T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİS HİDRAZO OKSİM TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yasemin İPEK
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Temmuz-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

BİS HİDRAZO OKSİM TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Yasemin İPEK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

2019, 51 Sayfa

Jüri
Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Doç. Dr. Önder ALICI

Bu çalışmada önce bifenil ve difenileterin asetilklorür ile reaksiyonundan 4-asetil türevleri (I-II) sentezlenmiştir. Sentezlenen asetil türevli bileşiklerin ve 2-asetilfuran'ın izonitrozo oksimleri (keto oksim) (III, IV, V) izobütilnitrit ve $(CH_3)_3SiCl$ varlığında sentezlenmiştir. Daha sonra bu izonitrozo oksimlerden, 4-izonitrozodifenil'in hidrazinhidrat ile reaksiyonlarından 2-(biphenil-4-yl)-2-hidrazonoasetaldehit oksim (VI) sentezlenmiştir. Elde edilen bu hidrazo oksimin (VI) çeşitli bazı aldehitler ile (asetaldehit, bezaldehit, o-hidroksibezaldehit) kondenzasyonundan, 2-(biphenil)-2-(alkil-hidrazono)asetaldehit oksim türevleri (VII-IX) sentezlenmiştir. Ayrıca bu VII-IX nolu bileşiklerin Cu(II) ve Co(II) ile verdiği kompleksleri elde edilmiştir. Bu VII-IX nolu bileşiklerin kompleksleşme reaksiyonu vermeleri, onların fonksiyonlu gruplarının kendi arasında halkalaşma (1,2,4-triazin) yapmadığını göstermektedir.

Çalışmanın ikinci kısmında tereftalaldehit ve izoftalaldehitin hidrazinhidrat ile reaksiyonundan tereftalodihidrazon (X) ve izoftalodihidrazon (XI) elde edildi. Bu hidrazonlar, 4-izonitrosoasetofenon, 4-isonitrosoasetil difenileter ve 2-izonitrozo-asetilbenzofuran ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Oluşan bileşiklerin analizleri, oksim grubu ile hidrazon grupları arasında halka kapanması (1,2,4-triazin) yaptığını göstermektedir. Bu reaksiyonda sırasıyla, (1,4-fenilen)bis(1,2,4-triazin) türevleri (XII-XIV) ve (1,3-fenilen) bis(1,2,4-triazin) türevleri (XV-XVII) oluşmuştur.

Elde edilen bileşiklerin yapıları Elementel Analiz, FT-IR ve 1H-NMR spektroskopi teknikleri kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Bis-izonitrozo oksim, Hidrazo oksim, Keto oksim

ABSTRACT

MASTER THESIS

THE SYNTHESIS OF BIS HYDRAZO OXIMES DERIVATIVES AND THEIR CHARACTERIZATION

Yasemin İPEK

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

Advisor: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

2019, 51 Pages

Jury
Doç. Dr. İlkay ÖZAYTEKİN
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Doç. Dr. Önder ALICI

In this study, 4-acetyl derivatives (I-II) were synthesized from the reaction of biphenyl and diphenylether with acetyl chloride. The isonitroso oximes (keto oxime) (III, IV, V) of these and 2-acetylfuran were then synthesized in the presence of isobutylnitrite and trimethylsilane chloride. Then, 2-(biphenyl)-2-hydrazonoacetaldehyde oxime (VI) was synthesized from the reactions of 4-isonitrosodiphenyl with hydrazinhydrate. The synthesis of 2-(biphenyl)-2-(alkyl-hydrazono) acetaldehyde oxime derivatives (VII-IX) was synthesized from the condensation of the resulting hydrazo oxime (VI) with various aldehydes (acetaldehyde, bezaldehyde, o-hydroxybezaldehyde). Complexes of these compounds VII-IX with Cu (II) and Co (II) were isolated. The complexation reaction of these compounds indicates that their functional groups do not cyclize (1,2,4-triazine) among themselves.

In the second part of the study, terephthalodihydrazone (X) and isophthalo- dihydrazone (XI) were obtained from the reaction of terephthalaldehyde and isophthalaldehyde with hydrazinhydrate. These hydrazones were reacted with 4-isonitrosoacetophenone, 4-isonitrosoacetyl diphenylether and 2-isonitrozoacetyl benzofuran. Analysis of the resulting compounds showed ring closure (1,2,4-triazine) between the oxime group and the hydrazone groups. In this reaction, respectively (1,4-phenylene) bis (1,2,4-triazine) derivatives (XII-XIV) and (1,3-phenylene) bis (1,2,4-triazine) derivatives (XV-XVII) were formed.

The structures of the compounds were analyzed using Elemental Analysis, FT-IR and 1H-NMR spectroscopy techniques.

Keywords: Biphenyl, Diphenyl ether, Diphenylmethane, Hydrazon, Keto oxime

ÖNSÖZ

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

Yüksek Lisans tezimi yöneten ve çalışmalarımın sırasında yardımlarını esirgemeyen ve her zaman bana destek olan değerli hocam Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ teşekkür ederim. Ayrıca laboratuarda deneysel çalışmalarım sırasında ve bileşiklerin yapı aydınlatılmasında yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. Önder ALICI hocama ve tez yazım dsafhasında büyük yardımlarını gördüğüm anabilim dalımız Doktora öğrencilerinden Arjan Akbar Hameed Hameed'e çok teşekkür ederim.

Yine tahsil hayatım boyunca bana her türlü desteği veren aileme çok teşekkür ederim.

Yasemin İPEK

KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **i**

ABSTRACT ..... **ii**

ÖNSÖZ ..... **iii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **v**

1. OKSİMLER **1**

1.1. Oksimler ve Özellikleri **1**
1.2. Oksimlerin Sentez Metodları **5**
1.3. Oksimlerin Reaksiyonları **7**
1.4. Oksimlerin Kullanım Alanları **11**

2. HİDRAZİN VE HİDRAZONLAR **13**

2.1. Hidrazinler **13**
2.2. Hidrazonlar ve Özellikler **15**

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI **17**

4. MATERYAL VE YÖNTEM **20**

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler **20**
4.2. Kullanılan Aletler **20**
4.3. Kimyasal Sentezler **21**
4.3.1. 4-Asetilbifenil ve 4-Asetilbifenileter Sentezi (I-II) **21**
4.3.2. Keto oksim (izonitrozo) Bileşiklerinin Sentezi (III-V) **21**
4.3.3. 2-(Bifenil)-2-(hidrazono)asetaldehit oksim Sentezi (VI) **22**
4.3.4. 2-(Bifenil)-2-(alkil-hidrazono)asetaldehit oksim Türevleri Sentezi (VII-IX) **23**

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRMESİ **28**

6. KAYNAKLAR **30**

7. EKLER **33**

ÖZGEÇMİŞ **42**

SİMGELER VE KISALTMALAR

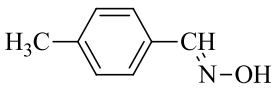
E.N : Erime noktası
DMSO : Dimetilsülfoksit
DMF : N,N'-Dimetilformamid
vic- : Vicinal
THF : Tetrahidrofuran
TEA : Trietilamin
prim. : Primer
ters. : Tersiyer
alif. : Alifatik
NMR : Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR : Infrared Spektrofotometresi
R : Alkil
Ar : Aril
M : Metal
α : Alfa
σ : Sigma
Me : Metil
Et : Etil
Et_2O : Dietil eter
µl : Mikrolitre
mL: Mililitre
sec. : Sekonder
arm. : Aromatik
δ+ : Kısmi pozitif
δ- : Kısmi negatif

1. OKSİMLER

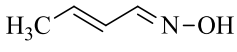
1.1. Oksimler ve Özellikleri

Oksim kelimesi, oksi-imin grubuna sahip olan [C=N-O-] bileşikler için kullanılmaktadır. Bunların genel formülü, RCH=NOH veya RR'C=NOH şeklinde gösterilir. Oksimler (hidroksi imino bileşikleri), basitçe aldehit veya ketonların bazik ortamda hidroksilamin ile verdikleri kondensasyon reaksiyonuna göre sentezlenirler. Bunların isimlendirilmeleri, elde edildikleri aldehit ve ketonların sonuna, oksim kelimesi eklenerek yapılır. Örneğin asetaldehit kullanılarak, asetaldoksim, aseton kullanılarak asetonoksim ve 2,3-diketobütan kullanılarak elde edilen oksim, dimetilglioksim olarak isimlendirilir. Yine bu maddeler "hidroksimino'' eki kullanılarak da adlandırılabilirler. Örneğin aseton kullanılarak elde edilen oksim, aseton oksim [CH_3-C(N-OH)-CH_3] olarak isimlendirildiği gibi, 2-hidroksimino propanon olarak da isimlendirilmektedir. Yine oksimler, nitrozo bileşiklerinin yapı izomeri olduğu için bunların isimlendirilmesinde izonitroso terimi de kullanılabilir. Örneğin (C_6H_5-CO-CH=N-OH) bileşiği, l-hidroksiimino asetofenon olarak isimlendirildiği gibi isonitroso asetofenon olarak da isimlendirilmektedir (Smith, 1966).

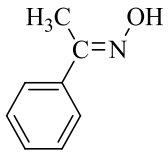
Oksimlerin normal yapılarındaki –OH grubundaki H'nin yerine R- veya R-CO- grubunun geçmesiyle oksimlerin *O*-alkil veya *O*-açil izomerleri oluşmaktadır. Bu yapılara $(C_6H_5)_2$C=N-O-CH_3, *O*-metil asetofenon oksim; C_6H_5-CH=N-O-$COCH_3$, *O*-asetil benzaldoksim verilebilir. Yine oksimlerin -O-R türevlerindeki, alkil grubunun O üzerinden, N üzerine geçmesiyle de bir başka oksim türevi nitronlar oluşmaktadır. Oksimlerin bu nitron izomerlerine örnek olarak benzofenon-*N*-metil oksim veya α,α'-difenil-*N*-metil nitron verilebilir [$(C_6H_5)_2N^+(CH_3)$-O^-]. Aşağıda bazı oksimlerin formülleri ve isimleri verilmektedir (Smith, 1966).



p-tolil aldoksim



kroton aldoksim



fenil metil ketoksim

Şekil 1.1.1. Bazı basit oksimlerin formülleri ve isimleri

Oksimler üzerine ilk çalışmalar, 1882 yılında Meyer tarafından yapılmış olup, özellikle Tschugaef'ın dimetilglioksimin Nikel ile verdiği kompleksi ayırt etmesi ve

bunun nikelin gravimetrik tayininde kullanılmasını ispatlaması, konunun önemini arttırmıştır. Böylece daha sonraki yıllarda çeşitli mono ve dioksim türevlerini sentezlemek ve bunların özelliklerini araştırma çalışmaları yoğunluk kazanmıştır.

Oksimler, genel olarak renksizdir ve orta derecede erime noktasına sahiptirler. *O*-alkiloksim türevlerinin ise erime ve kaynama noktaları daha düşük, nitron türevlerinin ise özellikle erime noktaları daha yüksektir.

Oksimler, yapılarındaki -OH grupları üzerindeki hareketli protonlardan dolayı hem zayıf asidik, hemde =N-OH grubunun azot atomu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftinden dolayı zayıf bazik özellik gösterirler. Yani oksimler amfoter özelliğe sahiptirler. Bununla beraber basit oksimlerin pKa'ları 10-12 arasında, 1,2-dioksimlerin pKa'ları ise 7-10 arasında değişiklik göstermektedir (Hüseyinzade ve İrez, 1990).

Oksimler ve türevleri yapılarındaki -C=N- çift bağından dolayı geometrik izomeri gösterirler. Basit mono oksimlerin geometrik izomerleri, *syn*- ve *anti*- ön ekleriyle gösterilmektedir. *Syn*- ön eki, oksim grubunun [C=N-] çift bağı etrafındaki hidrojen ve hidroksil grubunun aynı tarafta, *anti*- ön eki ise, zıt tarafta olduğunda kullanılmaktadır (Smith, 1966). Son yıllarda bu izomerlerin gösterimi, Cahn-Ingold-Prelog sistemine göre de yapılabilmektedir. Bunun için önce karbon atomundaki iki grup büyükten küçüğe birbirini izleme kuralına göre sıralanır. Sonra izomer çift bağın [C=N] aynı tarafta sıralı olan –OH grubunun aynı tarafta olmasına göre *Z* izomeri *syn*-, *E* izomeri de *anti*- olarak bilinmektedir (Patai, 1970). Örneğin benzaldoksimin izomer yapıları şekil 1.2' de gösterilmiştir.



syn- Benzaldoksim
en: 35 °C

anti- Benzaldoksim
en:132 °C

Şekil 1.1.2. Aldoksimlerin geometrik izomer yapıları

Asimetrik ketoksimlerin *syn*- ve *anti*- izomerleri referans alınan gruba göre yapılır. Örneğin, fenilmetilketoksim iki şekilde yazılıp, OH ve fenil grubunun C=N çift bağ düzleminin farklı tarafında bulunması *anti*- ekini, aynı tarafta olması *syn*- ekini almasına sebep olur. Bazı oksimlerin C=N bağı çevresinde 3 farklı grup bulunabilmektedir. Bu durumda izomer yapı Cahn-Ingold-Prelog sistemine (C.I.P. kuralı) göre belirlenir. Çift bağdaki karbon üzerindeki gruplar birbirini izleme kuralına göre

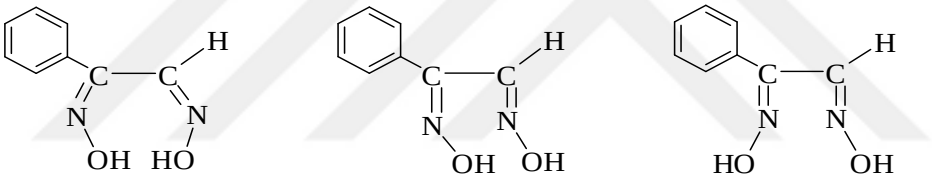
sıralanır. Sonra sıralı grubun (R>R') –OH ile çift bağ düzleminin aynı tarafında bulunması *Z* (Almanca Zusammen, beraber), diğer konumda bulunması ise *E* (Almanca Entgegen, karşı) izomerini oluşturur. Aşağıda şekil 1.3' de bu oksim bileşiğinin izomer yapısı gösterilmiştir (Patai, 1970; Purtaş, 2006).



Z veya syn E veya anti

Şekil. 1.1.3. Ketoksimlerin izomer yapıları

α-Dioksimler, *1,2-*, *vic-* veya *gli-* oksimler olarak isimlendirilebilmektedir. Bunların izomerleri ise, yapılarında bulunan iki OH grubunun, birbirlerinin pozisyonlarına göre yapılmaktadır. Dioksimdeki OH grupları aynı tarafa yönlenmiş ise syn (Z-Z), zıt tarafa yönlenmiş ise anti (E-E) ve birbirine paralel yönlenmiş ise amphi (Z-E) olarak belirtilmektedir (Nesmeyanov ve Nesmeyanov, 1974), (Şekil 1.4).



syn- Fenilglioksim e.n: 212-214 °C

amphi- Fenilglioksim e.n: 164-166 °C

anti- Fenilglioksim e.n: 243-244 °C

Şekil 1.1.4. vic-Dioksimlerde geometrik izomeri

İzomer yapılarda olduğu gibi, oksimlerin *syn-*, *anti-* ve *amphi-* formları da birbirinden farklı fiziksel ve kimyasal özellik gösterirler. Örneğin, mono oksimlerin *anti-* izomerlerinin erime noktası *syn-* izomerlerine göre, dioksimlerin ise *anti-* izomerlerinin erime noktaları *syn-* ve *amphi-* izomerlerine göre genellikle daha yüksektir (Smith, 1966). Yine anti- izomer yapılar, amphi ve syn izomer yapılara göre daha düşük enerjili, yani daha çok kararlılık özelliğini gösterir (Nesmeyanov ve Nesmeyanov, 1974). Aynı zamanda oksimlerin anti- formu organik reaksiyonlar için daha uygun özelliktedir. Birçok katılma-ayrılma reaksiyonları, metaller ile kompleks oluşumu bu formda gerçekleşmektedir (Burakevich ve ark., 1971).

Oksimlerin UV-VIS spektrumları incelendiğinde, en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandı C=N grubunun n ----> Π * elektronik geçişine ait band olup, yaklaşık 250-300 nm aralığında pikler gözlenmektedir. Aromatik halka içeren bileşiklerde bu

geçişlere ait absorpsiyon bantları, aromatik halkaya ait B bantları ile girişim yaptığı gözlenmiştir.

Basit oksimlerin IR spektrumlarında, karakteristik ν(OH) titreşim pikleri 3300-3130 cm^{-1} aralığında görülmektedir (Ungnade ve ark., 1963; Silverstein ve ark., 1974). *vic*-Dioksimlerin (O-H) grupları birbirine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları dolayısıyla, *anti*- formundaki (O-H) gerilme titreşimleri, *amfi*- formlarına göre daha yüksek frekansa kaydığı görülmüştür (Serin ve Bekaroğlu, 1983). Oksimlerin ν(C=N) titreşim bantları 1660-600 cm^{-1} aralığında, bu çift bağa komşu (N-O) titreşim bandı ise, 970-925 cm^{-1} arasında şiddetli bir absorpsiyon olarak görülmektedir. Oksim izomerlerinde bu (N-O) frekansı konfigürasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı sübstitüentlerin niteliğine göre değişiklik gösterebilir. Örneğin; Dimetilglioksim'de 952 cm^{-1}, *anti*-kloroglioksimde ise 978 cm^{-1} civarında olduğu gözlenebilir (Ungnade ve ark., 1963).

Basit 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 civarında ortaya çıkmaktadır (Kleinspehn ve ark., 1967; Silverstein ve ark., 1974). Aldoksimlerin *syn* ve *anti* izomerleri ^{1}H-NMR spektrumu yardımı ile ayırt edilebilmektedir. Bunların aldehit protonuna ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden 0,6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde ortaya çıkmaktadır (Patai, 1970). Bu yapıdaki oksimlerde iki farklı absorbsiyonun aynı anda görülmesi *syn* ve *anti* izomerlerinin karışımı olduğunu göstermektedir.

vic-Dioksimlerin, O-H protonlarının ^{1}H-NMR piklerin, çevrelerine bağlı olarak *syn, anti* ve *amphi* geometrik izomer durumlarına göre farklılıklar gözlenebilir. *Anti* izomerlerinde O-H spektrumları 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. Oksimlerin bu O-H protonları, D_2O ilavesi halinde döteryum ile yer değiştirirler ve ^{1}H NMR piklerinin kaybolduğu gözlenir (Deveci ve ark., 1991; Sevindir ve Mirzaoglu, 1992).

1.2. Oksimlerin Sentez Metodları

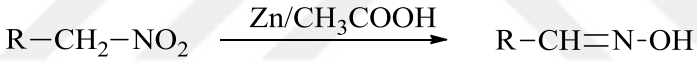
Oksimlerin sentezlerine ait bugüne kadar birçok metod geliştirilmiştir ve halen yenileri eklenmektedir. Bunlardan önemli olan bazı metodlar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

a) Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan; Oksimlerin en basit sentezleri, aldehit ve ketonların hidroksilamin ile olan kondensasyon reaksiyonuna göre yapılır. Bu reaksiyon genellikle sulu alkollü ortamda, karışımın kaynama sıcaklığında ve optimum pH'larda yapılır (Bierlein ve Lingafelter, 1951; Karatas ve Tuzun, 1989; Milios ve ark., 2006).



Şekil 1.2.1. Basit mono oksimlerin sentez reaksiyonu

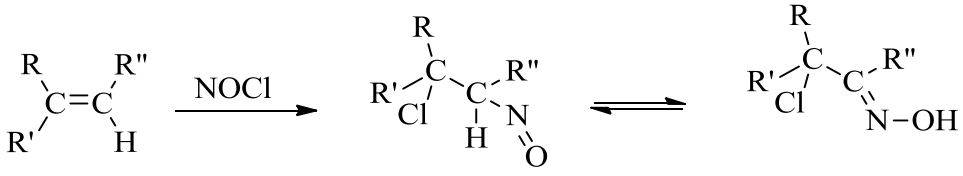
b) Alifatik Nitro Bileşiklerin İndirgenmesiyle; α-Hidrojeni bulunduran alifatik nitro bileşikleri uygun çözücü ve indirgen madde vasıtasıyla oksimlere indirgenebilir (Constantinos ve ark., 2005; Milios ve ark., 2006).



Şekil 1.2.2. Nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile oksimlerin sentezi

c) Alkenlere Nitrozilklorür Katılması ile Oksim Sentezi

Mono oksimler alkenlere nitrozilklorür (NOCl) katılması ile de sentezlenebilirler. Bu reaksiyonda önce nitroso bileşiği oluşur, sonra bunun tautomerize olmasıyla oksim bileşiğine dönüşür. Alkenin yapısında hidrojen bulunmaması halinde sadece β-halonitroso bileşiği oluştur (Constantinos ve ark., 2005).

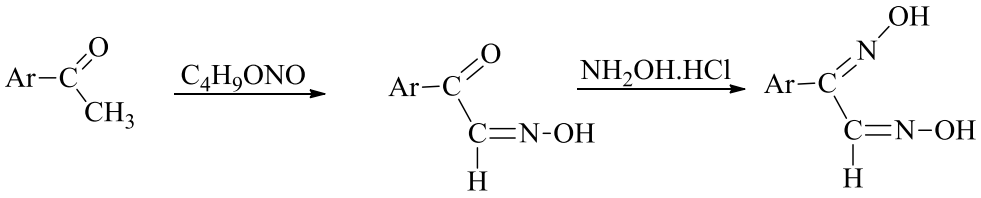


Şekil 1.2.3. Alkenlere NOCl katılması reaksiyonunun mekanizması

d) Nitrosolanma Metodu ile Oksim Sentezi: Özellikle α-keto oksimlerin ve *vic*-dioksimlerin hazırlanmasında, aktif metilen gruplu bileşiklerden yararlanılmaktadır. R-CH_2-Z yapısındaki bileşikler (Z: -COOR, -CHO, -COR, -CN, -NO_2 v.b.) uygun ortamda,

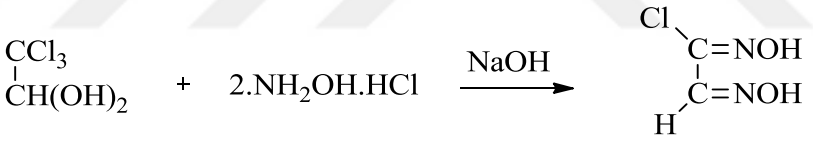
alkilnitrit veya nitröz asit ile önce C-nitrozo haline ve bunun tautomerize olması ile de oksimlere dönüşürler (Burakevich ve ark., 1971; Uçan ve Mirzaoglu, 1990; Milios ve ark., 2006).

Bu metoda göre α-keto oksim (izonitroso oksim) yapısındaki oksimlerin karbonil grubu önceki metodta olduğu gibi, hidroksilamin ile reaksiyonundan 1,2-(α,vic) dioksimler elde edilir (Burakevich ve ark., 1971; Uçan ve Mirzaoglu, 1990).



Şekil 1.2.4. Nitrosolama metoduna göre mono ve dioksim sentezi

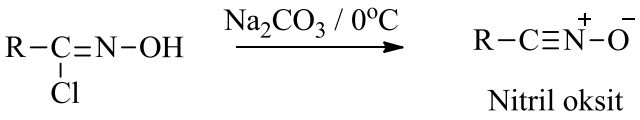
e) Kloralhidrat ve Hidroksilamin İle *vic*-Dioksim Sentezi: *vic*-Dioksimlerin en basit üyesi olan *anti*-klorogliokSim, kloralhidrat ile hidroksilamin hidroklorürün bazik ortamdaki reaksiyonundan elde edilir. Bu reaksiyonda önce *amphi*-klorogliokSim oluşur ve bunun der. HCl ile etkileştirilmesinden *anti*-klorogliokSime çevrilir (Hesse ve Krehbiel, 1955; Gök, 1981).

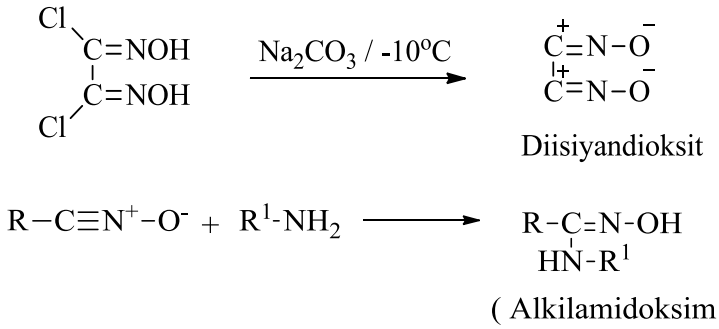


Şekil 1.2.5. Kloralhidrattan, klorogliokSim sentezi reaksiyonu

f) Nitril oksit ve Disiyandioksit Kullanılarak Oksim Türevleri Sentezi:

Mono ve dioksim klorürleri, soğuk ortamda bazlar ile etkileştirilirse nitril oksitler ve dinitriloksitler (disiyandioksitler) oluşur. Bu nitril oksitler çözelti ortamında ve soğukta kısmen kararlıdırlar, bununla beraber klorlu yapılarına göre daha aktif bileşiklerdir. Bunların çözeltilerine uygun maddeler ilave edilerek (aminler, tiyoller, vb.) mono ve dioksim türevleri elde edilir(Grundmann ve ark. 1965, Gök 1981).



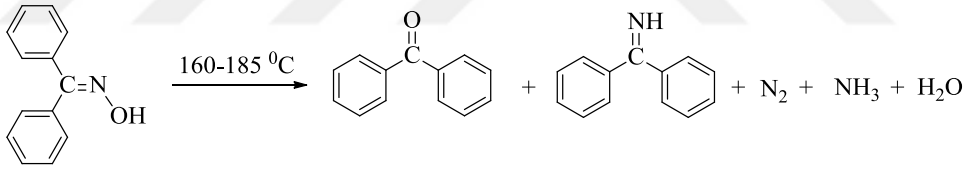


Şekil 1.2.6. Nitril oksitlerin aminler ile alkilamidoksim sentez reaksiyonları

1.3. Oksimlerin Reaksiyonları

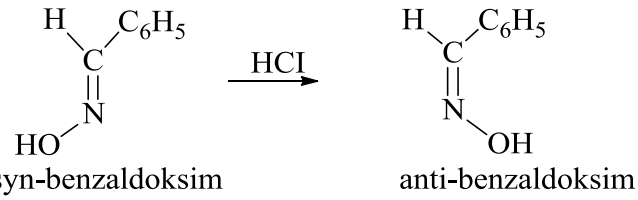
Oksimler ve bazı türevleri reaksiyon vermeye oldukça yatkın maddelerdir. Yine oksimler yeterince kararlı olmalarına rağmen, bulundukları ortam şartlarına göre zamanla bozunabilirler. Aşağıda bunlardan bazı önemli reaksiyonları ve bozunmaları kısaca verilmiştir.

a) Isı ve Işık Etkisi: Oksimler uzun süre ışık ve hava etkisinde kalırlarsa, ana maddeleri olan karbonil bileşiklerine ve azotlu maddelere bozunurlar. Örneğin, şekil 1.3.1.'de gösterildiği gibi, benzofenon oksim, 160-185^{o}C aralığında ısıtılırlarsa başta benzofenon olamk üzere, azot, amonyak ve benzofenonimine ayrışır (Smith, 1966).

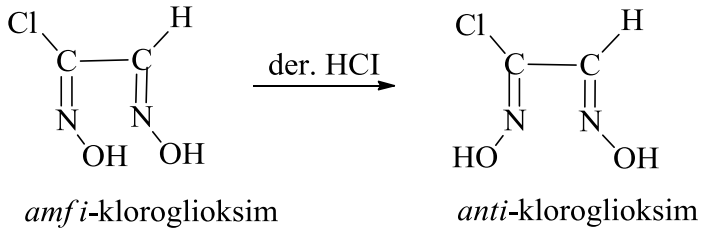


Şekil 1.3.1. Benzofenon oksimin ısı ve ışık etkisiyle bozunma ürünleri

b) Asitlerin etkisi: Oksimler HCl, HNO_3, H_2SO_4 gib kuvvetli mineral asitlerin etkisiyle azot atomu üzerinden tuzlarına dönüşürler. Bu tuzlar kolaylıkla izole edilebilirler. Aynı zamanda oksimler asitlerin etkisiyle, izomer dönüşümüne uğrarlar. Bunların *syn*- ve *amfi*- izomerleri der. HCl ile etkileştirildiğinde şekil 1.3.2.'de gösterildiği gibi, *anti*- izomerlerine dönüşürler (Gök ve Serin, 1988).



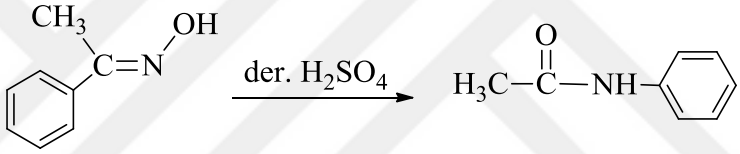
syn-benzaldoksim anti-benzaldoksim



amf i-klorogllioksim *anti*-klorogllioksim

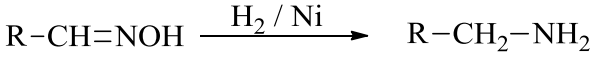
Şekil 1.3.2. Oksimlerin asit katalizörlüğünde izomer dönüşüm reaksiyonları

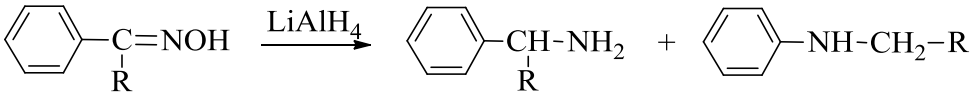
c) Beckmann çevrilmesi: Oksimler, özellikle *O*-açil oksimler, bazı asit katalizörler ile Beckmann çevrilmesine uğrayarak, amid izomerlerine dönüşümüdür. Bu çevrilmede sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosfor pentaklorür, fosfor pentaoksit etkilidir. Oksimin *trans* konumunda bulunan alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-sübstitüe amidler oluşur. Şekil 1.3.3.'de, asetofenonoksimin derişik sülfürik asit etkisi ile Beckmann çevrilmesine uğraması sonucu aset anilid'e dönüşümü verilmiştir (Tüzün, 1999).



Şekil 1.3.3. Oksimlerin Beckmann çevrilme reaksiyonu

d) Oksimlerin İndirgenmesi: Aldoksimler $ZnCl_2$/HCl veya $LiAlH_4$ gibi indirgen maddeler ile primer aminlere, aromatik ketoksimler ise primer aminin yanında sekonder aminlere de indirgenirler. Oksimlerin indirgenmesinde aminlerin yanında, az da olsa hidroksilamin türevi de oluşur. Şekil 1.3.4.'de oksimlerin indirgenme reaksiyonu gösterilmiştir (March, 1977).

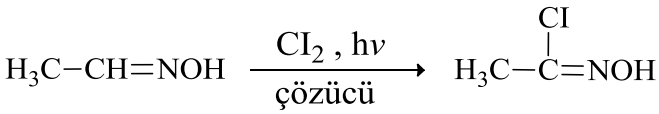




Şekil 1.3.4. Oksimlerin indirgenme reaksiyonu

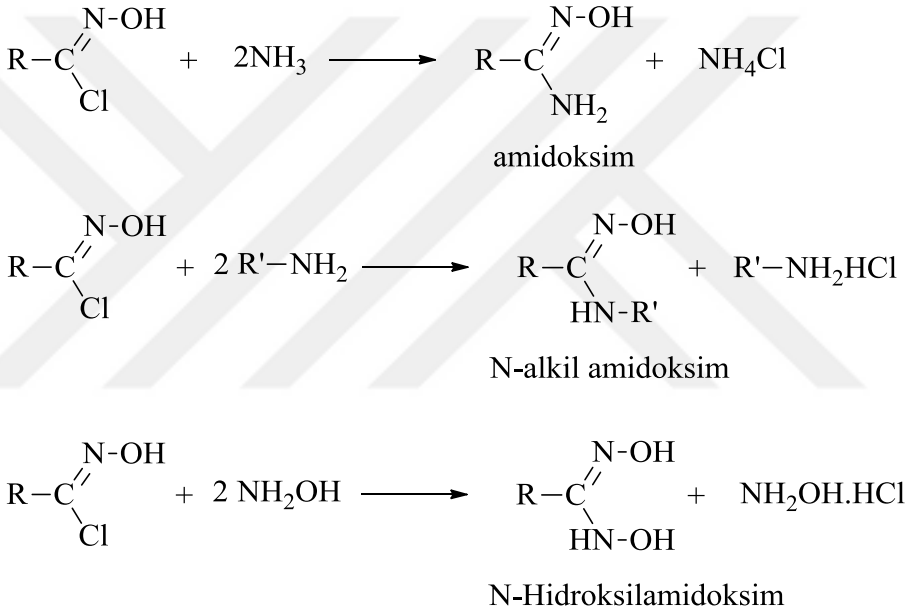
e) Oksimlerin Klorlanması: Oksimler, uygun çözücü içerisinde Cl_2, NOCl, $SOCl_2$ gibi klorlama vasıtaları ile klorlandığında, imin grubundaki (C=N) hidrojenin yerine klor geçerek, oksim klorürleri (hidroksamoil klorürleri) oluşur. Şekil 1.3.5.'de,

benzaldoksimin klorlanmasıyla, benzhidroksamoil klorürün oluşum reaksiyonu verilmiştir (Wieland, 1907; Karatas ve Tüzün, 1989).



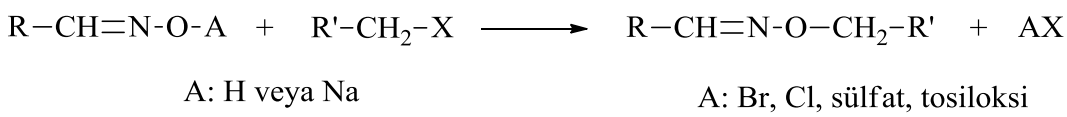
Şekil 1.3.5. Oksimlerin klorlanma reaksiyonu

Oksimlerin hidroksamoil klorür yapıları oldukça aktif ve kararsızdırlar. Bunlar çeşitli nükleofillerle reaksiyon vererek yapılarında bulunan klorür yerine başka gruplar geçer. Örneğin, çeşitli aminler ile *N*-sübstitue amidoksimleri, hidroksilamin ile de hidroksilamidoksimleri oluştururlar (Şekil 1.3.6.).



Şekil 1.3.6. Oksim klorürlerinin amin türevleriyle verdiği reaksiyonlar

f) Oksimlerin Alkil ve Açil Türevleri: Oksimler polar çözücü ve bazik ortamlarda alkil halojenürler, alkil sülfatlar veya alkil tosilatlar ile reaksiyona girerek *O*-sübstitüe oksimlerini (oksim eterleri), açilleme reaktifleri ile *O*-açil türevlerini oluştururlar (March, 1977; Baji ve ark., 1995). Şekil 1.3.7.'de oksimlerin alkil ve açil türevlerinin reaksiyonu verilmiştir.

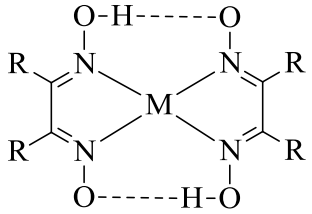


Şekil 1.3.7. Oksimlerin alkil ve açil türevlerinin reaksiyonu

Oksimlerin özellikle *O*-açil türevleri farklı izomeriye sahiptirler ki, bunların bazlar ile verdikleri reaksiyonlar da farklıdır. Örneğin, *O*-açilbenzaldoksimin *syn*-izomeri, zayıf baz ile tekrar oksime dönüşürken, *anti*- izomerinin açil türevi nitril'e dönüşür (Smith, 1966).

g) Oksimlerin Kompleksleri: Oksimler, özellikle dioksimler, alkali geçiş elementleri ile çok kolay kompleks verirler. Suda çözünmeyen, bazı organik çözücülerde çözünen, en önemli kompleksler α-dioksimler, α-keto oksimler ve orto-hidroksi benzaldoksimler ile yapılır. Bu komplekslerin kararlılığı oksim yapısına ve katyona bağlıdır. Oksim kompleksleri analitik kimyada renk testinde ve çöktürmede önemli uygulama alanları bulmuştur. Bu konudaki ilk çalışmalar, 1905 yılında Tschugaeff tarafından dimetilglioksimin nikel ile verdiği kompleksinin izole edilmesi üzerine başlamış ve artarak devam etmiştir. Tschugaeff, dimetilglioksimin nikel ile reaksiyona girerek kırmızı renkte çözünmeyen bir bileşik verdiğini görmüştür. Özellikle dimetilglioksimin nikelin kantitatif tayininde kullanılması, *vic*-dioksimlerin çeşitli geçiş metalleri ile olan kompleks çalışmalarını arttırmıştır (Godycki ve Rundle, 1953; Karapınar ve ark., 2004).

Günümüzde *vic*-dioksim türevlerinin geçiş metalleri ile yaptığı komplekslerinin yapıları çeşitli tekniklerle, özellikle X-ray metodu ile aydınlatılmıştır (Chakravorty, 1974). Bu komplekslerde, genelde metal iyonu ile dioksim molekülündeki dört azot atomu genel olarak ile aynı düzlemdedir (Şekil 1.5).



Şekil 1.3.8. *vic*-Dioksimlerin metaller ile oluşturduğu kompleks yapıları

vic-Dioksimlerin metal komplekslerinde oluşan moleküllerarası H-köprüleri, kompleksin kararlılığını arttırır ve suda çözünmelerini engeller. *vic*-Dioksimlerin *anti* formları metal kompleksleri için daha uygundur. *anti*-Dioksim kompleksilerinde H-köprüsü oluşur ve bunların ^{1}H-NMR spektrumunda oksimin O-H protonu yaklaşık 16-17 ppm gibi çok zayıf alana kayar (Gök ve Bekaroğlu, 1981; Gül ve Bekaroğlu, 1983). *vic*-Dioksimlerin stereokimyası, oksim komplekslerinin yapısını belirleyici bir faktördür.

Bunların *anti* kompleksleri, *amphi* ve *syn* komplekslerine göre daha kararlıdır. Bu yüzden *vic*-dioksimlerin izomerleri nikel ile farklı renk ve özellikte kompleksler verirler. *Bunları*n *anti* izomerleri nikel ile kiremit kırmızısı, *amphi* izomerleri yeşilimsi-sarı kompleksler oluştururlar (Burakevich ve ark., 1971; Ertas ve ark., 1987).

Oksimlerin ve metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında, özellikle X-ray metodu başarılı olmuştur. Birçok oksim ve onun metal kompleklerinin X-ray çalışması yapılarak, bağ uzunlukları, açıları ve geometrik yapıları belirlenmiştir. Örneğin bu komplekslerde C=N ve N-O bağ uzunlukları sırasıyla 1,3 ve 1,34 A^0 civarında ölçülmüştür. Bu değerler serbest oksimler ile karşılaştırıldığında N-O bağ uzunluğunun kompleks oluşumu sonunda kısaldığı, C=N bağının ise değişmediği belirlenmiştir. Yine oksimlerin değişik geçiş metalleri ile yaptığı komplekslerde bağ uzunlukları, atom yarıçapındaki artış ile paralellik göstermektedir (Chakravorty, 1974).

1.4. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksialkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerin, lastiklerin vb. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir (Leclerc ve ark., 1977; Leclerc ve ark., 1980; Massolini ve ark., 1989).

Sanayide kullanılan bazı polimer yapılı maddeler yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye vb. etkilere dayanıksızdır. Polimerik materyallerin bu eksik özelliklerini iyileştirmek için çeşitli katkı maddeleri kullanılmaktadır, bu amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılır. Yine doymamış oksimlerin, polimerlerin ışığa karşı özelliklerini iyileştirdiği ve epoksi reçinelerinin yapışma özelliğini artırdığı bilinmektedir. Bir oksim türevi olan aromatik amidoksimler, teknolojide yağ devir sistemlerinde korozyonu önleyici olarak kullanılmaktadır (Kara, 1995).

Oksimler ve bazı türevleri tıbbi ilaç olarak da kullanılır. Örneğin, 3-hidroksi-5-hidroksimetil-2-metilisonikotinaldoksim (piridoksal oksim) epilepsi tedavisinde, eritomisinn oksimler antibiyotik olarak ve O-(w-aminoalkil) oksimler lokal anastezik ve analjezik olarak kullanıldığı bilinmektedir. Yine sülfonilüre içeren oksim eterler (Sergio ve Hans-Rudolf, 1983), propiyonik asit içeren oksimler ve fenil ketoksim karbamatlar

herbisid olarak kullanılır. Sübstitüe olmuş oksim eterler, alkil-aril ketoksimler, hidroksi benzaldoksimler ve hidroksi benzaldoksimler-bismetilkarbamatlar, insektisid olarak kullanılırlar.

Oksimler ve bazı türevleri parfüm üretiminde de kullanılır. Örneğin, propan trimer ve tetramer Oksimlerin çiçek kokulu parfüm yapımında kullanıldığı, izobütaldoksim, izovaleraldoksim ve 2-metilbütiraldoksim, Hedychium Coronarium bitkisinin kokusuna benzer bir koku verdiği bilinmektedir

2. HİDRAZİN VE HİDRAZONLAR

2.1. Hidrazinler

Hidrazin: 1887'de T. Curtius tarafından elde edilen hidrazin N_2H_4 formülüne sahip olup, 2°C civarında arasında katılaşan sıvı bir maddedir. Yoğunluğu 1,101 g/cm^3 olup, kaynama noktası 114,5°C'dir. Hidrazinin su ile % 58,5 oranındaki çözeltisi azeotropik karışım oluşturur ve bunun kaynama noktası 120,5°C'dir. Hidrazin nem çekici özelliğe sahiptir. Eğer hidrazin açıkta bulunursa, atmosfer nemini çeker ve nem içerisinde bulunan CO_2 ve oksijen ile reaksiyon verir. Hidrazinin buhar ve çözeltisi zehirlidir. Örneğin, fenilhidrazin deriye temas ederse kuvvetli zehirlemeye neden olur (Smith, 1966).

Hidrazin, genel olarak, sulu amonyak veya ürenin jelatin veya zamk varlığında sodyumhipoklorit ile yükseltgenmesinden elde edilir. Bu reaksiyon 160-180°C arasında 50 atmosfer basınç altında gerçekleştirilir (Şekil 2.1.1.) . Elde edilen üründe % 2 oranında saf hidrazin bulunur.

$$2.NH_3 + NaOCl \longrightarrow H_2N\text{-}NH_2 + NaCl + H_2O$$

$$CO(NH_2)_2 + NaOCl + 2.NaOH \longrightarrow H_2N\text{-}NH_2 + NaCl + Na_2CO_3 + H_2O$$

Şekil 2.1.1. Hidrazinin bazı sentez reaksiyonu

Hidrazinin sulu çözeltisi amonyaktan daha zayıf bazik özelliktedir ve asitlerle tuzları oluşturur.

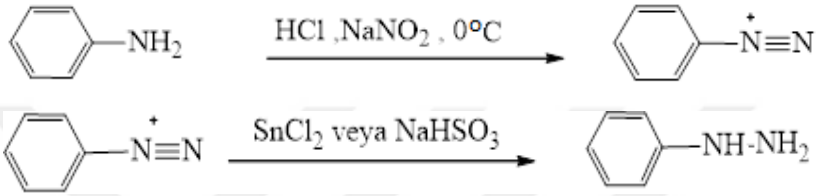
$$H_2N\text{-}NH_2 + HCl \longrightarrow [H_2N\text{-}NH_3]^+Cl^- \qquad K_b{:}1{,}3.10^{-6}$$

Yine hidrazin kuvvetli bir indirgeme vasıtasıdır. Bu yüzden gümüş aynası yapımında, cam ve plastikler üzerinde metal filmlerin oluşturulmasında, kaynayan sudaki oksijeni uzaklaştırmakta kullanılır. Hidrazin II. Dünya Savaşında, su-metil alkol karışımı, jet ve roketleri ittirici yakıt olarak kullanılmıştır.

Ayrıca Organik hidrazin bileşiklerinin analitik kimyada birçok uygulama alanları vardır. Örneğin, nikotinik asit hidrazit tüberküloz tedavisinde kullanılır. Bazı tuzları patlayıcı, ziraatta mantar öldürücü ve köpük kauçuk imalatında şişirici madde olarak kullanılır.

Metil Hidrazin: Metil hidrazin CH_3NHN_2 yapısına sahip, amin ve kloraminden, Rasching işleminin biraz değiştirilmesi ile elde edilir. Metil hidrazinin kaynama noktası 87 °C'dir, yoğunluğu 0,880 g/cm_3 ve pKa değeri ise 7.87'dir.

Fenil Hidrazin: Fenil hidrazin C_6H_5-$NHNH_2$ yapısında olup, E. Fischer tarafından elde edilmiştir. Erime noktası 19.5°C, kaynama noktası ise 243.5 °C'dir. Yoğunluğu 1.1 g/cm^3 ve pKa değeri ise 5.1'dir. Fenilhidrazin, anilinin diazolanması neticesi oluşan diazonyum tuzunun indirgenmesiyle elde edilir. Şekil 2.1.2.'de anilinden, fenilhidrazinin sentez reaksiyonu verilmiştir.



Şekil 2.1.2. Anilinden, fenilhidrazinin sentez reaksiyonu

Tablo 2.1.1. Bazı Hidrazinlerin Kaynama Noktaları ve Bazlık Kuvvetleri

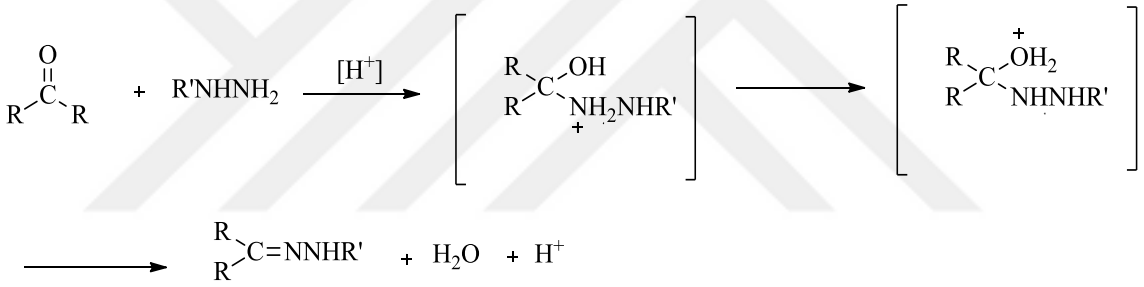
Hidrazin Türleri	**Kaynama Noktası (^{0}C)**	**pKa Değerleri**
NH_2-NH_2	113.5	8.07
CH_3NH-NH_2	87	7.87
C_2H_5NH-NH_2	99.5/709 mmHg	7.99
$(CH_3)_2N$-NH_2	63	7.21
$(C_2H_5)_2N$-NH_2	98	7.71
C_2H_5NH-NHC_2H_5	85	7.78
C_6H_5NH-NH_2	243.5	5.1

Tablo 2.1.1.'de verilen, basit alkil ve aril hidrazinler, genellikle hafif amonyak kokusuna sahip sıvılardır. Alkil hidrazinler aynı molekül ağırlıklı aminler ile karşılaştırıldıklarında, daha yüksek kaynama noktalarına sahiptirler. Yine tetraalkil hidrazinlerin kaynama noktaları analogları olan hidrakarbonlardan daha yüksektir. Örneğin, kaynama noktası 78 ^{o}C olan tetrametil hidrazin, tetrametil etandan 15 ^{o}C daha yüksek sıcaklıkta kaynar. Alkil hidrazinlerin kaynama noktalarının yüksek olmasının en önemli sebebi molekülleri arasındaki dipol-dipol ve hidrojen bağı etkileşimidir.

2.2. Hidrazonlar ve Özellikler

Hidrazon'lar R-CH=N-NH_2 genel yapısına sahip, organik bileşiklerdir (Solomon ve Fryhle, 2002). Hidrazonlar basitçe, aldehit ve ketonların, primer aminlerle verdiği kondenzasyon reaksiyonları sonucu oluşan ürünlerdir. Bunlar genellikle kesin bir erime noktalarına sahip kristal yapılı bileşiklerdir. Bu yüzden hidrazonlar, aldehit ve ketonların teşhisinde kullanılır.

Hidrazonların sentezinde, hidrazin ve türevleri, nötr veya hafif asidik ortamda aldehit ve ketonların karbonil grubuna katılır. Kondenzasyon şeklinde ilerleyen bu reaksiyon, hidrazinin $–NH_2$ grubunun azot atomu üzerindeki serbest elektron çifti, karbonil grubu üzerine saldırısıyla başlar. Burada asit katalizör, ilk önce ketonun konjuge asidini oluşturarak, reaksiyonun ilk basamağını oluşumunu kolaylaştırır. Daha sonra reaksiyon, suyun ayrılması basamağı ile devam eder (Overberger ve ark., 1966). Şekil 2.2.1.).



Şekil 2.2.1. Aldehit ve ketonlardan genel hidrazon sentezi reaksiyonu

Hidrazonlar, [CH=N] yapısındaki azottan dolayı zayıf bazik özellik gösterirler. Hidrazonların yapısındaki, imin oluşumu bazlık kuvvetini azaltır. Bu nedenle, fenilhidrazonlar ve semikarbazonlar, kendilerini meydana getiren hidrazinlerden daha zayıf baz özelliği gösterirler. Aromatik hidrazon moleküllerinde elektronegatif bulunması, onların bazik gücünü oldukça düşürür. Bu sebeple p-nitrofenilhidrozanlar ve 2,4-dinitrofenil hidrazonlar NaOH çözeltisinde çözünecek kadar asidik özellik gösterirler.

Hidrazonlar, yapılarında bulunan çift bağdan (C=N) dolayı *E/Z izomeri* gösterirler.

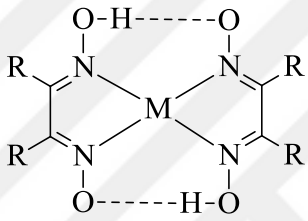


Şekil 2.1.2. Hidrazonların *E-Z* izomer yapıları gösterimi

Hidrazon bileşikleri, organik kimyanın önemli bileşikler sınıfındandır. Bunların, antibakteriyal, antifungal, antiinflamatuvar, antitüberkülotik, antikonvülzan ve analjezik aktiviteye sahip oldukları bilinmektedir (Mohareb ve ark., 2011). Bu yüzden, son zamanlarda bu bileşiklerin yeni türevlerinin sentezlenmesi ve mikrobiyolojik aktivitelerinin incelenmesi yönündeki çalışmalar artmıştır.

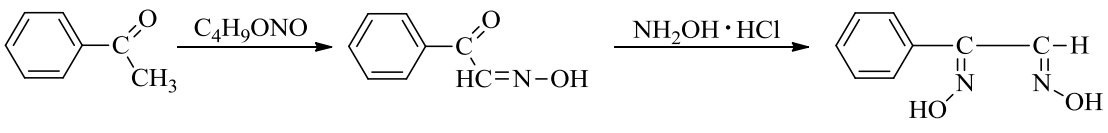
3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Oksimler ile ilgili ilk ciddi çalışma, 1905 yılarında L. Tschugaeff tarafından yapılmıştır. Tschugaeff, dimetil glioksimin Ni(II) ile verdiği kompleks yapısını inceleyerek, bu konuda önemli bir çalışma başlatmıştır (Şekil 3.1.). Bunun üzerine daha sonraki yıllarda oksimler üzerine, özellikle dioksimler ve onların metal kompleksleri üzerine çalışmalar oldukça artmıştır (Chakravorty, 1974). Ayrıca oksim ve türevleri, kompleks oluşturma yanında, fotokimyasal ve biyolojik aktifliğe sahiptirler. Bu yüzden oksim bileşikleri, eczacılıkta, tarımda, yakıt sanayinde katkı maddesi olarak ve doğrudan veya dolaylı olarak kullanılırlar.



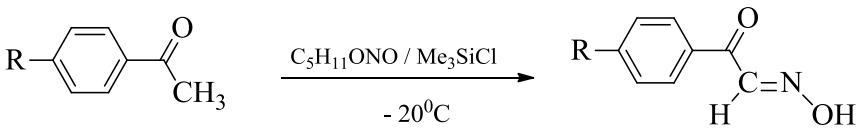
Şekil 3.1. *vic*-Dioksimlerin kompleks yapısı

Burokevich, ve ark., (1971), asetofenondan önce isonitroso asetofenonu ve daha sonra onun fenil glioksimini sentezlemişler. Ayrıca bu çalışmalarında, fenilglioksimin üç izomerini (*syn-*, *anti- ve amphi-*) izole ederek yapısını aydınlatılmışlardır. Metilen grubuna sahip keton bileşikleri, uygun çözücü ortamında asidik veya bazik katalizörler yardımıyla alkil nitrit ile reaksiyonundan önce, izonitroso oksimler (α- keto oksimler) sonra, bu α-keto oksimlerin karbonil grubunun, $NH_2NH_2.H_2O$ ile olan kondenzasyon reaksiyononundan *1,2*-dioksimler elde edilir. Bu konu üzerine, Uçan ve Mirzaoğlu, (1990), benzer bir çalışma ileyine asetofenondan önce izonitrosoasetofenonu, sonra bunun fenilglioksimi ve daha sonra bunun klorlanmasıyla *anti*-klorofenilglioksimi sentezlemişlerdir. Ayrıca bu klorofenilglioksimin çeşitli aromatik aminler ile reaksiyonundan aminofenilglioksim türevlerini elde ederek, bunların bakır, kobalt ve nikel ile metal komplekslerini elde ederek, bazı fiziksel özelliklerini belirlemişlerdir. Fenilglioksimin oluşum reaksiyonu şekil 3.2.'de kısaca gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Fenilglioksimin oluşum reaksiyonu

Mohammed ve Nagendrappa, (2003), ise yukarıdaki benzer çalışmayı, bir seri asetofenon bileşiklerini kullanarak, isonitroso asetofenon türevlerini *izo*-C_5H_9ONO yanında ve trimetilklorosilan / trimetilsililklorür (Me_3SiCl) kullanarak, daha kolay ve yüksek bir verim ile elde etmişlerdir. Bu reaksiyonda asidik veya bazik ortam kullanılmamış olup, izopentilnitriti aktive eden trimetilsilisyumklorür kullanılmıştır (Şekil 3.3.).



Şekil 3.3. Trimetilklorosilan kulaanılarak oksim sentezi

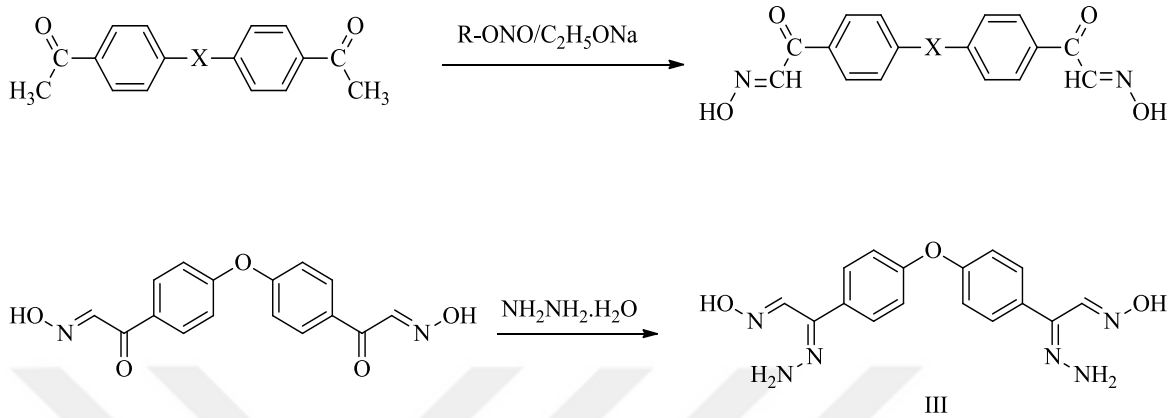
Koçak ve ark., (2012) bu makalelerinde, yine asetofenonu kullanarak önce isonitrosoasetofenonu ve sonra bunun hidrazinhidrat ile kondenzasyon reaksiyonundan hidrazo-oksim türevini elde etmişlerdir. Daha sonra elde edilen bu hidrazo-oksim bileşiğinin p-metilbenzaldehit ve p-klorbenzaldehit ile reaksiyonundan imino-oksimlerini sentezlemişlerdir. Ayrıca bu çalışmada yukarıda adı geçen aldehitlerin hidrazinhidrat ile reaksiyonundan bunların fenilhidrazonları elde edilmiş sonra, bu hidrazonların isonitrosoasetofenon ile reaksiyonundan, imino-oksimler tekrar sentezlenmiştir.

Çakıcı, 2009 yılında tamamlamış olduğu Yüksek Lisans tezinde, hidrazon ve vic-dioksim grubu içeren, hidrazonoksim bileşiklerini sentezlemiştir. Sonra bu hidrazonoksim bileşikleri'nin nikel, bakır ve kobalt(II) tuzları ile kompleksleri izole etmiştir. Sentezlenen ligandların ve komplekslerinin yapıları, Elemental Analiz, IR, NMR ve Manyetik Susseptibilite teknikleriyle aydınlatılmıştır.

Alıcı ve Karataş, 2012 yılında yayınladıkları makalelerinde, tereftalaldehitin hidrazinhidrat ile kondenzasyonundan önce tereftalodihidrazonu, daha sonra bunun, isonitrosoasetofenon, 4-metil-isonitrosoasetofenon ve 1-isonitrosonaftalin ile reaksiyonundan 1,2,4-triazin bileşiklerini elde etmişlerdir. Orijinal olarak elde edilen bu bileşiklerin yapıları çeşitli tekniklerle aydınlatılmıştır.

Mohammed, 2017 yılında tamamladığı Yüksek Lisans tez çalışmasında, önce bifenil, difenileter ve difenilmetanı, asetilklorür ile $AlCl_3$ katalizörlüğünde reaksiyona sokarak 4,4'-diasetilbifenil türevlerini elde etmiştir. Bu keton bileşiklerinin $NH_2OH.HCl$ ile

reaksiyonundan isonitrosooksim (keto oksim) bilşiklerini, sonra bunların hidrazinhidrat ile kondenzasyon reaksiyonundan hidrazo-oksimlerini sentezlemişlerdir. Daha sonra bu hidrazo-oksimlerin, bazı aldehitler ile reaksiyonundan aldo-hidrazano bileşiklerini elde ederek, yapılarını aydınlatmıştır (Şekil 3.4.).



Şekil 3.4. Hidrazo-oksimlerin sentez reaksiyonları

Coogan, ve ark., Pridin-2,6-dikarbaldehitin 2-hidrazono-2-fenilasetaldehit oksim ve benzerleri ile reaksiyonundan bis(1,2,4-triazin) türevlerini sentezleyerek, özelliklerini incelemişlerdir(Coogan ve ark., 2015).

Hameed (2017), A., yapmış olduğu Yüksek Lisans Tez çalışmasında asetofenon, 4-asetilbifenil ve 4-asetildifenileter bileşiklerinin önce bunların izonitroso oksimlerini (keto oksimler), sonra fenilglioksim ile bunun klorofenilglioksimini sentezlemiştir. Yine asetofenon, 4-asetilbifenil ve 4-asetildifenileterin hidrazin ile hidrazon bileşiklerini elde etmiştir. Daha sonra bu hidrazon bileşiklerinin, sentezlenen keto oksimler ile reaksyonundan kondensasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hidrazon bileşiklerinin klorofenilglioksim ile yer değiştirme reaksiyonlarından, hidrazano oksim türevleri izole edilmiştir. Elde edilen bütün bileşiklerin yapıları, FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler (Bifenil, Difenileter, Asetilklorür, Diklormetan, Kloroform, Etilalkol, Triklorometilsilan, İzopentilnitrit, Hidrazinhidrat), Fluko, Merck ve yerli firmalardan temin edilmiştir. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeleri laboratuvar şartlarında elde edildi. Deneylerde kullanılan bazı çıkış maddeleri tekrar kristallendirilerek, yine çözücülerin bazıları saflaştırılarak kullanıldı.

4.2. Kullanılan Aletler

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

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

Elemental Analiz Tayin Cihazı: Selçuk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü-KONYA.

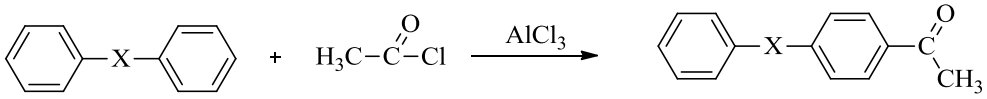
Erime Noktası Tayin Cihazı: Stuars SMP3 melting point, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

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

4.3. Kimyasal Sentezler

4.3.1. 4-Asetilbifenil ve 4-Asetilbifenileter Sentezi (I-II)

4-Asetilbifenil (4-fenilasetofenon), literatürlerde belirtildiği gibi sentezlenmiştir (Şekil 4.3.1.1.) (Karataş ve Uçan, 1998; Shargai ve ark., 2010).



X: - - - - (I) X: (- O -) (II)

Şekil 4.3.1.1. 4-asetilbifenil bileşiklerinin sentez reaksiyonları

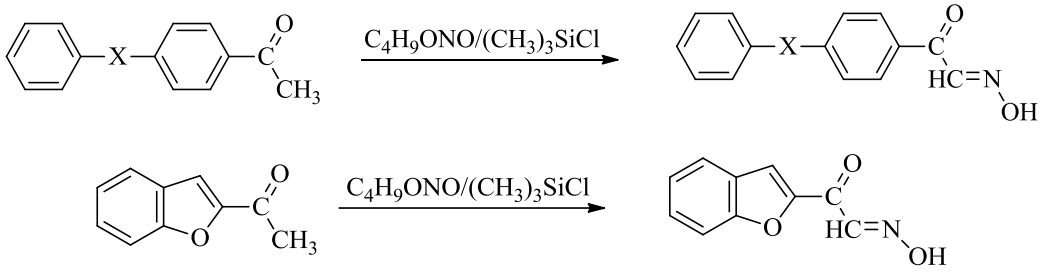
Bir soğutucu düzeneğine yerleştirilen 250 mL'lik iki ağızlı bir balona, 40 ml diklormetan, 0,1 mol $AlCl_3$ ve 8,2 ml (0,1 mol) asetil klorür ilave edildi. Bu karışım, manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak, üzerine 40 ml diklorometanda çözülmüş 0.1 mol difenil veya difenileter bileşiği karıştırılarak yavaş yavaş 30 dakika damlatıldı. Bu sırada reaksiyon ortamının sıcaklığı 0 °C'nin üzerine çıkmamasına dikkat edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra karıştırmaya aynı sıcaklıkta 2 saat daha devam edildi. Oluşan koyu renkli akışkan karışım bir gece oda sıcaklığında bekletildi. Sonra karışım 150 g buz ve 5 ml der.HCl üzerine karıştırılarak yavaş yavaş ilave edildi. Oda sıcaklığında oluşan çökelek yeterince kloroformda çözüldü ve bir ayırma hunisine alınarak pH: 5-6 oluncaya kadar saf su ile yıkandı. Ayrılan organik faz $CaCl_2$ üzerinden kurutularak, çözücü evaporatörde uzaklaştırıldı. Elde edilen acık sarı katı madde, etil alkolden tekrar kristallendirildi.

[I] E.n: 120-122 °C, [lit. 121-123 °C]; Verim: % 85

[II] E.n: 48-50 °C, [lit. 49 °C]; Verim: % 55

4.3.2. Keto oksim (izonitrozo) Bileşiklerinin Sentezi (III-V)

4-İzonitrozoasetildifenil 2-[(1,1'-bifenil)]-2-oksoasetaldehit oksim] **[III]**, 4-izonitrozoasetildifenileter 2-[(1,1'fenoksifenil)]-2-oksoasetaldehit oksim **[IV]** ve 2-izonitrozoasetilbenzofuran[2-(2-benzofuril)-2-oksoasetaldehit oksim] **[V]**, literatür bilgilerinden faydalanılarak sentezlendi (Mohammed ve Nagendrappa, 2003; Coşkun, 2006; Aydın, 2010).



Şekil 4.3.2.1. 4-İzonitrozoasetildifenil bileşiklerinin sentez reaksiyonları

100 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisinde 20 mL diklormetanda çözülmüş 1.96 g (10 mmol) 4-diasetildifenil, -10 ^{o}C ye kadar soğutularak, üzerine 5 mL kloroformda çözülmüş 1.40 mL (11 mmol) Me_3SiCl karıştırılarak yavaş yavaş 30 dakikada damlatıldı. 15 dakika sonra 1.61 mL (12 mmol) izopentilnitrit ilave edildi. Karışım önce yeşile dönüştü ve sonra turuncu renk aldı. Karıştırmaya 2 saat süreyle devam edildi. Karışım bir behere alınarak 1 gün oda sıcaklığında bekletildi. Sonra, 20 ml hakzan eklendi, oluşan kristaller süzüldü, su ile yıkandı ve etanol-su (1/2) karışımından kristallendirildi.

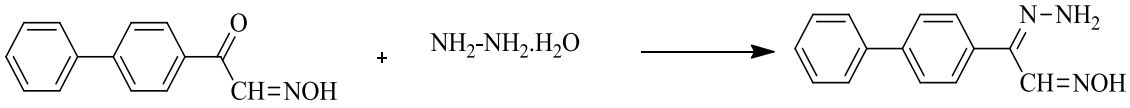
[III] E.n**:** 130-132 ° C; [lit. 130-132 ° C]; Verim**:** % 80

[IV] E.n**:** 102-104 ° C; [lit. 102 ° C]; Verim**:** % 52

[V] E.n**:** 162 ° C (bozunma); [lit. 152 ° C]; Verim**:** % 68

4.3.3. 2-(Bifenil)-2-(hidrazono)asetaldehit oksim Sentezi (VI)

Bu madde literatür bilgilerinden faydalanılarak orijinal olarak sentezlendi (Şekil 4.3.3.1) (Pasha ve Nanjundaswamy, 2004; Kozhevnikov ve ark., 2008; Koçak ve ark., 2012; Coogan ve ark., 2015; Kopchuk ve ark., 2017).



Şekil 4.3.3.1. 2-(Bifenil)-2-(hidrazono)asetaldehit oksimin sentez reaksiyonu

10 ml etanolde çözülmüş 4.8 mL (80 mmol) hidrazin hidrat, tuz-buz banyosunda 0 ºC ye kadar soğutularak üzerine 10 ml etanolde çözülmüş 4.50 g (20 mmol) 4-isonitrosoasetildifenil karıştırılarak yavaş yavaş damlatıldı ve 5 saat süre ile karıştırıldı. Karıştırma işlemi sona erince su ile seyreltilerek 2 gün buzdolabında bekletildi, oluşan kristaller süzüldü ve 60-70 ^{o}C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

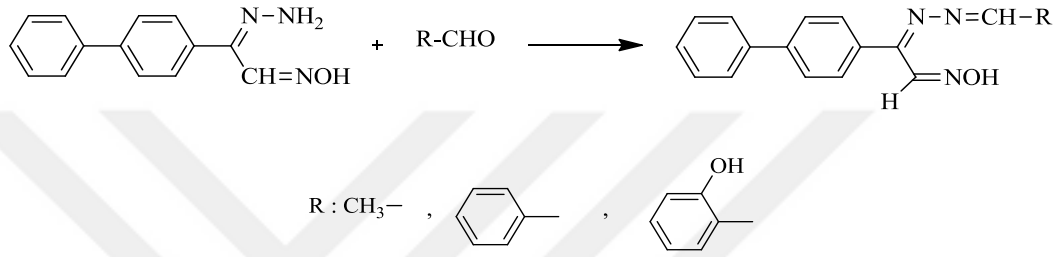
E.n: 164-166 ºC ; **Verim:** % 65

IR (cm^{-1}): 3339 (N-H), 3192 (O-H), 3013 ($C\text{-}H_{arom}$), 2954 ($C\text{-}H_{alif}$), 1611 (C=N), 958 (N-O), (Şekil 7.1.3).

^{1}H-NMR (ppm, DMSO-d_6): 7.90-7.38 (m, 9H, CH_{arom}); 8.50 (s, 1H, CH_{alif}); 9.80 (s, 1H, N-OH); 4.10 (s, 2H, $N\text{-}NH_2$), (Şekil 7.2.2).

4.3.4. 2-(Bifenil)-2-(alkil-hidrazono)asetaldehit oksim Türevleri Sentezi (VII-IX)

Bu madde literatür bilgilerinden faydalanılarak orijinal olarak sentezlendi (Şekil 4.3.4.1.) (Kozhevnikov ve ark., 1997; Koçak ve ark., 2012; Coogan ve ark., 2015).



Şekil 4.3.4.1. 2-(Bifenil)-2-(alkil-hidrazono)asetaldehit oksimlerinin sentez reaksiyonu

3.2 g (10 mmol) 2-(Bifenil)-2-(hidrazono)asetaldehit oksim 5 ml DMF ve 15 ml etanol karışımında çözülerek üzerine, 30 mmol aldehitin (asetaldehit, benzaldehit, salisilaldehit) 20 ml etanoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra 2 saat geri soğutucu altında tutuldu. Manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çökelek oluşmaya başlayana kadar su ilave edildi. 2 saat bekletildikten sonra, oluşan çökelek süzüldü ve 60 ^oC vakumlu etüvde kurutuldu.

VII. 2-(bifenil)-2-(etilidenhidrazono)asetaldehit oksim: E.n: 177-180 ^oC; Verim: 76

IR (cm^{-1}): 3195 (O-H), 3053 ($C\text{-}H_{arom}$), 2950 ($C\text{-}H_{alif}$), 1644 (C=N), 982 (N-O), (Şekil 7.1.4).

^{1}H-NMR (ppm, DMSO-d_6): 7.75-7.36 (m, 9H, CH_{arom}); 8.07 (s, 1H, CH_{alif}); 9.80 (s, 1H, N-OH); 2.50 (s, 3H, $-CH_3$); 13.10 (H-köprüsü), (Şekil 7.2.3).

VIII. 2-(bifenil)-2-(benzilidenhidrazono)asetaldehit oksim: E.n: 207-208 ^oC; Verim: % 82

IR (cm^{-1}): 3144 (O-H), 3029 ($C\text{-}H_{arom}$), 2912 ($C\text{-}H_{alif}$), 1648 (C=N), 987 (N-O), (Şekil 7.1.5).

^{1}H-NMR (ppm, DMSO-d_6): 8.10-7.45 (m, 14H, CH_{arom}); 8.50 (s, 1H, CH_{alif}); 11.40 (s, 1H, N-OH); 13.50 (H-köprüsü), (Şekil 7.2.4).

IX. 2-(bifenil)-2-[(2-hidroksibenziliden)hidrazono]asetaldehit oksim: E.n. 225-226 ^{o}C; Verim: % 71

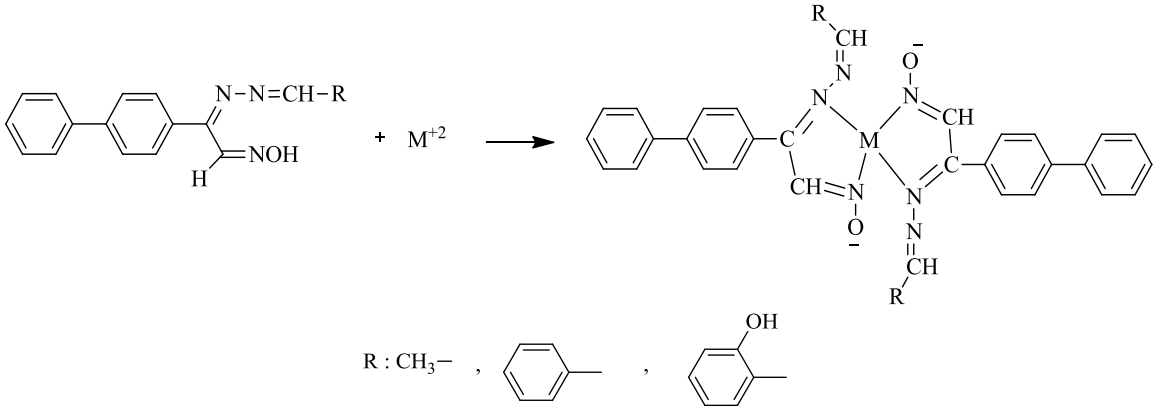
IR (cm^{-1}): 3125 (O-H), 3044 (C-H$_{arom}$), 2960 (C-H$_{alif}$), 1643 (C=N), 971 (N-O), (Şekil 7.1.6).

4.3.5. Hidrazo Oksim Bileşiklerinin Cu(II) ve Co(II) Kompleksleri

100 mL'lik bir balon içerisinde 2 mmol aldo-hidrazon bileşiği (**VI, VIII** ve **IX**) alınarak 20 mL alkolde çözüldü. Üzerine 1 mmol metal klorürün ($CuCl_2$, $CoCl_2$) 20 mL alkoldeki çözeltisi ilave edildi. Bu işlem sonucu karışımın 4.0-4.5 civarına düşen pH'ı, % 1'lik alkollü KOH çözeltisi ile 5.0-5.5 civarına ayarlandı. Karışım 80 ^{o}C sıcaklıktaki su banyosunda karıştırılarak 2 saat bekletildi. Çöken kompleks süzüldü, su ve etil alkol ile yıkanarak, etüvde kurutuldu. Oluşan kopmleks yapıların yapısı şekil 4.3.5.1.'de gösterilmiştir.

(VI)$_2$Cu E.n: 196-198 ^{o}C; Verim: % 74; Renk: Koyu yeşil
(VI)$_2$Co E.n: 207-209 ^{o}C; Verim: % 77; Renk: Açık kahve
(VIII)$_2$Cu E.n. 225-226 ^{o}C; Verim: % 83; Renk: Kahverengi
(VIII)$_2$Co E.n: 177-180 ^{o}C; Verim: % 80 Renk: Füme
(IX)$_2$Cu E.n: 294-296 ^{o}C; Verim: % 78 Renk: Koyu kırmızı
(IX)$_2$Co E.n. 225-226 ^{o}C; Verim: % 85 Renk: Bordo

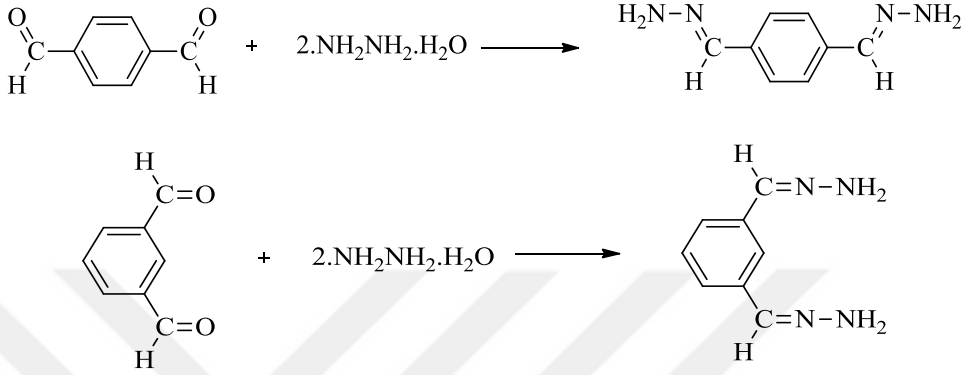
Komplekslerin **IR** pikleri, 3148-3123 (O-H), 3031-3010 (C-H$_{arm}$), 2980-2895 (C-H$_{alif}$), 1656-1603 (C=N); 1033-1020 (N-O), cm^{-1} civarında gözlenmiştir.



Şekil 4.3.5.1. 2-(Bifenil)-2-(alkil-hidrazono)asetaldehit oksimlerin kompleks oluşum reaksiyonu

4.3.6. Tereftalodihidrazon ve İzoftalodihidrazon Sentezi (X-XI)

Bu maddeler tereftalaldehit ve izoftalaldehitin, hidrazinhidrat ile reaksiyonundan literatür bilgilerine göre sentezlenmiştir (Şekil 4.3.6.1.) (Adams ve ark.,1923; Mahmoodi, 2011; Alıcı ve Karatas., 2012).



Şekil 4.3.6.1. Tereftalodihidrazon ve İzoftalodihidrazon'un sentez reaksiyonu

4 gr (30 mmol) dialdehit -5 ^{0}C' de 30 mL alkolde iyice çözülür ve üzerine aynı sıcaklıkta 3,6 mL (75 mmol) hidrazin hidratın 20 mL alkoldeki çözeltisi yavaş yavaş damlatıldı ve oda sıcaklığına getirilen karışım, 3 gün karıştırıldı. Oluşan sarı renkli çökelek süzüldü ve yine etil alkol ile birkaç kez yıkanarak, kurutuldu.

[X] Tereftalodihidrazon: 1,4-bis(metilidenhidrazono)benzen:

Verim: 3,0 g (% 62), e.n:165-166 ^{o}C (Lit: 165 ve 168 ^{o}C)

[XI] İzoftalodihidrazon: 1,3-bis(metilidenhidrazono)benzen

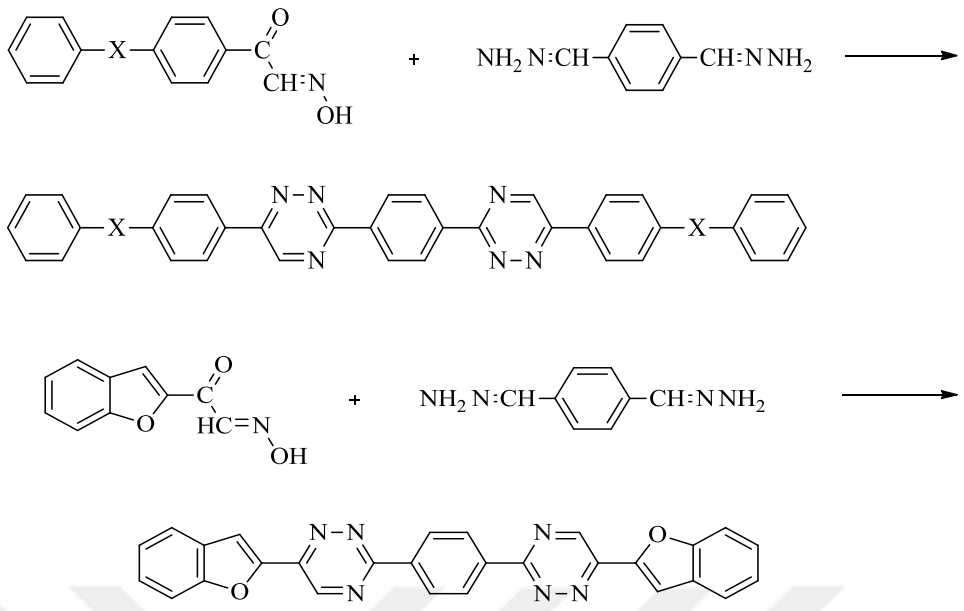
Verim: 2,6 g (% 54), e.n:120-122 ^{o}C

IR (cm^{-1}): 3393-3330 (N-H), 3146 (O-H), 3030 (C-H$_{arm}$), 2904 (C-H$_{alif}$), 1599 (C=N), (Şekil 7.1.7).

^{1}H-NMR (ppm, DMSO-d_6): 7.50-7.20 (m, 4H, CH$_{arom}$); 7.75 (s, 2H, CH$_{alif}$); 6.70 (s, 4H, NH$_2$); (Şekil 7.2.6).

4.3.7. (1,4-Fenilen)bis(sübstitüe-1,2,4-triazin) Sentezi (XII-XIV)

Bu maddeler, tereftalohidrazonun keto oksimlerin kondensasyon reaksiyonu sonucu halka kapanması şeklinde, literatür bilgileri ışığı altında orijinal olarak sentezlenmiştir (Şekil 4.3.7.1.) (Alıcı ve Karatas., 2012; Coogan, 2015).



Şekil 4.3.7.1. (1,4-Fenilen)bis(sübstitüe-1,2,4-triazin)'lerin sentez reaksiyonu

$2{,}2.10^{-3}$ mol keto oksim bileşikleri (izonitrosoasetofenon, 4-isonitrosoasetil difenileter, 2-izonitrozoasetilbenzofuran) 10 ml etil alkolde -5 ^{o}C' de iyice çözülür. Ayrıca bir balonda aynı sıcaklıkta etil alkolde tamamen çözünmüş halde bulunan 1.10^{-3} mol tereftaldehit dihidrazon üzerine damla damla ilave edilir. Damlatma tamamlandıktan sonra 24 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına gelene kadar bir gün boyunca bekletilir ve çökmenin tamamlanması sağlanır. Oluşan sarı renkli ürün süzülerek su, etil alkolde iyice yıkanır ve kurutulur.

XII: 3,3'-(1,4-fenilen)bis(6-difenil-1,2,4-triazin), Verim: % 76, e.n: 324 ^{o}C

E.A: C: 81.21 (80.11), **N: 18.03** (15.44), **H: -** (4.45)

IR (cm^{-1}): 3055 (C-H_{arm}), 2937 (C-H_{alif}), 1620 (C=N), (Şekil 7.1.8).

XIII: 3,3'-(1,4-fenilen)bis(6-difenileter-1,2,4-triazin), Verim: % 70 e.n: 230 ^{o}C

E.A: C: 77.23 (75.48), **N: 17. 43** (14.59), **H: -** (4.20)

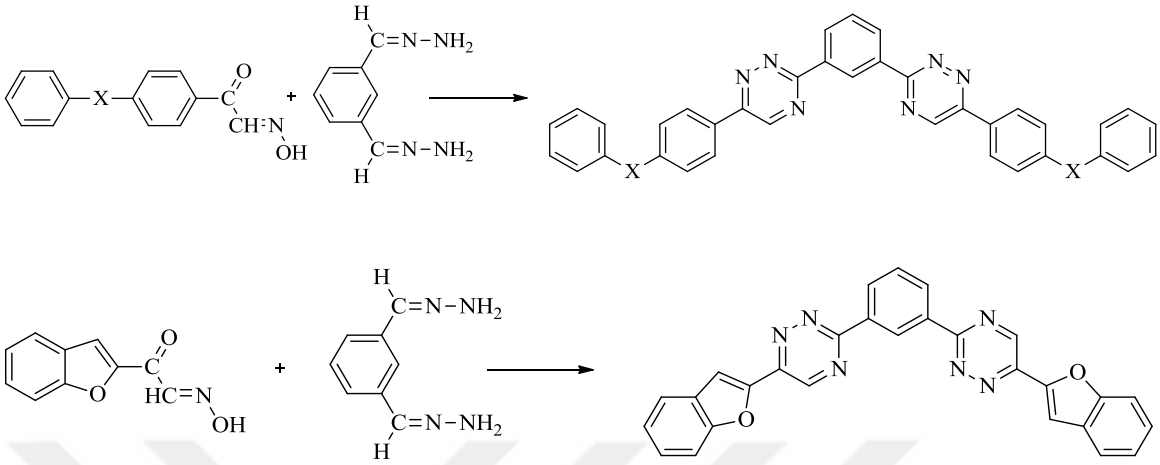
IR (cm^{-1}): 3048 (C-H_{arm}), 2934 (C-H_{alif}), 1588 (C=N), 1240 (C-O-C), (Şekil 7.1.9).

XIV: 1,3- bis[6-(2-benzofuril)-1,2,4-triazin]benzen, Verim: % 65, e.n: >300 ^{o}C

E.A: C: 73.01 (70.87), **N: 18.90** (17.71), **H: -** (4.67)

4.3.8. (1,3-fenilen) bis(sübstitüe-1,2,4-triazin) sentezi (XV-XVII)

Bu maddelerin sentezi yukarıdaki metoda göre (9) gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.3.8.1. (1,3-fenilen) bis(sübstitüe-1,2,4-triazin)'lerin sentez reaksiyonu

XV: 3,3'-(1,3-fenilen)bis(6-difenil-1,2,4-triazin), Verim: % 64, e.n: 290 ^{o}C

E.A: C: 81.10 (80.11), **N: 18.74** (15.44), **H: -** (4.45)

IR (cm^{-1}): 3030 (C-H$_{arm}$), 2947 (C-H$_{alif}$), 1626 (C=N), (Şekil 7.1.10).

XVI: 3,3'-(1,4-fenilen)bis(6-difenileter-1,2,4-triazin), Verim: % 58, e.n: 270 ^{o}C

E.A: C: 79.62 (75.48), **N: 17.80** (14.59), **H: -** (4.20)

IR (cm^{-1}): 3015 (C-H$_{arm}$), 2938 (C-H$_{alif}$), 1586 (C=N), 1237 (C-O-C), (Şekil 7.1.11).

XVII: 3,3'-(1,4-fenilen)bis[6-(2-benzofuril)-1,2,4-triazin], Verim: % 54, e.n: 302 ^{o}C

E.A: C: 79.67 (70.87), **N: 18.73** (17.71), **H: -** (4.67)

IR (cm^{-1}): 3045 (C-H$_{arm}$), 2935 (C-H$_{alif}$), 1595 (C=N), 1180 (furan-O-), (Şekil 7.1.12)

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRMESİ

Bu çalışmada ilk olarak, difenil ve difenileter bileşiğinin asetilklorür ile $AlCl_3$ katalizör varlığında Friedel-Crafts reaksiyonuna göre 4-diasetildifenil **(I)** ve 4-diasetildifenileter **(II)** bileşikleri, sonra bunların ve 2-diasetilbenzofuran'ın izopentilnitrit ve klorotrimetilsilan ile 4-isonitrosoasetildifenil bileşiği **(III)**, 4-isonitrosoasetil difenileter bileşiği **(IV)** ve 2-isonitrosoasetilbenzofuran **(V)** bileşikleri literatür bilgilerine göre elde edildi. Daha sonra 4-isonitrosoasetildifenil (III) bileşiğin etilalkol çözücülüğünde $NH_2NH_2.H_2O$ ile hidrazo-oksimi [2-(biphenil-4-yl)-2-hidrazono asetaldehit oksim] **(VI)** orijinal olarak sentezlendi. Elde edilen hidrozo oksimin asetaldehit, benzaldehit ve o-hidroksibenzaldehit ile kondenzasyonundan bunların aldo-hidrazo oksim türevleri **(VII, VIII, IX)** sentezlenmiştir.

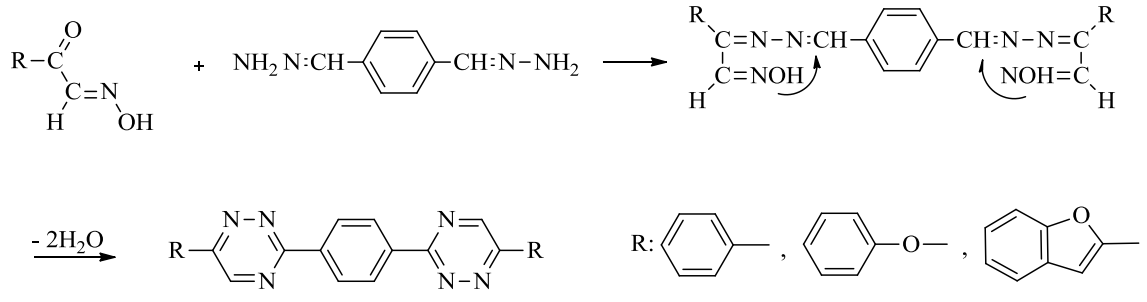
Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri (erime noktaları, çözünürlükleri ve renkleri) literatür bilgileri ile uyumlu bulunmuştur. Yine orijinal olarak elde edilen bileşiklerin (IV-IX) erime noktaları ve renkleri ise benzer bileşiklere göre beklenen değerlerdedir.

Bu tez çalışmasında elde edilen bileşiklerden bazılarının ^{1}H-NMR spektrum alınmıştır. Literatürde mevcut olan veya orijinal olarak sentezlenen bu bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrum pik değerleri beklenen değerlerdedir (Silverstein ve ark., 1974; Karataş ve Uçan, 1998). Bu bileşiklerin O-H pikleri 13.80-11.80 ppm, N-H pikleri 9.70-4.60 ppm, C-$H_{(arm)}$ 8.15-7.70 ppm, C-$H_{(alf)}$ 3.80-2.60 ppm değerleri arasında tespit edilmiştir.

Yukarıda bahsedilen **III-IX** bileşiklerin FT-IR spektrum değerleri, deneysel bölümde verilmiştir. Ölçülen FT-IR pikleri, bu tip bileşikler için beklenen değerlerdedir (Silverstein ve ark., 1974; Karataş ve Uçan, 1998). Buna göre bileşiklerin FT-IR gerilme titreşim değerleri N-H: 3436-3339; O-H: 3377-3123; C-H(arm): 3044-3013; C-H(alf): 2980-2854; C=N: 1652-1598; N-O: 1033-958 cm^{-1} civarında gözlenmiştir.

Komplekslerde gözlenen C=N piklerinin1650 cm^{-1} ve N-O piklerinin 1030 cm^{-1} civarına kayması, metal-ligant bağının azot atomu üzerindeki elektron çifti üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Yine komplekslerde 548 ve 453 cm^{-1} civarında ortaya çıkan Metal-Oksijen ve Metal-Azot pikleri kompleks oluşumunu göstermektedir. Yukarıda sentezlenen V**I, VIII ve IX** nolu bileşiklerin metaller ile kompleks oluşturması, bunların sentezi sırasında 1,2,4-triazin halka yapısının oluşturmadığını göstermektedir. Yine bu bileşiklerin IR ve NMR spektrumlarında –OH piklerinin ortaya çıkması, yapıda halkalaşma olmadığını gösteriri.

Tereftalaldehit ve izoftalaldehitin hidrazinhidrat ile olan reaksiyonundan elde edilen tereftalodihidrazon **(X)** ve izoftalodihidrazonun **(XI)**, 4-izonitrosoasetofenon, 4-isonitrosoasetildifenileter ve 2-izonitrozoasetilbenzofuran'ın kondenzasyonundan (1,4-fenilen)bis(sübstitüe-1,2,4-triazin) türevleri **(XII-XIV)** ve [(1,3-fenilen)]bis(sübstitüe-1,2,4-triazin) türevleri **(XV-XVII)** elde edilmiştir. Bu bileşiklerin erime noktaları 300 ^{0}C civarında ölçülmüş olup, organik çözücülerde çözünmemektedirler. Bu yüzden ürünlerin kristallendirilme işlemleri yapılamamıştır, uygun çözücüler ile birkaç kez yıkanmıştır. Bu nedenle sağlıklı bir şekilde NMR spektrumları alınamamıştır. Çanakkale 18 Mart Üniversitesinde katı-NMR spektrumları çektirilmiştir. Ancak maddelerin çok saf olmaması, net bir NMR çekimin engellemiştir. Bununla beraber 1,2,4-triazin bileşikleri için literatürde verilen NMR değerlerinin birçok piki gözlenmektedir. Ayrıca bu bileşiklerin IR spektrum değerlerinde O-H piklerinin gözlenmemesi, bileşiklerin oksim grubu ile hidrazon grupları arasında halka kapanması (1,2,4-triazin) yaptığını göstermektedir. Bu bileşiklerin Elemental Analiz yaptırılmış olup, sonuçlar hem halka kapanması hem de halka kapanmamasına göre değerlendirildiğinde, sonuçların halka kapanmasına daha uygun olduğu görülmüştür. Yine tereftalodihidrazon ve izoftalo-dihidrazonun benzer maddeler ile ilgili reaksiyonları ve literatürleri incelendiğinde, bu çalışmalarda da halka kapanması (1,2,4-triazin) olduğu görülmektedir (Coogan ve ark., 2015; Alıcı ve Karataş, 2012; Kozhevnikov ve ark., 2008). Bu bileşiklerin 1,2,4-triazin halkası oluşturmasına ait reaksiyon şeması aşağıda gösterilmiştir (Şekil 5.1.).



Şekil 5.1. Hidrazo oksimlerin halka kapanma (1,2,4-triazin) reaksiyonunun mekanizması

Sonuç olarak, bu çalışmada elde edilen bileşiklerin Erime Noktaları, Element Analiz sonuçları, IR ve NMR spektrum değerlerinin mevcut ve benzer literatürler ile uyumlu olmaları sentezlerin gerçekleştiğini göstermektedir.

6. KAYNAKLAR

Adams, R., Bullock, J.E. and Wilson, W.C., 1923, " Contribution to the Structure of Benzidine ", *Journal of the American Chemical Society*, 45, 526.

Alıcı, Ö. ve Karatas, I., 2012, Synthesis of new substituted 1,2,4-Triazines from isonitrosoketones and terephthalaldehydedihydrazone, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 49 (3), 576-579.

Aydın, D., 2010, Furanil ve Benzofuranilglioksim Türevlerinin Sentezi ve Bazı Metal Komoplekslerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya, s.34.

Baji, H., Flammang, M., Kimny, T., Gasquez, F., Compagnon, P. ve Delcourt, A., 1995, Synthesis and antifungal activity of novel (1-aryl-2-heterocyclyl) ethylideneaminooxymethyl-substituted dioxolanes, *European journal of medicinal chemistry*, 30 (7-8), 617-626.

Bierlein, T.K. ve Lingafelter, E., 1951, The crystal structure of acetoxime, *Acta Crystallographica*, 4 (5), 450-453.

Burakevich, J.V., Lore, A.M. ve Volpp, G.P., 1971, Phenylglyoxime. Separation, characterization, and structure of three isomers, *The Journal Of Organic Chemistry*, 36 (1), 1-4.

Chakravorty, A., 1974, Structural chemistry of transition metal complexes of oximes, *Coordination Chemistry Reviews*, 13 (1), 1-46.

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

Coogan, N. T., Chimes, M. A., Raftery, J., Mocilac, P. ve Denecke, M. A., 2015, Regioselective Synthesis of V-Shaped Bistriazinyl-phenanthrolines, *The Journal Of Organic Chemistry*, 80 (17), 8684-8693.

Coşkun, A., 2006, The synthesis of 4-phenoxyphenylglyoxime and 4,4'- oxybis(phenyl glyoxime) and their complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II), *Turkish Journal of Chemistry*, 30(4), 461-469.

Çakıcı, H.T., 2009, Hidrazon taşıyan oksim türevlerinin metal komplekslerinde yapi aydınlatılması, *Yüksek Lisans Tezi, Adnan menderes üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Aydın.

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

Deveci, M.A., Hosseinzadeh, A., and İrez, G., 1991, "Synthesis of Four New Subtituted Bis(diaminogloximes) and Their Complexes with Some Transition Metals", *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 21, 1073.

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

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

Gök, Y. ve Bekaroglu, Ö., 1981, The Synthesis and Complex Formatirn of Stererisomers of some new α-Dioximes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 11 (7), 621-631.

Gök, Y. ve Serin, S., 1988, Synthesis and complex formation of the structural isomers of 2,3-bis (hydroxyimino)-2,3-dihydro-4H-1,4-benzothiazine, *Synthesis And Reactivity In Inorganic And Metal-Organic Chemistry*, 18 (10), 975-988.

Gök, Y., 1981, Yeni α-Dioksim Sentezleri, Geometrik İzomerleri ve Bazı Metallerle Kompleks Formasyonlarının incelenmesi, *Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi,* Trabzon.

Grundmann, C., Mini, V., Dean, J. M. and Frommeld, H. D., 1965, Dicyan-di-N-oxyd, *Justus Liebigs Annalen der Chemie,* 687, 191.

Hameed, A., 2017, Bazı Aromatikhidrazonların Oksimler İle Reaksiyonu ve Ürünlerin Özelliklerinin İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya, s.58.

Hesse, G. ve Krehbiel, G., 1955, Über ringhomologe Reduktone, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 593 (1), 42-54.

Hüseyinzade, A. ve İrez, G., 1990, Bazı Aminoglioksimlerin Ka Sabitlerinin Tayini, *SÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Fen Dergisi*-Konya, 10, 16.

Kara, A., 1995, Çeşitli oksimlerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bursa

Karapınar, E., Karapınar, N. ve Özcan, E., 2004, Synthesis of N-(4′-benzo [15-crown-5]) biphenylaminoglyoxime and its complexes with some transition metals, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 30 (7), 491-495.

Karataş, I. ve Uçan, H. I., 1998, The synthesis of biphenylglyoxime and bis (phenylglyoxime) and their complexes with Cu (II), Ni (II) and Co (II), *Synthesis And Reactivity In Inorganic And Metal-Organic Chemistry*, 28 (3), 383-391.

Kleinspehn, G. G., Jung, J. A. ve Studniarz, S. A., 1967, Chemical shift of the hydroxyl proton of oximes in dimethyl sulfoxide, *The Journal of Organic Chemistry*, 32 (2), 460-462.

Koçak, N., Sahin, M. ve Ucan, H. I., 2012, The synthesis of two new isonitroso acetophenone derivatives and investigation of their Ni (II), Co (II), Cu (II), and Zr (IV) complexes, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 57 (9), 1227-1231.

Kopchuk, D.S., Krinochkin, A.P., Kim, G.A., Kozhevnikov, D.N., 2017, Europium complex of 5-(4-dodecyloxyphenyl)- 2,2'-bipyridine-6'-carboxylic acid, *Mendeleev Communications*, 27, 394–396.

Kozhevnikov, D.N., Kozhevnikov, V.N., Rusinov, V.L. and Chupakhin, O.N.,1997, A general method for the synthesisi of 1,2,4-triazine 4-oxides, *Mendeleev Communications*, 7(6), 238.

Kozhevnikov, V.N., Shabunina, O.V., Kopchuk, D.S., Ustinova, M.M., König, B. and Kozhevnikov, D.N., 2008, From 1,2,4-triazines towards subtituted pyridines and their cyclometallated Pt complexes, *Tetrahedron*, 64, 8963-8973.

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

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

Mahmoodı, N.O., Zanjanchı, M.A., Alıakbar, A., Behzadı, T., And Ghanbarı, F., 2011, Synthesis of Novel Symmetric Schiff Bases using KSF, *Oriental Journal of Chemistry*, 27(2), 517-522.

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

Massolini, G., Kitsos, M., Gandini, C. ve Caccialanza, G., 1989, Fungicidal activity of a series of phenyl pyridyl ketoximes and their O-acetyl derivatives, *Pesticide Science*, 26 (2), 209-214.

Milios, C. J., Stamatatos, T. C. ve Perlepes, S. P., 2006, The coordination chemistry of pyridyl oximes, *Polyhedron*, 25 (1), 134-194.

Mohammed, A.J.M., 2017, Bazı Hidrazo Oksim Türevlerinin Sentezi Ve Karekterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Mohammed, A.H. ve Nagendrappa, G., 2003, A remarkably simple α-oximation of ketones to 1, 2-dione monooximes using the chlorotrimethylsilane–isoamyl nitrite combination, *Tetrahedron Letters*, 44 (13), 2753-2755.

Mohareb, R.M., Fleita, D.H., Sakka, O.K.,2011, Novel Synthesis of Hydrazide-Hydrazone Derivatives and Their Utilization in the Synthesis of Coumarin, Pyridine, Thiazole and Thiophene Derivatives with Antitumor Activity, *Molecules*, 16, 16-27.

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

Overberger, C. G., Anselme, J.-P. ve Lombardino, J. G., 1966, Organic compounds with nitrogen-nitrogen bonds, *Ronald Press*, New York.

Pasha, M. ve Nanjundaswamy, H., 2004, A novel transformation of oximes into hydrazones by hydrazine hydrate, *Synthetic communications*, 34 (21), 3827-3831.

Patai, S., 1970, chemistry of the carbon-nitrogen double bond, 360, *Interscience Publisher*, London.

Purtaş, F., 2006, Suda çözünebilir yeni vic-dioksim ligandı ve bazı metal Komplekslerinin Sentezi, *Yüksek Lisans Tezi, Kahraman maraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 3-4 s.*

Serin, S., ve Bekaroğlu, Ö., 1983, "Synthesis Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hidroxyimino)-imidazoline", *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 496, 192.

Sevindir, H.C., ve Mirzaoğlu, R., 1992, " Synthesis and Complex Formation of Four New Unsymmetrical vic-Dioximes", *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 22, 851-861.

Sharghi,H., Jokar, M., Doroodmand, M.M. and Khalifeh, R., 2010, "Catalytic Friedel–Crafts Acylation and Benzoylation of Aromatic Compounds Using Activated Hematite as a Novel Heterogeneous Catalyst" Syntesis Catalyst., 352, 3031-3044.

Silverstein, R. M., Bassler, G. C. ve Morrill, T. C., 1974, Spectrometric identification of organic compounds, 159-229, *John Wiley*.

Smith, P.A.S., 1966, The Chemistry of Open-chain Organic Nitrogen Compounds: Derivatives of oxidized nitrogen: hydrazines to nitrates, 2, 28-68, New York.

Solomon, T.W.G. ve Fryhle, C., 2002, Organic chemistry, (7. Baskıdan çeviri, Editörler: Okay, G., Yıldırır, Y.,) *Literatür Yayınevi,* İstanbul, 738-741 .

Tüzün, C., 1999, Organik Reaksiyon Mekanizmaları, 3. Baskı, 331, *Palme Yayıncılık,* Ankara.

Uçan, H. İ. ve Mirzaoğlu, R., 1990, Synthesis and complex formation of six new unsymmetrical vic-dioximes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 20 (4), 437-449.

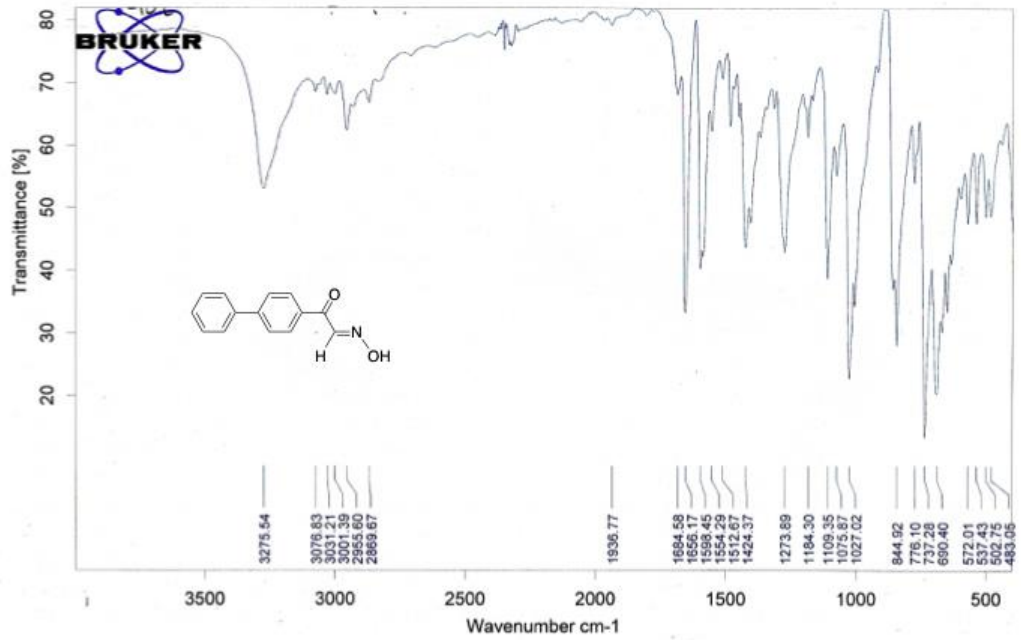
Ungnade, H. E., Fritz, G. and Kissinger, L. W. 1963, "Structure and Physical Properties of Glyoxime", *Tetrahedron*, 19, 235.

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

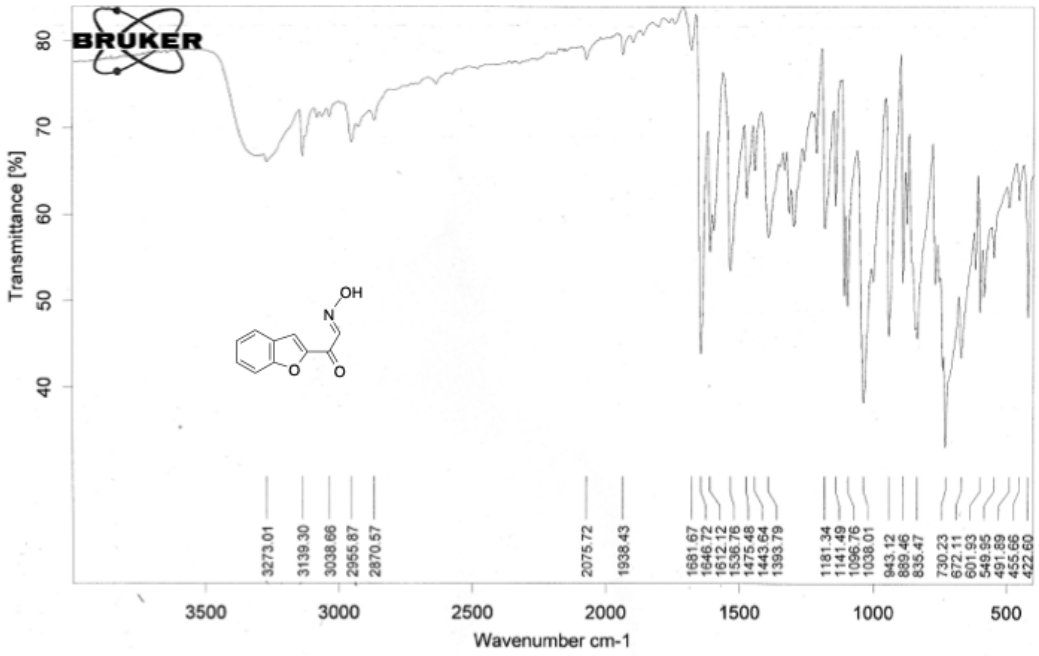
7. EKLER

Bu bölümde sentezlenen bazı bileşiklerin FT-IR ve 1H-NMR spektrumları verilmiştir.

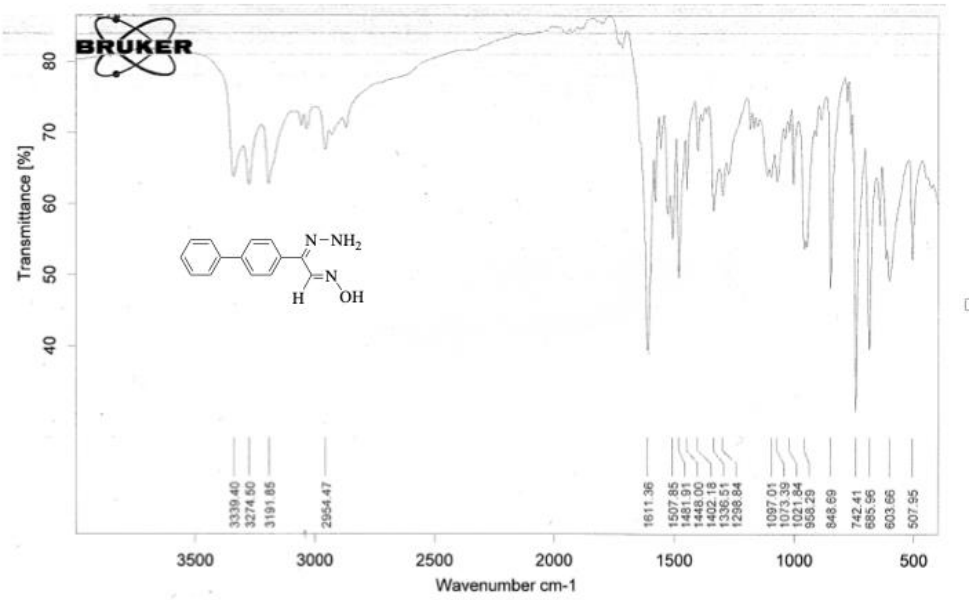
EK 7.1: Sentezlenen bazı bileşiklerin FT-IR Spektrumları



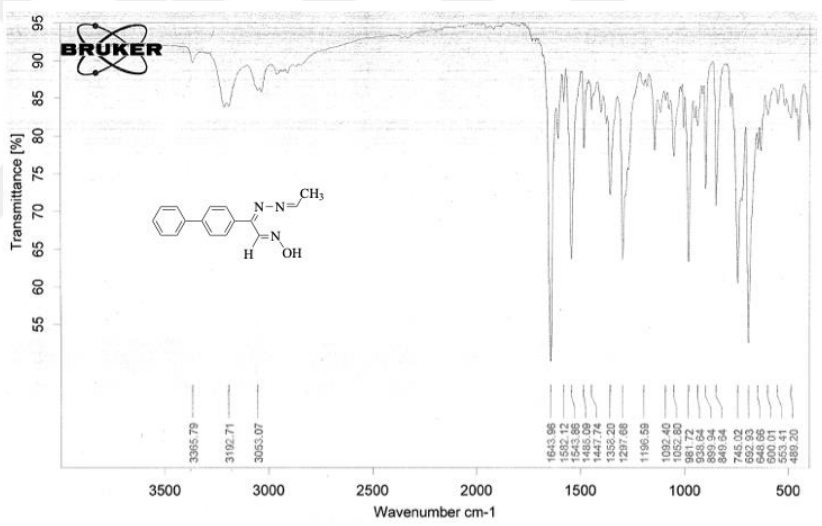
Şekil 7.1.1. 2-(bifenil)-2-oksoasetaldehit oksim bileşiğinin FT-IR spektrumu



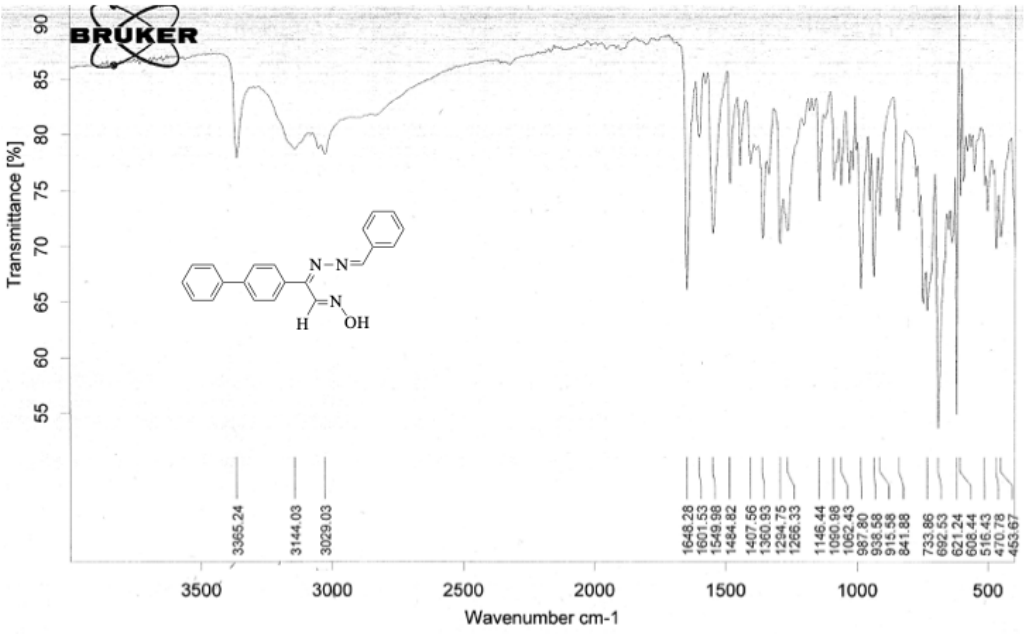
Şekil 7.1.2. 2-(2-benzofuril)-2-oksoasetaldehit oksim bileşiğinin FT-IR spektrumu



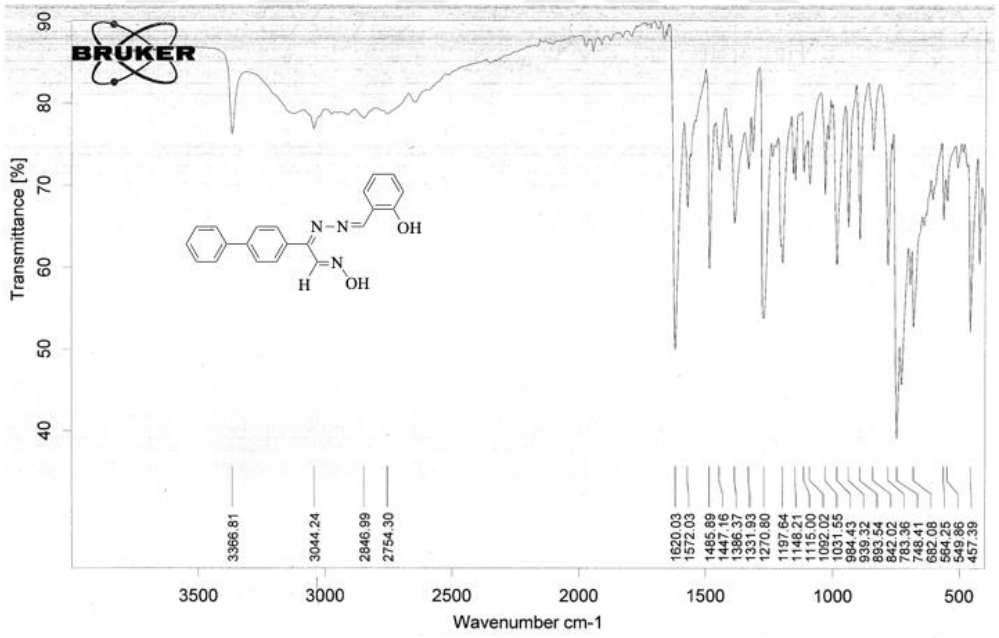
Şekil 7.1.3. 2-(bifenil)-2-(hidrazono)asetaldehit oksim bileşiğinin FT-IR spektrumu



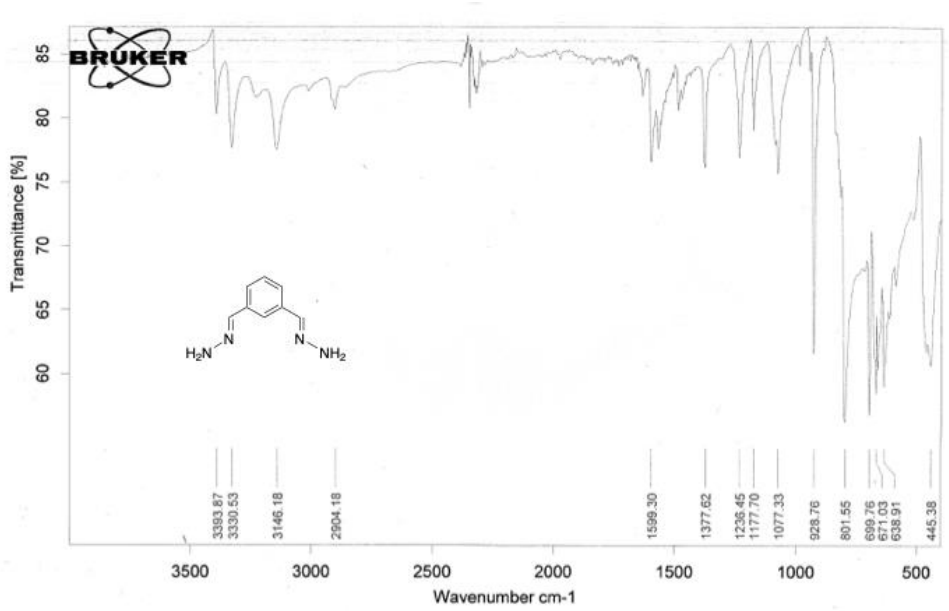
Şekil 7.1.4. 2-bifenil-2-(etilidenhidrazono)asetaldehit oksim bileşiğinin FT-IR spektrumu



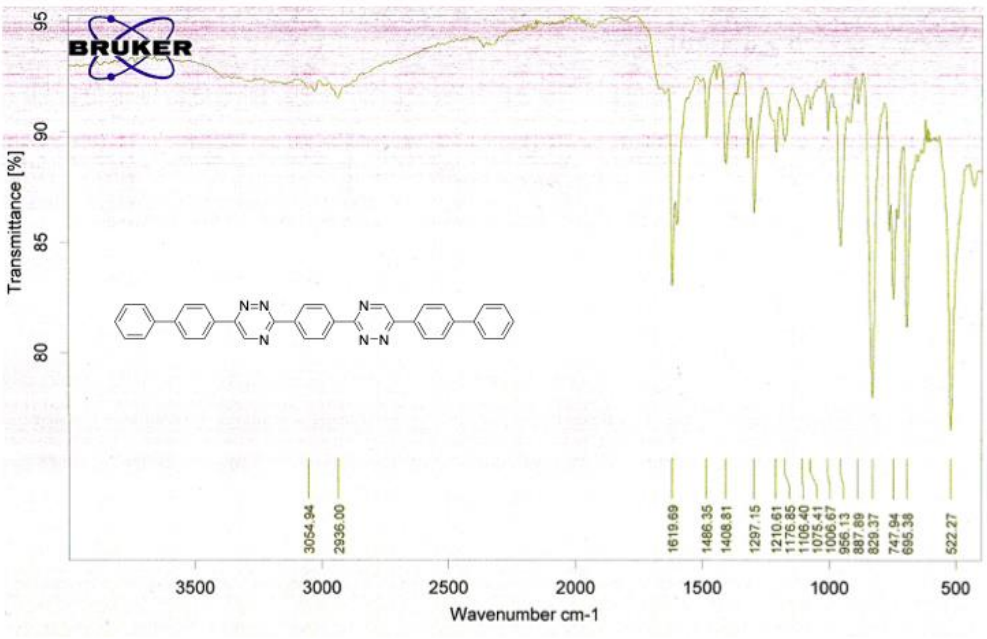
Şekil 7.1.5. 2-bifenil-2-(2-benzilidenhidrazono)asetaldehit oksim bileşiğinin FT-IR spektrumu



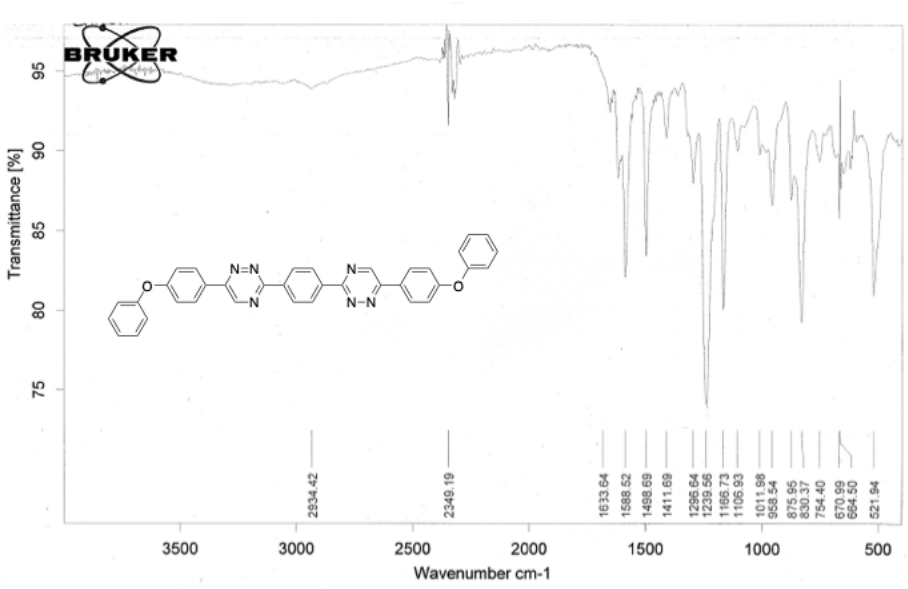
Şekil 7.1.6. 2-bifenil-2-[(2-hidroksibenziliden)hidrazono]asetaldehit oksim bileşiğinin FT-IR spektrumu



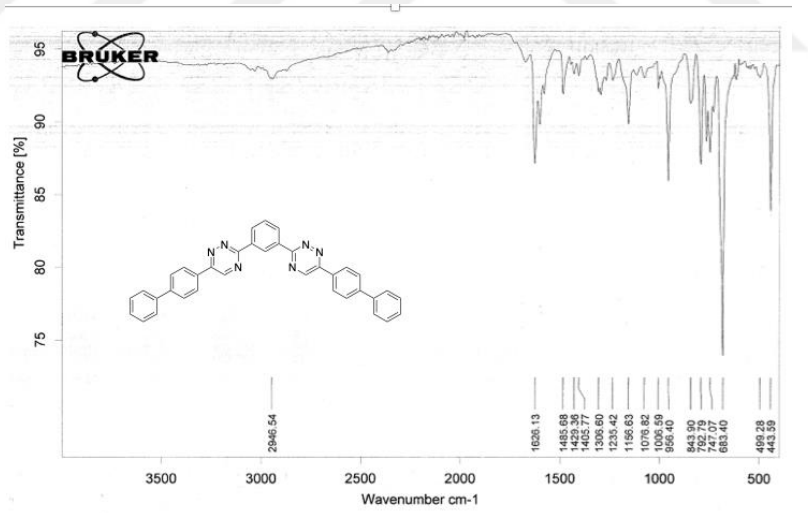
Şekil 7.1.7. 1,3-bis(metilidenhidrazono)benzen bileşiğinin FT-IR spektrumu



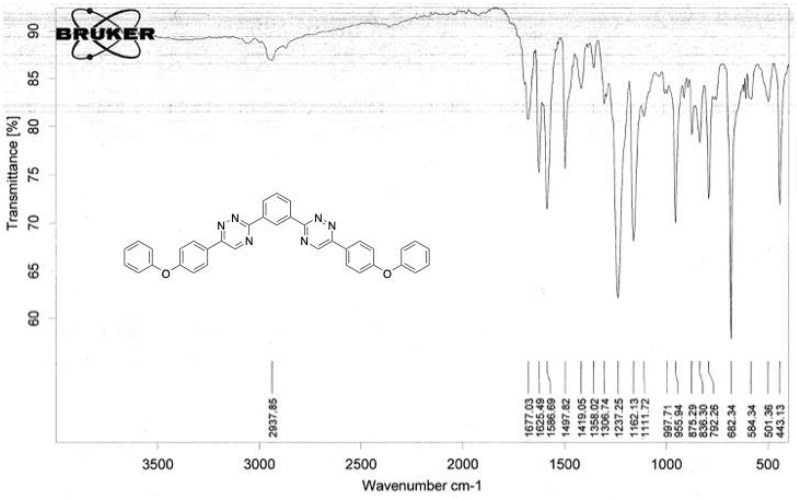
Şekil 7.1.8. 1,4-bis(6-bifenil-1,2,4-triazin)benzen bileşiğinin FT-IR spektrumu



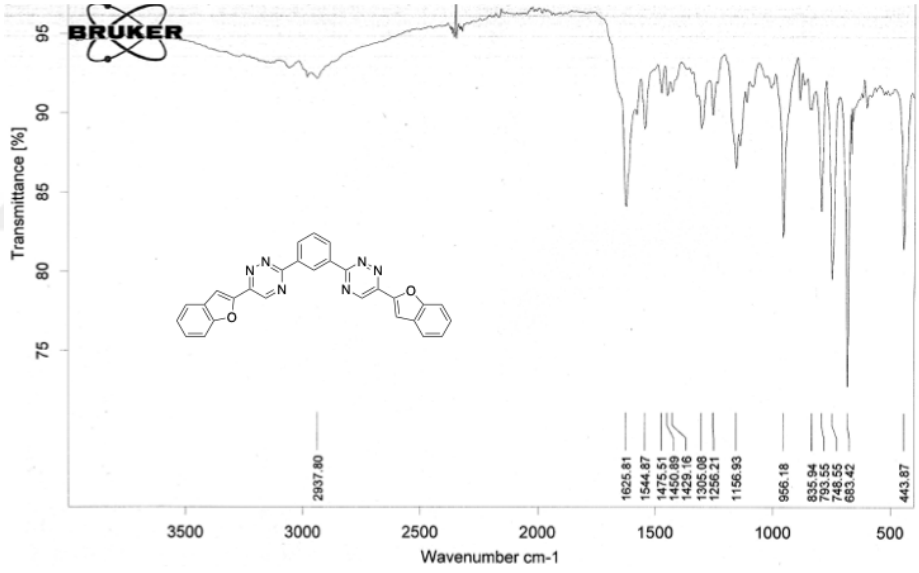
Şekil 7.1.9. 1,4-bis(6-fenoksifenil-1,2,4-triazin)benzen bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil 7.1.10. 1,3-bis(6-bifenil-1,2,4-triazin)benzen bileşiğinin FT-IR spektrumu

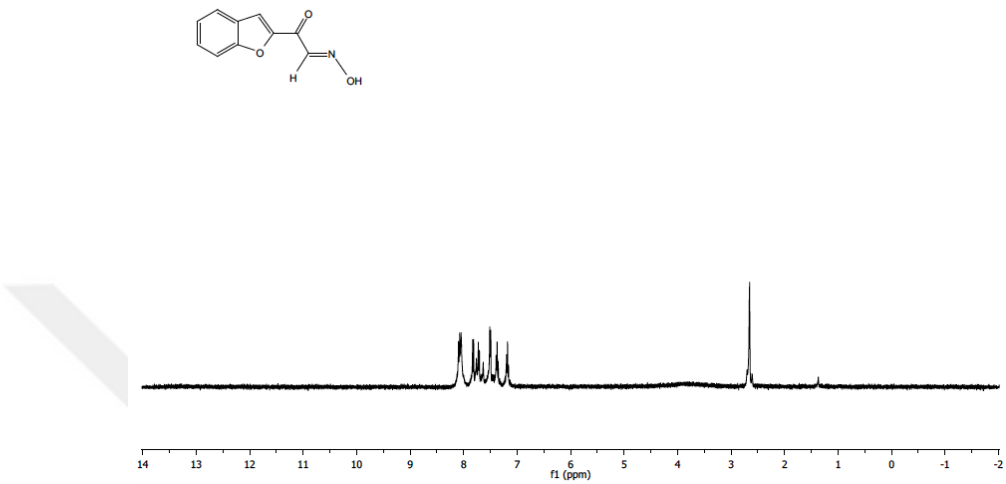


Şekil 7.1.11. 1,3-bis[6-(4-fenoksifenil)-1,2,4-triazin]benzen bileşiğinin FT-IR spektrumu

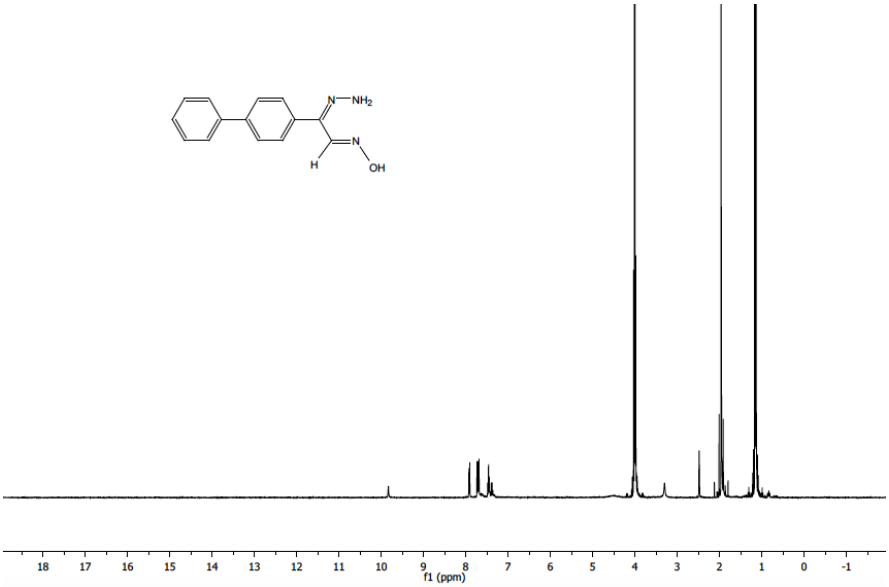


Şekil 7.1.12. 1,3-bis[6-(2-benzofuril)-1,2,4-triazin]benzene bileşiğinin FT-IR spektrumu

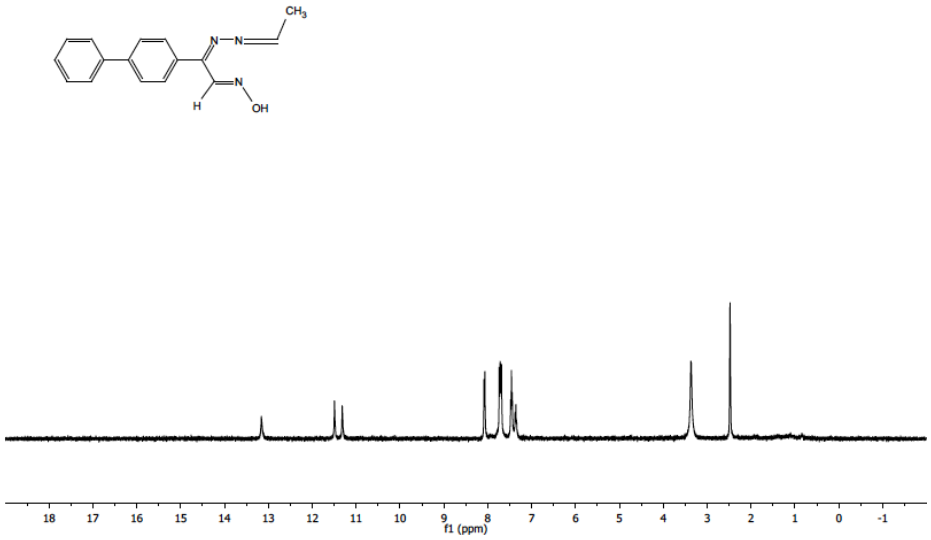
EK 7.2: Sentezlenen bazı bileşiklerin ^{1}H-NMR Spektrumları



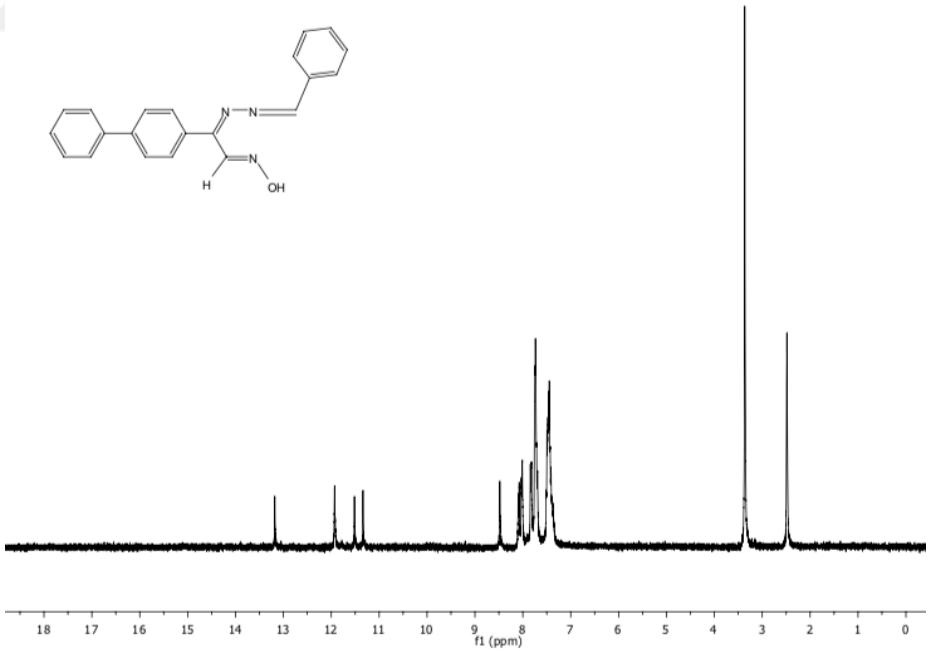
Şekil 7.2.1. 2-(2-benzofuril)-2-oksoasetaldehit oksim bileşiğinin 1H-NMR spektrumu



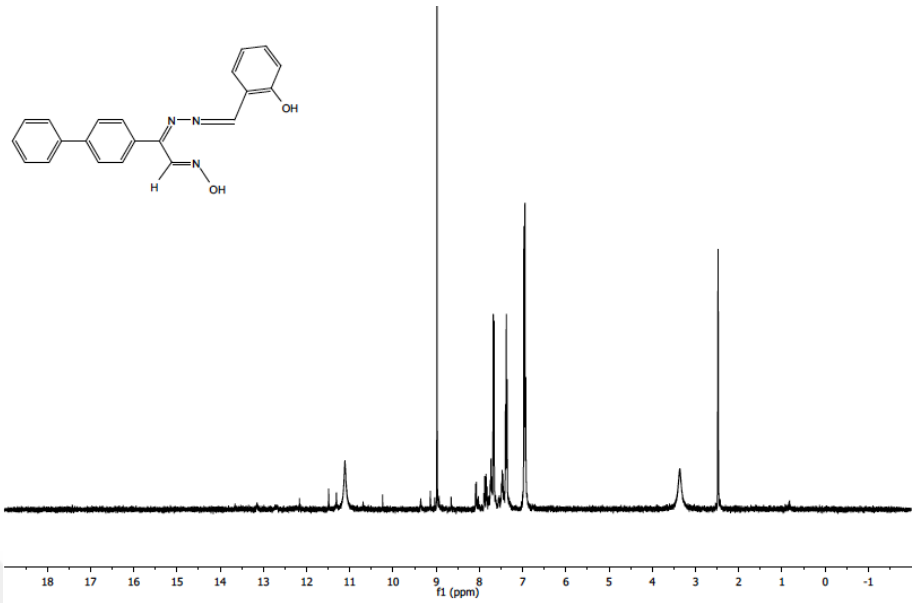
Şekil 7.2.2. 2-(bifenil)-2-(hidrazono)asetaldehit oksim bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



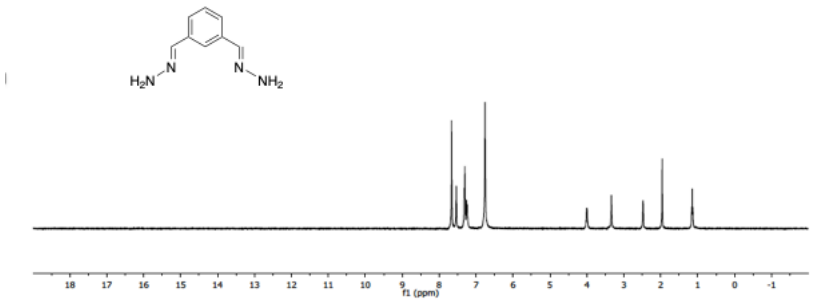
Şekil 7.2.3. 2-bifenil-2-(etilidenhidrazono)asetaldehit oksim bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 7.2.4. 2-bifenil-2-(2-benzilidenhidrazono)asetaldehit oksim bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 7.2.5. 2-bifenil-2-[(2-hidroksibenziliden)hidrazono]asetaldehit oksim bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 7.2.6. 1,3-bis(metilidenhidrazono)benzen bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı **:** Yasemin İPEK

Uyruğu **:** T.C.

Doğum Yeri ve Tarihi **:** Konya / 1992

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Muhittin Güzelkılıç, Meram-KONYA	2009
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi-KONYA	2014
Yüksek Lisans	:	-	
Doktora	:		

YAYINLAR

"Monohydrazo Oximes and Metal Complexes", **İpek, Y.,** Karataş, I, Alıcı, Ö., Nanotechnology And Nanomaterials (NANO-2018), 27-30 August 2018, Kyiv-Ukraine, pp.585.