

## SİKLOHEKZAN KARBOKSİLLİ ASİDİN SODYUM VE KOBALT TUZLARININ ELDESİ VE SODYUM TUZUNUN ANTIMİKROBİYAL AKTİVİTESİ

Murat TÜRKYILMAZ<sup>a</sup>, Müşerref TATMAN OTKUN<sup>b</sup>, Adilhan FEYİZOĞLU<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Trakya Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Edirne, e-mail: [turkylmazm@yahoo.com](mailto:turkylmazm@yahoo.com)

<sup>b</sup> Trakya Üniversitesi Tıp Fakültesi Klinik Bakteriyoloji ve Enfeksiyon Hastalıkları A.B.D., Edirne

Alınış : 12.07.2002

Kabul ediliş : 03.03.2003

**Özet:** Son yıllarda geçiş metal naftenatlarının (karboksilatlarının) sentezi çok fazla uygulama alanına sahip olduğundan büyük öneme sahiptir. Bu tip anorganik sentezler yeni koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesine ve incelenmesine neden olmuştur. Burada halkaya sahip karbon asitlerinin kompleks meydana getirmesini ve bunların basit karboksilatlardan farkını belirlemek için çalışmalar yapıldı. Naftenik asit (sikloheksan karboksilikasit) ile NaOH'in karşılıklı etkisiyle sodyum karboksilat elde edildi. Daha sonra yer değiştirme reaksiyonu ile kobalt naftenat sentezlendi. Kobalt karboksilatın optimal sentezi, iki basamaklı yer değiştirme reaksiyonu ile gerçekleşmiştir. Elde edilen asit ve naftenatların IR, NMR spektrumları ve kobalt naftenatın termogravimetrik analizi alınarak fiziksel, kimyasal özellikleri ve kristal yapısı incelenmiştir. Sodyum karboksilatın antimikrobiyal aktivitesi Gram-pozitif kok (*Staphylococcus aureus*), Gram-negatif basil (*Escherichia coli*) ve maya mantarında (*Candida albicans*) araştırılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Antimikrobiyal Aktivite, Ekstraksiyon Metodu, Karboksilatlar, Naftenik Asitler.

### The Synthesis of Cyclohexane Carboxylic Acid, its Cobalt and Sodium Salts and Antimicrobial Activity of Sodium Salt

**Abstract:** In the recent years, the synthesis of transition metals naphthenates became very important because of large application possibilities. Those types of inorganic synthesis become a reason for discovery and the study of new coordination compounds. The experiments are designed to make complex compounds of cyclic carbon acid and to study their differences from simple carboxylates. By using of naphthenic acid (cyclohexane carboxylic acid) and sodium hydroxide, sodium naphthenate is produced. Then applying substitution reaction, cobalt naphthenate is synthesized. The optimal yields for cobalt naphthenate is obtained by a two step reaction. The physical and chemical properties and structural characteristics for acid and naphthenate are obtained by applying IR, NMR and termogravimetric analysis. In this study antimicrobial activity of sodium naphthenate was also investigated on Gram-positive cocci (*Staphylococcus aureus*), Gram-negative bacilli (*Escherichia coli*) and yeast (*Candida albicans*).

**Key words:** Antimicrobial Activity, Extraction Methods, Carboxylates, Naphthenic Acids

#### Giriş

Son yıllarda özellikle petrol asitleri ve onların sentetik olarak elde edilmiş türevlerinden sentezlenen karboksilatlarla ilgili bir çok çalışma yapılmıştır (Zyskowski ve Kamdem, 1999), (Ruettinger ve Dismutes, 1999), (Kamdem ve Chow, 1999), (Firrido ve ark., 1999). Bu karboksilatlar sanayinin bir çok alanında sikkativ ve boyar madde (Abdullayev, 1991), (Wolfgang,1970), (Sergiyenko, 1964), (Niyazov, 1969); fungusit ve insektisit (Wolfgang,1970), (Sergiyenko, 1964), (Kuliyev, 1965); motor yağlarına katkı maddesi (Sergiyenko, 1964), (Sanin ve Namyotkin, 1946),

(Kuliyev, 1960), (Nakoneçnaya, 1973), (Rıbak, 1948), (Abdullayev, 1967), (Foroş, 1987); emülgatör ve deemülgatör (Efendiyev ve Alekperov, 1965), (Kazimov, 1968); korozyona karşı inhibitör (Lipsteyn, 1964); oksitleşme ve polimerleşme proseslerinde katalizör (Petrov ve ark., 1933), (Siskovski, 1954), (Rjelskaya, 1962); bitkiler için stümülatör (Volkanovskaya, 1982), (Baratova, 1982) vs. olarak kullanılmaktadır.

1874 yılında, Eyhler Bakü' nün Surakan Bölgesinin petrolünden, genel formülü  $C_nH_{2n}O_2$  olan 12 farklı asidi ayırmıştır. Hell ve Medinger (Hell ve Maydinger, 1874), Macar petrolünden aldıkları asitlere  $C_nH_{2n-2}O_2$  formülünü

vermişlerdir. Bu asitlerin yapıları açıklanmamış olanlarına "naften asitleri" adı verilmiştir. Ayrıca petrolün yapısında naften asitlerinin yanı sıra petrolün esas yapısını teşkil eden alifatik ve aromatik asitler de vardır. Bunların hepsi yan zincirlerinde karboksil radikalleri olan genellikle beş ve altı halkalı bileşiklerdir.

Bu çalışmada da petrol asitlerinin türevi olan sikloheksan karboksilli asidin sodyum ve kobalt ile verdiği karboksilatın sentez ve karakterizasyonu incelenmiş, sodyum karboksilatın antimikrobiyal aktivitesi hakkında araştırmalar yapılmıştır.

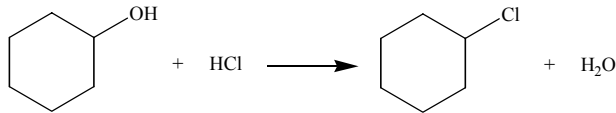
İlk aşamada sikloheksan karboksilli asit, ikinci aşamada ise kobalt karboksilat sentez edilmiştir. N.M.R. ve I.R. spektroskopileri ve termogravimetrik analiz metodları kullanılarak, elde edilen bileşiklerin karakteri ve bazı fiziksel-kimyasal özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen sodyum karboksilatın gram-pozitif ve gram-negatif bakteriler ile mantarlar üzerindeki antimikrobiyal aktivitesi incelenmiştir (Türkyılmaz, 2001).

### Materyal ve metot

Kullanılan Cihazlar: IR.: Shimadzu IR-470 spektrofotometresi, <sup>1</sup>H NMR.: Varrian EM-60 A N.M.R. spektrofotometresi, Gallenkamp marka maksimum 400°C erime noktası tayin cihazı, TG: Chromel / Alumel marka TG analiz cihazı, Mıdo/2/ Al marka 0-240°C termostatlı etüv, Jenway 3010 pH Meter, Edwards E2M2 iki kademeli yüksek vakum pompası BS 2212, Sanplatec Corp marka vakum desikatörü., Nüve EV 018 (-760 mmHg) Vakummetre (250°C), Suseptilite Cihazı: (Christison Sherwood Scientific)

#### Sikloheksan Karboksilli Asidin Eldesi

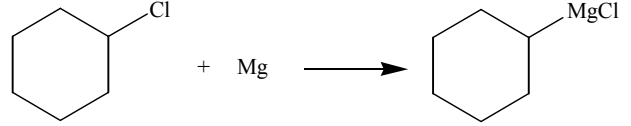
**a) Sikloheksanolden Sikloheksil Klorür Eldesi:** 100 ml'lik bir balona 10 gram sikloheksanol, 25 ml derişik hidroklorik asit ve 8 gram kalsiyum klorür koyuldu ve su banyosu üzerinde geri soğutucu altında 6 saat kaynatıldı. Üst faz ayrıldı. Doymuş NaCl ve NaHCO<sub>3</sub> çözeltisiyle yıkandı ve kurutuldu. Madde destillenerek 141-143°C arasında 9.58 gr (verim %80.84) toplandı. IR spektrumu (2928, 1449, 1267, 1212, 992, 889 cm<sup>-1</sup>) alındı.



Şekil 1. Sikloheksanolden sikloheksil klorürün eldesi reaksiyonu

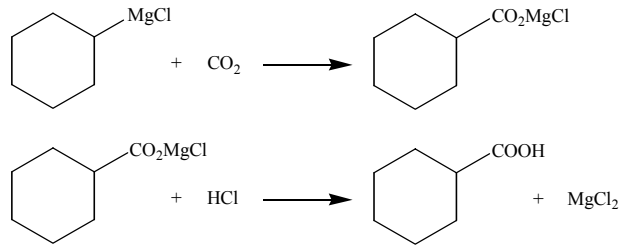
**b) Sikloheksil Klorürün Grignard Reaksiyonu:** 100 ml'lik iki boyunlu balona 1.4 gram magnezyum rendesi, 20 ml mutlak eter ve birkaç damla sikloheksil klorür ila-

ve edildi. 3.0 gram sikloheksil klorürün 20 ml mutlak eterdeki çözeltisi damla damla katıldı.



Şekil 2. Sikloheksil klorürün Grignard reaksiyonu

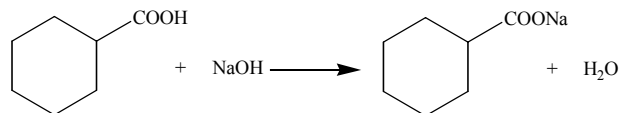
**c) Sikloheksan Karboksilli Asidin Eldesi:** Elde edilen bileşimin içersinden karbondioksit geçirildi ve bu bileşiğe 25 ml. % 10'luk hidroklorik asit çözeltisi eklendi ve yaklaşık 30 dakika karıştırılarak hidroliz edildi. Destillenerek 231-234°C arasında 2.528 g. (verim %78.79) asit elde edildi. IR (3350, 2928, 1696, 1452, 1257, 945, 892 cm<sup>-1</sup>) ve NMR spektrumu (δ 1.4 civarında yayvan pik) alındı.



Şekil 3. Sikloheksan karboksilli asidin eldesi reaksiyonu

#### Sodyum Karboksilatın Eldesi

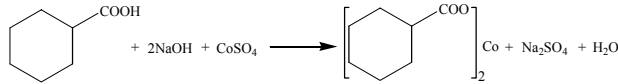
12.8 gram (0.1 mol) sikloheksan karboksilli asidin % 15'lik kloroformdaki çözeltisi 500 ml'lik üç boyunlu balonun içine koyuldu. Balonun bir tarafına 4 gram (0.1 mol) NaOH'in % 15'lik sulu çözeltisini içeren damlatma hunisi, diğer tarafına termometre ve ortadaki ağzına ise üstüne CaCl<sub>2</sub> tüpü yerleştirilmiş geri soğutucu takıldı. Düzenek manyetik karıştırıcılı ısıtıcının üzerinde, 60-65°C civarında sabit tutularak damlatma hunisinden NaOH çözeltisi 45 dakika içersinde asidin üzerine aktarıldı. NaOH bitince 90 dakika daha beklenerek reaksiyon kesildi. Ekstraksiyon balonundaki beyaz renkli üst faz (su fazı) alınarak kristallendirildi. Beyaz renkli, toz halinde, suda çözünebilir 14.25 gram (verim %95) sodyum karboksilat elde edildi.



Şekil 4. Sodyum karboksilatın eldesi reaksiyonu

### Kobalt Karboksilatın Eldesi

Sodyum karboksilatın eldesindeki düzenek kuruldu. Balonun içine 12.8 g (0.1 mol) sikloheksan karboksilli asidin % 20'lik kloroformdaki çözeltisi ve damlatma hunisine 4 g (0.1 mol) NaOH'in % 15'lik çözeltisi koyuldu. Manyetik karıştırıcı ısıtıcıda ve 60-65 °C'de 45 dakika NaOH damlatıldı. Ortamın pH değeri 7 civarlarında tutuldu. 90 dakika daha reaksiyon sürdürüldü. Balonda alt fazda renksiz kloroform çözeltisi, üst fazda sodyum karboksilatın beyaz renkli sulu çözeltisi oluştu. Damlatma hunisine 28.10 g (0.1 mol) CoSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O'nun % 15'lik sulu çözeltisi koyuldu. Manyetik karıştırıcı tekrar çalıştırılarak ısıtıcı ve damlatma hunisi açıldı. 90 dakika süren geri yıkama işlemi sonunda eflatun renkte alt faz ve renksiz üst faz meydana geldi. Rotavaporde kloroform uzaklaştırıldı. Sonuçta 13.47 g (verim % 86.07) suda çözünmeyip organik çözücülerde çözünebilen eflatun renkli naftenat elde edildi. IR spektrumu (3456, 2944, 2864, 2672, 1555, 1417, 1360, 1344, 1328, 1283, 1228, 1184, 1139, 1075, 1036, 940, 924, 921, 896, 844, 803, 758, 720 cm<sup>-1</sup>) alındı ve TG analizi yapıldı.



Şekil 5. Kobalt karboksilatın eldesi reaksiyonu

### Sodyum Karboksilatın Antimikrobik Aktivitesi

Sikloheksan karboksilli asidin sodyum tuzunun değişik konsantrasyonlardaki çözeltilerinin gram-pozitif, gram-negatif bakteriler ile mantarlar üzerindeki antimikrobiyal aktivitesi araştırıldı. Elde edilen sodyum karboksilatın antimikrobiyal aktivitesini araştırmak amacıyla ATCC (American Type Culture Collection) standart bakteri suşları kullanıldı. Bunlar *Staphylococcus aureus*-ATCC-6538 (gram-pozitif kok), *Escherichia coli*-ATCC-8739 (gram-negatif basil) bakterileri ve maya mantarı (*Candida albicans*-ATCC-10231)'dir. Ayrıca Trakya Üniversitesi Tıp Fakültesinde yatan bir hastadan izole edilen MRSA (metisilin rezistan *Staphylococcus aureus*)'da da denendi. Sodyum karboksilatı azar azar steril su ile edildi ve arada vorteks cihazı ile çalkalandı. Çözelti 50°C'lik su banyosunda tutularak tam olarak çözülmesi sağlandı. Sodyum karboksilatın 256 µg/ml konsantrasyonda olacak şekilde çözeltisi elde edildi. Antimikrobiyal aktivite tayini NCCLS (National Committee for Clinical Laboratory Standards, 1997) M7-A4'de tarif edilen mikrodilasyon yöntemi ile çalışıldı. Her bir madde için birinci çukurda 256 µg/ml olacak şekilde 50'şer µl sodyum karboksilat

çözeltisi 8x12'lik mikropleytlere konuldu ve bundan sonraki çukurlara ikişer kat dilue olacak şekilde sulandırıldı. Üzerlerine 50'şer µl bakteri çözeltisi ilave edildi. Bakteriler 0.5 Mac Farland (1x10<sup>8</sup> cfu/ml)'a ayarlandı ve 100 kat seyreltilerek (1x10<sup>6</sup> cfu/ml) kullanıldı. Sonuçta ilk çukurda maddelerin 128 µg/ml ve sonraki çukurlarda sırasıyla 64, 32, 16, 8, 4, 2, 1, 0.5, 0.25, 0.125 µg/ml'lik konsantrasyonları elde edildi. On ikinci çukur bakteri üremesinin kontrolü olarak bırakıldı. Bu son çukura madde ilave edilmedi, yalnızca bakteri süspansiyonu kondu. Mikropleytlar 37°C'de 16-18 saat inkübe edildi. Test edilen mikro organizmaların üremesinin durduğu en düşük madde konsantrasyonu minimum inhibitör konsantrasyonu (MİK) olarak kabul edildi

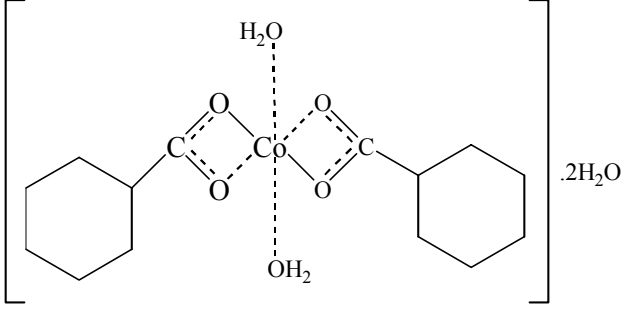
### Sonuçlar

Bu çalışmada öncelikle sikloheksan karboksilik asit elde edilmiştir. Asidin eldesi temelde iki basamakta meydana gelmiştir. Önce sikloheksanol klorlanarak sikloheksil klorür, ardından magnezyumla grignard reaktifi oluşturulmuş, son olarak da grignard reaktifi üzerinden karbondioksit geçirilip hidroliz edilmiştir. Karboksilli asidin I.R. spektrumunda 3400 den 2928 cm<sup>-1</sup>'deki yayvan pik bileşikdeki -OH varlığını göstermektedir. 1696 cm<sup>-1</sup>'de C=O piki karbonil varlığını göstermektedir. 1452-1441 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler CH<sub>2</sub>, 1257 ve civarındaki pikler C-O varlığını, N.M.R. spektrumunda ise δ 1.4 civarında yayvan pik sikloheksan varlığını göstermektedir.

Kobalt karboksilatın sentezi için en uygun metot iki basamaklı yer değiştirme reaksiyonudur. Birinci basamakta da sikloheksan karboksilik asit ile sodyum hidroksit, ikinci basamakta ise asidin sodyum tuzu ile kobaltın suda çözünen tuzunun karşılıklı etkisi söz konusudur. Kobalt sikloheksan karboksilatın IR spektrumunda 3456 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik kristal hidratların OH pikidir. 2944 cm<sup>-1</sup> civarında görülen pik C-H varlığını verirken, 1557 cm<sup>-1</sup>'deki yayvan pik C=O gerilmesini gösterir. Sikloheksan karboksilatın termogravimetrik analizinde dört etapta parçalanma gözükmetedir. 0-125°C arasında 4 su molekülü, 155-260°C arasında karboksil grupları, 540-800°C arasında ise halka yapısı parçalanmaktadır. 800°C sıcaklıkta kalan bakiye ise CoO'dir. Bu su moleküllerinden ikisi kristalizasyon, diğer ikisi ise koordinasyon suyudur. Termogramda yapıdaki üç farklı grubun belirli sıcaklıklarda bağımsız olarak ayrıldıkları görüldü. Bu gruplar 0-125°C arasında %17, 155-260°C'de %20.50, 540-800°C'de %42.50'si parçalanmaktadır. 800°C üzerinde ise % 20'lik bir kısım kalmaktadır.

Kobalt karboksilatın manyetik momenti (µ<sub>eff</sub>) 5.05 BM (Bohr magneton) olarak saptanmıştır. Co<sup>2+</sup> 3 adet çiftleşmemiş elektrona sahip olduğunda manyetik mo-

menti 4.3-5.2 BM'dir (Gerloch, 1984). Kobaltın bu bileşiği 3 adet çiftleşmemiş elektrona sahip, yüksek spinli ve paramanyetikdir. Bu sonuçlardan kobalt karboksilatın  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COO})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  yapısının aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6. Kobalt sikloheksan karboksilatın muhtemel yapısı

Sodyum karboksilat beyaz-sarı renktedir. Isıtıldığında köpüklenir, katı yumuşak haldedir ve suda iyi çözünür. Kobalt karboksilat ise mor renktedir ve erime noktası 260-261°C'dir. Kobalt karboksilat benzen, karbondioksit, klorür, kloroform, benzol, aseton, dietileter ve benzinde çözünür, suda, etil alkolde çözünmez.

Sodyum karboksilatın MİK değerleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

### Tartışma

Asidin IR spektrumu ile ürününki karşılaştırılmıştır. Ürünün IR spektrumundaki değişimlerden istenilen tuzun oluştuğu gözlenmiş ve sonuçlar TG analizleriyle de desteklenmiştir. Böylece IR. ve NMR. spektrumlarından bileşiğin muhtemel yapısı, termogravimetrik analizde ise merkez atomunun kompleksdeki durumu hakkında fikirler söylenmiştir. Bütün bu işlemler sonucunda kobalt karboksilatların yapısı belirlenmiş ve bu yapıların şimdiye kadar literatürde belli olan benzer yapılarla paralel olduğu görülmüştür.

Maddenin standart üç mikroorganizmanın üremesini düşük konsantrasyonlarda baskılayabildiği görüldü.

*Staphylococcus aureus* insan enfeksiyonlarında en sık rastlanan ve en önemli bakteri türlerinden biridir. Ancak çoğu bakteri türü gibi *Staphylococcus aureus*'ta bir çok ilaca karşı değişik mekanizmalarla direnç geliştirebilmektedir. Hastane enfeksiyonlarına neden olan *Staphylococcus aureus* türleri metisiline ve bu arada pek çok beta-laktam antibiyotiğe dirençli olan MRSA'lardır (Hackbart ve Achambers, 1989) (Shanson, 1990) (Laverdierre ve ark.,1998). Bu yüzden bu maddenin MRSA üzerindeki etkisi bir hastadan elde edilen köken üzerinde araştırıldı. MRSA için bulunan MİK değeri, standart *Staphylococcus aureus*'un MİK değerine göre daha yüksek bulundu. Direnç gelişiminin önemli bir sorun olduğu günümüzde yeni ilaçların bulunması zorunluluktur. MRSA yanı sıra standart *Escherichia coli* ve *Candida albicans* için de  $\mu\text{g/ml}$  düzeyinde etkisi bulunan bu maddenin daha fazla bakteri türü üzerinde denenmesi uygun olacaktır.

Tablo 1. Sodyum karboksilatın farklı mikroorganizmalar için elde edilen MİK değerleri

Kökenler	Sodyum Karboksilatın MIC Değerleri ( $\mu\text{g/ml}$ )
<i>Staphylococcus aureus</i> -ATCC-6538	32
Metisilin Resistan <i>Staphylococcus aureus</i> (MRSA)	128
<i>Escherichia coli</i> -ATCC-8739	32
<i>Candida albicans</i> -ATCC-10231	64

## Kaynaklar

- 1 ABDULLAYEV AM. Nikel, Mangan ve Bakır naftenatların sentezi ve araştırılması, Doktora tezi, Bakü, 1967.
- 2 ABDULLAYEV AM. The Synthesis of Naphtenates, Moskow, p. 10 – 65, 1991.
- 3 BARATOVA SA., Naftenik asitlerin sodyum tuzunun arterial tansiyonu, aksırmaya ve canlı hayvan deri kapiler damarlarına etkisi, *Alma- Ata, Hayvan Enstitüsü*, 1492, 1982.
- 4 EFENDIYEV H., ALEKPEROV RA. Naftenik asitlerle uranyumun sulu çözeltiden ekstraksiyonu, *Azerbaycan Kimya Dergisi*, 2, 110-3, 1965.
- 5 FIRRIDO YM., SIPES IG., CARTER DE. "Absorption and disposition of cobalt naphtenate, *Journal of Toxicology and Environmental*, 58, 6, 383-395, 1999.
- 6 FOROŞ E., Büyük mekaniksel yükler için transmisyon yağlayıcılar, SRR (Patent), 88453, 1987.
- 7 GERLOCH M. Magnetism and Ligand-Field Analysis, Oxford University Press, Oxford, 1984.
- 8 HACKBART C., ACHAMBERS H., Methicillin resistant staphylococci, Genetics and resistance, *Antimicrob Agents Chemother* 33,991, 1989.
- 9 HELL C., MAYDINGER E., *Ber Dtsch. Chem Yes.*, 7, 1216, 1874.
- 10 KAMDEM DP., CHOW P. The effect of pressure on retention and bending properties of copper naphthenate, *Wood and science*, 31, 2, 128-135, 1999.
- 11 KAZIMOV AM. Naftenik asitler esasında sentez edilmiş inhibitörler, *Azerbeycan Petrol Kimyası*, 1, 34-5, 1968.
- 12 KULIYEV AM. Naftenik asitlerinin tuzları esasında çok fonksiyonelli katkı maddelerinin eldesi ve yağlayıcılarda kullanılması, *Azerpetrolneşr*, 121, 1960.
- 13 KULIYEV A.M. Naftenik asitler, *İzd. Kimya*, 1965.
- 14 LAVERDIERRE M, WEISS K, RIVEST R, DELERME J, Trends in antibiotic resistance of staphylococci over an eight year period: differences in the emergence of resistance between coagulase positive and coagulase negative staphylococci, *Microbial Drug Res.* 4,119, 1998.
- 15 LIPSTEYN RA. Petrolde vanadyum korrozyonunun önlenmesi için katkı maddelerinin eldesi, *Teploenerjetika*, 9, 19, 1964.
- 16 NAKONEÇNAYA MV. Petrolün tetkiki ve petrokimya, *Respublic dergisi*, 10, 25-28, 1973.
- 17 NATIONAL COMMITTEE FOR CLINICAL LABORATORY STANDARDS, Methods for dilution antimicrobial susceptibility tests for bacteria that grow aerobically, 4th. Ed. NCCLS document M7-A4 Villanova, Pennsylvania, 1997.
- 18 NIYAZOV AN. Naftenik asitler, Ashabad: *İzd.*, 1969.
- 19 PETROV DS., DANILOVIÇ Aİ., KABINOVIÇ AV. Petrol ve mineral yağların oksidasyonu ve elde edilen ürünlerin tekniksel uygulama alanları, Gostoptekizdat, 1933.
- 20 RIBAK BM. Naftenik asitler, Gostoptekizdat, 1948.
- 21 RJELSKAYA FR. Petrol ve Gaz tekniğinde yenilikler, *Petrol ve petrokimya*, 4, 15, 1962.
- 22 RUETTINGER WF., DISMUTES GC. Protonation and dehydration reactions of the manganese naphthenate, *Inorganic Chemistry*, 38, 6, 1036, 1999.
- 23 SANIN Pİ., NAMYOTKIN NS. Yağlayıcılar için katkı maddeleri, Gostoptekizdat, 107, 1946.
- 24 SERGIYENKO S.R. Yüksek-moleküllü Bileşikler, *izd. Kimya*, 304-327,1964.
- 25 SHANSON DC. Clinical relevance of resistance to fusidic acids in Staphylococcus aureus, *J antimicrob Chemother*, 25 (Suppl B),15, 1990.
- 26 SISKOVSKI BK. Kerosin fraksiyonunun oksidasyonundan sentetik asitlerin eldesi, Gostoptekizdat, 1954.
- 27 TÜRKYILMAZ M. Geçiş metallerinin halka yapıllı karboksilatlarının sentezi, yapısı, özellikleri ve uygulama alanlarının incelenmesi, Doktora tezi, T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001.
- 28 VOLKANOVSKAYA GA. Naftenik asit tuzları saklayan doymuş polidivinilklorür kompozisyonu, *Deri ve bant malzemeleri teknolojisi*, 6T155, 21-22, 1982.
- 29 WOLFGANG K. Identification of polycyclic Naphtenic, mono and Pioromatic Crude Oil Carbocyclic Acids, *And chem.*, 2, 180-189, 1970.
- 30 ZYSKOWSKI J., KAMDEM DP. UV and IR charecterization of copper naphthenate, *Wood and Science*, 31, 4, 441-446, 1999