



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

**BAZI AROMATİK HİDRAZONLARIN OKSİMLER İLE**  
**REAKSİYONU VE ÜRÜNLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Arjan AKBAR HAMEED HAMEED**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Ocak-2017**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Arjan Akbar HAMEED HAMEED tarafından hazırlanan "Bazı Aromatik Hidrazonların Oksimler ile Reaksiyonu ve Ürünlerin Özelliklerinin İncelenmesi" adlı tez çalışması 03/01/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Prof. Dr. Ahmet COŞKUN

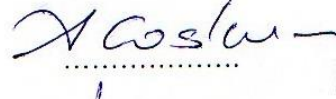
#### Danışman

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ

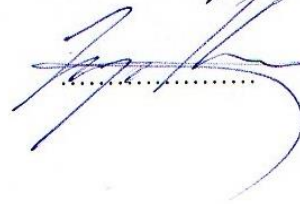
#### Üye

Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ

### İmza







Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

  
Prof. Dr. Mustafa YILMAZ  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 16201100 nolu proje ile desteklenmiştir.

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



İmza

ARJAN AKBAR HAMEED HAMEED

Tarih:22/12/2016

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS

#### BAZI AROMATİK HİDRAZONLARIN OKSİMLER İLE REAKSİYONU VE ÜRÜNLERİN ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

**Arjan AKBAR HAMEED HAMEED**

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ**

**2017, 58 Sayfa**

**Jüri**

**Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ**

**Prof. Dr. Ahmet COŞKUN**

**Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ**

Bu çalışmada asetofenon, 4-asetilbifenil ve 4-asetildifenileter bileşikleri kullanılarak önce bunların keto oksimleri (isonitroso halleri), sonra fenilgliksim ve bunun klorofenilgliksimi sentezlendi. Yine asetofenon, 4-asetilbifenil ve 4-asetildifenileterin hidrazin ile hidrazon bileşikleri sentezlendi. Daha sonra bu hidrazon bileşiklerinin, sentezlenen keto oksimler ile reaksiyonundan kondensasyonu gerçekleştirildi. Ayrıca hidrazon bileşikleri ile klorofenilgliksim ile yer değiştirme reaksiyonları ile hidrazano oksim türevleri izole edildi.

Elde edilen bileşiklerin molekül yapıları Elemental Analiz, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Asetofenon, Bifenil, Difenil eter, Hidrazon, Ketoksim

## **ABSTRACT**

### **MASTER THESIS**

#### **THE CHARACTERISTICS OF REACTION AND PRODUCTS WITH SOME OF THE OXİMES OF AROMATIC HYDRAZONES**

**Arjan AKBAR HAMEED HAMEED**

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

**Advisor: Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ**

**2017, 58 Pages**

**Jury**

**Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ**

**Prof. Dr. Ahmet COŞKUN**

**Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ**

In present study, keto-oximes (isonitroso states) were synthesized first time from acetophenone, 4-acetylbiphenyl and 4-acetyldiphenylether, Then phenylglyoxime synthesize and from it chlorophenylglyoxime was synthesized. In the second stage acetophenone, 4-acetylbiphenyl and 4-acetyldiphenylether with hydrazine and hydrazone compounds were synthesized.. then these hydrazone compounds with the synthesized keto oximes condensation reaction It was carried out. Also hydrazone compounds with chlorophenylglyoxime replacement reactions hydrazano oxime derivatives were isolated.

The molecular structure of all the compounds synthesized Elemental analysis, FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR is illuminated using spectroscopic methods.

**Keywords:** Acetophenone, Biphenyl, Diphenyl ether, Hydrazon, Keto oxime,

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, 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 her safhasında yardımlarını gördüğüm ve bana her zaman destek olan değerli hocalarım Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ ve Arş. Gör. Dr. Önder ALICI' ya teşekkür ederim.

Ayrıca tahsil hayatım boyunca bana destek olan aileme, tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Arjan AKBAR HAMEED HAMEED

KONYA-2017

# İÇİNDEKİLER

|                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ÖZET .....                                                                                             | iv |
| ABSTRACT.....                                                                                          | v  |
| ÖNSÖZ .....                                                                                            | vi |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....                                                                          | ix |
| 1.GİRİŞ .....                                                                                          | 1  |
| 1.1.Oksimler ve Özellikleri.....                                                                       | 1  |
| 1.1.1. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri .....                                                      | 4  |
| 1.1.2. Oksimlerin Kullanım Alanları.....                                                               | 7  |
| 1.2. Oksimlerin Sentez Yöntemleri.....                                                                 | 8  |
| 1.3.Oksimlerin Reaksiyonları .....                                                                     | 10 |
| 1.4. Oksimlerin Kompleksleri .....                                                                     | 15 |
| 2. HİDRAZİNLER.....                                                                                    | 17 |
| 2.2. Hidrazonların Özellikler.....                                                                     | 19 |
| 2.3.Hidrazon Türevlerinin Sentezi ve Özellikleri.....                                                  | 20 |
| 3. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....                                                                            | 22 |
| 4. MATERYAL VE YÖNTEM.....                                                                             | 24 |
| 4.1. Kullanılan Maddeler.....                                                                          | 24 |
| 4.2. Kullanılan Aletler .....                                                                          | 24 |
| 5. DENEYSEL BÖLÜM.....                                                                                 | 25 |
| 5.1. İzonitrosoasetofenon Sentezi(I) .....                                                             | 25 |
| 5.2. Fenilglioksim Sentezi (II) .....                                                                  | 25 |
| 5.3. Klorofenilglioksim Sentezi (III) .....                                                            | 26 |
| 5.4. İsonitrosofenilhidrazon Sentezi (IV). .....                                                       | 26 |
| 5.5. Asetofenonhidrozon Sentezi (V). .....                                                             | 27 |
| 5.6. İsonitroso-4-asetilbifenil sentezi (VI). .....                                                    | 27 |
| 5.7. 4-Asetil difenilhidrozon Sentezi (VII). .....                                                     | 28 |
| 5.8. İsonitroso-4-asetildifenileter sentezi (VIII).....                                                | 28 |
| 5.9. 4-Asetil difenileterhidrozon Sntezi (IX). .....                                                   | 29 |
| 5.10. 2-((1-(4-fenoksifenil)etilidin)hidrazon)-2-fenilasetaldoksimSentezi (X). ....                    | 29 |
| 5.11. 2-((1-(4-fenoksifenil)etilidin)hidrazon)-2-fenilasetaldoksimSentezi(XI).....                     | 30 |
| 5.12. Hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-fenil-(1-feniletilidin)asetimidohidrazit Sentezi (XII).....         | 30 |
| 5.13. 3-(2-(1-([1,1'-bifenil]-4-yl)etilidin)hidrazinil)-4-fenil-1,2,5-okzadiazol Sentezi (XIII). ..... | 31 |
| 5.14. 3-(2-(1-(4-fenoksifenil)etilidin)hidrazinil)-4-fenil-1,2,5-okzadiazol Sentezi (XIV). .....       | 31 |

|                                                                                                                           |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRMESİ.....</b>                                                                                 | <b>32</b> |
| <b>7. EKLER .....</b>                                                                                                     | <b>36</b> |
| <b>EK-7.1. Ligandların 1H-NMR Spektrumları.....</b>                                                                       | <b>36</b> |
| 7.1.1. İzonitrosoasetofenon 'in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu (I) .....                                                    | 36        |
| 7.1.2. İsonitrosofenilhidrazon'un <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (IV). .....                                                | 37        |
| 7.1.3. İsonitroso-4-asetilbifenil'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (VI). .....                                             | 37        |
| 7.1.4. 4-Asetil difenilhidrozon'un <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (VII). .....                                              | 38        |
| 7.1.5. İsonitroso-4-asetildifenileter <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (VIII). .....                                          | 38        |
| 7.1.6. 4-Asetil difenileterhidrozon'un <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (IX). .....                                           | 39        |
| 7.1.7. Hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-fenil-(1-feniletildin)asetimidohidrazit'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (XII). .....  | 39        |
| 7.1.8. 3-(2-(1-(4-fenoksifenil)etilidin)hidrazinil)-4-fenil-1,2,5-okzadiazol'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu (XIV). ..... | 40        |
| <b>EK-7.2 Ligandların FT-IR Spektrumları.....</b>                                                                         | <b>41</b> |
| 7.2.1. İzonitrosoasetofenon'un FT-IR Spektrumu (I). .....                                                                 | 41        |
| 7.2.2. İsonitrosofenilhidrazon'un FT-IR Spektrumu (IV). .....                                                             | 41        |
| 7.2.3. İsonitroso-4-asetilbifenil'in FT-IR Spektrumu (VI). .....                                                          | 42        |
| 7.2.4. 4-Asetil difenilhidrozonin FT-IR Spektrumu (VII). .....                                                            | 42        |
| 7.2.5. İsonitroso-4-asetildifenileterin FT-IR Spektrumu (VIII). .....                                                     | 43        |
| 7.2.6. 4-Asetil difenileterhidrozon'un FT-IR Spektrumu (IX). .....                                                        | 43        |
| 7.2.7. 3-(2-(1-([1,1'-bifenil]-4-yl)etilidin)hidrazinil)-4-fenil-1,2,5-okzadiazol'in FT-IR Spektrumu (XIII). .....        | 44        |
| 7.2.8. 3-(2-(1-(4-fenoksifenil)etilidin)hidrazinil)-4-fenil-1,2,5-okzadiazol'in FT-IR Spektrumu (XIV). .....              | 44        |
| <b>8. KAYNAKLAR .....</b>                                                                                                 | <b>45</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>                                                                                                     | <b>49</b> |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

- R** : Alkil  
**Ar** : Aril  
**M** : Metal  
**E.N** : Erime noktası  
**DMSO** : Dimetilsülfoksit  
**DMF** : N,N'-Dimetilformamid  
**vic-** : Vicinal  
**THF** : Tetrahidrofuran  
**TEA** : Trietilamin  
 **$\alpha$**  : Alfa  
 **$\sigma$**  : Sigma  
**Me** : Metil  
**Et** : Etil  
**Et<sub>2</sub>O** : Dietil eter  
 **$\mu$ l** : Mikrolitre  
**mL**: Mililitre  
**sec.** : Sekonder  
**prim.** : Primer  
**ter.** : Tersiyer  
**alif.** : Alifatik  
**arom.** : Aromatik  
**o.s.** Oda sıcaklığı  
 **$\delta^+$**  : Kısmi pozitif  
 **$\delta^-$**  : Kısmi negatif  
**NMR** : Nükleer Manyetik Rezonans  
**FT-IR** : Infrared Spektrofotometresi

## 1.GİRİŞ

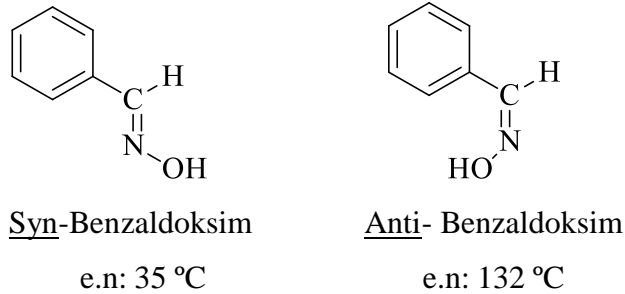
### 1.1.Oksimler ve Özellikleri

Karbonil bilşiklerinin (aldehit ve keton) hidroksilamin ile bir kondenzasyon ürünü olarak isimlendirilebilir. Bunların ürünleri olan basit monooksimler ve dioksimlerin genel formülleri aşağıdaki gibidir.



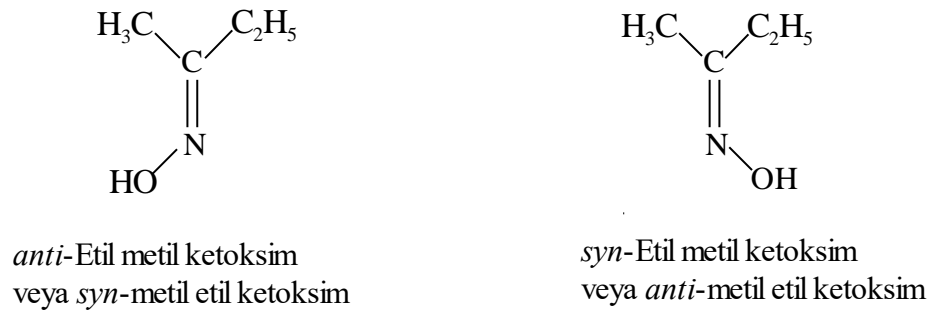
Oksimler, türetildikleri ketonların ve aldehit sonlarına oksim kelimesi eklenerek, asetonoksim  $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{NOH}]$ , asetaldoksim  $(\text{CH}_3\text{CH}=\text{NOH})$ , bezofenonoksim  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NOH}]$  gibi isimlendirilebilirler. Aynı zamanda ana grubun aldehit ve keton olmak şartıyla “hidroksimino” ekiyle de isimlendirilmektedir. Örnek olarak,  $[\text{CH}_3\text{C}(\text{N}-\text{OH})-\text{COOH}]$  bileşiği “2-hidroksiimino-propiyonik asit” olarak isimlendirilir(Chakravorty, 1974)

Oksimlerin geometrik izomerleri genellikle *syn*- ve *anti*- örnekleri ile gösterilir (Smith, 1966). Benzaldoksim bileşiğinde olduğu gibi *syn*- eki, aldoksimlerde, hidroksil grubunun hidrojen ile çift bağ düzleminin aynı tarafında, *anti*- eki ise, hidroksil grubunun hidrojen ile çift bağ düzleminin zıt tarafında olması durumunda kullanılır.



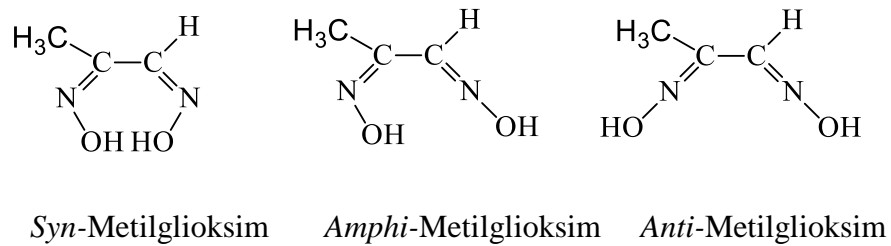
Şekil 1.1. Mono oksimlerde geometrik izomeri

Keto oksimlerin izomerlerinin belirtilmesinde ise bu ekler referans olarak alınan grubun yerine göre seçilir.



Şekil 1.2. Ketoksimlerde geometrik izomeri

*vic*-Dioksimlerin izomerlerinde ise, -OH gruplarının birbirlerinin pozisyonlarına bağlı olarak kullanılmaktadır. Hidroksil gruplarının aynı tarafa yönlendiği yapılar *syn*-, zıt tarafa yönlendiği yapılar *anti*- ve birbirlerine paralel yönlendiği yapılar ise *amphi*- olarak adlandırılabilir (Nesmeyanov, 1974).



Şekil 1.3. *vic*-Dioksimlerde geometrik izomeri

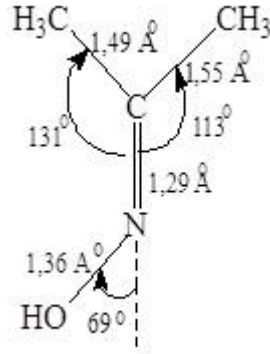
*Anti*-, *syn*- ve *amphi*- formlarında olan oksimler birbirlerinden farklı özellik gösterirler. Örneğin, bazı istisnalar hariç *syn*- ve *amphi* formlarının erime noktaları *anti*- formlarına göre daha düşüktür (Smith, 1966). Yine, *anti*- formu daha kararlı bir yapıya sahiptir. Ayrıca oksimlerin *anti*- formu organik reaksiyonlar için daha müsaittir. Birçok katılma ve ayrılma reaksiyonları bu formda oluşur (Burakevich ve ark., 1971).

Oksimler genel olarak, renksiz, erime noktalarında bozunan ve suda az çözünen maddelerdir. Küçük kütleli moleküller uçuculuğu yüksektir. Dioksim türü bileşiklerde *anti*-izomer, *syn* ve *amphi* izomerlere göre daha az enerjili, yani daha çok kararlıdır (Nesmeyanov, 1974).

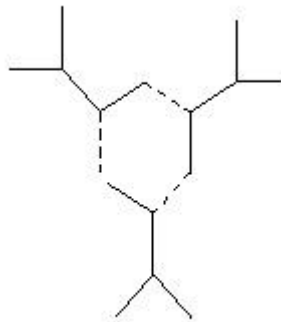
Oksimler, hem bazik hem de asidik özellik gösterirler. Azot atomu üzerindeki ortaklanmamış çift elektron nedeniyle zayıf bazik özellik gösterirler. Ancak, oksimlerin

asidik özellikleri, hidroksil gruplarının oynak protonlardandır. Bu nedenle, amfoter özelliğe sahip olan bu maddeler, baz ve asitlerin seyreltik çözeltilerinde kolayca çözülürler. Basit mono oksimlerin pKa'ları 10–12 arasındadır. *vic*-Dioksimler ise monooksimlere göre daha dikkate değer asidiklerdir. Bunların pKa'ları 7-10 arasında değişir. Oksimlerin yapılarındaki (C=N) gruplarının bazik karakterli oluşu sebebiyle, konsantre mineral asitlerde çözünürler, ancak su ile seyreltiklerinde çöker. Böylelikle hidroklorür kristalleri izole edilir (Hüseyinzade ve İrez, 1990).

Oksimlerin molekül yapıları farklı yöntemlerle ve X-ışınları kristalografisi tekniği ile araştırılmıştır. Oksimlerin bağ uzunlukları ve bağ açıları X-ışınları ölçümlerine göre yapılmaktadır ve asetonoksim için ölçülen değerler ile asetonoksim molekülleri arasında bulunan hidrojen bağından dolayı, bunun kristal halde trimer yapıda olduğu tespit edilmiştir (Bierlein ve Lingafelter, 1951).



Şekil 1.4. Asetonoksimin bağ uzunlukları ve bağ açıları



Şekil 1.5. Asetonoksimin trimer yapısı

**Tablo 1.1.1** Oksimlerde bağ uzunluğu ve bağ açıları.

| Sentez                   | Bağ uzunluğu (Å°) |      | Bağ açısı (°) |
|--------------------------|-------------------|------|---------------|
|                          | C=N               | N=O  |               |
| 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-Kloro-Benzaldoksim | 1.26              | 1.40 | 111           |

### 1.1.1. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Oksimlerin (UV-VIS) spektrumlarında, en önemli özelliği absorpsiyon bandı C=N grubunun  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişine ait band olup, yaklaşık (250-300) nm aralığında görünür. Bileşiklerin geçiş metalleri ile oluşturduğu komplekslerde  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine ait bantlar bir miktar uzun dalga boylarına kaymaktadır. Ayrıca özellikle aromatik halka içeren bileşiklerde bu geçişlere ait absorpsiyon bantları, aromatik halkaya ait B bantları ile girişim yapabilmektedir.

Aldoksim ve ketoksimler için karakteristik IR bantları  $3300-3130 \text{ cm}^{-1}$  deki  $\nu(\text{OH})$ ,  $1660-1600 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C}=\text{N})$  ve  $1000-930 \text{ cm}^{-1}$  deki  $\nu(\text{NO})$  titreşimleridir. (Ungnade ve ark., 1963; Burger ve ark., 1965; Avram ve ark., 1972; Silverstein ve ark., 1974) Seyreltik çözelti veya gaz halinde oksimlerin spektrumları alındığında oksimin (O-H) grubuna ait stretching titreşimi  $3600-3500 \text{ cm}^{-1}$  çıkar ki, bunun nedeni hidroksit (O-H) grubunun serbest olmasıdır. *vic*-Dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirine göre üç farklı durumda bulunmaları mühtemeldir. *anti*-Dioksimlerde (O-H) grupları birbirine karşıt doğrultularda yönelmişlerdir. *anti*-Dioksim (O-H) stretching titreşiminin *anti*-formundaki oksimlerde *amphi*- formundakilere oranla daha yüksek frekansta

bulunduğu literatürlerde kaydedilmiştir (Avram ve ark., 1972; Serin ve Bekaroğlu, 1983).

Benzen-1,2-bis(aminogliksim) için etil alkolde 280, 255, 245 nm'lerde absorpsiyon bantları gözlenmesine karşılık, dimetil formamid (DMF) 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 görülmektedir (Koçak ve Bekaroğlu, 1984)

Oksimlerde konjuge,  $\nu(\text{C}=\text{N})$  bandı 1685-1650  $\text{cm}^{-1}$  yanlarına kadar kayabilir. *Anti*-gliksimlerde  $\nu(\text{C}=\text{N})$  titreşiminin 1621  $\text{cm}^{-1}$  civarında zayıf bir band olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıda olmalarından dolayı ileri gelir.

Oksimlerin (N-O) titreşimine tekabül eden  $\nu(\text{N}-\text{O})$  bandı, 970-925  $\text{cm}^{-1}$  arasında şiddetli bir pik gösterir (Brown, 1955). (N-O) frekansı oksim grubuna bağlı sübstitüentlerin yapısına göre değişiklik gösterir. Örneğin, dimetilgliksim'de 952  $\text{cm}^{-1}$ , *anti*-klorogliksim'de 978  $\text{cm}^{-1}$ , *anti*-diklorogliksim'de 1000  $\text{cm}^{-1}$  'de görülür (Ungnade ve ark., 1963; Avram ve ark., 1972).

Oksimlerin özellikle dioksimlerin komplekslerinde, metale bağlanmanın oksim oksijenleri üzerinde olması halinde, titreşim frekans değerlerinde az da olsa kaymalar meydana gelir. Yine karbon ve azot atomu üzerinde değişik fonksiyonel grup olması, konjugasyona bağlı olarak C=N gerilme bandları, çok az bir kayma ile 1670-1610  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir (Chakravorty, 1974; Keeney ve ark., 1984; Kotali ve Papageorgiou, 1991).

Dioksimler *amphi* yapısında ise, oksim gruplarına ait protonlardan biri, komşu oksimin azotu ile hidrojen köprüsü oluşturur ve yapıdaki (O-H) gruplarının çevreleri farklı olur. Örneğin, siklohegzandiondioksim ve bunun kompleksin IR spektrum pikleri karşılaştırıldığında oksim için 3380  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen (O-H) titreşim bandı, kompleks yapılarında 1775  $\text{cm}^{-1}$  de, ligand (oksim) için 1640  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen (C=N) titreşim bandı kompleks için 1575  $\text{cm}^{-1}$  de ve yine ligand için 960  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen (N-O) bandı kompleks için 1066  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. Komplekslerde 1775  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen absorpsiyon pikleri, kompleks oluşumu ile meydana gelen hidrojen köprülerini göstermektedir.

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

Aldoksimlerin, *anti* ve *syn* olarak adlandırılan iki farklı yapının bulunduğu  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu yardımı ile belirlenebilmektedir. Farklı aldoksimlerin spektrumlarında aldehit protonuna (C-H) ait kimyasal kayma değerleri, birbirinden 0,6 ppm uzaklıkta olan bir dublet şeklinde çıkmaktadır (Patai, 1970). İki farklı absorpsiyonun aynı anda görülmesi *anti* ve *syn* izomerlerinin varlığıyla açıklanabilir.

Dioksimlerde ise, (O-H) protonlarının çevrelerine bağlı olarak *anti*, *syn* ve *amphi* geometrik izomer durumlarına göre  $^1\text{H}$  NMR piklerinde farklılık görülür. *Anti* izomerler 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, yanındaki oksijenle etkileştiğinden, birbirine yakın iki pik görülür. Bu protonlar  $\text{D}_2\text{O}$  ilavesi halinde döteryum ile yer değiştirirler ve  $^1\text{H}$  NMR pikleri kaybolur (Deveci ve ark., 1991; Karataş ve ark., 1991; Sevindir ve Mirzaoğlu, 1992).

Oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymaların ayrıntılı bir şekilde incelenmesi, 1967 yılında Kleinsphen ve arkadaşları tarafından ele alınmıştır. 60 adet oksim bileşiğinin  $\text{DMSO-d}_6$  çözeltilisinde alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarındaki (OH) rezonansı oksim grubuna bağlı süstitüentlere 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.

Metilglioksim, fenilglioksim, N-fenilaminoglioksim gibi mono süstitüe glioksimlerde aldehit protonuna komşu (O-H) protonu, süstitüe oksimdeki (O-H) protonundan daha kuvvetli alanda ortaya çıkmaktadır (Irez ve Bekaroglu, 1983), Bu iki singlet arasındaki fark 0,6 ppm'e kadar ulaşmaktadır. Simetrik olarak süstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde (O-H) protonları iki ayrı singlet halinde görülür (Irez ve Bekaroglu, 1983). Bu iki singlet arasındaki fark 0,6 ppm'e kadar ulaşmaktadır. Simetrik olarak süstitüe olmamış *vic*-dioksimlerde (O-H) protonları iki ayrı singlet halinde görülür.

### 1.1.2. Oksimlerin Kullanım Alanları

Koordinasyon bileşikleri canlı yapılarda büyük öneme sahiptirler. Hayatın devamı için gerekli olan hemoglobindeki hemin prostetik grubu bu tür bileşiklere örnektir. Koordinasyon bileşiklerinin çok önemli bir grubunu oluşturan vic-Dioksimler ve makrosiklik bileşikler çok değişik özellikler göstermektedir. Bu tür bileşikler ticari ve bilimsel bakımdan çok önemli hale gelmiştir (Constantinos , 2005).

Oksimler, aldehit ve ketonlar ile hidroksilaminlerin kondenzasyon ürünleridir. Eczacılıkta, Tarımda, yakıt sanayinde ve birçok alanlarda hem son ürün hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır.

Bazı oksim ve onların farklı oksialkil ve amino türevleri biyolojik ve fizyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, aynı zamanda boyaların, motor yağlarının, lastiklerin, epoksit reçinelerinin v.s bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Ayrıca sanayide kullanılan birçok polimer madde yüksek sıcaklığa, darbeye, ışığa, gerilmeye v.s etkilere dayanma gücü yoktur. Bunların bu eksik özelliklerini iyileştirmek için farklı aktif katkı maddeleri kullanılmaktadır, bu amaçla oksimlerin bazıları da aktif katkı maddesi olarak kullanılır.

Oksim bileşikleri, oksijen tutma, şelat oluşturabilme, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özellikleri yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, anti-oksidant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, böcek ilaçlarında, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı, su geçirmeme özelliğini sağlamada, bazı antibiyotik ilaçlarda (örneğin, Sefalos Porinler), tatlandırıcılarda, hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak, UV-stabilizatörlerinde, parfümlerde v.s kullanılmalarıdır.

Herbisid olarak kullanılan oksimler; süstitüe olmuş piridil-sikloheksandionlar

Yine, insektisid olarak; alkil-aril keton oksimler (Bull ve ark., 1980), ve süstitüe olmuş oksim eterler kullanılır.

Fungusid olarak kullanılan oksimler; benzoin oksim ve türevleri (Massolini ve ark., 1989).

Deri koruyucu olarak kullanılan oksimler; deri ve lifli malzemelerin yumuşaklığını ve su geçirmeme özelliğini artırmak için uygulanan işlemlerde.

Organofosfor zehirlenmelerine ve fosforlu savaş gazlarına karşı kullanılan oksimler; biasetilaminooksim ve piridin-2-aldoksim (Edery ve Schatzberg-Porath, 1958), 3, 3' bispiridinyum mono oksimler (Sikder ve ark., 1992), b3, 3' bispiridinyum mono oksimler .(Inns ve Leadbeater, 1983)

Tıbbi ilaç olarak kullanılan oksimler; 3-hidroksi-5-hidroksimetil-2-metil isonikotinaldoksım (Piridoksal oksim) epilepsi tedavisinde kullanılmaktadır, eritromisin oksimler antibiyotik olarak kullanılır, kortison yapımında kullanılır, o-(w-aminoalkil) oksimler lokal anestetik ve analjezik olarak kullanılırlar (Gümüş, 1999).

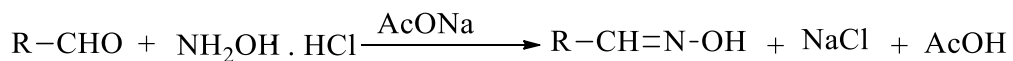
Parfüm sanayisinde kullanılan oksimler; propan tetramer ve propan trimer oksimler, çiçek kokulu parfüm bileşenleri olarak kullanılır, isobütılaldehid oksim, 2-metilbütılaldehit oksim ve izovaleraldehitler, doğada yetişen Hedychium Coronarium bitkisinin baharat kokusuna benzer bir koku meydana getirmek için kullanılır.

Karbon sanayisinde; asetofenon oksimler kopyalama kağıdında boya katkı maddesi olarak kullanılır . Yine dodekanol oksim bazı kimyasal maddelerle karıştırılarak yazıcı mürekkeplerinde katkı maddesi olarak kullanılır.

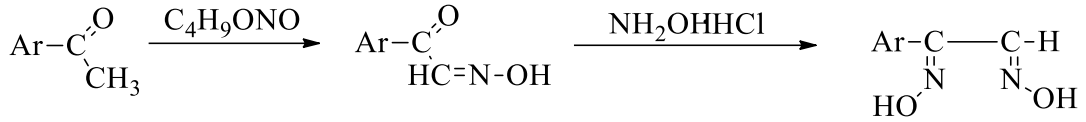
Deterjan sanayinde kullanılan oksimler; o-polyalkoksilat ve o-polyalkoksilat nalkonon oksimler deterjan olarak kullanılır .(Gümüş, 1999).

## 1.2. Oksimlerin Sentez Yöntemleri

**A ) Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonundan:** Oksimler eski zamandan beri aldehit ve ketonların hidroksilamin ile olan reaksiyonundan elde edilmiştir. Reaksiyon kaynama sıcaklığında, sulu alkollü ortamda ve optimum pH'larda gerçekleştirilir (Bierlein ve Lingafelter, 1951).

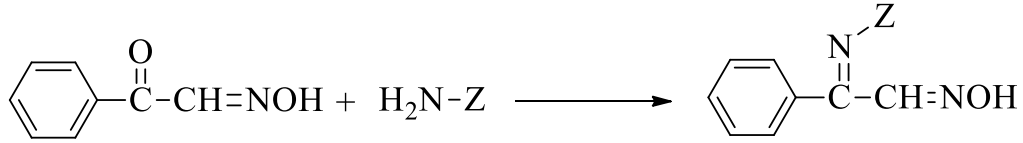


**B) Nitrosolama metodu:** Özellikle  $\alpha$ -keto oksimlerin hazırlanmasında oldukça kullanışlı bir yoldur ve aktif metilen grublu bileşiklerden faydalanılır.  $\alpha$ -Keto oksimlerin (izonitroso oksimler) karbonil grubunun önceki yöntemde olduğu gibi, hidroksilamin ile reaksiyonundan 1,2-( $\alpha$ ,*vic*)dioksimler elde edilir (Burakevich ve ark., 1971; Uçan ve Mirzaogiu, 1990).



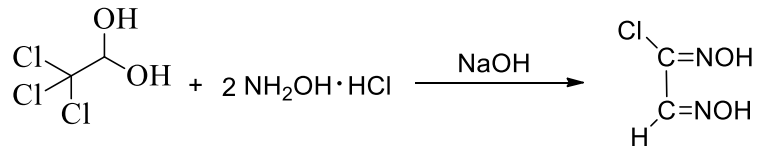
Şekil 1.6. 1,2-*vic*-dioksimlerin genel elde edilme reaksiyonu

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



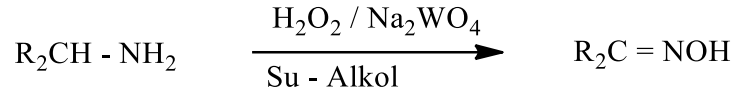
Şekil 1.7. Oksim türevlerinin elde edilme reaksiyonu

**C) Kloralhidrat ile hidroksilamin reaksiyonundan:** *vic*-Dioksimlerin önemli bir üyesi olan klorogliksim, kloralhidrat ile hidroksilaminin reaksiyonundan uygun ortamda elde edilir (Hesse ve Krehbiel, 1955; Gök ve Bekaroğlu, 1981; Deveci, 1994).



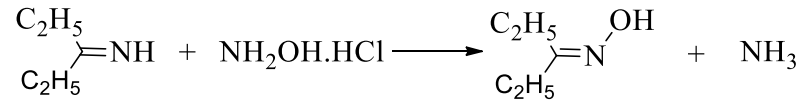
Şekil 1.8. Klorogliksimin elde edilme reaksiyonu

**D) Primer aminlerin yükseltgenmesiyle:** Primer aminler sodyum tungstat katalizörlüğünde hidrojen peroksit ile yükseldiğinde oksimleri verirler (Smith, 1966).



Şekil 1.9. Primer aminlerden oksim elde edilme reaksiyonu

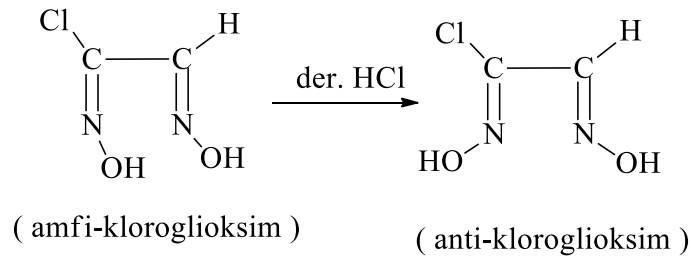
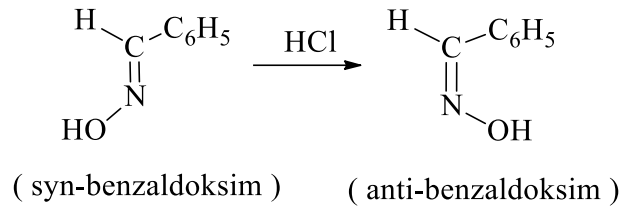
**E) Ketiminlerin hidroksilaminle reaksiyonundan:** Ketiminlerin hidroksil amin ile uygun ortamda kolayca reaksiyonuna girerek oksimleri verirler (Hauser ve ark., 1955).



Şekil 1.10. Ketiminlerden oksim elde edilme reaksiyon

### 1.3. Oksimlerin Reaksiyonları

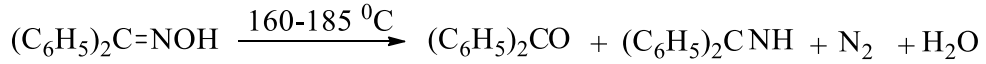
**A) Asitlerin etkisi:** Oksimler oldukça zayıf bazik özellik gösterdikleri için kuvvetli mineral asitlerle tuzlarını oluştururlar. Ayrıca kuvvetli asitler ile izomerik dönüşüm yaparlar. Örneğin dioksimlerin *syn*- ve *amfi*- formları HCl ile *anti*- formlarına dönüşürler (Gök ve Bekaroğlu, 1981).



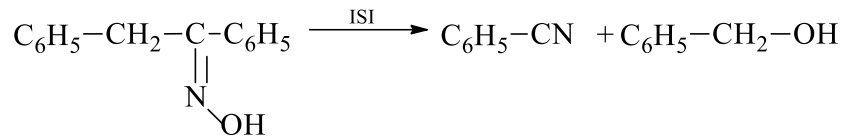
Şekil 1.11. *syn*- ve *amfi*-benzaldoksimlerin *anti*-benzaldoksime dönüşüm reaksiyonu

**B) Isı ve ışık etkisi:** Oksimler yeterince kararlı maddeler olmalarına rağmen,

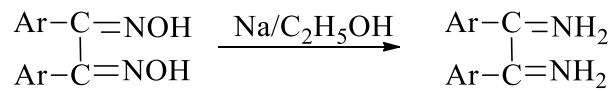
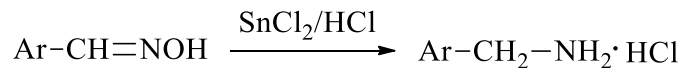
uzun süre ısı, ışık ve hava oksijen altında kaldıklarında bazı bozunmalar olur. Bozunmalar sonucunda genellikle ana karbonil bileşiği ile bazı azotlu maddeler meydana gelir. Örnek olarak; benzofenon oksim ısı tesiriyle bozduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır (Smith, 1966).



Oksimin yapısında  $\alpha$ - hidrojenleri varlığında ise bozunma alkol ve nitrile ayrışma şeklinde gözlenir.

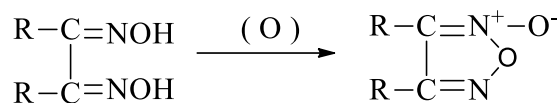
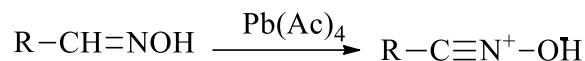


**C) Oksimlerin indirgenmesi:** Oksimler, çeşitli reaktiflerle imin basamağından geçerek, primer aminlere kadar indirgenebilirler. *vic*-Dioksimler de kolayca diaminlere indirgenebilirler (Chakravorty, 1974).



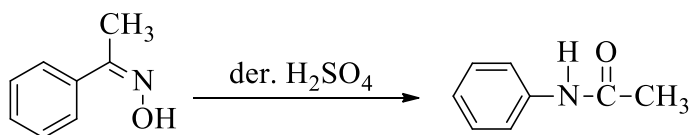
Şekil 1.12. Oksimlerin primer aminlere indirgenme reaksiyonu

**D) Oksimlerin yükseltgenmesi:** Oksimlerin çeşitli yükseltgen maddeler vasıtasıyla değişik ürünler meydana gelir. Örneğin, aldoksimler soğukta oksitlendiğinde nitril oksitleri, *vic*-dioksimler ise furoksanları verir (Chakravorty, 1974).



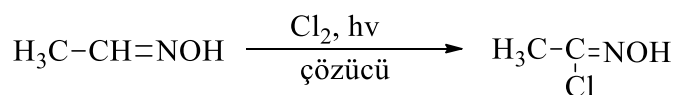
Şekil 1.13. Oksimlerin nitril oksit ve furoksanlara yükseltgenme reaksiyonu

**E) Beckmann Çevrilmesi:** Oksimler özellikle ketoksimler, hidroklorik asit, polifosforik asit, sülfürik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosfor pentaoksit, fosfor pentaklorür varlığında bir çevirmeye uğrayarak amide dönüşümdür. Oksimin alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-süstitüe amidler meydana gelir. Örneğin asetofenonoksim derişik sülfürik asit varlığında Beckmann çevrilmesine uğrayarak asetanilidi verir (Tüzün, 1999).



Şekil 1.14. Oksimlerin Beckmann çevrilme reaksiyonu

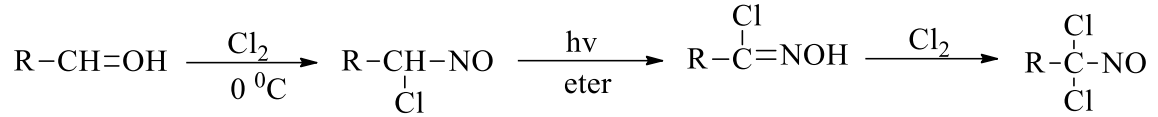
**F) Oksimlerin Klorlanması:** Oksimler uygun bir çözücü (eter, dioksan kloroform, karbondiklorür, asitli su, vb.) içerisinde klorlama vasıtaları ile klorlandığında hidroksamoil klorürleri (oksim klorürler) verirler. Örneğin, asetaldoksimin klorlanmasıyla asetahidroksamoil klorür elde edilir (Wieland, 1907).



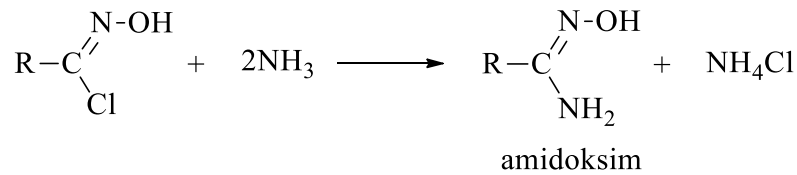
Şekil 1.15. Oksimlerin klorlanma reaksiyonu

Elektrofilik reaktiflerin çoğunluğu, oksimlerin (O veya N) atomlarına etki ettikleri halde, halojenler oksim karbonuna etki ederek halonitrozo bileşiklerini ortaya çıkarırlar. Bu reaksiyonda ilk etkinin azot atomuna mı, yoksa oksijene mi olduğu bilinmemektedir. Aldoksimlerin normal klorlanmasından, klor nitrozo bileşiği üzerinden

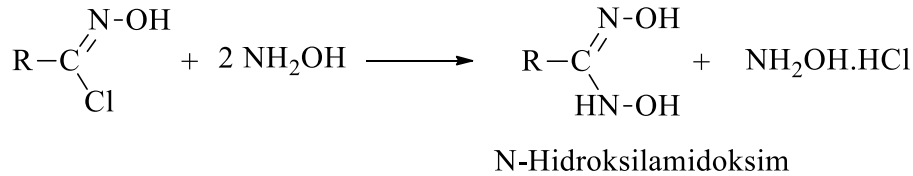
yürüten reaksiyon sonunda, hidroksamik asit klorürleri oluşur. Şayet klorlama ileriye gidecek olursa, sararma ile kendini gösteren bir bozunma ürünü olan 1,1-diklor nitrozo bileşikleri oluşur (Rheinboldt ve Schmitz- Dumont, 1925; Karatas ve Tüzün, 1989; Uçan ve Mirzaogiu, 1990).



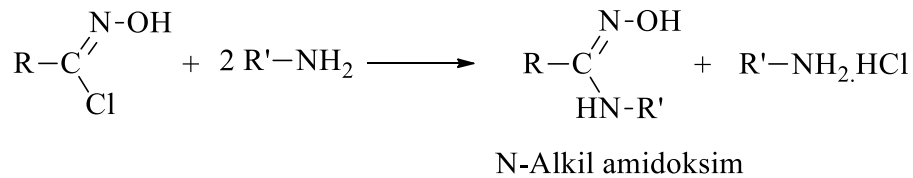
**G) Oksim klorürlerinin reaksiyonları:** Oksim klorürlerinin yani hidroksamoil klorürlerin, çeşitli nükleofillerle reaksiyona girerek kendi yapılarında bulunan klorun yerine diğer gruplar geçebilir. Örneğin, amonyak ile amidoksimleri, hidroksilamin ile de hidroksilamidoksimleri, aminler ile N-süstitue amidoksimleri verirler.



Şekil 1.16. Oksim klorürlerden amidoksim elde etme reaksiyonu

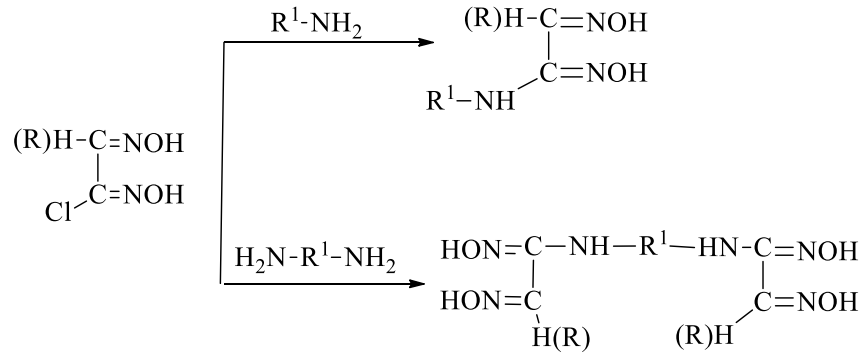


Şekil 1.17. Oksim klorürlerden N-Hidroksilamidoksim elde etme reaksiyonu



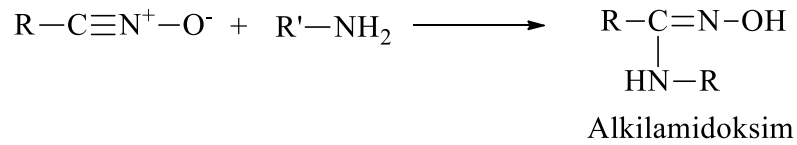
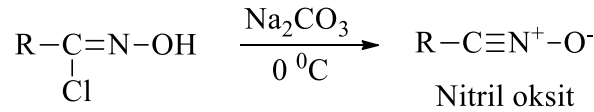
Şekil 1.18. Oksim klorürlerden N-Alkil amidoksim elde etme reaksiyonu

Yine, *vic*-dioksim klorürleri ile mono ve diaminler arasındaki reaksiyonlardan bir çok dioksim ve tetra oksim türevi sentezlenmiştir (Grundmann ve Grünanger, 1971; Chakravorty, 1974; Irez ve Bekaroğlu, 1983; Devci ve ark., 1991; Karataş ve ark., 1991)



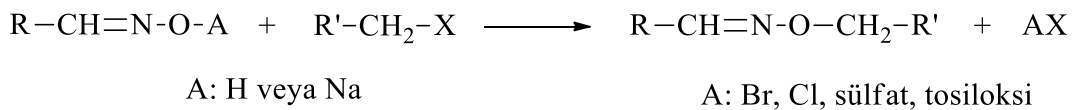
Şekil 1.19. vic-Dioksim klorürlerin mono ve diaminlerle türevlerinin sentezi

Oksimlerin, amidoksim türevleri, aminlerin nitril oksit ve disiyandioksit ile reaksiyonlarından da elde edilir. Mono ve dioksim klorürlerinin soğukta ve bazik ortamda basit nitril oksitler ve disiyandioksitler elde edilir. Bu maddeler çözelti ortamında biraz kararlıdır, ancak oldukça aktif maddelerdir. Bunların çözeltilerine mono ve diaminlerin ilave edilmesiyle amidoksimler elde edilir (Grundmann ve Dean, 1965; Gök ve Bekaroğlu, 1981)



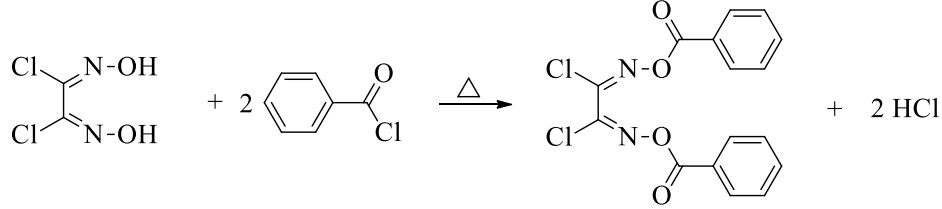
Şekil 1.20. Oksim klorürlerden Alkilamidoksim elde etme reaksiyonu

**H) Alkilleme reaktifleri ile reaksiyonları:** Oksimler polar çözücü ve bazik ortamlarda alkil halojenürler, alkil dülfatlar veya alkil tosilatlar ile reaksiyona girerek oksim eterleri oluştururlar (Baji ve ark., 1995).



Şekil 1.21. Oksimlerin Alkilyasyonu

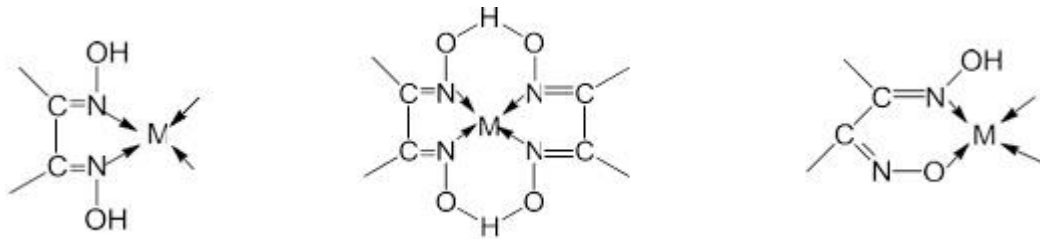
**I) Açılma reaktifleri ile reaksiyonları:** Açılma reaktifleri, oksimler ile reaksiyona girerek *o*-açıl türevlerini oluşturur. Oluşan bu açıl türevleri çok kararsız bileşikler olduklarından bazik ortamda hidrolize uğrayarak oksimleri oluştururlar (Morris ve Freeman, 1979).



Şekil 1.22. Oksimlerin Açılması

#### 1.4. Oksimlerin Kompleksleri

Hantzsch ile başlayan oksim kompleksleri üzerindeki çalışmalar, 1905 yılında L. Tschugaefit tarafından nikel metalinin dimetil glioksim ile verdiği kompleksin yapısının aydınlatılmasıyla daha da önem kazanmış ve günümüze kadar farklı yapılarda birçok oksim kompleksleri sentezlenmiş ve yapıları araştırılmıştır (Kurtoğlu, 1999). Dioksimler metal kompleksleri oluştururken azot atomu üzerinden bağlanabildikleri gibi oksijen atomu üzerinden de bağlanabilmektedir. Monoksimler de benzer şekilde metale azot ve oksijen atomu üzerinden bağlanabildiği gibi her ikisi üzerinden de bağlanabilmektedir (Prushan, 2001; Constantinos, 2005).

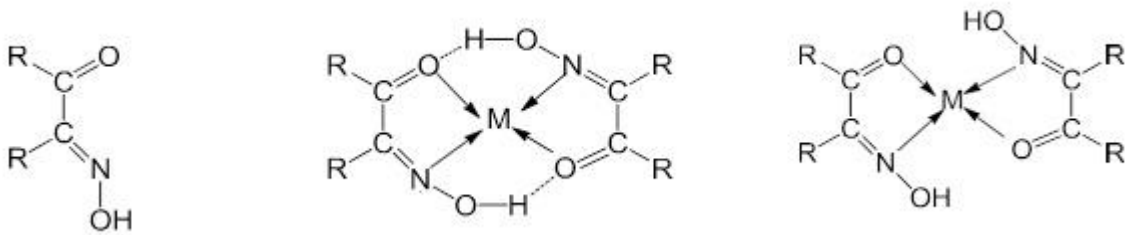


Şekil 1.23. Oksimlerin metal kompleksleri

$\alpha$ -Dioksimlerin nikel(II) ile verdikleri kompleksler, özellikle dimetil glioksim içerisinde, bu yüzyılın başından beri odak noktası olmuştur.  $\alpha$ -Dioksimler nikel(II) ile farklı konfigürasyonda, farklı renk ve özellikte kompleksler vermektedir. Genellikle  $\alpha$ -

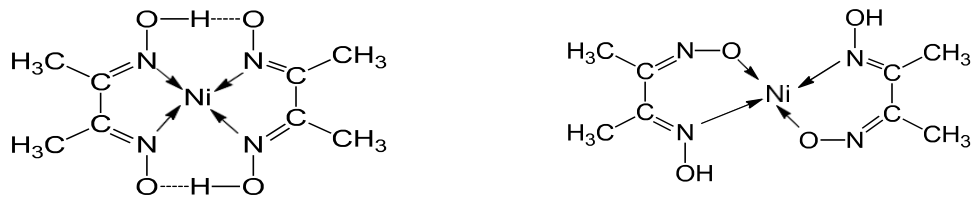
dioksimlerin anti- formlarıyla kiremit kırmızı-turuncu, amphi- formlarıyla yeşil- sarı kompleksler oluştururlar. Ancak kompleksler dönüşüm enerjilerinin düşük olması nedeniyle bu iki form birbirlerine dönüşebilirler.

**Karbonil oksimler:** Karbonil oksimler, geçiş metallere bakır(II), kobalt(II) ve nikel(II) ile (LH)<sub>2</sub>M yapısında kompleksler verirler. Bu kompleksler genellikle kare düzlem veya tetrahedral geometrisindedir (Chakravorty, 1974).



Şekil 1.24. Bir karbonil oksimin tetrahedral ve kare düzlem yapıdaki metal kompleksleri

**Dioksimler:** Dioksimin *anti*- ve *amphi*- halinde olmasına bağlı olarak, dioksimin metallere bağlanması farklı veya aynı donör atomlar üzerinden gerçekleşmektedir. Ligantların anti-formundan sentezlenen nikel(II) kompleksleri kare düzlem geometridedir ve kompleksin rengi kırmızıdır. Amphi- dioksimler ise, azot ve oksijen atomları üzerinden nikel(II)'ye bağlanarak sarı-yeşil renkte kompleksler verirler (Deveci ve İrez, 1996).



Şekil 1.25. Amphi ve anti dioksimlerin nikel(II) kompleksleri

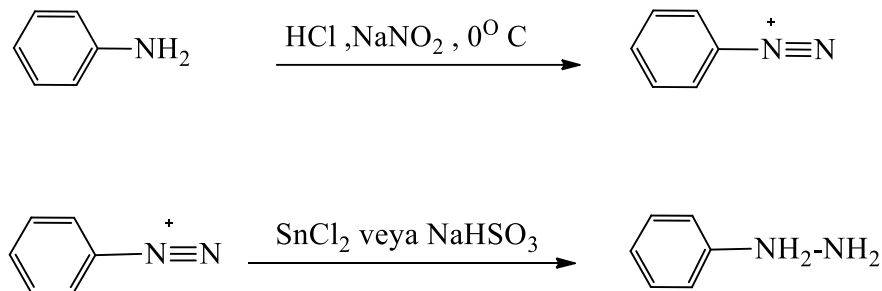
## 2. HİDRAZİNLER

### 1.1. Hidrazilere Giriş

Hidrazin, formülü  $H_2N-NH_2$  olan bir bileşiktir. Erime noktası  $2^{\circ}C$ , kaynama noktası  $113^{\circ}C$  olan hidrazin suda çok çözünür ve indirgen bir özelliğe sahiptir.

Hidrazin, 2. Dünya savaşından bugüne kadar roketlerde itici faktör olarak kullanılmaktadır. Ayrıca plastik maddelerde şişirme etkisi, kazan sularında oksijen giderici, yakıt pillerinde yanıcı olarak kullanılır. Aynı zamanda bu madde çok zehirli ve korozyona neden olan bir sıvıdır. Örneğin, fenilhidrazin deriye temas ederse kuvvetli zehirlenmeye neden olur (Smith, 1966).

Hidrazinin bir veya birkaç hidrojeni yerine hidrakerbon kökü geçerek türevleri oluşur. Örneğin fenilhidrazinin yapısı  $C_6H_5-NH-NH_2$  ve anilin diazolanması neticesi oluşan diazonyum tuzunun indirgenmesiyle elde edilir.



Şekil 2.1. Hidraziler

İzopropil hidrazin  $[(CH_3)_2CHNHNH_2]$  ve p-tolilhidrazin' de  $(p-CH_3C_6H_4-NHNH_2)$  olduğu gibi, hidraziler bağlanan grubun adını ve "hidrazin" son eki kullanılarak adlandırılırlar. Hidrazin fonksiyon için, ön ek kullanma zorunluluğu olduğu durumlarda, hidrazinoasetikasit  $(H_2NNHCH_2COOH)$ ' de olduğu gibi "hidrazino" ön eki kullanılır. İki veya daha fazla süstitüent olması durumunda süstitüentlerin yerini gösteren semboller kullanılır. Birçok kimyacı (N ve N') sembollerini kullanırlar. Fakat IUPAC kuralına göre, Chemical Abstract' larda, bir ve iki rakamları kullanılır. Disüstitüe hidraziler için "sym" (simetrik) ön ekinin kullanılması  $CH_3NHNHCH_3$ 'de olduğu gibi yaygındır. Bu bileşik 1,2- dimetilhidrazin,

N,N'-dimetilhidrazin veya sym-dimetilhidrazin olarak adlandırılabilir. N,N'-Difenilhidrazin ( $\text{Ø-NHNH-Ø}$ ) genellikle hidrozo-benzen olarak bilinir. N,N,N-trimetilhidrazinyum iyot  $[(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{NH}_2\text{I}^-]$  örneğinde olduğu gibi, hidrazinden türeyen iyonlar “hidrazinyum” olarak adlandırılırlar. Aynı zamanda, bu adlandırma radikal iyonlar içinde kullanılmaktadır. –Hidrazonyum son eki, Chemical Abstract’larda kullanılır. Fakat, -onyum son ekinin kullanımı hidrazon türevleriyle karışmasına neden olmaktadır.

Basit alkil ve aril hidrazinler sıvıdır ve genellikle hafif amonyak kokusuna sahiptirler. Havadan korunduğu takdirde saklanabilirler. Monoalkil hidrazinler aynı molekül ağırlıklı aminler ile karşılaştırıldıklarında, daha yüksek kaynama noktalarına sahip oldukları görülür. Azota bağlı hidrojeni olmayan tetraalkil hidrazinler bile analogları olan hidrkarbonlardan daha yüksek sıcaklıklarda kaynarlar. Örneğin, kaynama noktası  $78^\circ\text{C}$  olan tetrametil hidrazinin kaynama sıcaklığı tetrametil etaninkinden  $15^\circ\text{C}$  daha yüksektir. Hidrojen bağı, monoalkil hidrazinler için kaynama noktasının yükselmesinde en etkili olaydır.

**Tablo 2.1.** Bazı Hidrazinlerin Kaynama Noktaları ve Bazlık Kuvvetleri

| Hidrazin Türleri                        | Kaynama Noktası ( $^\circ\text{C}$ ) | pKa Değerleri |
|-----------------------------------------|--------------------------------------|---------------|
| $\text{NH}_2\text{-NH}_2$               | 113.5                                | 8.07          |
| $\text{CH}_3\text{NH-NH}_2$             | 87                                   | 7.87          |
| $\text{CH}_3\text{NH-NHCH}_3$           | 81                                   | 7.52          |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH}_2$          | 63                                   | 7.21          |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N-NHCH}_3$        | 60/735 mmHg                          | 6.56          |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH-NH}_2$    | 99.5/709 mmHg                        | 7.99          |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-NH}_2$ | 98                                   | 7.71          |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-NH}_2$    | 243.5                                | 5.1           |

Hidrazinlerin alkillenmesi bazlık kuvvetini azaltır ve tetraalkil hidrazinler en güçsüz bazdır. Birçok alkil hidrazinin bazlık kuvveti, amonyum ile anilinin arasındadır. Hidrazinler genelde ekivalent miktardaki asit ile tuz oluştururlar. Diğer yandan, alkil grubu bütilden daha büyük olan, tri ve tetra alkil hidrazinler hemen hemen bazik değildir ve kuvvetli mineral asitlerde bile çözünmezler. Aminlerin tersine hidrazinler, kuvvetli nükleofilik karaktere sahiptir ve alkilleme maddeleri ve karbonil

bileşikleri ile aminlerden daha kuvvetli reaksiyon verir. Paylaşılmamış elektron çiftine sahip iki atom, komşu olduğu zaman, nükleofilik güçleri artmaktadır. Edward ve Pearson bunun elektron çiftlerinin itmesi sonucu meydana geldiğini önermiştir. Sübstitüsyonlar için geçiş devresinde bu elektron çiftlerinden birisi azalır. Benzer bir olay hidroksilaminlerde de gözlenir.

Alkil hidrazinlerin bazlık kuvvetine sübstitüsyon etkisinin tatmin edici açıklaması henüz tam olarak ortaya konamamıştır. Fakat, bazlıkların sterik etkiye bağlı oldukları görülmektedir. Şayet, aminlerdeki N-N bağ uzaklığı C-N uzaklığından daha kısa ise, bu etki aminlerde daha büyük olabilir. Sonuç olarak, sym- ve unsym-dimetilhidrazinlerin N-N bağ uzunluğunun (1.45 Å) N-C bağ uzunluğundan (1.47 Å) daha kısa olduğu gözlenmiştir.

Ters.-hidrazonyumhidroksitler ( $R_3NNH_2^+OH^-$ ), ters-amonyumhidroksitler gibi kuvvetli bazdır. Fakat, N-imit ( $R_3N^+-NH^-$ ) ile eşittir (Smith 1966).

Radikaller renklidir ( sarı-yeşil ), fakat kristal yapıda hidrazinler renksizdir. o- ve p- pozisyonlarında nitro gibi elektron çekici gruplar olduğu zaman, radikallere ayrışması zor meydana gelir ve dimetilamino gibi elektron verici grupların varlığında ise radikallere ayrışma kolay gerçekleşir

## 2.2. Hidrazonların Özellikler.

Basit alkil hidrazon türevleri genellikle sıvıdır ve eğer karbon zinciri küçük ise, suda çözünür. Örneğin, formaldehit dimetilhidrazon 103 °C de erir ve 730 mmHg basıçta 72 °C de kaynar. Fenilhidrazonlar genellikle katıdır fakat alifatik olanların birçoğu oldukça düşük erime noktasına sahiptir. Hidrazon oluşumu çifte bağ oluşumunda rol oynayan azot atomunun bazikliğini azaltır. Aynı yolla, imin oluşumu aminlerin bazlık kuvvetini azaltır. Bu yüzden, fenilhidrazonlar ve semikarbazonlar, kendilerini meydana getiren hidrazinlerden ve semikarbazitlerden önemli derecede zayıf bazdır. Semikarbazonlar semikarbazitlerden  $5^{10}$  kat daha zayıftırlar.

Yapısındaki iki azotun çift bağ ile bağlandığı azinler genellikle sulu asitlerde çözünmezler. Bununla beraber aseton azinin pKb'sinin 9 olduğu rapor edilmiştir (Smith, 1966).



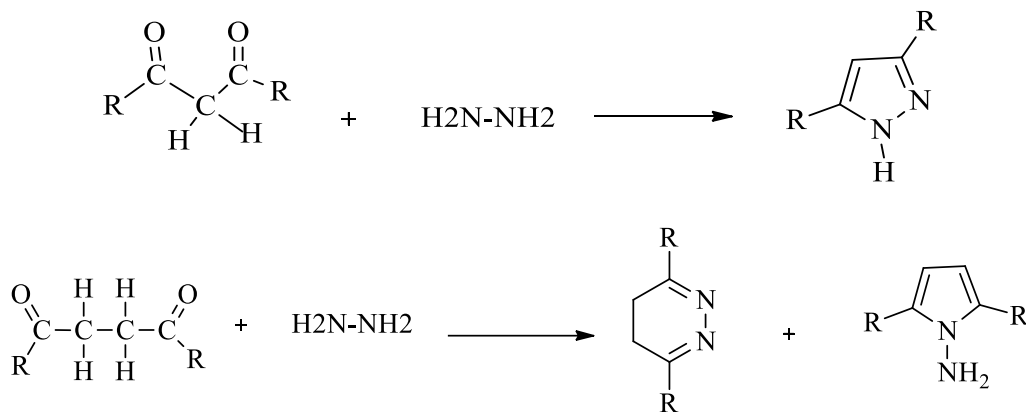
zorlukların üstesinden gelmek için p-nitrofenilhidrazin, 2-4-dinitrofenilhidrazin ve pbromfenilhidrazin gibi yan grup (substitute) bağlı fenilhidrazinler kullanılır. Yan grup bağlı fenilhidrazonlar genellikle iyi kristallenirler ve düşük çözünürlük ve yüksek erime noktasına sahiptirler.

Bir keton ve aldehitin bir hidrazin ile KOH ortamında muameleye tutularak imin oluşma reaksiyonu ilk olarak 1911 yılında birbirinden bağımsız olarak Wolff ve Kishner tarafından keşfedildi. Bu bir keton ve aldehiti bir alkana çevirmek için geçerli bir metottur.  $R_2C=O \rightarrow R_2CH_2$  Wolff-Kishner reaksiyonunun orijinali 240°C gibi yüksek sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Çözücü olarak dimetilsülfoksit kullanılmasıyla oda sıcaklığı civarında da reaksiyon gerçekleşebilir..

Wolff-Kishner reaksiyonu bir hidrazon ara formuna neden olmaktadır ( $R_2C=NNH_2$ ). Baz katalizlenmesiyle çift bağ göçü oluşur ve alkan ürünü elde edildiğinde  $N_2$  gazı reaksiyondan ayrılır. Baz, bir hidrazon anyonu oluştururken zayıf asidik NH protonlarından birini ortadan kaldırdığından çift bağ göçü oluşur.

Hidrazon anyonu birleşik bir rezonans yapıya sahip olduğundan azot ve karbondaki negatif yükler arasında çift bağ oluşur. Sonraki adım azot kaybı ve bir alkil anyon formudur ki, bu olay  $N_2$  molekülünün büyük termodinamik düzenliliği ile yürütülür.

Hidrazinlerle reaksiyona sokulmuş diketonlar halkalı azinler veya onların izomerik eşdeğerlerini oluşturur; 1,3 ve 1,4 diketonlar pirazoller, dihidropridazinleri ve pirolleri hazırlamak için kullanılmıştır (Overberger ve ark., 1966; Clayden ve ark., 2001).



**Şekil 2.4.** 1,3 ve 1,4 diketonlardan pirazoller, dihidropridazinler ve pirollerin eldesi

### 3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

#Mohammed ve Nagendrappa 2003, çalışmada asetofenondan çıkarak isonitroso asetofenonun ve benzeri reaksiyonlar,  $Me_3SiCl$  kullanarak ve izopentilnitrit. (Mohammed ve Nagendrappa, 2003)

# Burokevich, U.V., ve ark., 1971, çalışmalarında asetofenondan çıkılarak isonitroso asetofenonu ve fenil glioksimi sentez edilmiştir. Ayrıca, fenilglioksimin üç izomeri izole edilmiştir(Burakevich ve ark., 1971).

# Uçan ve Mirzaoğlu, 1990, tarafından yapılan bu çalışmada asetofenondan fenilglioksim, klorofenilglioksim ve çeşitli aminler ile klorofenilglioksimin reaksiyonundan süstitüe aminofenilglioksim elde edilmiştir. Ayrıca bu bileşiklerin metal komplekslerini izole edilmiştir(Uçan ve Mirzaogiu, 1990).

# Sevgi, 2004, Yüksek Lisans çalışmasında çeşitli süstitüe aminoglioksimleri sentezleyerek, onların antibakteriyel özelliklerinin incelemesini yapmıştır(Sevgi, 2004).

# Karapınar ve ark., 2004, makalesinde önce bifenilden çıkarak onun dioksimini ve klorobifenilglioksimi sentezlemişlerdir. Sonra bunun amin gruplu Crown eteri ile reaksiyonundan oksim türevlerini sentezleyerek, onun metal kompleksleri hakkında bilgi vermişlerdir(Karapınar ve ark., 2004).

# Karapınar ve ark., 2006, yine bifenilden çıkarak 4-bifenilkloroglioksimi sentezlemişlerdir. Sonra bunun çeşitli amin bileşikleri ile reaksiyonundan oksim türevlerini sentezleyerek, onların metal komplekslerini izole etmişlerdir(Karapınar ve ark., 2006).

# Pasha, M.A. ve Nanjundaswamy H.M., 2004, makalelerinde çeşitli monoketonlardan önce ketoksimleri elde etmişler, sonra bunları hidrazon bileşiklerine indirgemişlerdir.

# Uerpmann, C. ve ark., 2005 yılında yayınladıkları makalelerinde diasetildifenilmetanın hidrazinmonohidrat ile uygun ortamda reaksiyonundan bis-hidrazon bileşimini sentezlemişlerdir(Pasha ve Nanjundaswamy, 2004).

# Dessingiou, J. ve ark., 2014 yılında yapmış oldukları çalışmalarında, önce 2-asetilpirolün hidrazinhidratın kondenzasyonundan hidrazon türev elde etmişler. Daha sonra bunun 2-hidroksi naftilaldehit ile reaksiyonundan hidroksinaftaliden elde etmişlerdir. Bu son ürünün çeşitli katyonlar ile kompleks özelliklerini incelemişlerdir(Dessingiou ve ark., 2014).

# Koçak, N., 1998 yılında tamamlamış olduğu Yüksek Lisans tezinde, isonitrosoasetofenonu hidrazinhidratın kondenzasyonundan önce hidrazo oksim türevini sentezlemiş, sonra bunun benzaldehit, 4-metil benzaldehit ve 4-klor benzaldehit ile reaksiyonundan iminoksileri elde etmiştir. Ayrıca bu son bileşiklerin bazı metal komplekslerini izole etmiştir(Koçak, 1998).

# Sarıkavaklı, N., 1998 yılında tamamladığı Doktora tezinde, anti-kloroglioksimin hidrazin ile reaksiyonundan hidrazinoglioksim elde etmiş, sonra bunun bazı aldehitler ile hidrazon türevlerini sentezlemiştir. Daha sonra bu ürünlerin bazı metal komplekslerini elde ederek, yapılarını aydınlatmaya çalışmıştır(Sarıkavaklı, 1998).

## **4. MATERYAL VE YÖNTEM**

### **4.1. Kullanılan Maddeler**

Bu çalışmada kullandığımız kimyasal maddeler Fluko, Merck ve yerli firmalardan temin edilmiştir. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeleri laboratuvar şartlarında elde edildi. Deneylerde kullanılan çıkış maddeleri ve çözücüler saflaştırılarak kullanıldı.

### **4.2. Kullanılan Aletler**

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

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

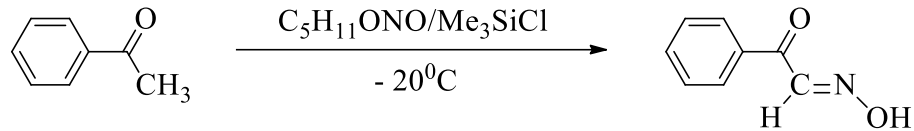
PH metre: Orion Expondoble Ion Analyzer EA 940, Selçuk Üniversitesi Fen-Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

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

## 5. DENEYSEL BÖLÜM

### 5.1. İzonitrosoasetofenon Sentezi(I)

Bu madde literatür bilgilerine göre sentezlendi (Mohammed ve Nagendrappa, 2003).

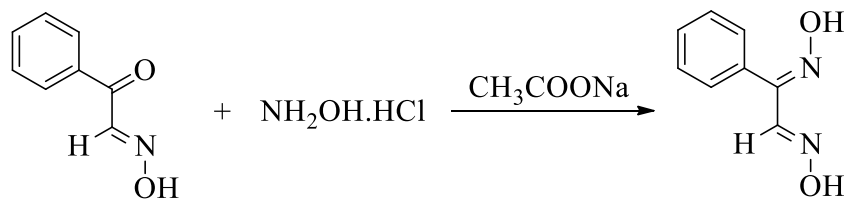


100 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisinde 20 mL diklorometanda çözülmüş 1.19 mL (10 mmol) asetofinon  $-20^{\circ}\text{C}$  ye kadar soğutulurak. Üzerine 5 mL diklorometanda çözülmüş 1.21 mL (11 mmol)  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  karıştırılarak yavaş yavaş 20 - 30 dakika damlatılır sonra 1.67 mL (12 mmol) izopentilnitrit ilave edildi Karışım yeşile dönüştü ve sonra kırmızı renk aldı. 1 saat süre ile karıştırıldı. Karışım bir behere dökülerek 1 gün bekletilir. Sonra, 20 ml hakza eklendi ve reaksiyon normal şekilde işlendi Oluşan kristaller süzülerek su ile yıkanır ve etanol-su (1/2) karışımından kristallendirilir.

E.n:  $125-129^{\circ}\text{C}$ ; Verim: 0.9 g

### 5.2. Fenilglioksim Sentezi (II)

Literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiştir(Burakevich ve ark., 1971; Uçan ve Mirzaogiu, 1990).

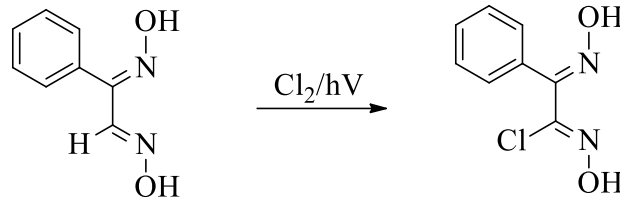


Tek boyunlu 100 mL'lik bir balonda 4g (27 mmol) izonitrosoasetofenon 25 ml etnolde çözlerek ve stokiyometrik oranlarından % 20 fazla  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  (hidroksilamin hidroklorür) ve sodyum asetat alınıp 2/1 oranında 50 ml etanol-su karışımına ilave edilerek 6 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Sıcak karışım bir behere dökülerek 5 gün kendi halinde bekletilir. Oluşan kristaller süzülerek su ile yıkanır ve etanol-su (1/2) karışımından kristallendirilir.

E.n:  $170-175^{\circ}\text{C}$ ; Verim: 3,3 g ( % 75)

### 5.3. Klorofenilgliksim Sentezi (III)

Bu madde literatüre göre sentezlenmiştir (Karatas ve Tuzum, 1989; Uçan ve Mirzaogiu, 1990).

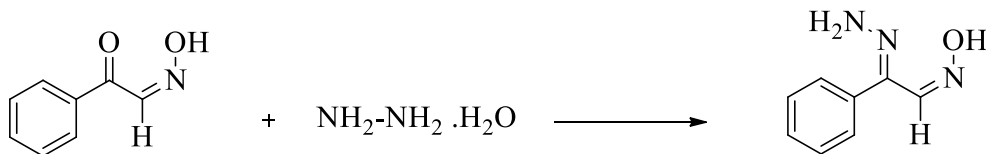


Bu çalışmalarda; 4g (27 mmol) fenilgliksim 25 ml kloroform içinde süspansiyon haline getirilerek yarım saat güneş ışığı altında kuru Cl<sub>2</sub> gazı geçirilir. Yavaş yavaş fenilgliksim kirli beyaz renge döner, sonra (254 nm ) UV ışığı verilerek Cl<sub>2</sub> gazı geçirilmeye bir saat daha devam edilir. Karışımın sıcaklığı 40-50 °C civarına gelir ve karışım tamamen beyazlaşarak çökelti halinde kabın dibinde toplanır. Klorlama tamamlanınca karışım soğutulur, çeker ocakta bir saat bekletilerek klorun fazlası uzaklaştırılır. Çökelti süzülüp birkaç defa kloroform ve su ile yıkanıp etanol-su karışımından kristallendirilir.

E.n: 195-196 °C ; Verim: 3,63 g ( % 75)

### 5.4. İsonitrosofenilhidrazon Sentezi (IV).

Bu madde literatüre göre isonitrosoasetofenon ile hidrazin hidrattan sentezlenmiştir (Koçak ve ark., 2012)

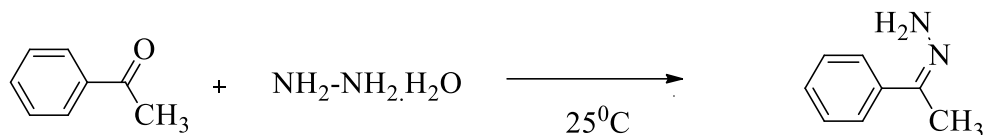


20 ml etanolde çözülmüş 3.9 mL (80 mmol) hidrazin hidrat -10 °C ye kadar soğutularak üzerine 20 mL etanolde çözülmüş 2,98 g (20 mmol) isonitrosoasetofenon karıştırılarak yavaş yavaş damlatılır. 2 saat süre ile karıştırılır. Karıştırma işlemi sona erince su ile seyreltilerek 48 saat buzdolabında bekletilir, oluşan kristaller süzülerek vakumla kurutulur.

E.n. 111-114 °C; Verim: 2,65 g (%74)

### 5.5. Asetofenonhidrozon Sentezi (V).

Bu madde literatüre göre asetofenon ile hidrazin hidrattan sentezlenmiştir (Adams ve ark., 1923; Alici ve Karatas, 2012).

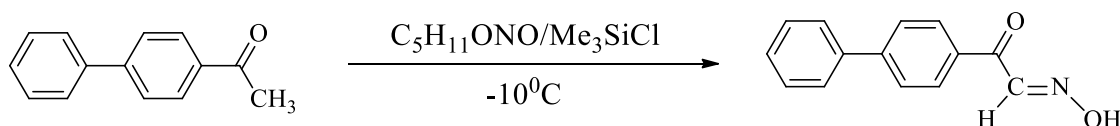


3.9 mL (80 mmol) hidrazin hidrat 25 °C' de 20 ml etenol alkolde iyice çözülür ve üzerine aynı sıcaklıkta 2.35ml (20 mol) asetofenon etenol alkoldeki çözeltisi damla damla 1 saat sürede ilave edilir. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra geri soğutucu altında 5 saat daha devam edilir. Hacmi iki katına çıkana kadar saf su ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında kırk sekiz saat bekletilir. Oluşan sarı renkli çökelek süzülür ve saf su ile birkaç kez yıkanarak kurutulur. Su, etenolde kristallendirilir.

E.n: 123-126 °C; Verim: 2,13 g

### 5.6. İsonitroso-4-asetilbifenil sentezi (VI).

Bu madde literatürden uyarlanarak elde edildi (Mohammed ve Nagendrappa, 2003).

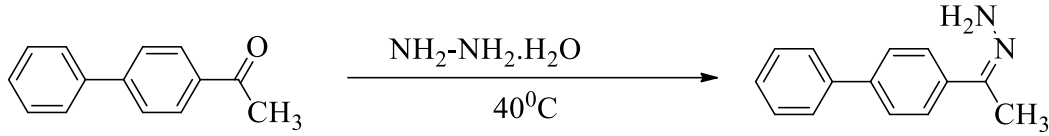


50 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisinde 20 mL diklorometanda çözülmüş 10 mmol (1.962 g) 4-asetil difenil -10 oC ye kadar soğutularak üzerine 5 mL diklorometanda çözülmüş 1.21mL (11 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl karıştırılarak yavaş yavaş 20 - 30 dakikada damlatıldı. Sonra 1.67mL (12 mmol) izopentilnitrit ilave edildi. Karışım önce yeşil ve sonra kırmızı renk aldı. 1 saat süre ile karıştırıldı. Karışım bir behere alınarak 1 gün bekletildi ve sonra, (20 mL) hakzan eklendi. Oluşan kristaller süzülerek su ile yıkandı ve etanol-su (1/2) karışımından kristallendirildi.

E.n. 145-150 °C; Verim: 1,18 g

### 5.7. 4-Asetil difenilhidrozon Sentezi (VII).

Bu madde literatürden uyarlanarak elde edildi (Adams ve ark., 1923; Alici ve Karatas, 2012) .

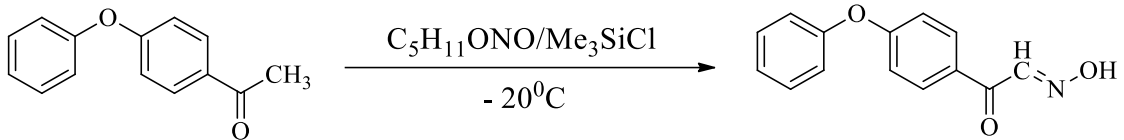


3.9 mL (80 mmol) hidrazin hidrat 25 °C' de 20 ml etenol alkolde iyice çözülür ve üzerine aynı sıcaklıkta 20 mol 3.93g 4-asetil bifenil etenol alkoldeki çözeltisi damla damla 1 saat sürede ilave edilir. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra geri soğutucu altında 5 saat daha devam edilir. Hacmi iki katına çıkana kadar saf su ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında kırk sekiz saat bekletilir. Oluşan sarı renkli çökelek süzülür ve saf su ile birkaç kez yıkanarak kurutulur. Su, etenolde kristallendirilir.

E.n. 153-156 °C; Verim: 2,68 g

### 5.8. İsonitroso-4-asetildifenileter sentezi (VIII).

Bu madde literatürden uyarlanarak elde edildi (Mohammed ve Nagendrappa, 2003)

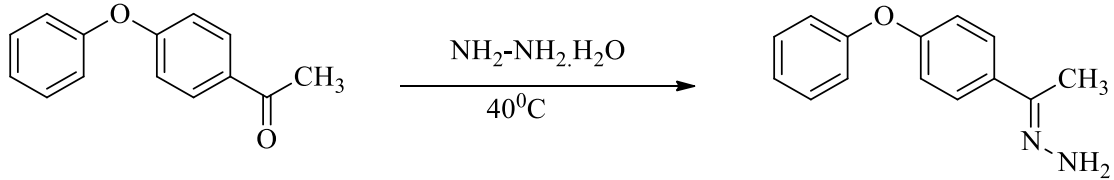


50 mL'lik iki boyunlu bir balon içerisinde 20 mL diklorometanda çözülmüş 10 mmol (2.123 g) 4-asetil difenileter -20 °C ye kadar soğutularak üzerine 5 mL diklorometanda çözülmüş 1.21mL (11 mmol) Me<sub>3</sub>SiCl karıştırılarak yavaş yavaş 20 - 30 dakikada damlatıldı. Sonra 1.67mL (12 mmol) izopentilnitrit ilave edildi. Karışım önce yeşil ve sonra kırmızı renk aldı. 1 saat süre ile karıştırıldı. Karışım bir behere alınarak 1 gün bekletildi ve sonra, (20 mL) hakzan eklendi. Oluşan kristaller süzülerek su ile yıkandı ve etanol-su (1/2) karışımından kristallendirildi.

E.n. 117-119 °C; Verim: 1,81 g

### 5.9. 4-Asetil difenileterhidrozon Sntezi (IX).

Bu madde literatürden uyarlanarak elde edildi (Adams ve ark., 1923; Alici ve Karatas, 2012).

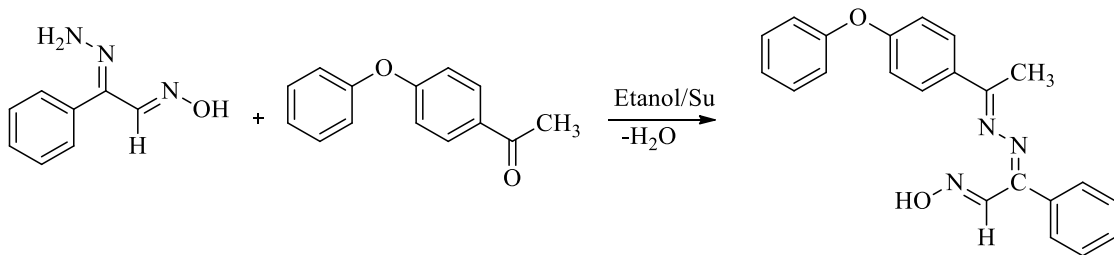


3.9 mL (80 mmol) hidrazin hidrat 25 °C' de 20 ml etenol alkolde iyice çözülür ve üzerine aynı sıcaklıkta 4.25g (20 mmol) 4-asetil bifenileter etenol alkoldeki çözeltisi damla damla 1 saat sürede ilave edilir. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra geri soğutucu altında 5 saat daha devam edilir. Hacmi iki katına çıkana kadar saf su ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında kırk sekiz saat bekletilir. Oluşan sarı renkli çökelek süzülür ve saf su ile birkaç kez yıkanarak kurutulur. Su, etenolde kristallendirilir.

E.n. 75-78 °C; Verim: 3,9 g

### 5.10. 2-((1-(4-fenoksifenil)etilidin)hidrazon)-2-fenilasetaldoksimSentezi (X).

Bu madde literatürden uyarlanarak elde edildi (Koçak ve ark., 2012)

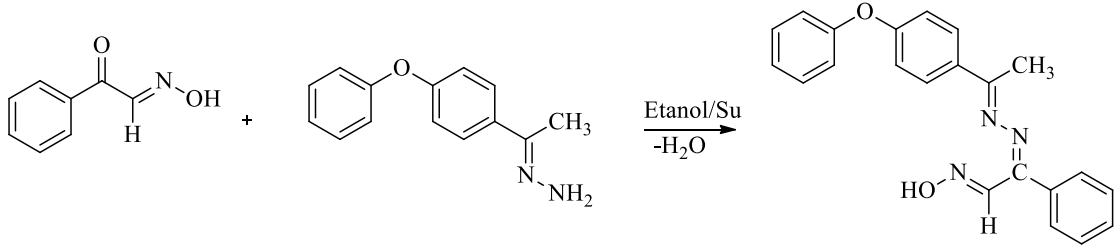


1,63 g (10 mmol) isonitrosifenilhidrazin 20 mL etanolde çözülerek yavaş yavaş 2.123g (10 mmol) 4-asetil difenileter 20 mL etanoldeki çözeltisi ilave edilir. 1 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak çökelek oluşmaya başlayana kadar su ilave edilir. 2 saat karıştırılarak oluşan çökelek süzülür pH=5,5 oluncaya kadar su ile yıkanır, 60-70 °C de vakumlu etüvde kurutulur.

E.n. 165-169 °C; Verim: 1,925 g

### 5.11. 2-((1-(4-fenoksifenil)etilidin)hidrazon)-2-fenilasetaldoksim Sentezi (XI).

Bu madde literatürden uyarlanarak elde edildi (Koçak ve ark., 2012)

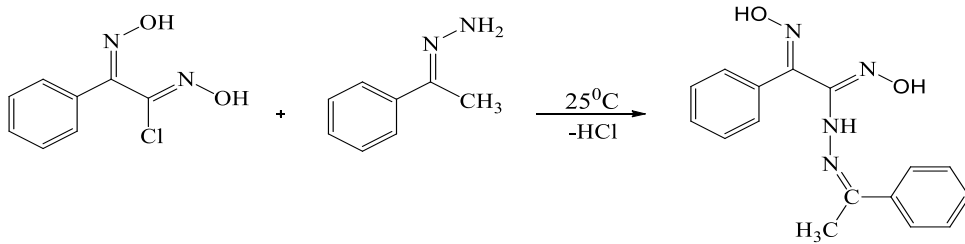


1.49 g (10 mmol) izonitrosoasetofenon 20 ml alkolde çözülür. Üzerine 20 ml alkolde çözülmüş 2.263 g (10 mmol) 4-asetil difenileter hidrozon karıştırılarak ilave edilir. İki saat süre karıştırıldıktan sonra hacmi iki katına çıkarılarak buzdolabında iki gün bekletilir. Oluşan kristaller süzülür ve vakumlu etüvde kurutulur.

E.n. 168-170 °C; Verim: 1,52 g

### 5.12. Hidroksi-2-(hidroksiimino)-2-fenil-(1-feniletildin)asetimidohidrazit Sentezi (XII).

Bu madde mevcut literatürden uyarlanarak elde edildi (Uçan ve Mirzaoğlu, 1990)

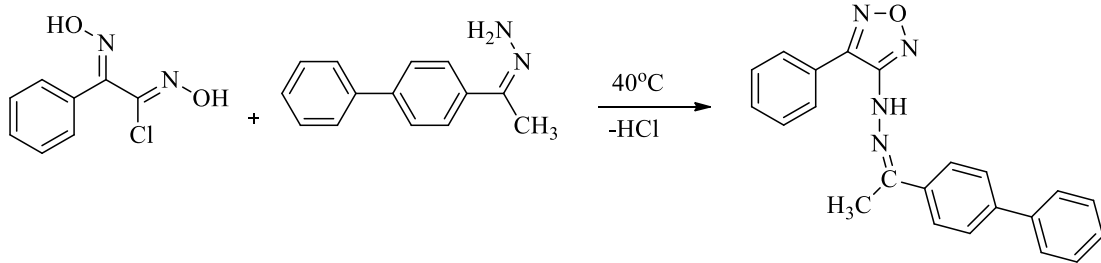


Tek boyunlu 100 mL'lik bir balonda 1.986 g (10 mmol) kloro- fenilglioksim, 50 mL metil alkolde süspansiyon haline getirildi. Üzerine 1.34g (10 mmol) asetofenonhidrozon metil alkoldeki çözeltisi, oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Bu sırada çözelti berraklaştı ve 3 saat karıştırdıktan sonra çözeltiliye su eklenerek çöktürüldü. Çöken madde süzülerek, metil alkol-su karışımından yeniden kristallendirildi.

E.n. 201-205 °C; Verim: 2,42 g

### 5.13. 3-(2-(1-([1,1'-bifenil]-4-yl)etilidin)hidrazinil)-4-fenil-1,2,5-okzadiazol Sentezi (XIII).

Bu madde benzer literatürden uyarlanarak orijinal olarak elde edildi (Kovalenko ve ark., 1994).

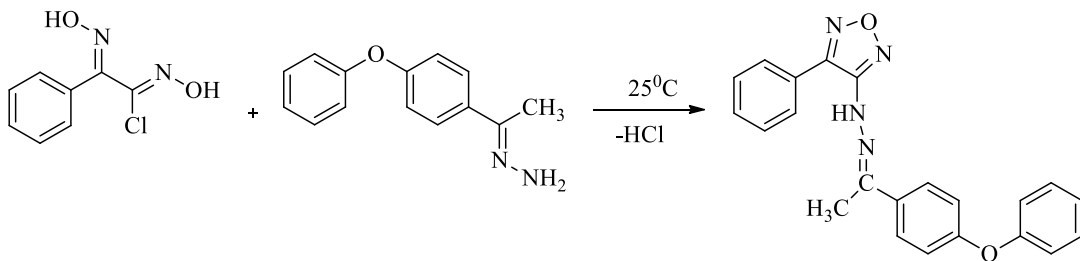


Tek boyunlu 100 mL'lik bir balonda 1.986 g (10 mmol) kloro-fenilglioksim, 50 mL metil alkolde süspansiyon haline getirildi. Üzerine 1.96 g (10 mmol) 4-asetil difenilhidrozon metil alkoldeki çözeltisi, oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Bu sırada çözelti berraklaştı ve 3 saat karıştırdıktan sonra çözültüye su eklenerek çöktürüldü. Çöken madde süzülerek, metil alkol-su karışımından yeniden kristallendirildi.

E.n. 259-262 °C; Verim: 3,67 g

### 5.14. 3-(2-(1-(4-fenoksifenil)etilidin)hidrazinil)-4-fenil-1,2,5-okzadiazol Sentezi (XIV).

Bu maddemevcut literatürden faydalanılarak orijinal olarak elde edildi (Kovalenko ve ark., 1994).



100 mL'lik bir balonda 1.986 g (10 mmol) kloro-fenilglioksim, 50 mL metil alkolde süspansiyon haline getirildi. Üzerine 2.26g (10 mmol) 4-asetil difenileter hidrozon metil alkoldeki çözeltisi, oda sıcaklığında damla damla ilave edildi. Bu sırada çözelti berraklaştı ve 3 saat karıştırdıktan sonra çözültüye su eklenerek çöktürüldü. Çöken madde süzülerek, metil alkol-su karışımından yeniden kristallendirildi.

E.n. 227-230 °C; Verim: 3,925 g

## 6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRMESİ

Bu çalışmada olan maddesi olarak kullanılan, keton'un izopentilnitrit ile  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (klorotrimetilsilan) reaksiyonundan literatürde mevcut olan asetefenondan İzonitrosoasetofenon (I) elde edildi (Mohammed ve Nagendrappa, 2003). Elde edilen üç ketoksimler, İzonitrosoasetofenon ve İsonitroso-4-asetilbifenil ve İsonitroso-4-asetil difenileter (Mohammed ve Nagendrappa, 2003) ketoksim türevleri sentezlenmiştir, fenilglioksim (II) (Burakevich ve ark. 1971, Uçan ve Mirzaoğlu 1990) ve 4-(fenoksi)kloro-fenilglioksim (III) (Karataş,1989; Uçan ve Mirzaoğlu 1990). Elde edilen bileşiklerin erime noktaları literatür bilgileri ile uyum halindedir. Ketoksim ve hidrazin hidrat ile isonitrosofenilhidrazin (IV) (Koçak ve ark., 2012) keton'un hidrazin hidrat ile reaksiyonundan asetofenonhidrozon (V) ve asetil difenilhidrozon (VII) ve 4-asetil difenileterhidrozon (IX) elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin literatürde mevcut olanların erime noktaları, çözünürlükleri ve renkleri hemen hemen bulunmuştur. Orijinal olarak elde edilenlerin erime noktaları ise benzer bileşiklere göre beklenen değerlerdedir.

Bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  ve FT-IR spektrum değerleri tezin Ekler kısmında tablo halinde verilmiştir.

Sentezlerin bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  spektroları Tablo-1'de verilmiştir. Literatürde mevcut ve orjinal olarak sentezlenen bileşiklerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrum pikleri verilen ve beklenen değerlerdedir (Kleinspehn ve ark., 1967; Silverstein ve ark., 1974). Bileşiklerin oksim gruplarına ait O-H pikleri 11.70-11.29 ppm, N-H pikleri 8.40-4.26 ppm, C-H<sub>(arm)</sub> 8.01-6.6 ppm, C-H<sub>(alf)</sub> 2.55-2.39 ppm değerleri arasında görülmektedir. XIII ve XIV nolu bileşiklerde oksim -OH piklerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumların'da görünmeyişi, reaksiyon sonunda bir mol  $\text{H}_2\text{O}$  ayrılması ile halka kapanması olduğunu, yani 1,2,5-okzadiazol halkası oluştuğunu göstermektedir. Bilindiği gibi vic-dioksimler Ni, Co, Cu gibi geçiş metalleri ile kolay kompleks oluştururlar. XIII ve XIV nolu bileşikler ise bu gibi geçiş metalleri ile kompleks oluşturmamaktadır, ki bu da oksim gruplarının halka oluşturduğunun bir göstergesidir.

Elde edilen bileşiklerin FT-IR spektrum değerleri Tablo 2’de verilmiştir. Ölçülen FT-IR pikleri beklenen değerlerdedir (Kleinspehn ve ark., 1967; Silverstein ve ark., 1974) .Sentezlenen bileşiklerin FT-IR gerilme titreşim değerleri N-H: 3380-3320; O-H: 3260-3153; C-H<sub>(arm)</sub>: 3060-3010; C-H<sub>(alf)</sub>: 2975-2919; C=N: 1598-1580; C=O: 1695-1675; N-O: 1080-1010 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenmiştir. Bileşiklerin NMR spektrumlarında belirtildiği gibi, XIII ve XIV nolu bileşiklerin IR spektrumlarında da oksim gruplarına ait O-H pikleri ortaya çıkmamıştır. Bu durum da oksim gruplarının bir mol su kaybetmesi ile halka oluştuğunu göstermektedir. Normal oksim bileşiklerinde 920-1020 cm<sup>-1</sup> civarında gözlenen N-O titreşim bantları XIII ve XIV nolu bileşiklerde 1300 cm<sup>-1</sup>’ye doğru kaymıştır ki, bu değerler oksadiazol bileşiklerinin verdiği N-O-N titreşim pikleri ile uyum halindedir (Kovalenko ve ark., 1994). Sonuç olarak XIII ve XIV nolu bileşikler için beklenen yapılar daha da orijinal bulunmuştur.

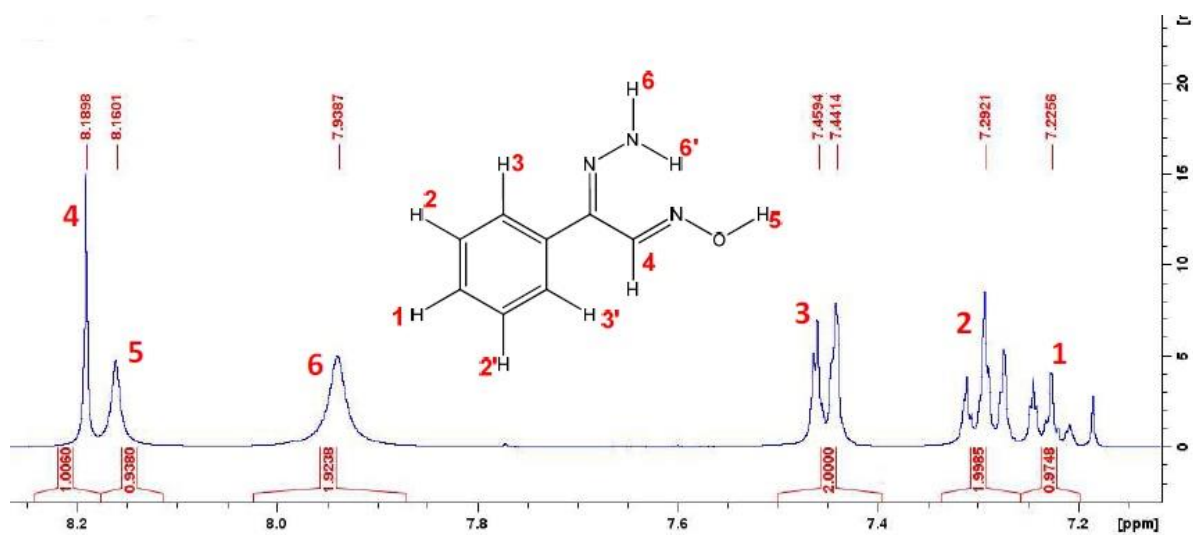
**Tablo 1.** Sentezlenen Bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR Spektrum Değerleri (δ-ppm).

|    | <b>BİLEŞİK</b>                                                          | <b>-CH<sub>(arm.)</sub></b> | <b>-CH<sub>(alf.)</sub></b> | <b>=N-OH</b>             | <b>-NH</b>      | <b>-CH<sub>3</sub></b> |
|----|-------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------------|-----------------|------------------------|
| 1  | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub><br>(I)                    | 7.89-7.43<br>(dd, 5H)       | 5.11<br>(s, 1H)             | 13.63<br>(s, 1H)         | -               | -                      |
| 2  | C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(II)     | 7.84-7.38<br>(m, 5H)        | 5.11<br>(s, 1H)             | 13.63<br>(s, 2H)         | -               | -                      |
| 3  | C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(III)  | 8.05-7.25<br>(dd, 5H)       | -                           | 13.63<br>(s, 2H)         | 8.97<br>(s, 2H) | -                      |
| 4  | C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> O<br>(IV)                  | 8.01-7.19<br>(dd, 5H)       | 5.11<br>(s, 1H)             | 13.67<br>(s, 1H)         | -               | -                      |
| 5  | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub><br>(V)                    | 8.29-7.11<br>(m, 5H)        | 5.11<br>(s, 3H)             |                          | 8.97<br>(s, 2H) | -                      |
| 6  | C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub><br>(VI)                 | 8.00-7.00<br>(m, 9H)        | 5.11<br>(s, 1H)             | 13.67<br>(s, 1H)         |                 |                        |
| 7  | C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub><br>(VII)                 | 7.40-8.30<br>(m, 9H)        | 5.11<br>(s, 3H)             |                          | 8.48<br>(s, 2H) | 1.23<br>(s, 3H)        |
| 8  | C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub><br>(VIII)               | 7.40-8.30<br>(m, 9H)        | 5.11<br>(s, 1H)             | 13.67<br>(s, 1H)         |                 |                        |
| 9  | C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O<br>(IX)                | 7.40-8.30<br>(m, 9H)        | 5.11<br>(s, 3H)             |                          | 8.48<br>(s, 2H) | 1.23<br>(s, 3H)        |
| 10 | C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub><br>(X)    | 7.40-8.30<br>(m, 14H)       | 5.11<br>(s, 4H)             | 13.67<br>(s, 1H)         |                 | 1.23<br>(s, 3H)        |
| 11 | C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub><br>(XI)   | 7.40-8.30<br>(m, 14H)       | 5.11<br>(s, 4H)             | 13.67<br>(s, 1H)         |                 | 1.23<br>(s, 3H)        |
| 12 | C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub><br>(XII)  | 7.40-8.30<br>(m, 10H)       | 5.11<br>(s, 3H)             | 10.70 – 11.90<br>(s, 2H) | 8.48<br>(s, 1H) | 2.95<br>(s, 3H)        |
| 13 | C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub><br>(XIII) | 7.40-8.30<br>(m, 14H)       | 5.11<br>(s, 3H)             |                          | 8.48<br>(s, 1H) | 1.23<br>(s, 3H)        |
| 14 | C <sub>22</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub><br>(XIV)  | 7.40-8.30<br>(m, 14H)       | 5.11<br>(s, 3H)             |                          | 8.48<br>(s, 1H) | 1.23<br>(s, 3H)        |

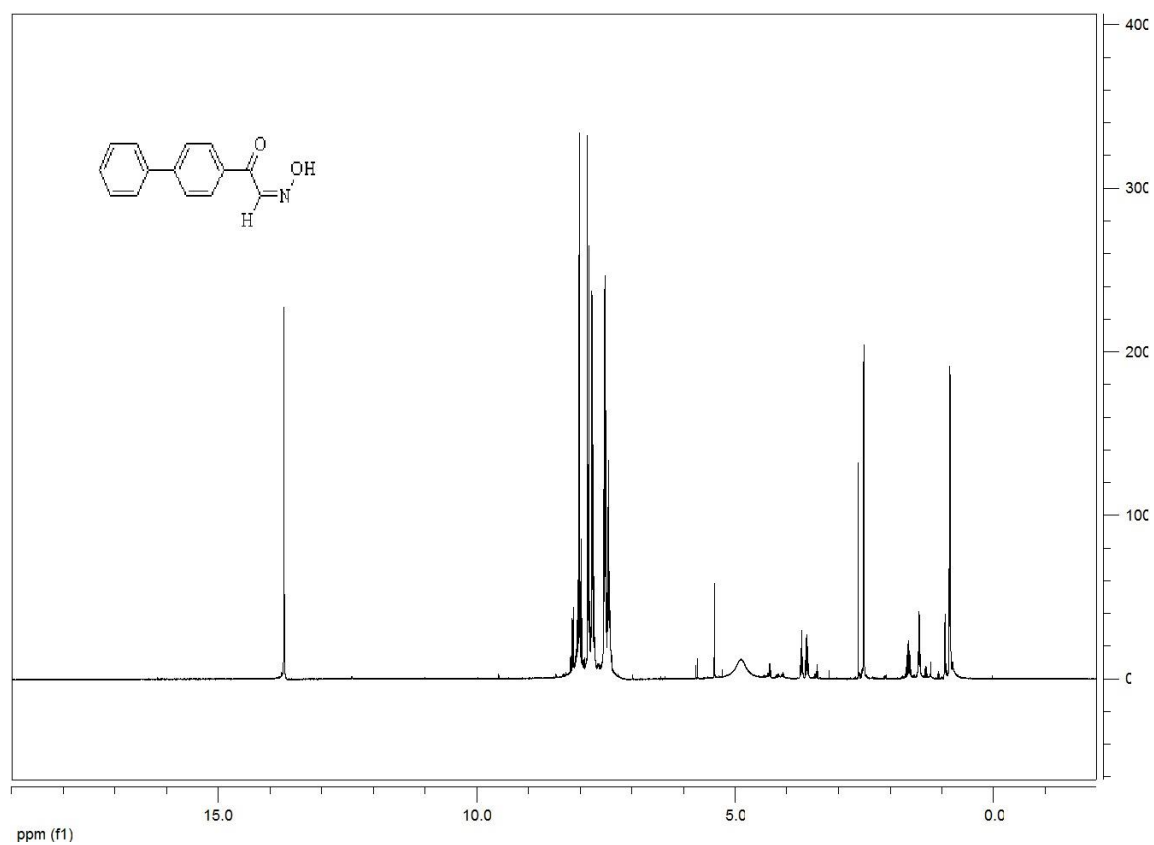
**Tablo 2.** Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrum Değerleri (cm<sup>-1</sup>).

| Bileşikler                                                        | $\nu(\text{CH})_{\text{arm.}}$ | $\nu(\text{CH})_{\text{alf.}}$ | $\nu(\text{OH})$ | $\nu(\text{NH})$ | $\nu(\text{C-Cl})$ | $\nu(\text{C=N})$ | $\nu(\text{C=O})$ | $\nu(\text{NO})$ |
|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$<br><b>(I)</b>                   | 3040                           | 2930                           | 3250             | -                | -                  | 1590              | 1695              | 1020             |
| $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$<br><b>(II)</b>         | 3025                           | 2920                           | 3250             | -                | -                  | 1590              | -                 | 1022             |
| $\text{C}_8\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_2$<br><b>(III)</b>      | 3060                           | -                              | 3245             | -                | 760                | 1592              | -                 | 1023             |
| $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$<br><b>(IV)</b>           | 3020                           | 2930                           | 3250             | 3370             | -                  | 1580              | -                 | 1015             |
| $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2$<br><b>(V)</b>                 | 3015                           | 2925                           | -                | 3360             | -                  | 1598              | -                 | -                |
| $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$<br><b>(VI)</b>            | 3010                           | 2975                           | 3260             | -                | -                  | 1595              | 1675              | 1016             |
| $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$<br><b>(VII)</b>            | 3050                           | -                              | -                | 3365             | -                  | 1586              | -                 | -                |
| $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$<br><b>(VIII)</b>          | 3012                           | 2919                           | 3250             | -                | -                  | 1586              | 1676              | 1010             |
| $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$<br><b>(IX)</b>     | 3040                           | 2970                           | -                | 3380             | -                  | 1590              | -                 | -                |
| $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$<br><b>(X)</b>    | 3045                           | 2977                           | 3165             | -                | -                  | 1582              | -                 | 1080             |
| $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$<br><b>(XI)</b>   | 3045                           | 2977                           | 3165             | -                | -                  | 1582              | -                 | 1080             |
| $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$<br><b>(XII)</b>  | 3018                           | 2982                           | 3153             | 3335             | -                  | 1588              |                   | 1018             |
| $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$<br><b>(XIII)</b> | 3015                           | 2980                           |                  | 3320             | -                  | 1590              |                   | 1320             |
| $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_3$<br><b>(XIV)</b>  | 3012                           | 2925                           |                  | 3360             |                    | 1587              |                   | 1275             |

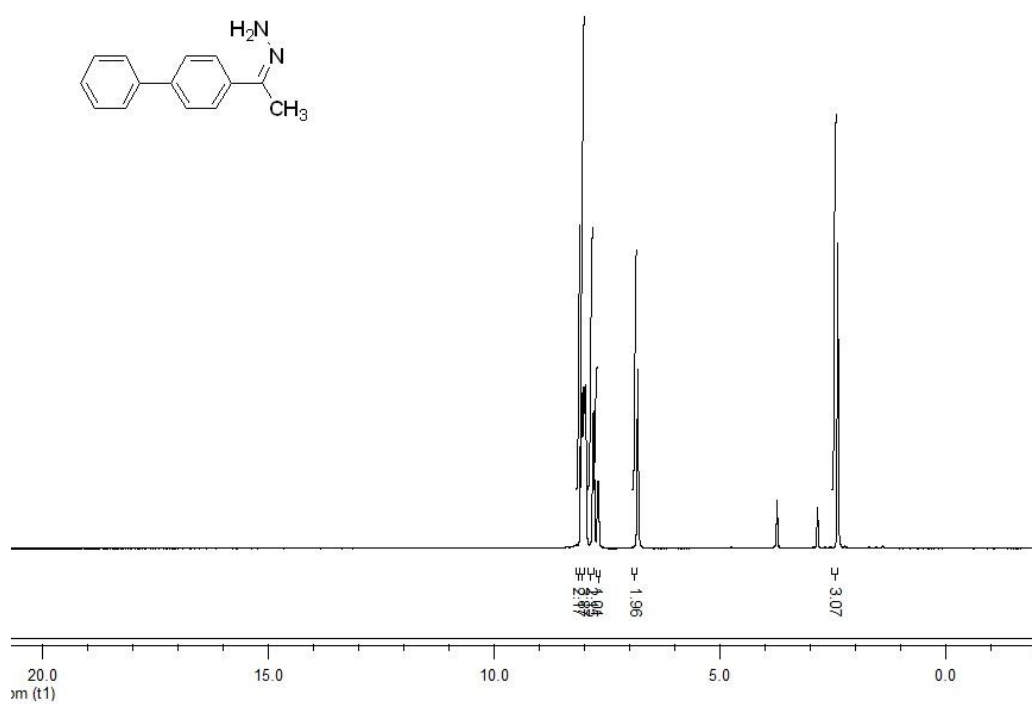




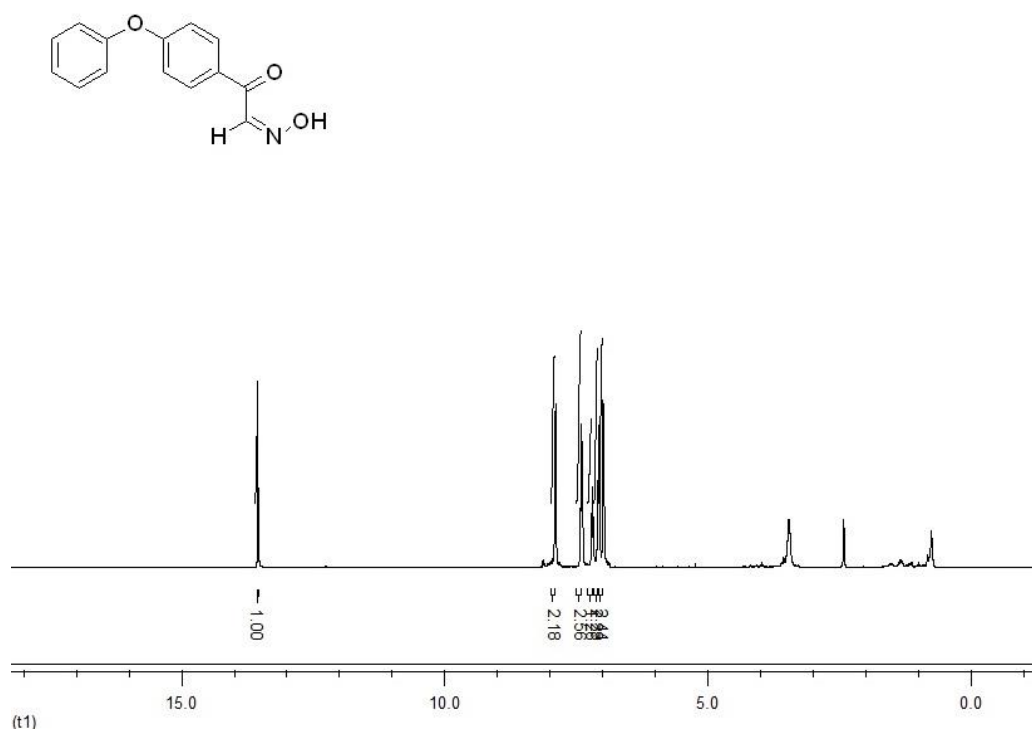
7.1.2. İsonitrosofenilhidrazon'un <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (IV).



7.1.3. İsonitroso-4-asetilbifenil'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu (VI).

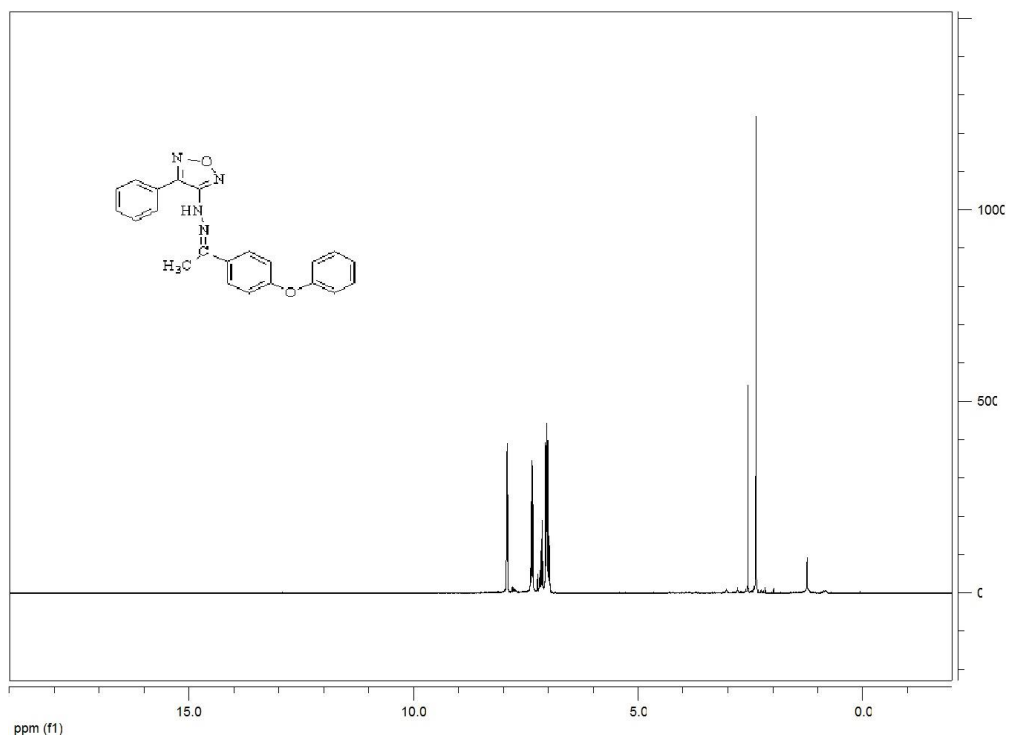


7.1.4. 4-Asetil difenilhidrozon'un  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (VII).



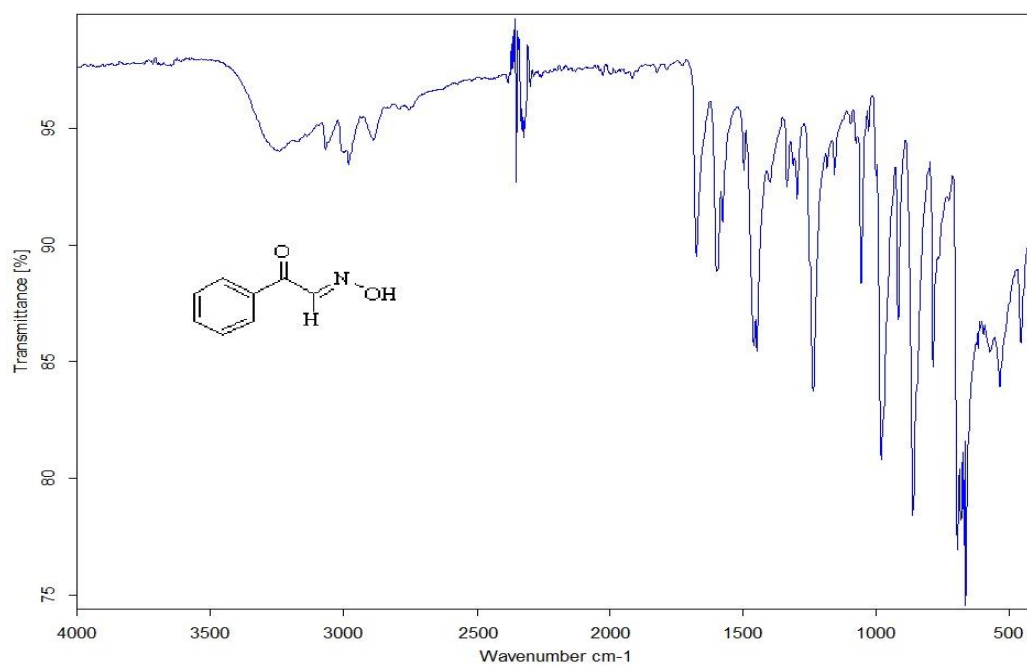
7.1.5. İsonitroso-4-asetildifenileter  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu (VIII).



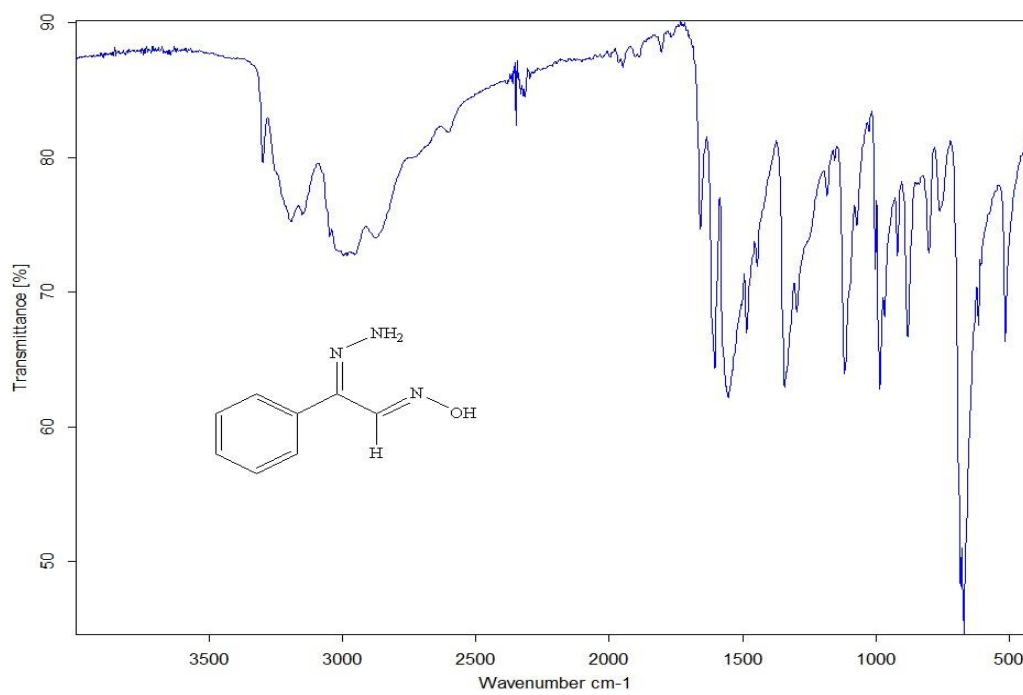


**7.1.8.** 3-(2-(1-(4-fenoksifenil)etilidin)hidrazinil)-4-fenil-1,2,5-okzadiazol'in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu (**XIV**).

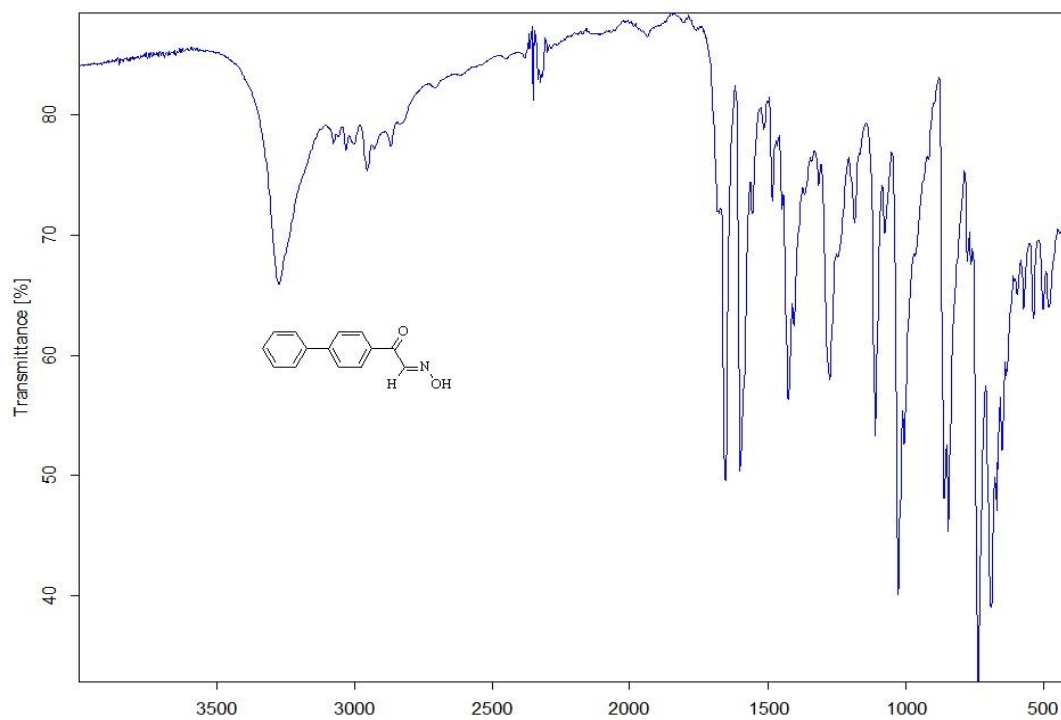
## EK-7.2 Ligandların FT-IR Spektrumları



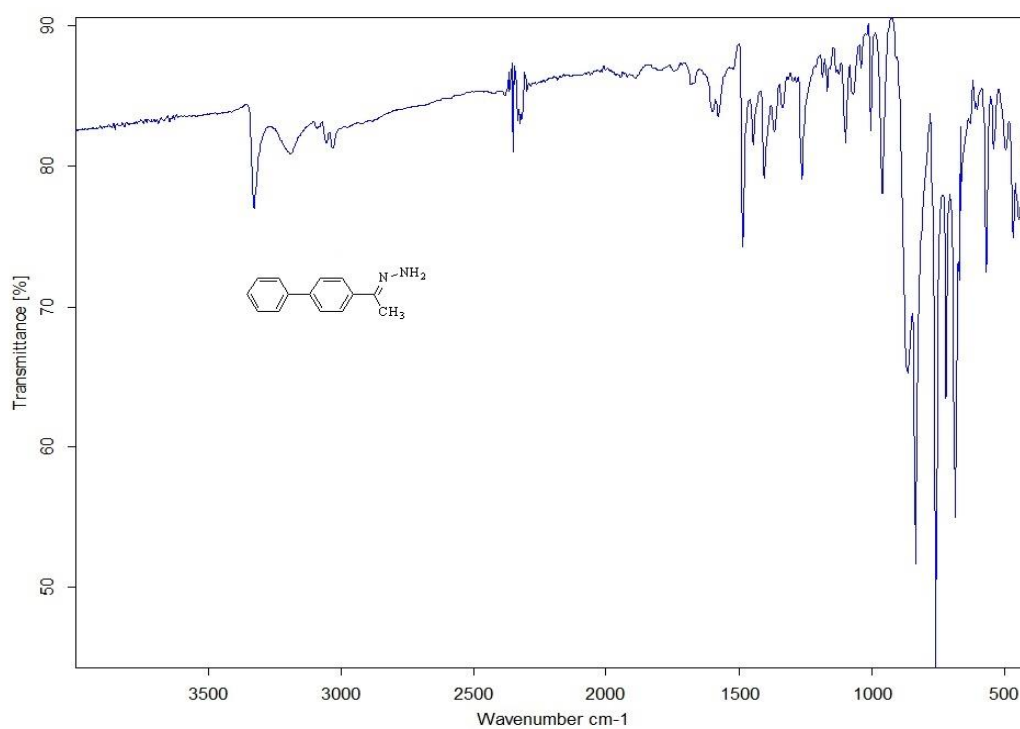
7.2.1. İzonitrosoasetofenon'un FT-IR Spektrumu (I).



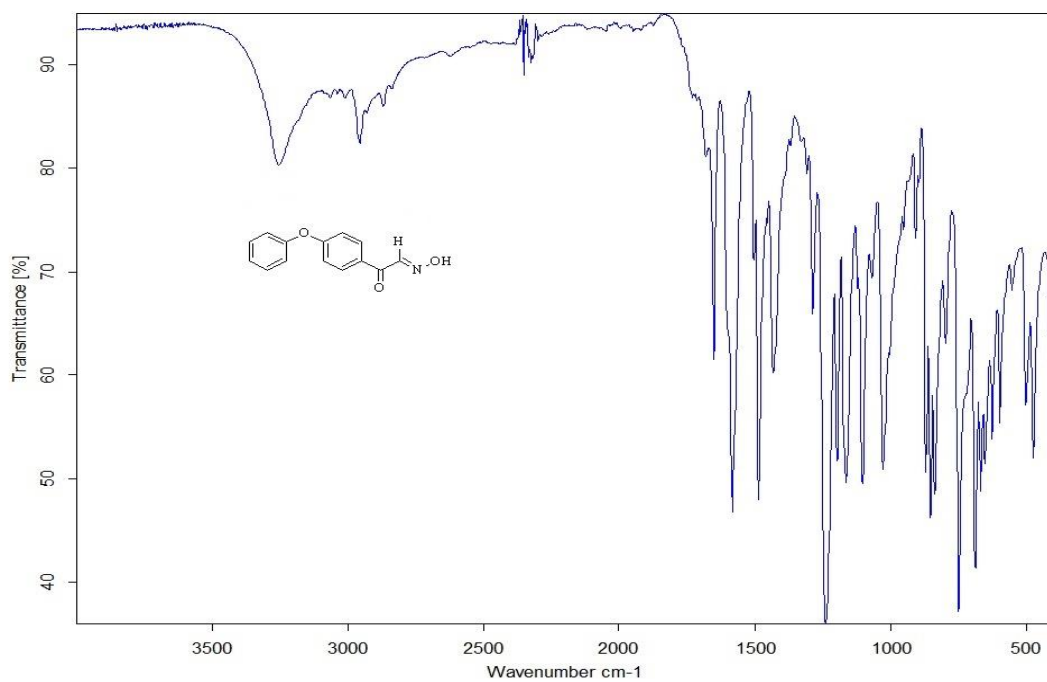
7.2.2. İsonitrosafenilhidrazon'un FT-IR Spektrumu (IV).



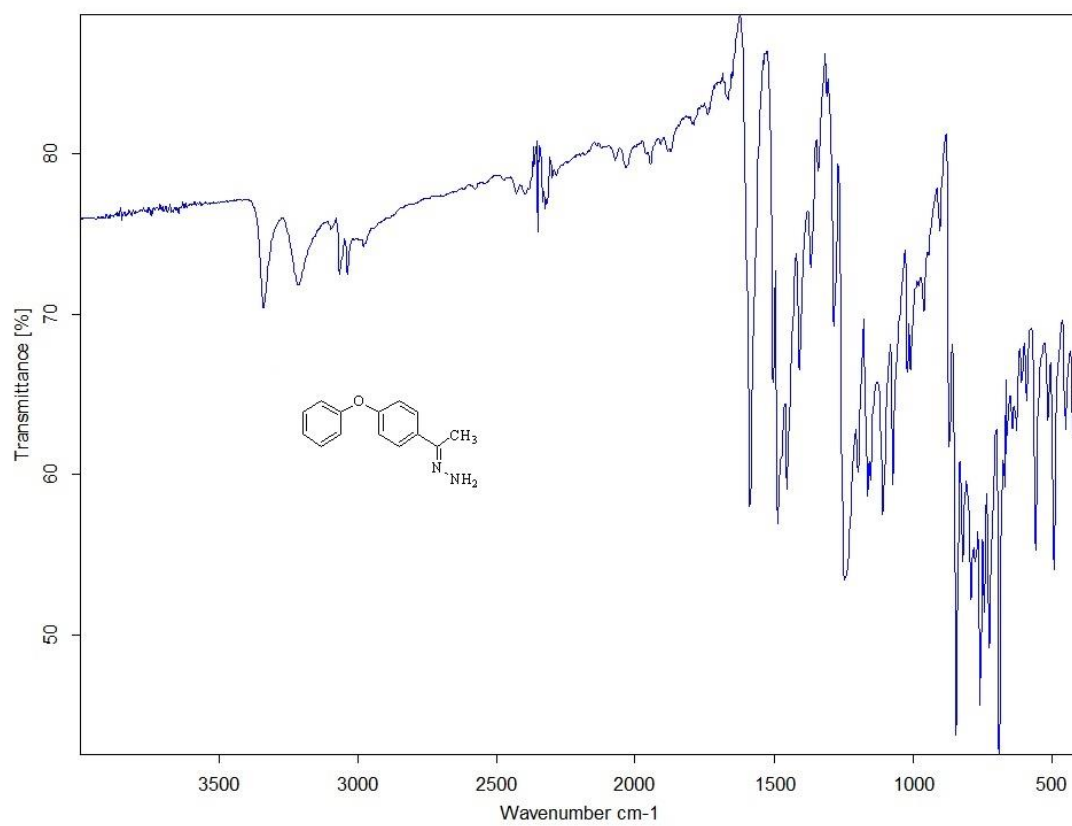
**7.2.3.** İsonitroso-4-asetilbifenil'in FT-IR Spektrumu (VI).



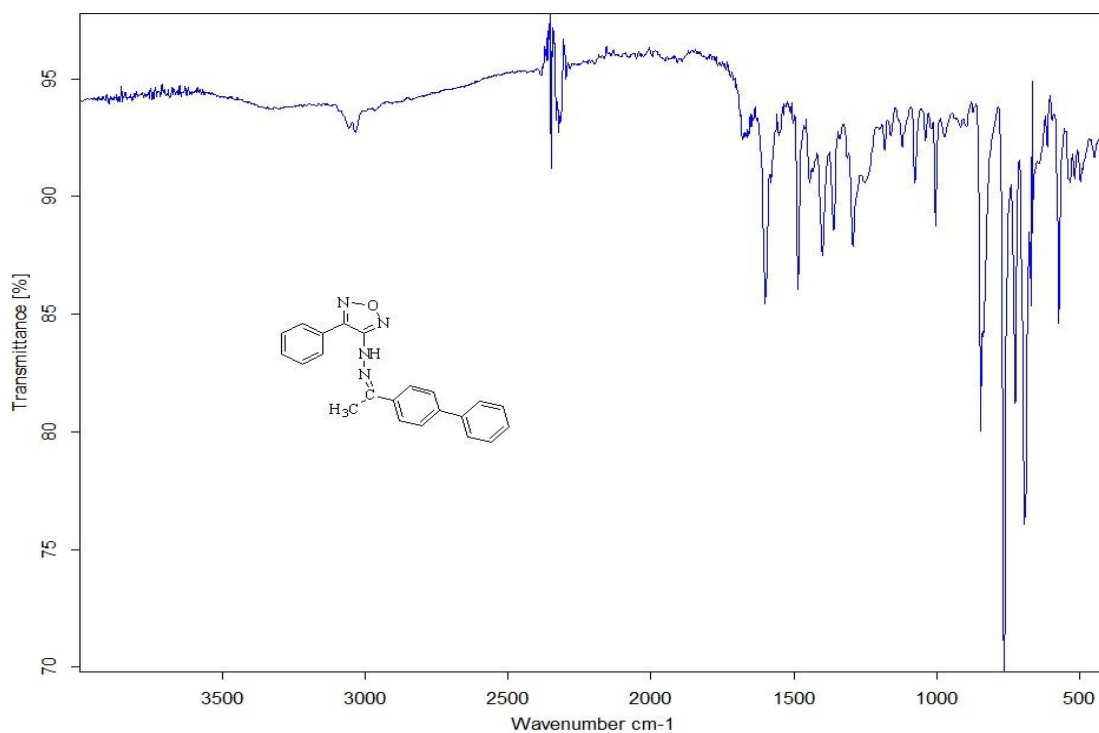
**7.2.4.** 4-Asetil difenilhidrozonin FT-IR Spektrumu (VII).



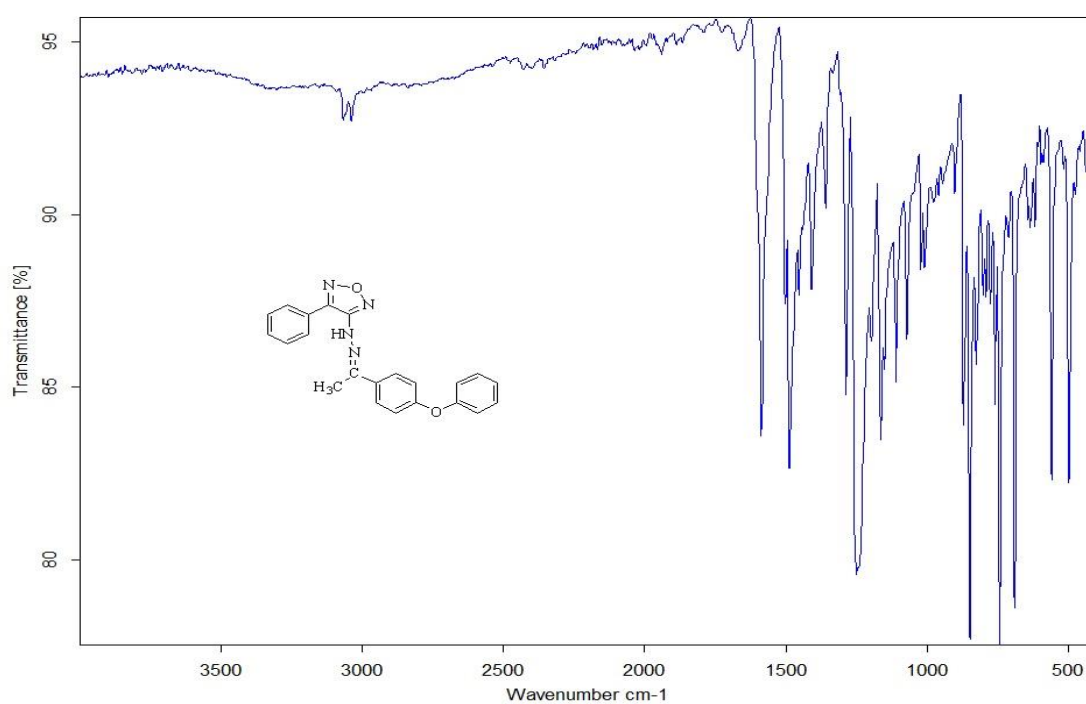
**7.2.5. İsonitroso-4-asetildifenileterin FT-IR Spektrumu (VIII).**



**7.2.6. 4-Asetil difenileterhidrozon'un FT-IR Spektrumu (IX).**



**7.2.7.** 3-(2-(1-([1,1'-bifenil]-4-yl)etilidin)hidrazinil)-4-fenil-1,2,5-okzadiazol'in FT-IR Spektrumu (**XIII**).



**7.2.8.** 3-(2-(1-(4-fenoksifenil)etilidin)hidrazinil)-4-fenil-1,2,5-okzadiazol'in FT-IR Spektrumu (**XIV**).

## 8. KAYNAKLAR

- Adams, R., Bullock, J. ve Wilson, W., 1923, Contribution to the structure of benzidine, *Journal of the American Chemical Society*, 45 (2), 521-527.
- Alici, O. ve Karatas, I., 2012, Synthesis of New Substituted 1, 2, 4- Triazines from Isonitrosoketones and Terephthalaldehydedihydrazone, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 49 (3), 576-579.
- Avram, M., Mateescu, G. D. ve Birladeanu, L., 1972, Infrared spectroscopy, Wiley-Interscience. New York.
- Baji, H., Flammang, M., Kimny, T., Gasquez, F., Compagnon, P. L., Delcourt, A. 1995, Synthesis and antifungal activity of novel (1-aryl-2 heterocyclyl) ethylidene aminoxymethyl-substituted dioxalones, *Eur. J. Med. Chem.*, 30, 617-626.
- Bierlein, T. K. ve Lingafelter, E., 1951, The crystal structure of acetoxime, *Acta Crystallographica*, 4 (5), 450-453.
- Brown, J. F., 1955, The infrared spectra of nitro and other oxidized nitrogen compounds, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (23), 6341-6351.
- Bull, M. J., Davies, J. H., Searle, R. J. ve Henry, A. C., 1980, Alkyl aryl ketone oxime O-ethers: A novel group of pyrethroids, *Pesticide science*, 11 (2), 249-256.
- 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.
- Burger, K., Ruff, I. ve Ruff, F., 1965, Infra-red and ultra-violet spectrophotometric study of the dimethylglyoxime complexes of transition metals, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 27, 179-190.
- Chakravorty, A., 1974, Structural chemistry of transition metal complexes of oximes, *Coordination Chemistry Reviews*, 13 (1), 1-46.
- Clayden, J., Greeves, N. ve Warren, S., 2001, P. Wothers in Organic Chemistry, Oxford University Press.
- Constantinos, J. M., Stamatatos, T. C., Perlepes, S.P., 2005, The coordination chemistry of pyridyl oximes, *Polyhedron*, 25, 134-194.
- Dessingiou, J., Khedkar, J. K. ve Rao, C. P., 2014, Chemosensing ability of hydroxynaphthylidene derivatives of hydrazine towards Cu 2+: Experimental and computational studies, *Journal of Chemical Sciences*, 126 (4), 1135-1141.
- Deveci, M., Hosseinzadeh, A. ve İrez, G., 1991, Synthesis of Four New Substituted bis (Diaminoglyoximes) and Their Complexes with Some Transition Metals, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 21 (6-7), 1073-1082.
- Deveci, M.A., 1994, İminooksim Türevlerinin Eldesi ve Onların Bazı Geçiş Elementleri ile Metal Kompleks Yapılarının İncelenmesi, *Doktora Tezi, SÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*.
- Deveci, M. A. ve İrez, G., 1996, The Synthesis of Some Imino-Oxime Derivatives and Investigation of Their Ni (II), Co (II), Co (III) and Cu (II) Complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 26 (5), 871-881.
- Ederly, H. ve Schatzberg-Porath, G., 1958, Pyridine-2-aldoxime methiodide and diacetyl monoxime against organophosphorus poisoning, *Science*, 128 (3332), 1137-1138.
- Gök, Y. ve Bekaoğlu, Ö., 1981, The Synthesis and Complex Formatirn of Stererisomers of some new  $\alpha$ -Dioximes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 11 (7), 621-631.

- Grundmann, C. ve Dean, J. M., 1965, Nitrile Oxides. V. Stable Aromatic Nitrile Oxides 1, 2, *The Journal of Organic Chemistry*, 30 (8), 2809-2812.
- Grundmann, C. ve Grünanger, P., 1971, *The Nitrile Oxides* Springer-Verlag, New York.
- Gümüş, G., 1999, Oksimler'in Renkli Sıvı Kristal Özelliği Gösteren Metal Komplekslerinin Sentezi. , *Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.*
- Hauser, F., Starr, C., Tietz, L. ve Dorn, J., 1955, Deformation mechanisms in polycrystalline aggregates of magnesium, *Transactions of the ASM*, 47, 102-134.
- 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*, 10, 16.
- Inns, R. H. ve Leadbeater, L., 1983, The efficacy of bispyridinium derivatives in the treatment of organophosphonate poisoning in the guinea-pig, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 35 (7), 427-433.
- İrez, G. ve Bekaroglu, Ö., 1983, The Synthesis and Complex Formation of Some New Substituted Amino and Diaminoglyoximes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 13 (6), 781-797.
- Karapınar, E., Karapınar, N. ve Özcan, E., 2006, Synthesis and characterization of substituted aminobiphenylglyoximes and their complexes with some transition metals, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 32 (12), 885-890.
- 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.
- Karatas, I. ve Tüzün, C., 1989, Terephthalohydroximoyl Chloride, *Organic Preparations and Procedures International*, 21 (4), 517-519.
- Karataş, I., İrez, G., Sezgin, M., Uçan, H. İ. ve Bedük, A. D., 1991, The synthesis of some new bis (1, 2-dioximes) and their polymeric metal complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 21 (6-7), 1031-1040.
- Keeney, M., Osseo-Asare, K. ve Woode, K., 1984, Transition metal hydroxyoxime complexes, *Coordination chemistry reviews*, 59, 141-201.
- 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, M. ve Bekaroglu, Ö., 1984, Synthesis of ethane-1, 2-bis (thioglyoxime) and Its complexes with nickel (II), copper (II), cobalt (III), cadmium (II), and uranyl (VI), *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 14 (5), 689-701.
- Koçak, N., 1998, İminoksimlerin sentezi ve geniş metal komplekslerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*
- Koçak, N., Sahin, M. ve Ucan, H. I., 2012, The synthesis of two new isonitrosoacetophenone derivatives and investigation of their Ni (II), Co (II), Cu (II), and Zr (IV) complexes, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 57 (9), 1227-1231.
- Kotali, A. ve Papageorgiou, V. P., 1991, The chemistry of 1, 3-dioximes. A brief review, *Organic Preparations and Procedures International*, 23 (5), 593-610.
- Kovalenko, V., Furer, V., Anisimova, L. ve Yagund, E., 1994, Vibration spectra and quantum chemical calculation of optoelectronic and force parameters of furazan and furoxan, *Journal of Structural Chemistry*, 35 (6), 799-803.

- Kurtoğlu, M., 1999, Noniyonik grup içeren yeni oksim bileşiklerinin bu bileşiklerin metal komplekslerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu, *Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.*
- 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.
- Mohammed, A. H. ve Nagendrappa, G., 2003, A remarkably simple  $\alpha$ -oximation of ketones to 1, 2-dione monooximes using the chlorotrimethylsilane–isoamyl nitrite combination, *Tetrahedron letters*, 44 (13), 2753-2755.
- Morris, G. A. ve Freeman, R., 1979, Enhancement of nuclear magnetic resonance signals by polarization transfer, *Journal of the American Chemical Society*, 101 (3), 760-762.
- Nesmeyanov, A.N. and Nesmeyanov, N.A., 1974, “Fundamentals of Org. Chem.”,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, The chemistry of Carbon-Nitrogen double bond, 360, Interscience Publisher, London.
- Prushan, M. J., 2001, Thioether-oxime complexes of nickel (II) and copper (II), Doktora Tezi, *Drexel University, USA.*
- Rheinboldt, H. ve Schmitz-Dumont, O., 1925, Über die Reaktionsweisen des Nitrosylchlorids. I., Nitrosochlorierung” □ durch Nitrosylchlorid, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 444 (1), 113-135.
- Sarıkavaklı, N., 1998, Hidrazonların ve tiyosemikarbazonların vic-dioksimli türevlerinin elde edilmesi ve özelliklerinin araştırılması, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.*
- Serin, S., ve Bekaroğlu, Ö., 1983, “Synthesis Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hidroxyimino)-imidazoline”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 496, 197-204.
- Sevgi, F., 2004, Aminokolinlerin glioksim türevleri sentezi ve antibakteriyel özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.*
- Sevindir, H. C. ve Mirzaoğlu, R., 1992, Synthesis and Complex Formation of Four New Unsymmetrical vic-Dioximes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 22 (6), 851-861.
- Sikder, A., Pandey, K., Jaiswal, D., Dube, S., Kumar, D., Husain, K., Bhattacharya, R. ve Das, G. S., 1992, The 3, 3'-bis-pyridinium mono-oximes as antidotes against organophosphorous intoxication, *The Journal of pharmacy and pharmacology*, 44 (12), 1038-1040.
- 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: Derivatives of oxidized nitrogen: hydrazines to nitrates, 2, 28-68, New York.
- 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., Fritz, G. ve Kissinger, L., 1963, Structure and physical properties of glyoximes, *Tetrahedron*, 19, 235-248.
- Weiland, H., 1907, Über acethydroxamsaurechlorid, *Chem. Ber.*, 40, 1667.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Arjan AKBAR HAMEED HAMEED

**Uyruğu** : İRAK

**Doğum Yeri ve Tarihi** : TUZ- KERKÜK / 1970

### EĞİTİM

| <b>Derece</b> | <b>Adı, İlçe, İl</b>                                        | <b>Bitirme Yılı</b> |
|---------------|-------------------------------------------------------------|---------------------|
| Lise          | : TUZ lisesi                                                | 1986                |
| Üniversite    | : Musul Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü<br>MUSUL | 1991                |
| Yüksek Lisans | : -                                                         |                     |
| Doktora       | : -                                                         |                     |

### YAYINLAR

Arjan Hameed, İbrahim Karataş, “Hidrazo oksim ve 1,2,4-triazin sentezi”, *III. Ulusal Kimya Kongresi, 05-08 Eylül 2016, Trabzon*