



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI KİNOKSALİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ

Çiğdem HEPBAY

YÜKSEK LİSANS

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz-2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

BAZI KİNOKSALİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ

Çiğdem HEPBAY

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

2013, 72 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Doç. Dr. Ahmet KOÇAK
Yrd. Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN

Bu çalışmada yeni kinoksalin türevlerinin sentezi tanımlanmıştı. İlk olarak, izonitrosoasetofenon, izonitroso-1-asetilnaftalin ve izonitroso-4-asetilbifenil bileşikleri, izopentil nitrit ile sırasıyla asetofenon, 1-asetilnaftalin ve 4-asetilbifenil bileşiklerinin reaksiyonundan elde edilmiştir. Daha sonra o-fenilendiamin türevleri ile elde edilen bu keto oksim bileşiklerinin kondensasyon reaksiyonlarından farklı kinoksalin türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen kinoksalin türevlerinin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Halka kapanması, Ketoksimler, Kinoksalinler, Kondensasyon reaksiyonu

ABSTRACT

MS THESIS

THE SYNTHESIS OF SOME QUINOXALINE DERIVATIVES

Çiğdem HEPBAY

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF CHEMISTRY

Advisor: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

2013, 72 Pages

Jury

Advisor Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Associate Prof. Dr. Ahmet KOÇAK
Assistant Prof. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN

This study describes the synthesis of novel quinoxaline derivatives. Firstly, isonitrosoacetophenone, isonitroso-1-acetylnaphthalene and isonitroso-4-acetylbiphenyl were synthesized from the reaction of isopentylnitrite with acetophenone, 1-acetylnaphthalene and 4-acetylbiphenyl respectively. Then, derivatives of quinoxaline were prepared from the condensation reaction of keto oximes with derivatives of o-phenylenediamine. Structures of the obtained products were confirmed by FT-IR, ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR techniques.

Keywords: Condensation reaction, Keto oximes, Ring closure, Quinoxalines

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezimi yöneten ve çalışmalarım esnasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm ve her zaman destek olan sayın hocam Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında sürekli yardım ve desteklerini gördüğüm laboratuvar arkadaşlarıma ve hocam Arş. Gör. Önder ALICI' ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tahsil hayatım boyunca her türlü fedakarlığı gösteren aileme ve eşim Alper HEPBAY' a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma aynı zamanda Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafında, S.Ü BAP 11201002 no' lu proje olarak desteklenmiştir. Bu nedenle çalışmalarımız sırasında maddi ve manevi desteğini gördüğüm tüm yetkililere teşekkür ederim.

Çiğdem HEPBAY

KONYA-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

1.GİRİŞ **1**

1.1. Oksimler ve Özellikleri 1
1.1.2. Oksimlerin Eldesi 3
1.1.3. Oksimlerin Reaksiyonları 5
1.1.4. Oksimlerin Kullanım Alanları 10
1.2. Kinoksalinler 12
1.2.1. Kinoksalinlerin Sentez Metodları 13
1.2.2. Kinoksalinin Reaksiyonları 15

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **18**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **20**

3.1. Kullanılan Maddeler 20
3.2. Kullanılan Aletler 20

4. DENEYSEL BÖLÜM **21**

4.1. İsonitrosoasetofenon sentezi (1) 21
4.2. İsonitroso-1-asetilnaftalin sentezi (2) 21
4.3. İsonitroso-4-asetilbifenil sentezi (3) 22
4.4. 2-Fenilkinoksalin sentezi (4) 22
4.5. 2-(α)-Naftilkinoksalin sentezi (5) 23
4.6. 2-(4)-Bifenilkinoksalin sentezi (6) 23
4.7. 6-Kloro-2-fenilkinoksalin sentezi (7) 24
4.8. 6-Kloro-2-(α)-naftilkinoksalin sentezi (8) 24
4.9. 6-Kloro-2-(4)-bifenilkinoksalin sentezi (9) 25
4.10. 6-Metil-2-fenilkinoksalin sentezi (10) 25
4.11. 6-Metil-2-(α)-naftilkinoksalin sentezi (11) 26
4.12. 6-Metil-2-(4)-bifenilkinoksalin sentezi (12) 26

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **27**

KAYNAKLAR **29**

EKLER **34**

EK-1: Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H-NMR Spektrumları **34**

EK-2: Sentezlenen Bileşiklerin ^{13}C-NMR Spektrumları **43**

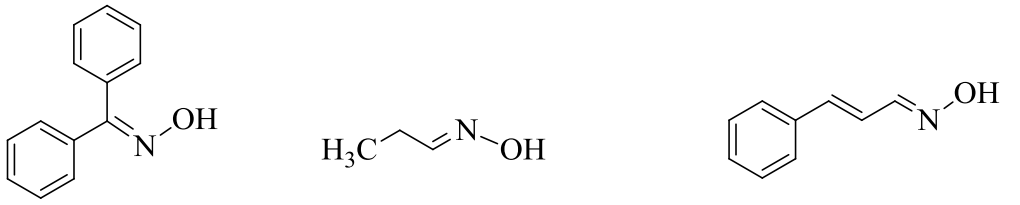
EK-3: Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları 52

ÖZGEÇMİŞ 64

1.GİRİŞ

1.1. Oksimler ve Özellikleri

Oksimlerin genel formülleri RCH=NOH veya R_1R_2C=NOH olarak gösterilen bileşiklerdir. Oksim kelimesi, oksi-imin grubundan [=C=N-O-] dolayı kullanılmaktadır. Oksimler, basitçe aldehit veya ketonların bazik ortamda hidroksilamin hidroklorür ile verdikleri kondensasyon ürünü oldukları için isimlendirilmeleri, türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek yapılır (asetaldoksim, asetonoksim, benzofenonoksim). Yine ana grup keton ve aldehit olmak şartıyla "hidroksimino'' eki ile de isimlendirilmektedir. Örneğin, [CH_3-C(NOH)-CH_3] bileşiği, asetonoksim olarak isimlendirildiği gibi 2-hidroksimino aseton olarak da isimlendirilir, yine [CH_3-C(NOH)-COOH] bileşiği, 2-hidroksiimino propiyonik asit olarak isimlendirilebilir. Ayrıca Oksimlerin isimlendirilmesinde *izonitroso* terimide kullanılır. Zira, oksimler nitrozo bileşiklerinin yapı izomeri olarak kabul edilir. Yine bu maddelerin, oksim grubundaki [=C=N-O-] oksijeni üzerinde alkil veya açil grubu bulunursa isimlendirilmeleri *O*-alkiloksim (oksim eteri) olarak yapılır. Örneğin, [$(CH_3)_2$C=N-O-CH_3] bileşiği, *O*-metiloksim olarak isimlendirilir. Eğer oksim grubundaki [=C=N-O-] azot üzerinde alkil veya açil grubu bulunursa isimlendirilmeleri *N*-alkiloksim (nitro) olarak yapılır. Oksim çalışmaları ilk olarak 1882 yıllarında Meyer tarafından yapılmış olup, Tschugaef'ın dimetilglioksimi Ni'in gravimetrik tayininde kullanılmasıyla aktif hale gelmiştir. Aşağıda bazı oksimlerin formülleri ve isimleri verilmiştir (Smith, 1966).



Benzofenon oksim Propiyonaldoksim Sinnemaldehit Oksim

Şekil 1.1. Bazı oksimlerin formülleri ve isimleri

Oksimler genellikle renksiz bileşikler olup, orta derecede erime noktasına sahip maddelerdir. *O*-alkiloksimler ise daha düşük erime ve kaynama noktası gösterirler. Nitronların ise erime noktaları daha yüksektir. Oksimler amfoter özellik göstermektedir. Bunların zayıf asitlik özellikleri, OH grupları üzerindeki oynak protonlardan; bazik özelliği ise, azot atomu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftinden kaynaklanır. Basit Oksimlerin pKa'ları 10-12 arasında, *vic*-dioksimlerin pKa'ları 7-10 arasında

değişmektedir. Bu yüzden *α*-dioksimler, monooksimlerden daha kuvvetli asittir (Hüseyinzade ve İrez 1990).

Oksimler ve türevlerinin geometrik izomerleri bulunmaktadır. Basit Oksimlerin yani monooksimlerin geometrik izomerleri *syn* ve *anti* ön ekleriyle belirtilir (Smith 1966). *Syn* ön eki oksim grubunun [C=N-] çift bağı etrafındaki hidrojen ve hidroksilin aynı tarafta, *anti* ön eki ise zıt tarafta olması halinde kullanılır. Bu ön eklerin durumu benzaldoksim üzerinde şekil 1.2' de gösterilmiştir.



syn- Benzaldoksim
en: 35 °C

anti- Benzaldoksim
en:132 °C

Şekil 1.2. Aldoksimlerde geometrik izomeri

Ketoksimlerde *syn*- ve *anti*- ön ekleri referans alınarak sübstientin yerine göre seçilir. Örneğin, etilmetilketoksim iki şekilde yazılarak, OH ve etil grubunun farklı tarafta olması *anti*- ekini, aynı tarafta olması *syn*- ekini almasına neden olur. Bununla beraber bu izomerlerin gösterimi, Cahn-Ingold-Prelog sistemine dayanır (C.I.P kuralı). Bunun için önce karbon atomundaki iki grup birbirini izleme kuralına göre sıralanır. Sonra izomer çift bağın [C=N] aynı tarafta sıralı olan –OH grubunun aynı tarafta olmasına göre *Z* izomeri *syn*, *E* izomeride *anti* olarak bilinir (Patai, 1970). Aşağıdaki bileşikte substituen R_1 grubu, R_2' den büyük olmak şartı ile izomer yapısı şekil 1.3' de gösterilmiştir.

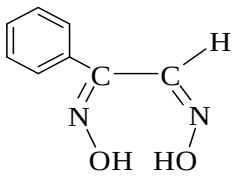


Z veya *syn*

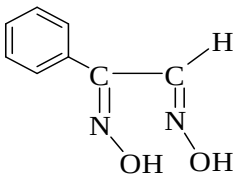
E veya *anti*

Şekil. 1.3. Monoksimlerin izomer yapıları

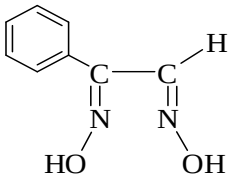
Şekil 1.4' deki örnekte görüldüğü gibi, α-dioksimlerin (*vic-; gli; 1,2-*) izomerleri ise, yapıda buluna iki OH grubunun, birbirlerinin pozisyonlarına bağlı olarak kullanılmaktadır. OH gruplarının aynı tarafa yönlendiği yapılar *syn(Z-Z)*, zıt tarafa yönlendiği yapılar *anti(E-E)* ve birbirine paralel yönlendiği yapılar *amphi(Z-E)* olarak adlandırılır (Nesmeyanov 1974).



syn- Fenilglioksim
e.n: 212-214 °C



amphi- Fenilglioksim
e.n: 164-166 °C



anti- Fenilglioksim
e.n: 243-244 °C

Şekil 1.4. *vic*-Dioksimlerde geometrik izomeri

Syn-, *anti*- ve *amphi*- formlarında bulunan oksimler birbirinden farklı özellik gösterir. Örneğin bazı istisnalar hariç *syn*- ve *amphi* formlarının erime noktaları a*nti*-formlarına göre daha düşüktür (Smith, 1966). *Anti*- izomer yapılar, *amphi* ve *syn* izomer yapılara göre daha düşük enerjili, yani daha kararlıdır (Nesmeyanov, 1974). Aynı zamanda oksimlerin *anti*- formu organik reaksiyonlar için daha uygundur. Birçok katılma-ayrılma reaksiyonları, metaller ile kompleks oluşumu bu formda gerçekleşir (Burakevich ve ark.1971).

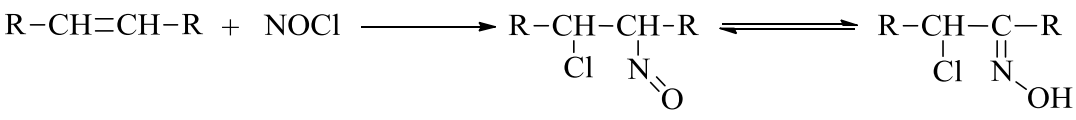
1.1.2. Oksimlerin Eldesi

Mono ve dioksimlerin elde edilmesine ait bugüne kadar birçok metod geliştirilmiştir. Bunlardan önemli olan ve çalışmamızda kullandığımız bazı metodlar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

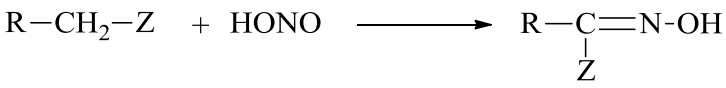
a) Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan Oksim Sentezi: Oksimler eskiden beri aldehit ve ketonların hidroksilamin ile olan reaksiyonundan elde edilmektedir. Reaksiyon genel olarak sulu alkollü ortamda, kaynama sıcaklığında ve optimum pH' larda gerçekleştirilir (Bierlein ve ark., 1951; Constantinos ve ark., 2005).



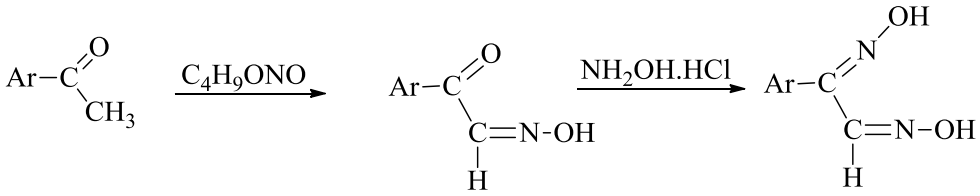
b) Olefinlerin NOCl Katılması ile Oksim Sentezi: Alkenlere NOCl katılması ile önce β-halonitrozo bileşiği ve bunun tautomerleşmesi ile daha kararlı olan oksime dönüşür (Constantinos ve ark., 2005).



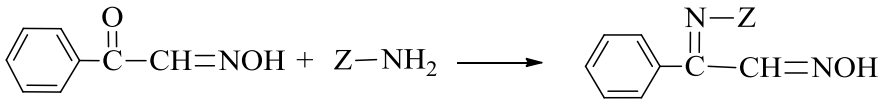
c) Aktif Metilen Gruplu Bileşiklerin Nitrosolanması ile Oksim Sentezi: Özellikle α-ketoksimlerin hazırlanmasında, aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanılır. R-CH_2-Z (Z: -CO-OR, -CHO, -COR', -CN, -NO_2 vb. gruplar) bileşiği alkilnitrit veya nitröz asit ile önce C-nitrozo haline, bunun tautomerize olması ile de oksimler oluşur (Burakovich ve ark., 1971; Uçan ve Mirzaoğlu, 1990; Constantinos ve ark., 2005).



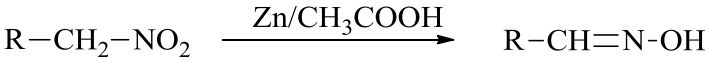
α-Keto oksimlerin (izonitroso oksimler) karbonil grubunun önceki metodta olduğu gibi, hidroksilamin ile reaksiyonundan 1,2-(α,*vic*) dioksimler elde edilir (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990).



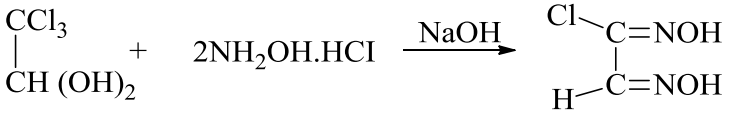
İzonitroso oksimler hidroksilamin ile olduğu gibi hidrazin, amin vb. bileşikler ile de türlü oksimler verebilir (Chakravorty, 1974; Deveci, 1994).



d) Alifatik Nitro Bileşiklerin İndirgenmesi ile Oksim Sentezi: α-Hidrojeni bulunduran alifatik nitro bileşikleri uygun ortamlarda oksimlere indirgenirler (Constantinos ve ark., 2005).



e) Kloralhidrat ile hidroksilamin reaksiyonundan: *vic*-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan *anti*-klorogliokSim, kloralhidrat ile hidroksilaminhidroklorürün bazik ortamdaki reaksiyonundan elde edilir (Hesse ve Krehbiel, 1955; Gök, 1981; Deveci, 1994).

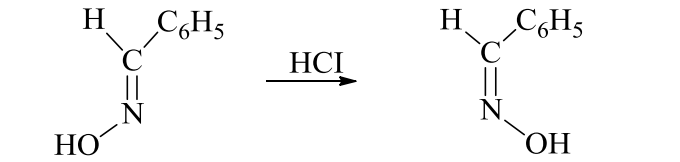


1.1.3. Oksimlerin Reaksiyonları

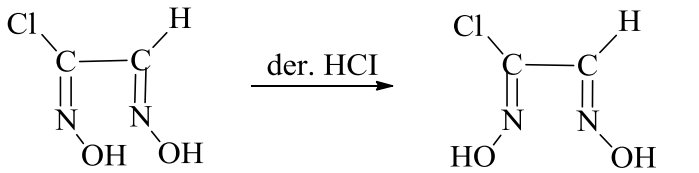
Oksimler ve türevleri reaksiyon vermeye yatkın bileşiklerdir. Bunların bazı önemli reaksiyonları aşağıda kısaca verilmiştir.

a) Isı ve Işık Etkisi: oksimler yeterince kararlı bileşikler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava etkisinde kalırlarsa, karbonil ve azotlu bileşikler oluşturarak bozunurlar. Örneğin, benzofenonmonoksim ısıtma sonucu benzofenon, azot, amonyak ve benzofenonimine ayrışır (Macit, 1996).

b) Asitlerin etkisi: Oksimler kuvvetli mineral asitlerle, tuzlarına dönüşebilirler. Bu tuzlar kolaylıkla izole edilebilirler. Aynı zamanda asitlerin etkisi ile izomer dönüşümüne uğrarlar. Oksimlerin *syn*- ve *amfi*- izomerleri HCl ile etkileştirildiğinde *anti*- izomerlerine dönüşür (Gök ve Serin, 1988).

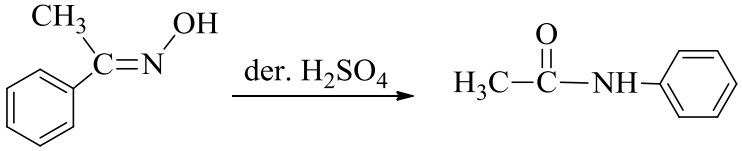


syn-benzaldoksim anti-benzaldoksim

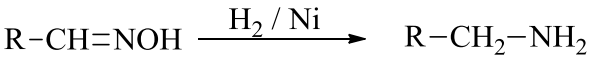


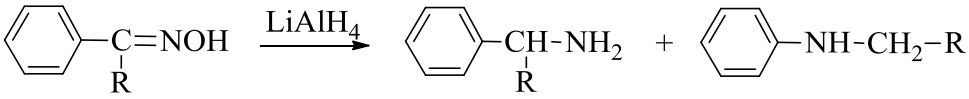
amfi-klorogliokSim *anti*-klorogliokSim

c) Beckmann çevrilmesi: Oksimler çeşitli asit katalizörler ile izomerizasyonundan amidlere dönüşümüdür. Özellikle keto oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosforpentaklorür, fosforpentaoksit katalizörlüğünde çevrilmeye uğrarlar. *Trans* konumundaki alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-sübstitüe amidler oluşur. Örneğin, asetofenonoksim derişik sülfürik asit etkisi ile Beckmann çevrilmesine uğrayarak, aset anilidi oluşturur (Tüzün, 1999).

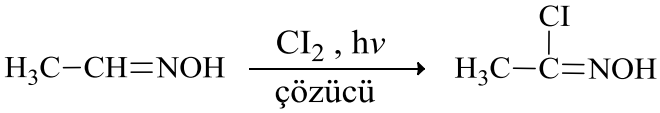


d) Oksimlerin indirgenmesi: Aldoksimler $ZnCl_2$/HCl veya $LiAlH_4$ gibi indirgen maddeler ile primer aminlere, aromatik ketoksimler ise primer aminin yanında sekonder aminlerede indirgenirler (Macit, 1996). Oksimlerin indirgenmesinde genellikle aminler oluşur, bununla beraber diğer bir ürün olan hidroksilaminler de oluşur (March, 1977).

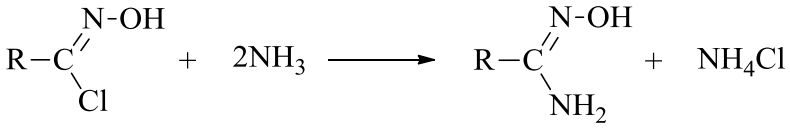




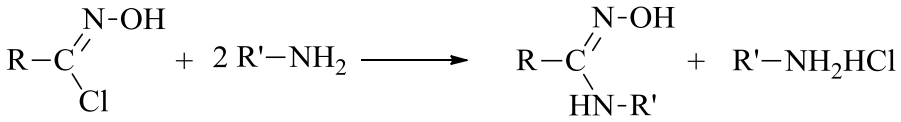
e) Oksimlerin Klorlanması: Oksimler uygun çözücü içerisinde klorlama vasıtaları ile klorlandığı zaman yapıdaki imin (-CH=N-O-) hidrojeni yerine klor geçerek, hidroksamoil klorürleri (oksim klorürleri) verirler. Örneğin asetaldoksimin klorlanmasıyla asethidroksamoil klorür elde edilir (Weiland, 1907).



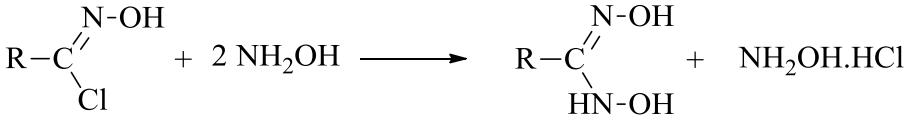
Hidroksamoil klorürler, oksimlerine göre daha aktiftirler ve çeşitli nükleofillerle reaksiyona girerek kendi bünyelerinde bulunan klorür yerine başka gruplar geçebilir. Örneğin, amonyak ile amidoksimleri, aminler ile N-sübstitue amidoksimleri, hidroksilamin ile de hidroksilamidoksimleri verirler.



amidoksim

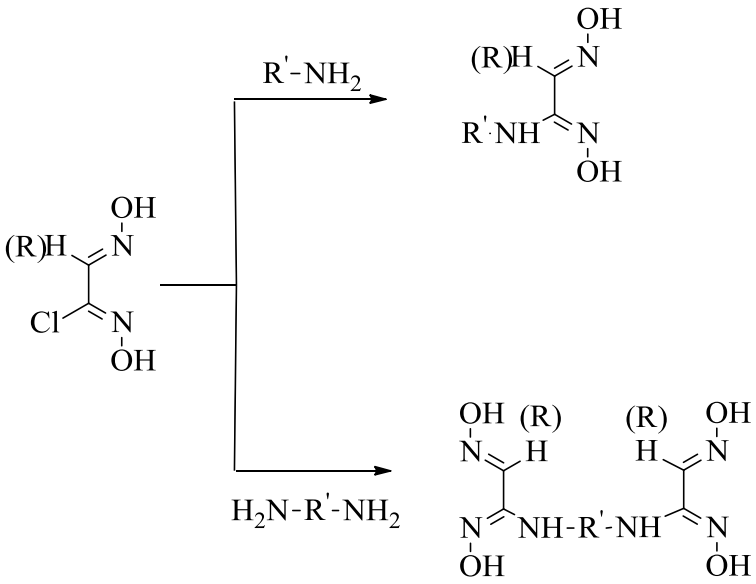


N-alkil amidoksim

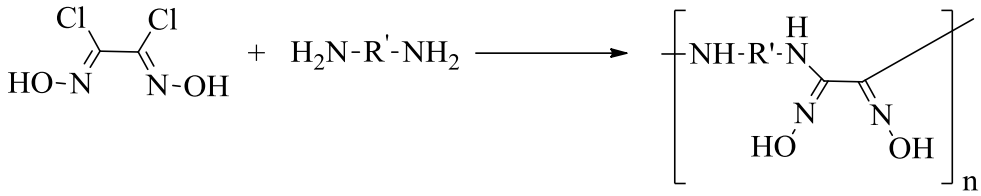


N-Hidroksilamidoksim

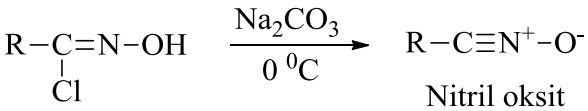
Son yıllarda, *vic*-dioksim klorürleri ile mono ve diaminler arasındaki reaksiyonlardan çeşitli dioksim ve tetraoksim türevleri sentezlenmiştir (Grundmann ve Grunanger, 1971; Chakravorty, 1974; İrez ve Bekaroğlu, 1983; Deveci ve ark., 1991; Karataş ve ark.,1991).



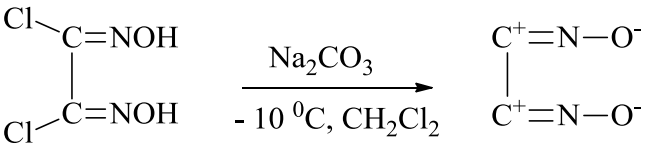
Yine diklor glioksim ve tereftalohidroksamoil klorür gibi oksimler ile diaminlerin reaksiyonundan organik polimerler elde edilmiştir (Karataş ve İrez, 1993; Grundmann ve ark., 1965).



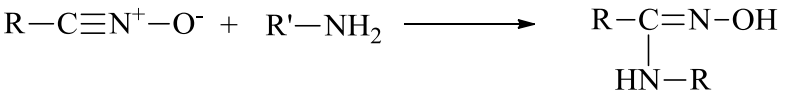
Mono ve dioksim klorürleri, soğukta ve bazik ortamda basit nitril oksitler ve disiyandioksitler oluştururlar. Bunlar çözelti ortamında ve soğukta kararlıdırlar, ancak oldukça aktif maddelerdir. Bu nitriloksitlerin çözeltilerine mono ve diaminlerin katılmasıyla mono ve diamidoksimler elde edilir (Gök, 1981; Grundmann ve ark., 1965).



Nitril oksit

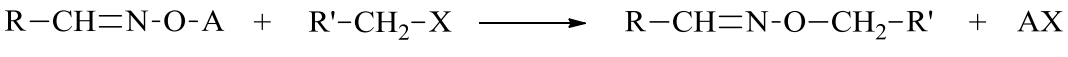


Disiyandioksit



Alkilamidoksim

f) Oksimlerin Sübstitüsyon Reaksiyonları: oksimler polar çözücü ve bazik ortamlarda alkil halojenürler, alkil dülfatlar veya alkil tosilatlar ile reaksiyona girerek oksim eterleri oluştururlar (March, 1977; Baji ve ark., 1995).



A: H veya Na

A: Br, Cl, sülfat, tosiloksi

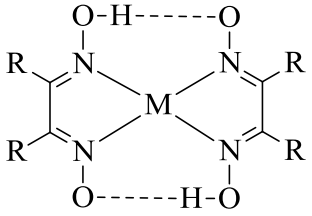
Oksimler, açilleme reaktifi ile reaksiyona girerek, açil türevleri oluştururlar. Bunlar O-açil yapısındadır. Farklı izomeriye sahip oksimler, farklı izomerik açil türevlerini veriler ki, bunların bazlar ile verdikleri reaksiyonlarda farklıdır. Örneğin,

syn-O-açilbenzaldoksim zayıf baz ile tekrar oksime dönüşürken, *anti*- izomerinin açil türevi nitrile dönüşür (Smith, 1966).

g) Oksimlerin Kompleksleri: Oksimler geçiş elementleri ve alkali katyonlar ile kompleks verirler; bunların kararlılığı oksim yapısına ve katyona bağlıdır. Bazı basit oksimler ile demir klorür' ün renk reaksiyonu verdiği bilinmektedir. Suda çözünmeyen, organik çözücülerde çözünen, en önemli kompleksler α-dioksimler, α-keto oksimler ve *o*-hidroksi benzaldoksimler ile yapılır. Bunlar analitik kimyada çöktürme ve renk testinde önemli uygulama alanları bulmuşlardır. Bu konuda çalışmalar ilk defa 1905' te Tschugaeff tarafından nikel dimetilglioksim kompleksinin izole edilmesinden sonra başlamış ve günümüze kadar artarak sürmüştür. Analitik kimyadaki iç komplekslerinin kullanışını uygulayan Tschugaeff, nikel ile dimetilglioksimin reaksiyona girerek kırmızı renkte çözünmeyen bir bileşik verdiğini keşfeden kişidir.

vic-dioksimlerin nikel ile verdikleri kompleksler, bu yüzyılın başlarından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle dimetilglioksimin nikelin kantitatif tayininde kullanılması, bu ilginin esas sebebi olmuştur (Godycki ve Rundle, 1953).

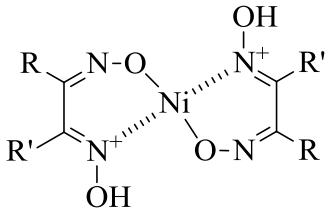
Günümüzde birçok *vic*-dioksimin geçiş metalleri ile yaptığı komplekslerinin yapısı X-ray metodu ile aydınlatılmıştır. Genel olarak bu komplekslerde, metal iyonu ile dioksim molekülündeki dört azot atomu ile aynı düzlemdedir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Dioksimlerin genel kompleks yapıları

vic-Dioksim komplekslerinde oluşan moleküller arası H-köprüleri, kompleksin kararlılığını arttırır ve suda çözünmelerini engeller. Köprü oluşturan hidrojen atomunun iki oksijen atomuna olan uzaklığı birbirine eşittir. *anti*-Dioksim kompleksilerinde H-köprüsü oluşumu nedeniyle ^{1}H-NMR spektrumunda oksimin –OH protonu yaklaşık 16-17 ppm gibi çok zayıf alana kayar (Gül ve Bekaroğlu, 1983). İki oksijen atomu arasındaki uzaklık ise X-ray analizi ile 2,44 A^0 olarak ölçülmüştür. Yine bu komplekslerdeki C=N ve N-O bağ uzunlukları sırasıyla 1,3 ve 1,34 A^0 civarında bulunmuştur. Bu değerler serbest oksimler ile karşılaştırıldığında N-O bağ uzunluğunun kompleks oluşumu sonunda kısaldığı, C=N bağının ise değişmediği gözlenmiştir.

vic-Dioksimlerin stereokimyası, oksim komplekslerinin yapısını belirleyici bir faktördür. Bunların *anti* kompleksleri, *amphi* ve *syn* komplekslerine göre daha kararlıdır. Bu yüzden *vic*-dioksimlerin izomerleri nikel ile farklı renk ve özellikte kompleksler verirler. Özellikle, *vic*-dioksimlerin *anti* izomerleri nikel ile kiremit kırmızısı (Burakevich ve ark., 1971; Ertaş ve ark., 1987), *amphi* izomerleri yeşilimsi-sarı kompleksler oluştururlar (Burakevich ve ark., 1971) (Şekil 1.6). ancak, bu iki kompleks formun, birbirine dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle, birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan *anti*- formuna dönüşüm genellikle hakim ise de bunun istisnaları vardır (Serin ve Bekaroğlu, 1983).



Şekil 1.6 *vic*-Dioksimlerin *amphi*-formlarının Ni(II) kompleksi

1.1.4. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerin, lastiklerin vb. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Carlos ve David, 1972; Lecterc ve ark., 1977; Lecterc ve ark., 1980).

Sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye vb. etkilere dayanıksızdır. Polimerik materyallerin bu eksik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır, bu amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılır. Yine doymamış oksimlerin, polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir (Carlos ve David, 1972). Bir oksim türü olan amidoksimler; teknolojide oldukça geniş uygulama alanına sahiptirler. Örnek verecek olursak, birkaç aromatik amidoksim yağ devir sistemlerinde korozyonu önleyici olarak kullanılmaktadır (Kara, 1995). Benzamidoksimin ve süksinik diamidoksimin gümüş tuzları fototermografik özelliklere sahiptir. Yine bazı diamidoksimler termoplastik maddeler için uygun

yayıcılar olarak önerilmiştir. Kısmen amidoksimlenmiş poliakrilonitril liflerinin boya tutma kapasitesi artar (Kara, 1995).

Koordinasyon bileşikleri canlı organizma için hayati bir öneme sahiptirler. Örneğin, hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hemin prostatik grubu bu tip bileşiklerdendir. *vic*-Dioksimler de çok değişik özellik göstermektedir.

Sülfonilüre içeren oksim eterler (Belluci ve Gerber, 1985), propiyonik asit içeren oksimler (De Silva, 1983) fenil ketoksim karbamatlar (Searle, 1971) ***herbisid*** olarak kullanılır. Sübstie olmuş oksim eterler, alkil-aril ketoksimler, hidroksi benzaldoksimler ve hidroksi benzaldoksimler-bis metil karbamatlar, ***insektisid*** olarak kullanılırlar (Epstein ve Bodor, 1981). Yine benzoin oksim ve türevleri (Haken ve ark., 1980), fenil piridil ketoksimler ve onların *O*-asetil türevleri, 8-kinolinil türevleri oksimleri (Tibor, 1961), piridin ve pirazin türevleri özellikle bahçecilik ile ilgili uygulamalarda kullanılır (Purtaş, 2006).

Oksimler ve bazı türevleri tıbbi ilaç olarak da kullanılır. Örneğin, 3-hidroksi-5-hidroksimetil-2-metilisonikotinaldoksim (piridoksal oksim) epilepsi tedavisinde (Pham ve ark., 1970), eritomisinn oksimler antibiyotik olarak ve *O*-(w-aminoalkil) oksimler lokal anastezik ve analjezik olarak kullanıldığı bilinmektedir (Kurihara ve ark., 1980).

Oksimler ve bazı türevleri parfüm sanayinde de kullanılmaktadır. Örneğin, propan trimer ve tetramer Oksimlerin çiçek kokulu parfüm yapımında kullanıldığı (Hercules, 1981), izobütaldoksim, izovaleraldoksim ve 2-metilbütiraldoksim, Hedychium Coronarium bitkisinin kokusuna benzer bir koku verdiği bilinmektedir (Toyoda ve ark., 1993).

1.2. Kinoksalinler

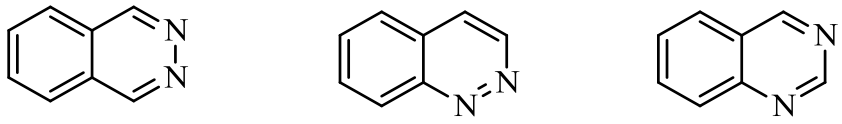
Pirazin'in benzo türevi olan kinoksalin; aynı zamanda 1,4-benzodiazin, benzoparadiazin veya benzopirazin diye isimlendirilir. Şekil 1.2' de (1) gösterildiği gibi numaralandırılır, 2 ve 3 nolu konumlar eş değer olup aynı zamanda α konumu olarak belirtilir.



Şekil 1.2. Pirazin ve Kinoksalinin molekül yapıları

Kapalı formülü $C_8H_6N_2$ olan kinoksalin, e.n. 30 °C, k.n. 229 °C olan suda ve organik çözücülerde çözünen organik bir bileşiktir. Bazlığı oldukça zayıftır. Kimi türevleri doğada bulunur. Örneğin kelebeklerin kanatlarındaki renkli maddeler kinoksalin türevleridir.

Diazin bileşiklerinin kinoksalinden başka 3 ayrı izomeri daha mevcuttur. Bu izomerleri; ftalazin (2,3-benzopiridazin) erime noktası 91 ^{0}C, renksiz ve kristal yapıdadır, sinolin (1,2-benzopiridazin) erime noktası 39 ^{0}C, renksiz ve kristal yapıda ve diğer izomeri olan kinozalin (benzo-1,3-diazin, benzopirimidin) erime noktası 48 ^{0}C, renksiz ve kristal yapıdadır. Bu izomerlerin formülleri şekil 1.2.1' de sırası ile verilmiştir.



Ftalazin Sinolin Kinozalin

Şekil 1.2.1 Diğer diazin bileşiklerinin molekül yapıları

Kinoksalinler aromatik özellik gösterir. Bunlar için yapılan aromatiklik ölçümlerinde rezonans enerjileri, aromatik özellik ile ilişkili olduğu bulunmuştur.

Kinoksalinlerin pi kompleksi yapma eğilimindedirler. Örneğin, kinoksalin ve iki iyot atomu arasındaki n-δ* enerji transfer kompleks yapısı X-ray analizi ile elde edilmiş ve onun termal kararlılığı iyot ile olan kompleksini kararlaştırmıştır. Yine kinoksalin ve fenol arasındaki hidrojen bağı IR spektroskopisi ile tespit edilmiş ve benzer kompleksleri ile karşılaştırılmıştır (Patmavathy ve ark., 2011).

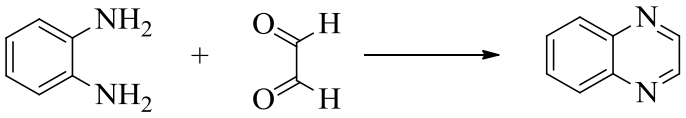
Kinoksalin ve türevlerinin NMR spektrumları, naftalin türevlerine karşılık gelmektedir. Kinoksalinlerin ve ilgili Heterosiklik bileşiklerin ^{1}H, ^{13}C ve ^{14}N-NMR spektrumları sistemin pi elektron yoğunluğu ile ilişkili olduğu bulunmuştur. Aromatik hidrokarbonların aksine, kinoksalinlerin ve benzer heterosiklik bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumlarındaki çözücü piklerinin reaksiyon parametreleri ile ilgili olmadığı tespit edilmiştir (Patmavathy ve ark., 2011).

1.2.1. Kinoksalinlerin Sentez Metodları

Kinoksalinlerin önemli sentez metotları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

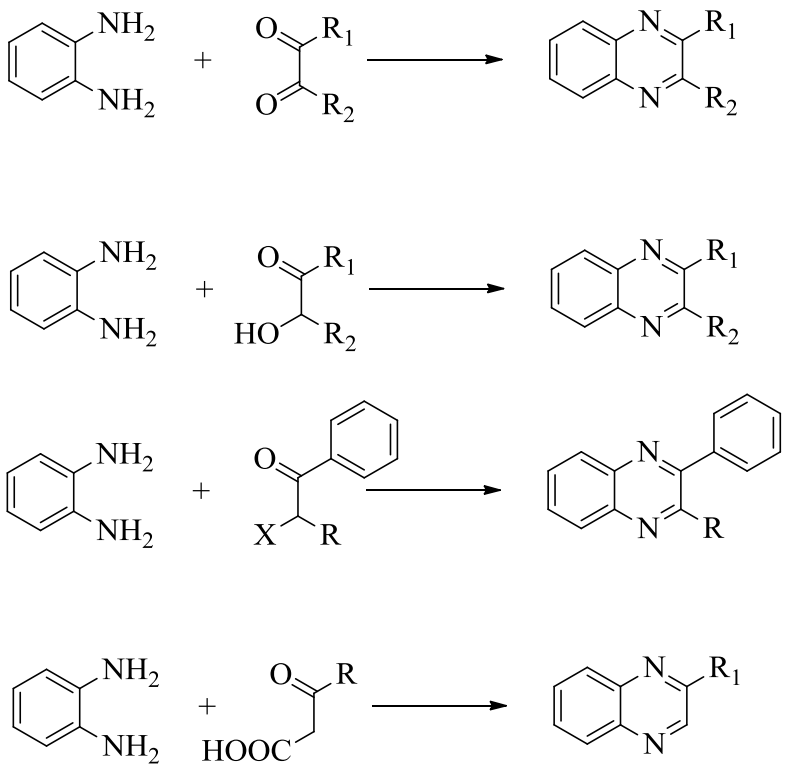
1.2.1.1 *o*-Diaminler ile α-Dikarbonil Bileşiklerinden Elde Edilmesi

Kinoksalinlerin en önemli klasik sentezi aromatik *o*-diaminlerin ve α-dikarbonil bileşiklerinin kondensasyonudur. Örneğin, glioksal ile o-fenilendiaminin kondensasyonundan çok kolay kinoksalin elde edilir (Maxer ve ark., 1971).



Şekil 1.2.2. Genel kinoksalin sentezi

Sübstitüe kinoksalinler ise, o-fenilendiaminin uygun α-dikarbonil bileşiklerinin (α-hidroksi ketonlar, α-ketonlar, α-keto karboksilik asitler, oksalik asit olabilir) ile reaksiyonundan elde edilebilirler. Aşağıda bazı sübstitüe kinoksalinler için sentezleri verilmiştir.

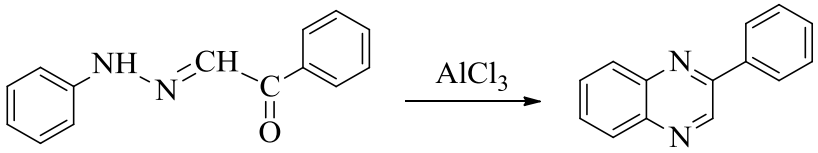


Şekil 1.2.3 Kinoksalin türevlerinin bazı sentez şemaları

1.2.1.2. Molekül İçi Siklizasyon Reaksiyonları ile Sentezi

Molekül içi siklizasyon reaksiyonları ile bazı özel bileşiklerden çıkılarak kinoksalinler elde edilir. Örneğin, *cis*-fenilglioksal-2-fenilhidrazon'un 150-160 ^{0}C susuz $AlCl_3$ ve NaCl katalizörlüğünde siklohidratasyonu sonucu 2-fenil-kinoksalin oluşur, bunun yanında 4-fenilkinolin de yan ürün olarak meydana gelir.

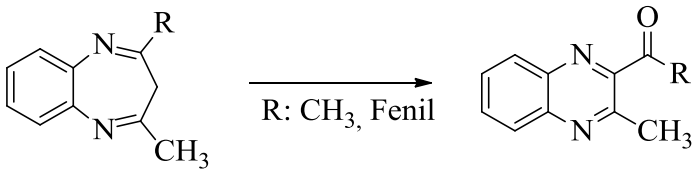
Benzer şekilde ve aynı şartlar altında o-hidroksifenilglioksal-2-fenilhidrazonun siklizasyonu sonucu 2-(o-hidroksifenil)kinoksalin elde edilir (Brown, 2004).



Şekil 1.2.4 Fenilhidrazon türevlerinden kinoksalin sentezi

1.2.1.3. Halka Transferi İle Kinoksalin Sentezi

Kinoksalinler, daha büyük halka sistemlerinin reaksiyonlarının parçalanmasından sentezlenebilir. Örneğin, 1,5-benzodiazepin, oksijen ortamında ışık etkisi ile benzenin oksidatif halka kapanmasıyla 2-benzoil-3-metil-kinoksaline dönüşür (Matsumoto ve ark., 1970).



Şekil 1.2.5. Halka parçalanması ile kinoksalin sentezi

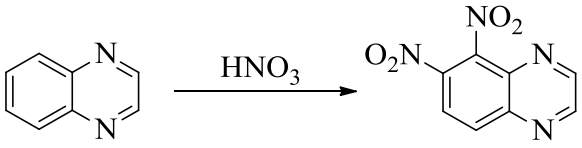
1.2.2. Kinoksalinin Reaksiyonları

Kinoksalin ve bazı türevlerinin önemli reaksiyonları aşağıda verilmiştir.

1.2.2.1. Elektrofilik Yerdeğiştirme Reaksiyonları

Elektrofilik yerdeğiştirme reaksiyonlarının bir parçası olan pirimidinin bilinen direnci (isteksizliği), halka yapısında ikinci bir azot atomunun bulunması elektrofillere karşı olan reaktifin daha az olduğunu göstermektedir. Kinoksalin halkasının simetrisi 6 ve 7 konumlarını eşdeğer yapar. Elektrofilik yerdeğiştirmeler benzen halkasında genellikle daha kolay olur, heterosiklik halkasında ise durum reaksiyon şartlarına bağlı olarak değişir.

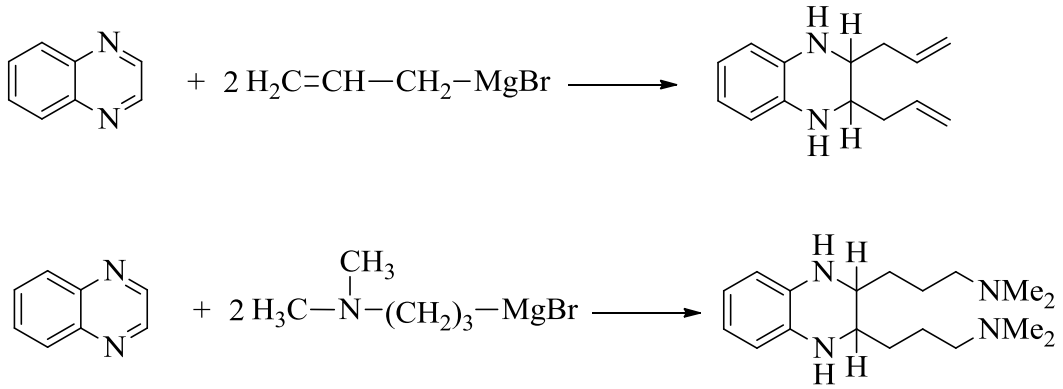
Kinoksalin ılıman şartlar altında nitrolamaya karşı dayanıklıdır. Örneğin, kinoksalinin 24 saatte 90 ^{0}C oleum ve nitrik asitin karışmasıyla nitrolanmasından 5,6-dinitrokinoksalin, ancak % 24 verimle elde edilir.



Şekil 1.2.6. Kinoksalinin nitrolanması

1.2.2.2. Nükleofilik Katılma Reaksiyonları

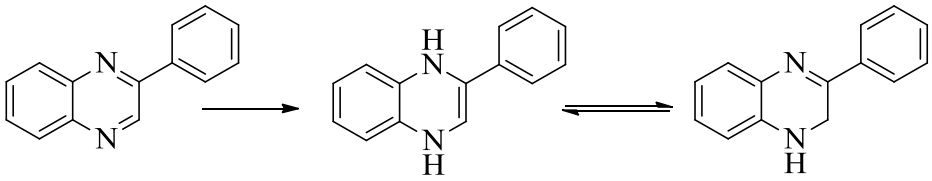
Kinoksalinler nükleofilik reaktiflerle basit katılma reaksiyonları verir. Grignard reaktifinin iki moleküler oranı kinoksalin molekülüne karşı eklenebilir. Allil magnezyum bromit ile kinoksalinin tepkimeye girmesiyle % 86 2,3-diallil-1,2,3,4-tetrahidrokinoksalin oluşur. Yine, 3-(dimetilamino)propil magnezyum bromür ile kinoksalinin reaksiyonundan 2,3-Bis(3-(dimetilamino)propil)-1,2,3,4-tetrahidro-kinoksalinin türevleri oluşur (Maxer ve ark., 1971).



Şekil 1.2.7. Kinoksalin parçalanma reaksiyonu

1.2.2.3. İndirgenme Reaksiyonları

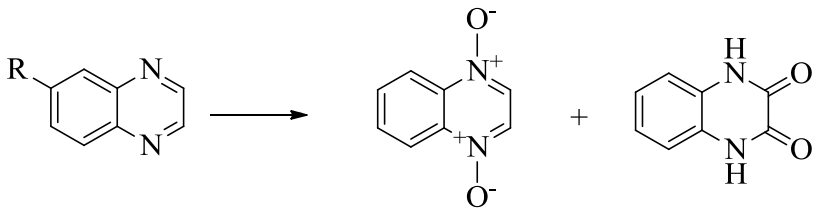
Kinoksalinin, 20 ^{0}C de ve tetrahidrofuran içindeki metalik sodyum ile indirgenmesi sonucu 1,4-dehidrokinoksalin oluşur (Hammerand ve ark., 1963). Örneğin, 2-fenilkinoksalinin indirgenmesi sonucu önce 2-fenil-1,4-dehidrokinoksalin oluşur ki bu yapıda termodinamik olarak daha kararlı olan 1,2-dehidro izomerine dönüşür (Schellenberg, 1970).



Şekil 1.2.8. Kinoksalinin indirgenmesi

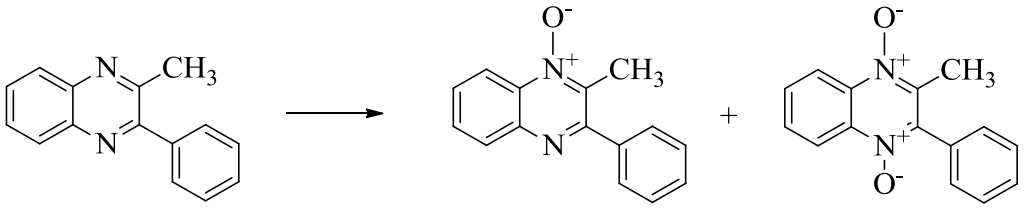
1.2.2.4. Oksidasyon Reaksiyonları

Kinoksalinlerin N-oksidasyonu için çeşitli metodlar kullanılır. Asetik asit içindeki perasetik asidin bir eşdeğeri ile kinoksalinin etkileşmesi sonucu kinoksalin-1-oksit oluşur ve perasetikasitin fazlasıyla da kinoksalin-1,4-dioksit oluşur (Landquist, 1953). Kinoksalinin %30 sulu hidrojen peroksit, asetik asit içindeki reaksiyonu kinoksalin-2,3-dionu verir.



Şekil 1.2.9. Kinoksalinlerin oksidasyonu

2-Metil-3-fenilkinoksaline 14 saat ve 50 ^{o}C, peroksit varlığında asetik asit ile işlem gördüğünde 1-oksit ve 1,4-dioksit karışımı elde edilir.



Şekil 1.2.10. Kinoksalin oksidasyon ürünleri

Bir bakır anotta kinoksalinin elektrolitik oksidasyonu sonucu iyi bir verimle pirazin-2,3-dikarboksilik asit verir (Brown, 2004). Benzer bir dönüşüm alkali potasyum permanganat ile yapılabilir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Chakravorty (1974); yapmış olduğu çalışmada dioksimler, keto oksimler, aminooksimler ve bunların türevleri ile çeşitli metal kompleksleri hakkında geniş ve kapsamlı bilgi verilmiştir.

Selma Yıldırım, Ali İhsan Pekacar ve Mustafa Uçan (2003), yılında yapmış oldukları çalışmada 2-asetilnaftalinden çıkarak izonitroso-2-asetilnaftalen ve anti-2-naftilglioksim bileşiğini sentezlemişlerdir. Daha sonra bu sentezledikleri glioksim bileşiğinin değişik aminler ile reaksiyonlarında elde ettikleri ligandların farklı geçiş metalleri ile olan komplekslerini ve özelliklerini incelmişlerdi.

Uçan ve Mirzaoğlu (1990), asetofenondan çıkarak önce izonitrosoasetofenonu sonra bu bileşiğin hidroksilaminhidroklorür ile reaksiyonundan anti-fenilglioksimi sentezlemişlerdir. Bu bileşiği klorlayarak anti-klorofenilglioksimi ve bunun çeşitli aminler ile reaksiyonlarından da sübstitüe amin türevlerini sentezlemişlerdir. Ayrıca elde edilen ligandların bazı geçiş metalleri ile olan kompleksleri izole edilerek, maddelerin özelliklerini incelemişlerdir.

Karataş ve Uçan (1998), 4 asetilbifenil ve 4,4'-diasetil bifenil bileşikleri bifenil bileşiğinden faydalanarak sentezlenmişlerdir. Daha sonra bileşiklerin keto oksim ve glioksim türevlerini sentezlemişlerdir. Ayrıca elde edilen ligandların bazı geçiş metalleri ile olan kompleksleri izole edilerek, maddelerin özelliklerini incelemişlerdir.

Brown D. J. (2004), yayınlamış olduğu kitapta heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfı olan kinoksalinleri ayrıntılı bir şekilde incelemiş ve kinoksalinlerin sentezi, türevlendirilmesi ve özellikleri hakkında çok geniş bir bilgi sunmuştur.

Shanthakumar Sithambaram ve ark. (2008), farklı α-hidroksi ketonlar ile farklı 1,2-fenilendiamin bileşiklerinin kondensasyon reaksiyonu sonucu farklı kinoksalin türevlerini sentezlemişler ve bunların özelliklerini incelemişlerdir.

Postnikov L. S. ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada izonitrosoaseton ile 1,2-fenilendiamin bileşiğinin kondensasyonu sonucu 2-metilkinoksalin bileşiği

sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezlenen bu kinoksalin bileşiğini yükseltgemişler ve değişik kinoksalin bileşiklerini sentezlemişler ve bunların özelliklerini incelemişlerdir.

Padmavathy K. ve ark. (2011), yaptıkları çalışmada farklı keto oksim bileşikleri ile 1,2-fenilendiaminleri kullanarak klasik yöntemler ile yapılan kinoksalin sentezlerine alternatif olacak, mikrodalga yöntemi kullanmışlardır. Bu yeni sentez yöntemi ile kinoksalin türevleri için daha kısa zamanlı ve yüksek verimli kinoksalinleri sunmuşlardır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerden; Asetofenon, 1-asetilnaftalin, 4-asetilbifenil, 1,2-fenilendiamin, 4-kloro-1,2-fenilendiamin ve 4-metil-1,2-fenilendiamin Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler, laboratuvar şartlarında elde edildi. Deneylerde kullanılan çıkış maddeleri ve çözücüler saflaştırılarak kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Aletler

IR-Spektrofotometresi: Mattson 1000 Atiunicam SERİES FT-IR, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

NMR Spektrometresi: Bruker 400-MHz Spectrometer, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

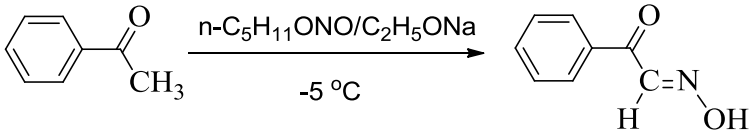
pH metre: Orion Expondoble Ion Analyzer EA 940, Selçuk Üniversitesi Fen-Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

Erime Noktası Tayin Cihazı: Stuars SMP3 melting point, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. İsonitrosoasetofenon sentezi (1)

Bu madde literatüre göre asetofenondan çıkılarak bazik ortamda izopentilnitrit ile sentezlenmiştir (Burakevich, 1971; Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

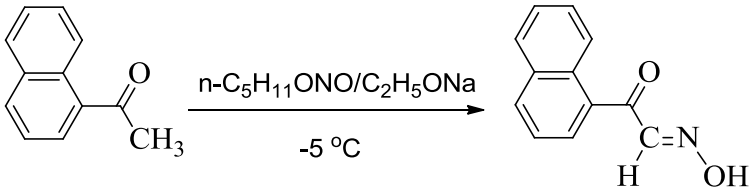


(2.03g) 88 mmol sodyum metali 100 ml mutlak etanolde çözülür. Üzerine sıcaklık -5 ^{o}C 'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak (10.31 g, 11.85 mL) 88 mmol izopentilnitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edilir. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak (9.24 g, 12 mL) 77 mmol asetofenon 20-30 dakikada damlatılır. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kristaller süzülür, eterle birkaç defa yıkanır, asgari miktarda su ile çözülür. Çözelti asetik asitten asitlendirilir, oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol- su (1/2) karışımından kristallendirilir.

Verim: 7.5 g (% 65), e.n:129 ^{o}C (bozunma). (Lit: 128 ^{o}C)

4.2. İsonitroso-1-asetilnaftalin sentezi (2)

Bu madde literatüre uyarlanarak, 1-asetilnaftalinden çıkarak bazik ortamda izopentilnitrit ile sentezlenmiştir (Uçan ve Mirzaoğlu 1990).



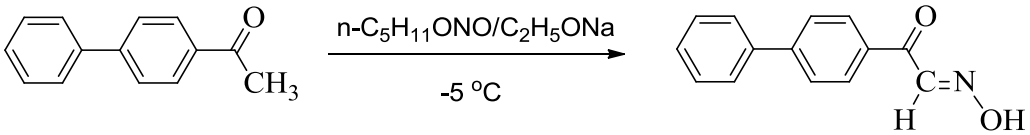
(2.03g) 88 mmol sodyum metali 100 ml mutlak etanolde çözülür. Üzerine sıcaklık -5 ^{o}C 'yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak (10.31 g, 11.85 mL) 88 mmol izopentilnitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edilir. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak (13.106 g, 12 mL) 77 mmol 1-asetilnaftalin 20-30 dakikada damlatılır. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-

kırmızı kristaller süzülür, eterle birkaç defa yıkanır, asgari miktarda su ile çözülür. Çözelti asetik asitten asitlendirilir, oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol- su (1/2) karışımından kristallendirilir.

Verim: 5,5 g (% 42), e.n: 137,5-138,5 ^{o}C (Lit: 136-137 ^{o}C)

4.3. İsonitroso-4-asetilbifenil sentezi (3)

Bu madde literatüre uyarlanarak, 4-asetilbifenilden çıkarak bazik ortamda bütilnitrit ile sentezlenmiştir (Karataş ve ark., 1998).

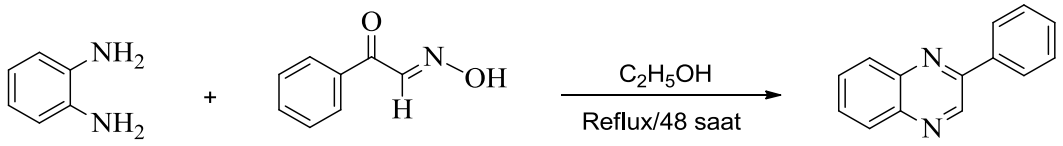


(0.92g) 40 mmol sodyum metali 50 mL mutlak etanolde çözülür. Üzerine sıcaklık -5 ^{o}C' yi geçmeyecek şekilde dışarıdan soğutulup karıştırılarak (2.34 g, 2.69 mL) 20 mmol izopentilnitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edilir. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak (3.92 g, 12 mL) 20 mmol 4-asetilbifenil'in 50 mL etanol-benzen (2:1) içindeki çözeltisi 20-30 dakikada damlatılır. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan kristaller süzülür, eterle birkaç defa yıkanır, asgari miktarda su ile çözülür. Çözelti seyreltik HCl asitten asitlendirilir, oluşan çökelti süzülüp su ile birkaç defa yıkanarak etanol-su (1:1) karışımından kristallendirilir. Oluşan kristaller 50 ^{o}C' de vakumlu etüvde kurutuldu.

Verim: 3,15 g (% 70), e.n: 130,5-131,5 ^{o}C (Lit: 130-132 ^{o}C)

4.4. 2-Fenilkinoksalin sentezi (4)

Bu madde literatüre uyarlanarak, 1,2-fenilendiamin ile isonitrosoasetofenonun kondensasyonuna göre sentezlenmiştir (Tajbakhsh M. ve ark., 2001).



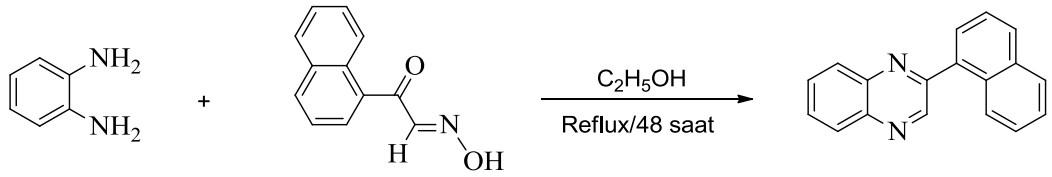
(0,5 g) 4,62 mmol 1,2-fenilendiamin 40 mL etanol içerisinde çözüldü ve üzerine (0,69 g) 4,62 mmol isonitrosoasetofenonun 10 mL etanol içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Elde edilen çözelti 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Kaynatma işlemi

tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve evaparatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen yağımsı karışım kolon kromotografisi yöntemi kullanılarak diklormetan/metanol (10/0,5) karışımında saflaştırıldı.

Verim: 0,75 g (% 80), e.n: 76,3-77 ^{o}C (Lit: 77 ^{o}C)

4.5. 2-(α)-Naftilkinoksalin sentezi (5)

Bu madde 1,2-fenilendiamin ile isonitroso-1-asetilnaftalinin kondensasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Madhav B. ve ark., 2009; Lian, M. ve ark., 2012).

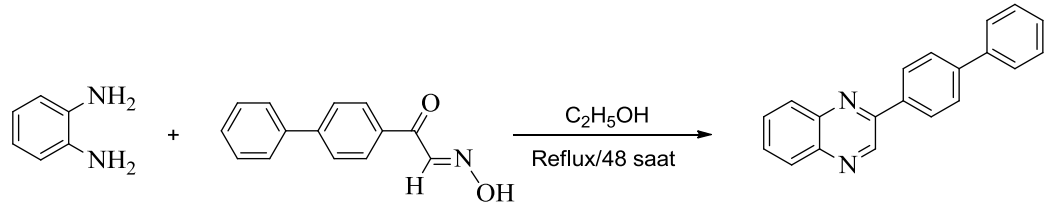


(0,5 g) 4,62 mmol 1,2-fenilendiamin 40 mL etanol içerisinde çözüldü ve üzerine (0,92 g) 4,62 mmol isonitroso-1-asetilnaftalinin 10 mL etanol içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Elde edilen çözelti 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Kaynatma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve evaparatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen yağımsı karışım kolon kromotografisi yöntemi kullanılarak diklormetan/metanol (10/0,5) karışımında saflaştırıldı.

Verim: 0,8 g (% 70), e.n: 135,9-136,9 ^{o}C (Lit: 136 ^{o}C)

4.6. 2-(4)-Bifenilkinoksalin sentezi (6)

Bu madde 1,2-fenilendiamin ile isonitroso-4-asetilbifenil kondensasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Madhav B. ve ark., 2009; Lian, M. ve ark., 2012).



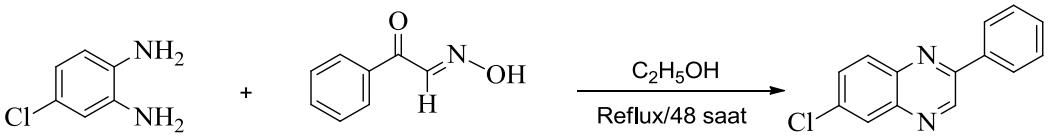
(0,5 g) 4,62 mmol 1,2-fenilendiamin 40 mL etanol içerisinde çözüldü ve üzerine (1,04 g) 4,62 mmol isonitroso-4-asetilbifenilin 10 mL etanol içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Elde edilen çözelti 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Kaynatma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve evaparatörde çözücüsü

uzaklaştırıldı. Elde edilen yağımsı karışım kolon kromotografisi yöntemi kullanılarak diklormetan/metanol (10/0,5) karışımında saflaştırıldı.

Verim: 0,9 g (% 70), e.n: 130-132 ^{o}C (Lit:130-133 ^{o}C)

4.7. 6-Kloro-2-fenilkinoksalin sentezi (7)

Bu madde literatüre göre, 4-kloro-1,2-fenilendiamin ile isonitrosoasetofenonun kondensasyonuna göre sentezlenmiştir (Druey J., 1952).

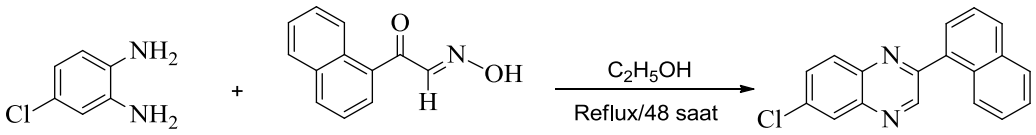


(0,5 g) 3,5 mmol 4-kloro-1,2-fenilendiamin 40 mL etanol içerisinde çözüldü ve üzerine (0,52 g) 3,5 mmol isonitrosoasetofenonun 10 mL etanol içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Elde edilen çözelti 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Kaynatma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve evaparatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen yağımsı karışım kolon kromotografisi yöntemi kullanılarak diklormetan/metanol (10/0,5) karışımında saflaştırıldı.

Verim: 0,42 g (% 50), e.n: 145-146 ^{o}C (Lit: 143-146 ^{o}C)

4.8. 6-Kloro-2-(α)-naftilkinoksalin sentezi (8)

Bu madde, 4-kloro-1,2-fenilendiamin ile isonitroso-1-asetilnaftalinin kondensasyonuna göre sentezlenmiştir.

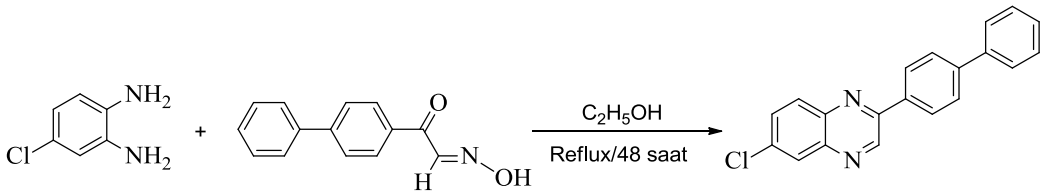


(0,5 g) 3,5 mmol 4-kloro-1,2-fenilendiamin 40 mL etanol içerisinde çözüldü ve üzerine (0,69 g) 3,5 mmol isonitroso-1-asetilnaftalinin 10 mL etanol içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Elde edilen çözelti 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Kaynatma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve evaparatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen yağımsı karışım kolon kromotografisi yöntemi kullanılarak diklormetan/metanol (10/0,5) karışımında saflaştırıldı.

Verim: 0,46 g (% 55), e.n: 150-152 ^{o}C

4.9. 6-Kloro-2-(4)-bifenilkinoksalin sentezi (9)

Bu madde, 4-kloro-1,2-fenilendiamin ile isonitroso-4-asetilbifenilin kondensasyonuna göre sentezlenmiştir.

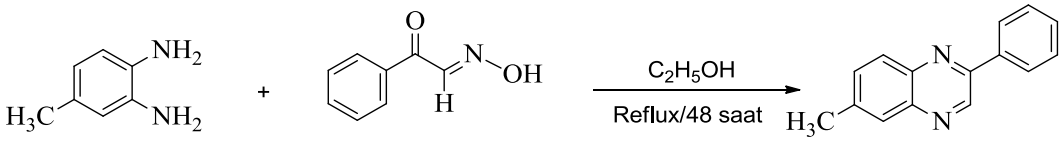


(0,5 g) 3,5 mmol 4-kloro-1,2-fenilendiamin 40 mL etanol içerisinde çözüldü ve üzerine (0,78 g) 3,5 mmol isonitroso-4-asetilbifenil 10 mL etanol içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Elde edilen çözelti 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Kaynatma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve evaparatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen yağımsı karışım kolon kromotografisi yöntemi kullanılarak diklormetan/metanol (10/0,5) karışımında saflaştırıldı.

Verim: 0,50 g (% 60), e.n: 128-130 ^{o}C

4.10. 6-Metil-2-fenilkinoksalin sentezi (10)

Bu madde literatüre göre, 4-metil-1,2-fenilendiamin ile isonitrosoasetofenonun kondensasyonuna göre sentezlenmiştir (Paul S., 2011).

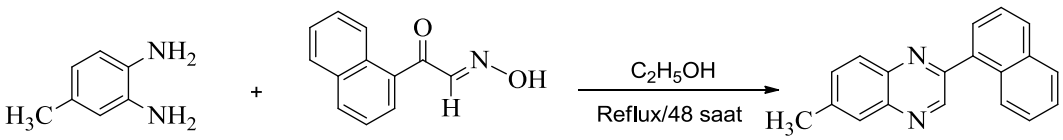


(0,5 g) 4,09 mmol 4-metil-1,2-fenilendiamin 40 mL etanol içerisinde çözüldü ve üzerine (0,61 g) 4,09 mmol isonitrosoasetofenonun 10 mL etanol içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Elde edilen çözelti 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Kaynatma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve evaparatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen yağımsı karışım kolon kromotografisi yöntemi kullanılarak diklormetan/metanol (10/0,5) karışımında saflaştırıldı.

Verim: 0,42 g (% 50), e.n: 134-135 ^{o}C (Lit: 135 ^{o}C)

4.11. 6-Metil-2-(α)-naftilkinoksalin sentezi (11)

Bu madde, 4-metil-1,2-fenilendiamin ile isonitroso-1-asetilnaftalinin kondensasyonuna göre sentezlenmiştir.

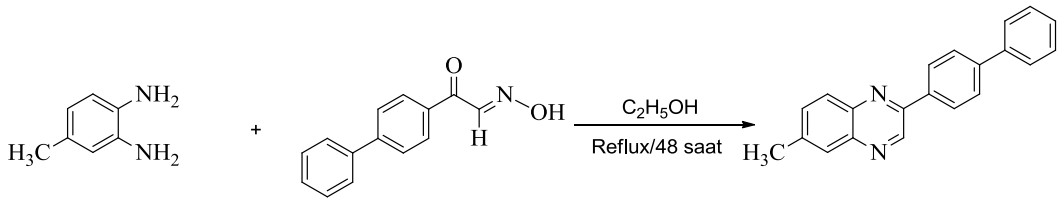


(0,5 g) 4,09 mmol 4-metil-1,2-fenilendiamin 40 mL etanol içerisinde çözüldü ve üzerine (0,81 g) 4,09 mmol isonitroso-1-asetilnaftalinin 10 mL etanol içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Elde edilen çözelti 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Kaynatma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve evaparatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen yağımsı karışım kolon kromotografisi yöntemi kullanılarak diklormetan/metanol (10/0,5) karışımında saflaştırıldı.

Verim: 0,44 g (% 40), e.n: 113-115 ^{o}C

4.12. 6-Metil-2-(4)-bifenilkinoksalin sentezi (12)

Bu madde, 4-metil-1,2-fenilendiamin ile isonitroso-4-asetilbifenilin kondensasyonuna göre sentezlenmiştir.



(0,5 g) 4,09 mmol 4-metil-1,2-fenilendiamin 40 mL etanol içerisinde çözüldü ve üzerine (0,92 g) 4,09 mmol isonitroso-4-asetilbifenilin 10 mL etanol içerisindeki çözeltisi ilave edildi. Elde edilen çözelti 48 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Kaynatma işlemi tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve evaparatörde çözücüsü uzaklaştırıldı. Elde edilen yağımsı karışım kolon kromotografisi yöntemi kullanılarak diklormetan/metanol (10/0,5) karışımında saflaştırıldı.

Verim: 0,60 g (% 50), e.n: 143-145 ^{o}C

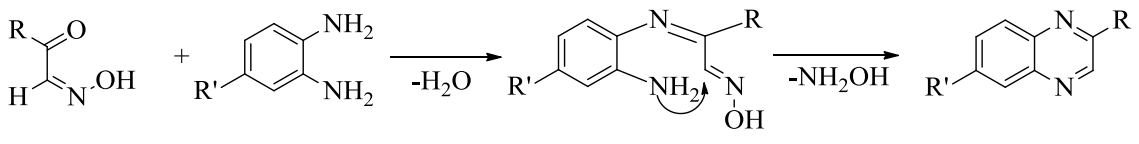
5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada ilk olarak çıkış maddeleri olan, isonitrosoasetofenon (Uçan ve Mirzaoğlu 1990), isonitroso-1-asetilnaftalin ve isonitroso-4-asetilbifenil (Karataş ve Uçan 1998, Yıldırım ve ark. 2003), literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir. Bu maddelerin erime noktaları ve diğer özellikleri literatür bilgileri ile uyum içindedir.

Kinoksalin bileşikleri, heterosiklik bileşikler içerisinde önemli bir yer tutar. Kinoksalin bileşiklerinin sentezinde, genel olarak 1,2-dikarbonil bileşikleri oldukça çok kullanılmıştır. Bazı çalışmalarda ise, bu karbonil bileşiklerinin yerine α-hidroksi ketonlar, keto oksimler gibi keton türevleri, 1,2-fenilendiamin bileşiklerinin kondensasyonu (halkalaşması) sonucu farklı kinoksalin bileşiklerinin sentezleri literatürde bulunmaktadır (Padmavathy ve ark. 2011).

Bu tez çalışmasında; asetofenon, 1-asetilnaftalin ve 4-asetilbifenil bileşiklerinden çıkılarak, önce bunların keto oksim türevleri [isonitrosoasetofenon, isonitroso-1-asetilnaftalin ve isonitroso-4-asetilbifenil] sentezlendi. Sonra bu keto oksimlerin farklı 1,2-fenilendiamin bileşikleri ile [1,2-fenilendiamin, 4-kloro-1,2-fenilendiamin ve 4-metil-1,2-fenilendiamin] kondensasyonu sonucu 9 adet kinoksalin türevi elde edilmiştir. Bu bileşiklerden 4 tanesi literatürde bulunmayan yeni kinoksalin türevleridir. Literatürde mevcut olan 2-fenilkinoksalin, 2-(α)-naftilkinoksalin, 2-(4)-bifenilkinoksalin, 6-kloro-2-fenil kinoksalin ve 6-metil-2-fenil kinoksalin bileşikleri farklı keton türevleri (1,2-diketonlar, α-halo-ketonlar ve diazoketonlar) kullanılarak sentezlenmiştir (Lian M. ve ark., 2012). Çalışmamızda kullanılan metoda göre elde edilen bu bileşiklerin bazı fiziksel ve spektroskopik özellikleri, literatür bilgileri ile uyum içindedir.

Aşağıdaki şemada deneylerde kullanılan keto oksimler ile 1,2-fenilendiamin bileşiklerinin kondensasyonu aynı zamanda halkalaşma reaksiyonun nasıl gerçekleştiği gösterilmiştir (Tajbakhsh ve ark. 2001).



R: Fenil, Naftil, Bifenil

R': H, Cl, CH_3

Bu çalışmada elde edilen bileşiklerin ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve FT-IR spektrum değerleri kinoksalin yapısının oluşumunu desteklemektedir.

Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumları değerlendirildiğinde bileşik **5** de 9.17 ppm (s, 1H) kinoksalin halkasındaki 3 konumunda buluna hidrojene ait olduğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde bileşik **6** da bu hidrojen 9.38 ppm (s, 1H) şeklinde gözlenmiştir. Bileşik **8** de ise 3 konumundaki hidrojen (d, 1H) 9.16 ppm' de ve 5 konumlarındaki hidrojen ise (m, 1H), 8.14 ppm' de gözlenmiş ve bileşik **9** da ise 3 konumundaki hidrojen (d, 1H) 9.36 ppm' de, 5 konumundaki hidrojen ise 8.14 ppm' de gözlenmiştir. Bileşik **11** de yine 3 konumundaki hidrojen (d, 1H) 9.11 ppm de 5 konumundaki hidrojen ise 8.18 ppm' de gözlenmiştir. Bileşik **12** ise 3 konumundaki hidrojen (d, 1H) 9.11 ppm de 5 konumundaki hidrojen ise 7.82 ppm' de gözlenmiştir.

Sentezlenen yeni kinoksalin bileşiklerin ^{13}C-NMR spektrumları değerlendirildiğinde bileşik **5** ve **6** da sırasıyla 154.24 ve 151.40 ppm' de kinoksalin halkasındaki 3 konumundaki karbon atomları gözlenmiştir. Aynı şekilde sentezlenen diğer kinoksalin bileşiklerinde de (**8, 9, 11, 12**) kinoksalin halkasında ki 3 konumundaki karbon atomları sırası ile 155.00, 152.10, 154.33 ve 150.97 ppm' de gözlenmiştir.

Kinoksalin bileşiklerinin IR spektrum verileri birçok çalışmada verilmiştir. Kinoksalin bileşiğinin karakteristik IR pikleri C-H gerilme titreşimi 3090-3030 cm^{-1} aralığında görülür. Ayrıca sırasıyla C=N ve C=C titreşimleri de 1484-1260 cm^{-1} aralığında gözlenir (Brown, 1955).

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR analizleri değerlendirildiği keto oksim bileşiklerin karakteristik pikleri olan 3200 civarlarında oksim grubuna ait (-OH) gerilme titreşim piki kaybolmuştur. Ayrıca yine oksim bileşiklerinin karakteristik piki olan ve 980 civarlarında gözlenen (N-O) titreşim piklerinin kaybolduğu tespit edilmiştir. Yine 1660-1680 civarlarında gözlenen (C=O) gerilme titreşimlerinin sentezlenen bileşiklerde gözlenmemesi halkalaşma reaksiyonlarının başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Bu karakteristik piklerin kaybolması yeni kinoksalin bileşiklerinin oluşumunu desteklemektedir.

KAYNAKLAR

Abushanab, E., 1970, One-step synthesis of quinoxaline 1,4-dioxides and related compounds, *J. Org. Chem.*, 35 (12), 4279-4280.

Baji, H., Flammang, M., Kimny, T., Gasquez, F., Compagnon, P. L., Delcourt, A. 1995, Synthesis and antifungal activity of novel (1-aryl-2 heterocyclyl) ethylidene aminoxymethy l-substituted dioxalones, *Eur. J. Med. Chem.,* 30, 617-626.

Bellucı, S., Gerber., H. R. 1985., C. A. (Vol. 102, 74203q, 1985) *Eur. Pat. Appl. EP*., (122), 231.

Bierlein, T. K., Lingafelter, E. C., 1951, The crystal structure of acetoxime, *Acta Cryst.*, 4, 450.

Brown D. J., 2004, Chemistry of Heterocyclic Compounds: A Series Of Monographs Quinoxalines: Supplement II, , *An interscience publication john wiley&sons, inc.*, 61.

Brown, J. F., 1955, The infrared spectra of nitro and other oxidized nitrogen compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (23), 6341-6351.

Burakevich, J. V., Lore, A. M., and Volpp, G. P., 1971, Phenylglyoxime separation, characterization, and structure of three ısomers, *J. Org. Chem.*, 29, 482.

Carlos, D.D., David. A., 1972, Oximes as accelators for the amine curing of epoxy resins, *Amer. Pat.* N: 370 34 97 [Chem. Abs. 78, 30843e, 1973].

Chakravorty, A., 1974, Structure chemistry of transition metal complexes of oximes, *Coord. Chem. Rev.*, 13, 1-46.

Constantinos, J. M., Stamatatos, T. C., Perlepes, S.P., 2005, The coordination chemistry of pyridyl oximes, *Polyhedron*, 25, 134–194.

De Silva, W. 1983, C. A. (Vol: 98, 160421q, 1983) *U.S. Patent.* 4, 365, 981.

Deveci, M. A., 1994, İminooksim türevlerinin eldesi ve onların bazı geçiş elementleri ile metal kompleks yapılarının incelenmesi, Doktora Tezi, *S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Druey J., A. 1952, Hüni heilmittelchemische studien in der heterocyclischen reihe. ıı. mitteilung. quaternäre verbindungen der chinoxalinreihe, *Helvetica Chimica Acta,* 35(7), 2301-2308.

Epstein, J., Bodor, N. S. 1981, C. A. (Vol: 95, 62009e, 1981) *U.S. Patent.* 4, 263, 305.

Ertaş, M., Ahsen, V., Gül, A., and Bekaroğlu, Ö., 1987, Synthesis of novel [10]ferrocenophanedioxime with Bridge Heteroatoms and of Nickel(II) Complexes, *J. Organomet. Chem*., 335, 105.

Godycki, L., and Rundle, R. E., 1953, The Structure of Nickel Dimethylglyoxime, *Acta Cryst.*, 6, 487.

Gök, Y., 1981, Yeni a-Dioksim sentezleri, geometrik izomerleri ve bazı metallerle kompleks formasyonlarının incelenmesi, Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, Trabzon.

Gök, Y., Serin, S. 1988, Synthesis and complex formation of the structural isomers 2,3-bis(hydroxyimino)-2,3-dihydro-4R-1,4-benzothiazine, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.,* 10 (18), 975-988.

Gul, A., and Bekaroğlu, O., 1983, Syntheses of NN'-bis(4'-benzo[15-crown-5])diaminoglyoxime and its complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II), Cobalt(III), Palladium(II), Platinum(II), and Uranyl(VI), *Journal of The Chemical Society-Dalton Transactions,* 12, 2537-2541.

Grundmann, C. and Grunanger, P., 1971, The nitrile oxides, 160, *Springer Verlag*, New York.

Grundmann, C., Mini, V., Dean, J. M. and Frommeld, H. D., 1965, Dicyan-di-N-oxyd, *Ann. Chem.,* 687, 191.

Haken, P., Appleton, R. F., Armitage, B. P. 1980, C. A. (Vol: 93, 94994x, 1980) *Eur. Pat.* 6, 254.

Hammerand, J., Halliday, R. E., 1963, On the reduction of quinoxaline, *J. Org. Chem.*, 28 (9), 2488.

Hercules Inc., 1981, C. A. (Vol: 96, 40744j, 1982), *Neth. Pat.* 80, 01, 748.

Hesse, G. and Krehbiel G., 1955, Die nitrosierung einiger nhlorketone, ein neuer weg zu hydroxamsäurechloriden, *Chem. Ber.*, 88(1), 130-133.

Hüseyinzade, A., İrez, G., 1990, "Bazı Aminoglioksimlerin Ka Sabitlerinin Tayini", *S.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi*, 10, 16.

İrez, G., and Bekaroğlu, Ö., 1983, The synthesis and complex formation some new substituted amino-, diamino glyoximes, *Synth. React., Inorg. Met.-Org. Chem.,* 13, 781.

Kara, A., 1995, Çeşitli oksimlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Bursa.

Karataş, İ., and Uçan, H. İ. 1998, The synthesis of biphenylglyoxime and bis (phenylglyoxime) and their complexes with Cu(II), Ni(II), and Co(II), *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28, 383.

Karataş, İ., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H. İ., and Bedük, A.D., 1991, The synthesis of some new bis(1,2-dioximes) and their some polymeric metal complexes, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem*., 21, 1031.

Landquist, J. K., 1953, Quinoxaline n-oxides part 1. the oxidation of quinoxaline and its bz-substituted derivatives, *J. Chem. Soc.* 2816-2821.

Lecterc, G., Mann, A. and Schwartz, J., 1980, Synthesis and adrenergic bloking activity of new aliphatic oxime ethers, *J. Med. Chem.*, 23, 620.

Lecterc, G., Mann, A., Wermuth, C.G., Bieth, N. and Schwartz, J., 1977, Synthesis and -adrenergic bloking activity of a novel class aromatic oxime ethers, *J. Med. Chem.*, 20, 1657.

Lian, M., Li, Q., Zhu, Y., Yin, G., Wu, A., 2012, Logic design and synthesis of quinoxalines via the integration of iodination/oxidation/cyclization sequences from ketones and 1,2-diamines, *Tedrahedron*, 68, 9598-9605.

Macit, M. 1996, Bazı Yeni Sübstitüe Glioksim Bileşikleri ve Bunların Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Pd(II) Tuzları ile Verdikleri Komplekslerin İncelenmesi. Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı*, Konya.

Madhav, B., Murthy, S. N., Reddy, V. P., Rao, K. R., Nageswar, Y. V. D., 2009, Biomimetic synthesis of quinoxalines in water, *Tetrahedron Lett.*, 50, 6025–6028.

March, J. 1977, Advanced Organic Chemistry; 2nd. Press, *Mc Graw-Hill Book Company*, New York.

Matsumoto, M., Matsumura, Y., Lioand, A., Yonezwa, T., 1970, Oxidative ring-contraction of several 1,5-benzodiazepines with light, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43 (5), 1496-1500.

Maxer, A., Salzrnann, U. and Hofer, F., 1971, Die Aminoalkylierung von Chinoxalinen und Chinoxalonen 6. Mitteilung über grignard-reaktionen mit halogenalkylaminen, *Helv. Chim. Acta*, 54 (8), 2507-2516.

Nesmeyanov, A.N. and Nesmeyanov, N.A., 1974, "Fundamentals of Org. Chem.",3, 166., *Mir. Published.* Moscow.

Padmavathy, K., Gopalpur, N., Geetha, K. V., 2011, A rapid synthesis of quinoxalines starting from ketones, *Tehrahedron Letters*, 52, 544-547.

Patai, S., 1970, The chemistry of Carbon-Nitrogen double bond, 360, *Interscience Publisher, London.*

Paul, S., Basu, B., 2011, Synthesis of libraries of quinoxalines through eco-friendly tandem oxidation–condensation or condensation reactions, *Tetrahetron Lett.*, 52, 6597–6602.

Postnikov, L. S., Korovina, I. V., Kagarlitskii, A. D. and Krichevskii, L. A., 2008, Oxidative ammonolysis of 2-Methylquinoxaline on Vanadium-Titanium oxide catalyst, *Russian Journal of Applied Chemistry,* 81 (2), 320-322.

Purtaş, F., 2006, Suda çözünebilir yeni vic-dioksim ligandı ve bazı metal komplekslerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, *KSÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı*, Kahramanmaraş.

Schellenberg, M., 1970, Die tautomeriegleichgewichte von dihydrochinoxalinen, *Helv.Chim.Acta*, 53 (5), 1151-1168.

Searle, R. J. G., Haddock, E., Hopwood, W. J. 1971, C. A. (Vol: 74, 42185x,1971) *British Patent.*, 1, 207, 788.

Serin S. and Bekaroğlu, Ö., 1983, "Synthesis Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hidroxyimino)-imidazoline", *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 496, 192.

Sithambaram, S., Ding, Y., Li, W., Shen, X., Gaenzlera, F. and Suiba, S. L., 2008, Manganese octahedral molecular sieves catalyzed tandem process for synthesis of quinoxalines, *Green Chem.,* 10, 1029–1032.

Smith, P. A. S., 1966, The chemistry of open chain organic nitrogen compounds, 2, 29-68, *New York.*

Tajbakhsh M., at all., 2001, New and general method for the synthesis of quinoxalines, *Indian Journal of Chemistry*, 40B, 1232-1233.

Tay1or, E. C. and Thompson, M. J., 1961, A new ıntermolecular hydrogen-transfer reaction, *J. Org. Chem. 26*, 3511-3513.

Tibor, Z., 1961, Versuche zur entdeckung neuer fungistatika—III: 8-Hydroxy-chinolin-derivate, nitroso-verbindungen und oxyme, *Biochem. Pharmacol.*, 7 (3-4), 195-220.

Toyoda, T., Nohara, I., Miyasaka, M., Dezuki, H. 1993, C. A. (Vol: 118, 175541j, 1993) *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP*., 05, 09, 493.

Tschugaeff, L., 1907, Cobaltdioxime (II). Communication on complex compounds, *Chem. Ber.*, 40 , 3498.

Tüzün, C., 1999, Organik reaksiyon mekanizmaları, 3. Baskı, 331, *Palme Yayıncılık*, Ankara.

Uçan, H. I. and Mirzaoğlu, R., 1990, Synthesis and complexes formation of six new unsymmetrical vic-dioximes, *Synth. React., Inorg. Met.-Org.Chem.*, 20, 437.

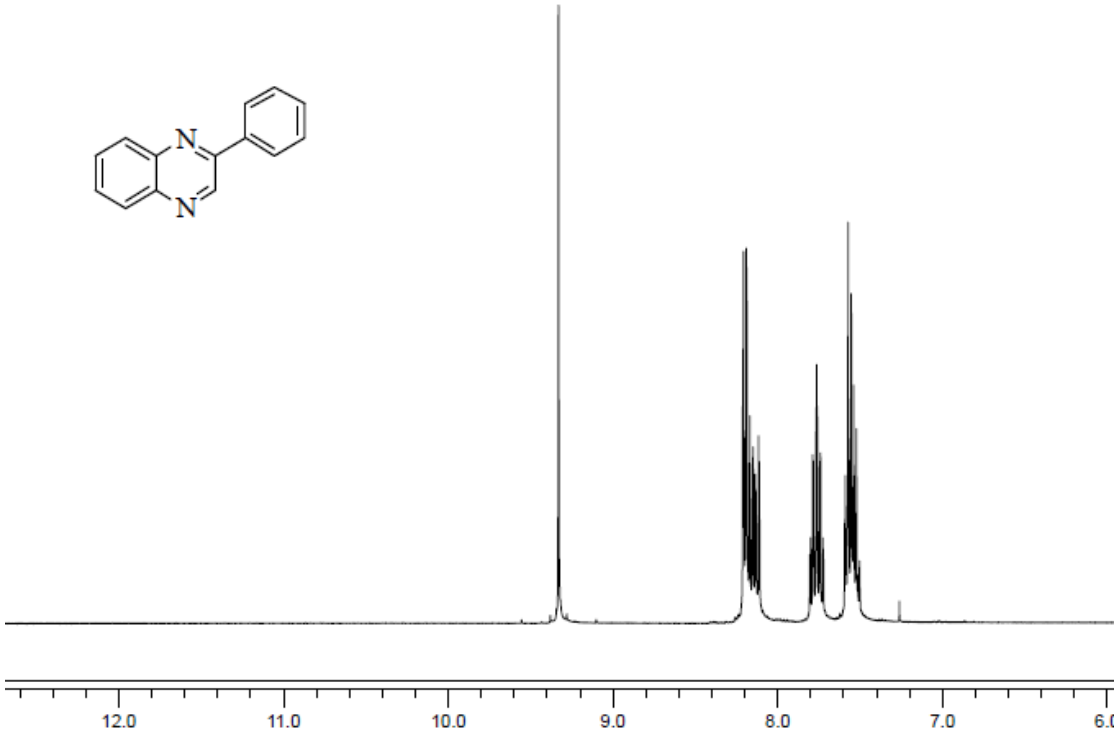
Yıldırım S., Pekacar, A. I. and Ucan M., 2003, Synthesis and complex formation of substituted amino-2-naphthylglyoximes of unsymmetrical vic-Dioximes, *Synth. React., Inorg. Met.-Org.Chem.,* 33 (5), 873-882.

Weiland, H., 1907, Über acethydroxamsaurechlorid, Chem. Ber., 40, 1667.

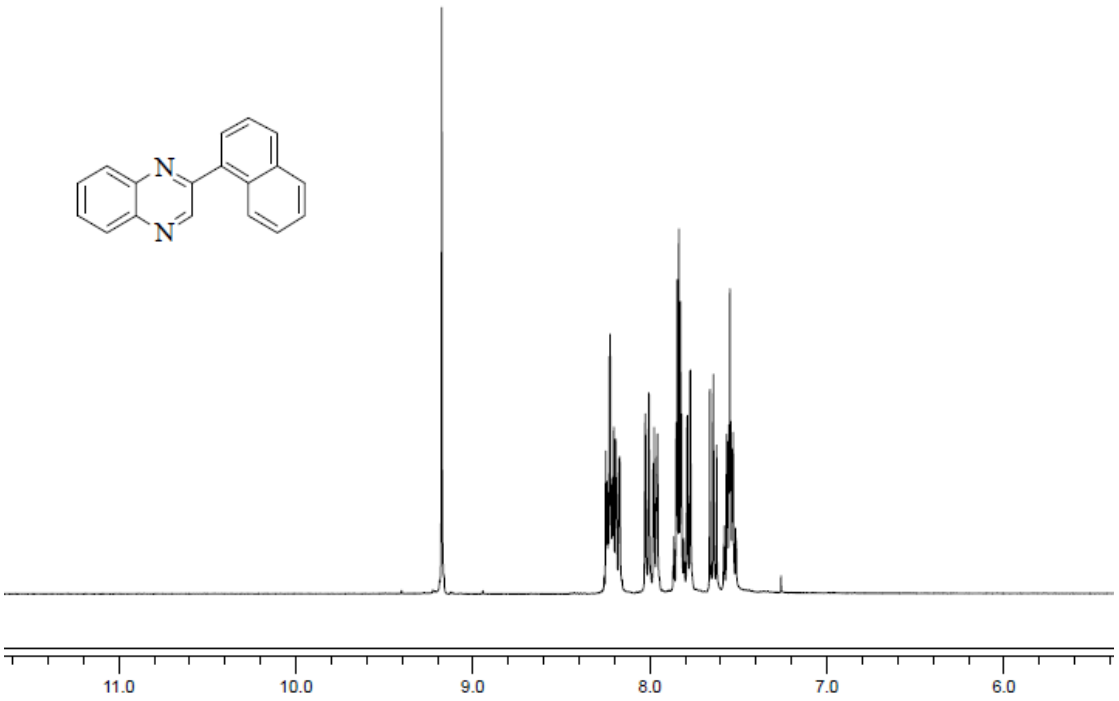
EKLER

Bu bölümde sentezlenen α-keto oksimler ve bunlardan sentezlenen çeşitli kinoksalin bileşiklerinin, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spektrumları ve FT-IR spektrumları verilmiştir.

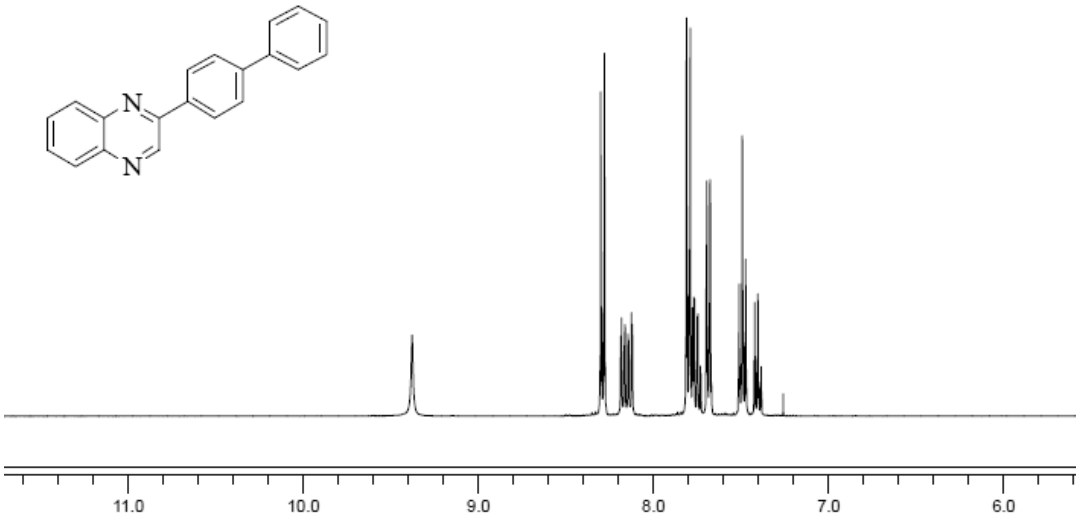
EK-1: Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H-NMR Spektrumları



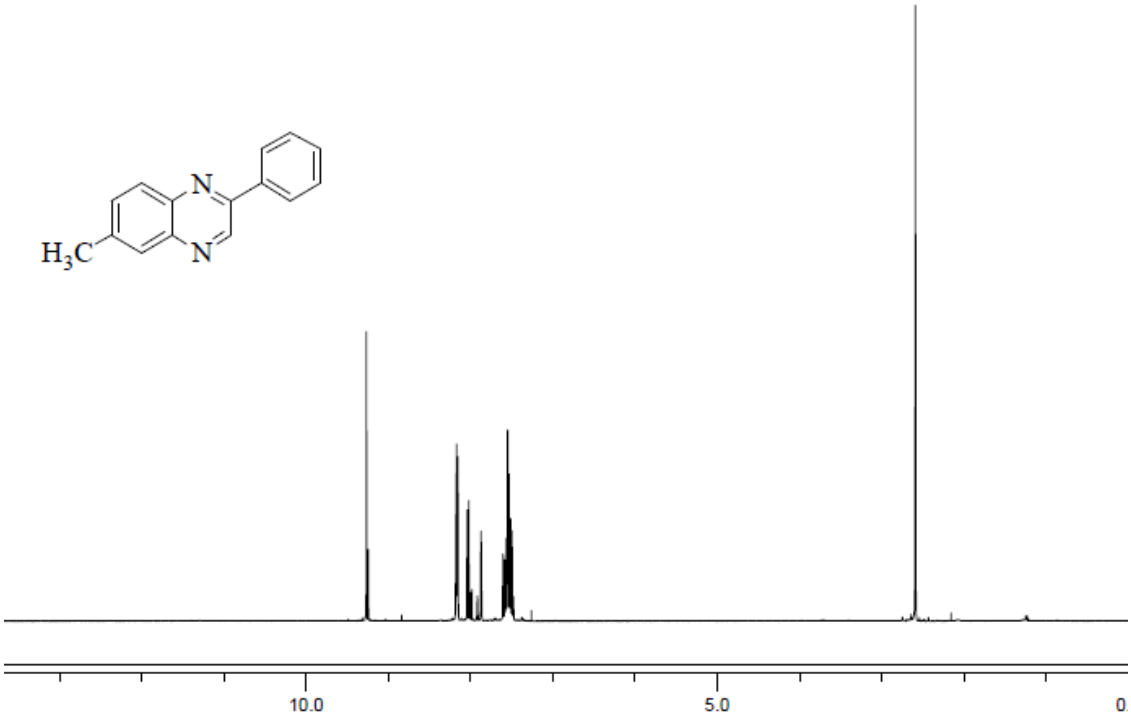
Şekil E1.1. 2-Fenilkinoksalin'in ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



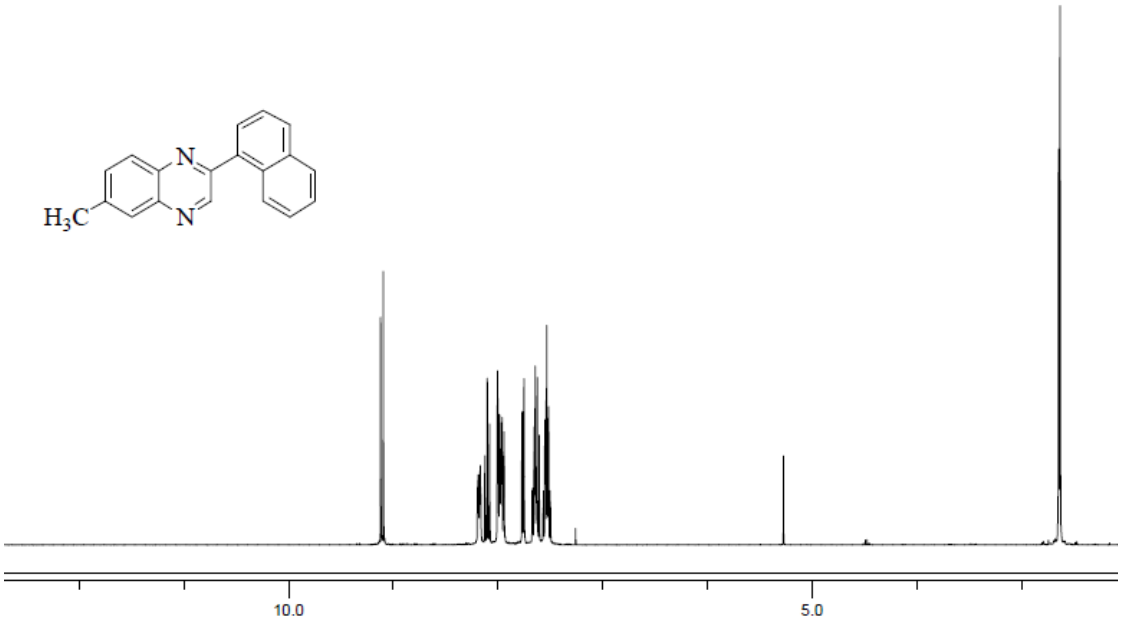
Şekil E1.2. 2-(α)-Naftilkinoksalin'in ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



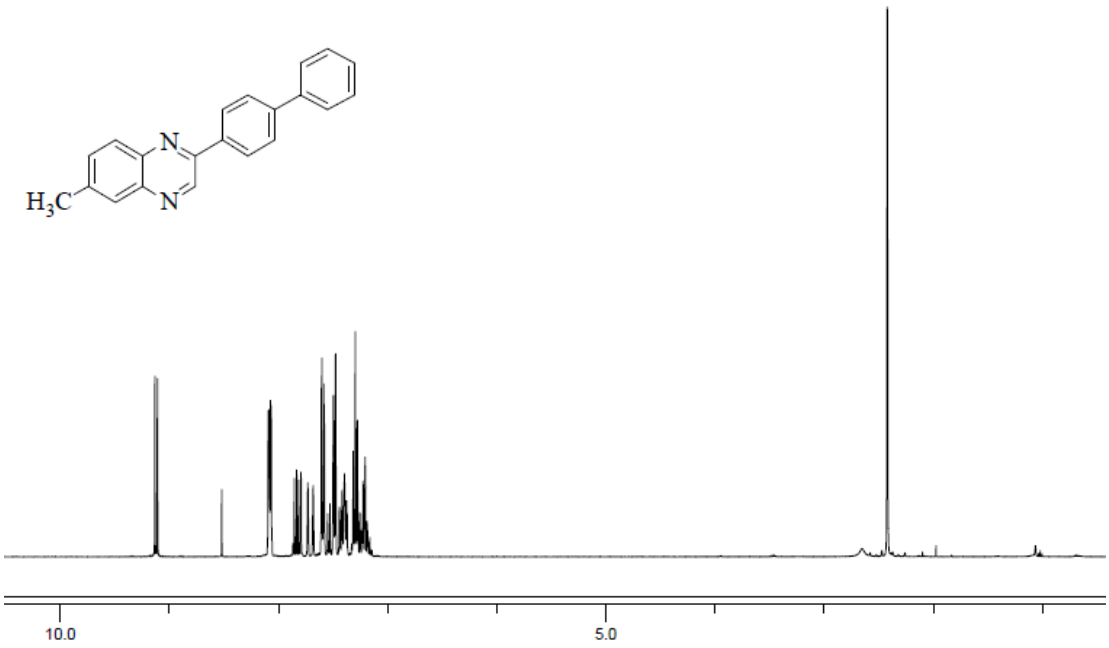
Şekil E1.3. 2-(4)-Bifenilkinoksalin'in ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



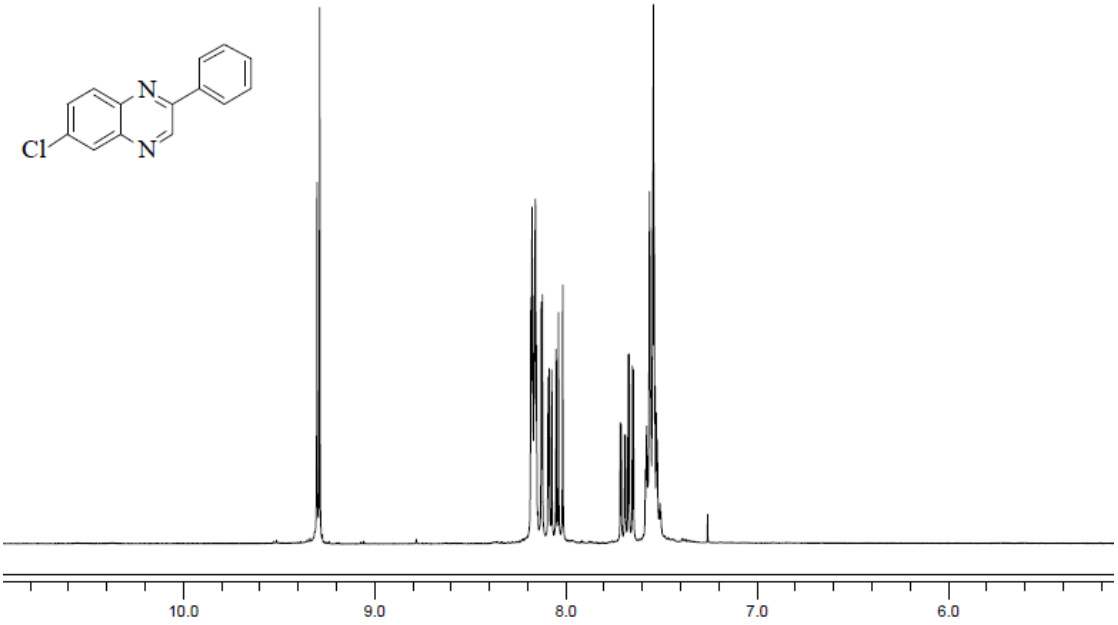
Şekil E1.4. 6-Metil-2-fenilkinoksalin'in ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



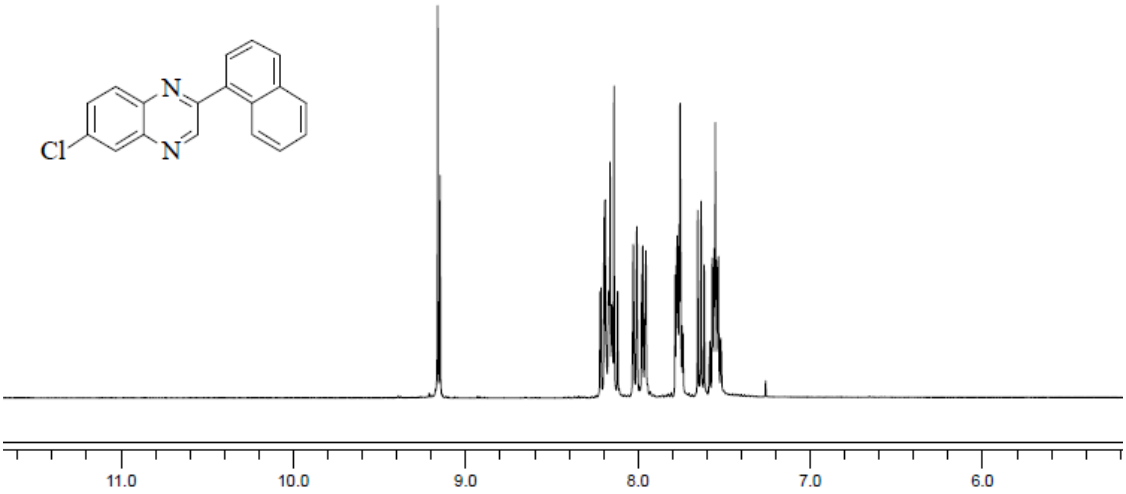
Şekil E1.5. 6-Metil-2-(α)-naftilkinoksalin'in ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



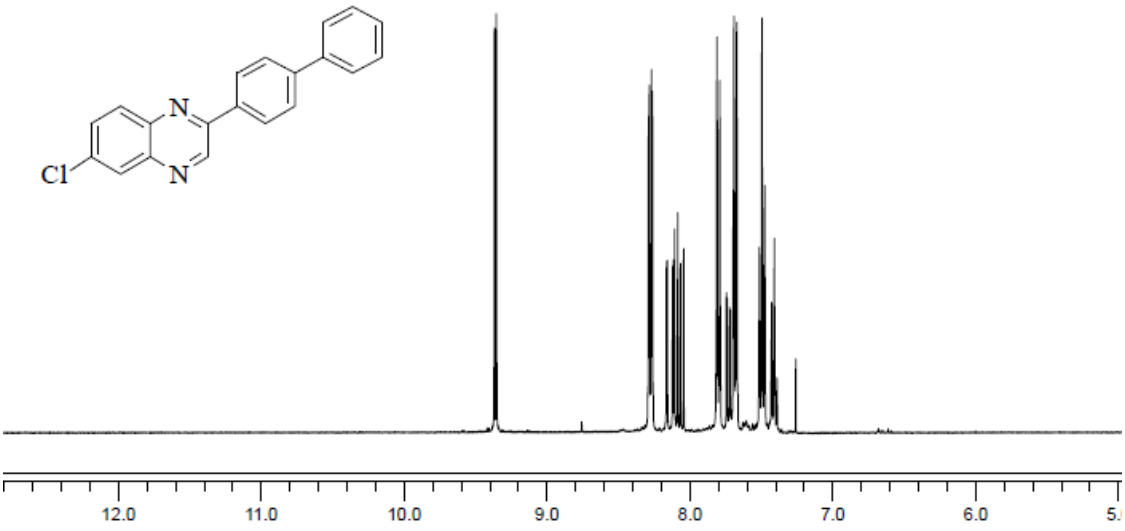
Şekil E1.6. 6-Metil-2-(4)-bifenilkinoksalin'in ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil E1.7. 6-Klor-2-fenilkinoksalin'in ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

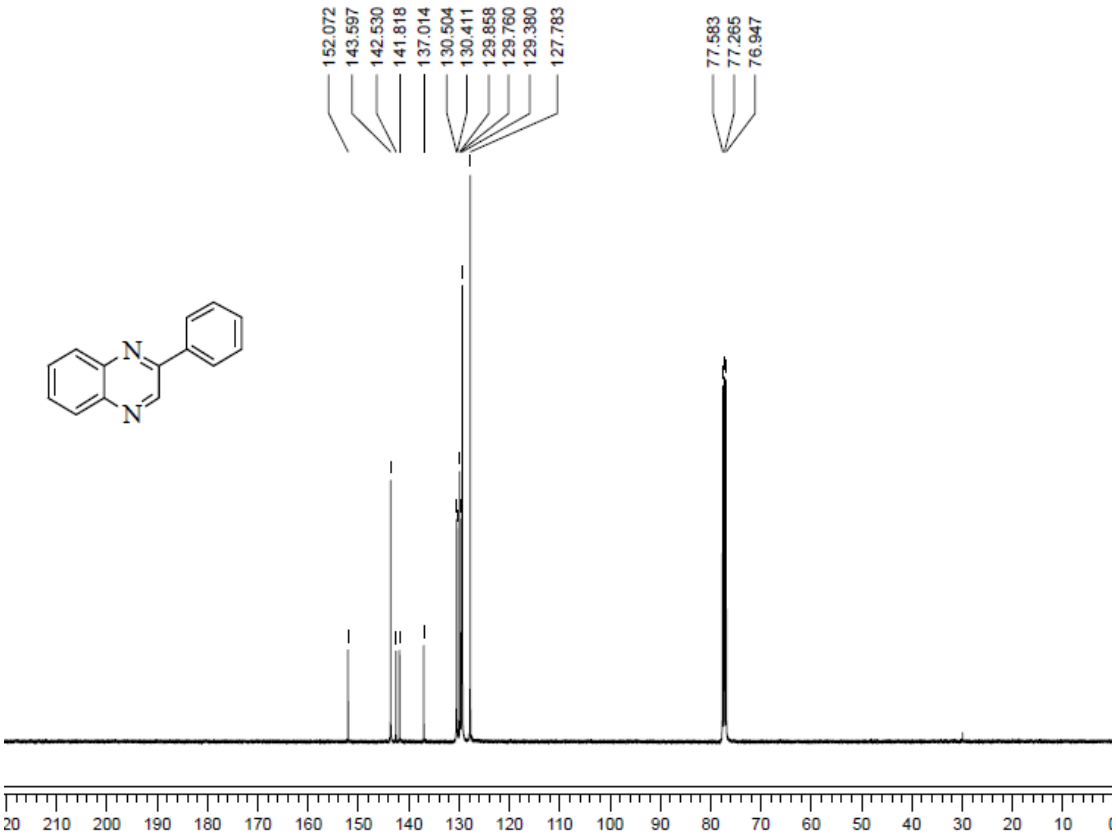


Şekil E1.8. 6-Klor-2-(α)-naftilkinoksalin'in ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

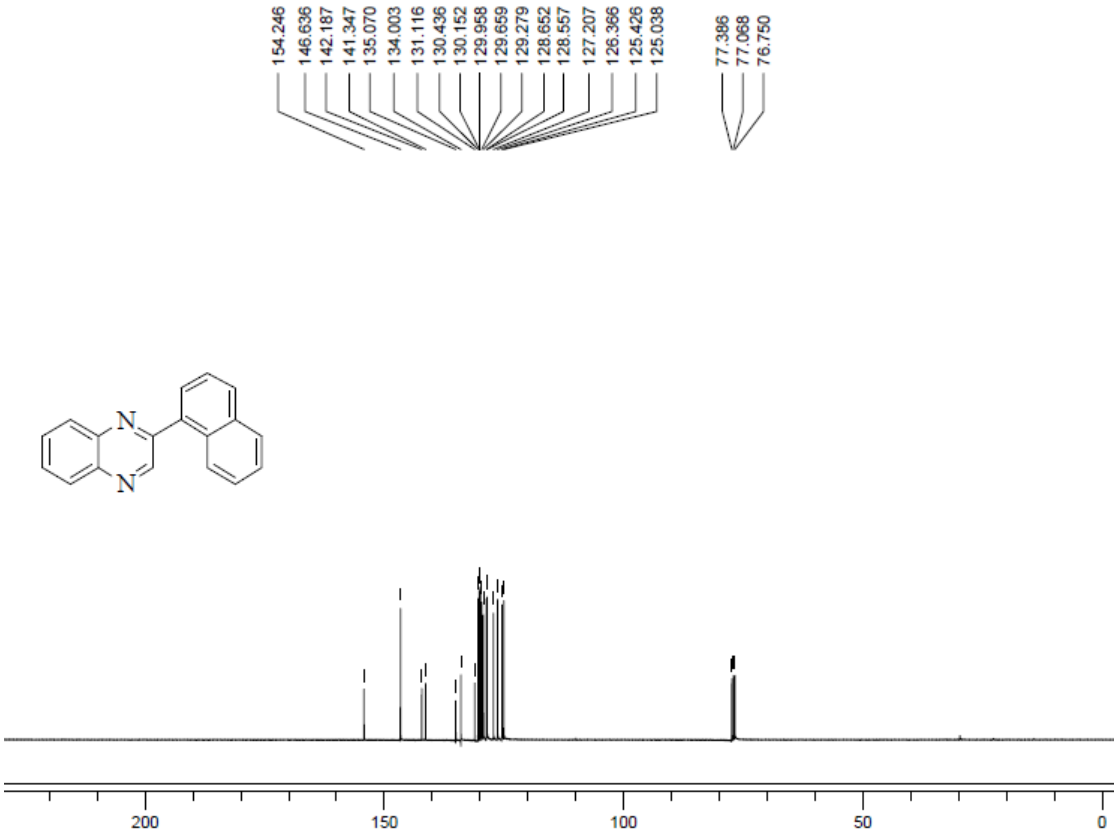


Şekil E1.9. 6-Klor-2-(4)-bifenilkinoksalin'in ^{1}H-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

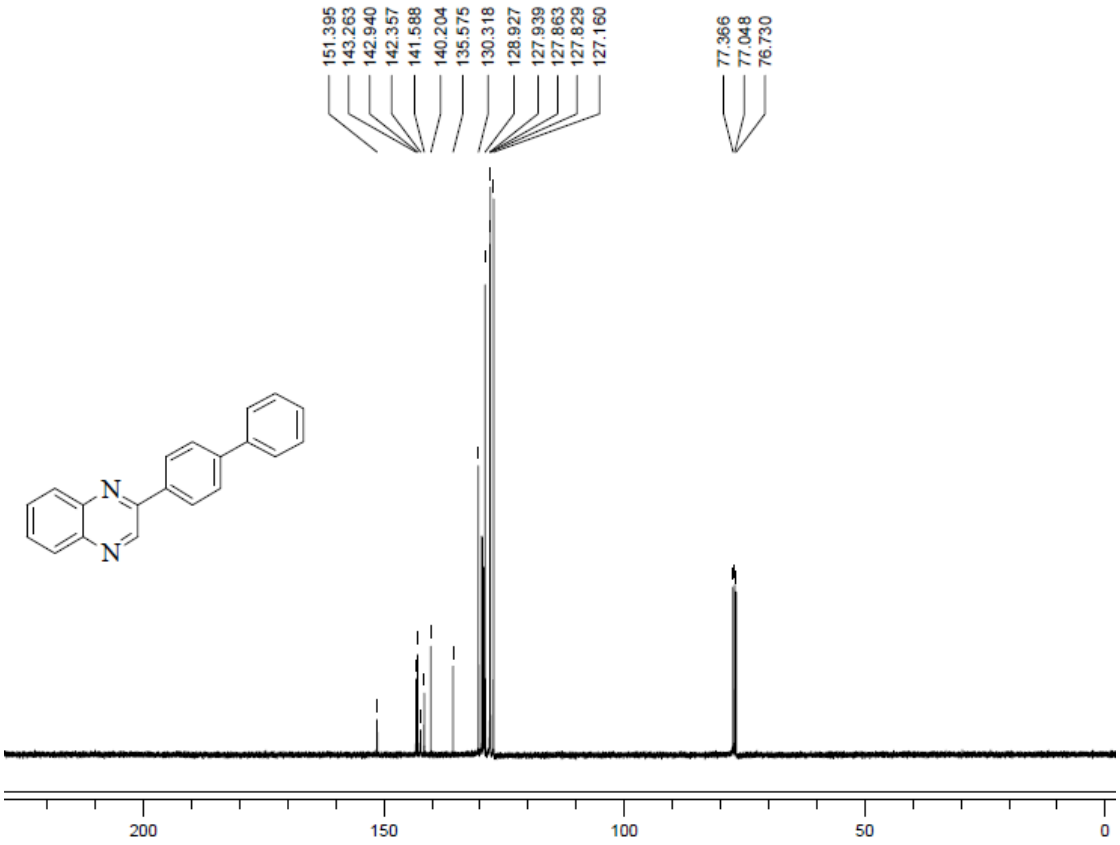
EK-2: Sentezlenen Bileşiklerin ^{13}C-NMR Spektrumları



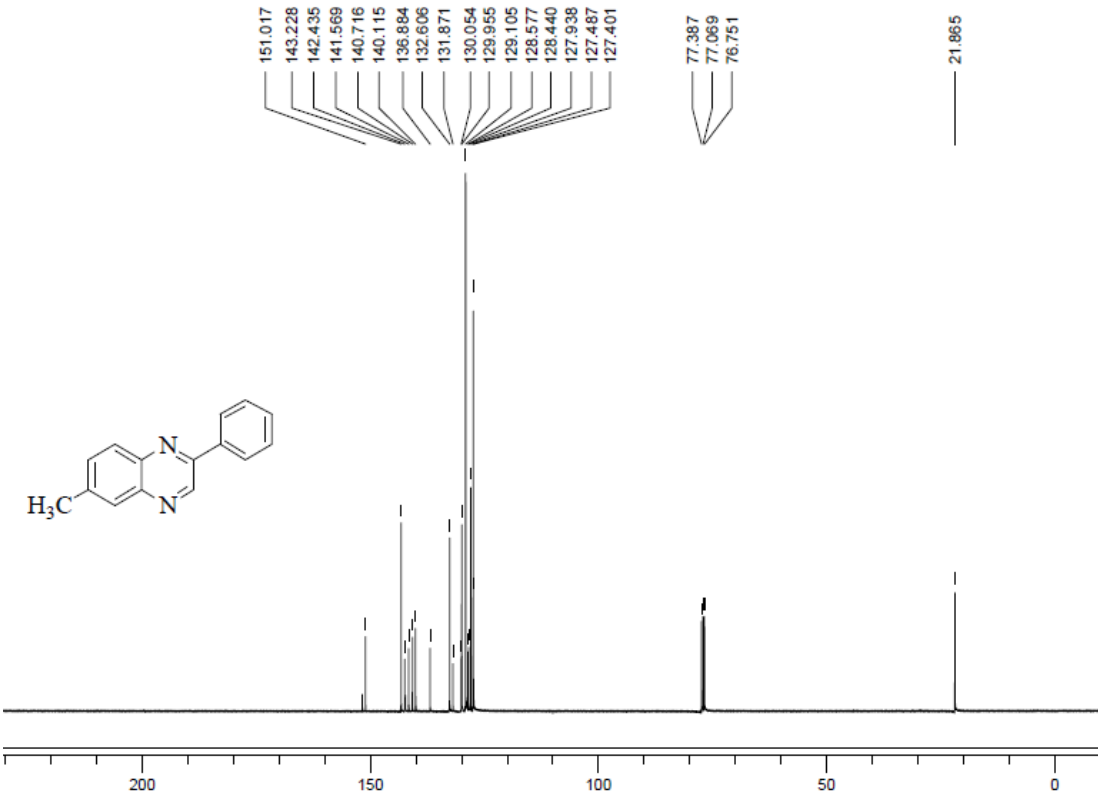
Şekil E2.1. 2-Fenilkinoksalin'in ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



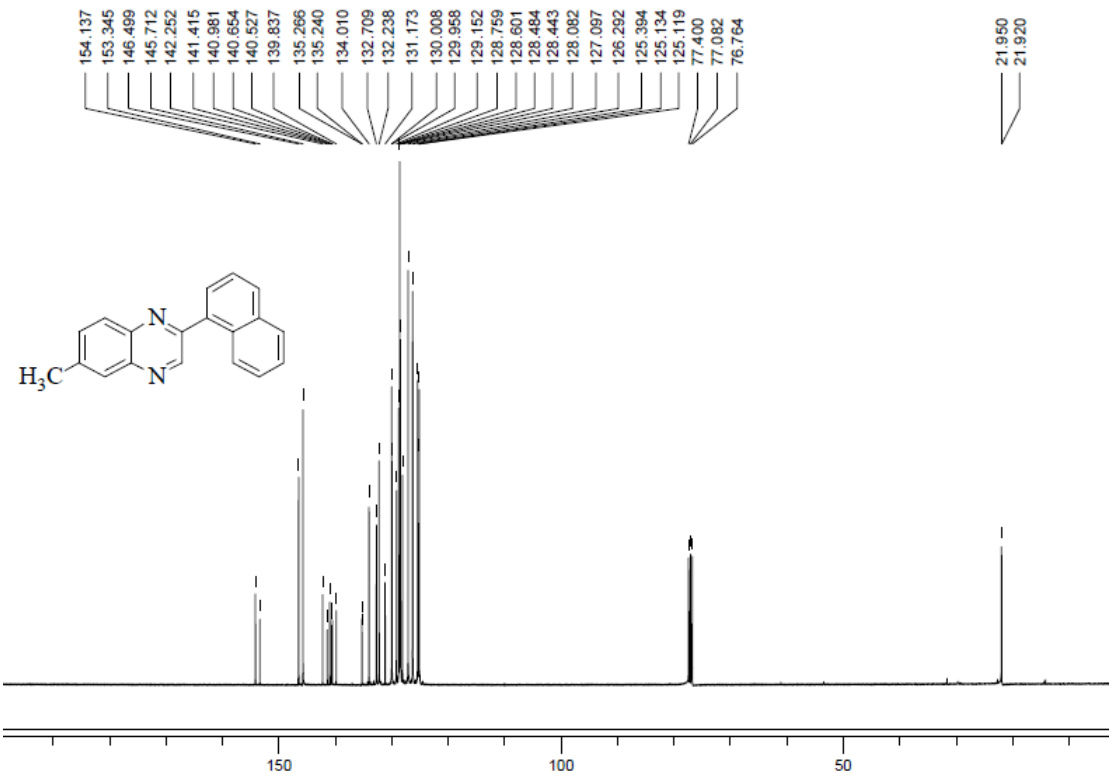
Şekil E2.2. 2-(α)-Naftilkinoksalin'in ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



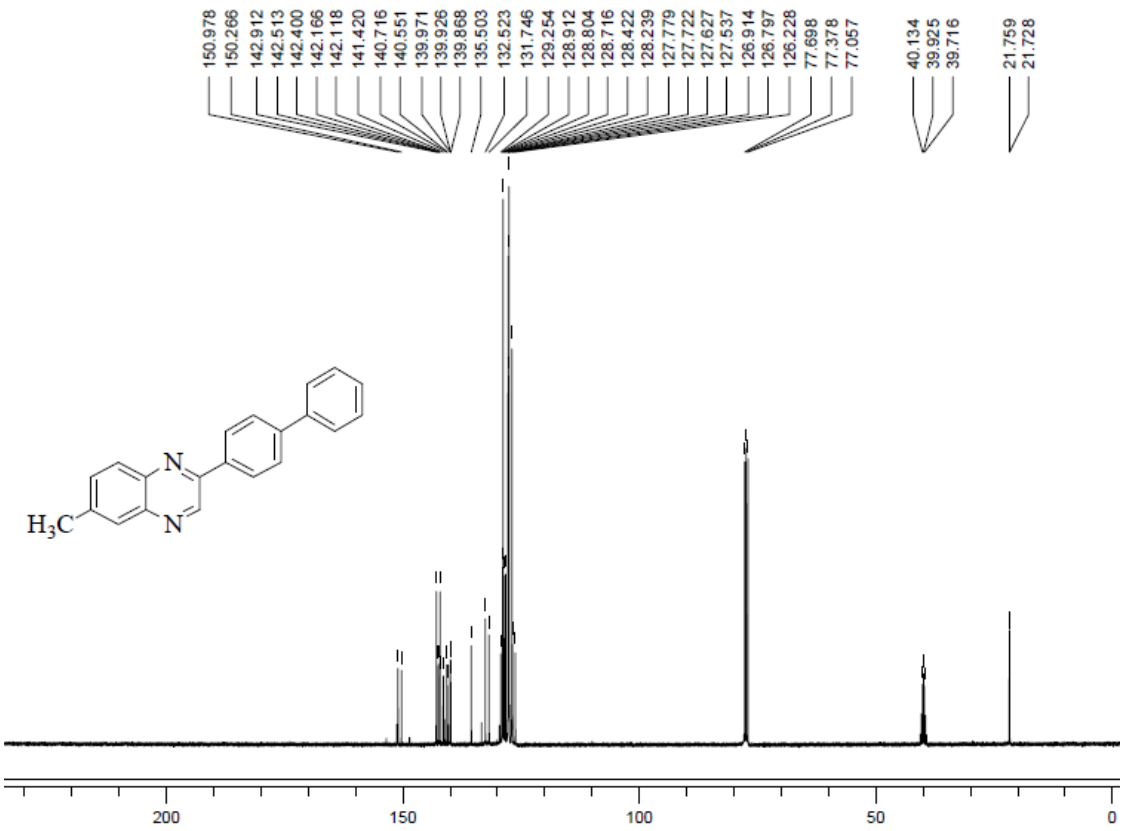
Şekil E2.3. 2-(4)-Bifenilkinoksalin'in ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



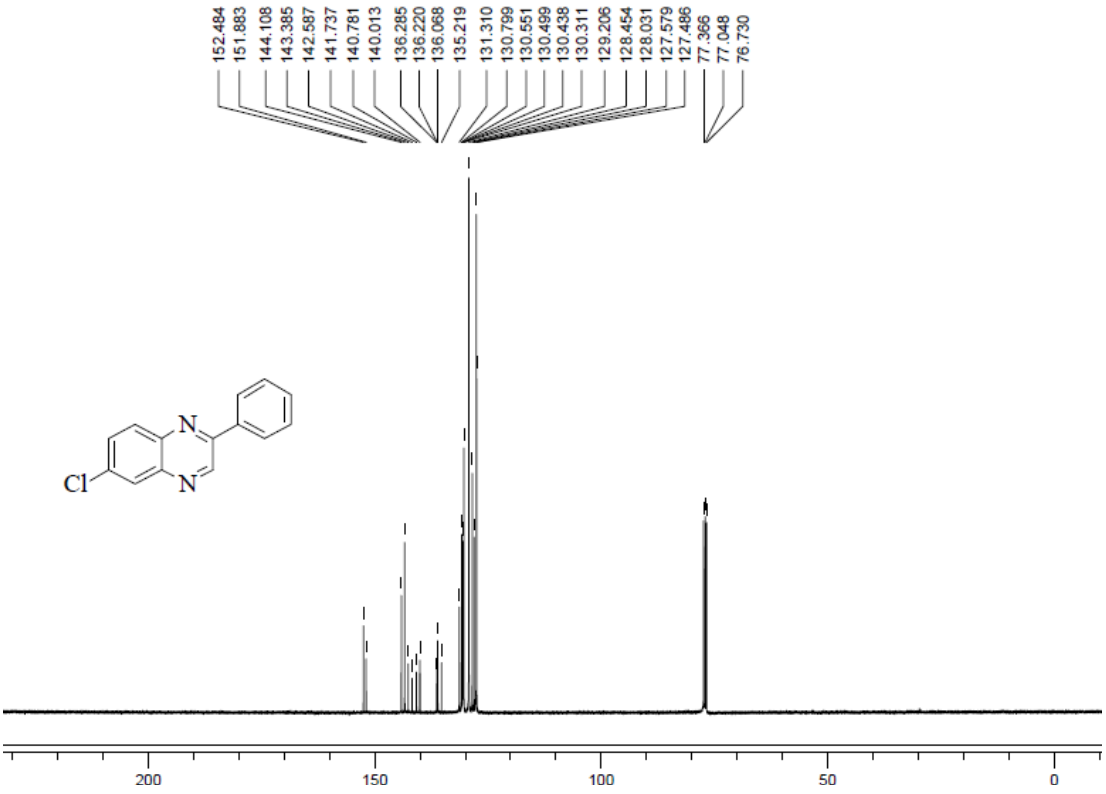
Şekil E2.4. 6-Metil-2-fenilkinoksalin'in ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



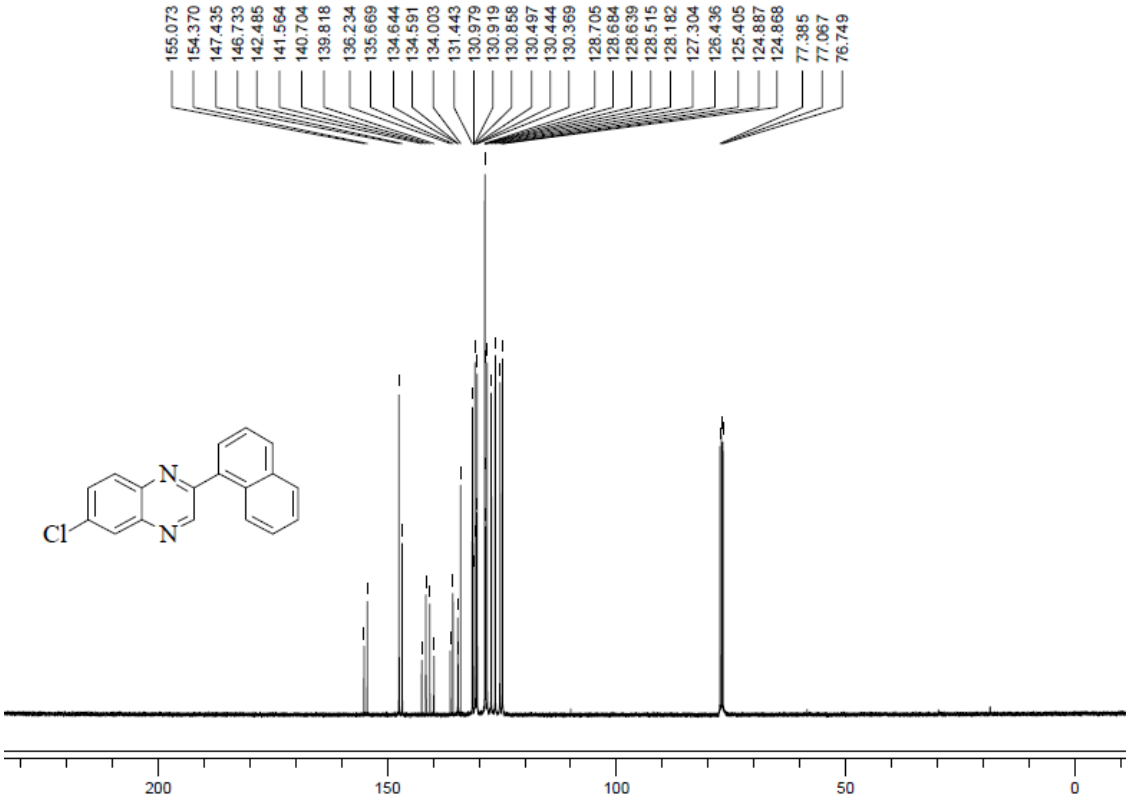
Şekil E2.5. 6-Metil-2-(α)-naftilkinoksalin'in ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



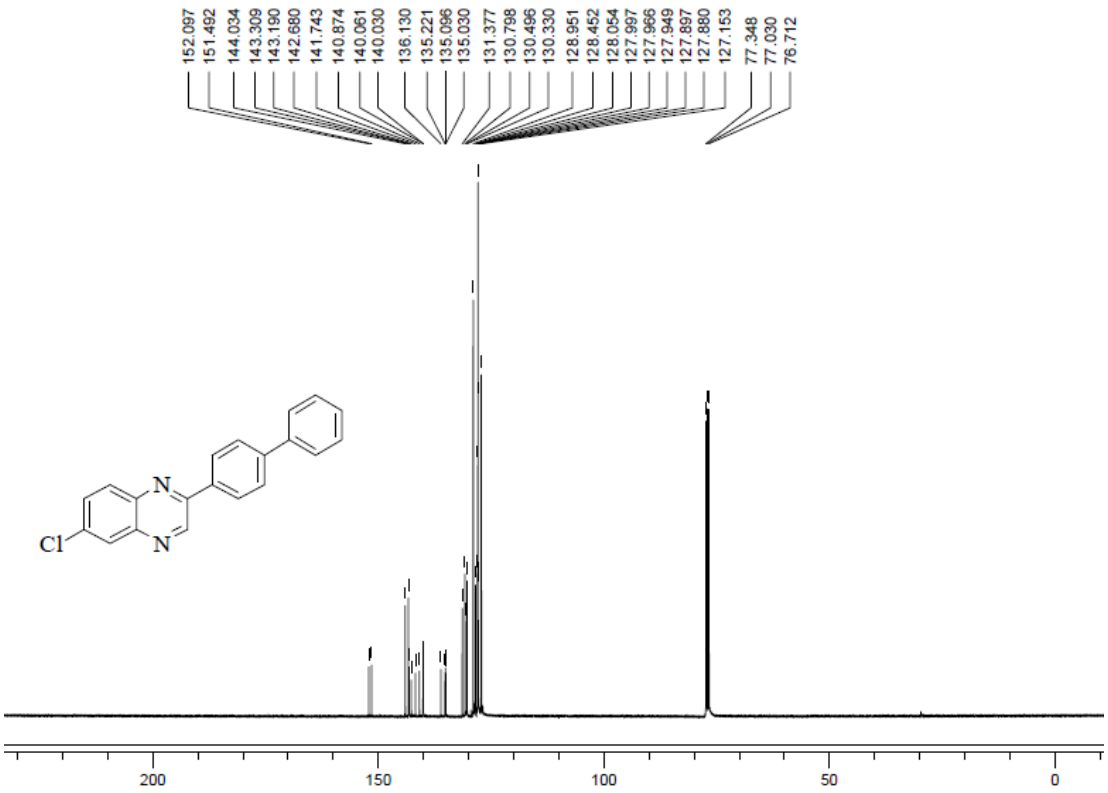
Şekil E2.6. 6-Metil-2-(4)-bifenilkinoksalin'in ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)



Şekil E2.7. 6-Klor-2-fenilkinoksalin'in ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

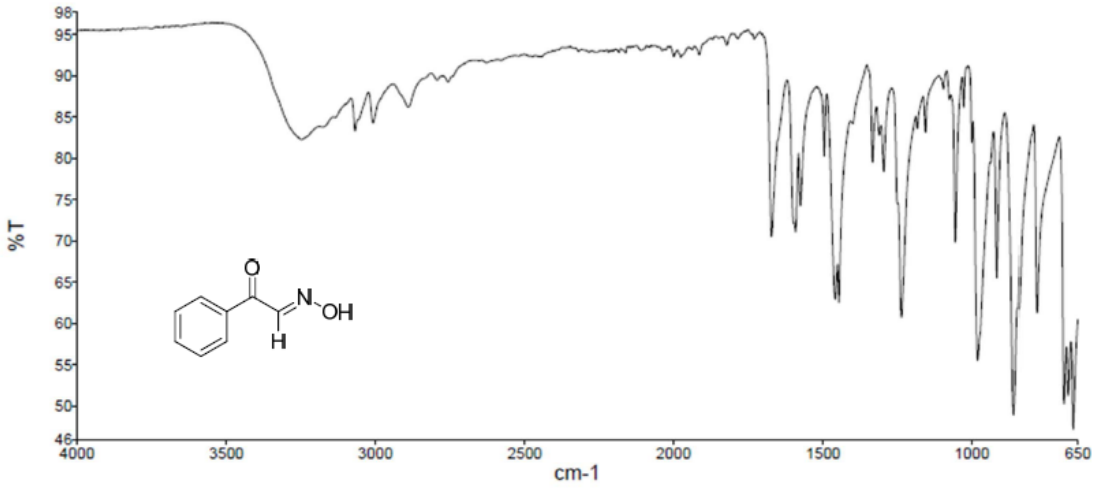


Şekil E2.8. 6-Klor-2-(α)-naftilkinoksalin'in ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

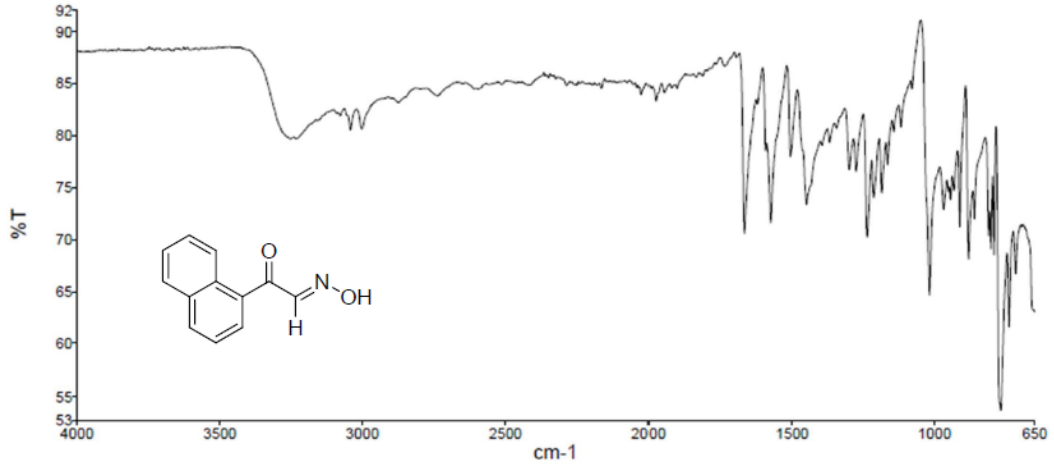


Şekil E2.9. 6-Klor-2-(4)-bifenilkinoksalin'in ^{13}C-NMR spektrumu ($CDCl_3$)

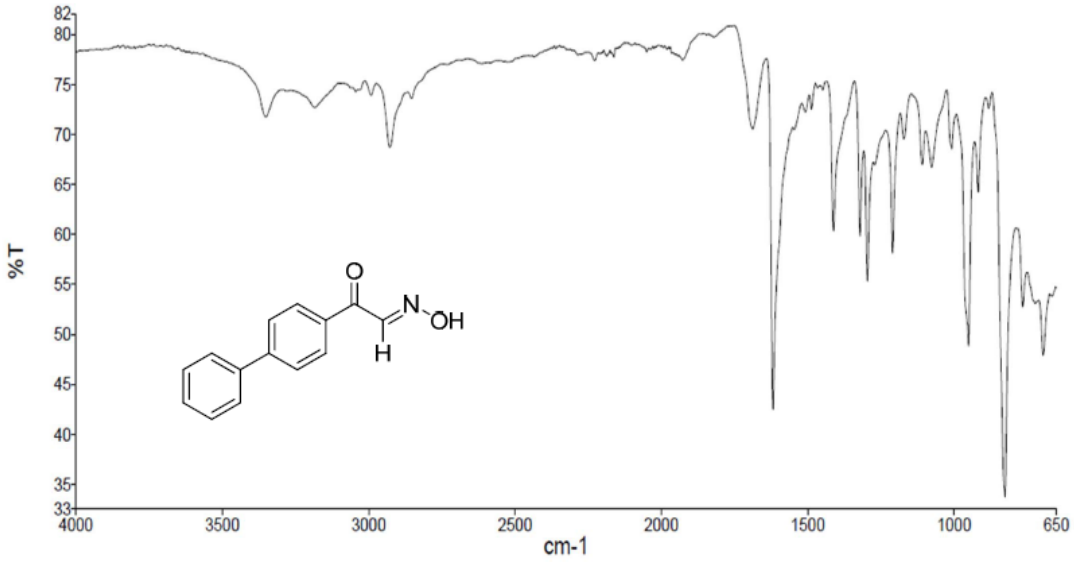
EK-3: Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



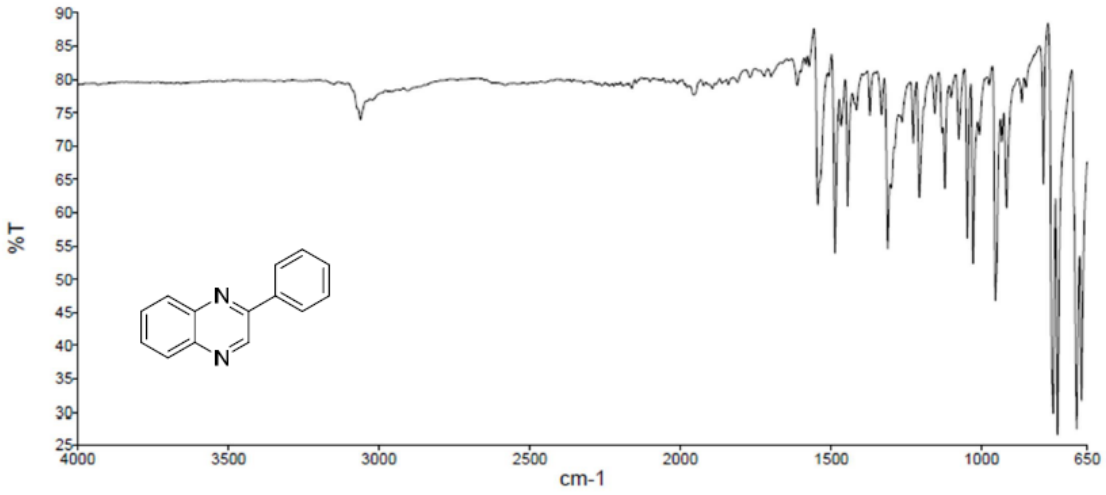
Şekil E3.1. İsonitrosoasetofenon bileşiğinin FT-IR Spektrumu



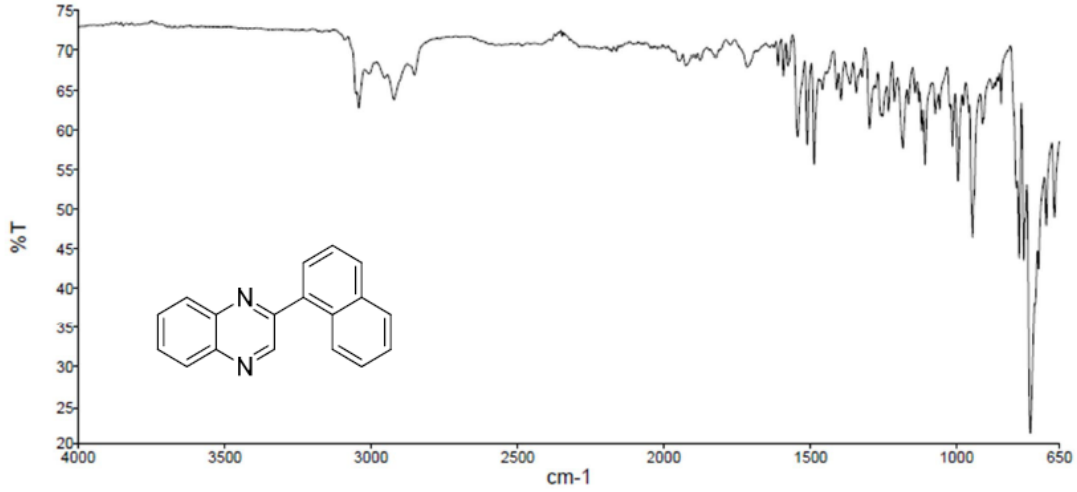
Şekil E3.2. İsonitroso-1-asetilnaftalin bileşiğinin FT-IR Spektrumu



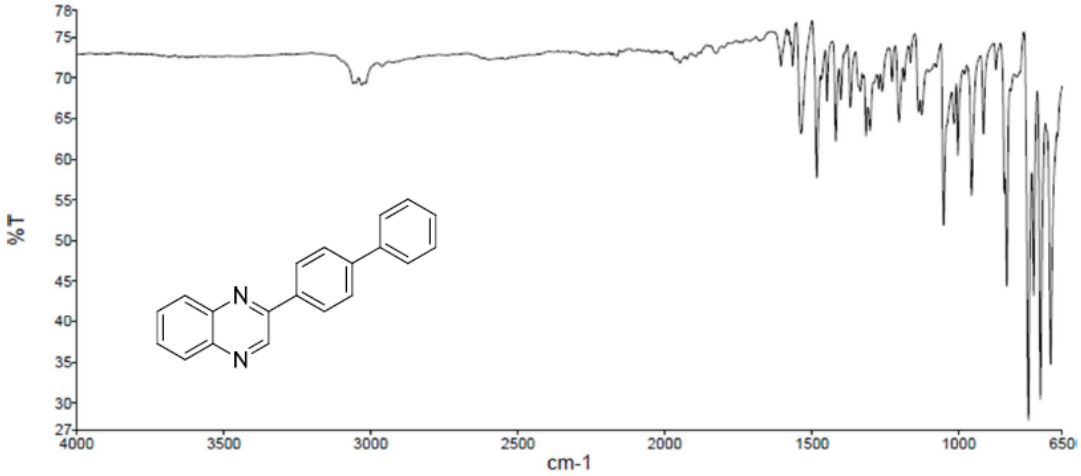
Şekil E3.3. . İsonitroso-4-asetilbifenil bileşiğinin FT-IR Spektrumu



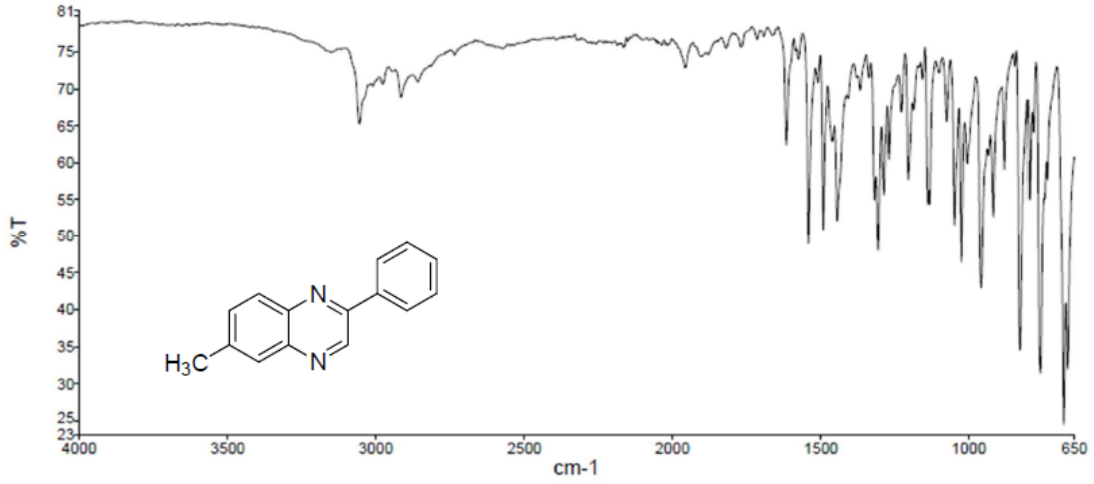
Şekil E3.4. 2-Fenilkinoksalin bileşiğinin FT-IR Spektrumu



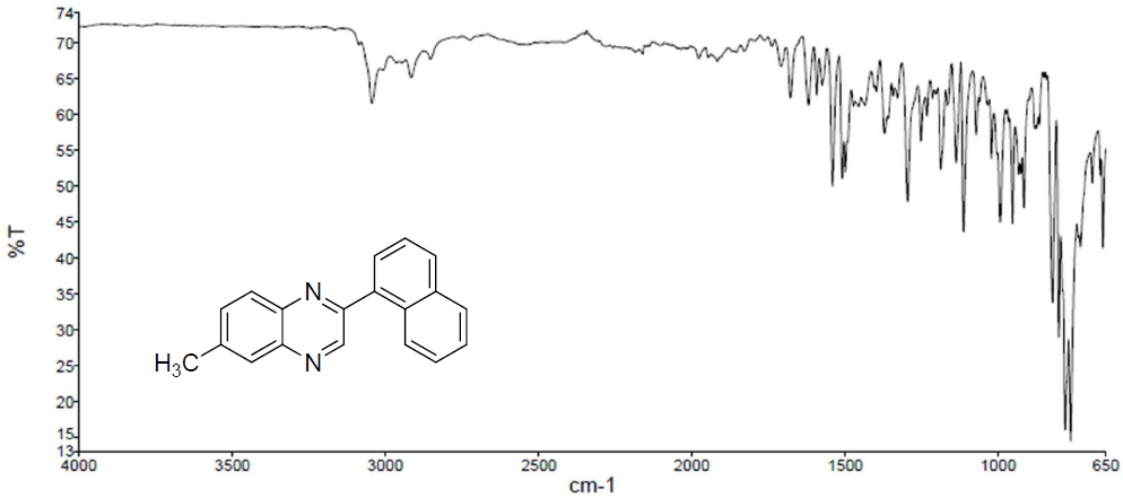
Şekil E3.5. 2-(α)-Naftilkinoksalin bileşiğinin FT-IR Spektrumu



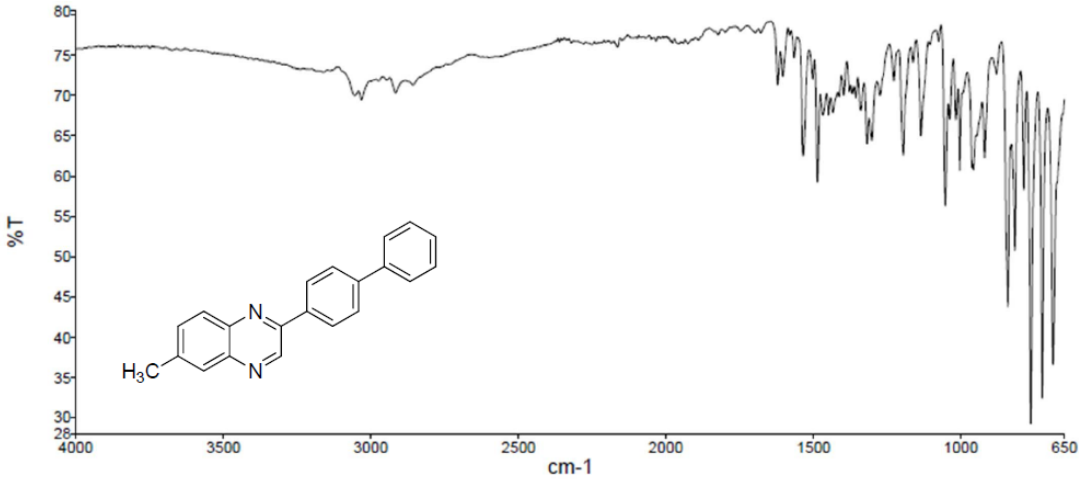
Şekil E3.6. 2-(4)-Bifenilkinoksalin bileşiğinin FT-IR Spektrumu



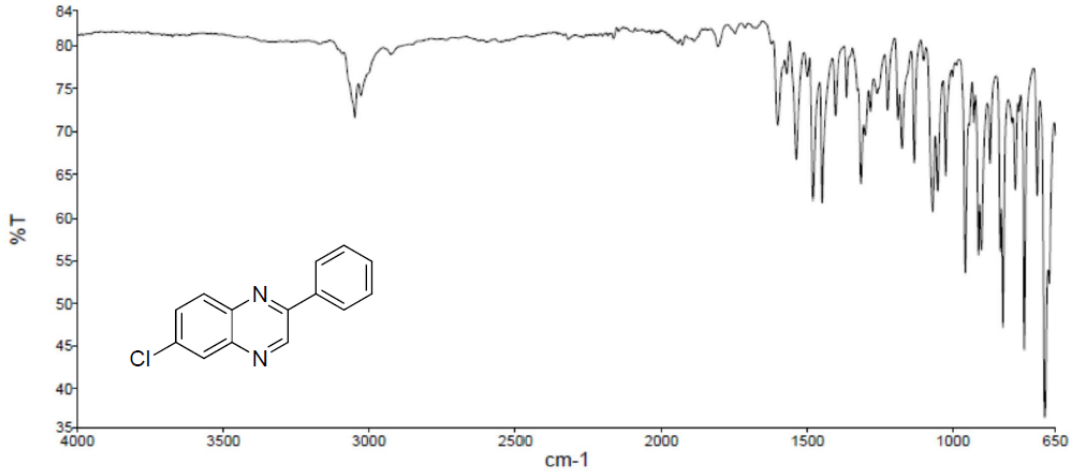
Şekil E3.7. 6-Metil-2-fenilkinoksalin bileşiğinin FT-IR Spektrumu



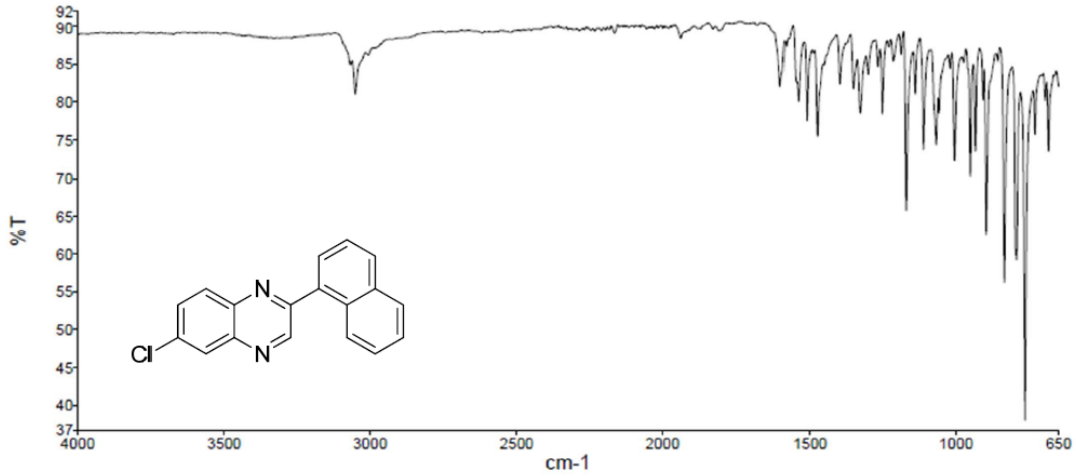
Şekil E3.8 6-Metil-2-(α)-naftilkinoksalin bileşiğinin FT-IR Spektrumu



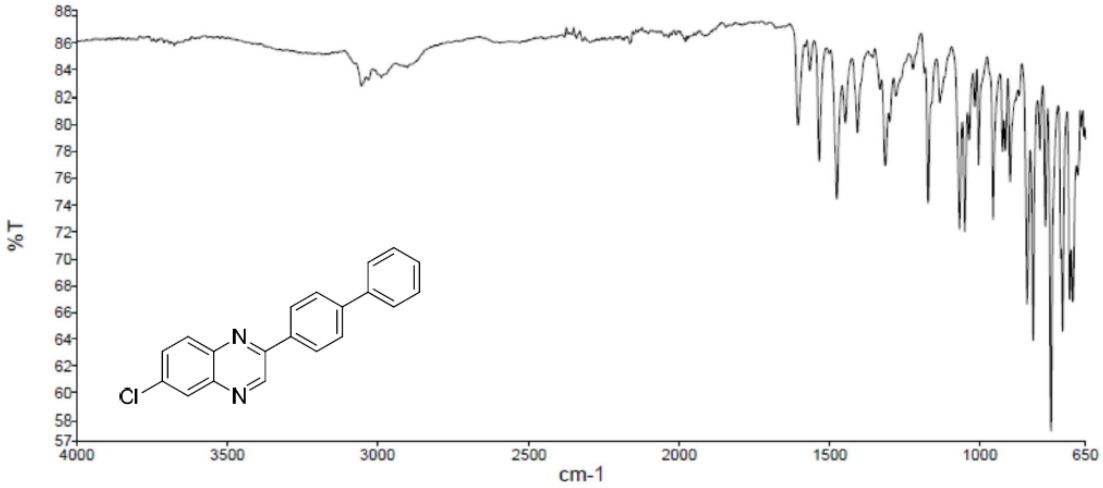
Şekil E3.9. 6-Metil-2-(4)-bifenilkinoksalin bileşiğinin FT-IR Spektrumu



Şekil E3.10. 6-Klor-2-fenilkinoksalin bileşiğinin FT-IR Spektrumu



Şekil E3.11. 6-Klor-2-(α)-naftilkinoksalin bileşiğinin FT-IR Spektrumu



Şekil E3.12. 6-Klor-2-(4)-bifenilkinoksalin bileşiğinin FT-IR Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Çiğdem HEPBAY
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya/1986
Telefon : 0 532 132 99 23
Faks : -
e-mail : gokci_8486@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Burdur Anadolu Lisesi-BURDUR	2004
Üniversite	:	Gazi Üniversitesi Fen-Ed. Fakültesi-ANKARA	2008
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	
Doktora	:		