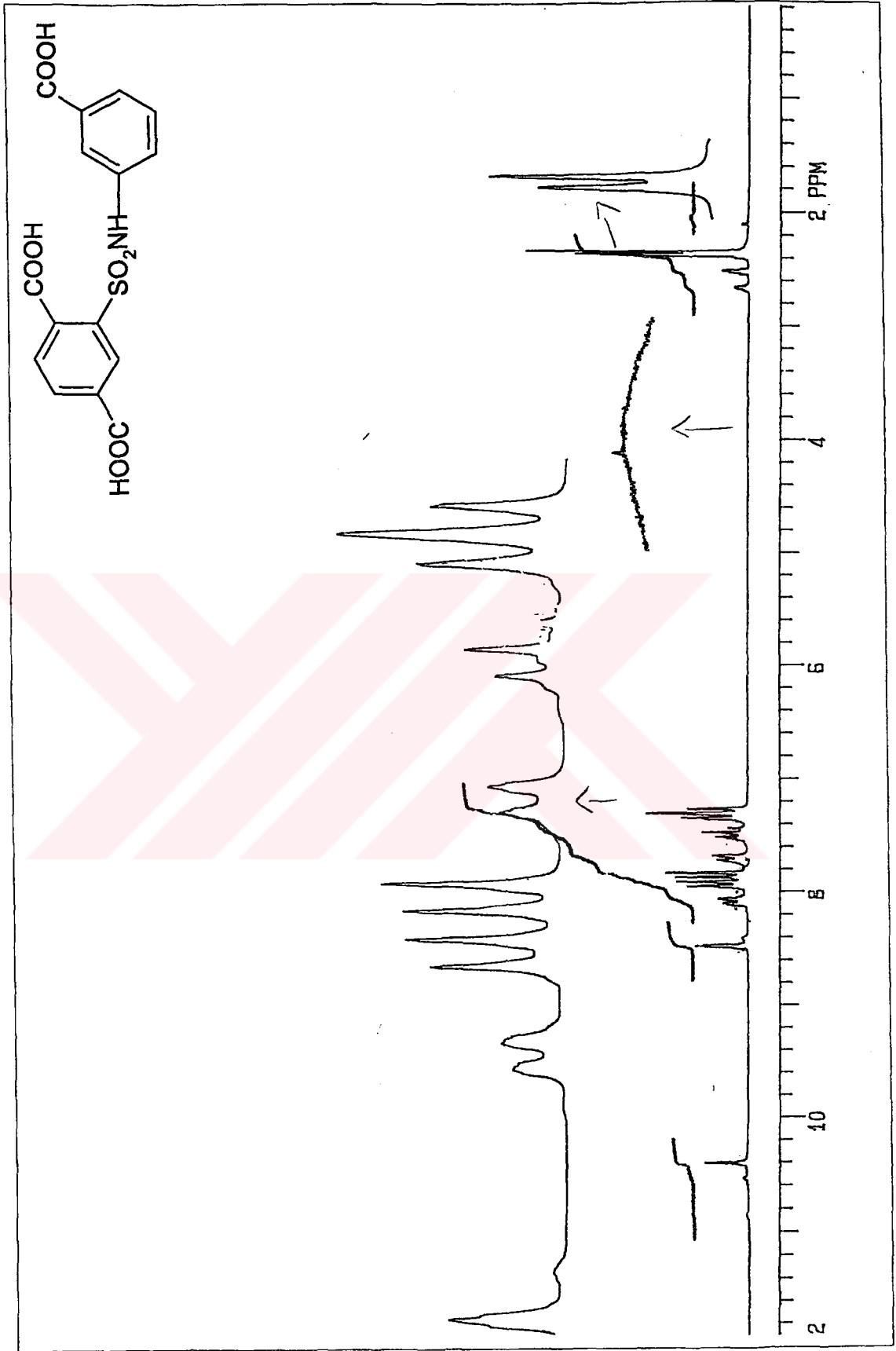
Şekil 4. 7 Bileşiğinin ¹H NMR (DMSO-d₆) Spektrumu



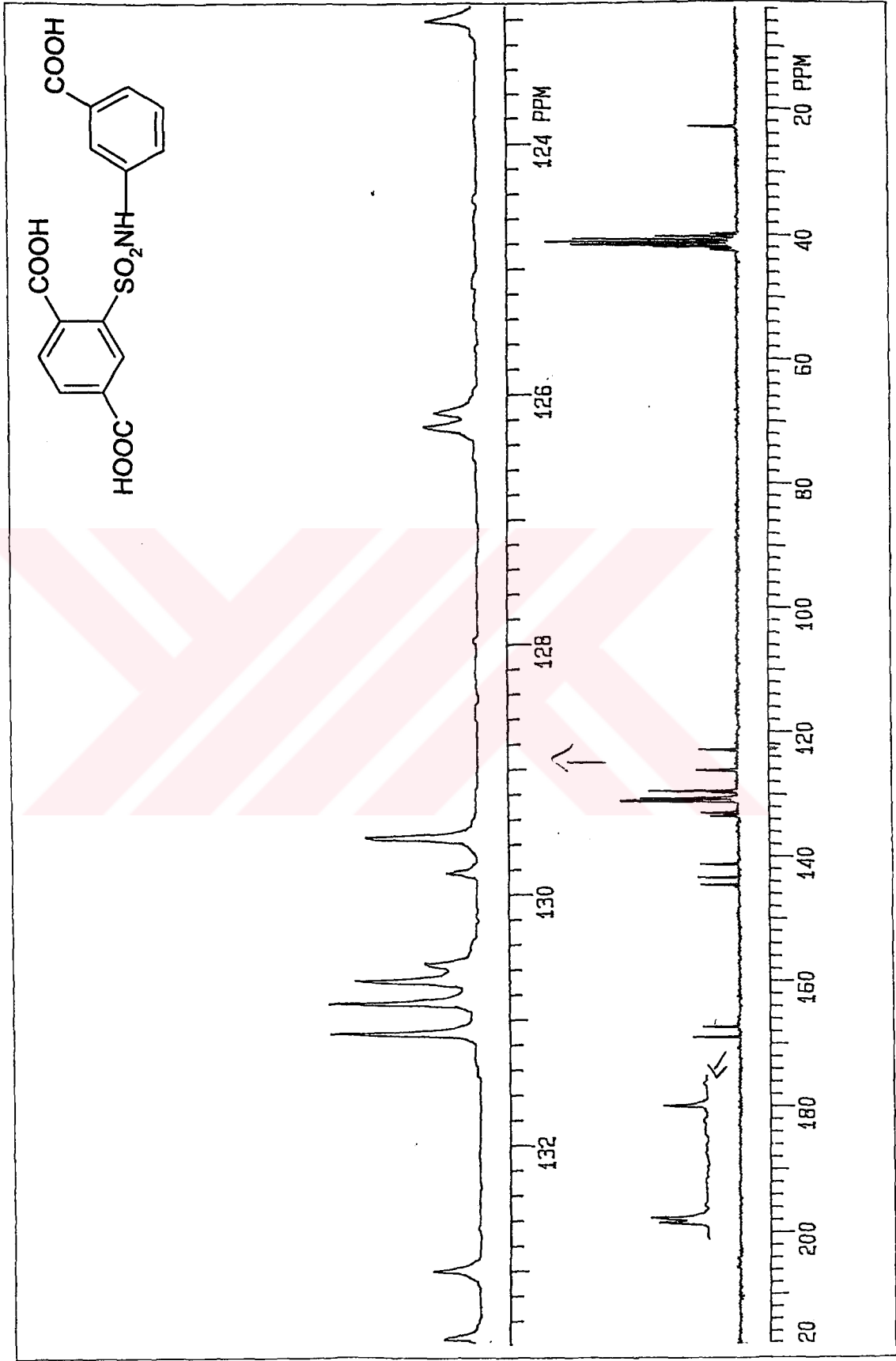
Şekil 5. 7 Bileşiğinin ^{13}C NMR ($\text{DMSO-}d_6$) Spektrumu



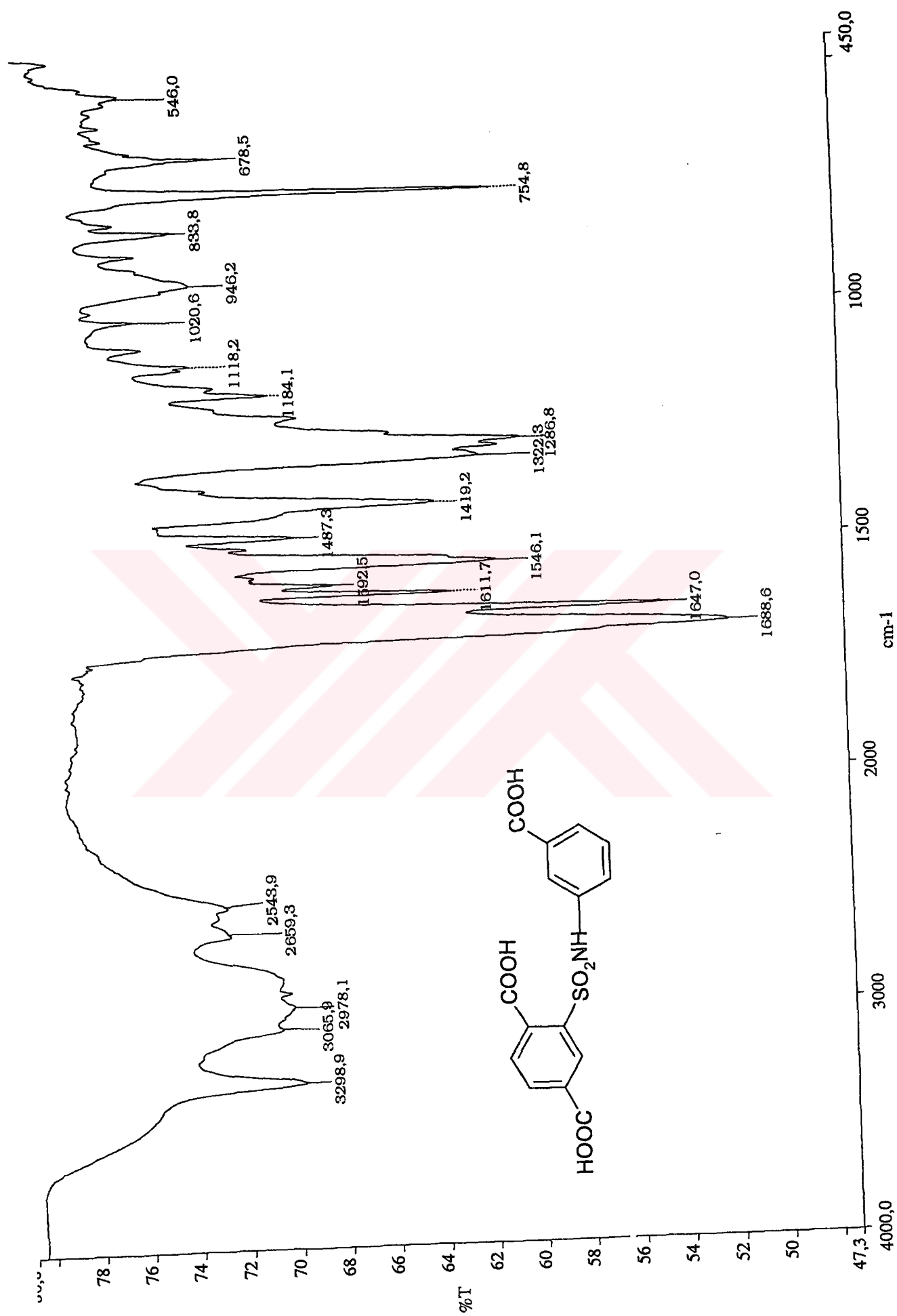
Şekil 6. 7 Bileşiğinin IR Spektrumu



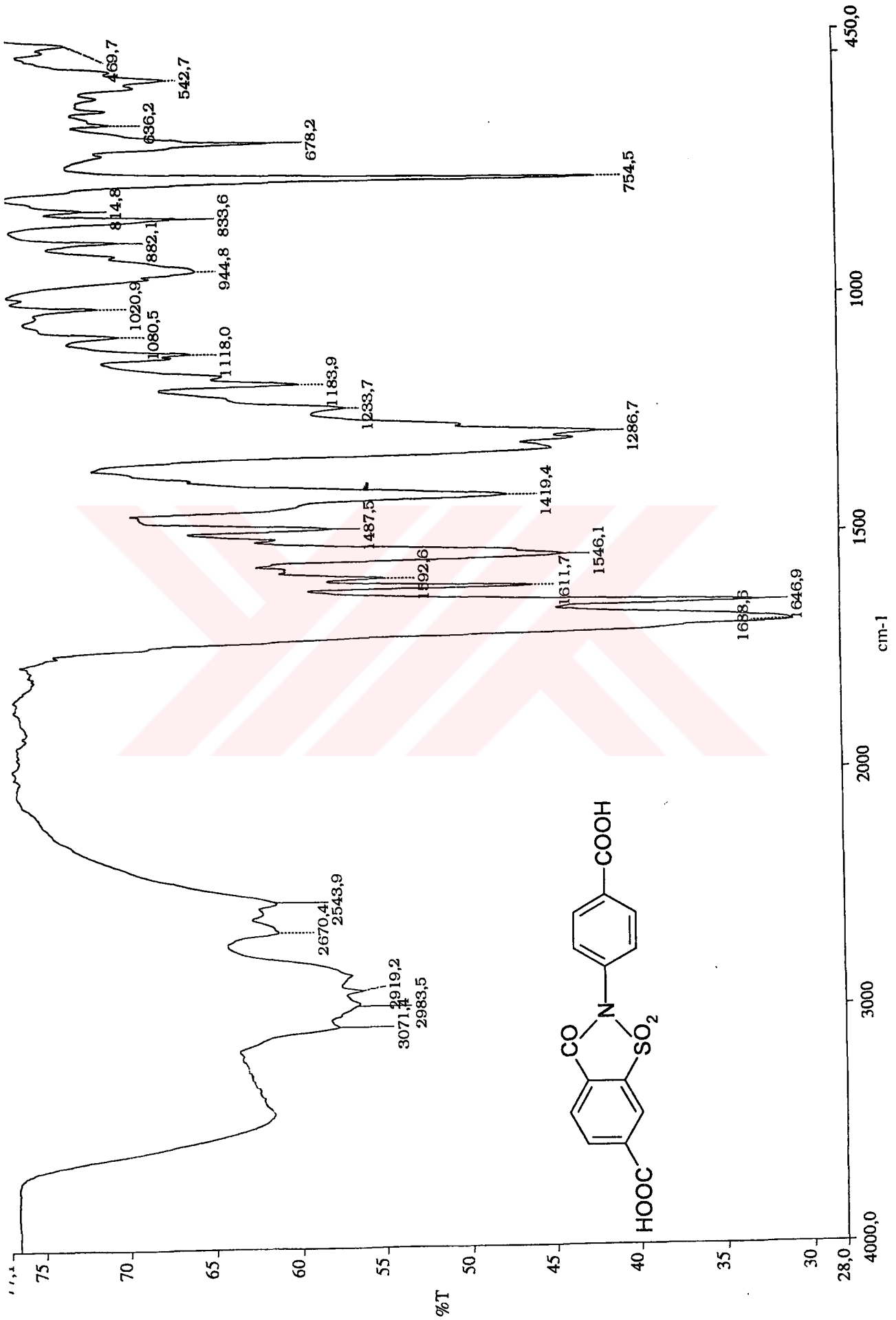
Şekil 7. 10 Bileşiğinin ^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$) Spektrumu



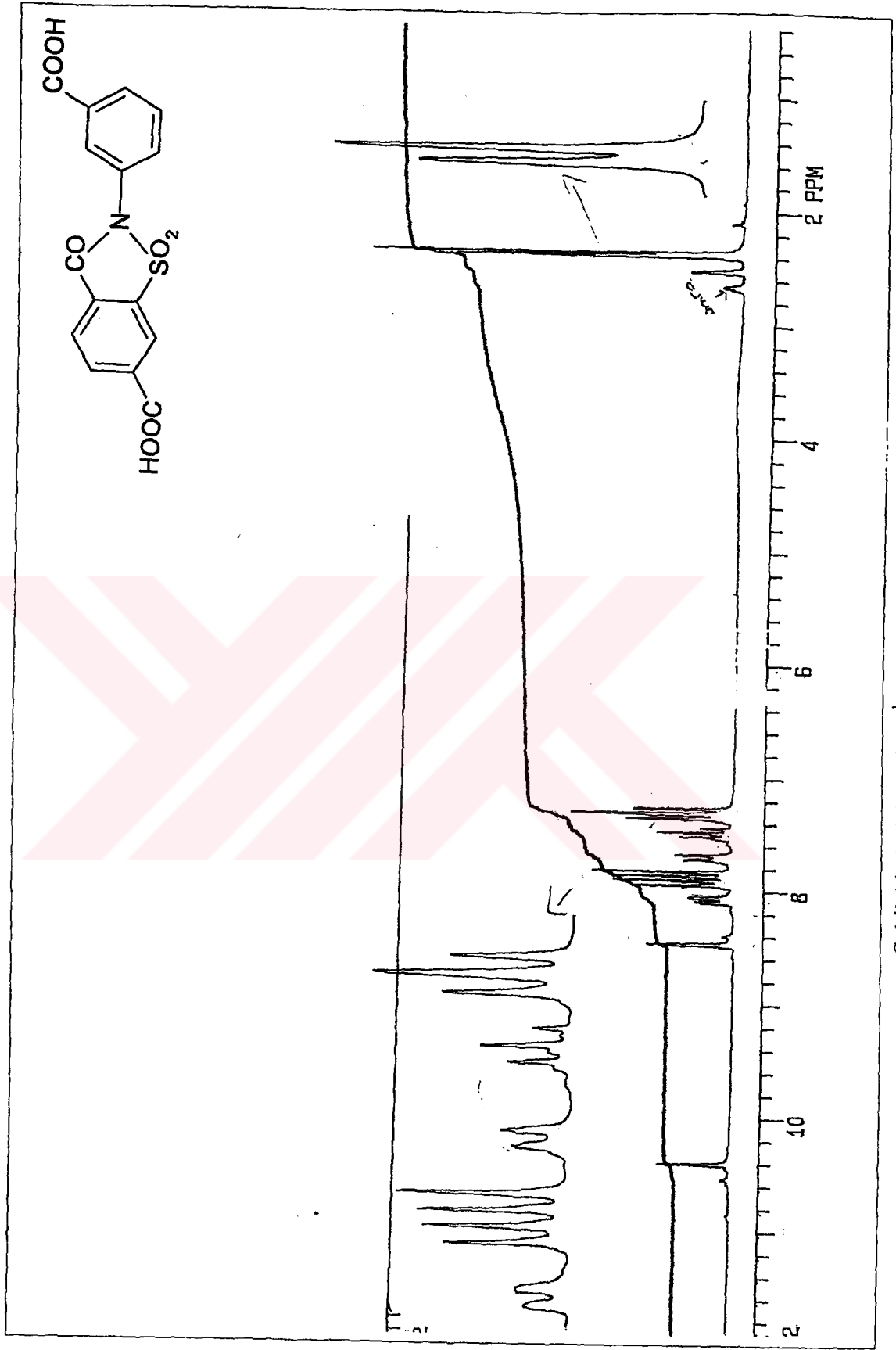
Şekil 8. 10 Bileşiğinin ^{13}C NMR ($\text{DMSO-}d_6$) Spektrumu



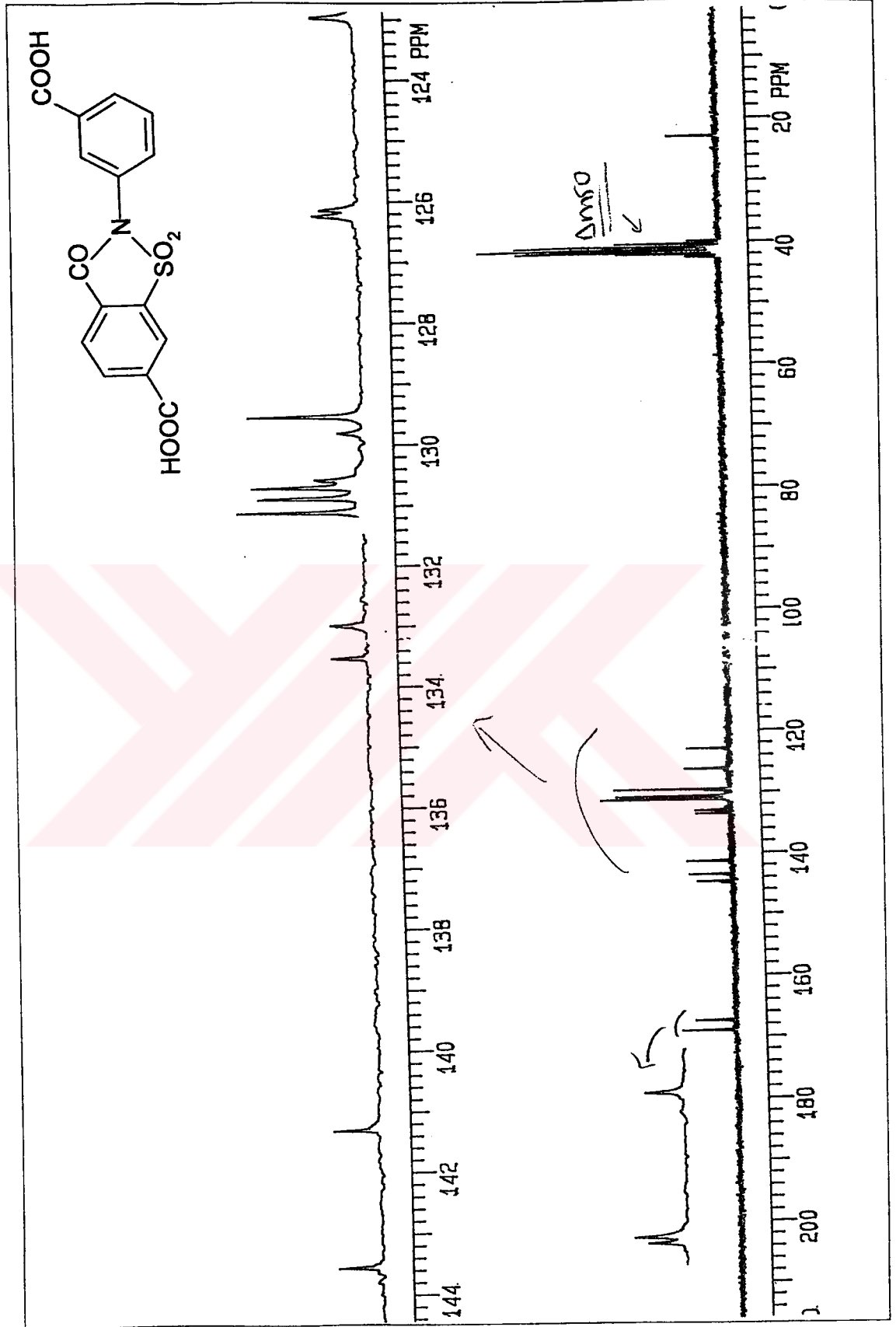
Şekil 9. 10 Bileşiğinin IR Spektrumu



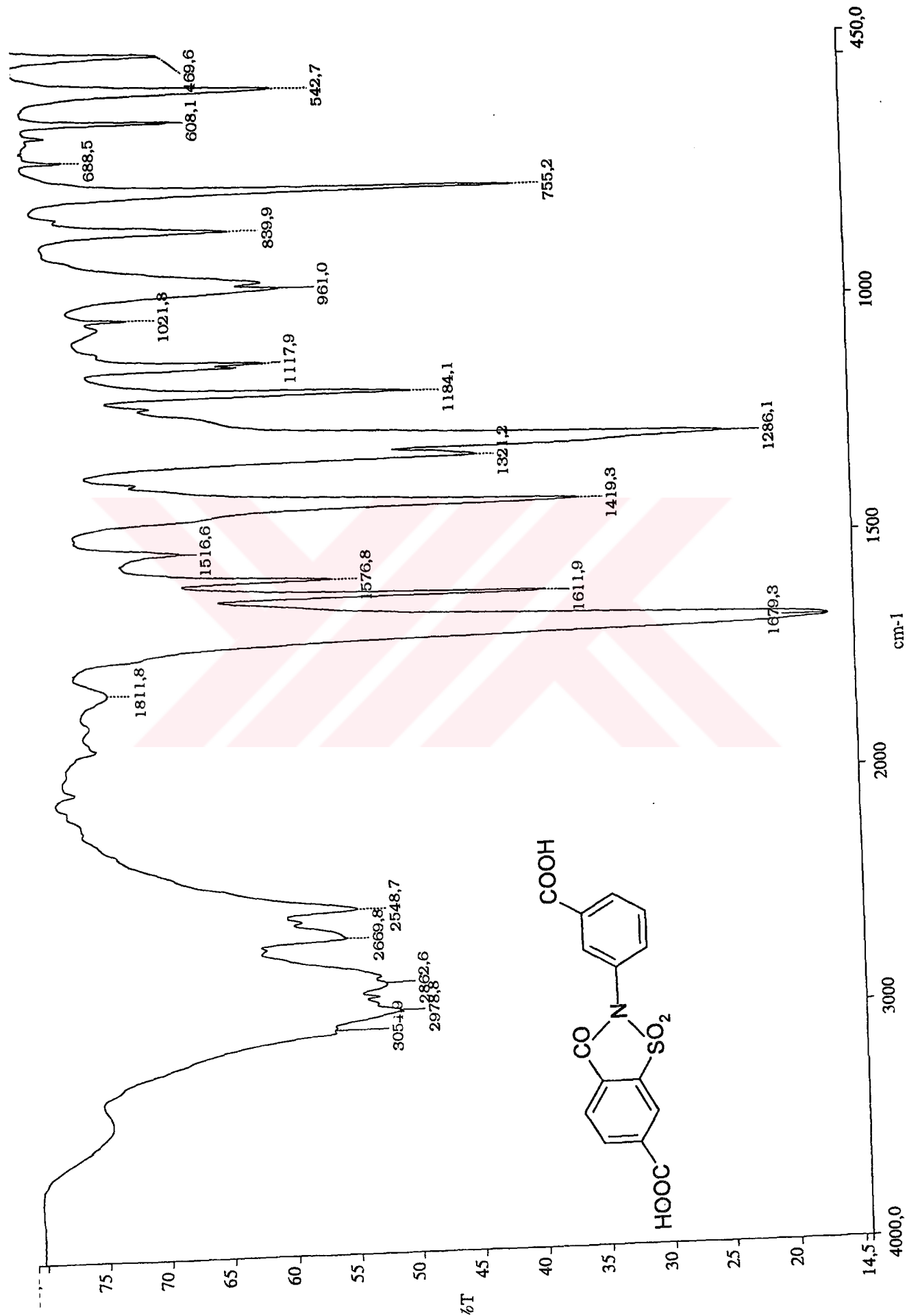
Şekil 10. 11 Bileşiğinin IR Spektrumu



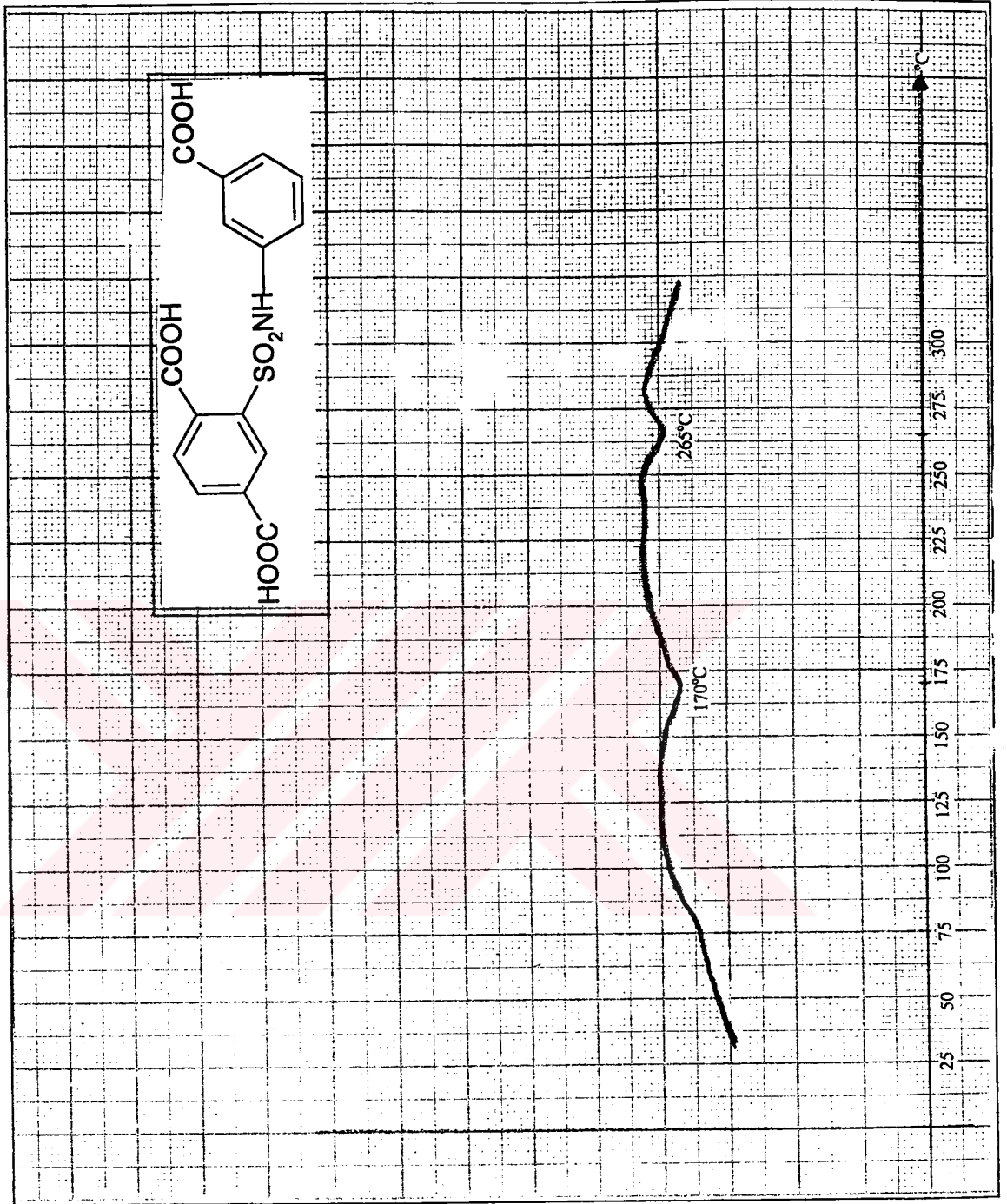
Şekil 11. 12 Bileşiğinin ^1H NMR ($\text{DMSO-}d_6$) Spektürü



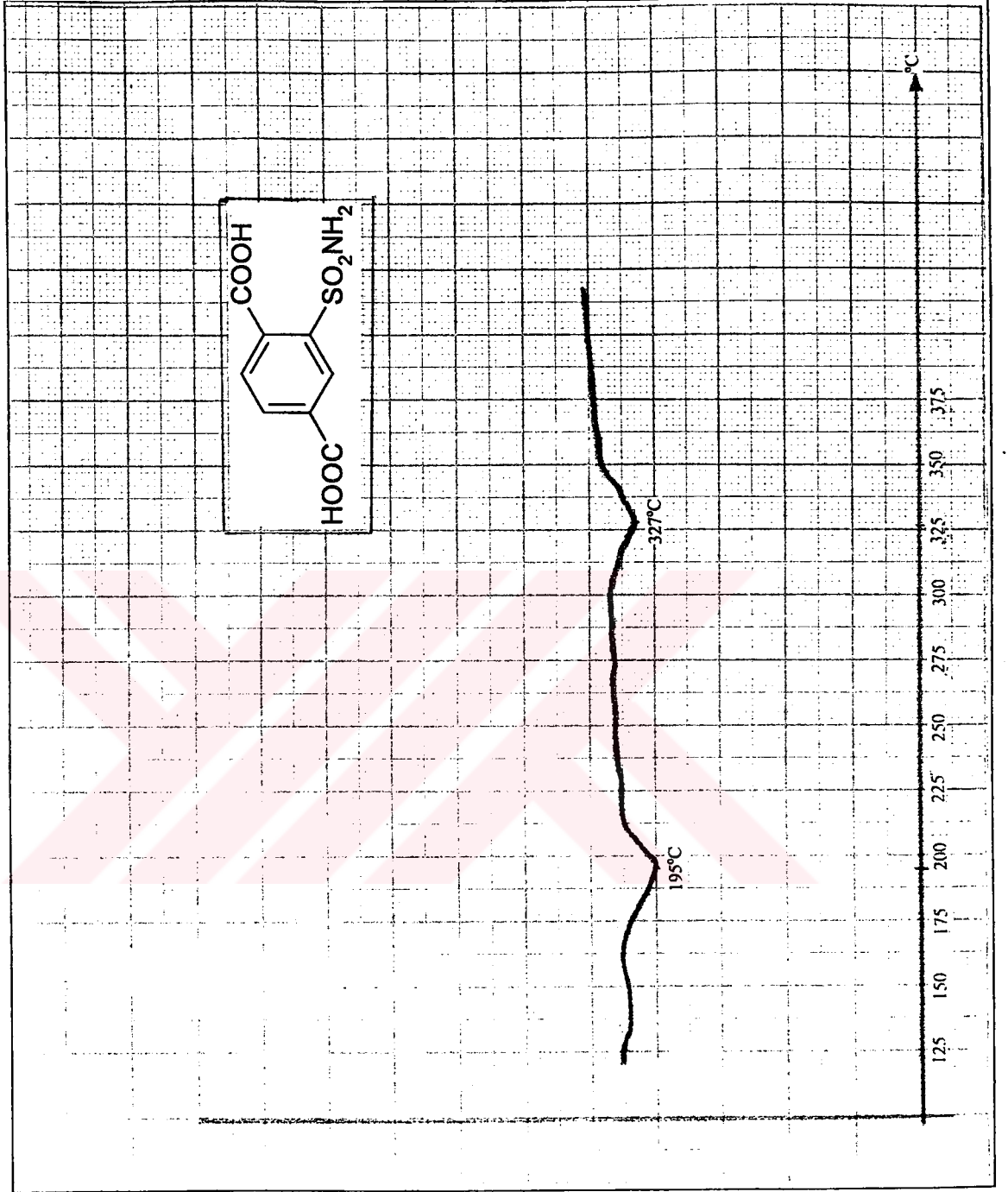
Şekil 12. 12 Bileşiğinin ^{13}C NMR (DMSO- d_6) Spektrumu



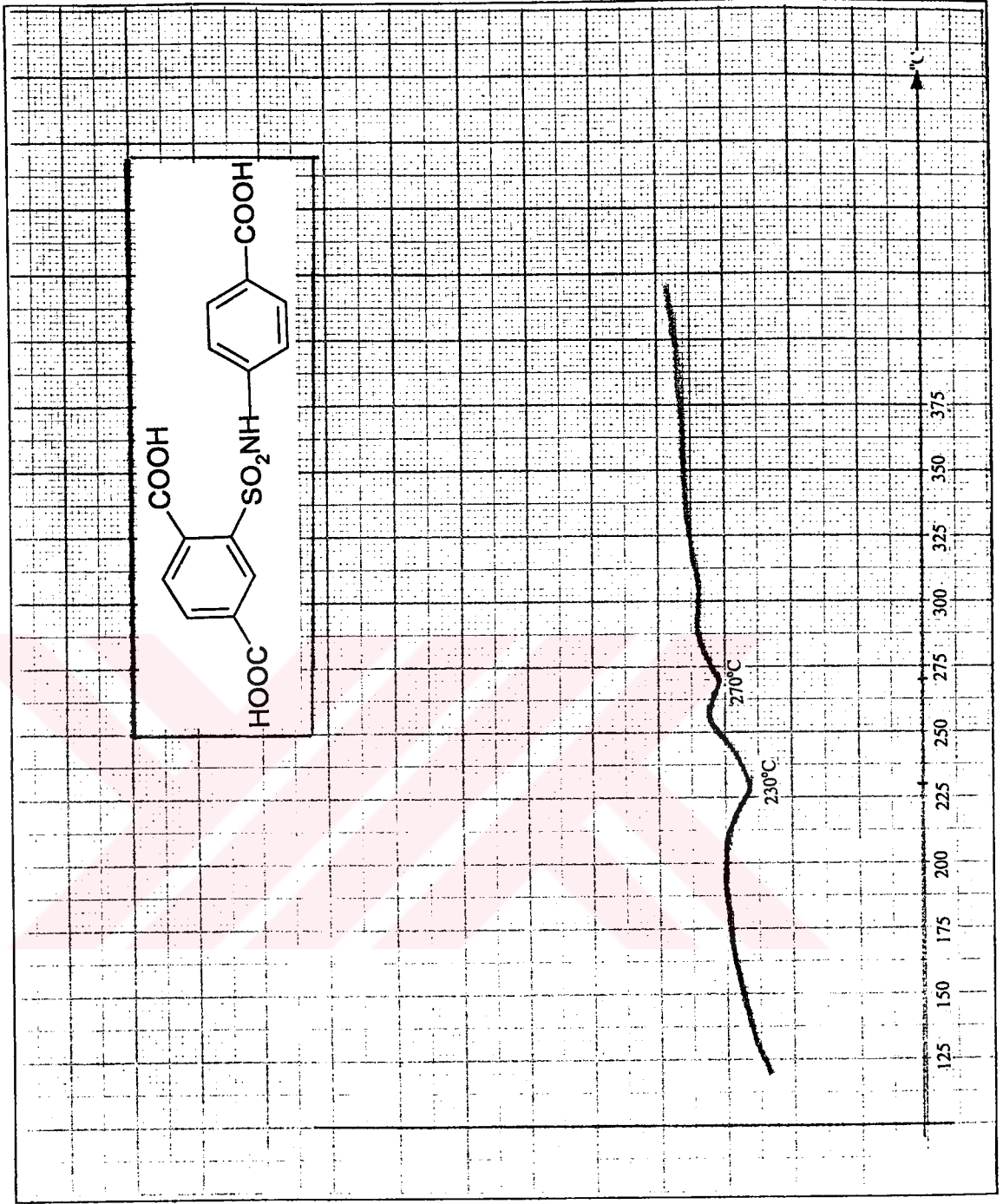
Şekil 13. 12 Bileşiğinin IR Spektrumu



Şekil 14. 10 Bileşiğinin DTA eğrisi



Şekil 15. 4 Bileşiğinin DTA eğrisi



Şekil 16. 7 Bileşiğinin DTA Eğrisi

Аналитическая лаборатория
СФ ИНХП АН Азерб. ССР

Поступил

АНАЛИЗ №

Шифр

Лаб. №

Химик

Результаты анализа

Проба №	CO ₂ мг	H ₂ O мг	C %	H %	Азот %	Кремний %	Sера %	Фосфор %	Селен
									Галона
2	4		47,00	3,40			13,44		15,05
3 (a)			44,22	4,70	6,48		14,70		
3 (b)			44,22	4,70	6,48		14,70		
4			39,35	2,80	5,65		13,00		
6			53,84	3,74	4,72		9,36		
7			49,38	2,95	3,68		8,68		
9			53,84	3,68	4,71		9,38		
10			49,59	2,99	3,74		8,72		
Теория									

Исполнитель

Выполнил

Сумгант, зак. 8732, тир. 5000

Şekil 17. Elementel Analiz Raporları

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Kars'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Kars'ta tamamladı. 1994 yılında girdiği Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 1998 yılında mezun oldu. 2001 yılında Kafkas Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Bilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. Halen Kafkas Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Öğretim Elemanı olarak çalışmaktadır.

