**T.C.**
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# FURANİL VE BENZOFURANİLGLİOKSİM TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

**Duygu AYDIN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**
**KİMYA ANABİLİM DALI**
**KONYA, 2010**

**T.C.**
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# FURANİL VE BENZOFURANİLGLİOKSİM TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

**Duygu AYDIN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**
**KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez, 19.01.2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
(Danışman)

Prof. Dr. Mehmet SEZGİN
(Üye)

Prof. Dr. H. İsmet UÇAN
(Üye)

# ÖZET

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

## FURANİL VE BENZOFURANİLGLİOKSİM TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

**Duygu AYDIN**

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

2010, Sayfa 60

Jüri:

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

Prof. Dr. Mehmet SEZGİN

Prof. Dr. H. İsmet UÇAN

Bu çalışmada; 2-asetilfuran ve 2-asetilbenzofuran'dan çıkılarak nitrosolama metodu ile önce 2-isonitrosoasetilfuran ve 2-isonitrosoasetilbenzofuran sentezlenmiş olup, daha sonra bunların $NH_2OH.HCl$ ile reaksiyonundan furanilglioksim ve benzofuranilglioksim sentezlenmiştir. Sentezlenen bu 4 ligandın (keto oksim ve glioksim) Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II) tuzları ile kompleksleri izole edildi. Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, NMR, Elemental Analiz ve AAS teknikleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Furan, Benzofuran, Oksim.

## ABSTRACT

Master Thesis

**THE SYNTHESIS OF FURANYL AND BENZOFURANYLGLYOXIME DERIVATIVES AND THE INVESTIGATION OF THEIR SOME METAL COMPLEXES**

**Duygu AYDIN**

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry

Supervisors: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
2010, page: 60

Jury: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof. Dr. Mehmet SEZGİN
Prof. Dr. H. İsmet UÇAN

In this study, setting forth from 2-acetylfuran and 2-acetylbenzofuran; 2-isonitrosofuran and 2-isonitrosoacetylbenzofuran have been synthesized, and then, later with a reaction with $NH_2OH.HCl$ furanylglyoxime and benzofuranylglyoxime have been synthesized. The complexes of this four ligand with Ni(II), Co(II), Cd(II), and Cu(II) salts were isolated. The conformation of all the combinations were tried using FT-IR, NMR and Elemental Analysis and AAS techniques to be highligted.


**Keywords:** Furan, Benzofuran, Oxime.

# ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü`ne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tezimi yöneten ve çalışmalarımın her safhasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve önerileriyle bana her zaman yol gösteren kıymetli hocam Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yakın ilgisini ve desteklerini gördüğüm Öğr. Gör. Fatih SEVGİ'ye, Arş. Gör. Önder ALICI'ya, Hatice CEYLAN'a ve Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına ve çalışma arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca, tahsil hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Duygu AYDIN

KONYA - 2010

# İÇİNDEKİLER

ÖZET……

ABSTRACT…….ii

ÖNSÖZ……iii

İÇİNDEKİLER……...iv

1. GİRİŞ……1
1.1. Oksimler ve Özellikleri……...2
1.1.1. Oksimlerin Bazı Spektroskopik Özellikleri...…....……....5
1.1.2. Oksimlerin Elde Edilme Metodları. ……...7
1.1.3. Oksimlerin Reaksiyonları……...8
1.1.4. Oksimlerin Kompleksleri……..14
1.1.5. Oksimlerin Kullanım Alanları……..20
1.2. Furan ve Benzofuran Türevleri……..22
1.2.1. Furan ve Özellikleri..……22
1.2.2. Furan ve Türevlerinin Elde Edilişi..……..24
1.2.3. Furan'ın Reaksiyonları …….25
1.2.4. Benzofuran ve Özellikleri...…..……28
1.2.5. Benzofuranın Elde Edilişi…….29

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI……...31

3. MATERYAL ve METOT……...32
3.1. Araştırmada Kullanılan Kimyasal Maddeler…….32
3.2. Kullanılan Aletler……..32

4. DENEYSEL BÖLÜM……33
4.1. 2-İsonitrosoasetilfuranSentezi……...33
4.2. 2-Furanilglioksim …….33
4.3. 2-İsonitrosoasetilbenzofuran Sentezi…….34
4.4. 2-Benzofuranilglioksim Sentezi...……..35
4.5. 2-İsonitroso asetilfuran'ın Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) Komplekslerinin Sentezi……..……36
4.6. Furanilglioksimin Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) Komplekslerinin Sentezi…36
4.7. 2-İsonitrosoasetilbenzofuran'ın Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) Kompleksleri nin Sentezi……..……36
4.8. Benzofuranilglioksimin Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) Komplekslerinin Sentezi…….37

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ……38

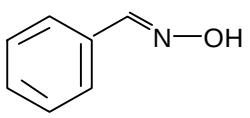
6. KAYNAKLAR……...43

7. EKLER……...52

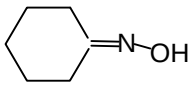
# 1. GİRİŞ

## 1.1. Oksimler ve Özellikleri

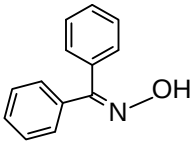
Oksimlerin genel formülleri RCH=NOH veya $R_1R_2C$=NOH olarak gösterilirler. Oksim kelimesi oksi-imin kelimelerinden gelmektedir. Oksimler türetildikleri aldehit ve ketonların sonlarına oksim kelimesi eklenerek isimlendirilebildiği gibi (asetaldoksim, asetonoksim, benzofenonoksim), ana grup keton ve aldehit olmak şartıyla "hidroksimino" eki ile de isimlendirilmektedir. Örneğin asetonoksim [$CH_3$-C(NOH)-$CH_3$], 2-hidroksimino aseton olarak da isimlendirilir. İlk oksim çalışması Meyer tarafından 1882 de yapılmıştır. Aşağıda bazı oksimlerin isimlendirilmeleri verilmiştir.




a) Benzaldoksim



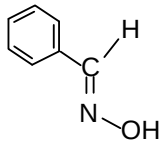

b) Siklohekzanon oksim




c) Benzofenon oksim

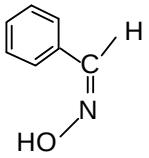
Oksimler genellikle renksiz, orta derecede erime noktasına sahip maddelerdir. Kendi kaynama noktalarında bozulmazlar. Oksimler amfoter özellik göstermektedir. Oksimlerin asitlik özellikleri, OH grupları üzerindeki oynak protondan; bazik özelliği ise, azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinden kaynaklanır. Bu yüzden oksimler suda az, asit ve bazların seyreltik çözeltilerinde ise kolayca çözünmektedir. Basit oksimlerin pKa'ları 10 ile 12 arasındadır. *vic*-Dioksimler ise monooksimlere göre daha kuvvetli asidik özellik gösterir. Oksimlerde α-Keto grubunun bulunması asitlik gücünü artırmaktadır ve bu tip oksimlerin pKa'ları 7-10 arasında değişmektedir. Bu yüzden α-dioksimler, monooksimlerden daha kuvvetli asittir (Hüseyinzade ve İrez 1990).

Oksimler ve türevlerinin geometrik izomerleri, *syn-(cis*) ve *anti*- ön ekleriyle anlatılmaktadır (Smith 1966). *Syn* ön eki oksim grubunun çift bağı etrafındaki hidrojen ve hidroksil ile aynı tarafta, *anti* ön eki ise zıt tarafta olması halinde kullanılır. Şekil 1.1.




*syn*- Benzaldoksim

e.n: 35 ºC

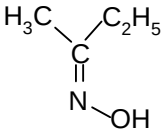



*anti*-Benzaldoksim

e.n: 132 ºC

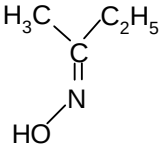
**Şekil 1.1.** Monooksimlerde geometrik izomeri

Asimetrik ketonlardan meydana gelen oksimlerde ise izomer yapılar referans alınan gruba göre değişebilir. Örneğin etil metil ketoksimi iki şekilde isimlendirebiliriz (Moller 1966).




*syn*-Etil metil ketoksim *veya*

*anti*- Metil etilketoksim

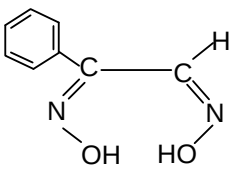



*syn*-Metil etil ketoksim *veya*

*anti*- Etil metil ketoksim

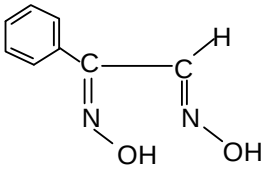
**Şekil 1.2.** Ketoksimlerde geometrik izomeri

*vic*-Dioksimlerde ise izomerlik, OH gruplarının birbirlerinin pozisyonlarına bağlı olarak kullanılmaktadır. Komşu OH gruplarınn aynı tarafa yönlendiği yapılar *syn*-, zıt tarafa yönlendiği yapılar *anti*- ve birbirine paralel yönlendiği yapılar *amphi*- olarak adlandırılır (Nesmeyanov 1974), Şekil 1.3.



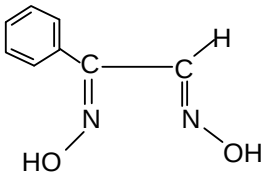

*syn*-Fenilglioksim

e.n.:212-214 $^0$C




a*mphi*-Fenilglioksim

e.n.: 164-166 $^0$C




*anti*-Fenilglioksim

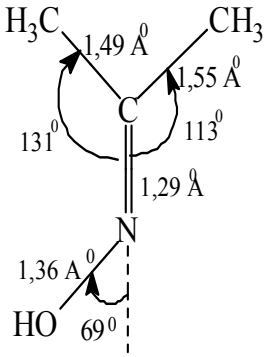
e.n.: 243-244 $^0$C

**Şekil 1.3.** vic-Dioksimlerde geometrik izomeri

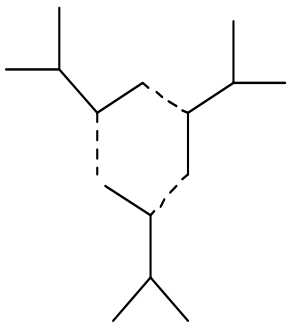
Oksimlerin *syn-*, *anti-* ve *amphi-* formları birbirlerinden farklı özellik gösterir. *Anti-* formu daha kararlı bir yapıya sahiptir. Aynı zamanda oksimlerin *anti-* formu organik reaksiyonlar için daha uygundur. Birçok katılma ve ayrılma reaksiyonları bu formda oluşur ( Burakevich ve ark.1971). Yine bazı istisnalar hariç *syn-* ve *amphi* formlarının erime noktaları *anti-* formlarına göre daha düşüktür (Smith 1966)

Bazı aldoksim ve ketoksimlerin değişik reaksiyon şartlarında, farklı olarak değişik şekillerde ele geçmeleri, bunların izomer olmalarıyla açıklanabilir. Böyle farklılıklar daha çok aromatik aldoksim ve ketoksimlerde gözlenmektedir.

Oksimlerin yapılarının aydınlatılmasında x-ışınları kristolografi yöntemi oldukça çok kullanılır. Örneğin asetonoksimin bağ açıları ve uzunlukları aşağıdaki gibi bulunmuştur. Şekil 1.4. Yine asetonoksimin molekülleri arasında kuvvetli hidrojen bağı meydana geldiği ve kristal halde yapısının trimer olduğu gösterilmiştir (Bierlein ve Lingafelter 1951), Şekil 1.5.




**Şekil 1.4.** Asetonoksimin bağ uzunlukları ve bağ açıları



**Şekil 1.5.** Asetonoksimin trimer yapısı

Bazı oksim bileşiklerinde, X-ışınları analiz yöntemi ile belirlenen bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 1.1'de, vic-dioksim komplekslerinin bağ uzunlukları ise Tablo 1.2'de verilmiştir (Chakravorty, 1974).

**Tablo 1.1.** Bazı oksimlerde bağ uzunluğu ve bağ açıları.

| Bileşik | Bağ uzunluğu ($A^o$) C=N | N=O | Bağ açısı ($^o$) $\diagdown C{=}N{-}O \diagup$ |
|---|---|---|---|
| Formaldoksim | 1.27 | 1.40 | 110 |
| Formamidoksim | 1.28 | 1.41 | 110 |
| Asetonoksim | 1.29 | 1.36 | 111 |
| Glioksim | 1.28 | 1.39 | 111 |
| Dimetilglioksim | 1.27 | 1.38 | 114 |
| Syn-p Klorobenzaldoksim | 1.26 | 1.40 | 111 |

**Tablo 1.2**: *vic*- Dioksim komplekslerinde bağ uzunluğu

| Bileşik | Bağ uzunluğu ($A^o$) M-N | C=N | N-O | O-H….H |
|---|---|---|---|---|
| $Ni(Hg)_2$ | 1.88 | 1.29 | 1.35 | 2.45 |
| $Pd(Hg)_2$ | 1.97 | 1.30 | 1.34 | 2.63 |
| $Pt(Hg)_2$ | 1.99 | 1.31 | 1.35 | 2.66 |
| $Ni(Hdmg)_2$ | 1.85 | 1.29 | 1.36 | 2.40 |
| $Pd(Hdmg)_2$ | 1.96 | 1.31 | 1.35 | 2.59 |
| $Pt(Hdmg)_2$ | 1.94 | 1.32 | 1.28 | 3.03 |

$H_2g$, glioksim; $H_2dmg$, dimetilglioksim.

Oksimler, metaller ile kompleks oluşturduğunda N-O bağ uzunluğunda yaklaşık 0.4 $A^o$ kadar bir kısalma olmakta, C=N de fazla bir değişme olmamaktadır. CNO bağ açısı serbest ligand durumuna göre yaklaşık $10^o$ açılmaktadır. Komplekslerde O-H....O köprüleri yaklaşık $175^o$'lik açıda oluşması, H….O bağ uzunluğunun 2.4 $A^o$ ve üzerinde olduğunu göstermektedir. Komplekslerde değişik metallerin bu bağ uzunluğuna etkileri, atom yarıçaplarındaki ( Ni< Pd < Pt ) artışla parelellik göstermiştir ( Chakravorty, 1974 ).

### 1.1.1. Oksimlerin Bazı Spektroskopik Özellikleri

Oksimlerin UV-VIS spektrumlarında, en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun n ----> Π * elektronik geçişine ait band olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlenir. Bu bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturduğu komplekslerde n ----> Π * geçişine ait bantlar bir miktar uzun dalga boylarına kaymaktadır. Ancak özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorpsiyon bantları, aromatik halkaya ait B bantları ile girişim yapabilmektedir. Örneğin 1,2-Fenilen-bis(aminoglioksim) için etil alkolde 280, 255, 245 nm'lerde absorpsiyon bantları gözlenmesine karşılık, dimetil formamid içinde Cu(II) kompleksi 360, 288 ve 269 nm'lerde ve Ni(II) kompleksi ise DMF'de 448, 343, 280 ve 268 nm'lerde absorpsiyon pikleri vermektedir (Koçak, 1984).

Aldoksim ve ketoksimler için karakteristik IR bantları 3300-3130 $cm^{-1}$ deki ν(OH), 1660-1600 $cm^{-1}$ ν(C=N) ve 1000-930 $cm^{-1}$ deki ν(NO) titreşimleridir, (Avram ve Mateescu, 1972, Ungnade ve ark. 1963, Silverstein ve ark. 1974). *Vic*-Dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. *Anti*-dioksimlerde (O-H) grubları birbirine zıt doğrultularda yönlenmişlerdir. (O-H) stretching titreşiminin *anti*- formundaki oksimlerde *amfi*-formundakilere nazaran daha yüksek frekansta bulunduğu literatürlerde belirtilmektedir (Avram ve Mateescu, 1972; Serin ve Bekaroğlu, 1983).

Oksimlerde bir çift bağa komşu (N-O) titreşimine tekabül eden ν(N-O) bandı, 970-925 $cm^{-1}$ arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir (Brown, 1955). (N-O) frekansı konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı sübstitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin; Dimetilglioksim'de 952 $cm^{-1}$, *anti*-kloroglioksim'de 978 $cm^{-1}$, *anti*-dikloroglioksim'de 1000 $cm^{-1}$ (Avram ve Mateescu, 1972; Ungnade ve ark. 1963)

Oksimlerin *amphi* izomer yapısında ise, oksim gruplarına ait protonlardan biri, komşu oksimin azotu ile hidrojen köprüsü oluşturur ve yapıdaki O-H gruplarının çevreleri farklanmış olur. Siklohegzandiondioksim ve oluşturduğu kompleksin IR spektrumları karşılaştırıldığında ligand için 3380 $cm^{-1}$ de gözlenen O-H titreşim bandı kompleks için 1775 $cm^{-1}$ de, ligand için 1640 $cm^{-1}$ de gözlenen C=N titreşim bandı kompleks için 1575 $cm^{-1}$ de ve yine ligand için 960 $cm^{-1}$ de gözlenen N-O

bandı kompleks için 1066 $cm^{-1}$ de gözlenmektedir. Komplekslerde 1775 $cm^{-1}$ de gözlenen absorpsiyon, kompleks oluşumu ile meydana gelen hidrojen köprülerini göstermektedir (Meyer, 1969).

Komplekslerde metale bağlanmanın oksim oksijenleri üzerinde olması durumunda, titreşim frekans değerlerinde az da olsa kaymalar olur. Karbon ve azot üzerinde değişik fonksiyonel grup olması halinde, konjugasyona bağlı olarak C=N gerilme bandları, çok az bir kayma ile 1670-1610 $cm^{-1}$ aralığında gözlenmektedir (Chakravorty, 1974; Keeney, 1984; Kotali, 1991).

Ar-CH= N - OH yapısındaki mono oksimlerin $^{1}$H-NMR spektrumlarında fenil halkası protonları 7-7.5 ppm, OH protonları 10-12 ppm ve C - H protonları 8-8.5 ppm civarlarında görülmektedir (Kleinspehn ve ark. 1967, Silverstein ve ark. 1974).

Aldoksimlerin *syn* ve *anti* izomer yapıları $^{1}$H-NMR spektrumu yardımı ile belirlenebilmektedir. Çeşitli aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna (C-H) ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden 0,6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır (Patai, 1970). İki farklı absorbsiyonun aynı anda görülmesi *syn* ve *anti* izomerlerinin varlığıyla açıklanabilir.

vic-Dioksimlerde ise, O-H protonlarının çevresine bağlı olarak *anti*, *syn* ve *amphi* geometrik izomerlerinin $^{1}$H NMR piklerinde farklılıklar gözlenir. *Anti*-izomerlerdeki OH protonu için 10 ppm'in üzerinde tek pik gözlenmesine karşılık, *amphi* izomerlerde O-H gruplarından biri, bileşikteki diğer oksim azotu ile hidrojen bağı oluşturduğundan ve *syn* izomerlerde ise, komşu oksijenle etkileştiğinden, birbirine yakın iki pik gözlenir. Bu protonlar $D_2O$ ilavesi durumunda döteryum ile yer değiştirirler ve $^{1}$H NMR pikleri kaybolur ( Deveci, 1991; Sevindir, 1992 ).

Oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymaların detaylı bir şekilde incelenmesi, 1967 yılında Kleinsphen ve ark. tarafından ele alınmıştır. 60 oksim bileşiğinin DMSO-$d_6$ çözeltisinde alınan $^{1}$H NMR spektrumlarındaki , (OH) rezonansı oksim grubuna bağlı sübstitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen (OH) kimyasal kaymaları 11,0-10,0 ppm arasındadır. Aromatik ve heteroaromatik oksimlerde 12,5-11,0 ppm arasında değerler ölçülmüştür.

Simetrik olarak sübstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde (O-H) protonları iki ayrı singlet halinde görülür (Guette ve ark., 1967). Metilglioksim, fenilglioksim, N-

fenilaminoglioksim gibi mono sübstitüe glioksimlerde aldehit protonuna komşu (O-H) ptotonu, sübstitüe oksimdeki (O-H) protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkmaktadır(İrez ve Bekaroğlu, 1983; Guette ve ark., 1967). Bu iki singlet arasındaki fark 0,6 ppm'e kadar ulaşmaktadır.

Amidoksimlerde oksim grubuna komşu N veya NH grubu mevcuttur. Amit karakterindeki NH protonu diaminoglioksimde 5,93 ppm'de (Ungnade ve ark., 1958), N-fenilaminoglioksimde 7,7 ppm'de (İrez ve Bekaraoğlu, 1983) ortaya çıkmıştır.

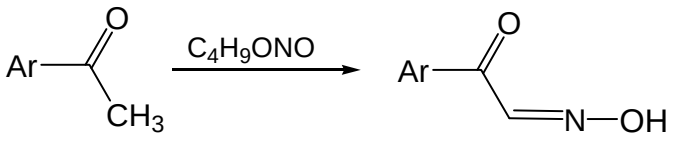
### 1.1.2. Oksimlerin Elde Edilme Metodları

Oksim ve türevlerinin literatürde birçok sentez metodları mevcuttur. Burada literatürde en çok kullanılan metodlardan bahsedilecektir.

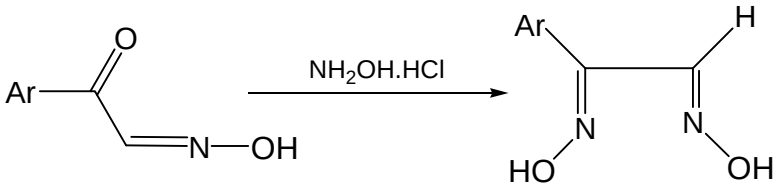
**a) Aldehit ve ketonlardan:** Oksimler en basit aldehit ve ketonların hidroksilamin ile olan reaksiyonundan elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, kaynama sıcaklığında ve optimum pH'larda gerçekleştirilir (Bierlein ve Lingafelter 1951).

$$R-CHO + NH_2OH\cdot HCl \xrightarrow{AcONa} R-CH=N-OH + NaCl + AcOH$$

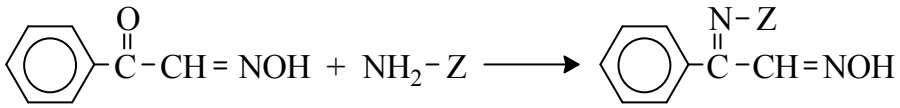
**b) Nitrosolama metodu:** Aktif metilen gruplu bileşiklerin nitrosolama metodu ile özellikle α-keto oksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur, (Burakevich ve ark.1971, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).



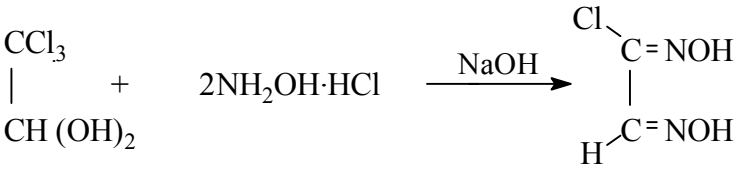

α-Keto oksimlerin (izonitroso oksimler) karbonil grubunun önceki metodda olduğu gibi, hidroksilamin ile reaksiyonundan 1,2-(α,*vic*)dioksimler elde edilir (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990).




İzonitroso oksimler hidroksilamin ile olduğu gibi hidrazin, amin vb. bileşikler ile de çeşitli oksim türevlerini verirler(Chakravorty, 1974; Deveci, 1994).



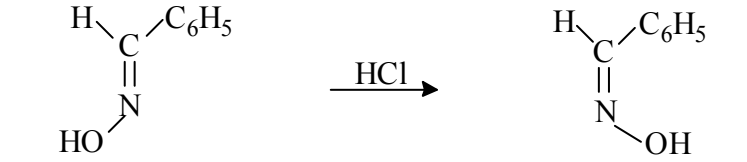

**c) Kloralhidrat ile hidroksilamin reaksiyonundan:** *vic*-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorogliokşim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan elde edilir (Hesse ve Krehbiel 1955, Gök 1981, Deveci 1994).



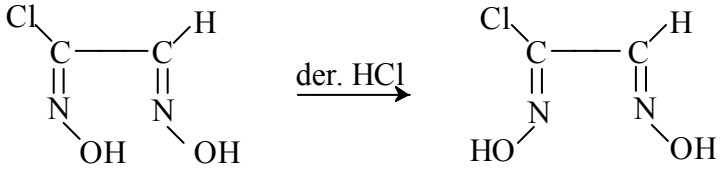

### 1.1.3. Oksimlerin Reaksiyonları

Yapılan kaynak araştırmasında oksimlerin birçok reaksiyonu bulunmuştur. Bu çalışmada bazı önemli reaksiyonları üzerinde durulmuştur.

**a) Asitlerin etkisi:** Oksimler kuvvetli mineral asitlerle, tuzlarına dönüşürler. Aynı zamanda izomerik dönüşüm yaparlar. *syn*- ve *amfi*- izomerleri HCl ile *anti*-izomerlerine dönüşür (Gök, 1981).



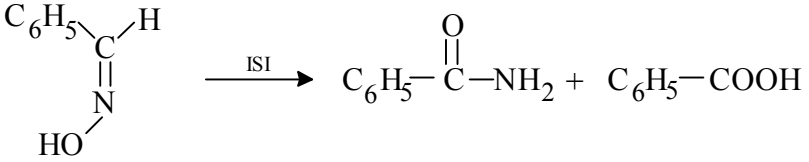

*syn*-benzaldoksim *anti*-benzaldoksim




*amfi*-klorogloksim *anti*-klorogloksim

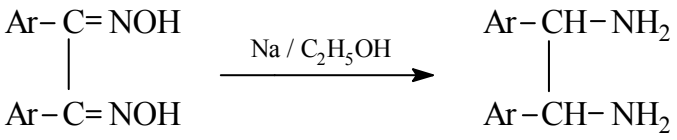
**b) Isı ve ışık etkisi:** Oksimler oldukça kararlı maddeler olmalarına rağmen, uzun süre ışık ve hava oksijenine maruz kaldıklarında bazı bozunmalar olur. Bozunmalar sonucunda genellikle ana karbonil bileşiği ile bazı azotlu maddeler meydana gelir. Örneğin benzofenon oksim ısı tesiriyle bozunduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışırken *anti*-benzaldoksim ise benzamit ve benzoik asite ayrışır (Smith 1966).

$$(C_6H_5)_2C=NOH \xrightarrow{160\text{-}185^oC} (C_6H_5)_2C=O + (C_6H_5)_2C=NH + N_2 + H_2O$$

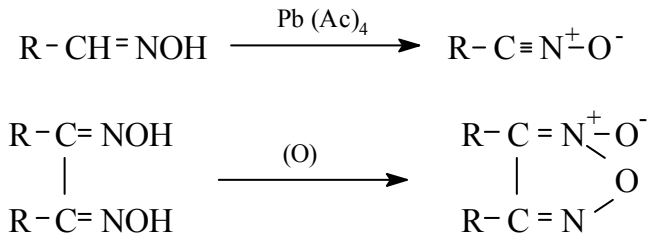



**c) Oksimlerin indirgenmesi:** Oksimler, çeşitli reaktiflerle imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. *vic*- Dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilirler (Chakravorty 1974).

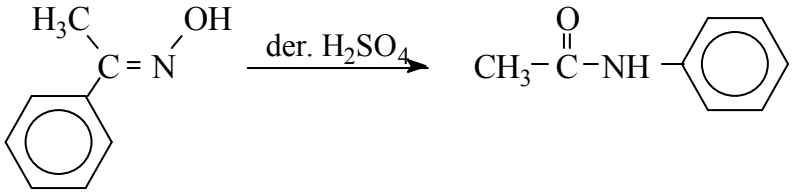
$$Ar-CH=NOH \xrightarrow{SnCl_2 / HCl} Ar-CH_2-NH_2 \cdot HCl$$



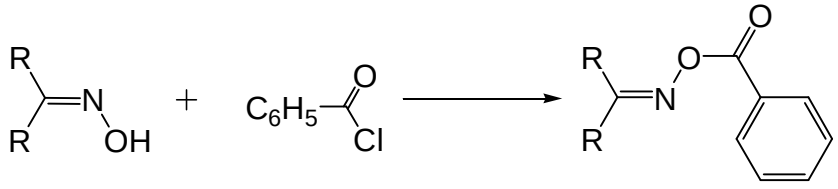
**d) Oksimlerin yükseltgenmesi:** Aldoksimlerde, C-H bağının oksitlenme kararsızlığından dolayı değişik ürünler oluşur. Aldoksimler -78 °C de oksitlendiğinde nitril oksitleri, *vic*-dioksimler ise furoksanları verir (Chakravorty 1974).



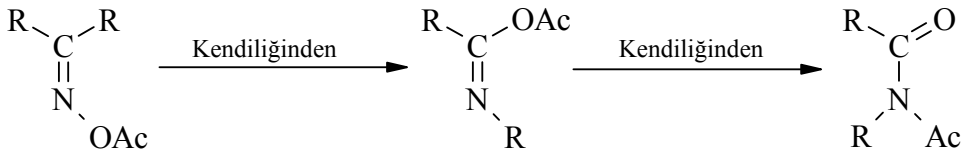

**e) Beckmann çevrilmesi:** Oksimlerin katalizlenmiş izomerizasyonundan amidlere dönüşümüdür. Özellikle keto oksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosfor pentaklorür, fosfor pentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-sübstitüe amidler meydana gelir. Örneğin asetofenonoksim derişik sülfürik asit beraberinde Beckmann çevrilmesine uğrayarak aset anilidi verir (Tüzün 1999).



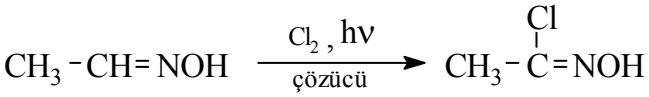

**f) Açilleme reaktifleri ile reaksiyonları:** Açilleme reaktifleri, oksimler ile reaksiyona girerek o-açil türevlerini oluşturur. Oluşan bu açil türevleri çok kararsız bileşikler olduklarından bazik ortamda hidrolize uğrayarak oksimleri oluştururlar . (Freeman 1979).



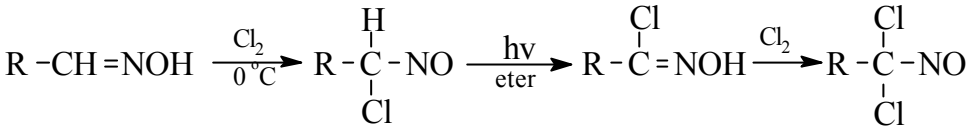
Açil oksimler karanlıkta katalizörsüz çevirim yaparlar.



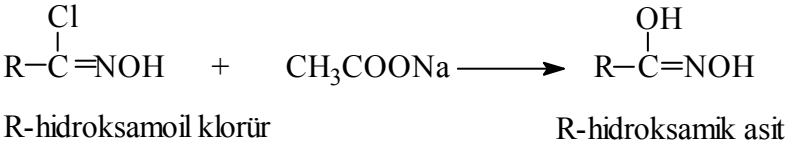

**g) Oksimlerin klorlanması:** Oksimler bir çözücü içerisinde klorlandığında hidroksamoil klorürleri (oksim klorürleri) verirler. Örneğin asetaldoksimin klorlanmasıyla asethidroksamoil klorür elde edilir (Weiland 1907).



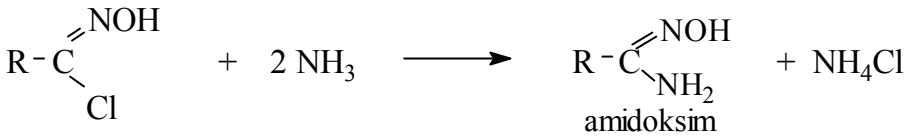

Elektrofilik reaktiflerin çoğu oksimlerin O veya N atomlarına etki ettikleri halde, halojenler oksim karbonuna etki ederek halonitrozo bileşiklerini oluştururlar. Bu reaksiyonda ilk etkinin oksijene mi, yoksa azot atomuna mı olduğu bilinmemektedir. Aldoksimlerin normal klorlanmasından, klor nitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda, hidroksamik asit klorürleri meydana gelir. Eğer, klorlama ileriye gidecek olursa, sararma ile kendini gösteren bir bozunma ürünü olan 1,1-diklor nitrozo bileşikleri oluşur (Rheinboldt und Schmitz-Dumont 1925, Karataş ve Tüzün 1989, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).



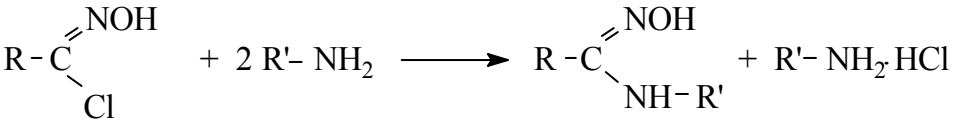

Hidroksamoil klorürlerin, hidroksamik asitlere hidrolizi zor olmakla beraber, sodyum veya gümüş asetat yanında kolay olur .



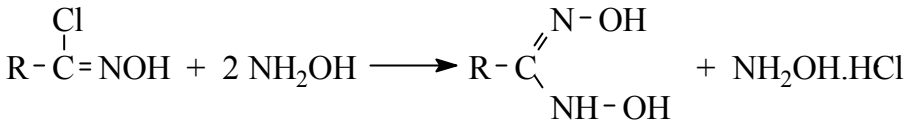
Hidroksamoil klorürler çeşitli nükleofillerle reaksiyona girerek kendi bünyelerinde bulunan klorun yerine başka gruplar geçebilir. Örneğin, amonyak ile amidoksimleri, aminler ile N-sübstitue amidoksimleri, hidroksilamin ile de hidroksilamidoksimleri verirler.



amidoksim



N-Alkil amidoksim

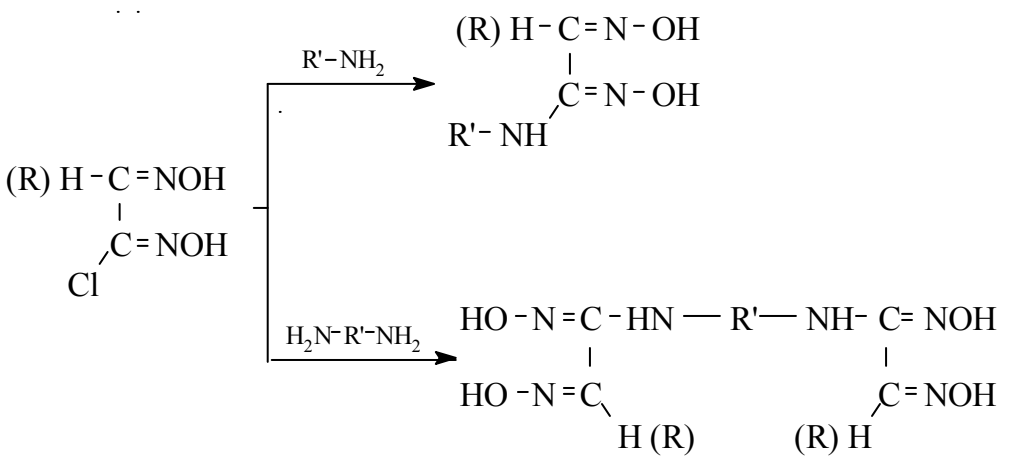


N-Hidroksilamidoksim

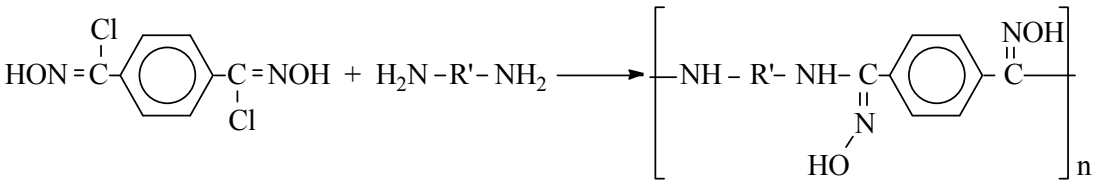
Aldoksihidroksamoil klorürler, Grignard bileşikleri ile olan reaksiyonlarından ketoksimleri verirler.

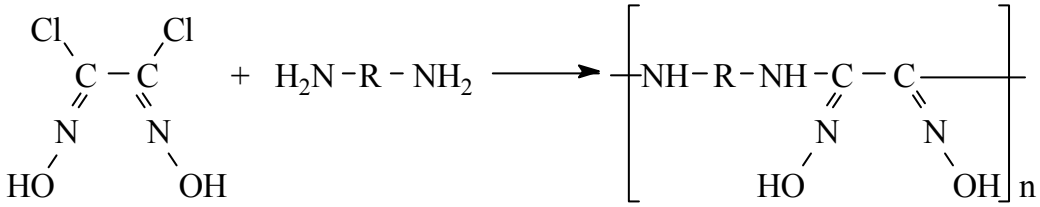


Son yıllarda, *vic*-dioksim klorürleri ile mono ve diaminler arasındaki reaksiyonlardan bir çok dioksim ve tetra oksim türevi sentezlenmiştir (Grundmann ve Grunanger 1971, Chakravorty 1974, İrez ve Bekaroğlu 1983, Deveci ve ark. 1991, Karataş ve ark.1991).

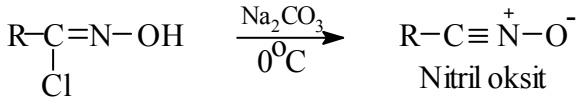


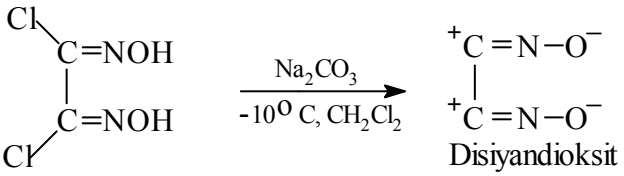
Yine tereftalohidroksamoil klorür ve diklor glioksim gibi oksimler ile diaminlerin reaksiyonundan organik polimerler elde edilmiştir (Karataş ve İrez 1993, Grundmann ve ark. 1965).

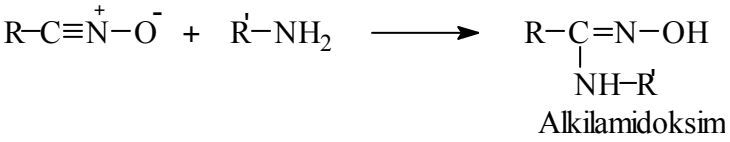




Mono ve dioksim klorürlerinin soğukta ve bazik ortamdaki reaksiyonundan basit nitril oksitler ve disiyandioksitler elde edilir. Bunlar çözelti ortamında kararlıdırlar ve oldukça aktif maddelerdir. Bunların çözeltilerine mono ve diaminlerin katılmasıyla mono ve diamidoksimler elde edilir (Gök 1981, Grundmann ve ark. 1965).



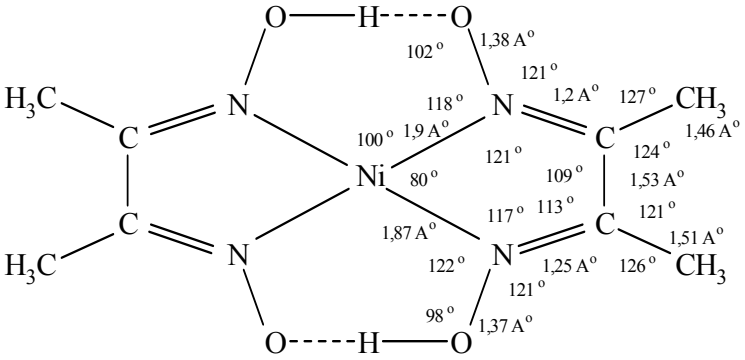




### 1.1.4. Oksimlerin Kompleksleri

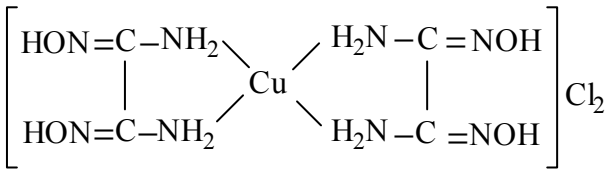
Oksimler özellikle vic-dioksimler geçiş elementleri ve alkali katyonlar ile kompleks verirler ki, bunların kararlılığı oksim yapısına ve katyona bağlıdır. Bazı basit oksimler ile demir klorür'ün renk reaksiyonu verdiği bilinmektedir. Suda çözünmeyen, organik çözücülerde çözünen, en önemli kompleksler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

*vic*-Dioksimlerin Ni(II) ile verdikleri kompleksler, bu yüzyılın başından beri ilgi uyandırmıştır. Özellikle Ni(II)'nin dimetilglioksimle kantitatif tayini, bu ilginin esas sebebi olmuştur. Dimetilglioksimin Ni(II) ile verdiği kompleksin bağ uzunlukları, bağ açıları ve kristal yapısı Godycki ve Rundle (1953) tarafından çalışılmış ve Şekil 1.6'daki yapı verilmiştir.




**Şekil 1.6.** Dimetilglioksim Ni(II) kompleksinin yapısı

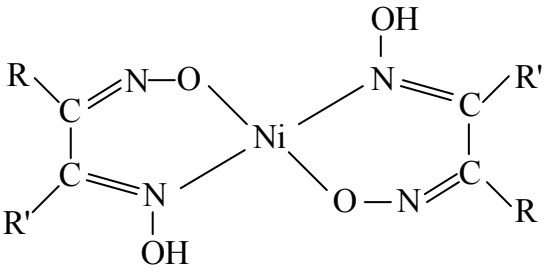
Pfeiffer(1930) oksimlerin iç kompleks oluşturduğunu iddia etmişlerdir. Dimetilglioksim nikel(II) komplekslerinin suda çözünmeyip, kloroformda bir miktar çözünmesine polar hidrojen köprülerinin sebep olduğu belirtilmiştir. Godycki ve Rundle(1953) köprü oluşturan hidrojenin iki oksijen atomuna uzaklığının eşit olduğunu öne sürmüşler ve iki oksijen arasındaki uzaklığın X-Ray difraksiyon analizi ile bulmuşlardır. İç kompleks oluşumu sırasında oksim gruplarından birisi asit, diğeri baz olarak davranır. Dimetilglioksimin $M(DH_2)Cl_2$ tipindeki komplekslerinin kararlılıkları karşılaştırılırsa Co> Ni >Cu sırası ortaya çıkar. Bu nedenle bakır kompleksleri elde edilememektedir. Buna karşılık diaminoglioksimle $Cu(OxH_2)_2Cl_2$ tipinde kararlı kompleksler elde etmek mümkündür (Şekil.1.7). Bu yapının tetra amin bakır tuzuna benzemesi kararlılık sağlar.




**Şekil 1.7**. Diaminoglioksimin Bakır(II) Kompleksi

*vic*- Dioksimlerin izomerleri Nikel(II) ile farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedirler.*vic*-Dioksimlerin *anti*- formları Ni(II) ile kiremit kırmızısı (Burakevich ve ark. 1971, Gök 1981, Ertaş ve ark. 1987) (Şekil 1.6), *amphi*- formları ise genellikle yeşilimsi-sarı kompleksler oluştururlar (Smith 1966, Burakevich ve ark. 1971) (Şekil 1.8). Ancak, bu iki kompleks formunun, birbirine dönüşüm enerjilerinin düşük olması sebebiyle, birbirine dönüşebilirler. Düşük enerjili olan

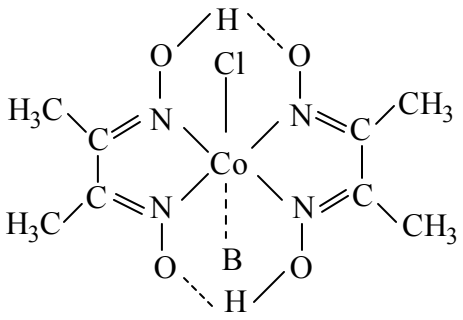
*anti*- formuna dönüşüm genellikle hakim ise de bunun istisnaları vardır (Serin ve Bekaroğlu 1983).




**Şekil 1.8.** *vic*-Dioksimlerin *amphi*-formlarının Ni(II) kompleksi

Yine Tschugaeff tarafından 1907 yılında dimetilglioksimin Co(III) ile vermiş olduğu kompleksin izole edilmesi, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılmasında önemli olmuştur. Bu komplekslerin formülleri, aynı araştırmacı tarafından $CoX(D_2H_2)B$ olarak verilmiştir (Şekil 1.9). Burada X; bir asit anyonu (Cl, Br, CN v.b.), B; bir organik molekülü (piridin, imidazol, trifenilfosfin v.b.) D ise dimetilglioksimi ifade eder. Bu komplekslerde önceleri açık formül verilmemesine rağmen oktahedral yapıda olduğu tahmin edilmiştir.

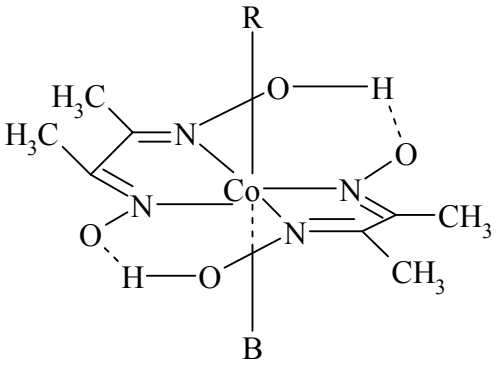
Komplekslerdeki Co-X bağının reaksiyona yatkın olduğu görülmüş ve son zamanlarda yapılan çalışmalarla Co atomunun $B_{12}$(vitamin ve koenzim) komplekslerindeki gibi, beş azot atomunun ligand alanında bulunduğu anlaşılmıştır (Bekaroğlu 1974, Sarısaban 1975) (Şekil 1.9). Bu özelliğin anlaşılmasından sonra biyokimyasal olayların anlaşılması bakımından "bis(dimetilglioksimato)kobalt(III)" komplekslerinin önemi artmıştır. Şekil 1.9'da de görüldüğü gibi iki dimetilglioksim molekülü bir kare düzlem oluşturmakta ve her bir dioksim molekülünün oksim gruplarında bulunan hidrojenler bir hidrojen köprüsü yaparak sağlam bir yapı oluşturmaktadır. Bu yapı komplekse öyle bir kararlılık verir ki, kompleks bozunmadan kobalt (+1) değerliğine kadar indirgenebilir. Bu özelliğin fark edilmesinden sonra, biyokimyasal reaksiyon mekanizmalarının aydınlatılması açısından, bis(dimetilglioksim)kobalt(III) kompleksi büyük önem kazanmış ve üzerinde geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır (Bekaroğlu 1974, Gök ve Demirbaş 1989). Co(II) kompleksinin suda çözülüp hava ile Co(III)'e yükseltgenmesiyle elde edilen ürün, HCl ile kristallendirildiğinde "Tris(oksamidoksim)Co(III) triklorür" ayrılır. Bu kompleksin yapısının oktahedral olduğu X-ışınları ile aydınlatılmıştır (Schrauzer ve Windgassen 1966) (Şekil 1.9).




**Şekil 1.9.** Bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) kompleksi

Diaminoglioksim ise, ya iki diaminoglioksim ihtiva eden kare düzlem bir kompleks veya üç diaminoglioksime karşılık üç klor iyonu taşıyan oktahedral bir kompleks meydana getirmektedir (Bekaroğlu ve ark. 1978). Bu iki şelat bileşiği sadece yapı bakımından değil, kararlılık bakımından da farklıdır. Bis(dimetilglioksimato)kobalt(III) kompleksindeki kobalt +1 değerliğine kadar indirgenebilmesine rağmen, diaminoglioksimle yapılan çalışmalarda indirgeme yapılamamaktadır. İndirgeme reaksiyonlarına tabi tutulduğunda kompleksin parçalandığı görülmektedir. Bu durum, dimetilglioksimdeki iki metil grubu yerine amino gruplarının geçmesiyle, oksim gruplarındaki elektron yükünün delokalizasyonu sonucu oksim azotu ile metal arasındaki bağın gevşemesinden ileri gelmektedir (Bekaroğlu ve ark. 1977).

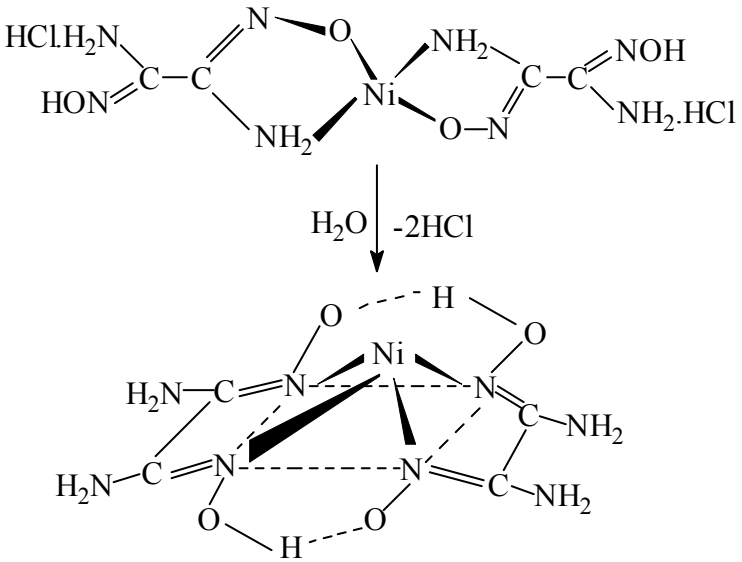
Şelatlar genellikle beşli ve altılı halkalardan oluşurlar. Beş halkalı şelatlar genellikle glikoller, okzalik asit ve α,β-dioksi bileşikleri vasıtasıyla oluşurlar. Genelde şelat halkasının ne zaman beşli ne zaman altılı olabileceği tahmin edilebilir. Genel olarak halka doymuş ise, beş üyeli şelatlar, bir veya daha fazla çift bağ varsa altılı şelatlar daha kararlı olurlar. *vic*-Dioksimler bu kuralın dışına çıkarlar. *vic*-Dioksimlerin bazı komplekslerinde iki çift bağ bulunmasına rağmen, Ni(II), Cu(II) ve Co(II) gibi geçiş metalleri ile beş üyeli şelat halkası oluşturarak çok sağlam yapılar meydana getirirler (Şekil 1.10).



**Şekil 1.10.** Dimetilglioksimin Kobalt(II) Kompleksi

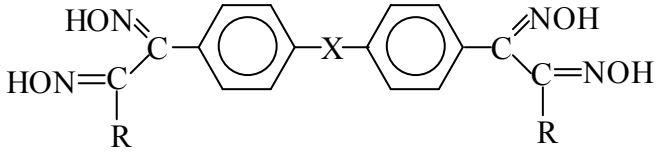
R: Alkil, aril veya $CN^-$, $X^-$, vb.
B: Pridin, trifenilfosfin, imidazol

Merkez atom nikel olduğu zaman yapı kare düzlem veya tetrahedral olur. Yapılan çalışmalarda magnetik susseptibilite ölçümlerine göre Nikel(II)'nin mavi kompleksi paramagnetik, $sp^3$ konfigürasyonunda ve tetrahedral yapıda olduğu, portakal rengi komplekslerin diamanyetik, kare düzlem geometride ve $dsp^2$ konfigürasyonunda bulunduğu görülmüştür (Sarısaban 1975), (Şekil 1.11). Merkez atom bakır olduğu zaman ise yapı genellikle kare düzlem geometridedir.



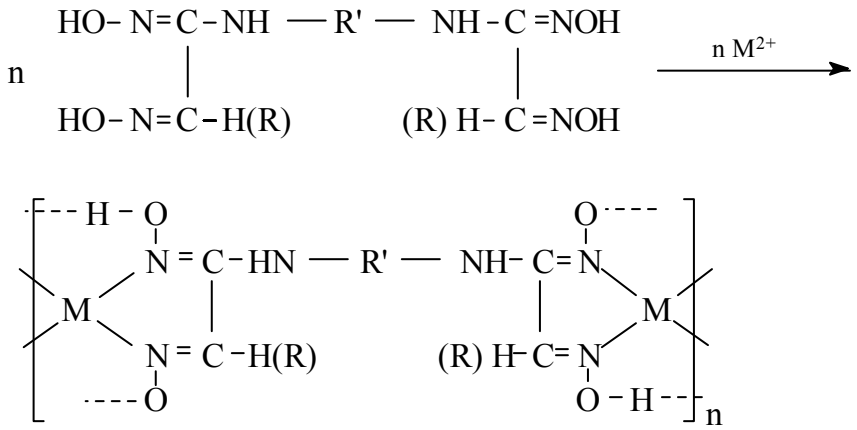
**Şekil 1.11.** *vic*-Diaminoglioksimin Nikel(II) Kompleksinin Tetrahedral ve Karedüzlem Yapıları

*vic*-Dioksimler ve kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar oldukça fazla olmasına rağmen, literatürde tetraoksim bileşiği olarak sentezi yapılmış ligand sayısı çok azdır. Şekil 1.12'de görülen [X= O veya X = ( $CH_2$)$_n$ n = 0,1,2,3] çeşitli tetra oksimler elde edilmiş ve Ni(II), Co(II), Cu(II) ile vermiş olduğu polimerik kompleksler incelenmiştir (Jones ve ark. 1961).




**Şekil 1.12** Tetraoksimlerin genel yapısı

Literatürde basit yapılı tetraoksimler az olmakla beraber özellikle son yıllarda klorogliokSim, klorometilglioksim, klorofenilglioksim v.b. dioksim klorürlerinin diaminler ile olan reaksiyonundan tetraoksim türevleri ve bunların polimerik metal kompleksleri elde edilmiştir (Grundmann ve Grunanger 1971, İrez ve Bekaroğlu 1983, Deveci ve ark. 1991, Karataş ve ark. 1991, Uçan ve Karataş 1991, Karataş ve ark. 1992, Karataş ve Uçan 1998).



### 1.1.5. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksimler analitik, organik, 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 reçinelerinin, lastiklerin v.b. 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 ve benzeri etkilere dayanıksızdır. Polimerik materyallerin bu eksik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli aktif 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. Bazı diamidoksimler termoplastik maddeler için uygun yayıcılar olarak yine bir amidoksim grubu içeren katyonik nişasta kağıt kuvvetlendirici olarak önerilmiştir. Kısmen amidoksimlenmiş poliakrilonitril liflerinin boya tutma kapasitesi artar (Kara 1995). Poliakrilamidoksim türevlerinin deniz suyundan uranyum elde edilmesinde en iyi absorban olduğu belirlenmiştir.

Yine; $\alpha$- karbonunda arilsülfonil, sülfamid veya bir sülfon grubu içeren amidoksimler antibakteriyel maddeler olarak düşünülürler. Örneğin; 4- sülfamil – benzamid dioksim raşitizme karşı aktiflik gösterir. Triazolil halkalı amidoksimler analjesikler olarak kullanılırlar ve tümüyle sübstitüe alifatik olanlar antihistaminik aktifliği artırırlar. Yine; 2- Metoksi-9- aminoakridin-6- amidoksim ve 9- Anilakridin-3- amidoksim tedavi edici olup farmakolojik özelliklere sahiptir. Bir amidoksim grubuna sahip bazı halojenlenmiş fenoller *Mycobacterium tuberculosis*'e karşı etkindirler (Kara 1995).

Amidoksimler potansiyel pestisitler olarak test edilmişler ve O- alkil, aril, tiyenil veya arilkarbamoil, N- alkilformamidoksimlerin herbisid özelliğine sahip oldukları belirlenmiştir.

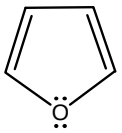
Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında antitümör etkilerinin bulunması, kompleksler ‘‘özellikle vic-dioksim kompleksleri’’ üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. vic-Dioksim komplekslerinin vitamin $B_{12}$ ve bitkilerin klorofil renk maddesine benzerliğinden dolayı biyolojik yapıların aydınlatılmasında kullanılması, önemini arttırmıştır (Tan ve Bekaroğlu, 1983).

Oldukça geniş kullanım sahası olan oksimlerin bir kısmı ilaçların imalatında hammadde olarak kullanılır iken bir kısmı da ilaçların yapımında etkinliği artırıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Oksimler daha çok antidepresan ve antibiyotik gibi ilaçların imalatında kullanılmaktadır.

## 1.2. Furan ve Benzofuran Türevleri

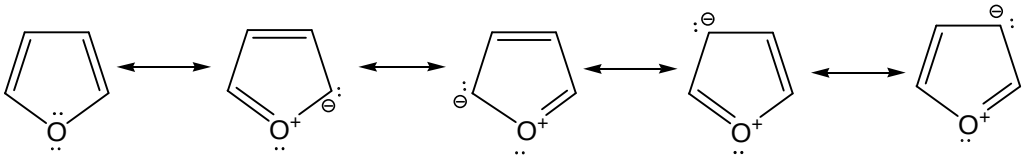
### 1.2.1. Furan ve Özellikleri:

Furan, k.n. $31^0$C olan renksiz bir bileşiktir. İlk defa 1870 yılında furan-2-karboksilli asid'in dekarboksilasyonundan; endüstride ise, furfural (furan-2-aldehit) in dekarboksilasyonundan elde edilmiştir. Odunun destilasyonunda ısıl bozunma sonucu oluştuğu gibi, az miktarda taş kömürü katranında da bulunur, (İkizler 1996).

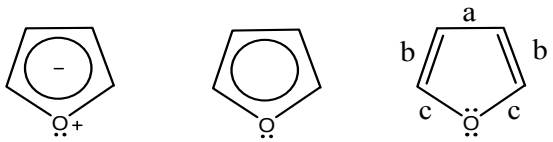


FURAN

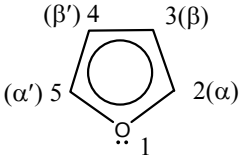
Furan ve basit türevleri hoş kokulu ve oldukça kararlı bileşiklerdir. Çok geniş bir kullanım alanı olan tetrahidrofuran ve özellikle polimer endüstrisinde kullanılan furfural önemli furan türevleridir. Örneğin, HCl ile ıslatılmış bir çam yongası furan buharları ile yeşile boyanır.



Furan'ın rezonansları yukarıdaki gibi gösterilebilir, ayrıca halkadaki aromatik rezonansı da belirlemek amacıyla furanın yapısı, aşağıdaki şekilde de gösterilebilir.

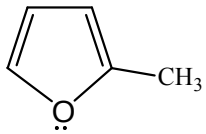



Furanda halka üyelerinin numaralandırılması aşağıda gösterildiği gibidir.

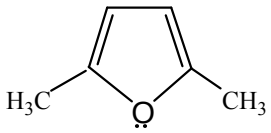



Furandan türeyen alkil grubuna ''Furil'', 2-metilfuran'dan türeyen alkil grubuna ise ''Furfuril'' grubu adı verilir ki, bu sonuncusu ''Benzil'' grubu ile

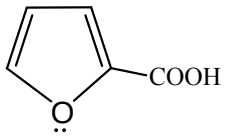
analogdur. Furan'ın metil türevlerine 2-metilfuran ve 2,5-dimetilfuran örnek verilebilir.



2-Metilfuran
(Silvan)

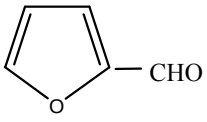


2,5-Dimetilfuran

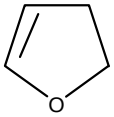


2-Furoik Asit

Furan -2-karboksilli asid'e 2-furoik asidi denir. Yine Furan-2-aldehid ise Furfural adı ile bilinir.



2-Formilfuran
(Furfural)

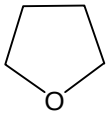


2,3-Dihidrofuran

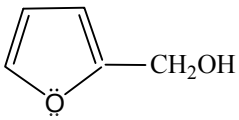


2,5-Dihidrofuran

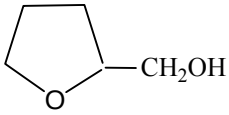
Tamamen indirgenmiş furan halkası tetrahidrofuran adını alır. Furan'ın önemli iki türevi furfuril alkol ve tetrahidrofurfuril alkol'dür.



Tetrahidrofuran

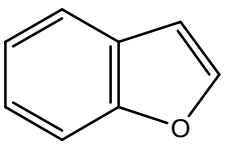


Furfuril akol

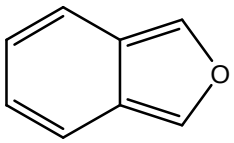


Tetrahidrofurfuril alkol

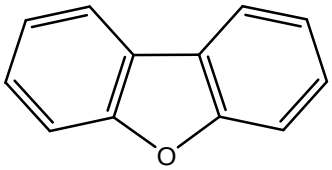
Furan'ın 2,3 ve 3,4-benzo olmak üzere iki tane monobenzo türevi vardır, ki bunlardan birincisi ''Benzofuran'', diğeri ise ''İzobenzofuran'' olarak bilinir.



Benzofuran
(Kumaron)

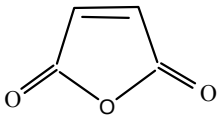


Izobenzofuran

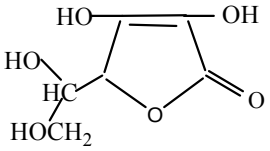


Dibenzofuran
(Difenilenoksid)

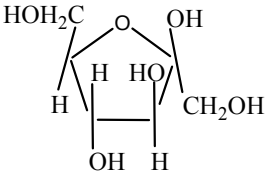
İndirgenmiş furan halkaları, birçok önemli anhidridlerin, laktonların, yarı asetallerin ve eterlerin temel yapısını teşkil eder. Örnek olarak, maleik anhidrid, L-askorbik asit ve fruktoz yapıları verilebilir.



Maleik anhidrid

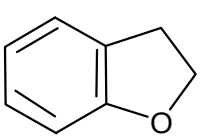


L- Askorbik Asid
(C vitamini)

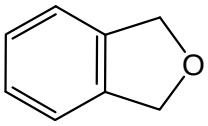


β-D- Fruktofuranos
(Fruktos)

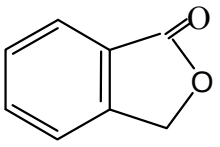
2,3-dihidrobenzofuran'a ''Kumaran'' ve 1,3-dihidroizobenzofuran'a ''Ftalan'' adı verilir. Bir lakton olan ''Ftalid'' ve bir anhidrid olan ftalik anhidrit birer ftalan türevidir.



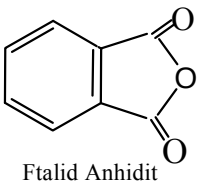
Kumaran



Ftalan



Ftalid

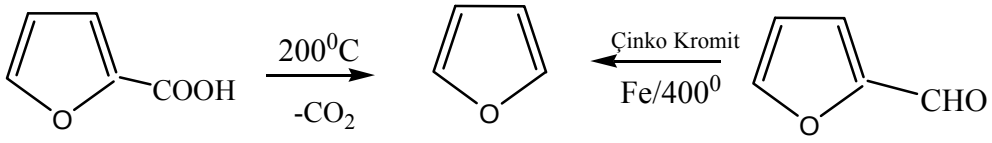


Ftalid Anhidit

### 1.2.2. Furan ve Türevlerinin Elde Edilişi

#### 1.2.2.1. Furan'ın Elde Edilmesi

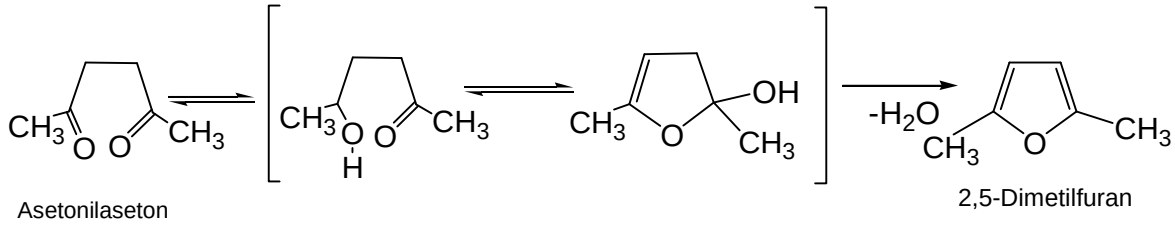
Furan'ın laboratuarda elde edilmesi için en iyi bilinen yöntem 2-furoik asid'in $200^0$C'de dekarboksilasyonudur. Endüstride ise furan furfural'ın $400^0$C'deki katalitik dekarboksilasyonundan elde edilir.



2-Furoik Asit — Furan — Furfural

#### 1.2.2.2. 2,5-Dimetil Furan'ın Elde Edilmesi

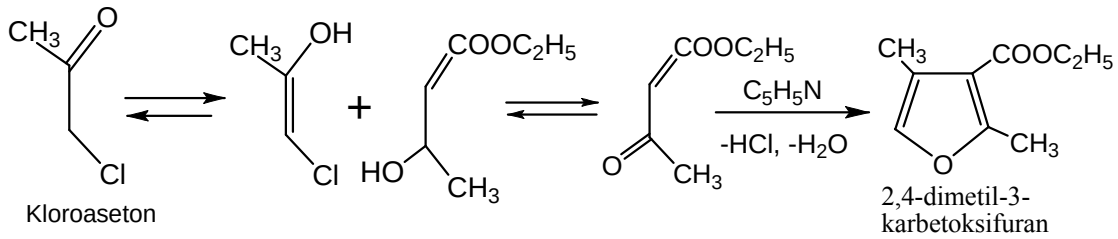
Bu yöntemde 1,4-dikarbonil bileşiklerinin $H_2SO_4$, $P_4O_{10}$ ya da $ZnCl_2$ ile olan dehidrasyonundan faydalanılır.




Paal-Knorr Sentezi adı ile bilinen bu metotta asetonilaseton'dan, 2,5-dimetilfuran elde edilir. Reaksiyonda, genellikle sulu olmayan asit kullanılır ve 1,4-dikarbonil bileşiğinden su kaybı ile furan türevi oluşur.

### 1.2.2.3. Feist-Benary Sentezi

Bu reaksiyonda, piridin içinde, halojenoketon ya da –halojenoaldehit bir β-keto ester ile halka kapanması yapar ve bir furan türevi elde edilir.

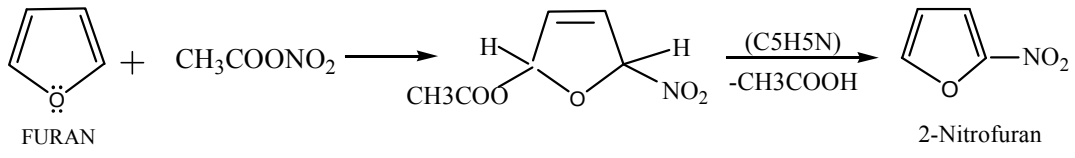



### 1.2.3. Furan'ın Reaksiyonları

**a- Elektrofil Reaktiflerle Reaksiyonu**

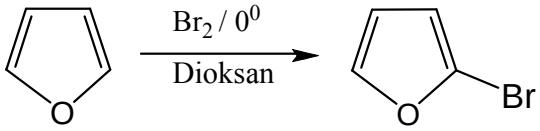
**1- Nitrolama**

Furan, der. $H_2SO_4$ gibi kuvvetli asitlerin birçoğu ile bozunduğu için nitrolama reaksiyonunda ılımlı bir nitrolama reaktifi olan asetilnitrat kullanılır. Düşük sıcaklıkta ($-5^0$C / $-30^0$C) yapılan bu nitrolama reaksiyonunda, önce bir katılma ürünü oluşur, sonra bunun piridin ile muamelesinden 2-nitrofuran elde edilir, (İkizler 1996).

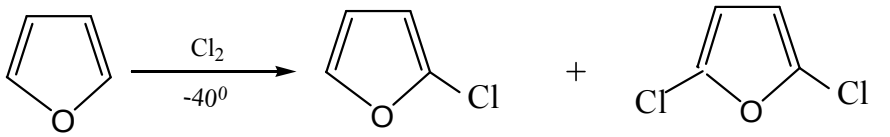


**2-Halojenleme**

Furan'ın $Cl_2$ ve $Br_2$ ile reaksiyonu oda sıcaklığında çok şiddetli olarak meydana gelir ve polihalojen türevleri oluşur. $I_2$ ile ise reaksiyon vermez. Furan'ın katılma ürünlerini de içeren polihalojen türevlerini oluşturması, tiyofen ve pirol'den daha düşük aromatik karakter taşımasından ve katılma ürünleri verme yatkınlığından ileri gelir. Örneğin, furan'ın bromlandırılmasında sırasıyla, aşağıdaki ürünler oluşur, (İkizler 1996).



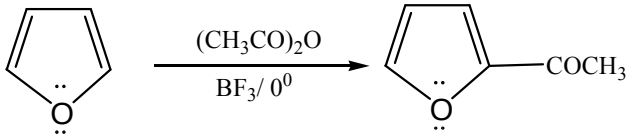

2-Bromofuran




2-Klorofuran 2,5-Diklorofuran

**3- Açillendirme**

Furan, Friedel-Crafts açillemesi ile ılımlı katalizörler (Örneğin: $BF_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, $I_2$) kullanılarak kolaylıkla açillendirilebilir, (İkizler 1996).

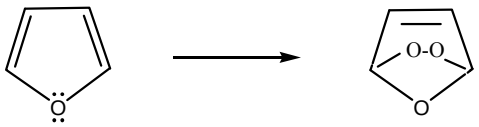



Furan 2-Asetilfuran

Friedel-Crafts açillendirilmesi ile olumlu sonuçlar alınmasına karşın, Friedel Crafts alkillendirilmesi furanlar için iyi sonuç vermez ve kataliz etkisiyle, kısmen polimerizasyona ve kısmen de polialkil türevlerinin oluşumuna yol açar.

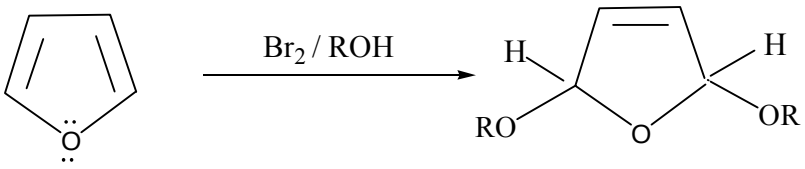
**b-Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları**

Furan'lar kolaylıkla yükseltgenebilen bileşiklerdir, ki oksidasyonların birçoğu ile tamamen parçalanma gösterirler. Furan'a hava ya da $O_2$ etkisiyle bir peroksit izole edilebilir, (İkizler 1996).



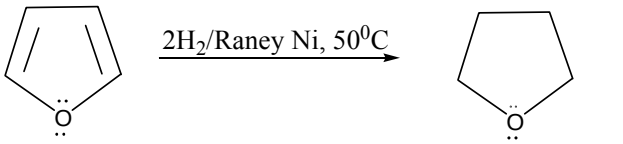

Furan Bir Peroksit

Furan'ın ılımlı bir yükseltgen olan $Br_2$ ile alkollü ortamda yükseltgenmesi ile 2,5-dialkoksi-2,5- dihidro furan oluşumu ile sonuçlanır.




Furan 2,5-Dialkoksi-2,5- dihidrofuran

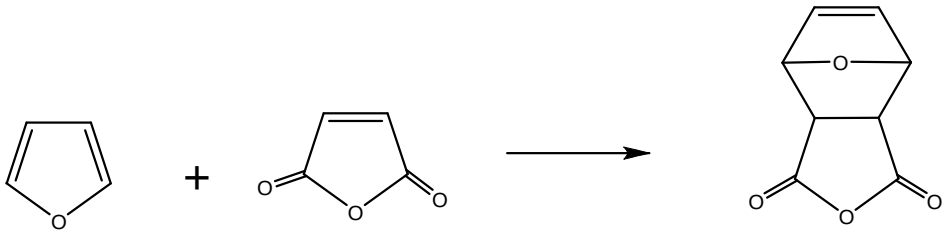
Furan'ın Raney Nikeli ile katalitik olarak indirgenmesinden önemli bir çözücü olan Tetrahidrofuran elde edilir.




Furan Tetrahidrofuran

**c- Diels Alder Reaksiyonu**

Furan'lar düşük rezonans özelliğine sahip ve kuvvetli dienofiller ile reaksiyon verebilmek için yeterli dien karakteri gösteren bileşiklerdir. Örneğin furan, bir dien olarak, maleik anhirit ile Diels-Alder katılma ürünü oluşturur (İkizler 1996).

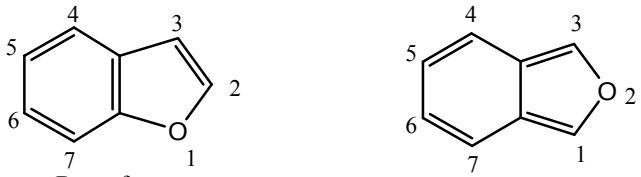


Furan Maleik Anhidrit Katilma Ürünü

Benzofuran'lar, furan halkası benzen halkası tarafından daha kararlı hale getirildiği için Diels-Alder reaksiyonunu vermezler. Buna karşın, izobenzofuran'larda benzen halkasının kararlılığı azaltıcı yönde etkisi vardır ve bu nedenle de İzobenzofuran'lar Diels-Alder reaksiyonunu verirler.

### 1.2.4. Benzofuran ve Özellikleri

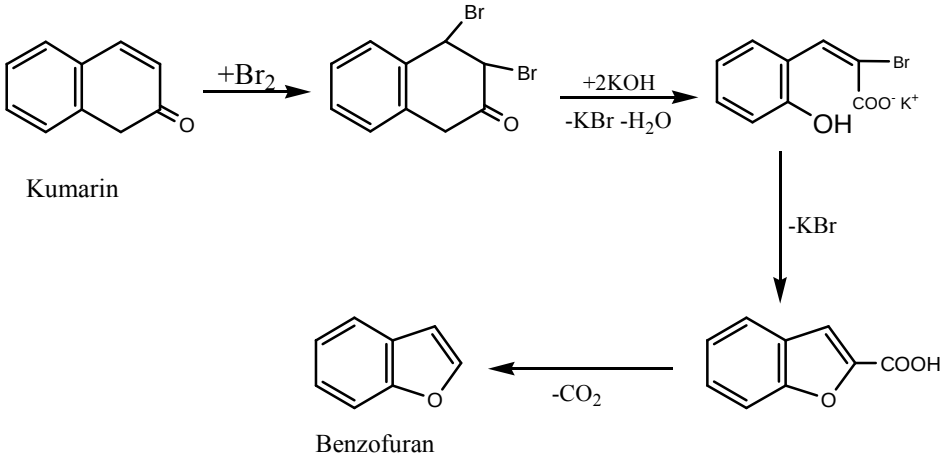
Benzofuran, furanın benzen ile bitişik türevleri 2,3-benzofuran ve 3,4-benzofurandır. 2,3-Benzofuran kısaca benzofuran olarak bilinir ve buna aynı zamanda kumaron adı da verilir. Bunun k.n. 170 °C'dir. Bu madde genelde kararsızdır ve kolay polimerleşir. Kumarondan elde edilen sentetik reçine, yaglıboya katkı maddesi olarak kullanılabilir. Benzofuranın molekül yapıları, halkanın numaraları ve rezonans katkı formülleri aşağıdaki gibi gösterilmistir



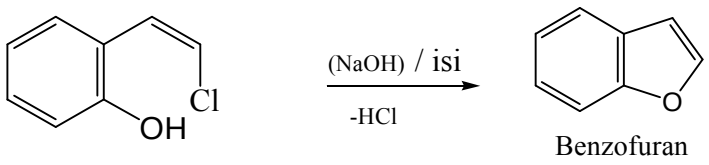
Benzofuran Izobenzofuran

#### 1.2.4.1. Benzofuran'ın Eldesi

**a-Kumarinden elde edilme:** Benzofuran, Kumarin'in önce $Br_2$ ve bunu izleyerek KOH ile muamelesinden ele geçen benzofuran-2-karboksilli asid'in dekarboksilasyonundan elde edilir. Bu reaksiyonda başlangıç maddesi kumarin olduğu için benzofuran'a aynı zamanda '' Kumaron'' adı verilmiştir.




**b-Fenol türevlerinden eldesi:** Benzofuran, çeşitli o-substitue-fenollerin veya fenolik eterlerin halka kapanmasıyla da elde edilebilir. Örneğin, o-hidroksi-B-klorostiren'in alkali hidroksillerle ısıtılması sonucu benzofuran oluşur.



## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Koçak ve Bekaroğlu (1984) "The Synthesis and Complex Formation of N-(2-pyridylmethyl)aminoglyoxime" isimli çalışmalarında kloral hidrattan çıkarak hidroksil amin hidroklorür ile kloro anti glioksim; ve bunun α-pikolil amin ile reaksiyonundan N-(2-piridilmetil)aminoglioksimi sentezlemişlerdir. Piridinin oldukça bazik özelliği nedeniyle özel şartlar gerektiren bu katılma reaksiyonu, yapısında piridin halkası taşıyan bileşikler ile yapılan denemeler için yol gösterici olmuştur. Ayrıca bu ligantın çeşitli metaller ile kompleksleri izole edilmiştir.

Özcan ve Mirzaoğlu (1988) tarafından yapılan çalışmada, anti-klorogliokimin; 4-sulfanilamid, p-nitroanilin, p-toluidin ve o-toluidin ile reaksiyonundan N-(sulfamidofenil) aminoglioksim, N-(4-nitrofenil) aminoglioksim, N-(4-tolil) amino-glioksim ve N-(2-tolil)aminoglioksim sentezlenmişlerdir. Bu ligandların Ni(II), Co(II) ve Cu(II) metal iyonları ile 1:2 oranında metal kompleksleri izole edilerek yapıları açıklanmıştır.

Katsuji (1994), α-klorbenzaldoksim, 1,2-bromoasetaldoksim, monokloro-glioksim, diklorogliokim ve diğer bazı maddelerin antibakteriyel etkilerini incelemiş ve bu araştırmasını patentlemiştir. Bu araştırmada antibakteriyel etkilerinin yüksek düzeyde olduğu görülmüştür. Mono ve di halojenlenmiş glioksimlerin mikroorganizmaların üremelerini sınırlayıcı etkileri bulunmuştur.

vic-Dioksim kompleksleri ile ilgili olarak ilk çalışmalar 1905'de Tchugaeff tarafından dimetilglioksimin nikel kompleksinin elde edilmesiyle başlamıştır. 1907 yılında, biyokimyasal mekanizmaların aydınlatılması için bir yaklaşım modeli olan dimetilglioksimin Co(III) kompleksinin elde edilmesi, bu komplekslere daha da çok dikkat çekmiştir. Bu kompleks üzerinde geniş ölçüde çalışmalar yapılmıştır. (Schrauzer ve Wındgassen 1966, Bekaroğlu 1974, Gök ve Demirbaş 1989).

vic-Dioksimlerin, Ni(II) ile verdiği kompleksler kantitatif tayinler açısından oldukça ilgi toplamıştır ve Godycki ve Rundle (1953) bu komplekslerin bağ uzunlukları, bağ açıları ve kristal yapıları hakkında çalışmalar yapmışlardır.

vic-Dioksimlerin Ni(II) komplekslerinin konfigürasyonları ve diğer bazı özellikleri hakkında da çalışmalar bulunmaktadır(Smith 1966, Burakevich ve ark. 1971, Gök 1981, Serin ve Bekaroğlu 1983, Ertaş ve ark. 1987).

Chakravorty (1974), dioksimler, keto oksimler, amin oksimler vb. birçok oksim çeşidi ve bunların metal kompleksleri hakkında geniş kapsamlı bir çalışma yapmıştır.

vic-Dioksimlerin ve bunların amin türevlerinin çeşitli geçiş metalleri ile yaptığı kompleksler üzerine yapılan çalışmalar oldukça fazladır (Batı ve ark. 1988, Uçan ve Mirzaoğlu 1990, Deveci ve ark. 1995, Deveci ve İrez 1996).

Uçan ve Mirzaoğlu(1990), asetofenondan isonitrosoasetofenonu ve bu bileşiğin bazik ortamda hidroksilaminhidroklorür ile anti-fenilglioksimi sentezlemişlerdir. Bu bileşiği klorlayarak anti-klorofenilglioksimi ve bunun çeşitli aminler ile reaksiyonundan amin türevleri sentezlemişlerdir. Elde edilen ligandların bazı geçiş metalleri ile komplekslerini de sentezleyip, maddelerin özelliklerini incelemişlerdir.

Chhakkar ve Kakar (1994) tarafından yapılan ‘’Extractive spectrophotometric determination of palladium using 2-(2-hydroxyimino-1-oxoethyl)furan’’ isimli çalışmalarında 2-asetilfurandan yola çıkarak 2-isonitrosaasetilfuran sentezlenmiştir.

Sato ve Saito (1988) tarafından yapılan ‘’An Efficient Synthesis of Pteridine-6-carboxylic Acids’’ isimli çalışmalarında 2-asetilfuran ve 2-kloroasetilfurandan yola çıkılarak 2-isonitrosoasetiletil3-(2-Furyl)-2-oksopropiyonat sentezlenmiş ve bu maddedende 2-isonitrosoasetilfuran elde edilmiştir.

## 3. MATERYAL VE METOT

**3.1. Kullanılan Maddeler:** Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddelerden; 2-asetilbenzofuran Aldrich, 2-asetilfuran Merck firmasından temin edilmiştir. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler, laboratuar şartlarında elde edildi. Deneylerde kullanılan çıkış maddeleri ve çözücüler saflaştırılarak kullanılmıştır.

**3.2. Kullanılan Aletler:**

Elementel Analiz:
TÜBİTAK-Enstrümental Analiz laboratuarı-Beşevler/ ANKARA

FT-Infrared Spektrofotometresi: Perkin ELmer Model 1605
S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

$^{1}$H-NMR Spektrometresi: Bruker 400 MHz solid-liquid
S.Ü.Fen Fakültesi NMR Araştırma Laboratuarı ,

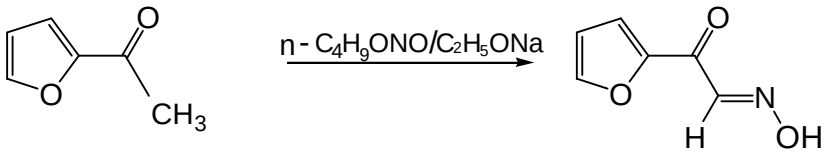
Mikrodalga: Cem ve Mars Synthesis$^{TM}$
S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü- KONYA

PH-metre : Jenway 3010 PH meter:
S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

Erime Noktası Tayini: Gallenkamp:
S.Ü. Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

# 4. DENEYSEL KISIM

## 4.1. 2-İsonitrosoasetilfuran sentezi: [$C_6H_5N_1O_3$]

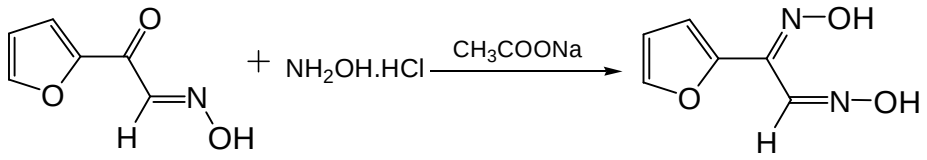



Bu madde benzer literatürlerden faydalanılarak sentezlenmiştir.(Prager ve ark. 1925, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

2.03g (88 mmol) sodyum metali 100 ml mutlak etanolde çözülür. Üzerine sıcaklık -5 °C 'yi geçmeyecek şekilde karıştırılarak 8.24 g (88 mmol) (9,5ml) butil nitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edilir. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra, üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 8,47g (77 mmol) 2-asetilfuran 20 ml etanolde çözünerek 20-30 dakikada damlatılır. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan kahverengi kıristaller 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: 117 °C (bozunma).

## 4.2. 2-Furanilglioksim'in sentezi: [$C_6H_6N_2O_3$]




Bu madde iki şekilde sentezlenmiştir.

**Metod A:** Bu metoda benzer literatürlerden faydalanılarak sentezlenmiştir. (Burakevich ve ark. 1971, Prager ve ark. 1925, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

Bunun için 100 ml'lik balona 4,12 g 2-izonitrosoasetilfuran ve stokiyometrik oranlarından %20 fazla $NH_2OH.HCl$ ve sodyum asetat alınıp 50 ml etonol-su (2/1) karıştırılarak 4-5 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Sıcak karışım bir behere

dökülerek bekletilir. Oluşan kristaller süzülerek su ile yıkanır ve etonol-su (1/2) karışımından kristallendirilir.

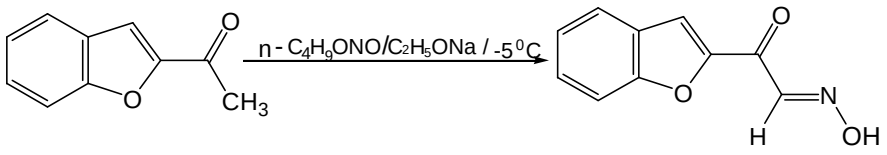
Verim:3,3 g ( % 75), en: 183-185 ° C (bozunma).

**Metod B:** İkinci olarak mikrodalga kullanılarak 2-furanilglioksim sentezlenmiştir. Bir balona 0,556 g (4 mmol) 2-isonitrosoasetilfuran 0,66 g (8 mmol) $NH_2OH.HCl$ 0,65 g (8 mmol) sodyum asetat alınır, üzerine 8 ml su 2 ml etil alkol ilave edilerek mikrodalga fırınına yerleştirilir. Sentez cihazın reflux adaptörü takılarak atmosferik basınçta geri soğutucu altında 15 dk gerçekleştirilir. Mikrodalga gücü olarak 400 W, metot olarak standart metot ile birlikte karıştırıcı opsiyonu kullanılır.

Verim: %70; e.n: 183-185$^0$C

### 4.3. 2-İzonitrosoasetilbenzofuran'ın sentezi: [$C_{10}H_7N_1O_3$]

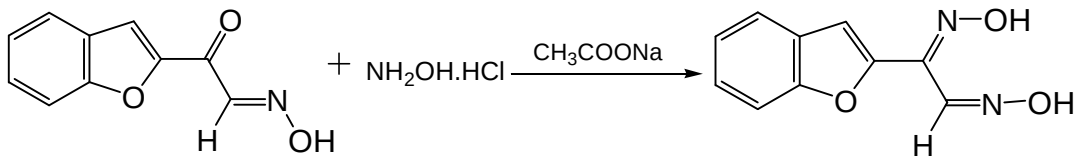
Bu madde benzer literatürlerden faydalanılarak sentezlenmiştir (Prager ve ark. 1925, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).




2.03g (88 mmol) sodyum metali 100 ml mutlak etanolde çözülür. Üzerine sıcaklık -5 ° C 'yi geçmeyecek şekilde karıştırılarak 8.24 g (88 mmol) (9,5ml) butil nitrit damla damla 20-30 dakikada ilave edilir. Karıştırmaya 15-20 dakika daha devam ettikten sonra üzerine aynı sıcaklıkta karıştırılarak 9.24g (77 mmol) 2-asetil-benzofuran 10 ml etanolde çözülerek 20-30 dakikada damlatılır. Bu karışım oda sıcaklığına gelinceye kadar karıştırmaya devam edilir. Bir gün dinlenmeye bırakılarak oluşan sarı-kırmızı kıristaller süzülür, eterle birkaç defa yıkanır, asgari miktarda su ile çözülür. Çözelti asetik asitten asitlendirilir, oluşan çökelti süzülür, su ile birkaç defa yıkandıktan sonra, etanol-su (1/2) karışımından kristallendirilir.

Verim: ( % 65), e.n:152 ° C (bozunma).

### 4.4. 2-Benzofuranilglioksim'in sentezi: [$C_{10}H_8N_2O_3$]




Bu madde 2 şekilde sentezlenmiştir.

**Metod-A:** Bu metodda benzer literatürlerden faydalanılarak sentezlenmiştir (Burakevich ve ark. 1971, Prager ve ark. 1925, Uçan ve Mirzaoğlu 1990).

Bunun için 4 g 2-izonitrosoasetilbenzofuran ve stokiyometrik oranlarından %20 fazla $NH_2OH.HCl$ ve sodyum asetat alınıp 50 ml etonol-su (2/1) karışımına ilave edilerek 4-5 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Sıcak karışım bir behere dökülerek bekletilir. Oluşan kristaller süzülerek su ile yıkanır ve etonol-su (1/2) karışımından kristallendirilir. Fakat bu işlem sonunda benzofuranil glioksimin üç izomeride çökelekte bulunduğu NMR sonucu ile anlaşıldı. Daha sonra bulduğumuz izomerlerden anti benzofurangliokSim 5ml n-hegzan, 1-ml etilasetat kullanılarak kolon kromatografisi ile diğer izomerlerden ayrılmıştır.

Verim: ( % 75), en: 182-184 ° C (bozunma).

**Metod-B:** İkinci olarak mikrodalga kullanılarak benzofuranilglioksim sentezlenmiştir. Bunun için bir balona 0,756 g (4mmol) 2-isonitrosofuran 0,556g (8 mmol) $NH_2OH.HCl$ ve 0,65g (8 mmol) sodyum asetat alınır ve üzerine 8 ml su ve 2 ml etil alkol ilave edilerek reaksiyon mikrodalga fırında 15 dk da tamamlanır. Sentez cihazın reflux adaptörü kullanılarak atmosferik basınçta geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga gücü olarak 400W, metot olarak standart metot ile birlikte karıştırıcı opsiyonu kullanılmıştır. Mikrodalgada elde edilen benzofurangliokSim üç izomer halindedir. Yine 5 ml n-hegzan-1 ml etilasetat karışımı kullanılarak kolon kromatoğrafisi ile diğer izomerlerinden anti-benzofuranilglioksim ayrıldı.

Verim: (%70), en: 182-184$^0$C

### 4.5. 2-İsonitrosoasetilfuran'ın Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi

0,01 mol (1,39g) 2-isonitrosoasetilfuran 10 ml etoneldeki çözeltisi üzerine 0,005 mol [1,189 g $NiCl_2.6H_2O$; 0,852g $CuCl_2.6H_2O$; 1,189g $CoCl_2.6H_2O$] ve 0,01mol 0,203g $CdCl_2.2H_2O$ 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Metal tuzu ilavesiyle karışımın pH'sı 4-4,5 civarına düştü. Çözeltinin pH'sı %1'lik alkollü KOH çözeltisi ile pH'sı 5,5-6 civarına ayarlandı. Karışım su banyosunda 80° C'de bir saat kadar bekletildi. Sonra çöken kompleksler süzüldü, su ve etil alkolde yıkanarak, etüvde kurutuldu. Elde edilen komplekslerin kapalı formülleri ve bazı özellikleri tablo 5.1 ve 5,2'de verilmiştir.

$[C_{12}H_{10}N_2O_6Ni]Cl_2$

$[C_{12}H_{10}N_2O_6Cu]Cl_2$

$[C_{12}H_{10}N_2O_6Co]Cl_2$

$[C_6H_6N_1O_4Cd]Cl$

### 4.6. Furanilglioksimin Ni(II), Cu(II), Co(II), ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi

0,01 mol (1,54g) Furanilglioksim 10 ml etanoldeki çözeltisi üzerine 0,005 mol [1,189g $NiCl_2.6H_2O$; 0,852g $CuCl_2.6H_2O$; 1,189g $CoCl_2.6H_2O$] ve 0,01 mol 0,203g $CdCl_2.6H_2O$ 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Metal tuzu ilavesiyle karışımın pH'sı 4-4,5 civarına düştü. Çözeltinin pH'sı %1'lik alkollü KOH çözeltisi ile pH'sı 5,5-6 civarına ayarlandı. Karışım su banyosunda 80 $^0$C 'de bir saat kadar bekletildi. Sonra çöken kompleksler süzüldü, su ve etil alkolde yıkanarak, etüvde kurutuldu. Elde edilen komplekslerin kapalı formülleri ve bazı özellikleri tablo 5.1'de verilmiştir.

$[C_{12}H_{10}N_4O_6Ni]$

$[C_{12}H_{10}N_4O_6Cu]$

$[C_{12}H_{10}N_4O_6Co]$

$[C_{12}HN_4O_6Cd]Cl$

**4.7. 2-İsonitrosoasetilbenzofuran'ın Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Cd(II) Komplekslerinin Sentezi**

0,01 mol (1,89) 2-isonitrosasetilbenzofuranın 10 ml etanoldeki çözeltisi üzerine 0,005 mol [1,189g $NiCl_2.6H_2O$; 0,852g $CuCl_2.6H_2O$; 1,189g $CoCl_2.6H_2O$] ve 0,01 mol (0,203g) $CdCl_2.2H_2O$. 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Metal tuzu ilavesiyle karışımın pH'sı 4-4,5 civarına düştü. Çözeltinin pH'sı, % 1'lik alkollü KOH çözeltisi ile 5.5-6 civarına ayarlandı. Karışım su banyosunda 80° C'de bir saat kadar bekletildi. Sonra çöken kompleksler süzüldü, su ve etil alkolde yıkanarak, etüvde kurutuldu. Elde edilen komplekslerin kapalı formülleri ve bazı fiziksel özellikleri tablo 5.1 ve 5.2'de verilmiştir.

$[C_{20}H_{14}N_2O_6Ni]Cl_2$

$[C_{20}H_{14}N_2O_6Cu]Cl_2$

$[C_{20}H_{14}N_2O_6Co]Cl_2$

$[C_{10}H_{14}N_2O_6Cd]Cl$

**4.8. Benzofuranilglioksimin Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) Komplekslerinin Sentezi:**

0,01 mol (2,04g) benzofuranilglioksimin 10 ml etanoldeki çözeltisi üzerine 0,005 mol [1,189g $NiCl_2.6H_2O$; 0,852g $CuCl_2.6H_2O$; 1,189g $CoCl_2.6H_2O$] ve 0,01 mol (0,203g) $CdCl_2.2H_2O$ 10 ml etanoldeki çözeltisi ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında 2 saat karıştırıldı. Metal tuzu ilavesiyle karışımın pH'sı 4-4,5 civarına düştü. Çözeltinin pH'sı %1'lik KOH çözeltisi ile 5,5-6 civarına ayarlandı. Karışım su banyosunda 80° C'de bir saat kadar bekletildi. Sonra çöken kompleksler süzüldü, su ve etil alkolde yıkanarak, etüvde kurutuldu. Elde edilen komplekslerin kapalı formülleri ve bazı özellikleri tablo 5.1 ve 5.2 'de verilmiştir.

$[C_{20}H_{14}N_4O_6Ni]$

$[C_{20}H_{14}N_4O_6Cu]$

$[C_{20}H_{14}N_4O_6Co]$

$[C_{10}H_{14}N_2O_3Cd]Cl$

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada ilk olarak 2-asetilfuran ve 2-asetilbenzofuran'dan çıkılarak 2-izonitrosoasetilfuran ve 2-izonitrosoasetilbenzofuran, daha sonra bunların hidroksil-aminhidroklorür ile olan reaksiyonundan furanilglioksim ve benzofuranilglioksim benzer literatürlerden faydalanılarak sentezlenmiştir (Burakevich ve ark.1971, Prager ve ark. 1925, Uçan ve Mirzaoğlu 1990). Bunların sentezine ait reaksiyonlar deneysel kısımda verilmiştir. Bu maddelerin yapıları erime noktası, element analizi, FT-IR ve NMR teknikleri ile aydınlatılmıştır. Bu maddelere ait $^{1}$H-NMR, FT-IR , ICP-AAS, elementel analiz sonuçları ve bu maddelerin bazı fiziksel özellikleri tablo 5.1'verilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin $^{1}$H-NMR spektrumları genel olarak incelendiğinde, oksimlerdeki O-H piklerine ait değerler 12-13 ppm'de, aromatik C-H pikleri 7,2-8,0 ppm'de ve alifatik(aldehit grubu benzeri) C-H pikleri 8,0-9,0 ppm değerleri arasında yer almaktadır. Bu değerler literatür bilgileriyle uyum içersindedir (Kleinspehn ve ark.1967, Silverstein ve ark. 1974).

Sentezlenen keto ve dioksimlerin IR gerilme titreşim değerleri; O-H (oksim) 3300-3100; C-H (alif) 2950-2900; C=O 1675 civarında; C=N 1600-1560; C=C 1480-1450; C-H (arom); 3020-3000 ve N-O 990-975 $cm^{-1}$ civarında görülmektedir.

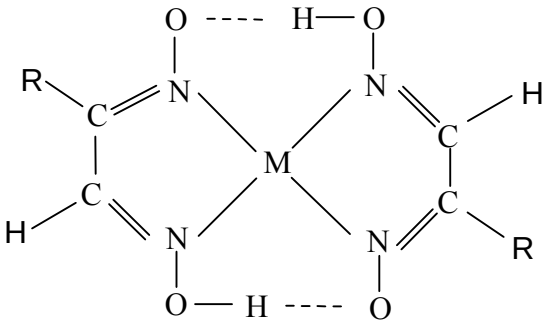
Sentezlenen bileşiklerin elementel analiz değerleri ve bazı fiziksel özellikleri tablo 7.1'de verilmiştir. Bileşiklerin hesaplanan C, H ve N yüzdeleri, element analiz sonuçları ile uyum içindedir. Yine bileşiklerin erime noktaları da beklenilen aralıklarda gözlenmiştir. Sonuç olarak bileşiklerin $^{1}$H-NMR, IR ve Element analiz sonuçları değerlendirildiğinde, sentezlerin başarılı olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada elde edilen 2-isonitrosoasetilfuran, 2-isonitrosoasetilbenzofuran furanilglioksim ve benzofuranilglioksimin Ni(II), Cu(II), Co(II), Cd(II) kompleksleri izole edildi. Kompleks sentezleri yapılırken ligant metal oranı Ni(II), Cu(II), Co(II)'de ikiye bir oranında iken, Cd ise birebir oranında alınmıştır. Bu

komplekslerin yapıları da Elemental Analiz, AAS ve IR ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışıldı. Bu komplekslere ait elemental analiz değerleri ve fiziksel özellikleri Tablo 5.1'de verilmiştir.

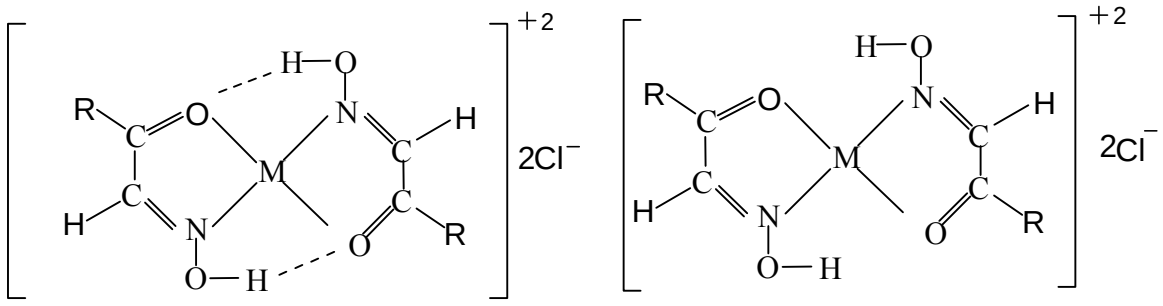
Komplekslerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, C=N gerilme titreşimleri 1590-1590 $cm^{-1}$ ve N-O gerilme titreşimleri 1050-1015 $cm^{-1}$ civarında görülmektedir. Ligantlardaki C=N değerler ile komplekslerde görülen bu kaymaların nedeni, metal ligant bağının azot atomundaki elektron çifti üzerinden gerçekleştiğini gösterir. Ayrıca 2-isonitrosoasetilfuran ve 2-isonitrosoasetilbenzofuran'ın (keto oksim) komplekslerinde 3600 cm-1 civarında serbest –OH esneme titreşim pikleri görülmektedir (Gündüz, 1988).

Komplekslerin IR, Element Analizi ve AAS değerlerinden, dioksimlerin Ni, Cu, Co komplekslerin kare düzlem yapıda oldukları anlaşılmıştır (Şekil 5.2). Keto oksimlerin komplekslerinde ise 3600 cm-1 civarında serbest –OH esneme piklerinin görülmesi bunların oktahedral yapıda olduğunu göstermektedir. (Şekil 5.3).



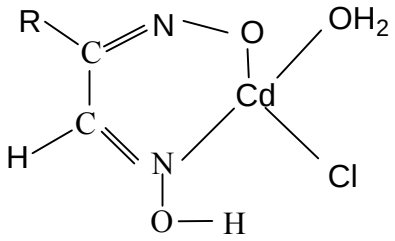
M: Ni(II), Cu(II), Co(II)

Şekil: 5.1. Furanil ve Benzofuranilglioksim'in Kare Düzlem Kompleks Yapıları



M: Ni(II), Cu(II), Co(II)

Şekil: 5.2. 2-İsonitrosoasetilfuran ve 2-isotrosoasetilbenzofuran'ın Tetrahedral ve Kare Düzlem Yapıdaki Metal Kompleksleri




Şekil:5.3 Furanilglioksim ve Benzofuranilglioksim'in tetrahedral yapıdaki kompleksleri

Tablo 5.1: Bileşiklerin ve Komplekslerin Bazı Fiziksel Özellikleri ve Elementel Analiz Sonuçları.

| Bileşikler | Renk | E.N | Verim | Hesaplanan (Bulunan) % | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | (ºC) | (%) | C | H | N | Metal |
| $C_6H_5N_1O_3$ | Kahverengi | 117 | 65 | 51.81 | 3.62 | 10.07 | - |
| $[C_{12}H_{10}N_2O_6Ni]Cl_2$ | Yeşil | >300 | 70 | 35.34 | 2.47 | 6.87 | 14.39 |
| $[C_{12}H_{10}N_2O_6Co]Cl_2$ | Turuncu | >300 | 70 | 35.34 | 2.47 | 6.87 | 14.44 |
| $[C_6H_6N_1O_4Cd]$ | Kahverengi | >300 | 60 | | | | |
| $[C_{12}H_{10}N_2O_6Cu]Cl_2$ | Koyu kahve | >300 | 70 | 34.93 (33.23) | 2.44(2.67) | 6.79(7.44) | 15.39 |
| $C_6H_6N_2O_3$ | Kahverengi | 183-185 | 75 | 46.76(47.36) | 3.92(3.93) | 18.17(17.57) | - |
| $[C_{12}H_{10}N_4O_6Ni]$ | Kırmızı | >300 | 75 | 39.49(41.42) | 2.76(2.66) | 15.35(14.82) | 16.09(15.87) |
| $[C_{12}H_{10}N_4O_6Co]$ | Kahverengi | >300 | 70 | 39.49 | 2.76 | 15.34 | 16.14 |
| $[C_{12}HN_4O_6Cd]$ | Sarı | >300 | 60 | | | | |
| $[C_{12}H_{10}N_4O_6Cu]$ | Koyu kahve | >300 | 70 | 38.98 | 2.73 | 15.15 | 17.18 |
| $C_{10}H_7N_1O_3$ | Sarı | 152-154 | 65 | 63.49 | 3.73 | 7.41 | - |
| $[C_{20}H_{14}N_2O_6Ni]Cl_2$ | Koyu Yeşil | >300 | 70 | 47.29(47.53) | 2.78(2.19) | 5.52 (6.25) | 11.59 |
| $[C_{20}H_{14}N_2O_6Co]Cl_2$ | Turuncu | >300 | 70 | 47.27(47.51) | 2.78(2.14) | 5.51(5.20) | 13.48 |
| $[C_{10}H_{14}N_2O_6Cd]$ | Sarı | >300 | 70 | | | | |
| $[C_{20}H_{14}N_2O_6Cu]Cl_2$ | Koyu Yeşil | >300 | 75 | 46.85 | 2.75 | 5.46 | 12.39(13.88) |
| $C_{10}H_8N_2O_3$ | Sarı | 182-184 | 75 | 58.82(59.40) | 3.94(3.90) | 13.72(13.28) | - |
| $[C_{20}H_{14}N_4O_6Ni]$ | Kırmızı | >300 | 70 | 51.65 | 3.03 | 12.05 | 12.63 |
| $[C_{20}H_{14}N_4O_6Co]$ | Kahverengi | >300 | 70 | 51.63(51.33) | 3.03(3.19) | 12.04(11.65) | 12.67 |
| $[C_{10}H_{14}N_2O_3Cd]$ | Turuncu | >300 | 65 | | | | |
| $[C_{20}H_{14}N_4O_6Cu]$ | Siyah | >300 | 75 | 49.04(49.46) | 2.88(2.78) | 11.44(11.62) | 12.97(12.11) |

Tablo 5.2 Bileşiklerin Karakteristik FT-IR Spektrumları

| Bileşikler | v(OH) | $v(CH)_{arom.}$ | $v(CH)_{alif.}$ | C=O | v(C=N) | C=C | v(NO) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_6H_6N_2O_3$ | 3151 | 3030 | 2910 | 1625 | 1590 | 1553 | 922 |
| $C_{10}H_7N_1O_3$ | 3198 | 3050 | 2940 | 1674 | 1600 | 1546 | 941 |
| $[C_{20}H_{14}N_2O_6Ni]Cl_2$ | 3050 | 2900 | 3000 | 1583 | 1562 | 1441 | 954 |
| $[C_{20}H_{14}N_2O_6Co]Cl_2$ | 3100 | 3020 | 2910 | 1610 | 1563 | 1498 | 959 |
| $[C_{20}H_{14}N_2O_6Cu]Cl_2$ | 3400 | 3000 | 2930 | 1620 | 1575 | 1470 | 953 |
| $[C_{10}H_{14}N_2O_6Cd]$ | 3580 | 3050 | 2900 | 1632 | 1610 | 1532 | 954 |
| $C_{10}H_8N_2O_3$ | 3224 | 3060 | 2980 | - | 1663 | 1543 | 966 |
| $[C_{20}H_{14}N_4O_6Ni]$ | - | 3050 | 2924 | - | 1574 | 1453 | 1002 |
| $[C_{20}H_{14}N_4O_6Co]$ | - | 3063 | 2940 | - | 1562 | 1450 | 1004 |
| $[C_{20}H_{14}N_4O_6Cu]$ | 3090 | 3010 | 2950 | - | 1558 | 1450 | 990 |
| $[C_{12}H_{10}N_2O_6Ni]$ | 3600-3124 | - | - | 1576 | 1444 | 1355 | 1050 |
| $[C_{12}H_{10}N_2O_6Cu]$ | 3628-3110 | - | - | 1596 | 1533 | 1442 | 1052 |

## 6. KAYNAKLAR

Avram, M. and Mateescu, Gh. D., 1972. “Infrared Spectroscopy”, Willey-Interscience, New York.

Bekaroğlu, Ö., 1972. “Koordinasyon Kimyası” İ.Ü. yayınları, İstanbul.

Bekaroğlu, Ö., 1974, “Reactions and Mechanism of Complex Formation and Rearrangement from “Cobaltoxime” with New ligands”, Chem. Acta, Turc., 2, 17.

Bekaroğlu, Ö., Sarısaban, S., Koray, A.R. und Ziegler, M.L., 1977, "Die Molekül und Kristallstructur von Bis(diaminoglyoximato)kobalt(II) diaminoglyoxim", Z. Naturforsch., 32b, 387.

Bekaroğlu, Ö., Sarısaban, S., Koray, A.R., Nuber, B., Weidenhmmer, K., Weiss, J. and Ziegler, M.L., 1978, "The Crystal Structure of Tris (oxamide oxime) cobalt (III) trichloride", Acta Cryst., 34, 3591.

Bekaroğlu , Ö., 1990, “Sübstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi, Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi”, O.M.Ü., Fen Dergisi özel sayısı, 2, 41, SAMSUN

Bierlein, T.K., Lingafelter, E.C., 1951, "The Crystal Structure of Acetoxime", Acta Cryst., 4, 450.

Brown, J.F., (1955) J. Am. Chem. Soc., 77, 6348.

Burakevich, J.V., Lore, A.M., and Volpp, G.P., 1971. “Phenylglyoxime Separation, Characterization, and Structure of Three Isomers”, 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.

Chhakkar, A. K., Kakkar L. R., (1994) ‘’Extractive Spectrophotometric determination of palladium using 2-(2-hydroxyimino-1-oxoethyl)-furan’’Fresenius’ J. Anal. Chem., 350:127-131 İndıa

Deveci, M.A., Hosseinzadeh, A., and İrez, G., 1991, "Synthesis of Four New Subtituted Bis(diaminogloximes) and Their Complexes with Some Transition Metals", Synth. Reat. Inorg. Met.-Org. Chem., 21, 1073.

Deveci, M.A., 1994, "İminooksim Türevlerinin Eldesi ve Onların Bazı Geçiş Elementleri ile Metal Kompleks Yapılarının İncelenmesi", Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Elliott E. D. 1951, ‘’The Preparation and Properties of 2-Vinylbenzofuran’’, J. Am. Chem. Soc., 73, 754.

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.

Freeman, P.J., 1979, “ Less Known Reactions of Oximes ”,Chem.Rev., 93, 4.

Godycki, L., and Rundle, R. E., 1953, "The Structure of Nickel Dimethyl-glyoxime", Acta Cryst., 6, 487.

Gök, Y., 1981, “Yeni α-Dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının incelenmesi”, Doktora Tezi, K.T.Ü., Trabzon.

Gök, Y. and Demirbaş, A., 1989, “The Synthesis and Complex Formation of Dibenzo[e,k]-2,3-Bis(hydroxyimino)-1,4-Diaza-7,10-Dithia-2,3,8,9 Tetrahydrocyclododecine”, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 19, 681.

Gündüz, T., “Instrümental Analiz” A.Ü. Fen Fakültesi Yayını, Ankara.

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

Grundmann, C. and Grunanger, P., 1971, "The Nitrile Oxides", p. 160, Springer Verlag, New York.

Guette, J.P., Armand, J. And Lacombe, L.,1967, C.R. Acad. Sci. Paris, Serie C, 264, 1509.

Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1983, "Synthesis of N,N'-Bis(4'-benzo[15-Crown5])diaminoglyoxime and its Complexes with Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II), Pd(II) and $UO_2$(VI)", J. Chem. Soc. Dalton Trans, 2537.

Huorben, J. and Kaufmann, H., 1913, "Uber chlorglyoxime, oxime derivate des oxalylchlorids und oxalsaure-halbchlorids und über cyan-formyl-chloryidoxim", Ber., 46, 2821.

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

İkizler, A., 1996, "Heterohalkalı Bileşikler", II. Baskı, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon.

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.

Jones, M.E.B., Thornton, D.A., and Webb, R.F., 1961, "Metal-Containing Polymers The Preparetion of Bis(1,2-dioximes)", Macromol. Chem., 49, 62.

Kara, A., 1995, " Çeşitli Oksimlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi ", Yüksek Lisans Tezi, Bursa.

Karataş, İ., Tüzün, C., 1989, "Terephthalohydroximoyl Chloride", Org. Prep. Proced. Int., 21, 517.

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.

Karataş, İ., Uçan, H. İ. and İrez, G., 1992, "Synthesis of Some Substiteted Bis(*vic*-dioximes) and Their Polymeric Metal Complexes", Chim. Acta Turcica, 20, 167.

Karataş, İ. and İrez, G., 1993, "Synthesis of Some Polyamidoximes and Their Complexes with Ni(II), Co(II), and Cu(II) Salts", Macromolecular Reports, A30, 241.

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.

Katsuji, T., 1994. "Microbicides Containing Glyoxime Derivatives". Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 06 24, 910.

Keeney, M.E., and Asare, K.O.,1984, "Transition Metal Hydroxyoxime Complexes", Coord. Chem. Rev., 59, 141.

Kleinspehn, G. G., Jung, J. A. and Studniaez, S. A., 1967, "The Chemical Shift of the Hydroxyl Proton of Oxime in Dimethyl Sulfoxide", J. Org. Chem., 32, 460.

Koçak, M., 1984. Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Koçak, M. and Bekaroğlu, Ö., 1984. "The Synthesis and Complex Formation of N-(2-pyridylmethyl)aminoglyoxime", Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 15(4), 478.

Koçak, M. and Bekaroğlu, Ö., 1984. "Synthesis of Ethane-1,2-Bis(Thioglyoxime) and its complexes with Nickel(II), Copper(II), Cobalt(II), Cadmium(II), and Uranyl(VI)", Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 14, 689.

Kotali, A., and Papageorgio, V.P., 1991, "The Chemistry of 1,2-dioximes", Org. Prep. and Proced. Int., 23 (5), 593.

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.

Lecterc, G., Mann, A. and Schwartz, J., 1980, "Synthesis and -adrenergic Bloking Activity of New Aliphatic Oxime Ethers", J. Med. Chem., 23, 620.

Nesmeyanov, A.N. and Nesmeyanov, N.A., 1974, "Fundamentals of Organic Chemistry", 3, 166., Mir. Published, Moscow.

Özcan, E. and Mirzaoğlu, R., 1988, "Synthesis of Four New Substituted Arylaminoglyoxime and Their Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(II) and Palladium(II) ", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 18, 559.

Patai, S., 1970, “The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond”, 360, Interscience Publisher, London.

Pfeiffer, P., 1930, "Die Konstitution des Dimethylglyoxim-nickels", Ber., 63, 1811.

Rheinboldt, H. Und Schmitz-Dumont, O., 1925, "Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids", Ann. Chem., 444, 113.

Sato N., ve Saito N., 1988 ‘’Studıes on Pyrazines. An Efficient Synthesis of Pteridine-6-carboxylıc Acids ‘’J. Heterocyclıc Chemistry, 25, 1737.

Sarısaban, S., 1975, "Diaminoglioksim ile Bazı Transition Metallerinin Değişik Gaz Atmosferindeki Reaksiyonları ve Kompleks Formasyonu", Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul.

Schrauzer, G. N. and Wındgassen, R. J.,1966, “Alkylcobaltoximes and Their Relation to Alkylcobaltamines”, J. Am. Chem.Soc., 88 , 3738.

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.

Sevindir, H.C., ve Mirzaoğlu, R., 1992, " Synthesis and Complex Formation of Four New Unsymmetrical Vic-dioximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 22, 851.

Silverstein, R.M., Bassler, C.G. and Morrill, T.C., 1974, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", p:159-229, John Wiley.

Smith, P.A.S., 1966, “The Chemistry of open Chain Organic Nitrogen Compounds”, Vol. 2, 29-68, New York.

Tan, N. and Bekaroğlu, Ö., 1983, “Synthesis of Some Organometallic Compounds of 1,2-Acetonaphthylene Dione Dioxime and Comparison with $B_{12}$ Model Compounds”, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 13, 667.

Tschugaeff, L., 1907, “Cobaltdioxime (II). Communication on Complex Compounds”, Ber., 40 , 3498.

Tüzün, C., 1999, "Organik Reaksiyon Mekanizmaları", 3. Baskı, s. 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.

Uçan, H.I., and Karataş, İ., 1991, "The Synthesis of Five New Bis (amino-phenylglyoximes) and Their Polymeric Complexes with Cu(II), Ni(II), and Co(II)", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem, 21, 1083.

Ungnade, H. E., Kissinger, L. W., Narath, A. and Barham, D. C., 1958, “The Structure of Amidoximes II. Oxamidoxime”, J. Org. Chem., 28,134.

Ungnade, H. E., Fritz, G. and Kissinger, L. W. 1963, “Structure and Physical Properties of Glyoxime”, Tetrahedron, 19, 235.

Weiland, H., 1907, "Über Acethydroxamsaurechlorid", Ber., 40, 1667.

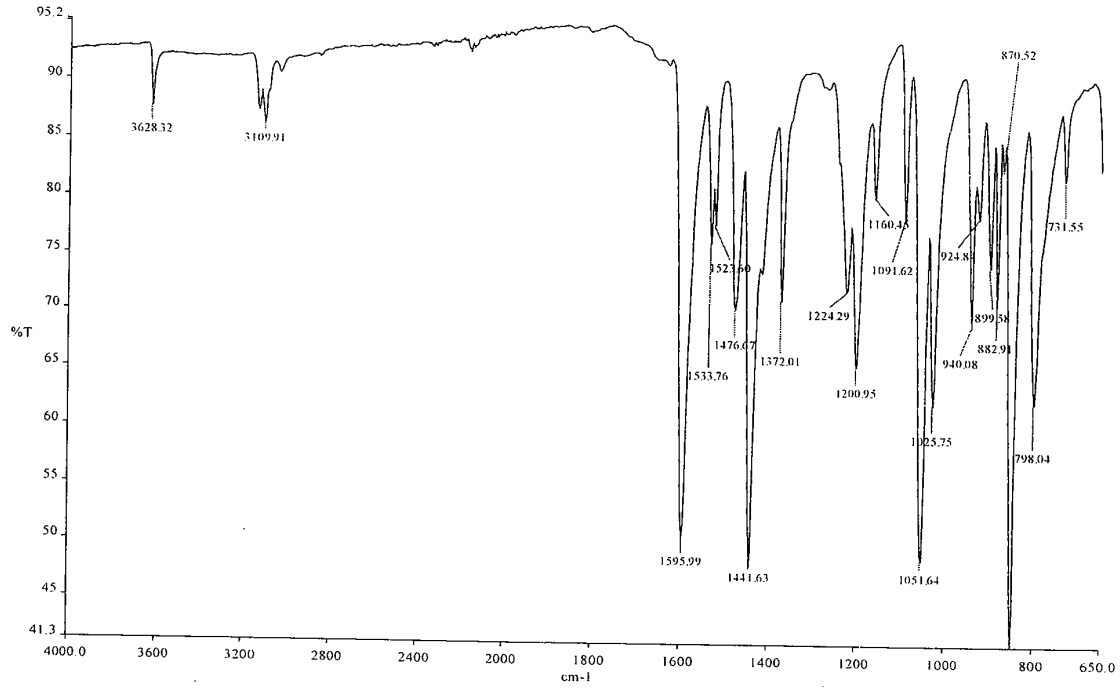
# 7. EKLER

Bu bölümde sentezlenen bileşiklerin ve metal komplekslerinin IR değerleri ve IR spektrumları, ve $^{1}$H-NMR spektrumları verilmiştir.

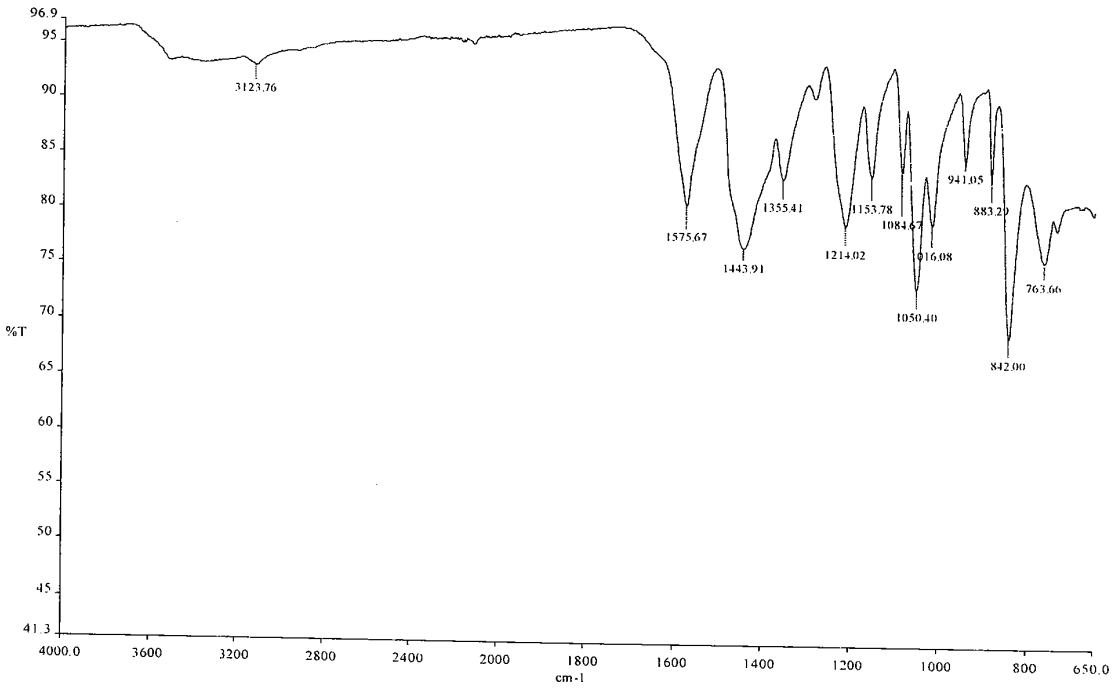
**Ek 7.1:**

Bileşiklerin $^{1}$H-NMR Spektrumları

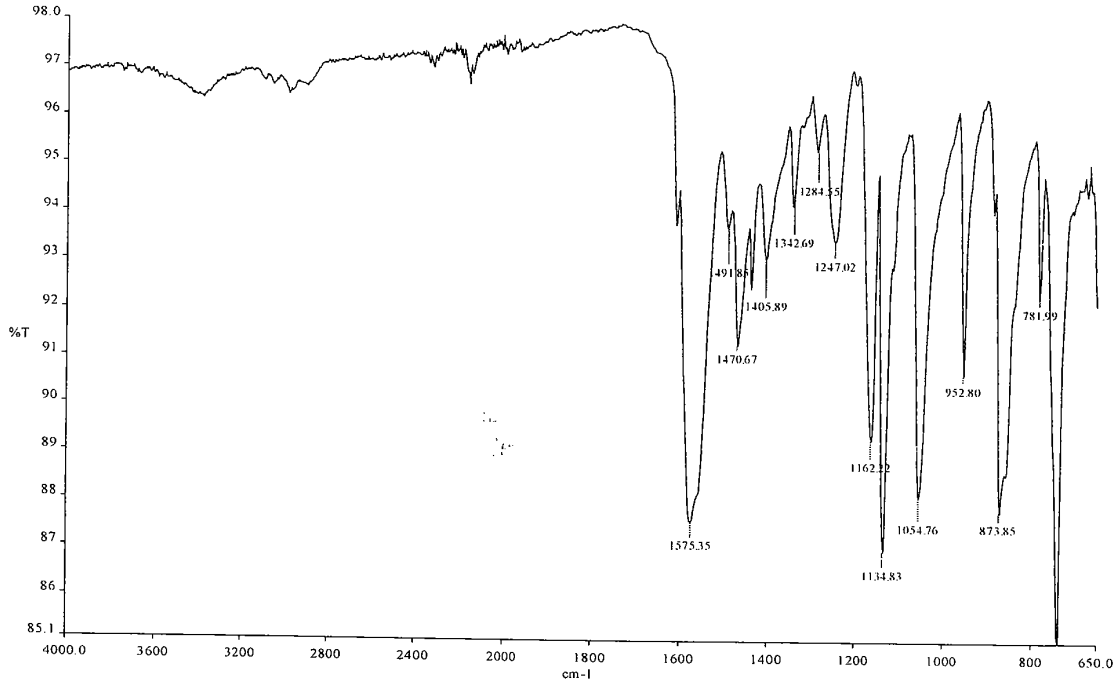
Bileşiklerin Karakteristik FT-IR Spektrumları



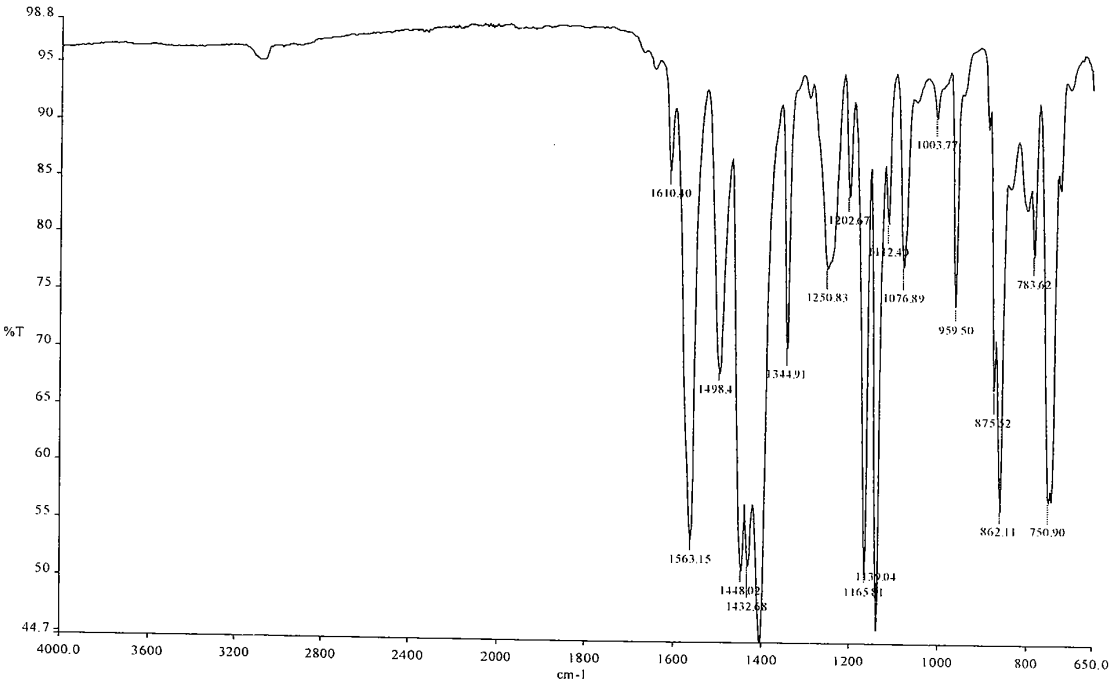

2-İsonitrosoasetilfuran Cu(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu



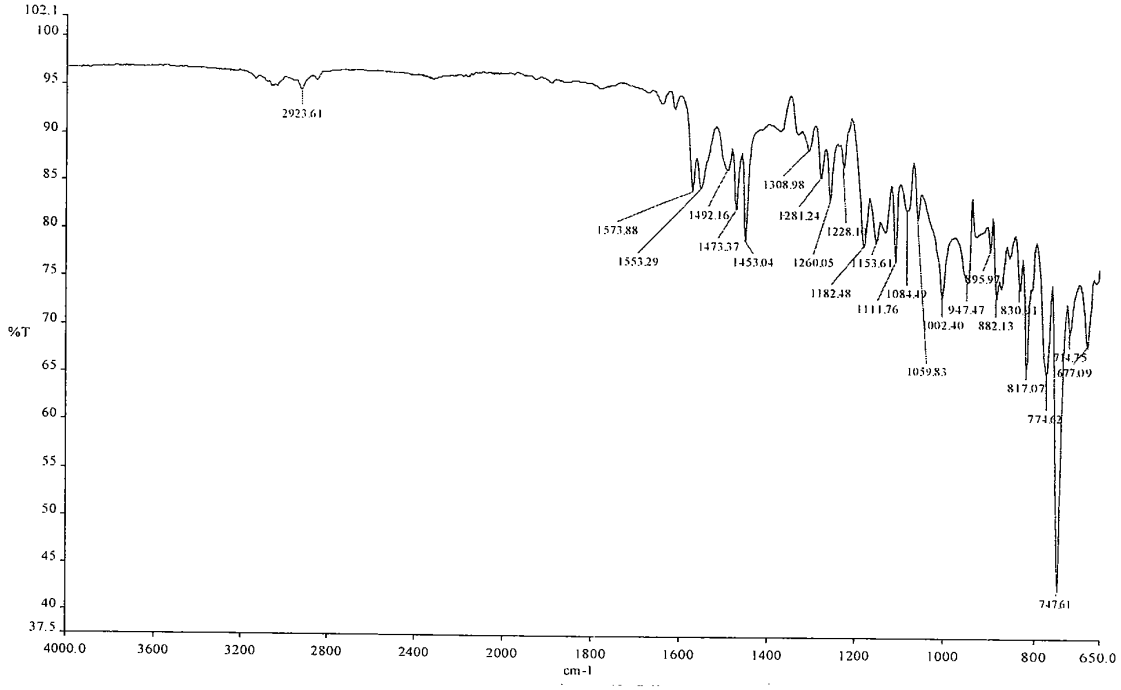

2-İsonitrosoasetilfuran Ni(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu



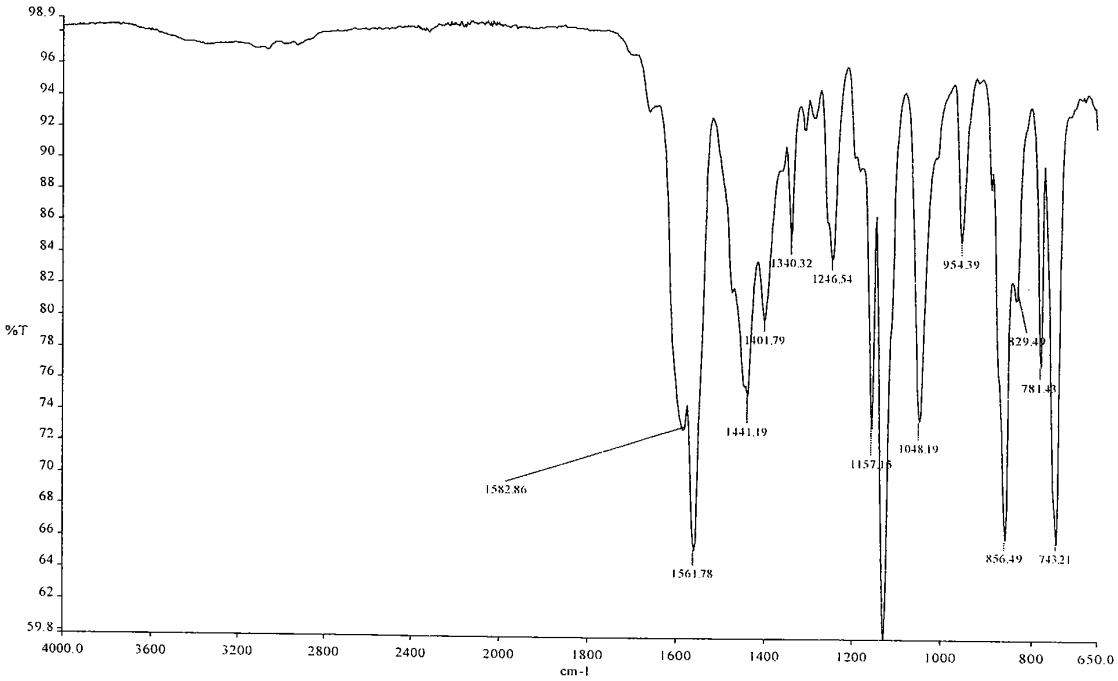

2-İsonitrosoasetilbenzofuran Cu(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu



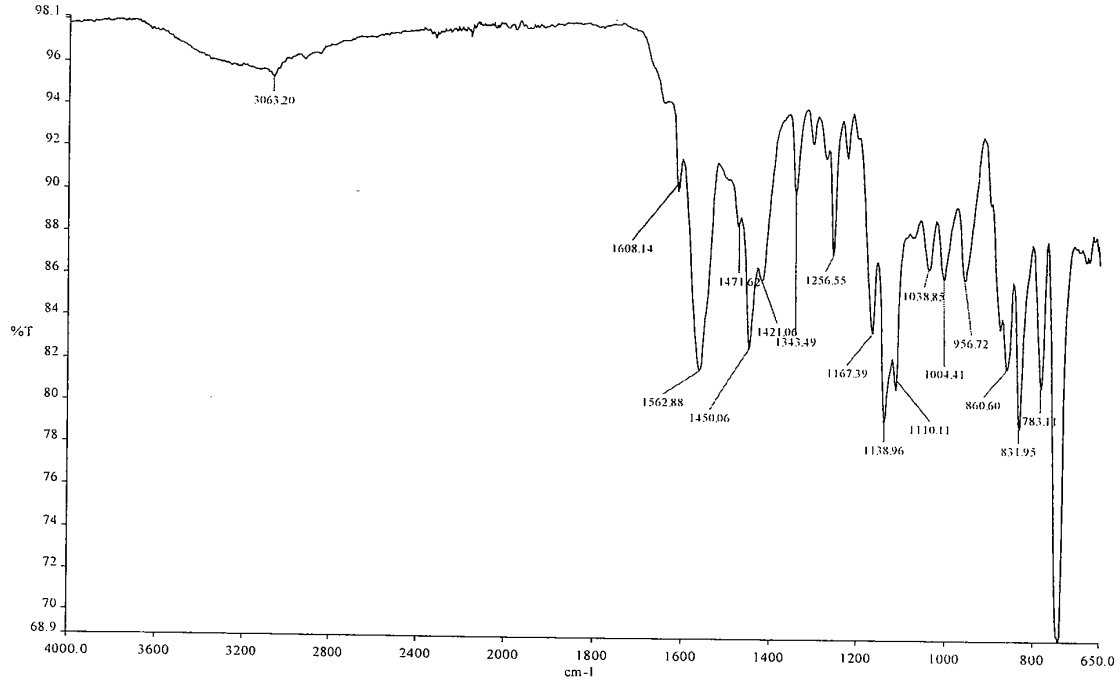

2-İsonitrosoasetilbenzofuran'ın Co(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu



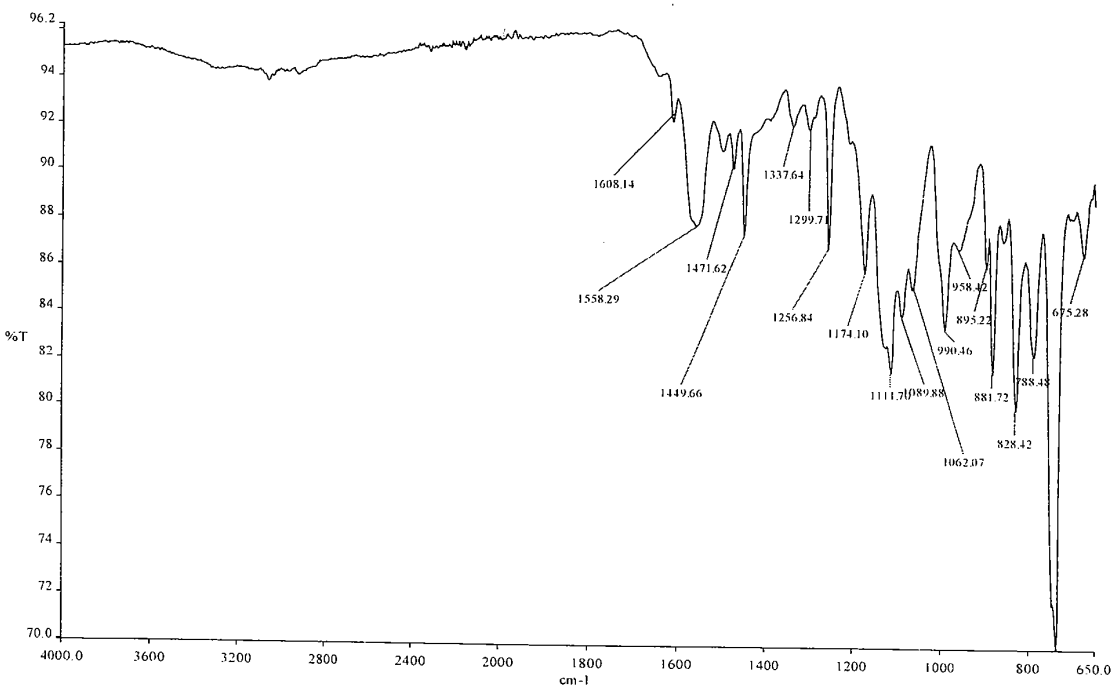

Benzofuranilglioksimin Ni(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



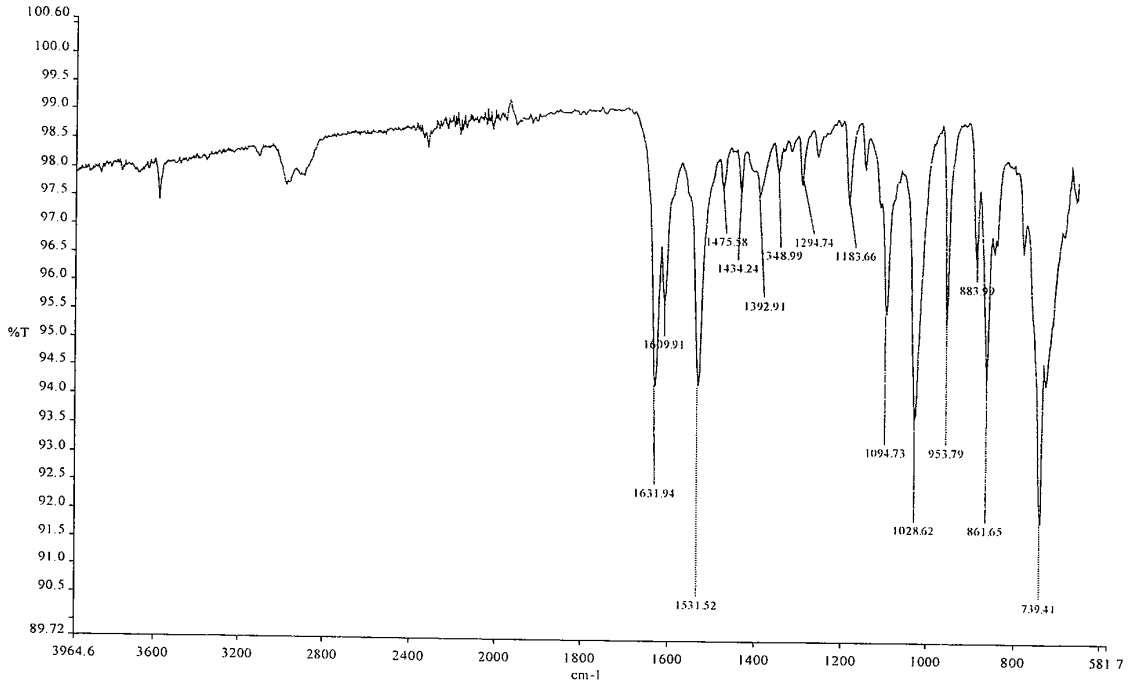

2-İsonitrosoasetilbenzofuran Ni(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu



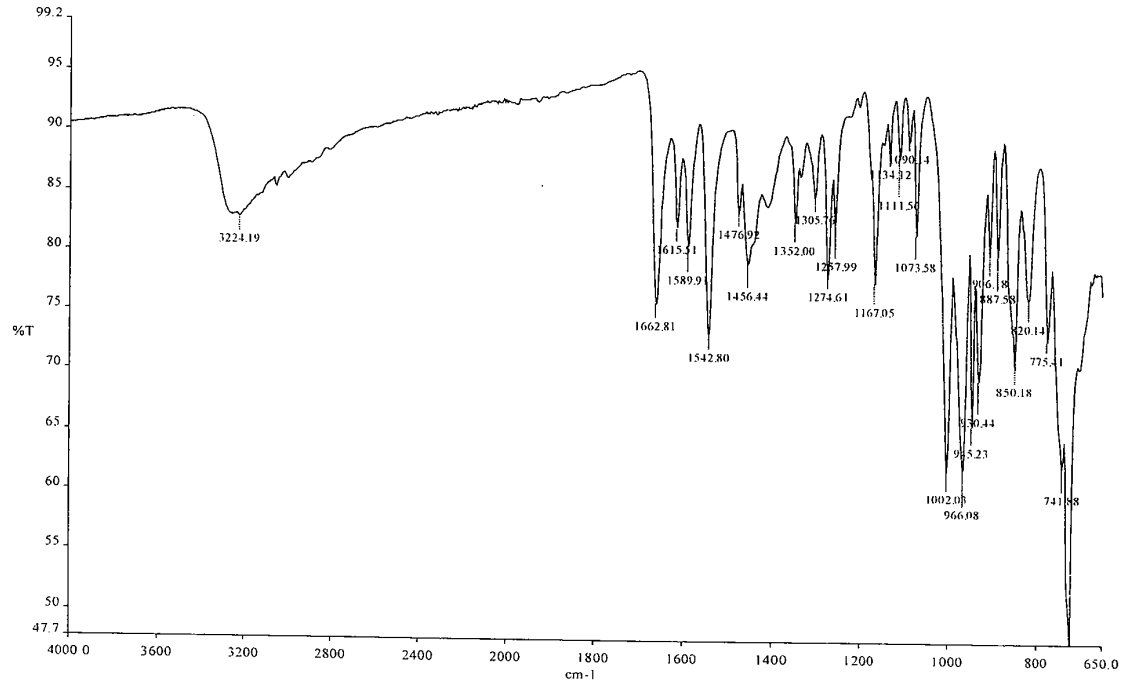

Benzofuranilglioksimin Co(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



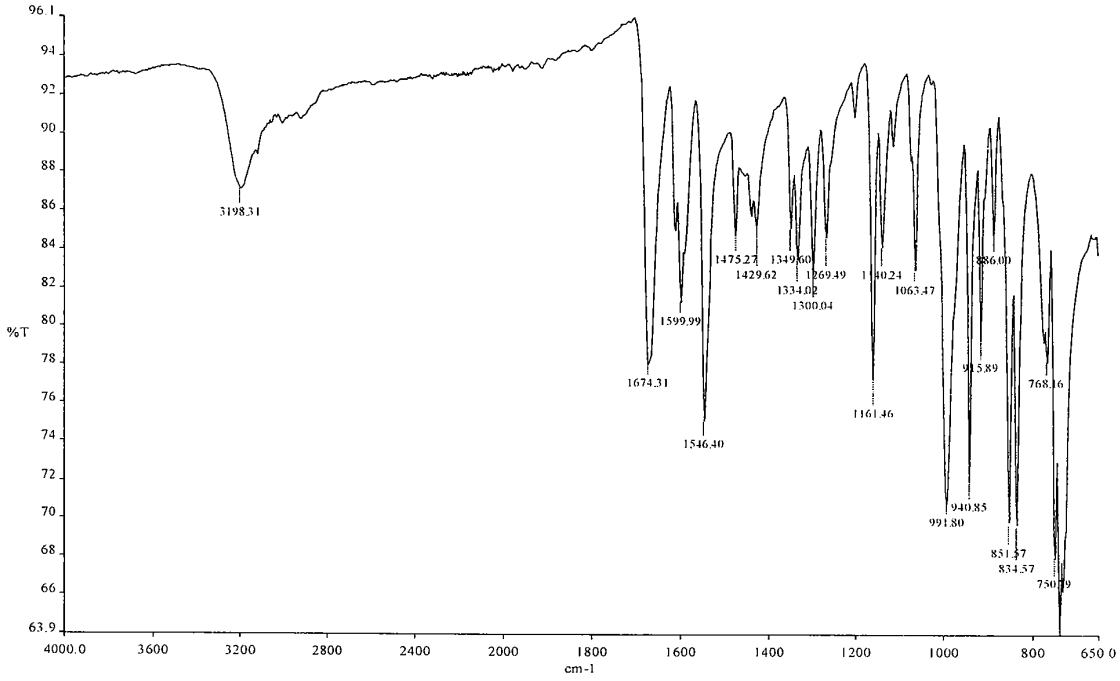

Benzofuranilglioksimin Cu(II) kompleksinin FT-IR Spektrumu



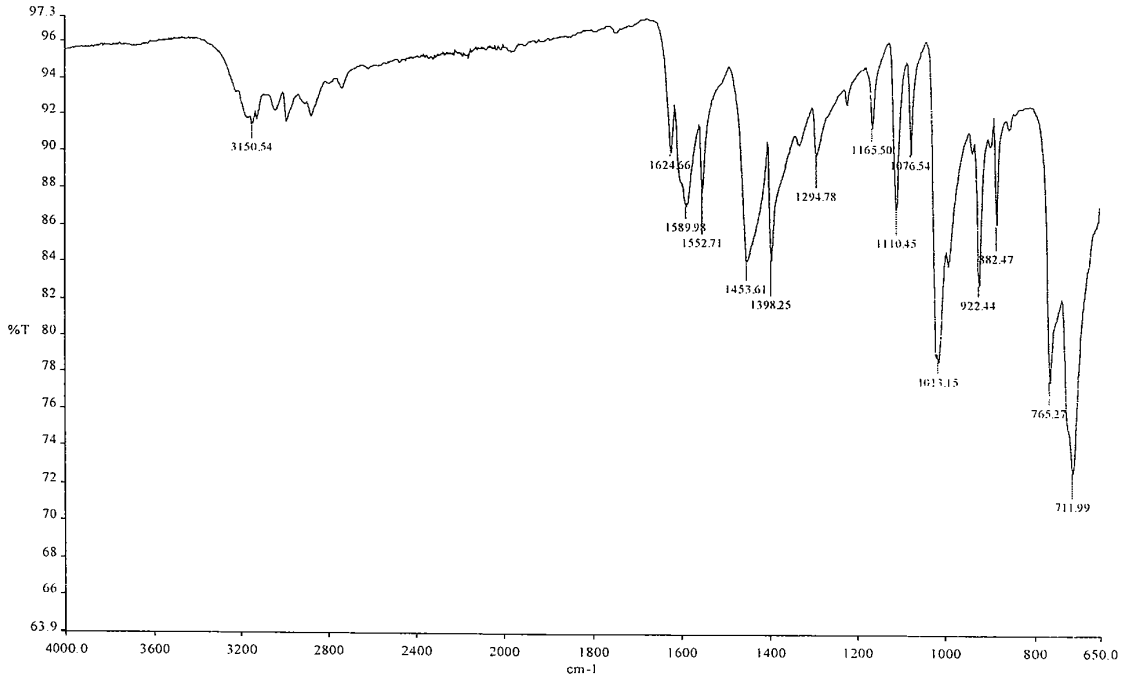

2-İsonitrosoasetilbenzofuran'ın Cd(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu



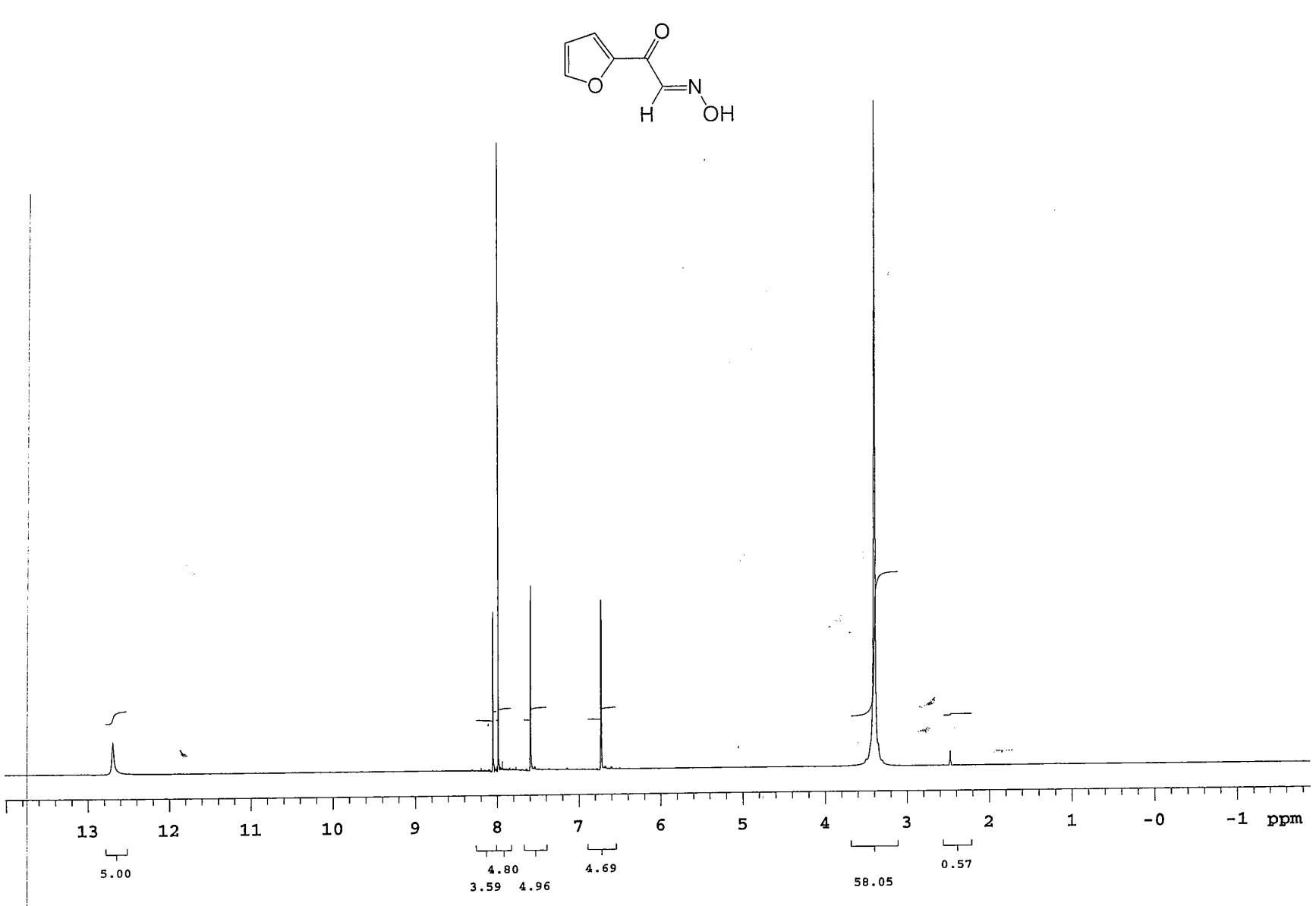

Benzofuranilglioksim'in FT-IR Spektrumu



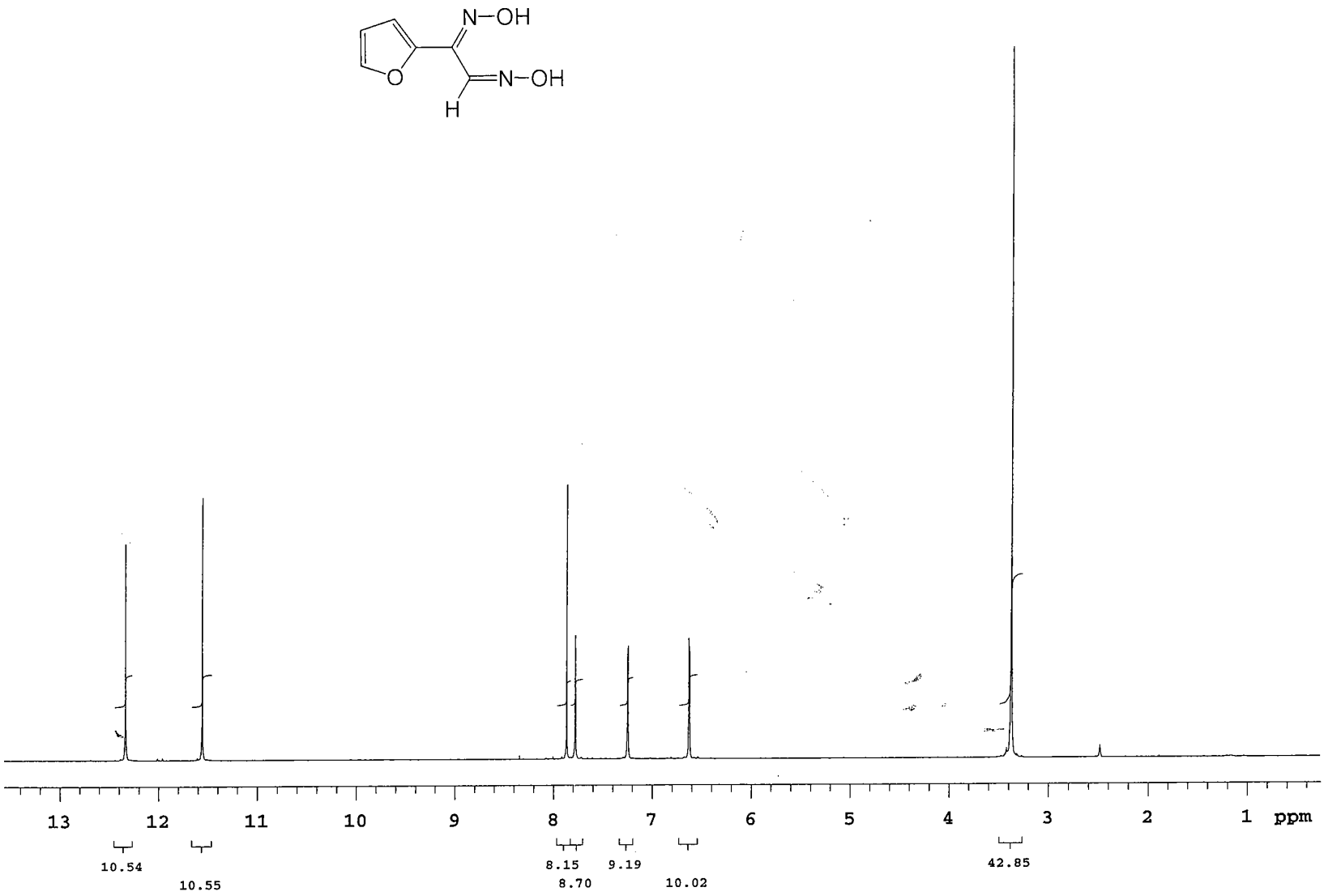

2- İsonitrosoasetilbenzofuran'ın FT-IR Spektrumu



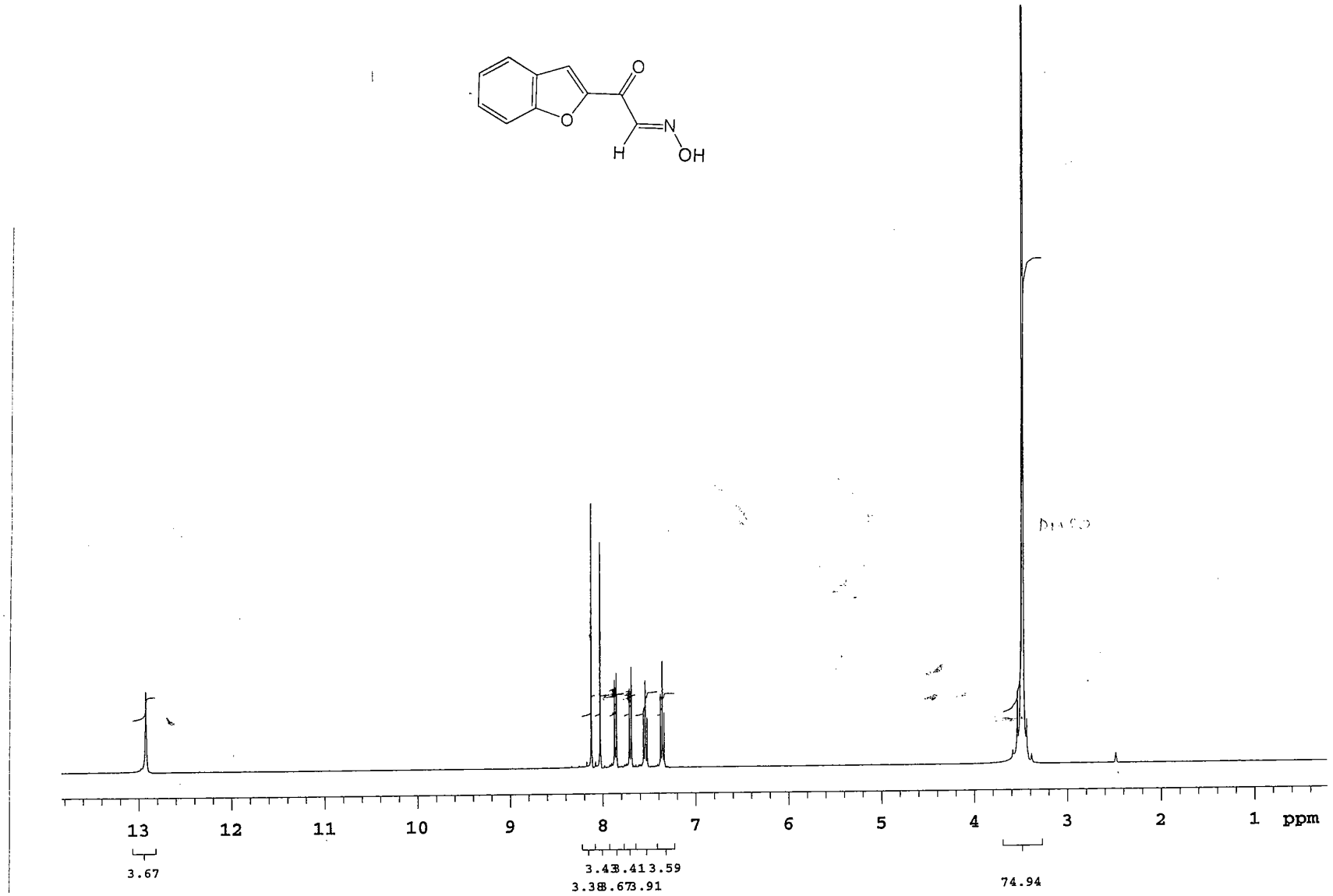

2-Furanilglioksim'in FT-IR Spektrumu



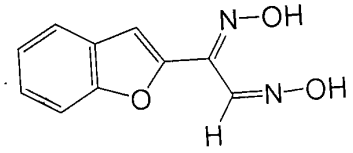

İsonitrosoasetilfuran'ın $^{1}$NMR Spektrumu

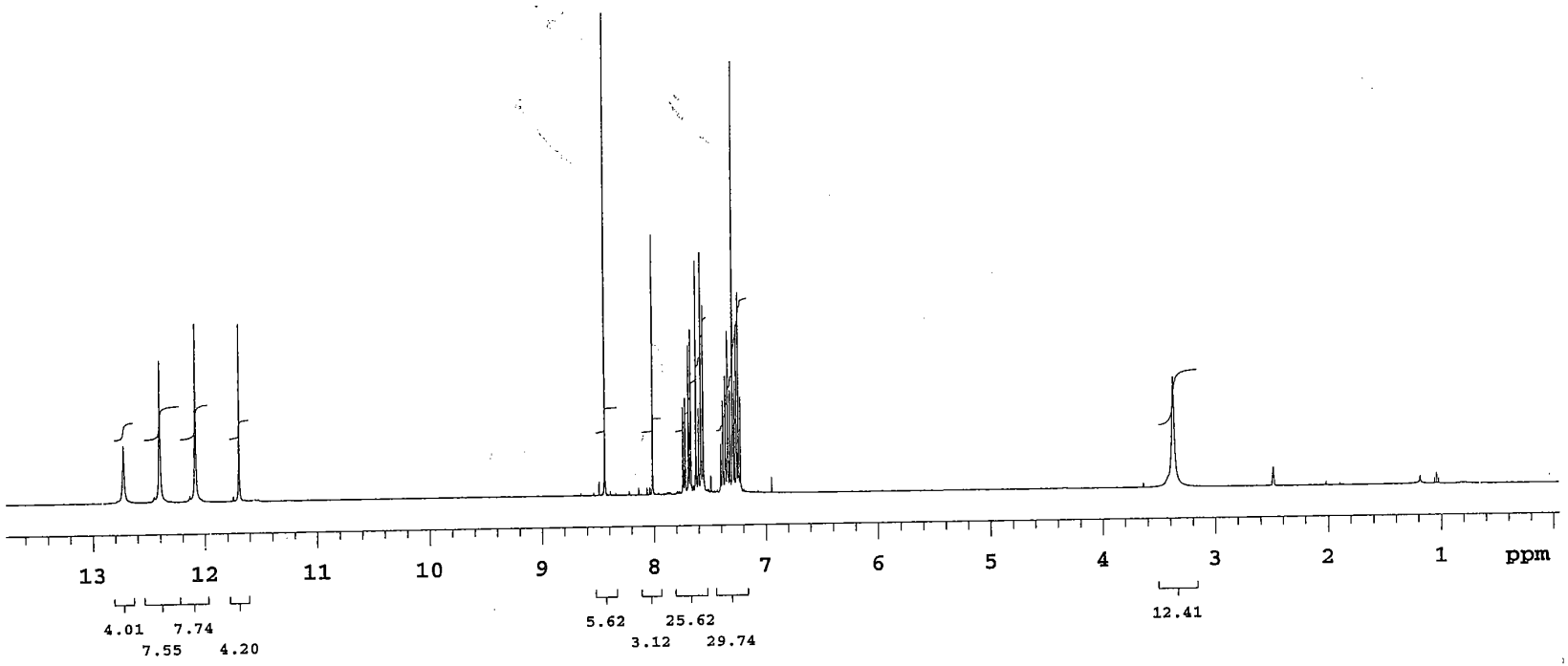



Furanilglioksim'in $^{1}$NMR Spektrumu

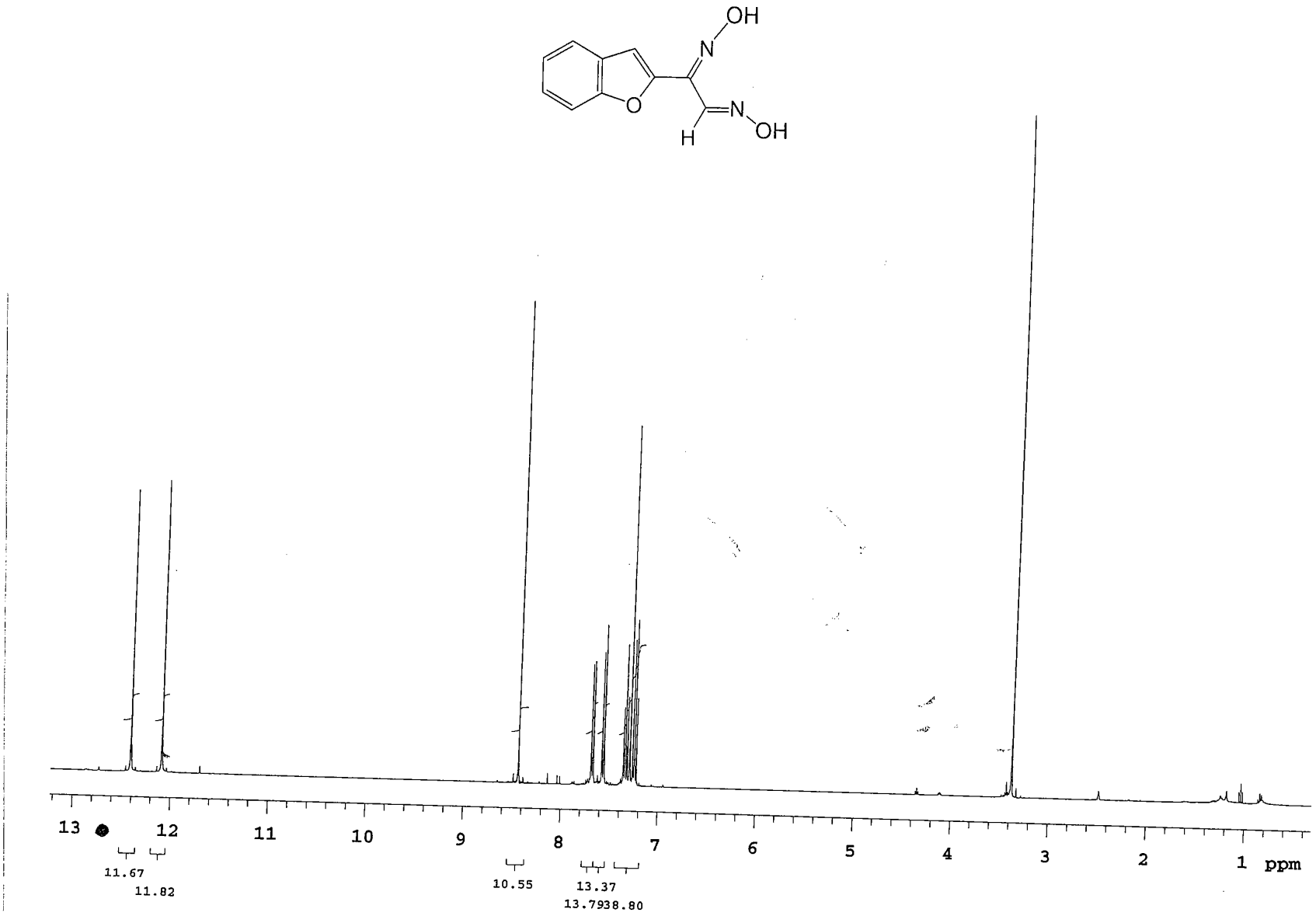



2-İsonitrosoasetilbenzofuran'ın $^{1}$NMR Spektrumu




Benzofuranilglioksim'in $^{1}$NMR Spektrumu




*anti*-Benzofuranilglioksim'in $^{1}$NMR Spektrumu