



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



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DEĞİŞİK YAPIDAKİ OKSİMLERİN SENTEZİ VE
STEREOKİMYASI**

Pınar KARAGÖZ

**Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı**

Danışman

Prof. Dr. Ayşe YUSUFOĞLU

II. Danışman

Yrd. Doç. Hasniye YAŞA

Mayıs, 2016

İSTANBUL

Bu çalışma 11/05/2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı Organik Kimya programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi:



İmza

Prof.Dr.Ayşe Sergüzel YUSUFOĞLU(Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof.Dr.Süleyman TANYOLAÇ
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof.Dr.Çiğdem SAYIL
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



İmza

Prof.Dr.Nüket ÖCAL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi



İmza

Doç.Dr.Hülya ÇELİK ONAR
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi



Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin 35035 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince her aşamada benden bilgisini, özverisini ve tecrübesini esirgemeyen, her konuda bilgilendiren çok değerli hocam Prof. Dr. Ayşe YUSUFOĞLU'na,

Çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen ve çalışmamı yürütmemde yardımcı olan ikinci danışmanım Yard. Doç. Hasniye YAŞA hocama,

Bu çalışma boyunca yardımlarını esirgemeyen Organik Kimya Anabilim Dalı'ndaki tüm değerli hocalarıma ve çalışmamın uygulama kısmını destekleyen İstanbul Üniversitesi'ne teşekkürü borç bilirim.

Öğrenimim süresince ve tüm hayatım boyunca eğitimim için sonsuz desteğini esirgemeyen sevgili aileme, en içten dileklerimi sunarım.

Mayıs, 2016

Pınar KARAGÖZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	viii
SİMGE VE KISALTIMA LİSTESİ	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. OKSİMLER	3
2.1.1.Oksimlerin İsimlendirilmesi	4
2.1.2.Oksimlerin Genel Özellikleri	6
2.1.3.Oksimlerin Tautomerisi	7
2.1.4.Oksimlerin Eldesi.....	9
2.1.4.1.Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin İle Reaksiyonundan.....	9
2.1.4.2.Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan	10
2.1.4.3.Nitrosolama Yöntemiyle	11
2.1.4.4.Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden	11
2.1.4.5.Fumarik Asit İle Friedel-Crafts Tipi Reaksiyondan.....	12
2.1.4.6. Primer Aminlerin Yükseltgenmesiyle	12
2.1.4.7. Olefinlere NOCI Katılmasıyla.....	12
2.1.4.8. Alkil Nitrit ile Ketonların Reaksiyonundan Oksim Sentezi	13
2.1.4.9. Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla.....	13
2.1.5.Oksimlerin Reaksiyonları	14
2.1.5.1. Isı ve Işık Etkisi	15
2.1.5.2. Nükleofillerle Reaksiyonu.....	15
2.1.5.3. Asitlerle Reaksiyonu.....	16
2.1.5.4. Grignard Reaktifıyla Reaksiyon	17
2.1.5.5. Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu	18
2.1.5.6. Beckmann Çevrilmesi	18
2.1.5.7. İndirgenme Reaksiyonları	20
2.1.5.8. Oksidasyon Reaksiyonları	21
2.1.5.9. Fosfin Bileşikleriyle Reaksiyonu	21

2.1.5.10. Halojenlenme Reaksiyonu	22
2.1.5.11. Açılme Reaktifleri ile Reaksiyonu.....	22
2.1.5.12. Diazonyum Kenetlenme Reaksiyonu	23
2.1.5.13. Ketimin Oluşumu.....	24
2.1.6. Oksimlerin Stereokimyası.....	24
2.1.6.1. İzomerlerin ayırımı.....	25
2.1.6.2. İzomerlerin konfigürasyonlarının belirlenmesi.....	26
2.1.7. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri	27
2.1.7.1. IR Spektroskopisi Özellikleri.....	27
2.1.7.2. ¹ H-NMR Spektroskopisi Özellikleri.....	27
2.1.7.3. ¹³ C-NMR Spektroskopisi Özellikleri.....	28
2.1.7.4. Kütle Spektroskopisi Özellikleri	28
2.1.7.5. UV-VİS Özellikleri.....	28
2.1.8. Oksimlerin Teşhis Tepkimeleri.....	28
2.1.9. Oksimlerin Kullanım Alanları	29
3. MALZEME VE YÖNTEM	32
3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER	32
3.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE YARDIMCI GEREÇLER	32
3.3. SENTEZ YÖNTEMLERİ	33
3.3.1. Miristik Asit Klorür Sentezi.....	33
3.3.2. Keton Sentezi	33
3.3.2.1. 4-Tolil Tridesil Keton Sentezi.....	33
3.3.2.2. 4-Bromo Benzen Tridesil Keton Sentezi.....	34
3.3.3. Oksim Sentezi	35
3.3.3.1. 4-Tolil Tridesil Oksim Sentezi.....	35
3.3.3.2. 4-Bromo Benzen Tridesil Oksim Sentezi	35
3.3.3.3. Fenil Undesil Oksim Sentezi	36
3.3.3.4. Metil Tridesil Oksim Sentezi	36
3.3.3.5. 5-Metoksi 1-İndanon Oksim Sentezi.....	37
3.3.3.6. 4-Fenil 2-Bütanon Oksim Sentezi.....	38
3.3.3.7. 4-Sikloheksil Asetofenon Oksim Sentezi.....	38
3.3.4. Oksimlerin İndirgenmesi (Oksim Oksim Eter Amin).....	39
3.3.4.1. Asetofenon O-Benziloksim Eter Sentezi	39
3.3.4.2. 1-Fenil Etil Amin Sentezi.....	39
4. BULGULAR	41
4.1. 4-TOLİL TRİDESİL KETON	41
4.2. 4-BROMO BENZEN TRİDESİL KETON	41
4.3. 4-TOLİL TRİDESİL OKSİM (1)	42
4.4. 4-BROMO BENZEN TRİDESİL OKSİM (2)	46

4.5. FENİL UNDESİL OKSİM (3)	50
4.6. METİL TRİDESİL OKSİM (4).....	54
4.7. 5-METOKSİ 1-İNDANON OKSİM (5).....	58
4.8. 4-FENİL 2-BÜTANON OKSİM (6)	62
4.9. 4-SİKLOHEKZİL ASETOFENON OKSİM (7).....	66
4.10. 1-FENİL ETİL AMİN	70
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ.....	84



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 : Naftaldehit oksim	3
Şekil 2.2 : Naftofenon oksim	4
Şekil 2.3 : <i>Syn</i> -benzaldoksim, <i>Anti</i> -benzaldoksim	5
Şekil 2.4 : <i>Syn</i> -metil etil ketoksim, <i>Anti</i> -metil etil ketoksim	5
Şekil 2.5 : Vic-dioksimlerde OH' ın pozisyonuna göre izomerik yapı	6
Şekil 2.6 : Oksimlerde hidrojen bağı etkileşimi	7
Şekil 2.7 : Oksimin tautomerisi	8
Şekil 2.8 : Oksimlerin olası tautomerik yapıları	8
Şekil 2.9 : Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile tepkimesi	10
Şekil 2.10 : Ketonun hidroksilamin ile oksim eldesinin reaksiyon mekanizması	10
Şekil 2.11 : Ketiminlerden oksim eldesi.....	11
Şekil 2.12 : Nitrosolama metoduyla oksim eldesi	11
Şekil 2.13 : Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	12
Şekil 2.14 : Fumarik asitten oksim eldesi.....	12
Şekil 2.15 : Primer aminlerin yükseltgenmesiyle oksim eldesi	12
Şekil 2.16 : Olefinlere NOCl katılması	13
Şekil 2.17 : Sikloheksanon ile metilnitrit'ten dioksim sentezi	13
Şekil 2.18 : 1-Kloroaseton'dan oksim sentezi	13
Şekil 2.19 : Siyanogen-di-N-oksit'in etilendiamine katılması ile oksim eldesi.....	14
Şekil 2.20 : Siyanogen-di-N-oksit'in o-fenilendiamine katılması ile oksim eldesi	14
Şekil 2.21 : Oksim gruplarının genel reaksiyon mekanizması	15
Şekil 2.22 : Oksimlerin ısı ve ışık etkisiyle bozunması.....	15
Şekil 2.23 : Alifatik monooksim ile fenilhidrazin reaksiyonu.....	16

Şekil 2.24 : Oksimin nükleofille reaksiyonu	16
Şekil 2.25 : Aldoksimin HCl ile reaksiyonu	17
Şekil 2.26 : Oksim tuzlarının ısıtılması sonucu imidoil klorür oluşum reaksiyonu	17
Şekil 2.27 : Oksimlerin Grignard reaktifleri ile reaksiyonu	18
Şekil 2.28 : Oksimlerin karbonil bileşikleri ile reaksiyonu	18
Şekil 2.29 : Beckmann çevrilmesi	19
Şekil 2.30 : Asetofenonoksimin beckmann çevrilmesi	20
Şekil 2.31 : Dialkilmonooksimin indirgenme reaksiyonu	20
Şekil 2.32 : İndirgenme reaksiyonu	21
Şekil 2.33 : Oksimlerin oksidasyon reaksiyonları	21
Şekil 2.34 : α -Dioksimlerin oksidasyon reaksiyonu	21
Şekil 2.35 : Oksimlerin halojenlenme reaksiyonları	22
Şekil 2.36 : Açıl türevinin oluşum reaksiyonu	23
Şekil 2.37 : Semmler-Volf aromatzasyonu	23
Şekil 2.38 : Oksimlerin diazonyum kenetlenme reaksiyonu	24
Şekil 2.39 : Ketimin oluşum reaksiyonu	24
Şekil 2.40 : Z-asetofenon, E-asetofenon	25
Şekil 2.41 : Oksimlerin HCl ile formasyon değişimi	25
Şekil 4.1: 4-Tolil tridesil oksim'in IR spektrumu	43
Şekil 4.2: 4-Tolil tridesil oksim'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	44
Şekil 4.3: 4-Tolil tridesil oksim'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	45
Şekil 4.4 : 4-Bromo benzen tridesil oksim'in IR spektrumu	47
Şekil 4.5: 4-Bromo benzen tridesil oksim'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	48
Şekil 4.6: 4-Bromo benzen tridesil oksim'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	49
Şekil 4.7: Fenil undesil oksim'in IR spektrumu	51
Şekil 4.8: Fenil undesil oksim'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	52
Şekil 4.9: Fenil undesil oksim'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	53
Şekil 4.10 : Metil tridesil oksim'in IR spektrumu	55

Şekil 4.11: Metil tridesil oksim'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	56
Şekil 4.12: Metil tridesil oksim'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	57
Şekil 4.13: 5-Metoksi 1-indanon oksim'in IR spektrumu	59
Şekil 4.14: 5-Metoksi 1-indanon oksim'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	60
Şekil 4.15: 5-Metoksi 1-indanon oksim'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	61
Şekil 4.16: 4-Fenil 2-bütanon oksim'in IR spektrumu	63
Şekil 4.17: 4-Fenil 2-bütanon oksim'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	64
Şekil 4.18: 4-Fenil 2-bütanon oksim'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	65
Şekil 4.19: 4-Sikloheksil asetofenon oksim'in IR spektrumu	67
Şekil 4.20: 4-Sikloheksil asetofenon oksim'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	68
Şekil 4.21: 4-Sikloheksil asetofenon oksim'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	69
Şekil 4.22: 1-Fenil etil amin'in IR spektrumu	71
Şekil 4.23: 1-Fenil etil amin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	72
Şekil 4.24: 1-Fenil etil amin'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	73
Şekil 4.25: 1-Fenil etil amin'in GC-MS spektrumu	73

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 4.1 : 4-Tolil tridesil keton'un özellikleri.....	41
Tablo 4.2 : 4-Bromo benzen tridesil keton'un özellikleri	41
Tablo 4.3 : 4-Tolil tridesil oksim'in özellikleri.....	42
Tablo 4.4 : 4-Bromo benzen tridesil oksimin özellikleri	46
Tablo 4.5: Fenil undesil oksimin özellikleri	50
Tablo 4.6: Metil tridesil oksimin özellikleri	54
Tablo 4.7: 5-Metoksi 1-indanon oksimin özellikleri.....	58
Tablo 4.8: 4-Fenil 2-bütanon oksimin özellikleri	62
Tablo 4.9: 4-Sikloheksil asetofenon oksimin özellikleri	66
Tablo 4.10: 1-Fenil etil aminin özellikleri	70

SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
Ac	: Açıl grubu

Kisaltmalar	Açıklama
A	: Hidrojen bağ alıcısı
D	: Hidrojen donörü
E	: Elektrofil
Nuc	: Nükleofil

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DEĞİŞİK YAPIDAKİ OKSİMLERİN SENTEZİ VE STEREOKİMYASI

Pınar KARAGÖZ

İstanbul Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Organik Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Ayşe YUSUFOĞLU

II. Danışman : Yard. Doç. Hasniye YAŞA

Bu çalışmada; 7 adet keton, hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyona sokulmuş ve değişik yapıda 7 adet oksim bileşiği elde edilmiştir. Bunlardan 2 tanesi orjinaldir. Bunların elde edilmesinde kullanılan ketonlar da orjinaldir. Oksim eldesi için farklı yöntemler denenmiş ve en uygun yöntem saptanmıştır. Sentezlenen bileşikler kolon kromatografisi veya kristallendirme yöntemleri ile saflaştırılmış, kimyasal yapıları ve stereokimyası ise IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve GC-MS gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır.

Oksimler yapılarında karbon azot çifte bağı (C=N) taşırlar ve buna bağlı olarak çifte bağ etrafındaki dönmenin kısıtlanması nedeniyle geometrik izomeri gösterirler. Elde edilen oksimlerin 2 tanesinde geometrik izomeriye rastlanmıştır. Oksimlerin E/Z izomer karışımı halinde oldukları tespit edilmiştir. ¹H-NMR spektrumunda piklerin yerlerinin birbirinden farklı olması E ve Z izomerlerinin belirlenmesine dair ipucu vermiştir.

Oksimleri indirgeyerek amine dönüştürme reaksiyonları üzerine de birçok yöntem denenmiştir. Bu yöntemler arasından en uygun olanı seçilmiştir. Oksim ilk olarak oksim etere çevrildi, daha sonra amine indirgenmiştir. İndirgeme reaktifleri olarak kullanılan; LiAlH₄, CBS, NaBH₄, bor hidrür/tetrahidrofuran (BH₃/THF) içinde en yüksek verim bor hidrür/tetrahidrofuran (BH₃/THF) bileşiği ile elde edilmiştir.

Mayıs 2016, 84 sayfa.

Anahtar kelimeler: keton, oksim, stereokimya, indirgenme



SUMMARY

M.Sc. THESIS

SYNTHESIS AND STEREOCHEMISTRY OF OXIMES WITH DIFFERENT STRUCTURE

Pınar KARAGÖZ

İstanbul University

Institute of Graduate Studies in Science and Engineering Department of

Organic Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Ayşe YUSUFOĞLU

Co-Supervisor : Asst. Prof. Dr. Hasniye YAŞA

In this study, we used a procedure as mixture of NaOAc and $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ in EtOH, reacted with ketone. Seven oximes were synthesized from seven ketones. Two of ketones and two of oximes are original. Various methods were investigated and the best method was determined. The compounds have purified by column chromatography or crystallization methods and their structures and stereochemistry have characterized by spectroscopic methods IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and GC-MS.

Oximes have a double bond ($\text{C}=\text{N}$) in the structure and exhibit geometric isomers by the prevention of the rotation around the double bond. Geometrical isomers were detected in two of the synthesized oximes. These oximes are in the E/Z form of isomer mixtures. $^1\text{H-NMR}$ spectras are different in the location of the peaks of E and Z isomers and E/Z isomers are determined by $^1\text{H-NMR}$ spectra.

Several methods were tried to the oximes by reducing to convert amine. The best method of these was determined. Firstly, oximes were converted to oxime ethers, then they reduced to amines. LiAlH_4 , CBS, NaBH_4 , BH_3/THF were used as reduction reagent. The highest yield was obtained with BH_3/THF reagent.

May 2016, 84 pages

Keywords: ketone, oxime, stereochemistry, reduction.



1. GİRİŞ

Yapılarında C=N-OH fonksiyonel grubu bulunduran bileşiklere oksim denir. Oksimler başta organik olmak üzere analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın birçok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Oksim grubu (C=NOH) iyi keşfedilmiş bir gruptur. C=N bağı izomerizasyonu mümkün olmakla birlikte, birçok yeni maddenin sentezlenmesine olanak sağlamaktadır. Aynı zamanda değişik reaktifler ile tepkimeye girerek karşılık gelen kimyasallara dönüştürülebilirler. Bu da onları organik tepkimeler için önemli yapar.

Oksimler tıpta; epilepsi tedavisinde (piridoksal oksim), antibiyotik olarak (eritromisin oksimler) kortison yapımında, lokal anestezi ve analjezik olarak, radyoaktif izotop olarak teknesyum kompleksi olarak kullanılır. Organofosfor zehirlenmelerine ve tabun, sarin, soman gibi fosforlu savaş gazlarına karşı kullanılan tedavilerde biperidinyum grubu içeren oksimler önemli yer tutar. Suni tatlandırıcı olarak kullanılan oksimler; 4-substitüentli-1,4-sikloheksadien-1-karboksialdehitin oksimleri (Acton ve ark., 1978), doymamış yapı içeren siklik halkalı oksimlerdir (Unterhalt ve Ghorri, 1980). Tarımda; herbisid (süstitüe olmuş piridil-sikloheksandionlar, propiyonik asit ihtiva eden oksimler, fenil ketoksim karbamatlar), insektisid (alkil-aril keton oksimler, hidroksi benzaldoksimler, süstitüe olmuş oksim eterler, hidroksi benzaldoksimler-bis metil karbamatlar), fungusid (benzoin oksim ve türevleri, fenil piridil ketoksimler ve onların o-asetil türevleri, nitrozo bileşikler ve oksimleri) olarak kullanılırlar. Parfüm sanayiinde; çiçek kokulu parfüm bileşenleri olarak (propan tetramer ve propan trimer oksimler), deterjan sanayiinde; deterjan olarak (o-polyalkoksilat ve o-polyalkoksilat nalkonon oksimler), karbon sanayiinde; kopyalama kağıdında boya katkı maddesi olarak (asetofenon oksimler) kullanılır. Deri koruyucu olarak kullanılan oksimler, deri ve lifli malzemelerin yumuşaklığını ve su geçirmeme özelliğini artırmak için uygulanan işlemlerde, boyama ve vernikleme işleminde kullanılır. Fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları için motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin, lastiklerin vs. materyallerin bazı özelliklerinin iyileştirilmesinde katkı maddesi olarak mevcut uygulamaları bulunmaktadır. (Wermuth, Schwart, 1977). Bazı oksimler aktif

katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Özellikle sanayide kullanılan birçok polimer maddenin yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilerine karşı dayanıksız olması; oksimlerin tercih edilmelerini mümkün kılmıştır.

Bu tez çalışmasında yukarıda bahsedilen alanlarda uygulanabilirliği araştırılacak 7 adet oksim bileşiği sentezlenmiştir. Oksimleri sentezleyeceğimiz ketonlardan 2 tanesi orijinal, 5 tanesi ise satın alınmıştır. Sentezlenen oksimler şunlardır; 4-tolil tridesil oksim, 4-bromo benzen tridesil oksim, fenil undesil oksim, metil tridesil oksim, 5-metoksi 1-indanon oksim, 4-fenil 2-bütanon oksim, 4-sikloheksil asetofenon oksim. Bu bileşiklerin saflıkları kromatografik metodlarla, stereokimyası ise IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve GC-MS gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlığa kavuşturulmuştur. Oksimler sahip oldukları C=N bağından dolayı geometrik izomeri gösterirler ki; 4-fenil 2-bütanon oksim ve metil tridesil oksim isimli maddelerimizde buna rastlanmıştır. Her iki madde de E/Z izomer karışımı halinde elde edilmiştir.

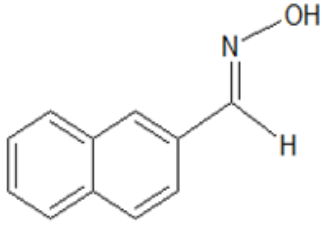
Ayrıca oksimlerin indirgenmesinde yöntem belirlemek için birçok deneme yapılmış ve boran/tetrahidrofuranın etken bir indirgeyici olduğu saptanmıştır. Bu çalışma için kullandığımız asetofenon oksim önce oksim etere çevrilmiş, daha sonra boran/tetrahidrofuran ile amine indirgenmiştir.

2. GENEL KISIMLAR

2.1. OKSİMLER

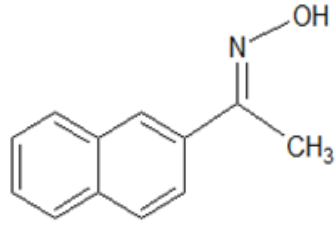
Oksimler, yapılarında karbon azot çifte bağı içeren, azota bağlı hidroksil grubu bulunan, genellikle keton ve aldehytlerin hidroksilamin hidroklorür ile tepkimesi sonucu elde edilen bileşiklerdir. Oksim ismi, oksi-iminin kısaltmasıdır ve eğer aldehytlerden elde edilmişlerse aldoksim, ketondan elde edilmişlerse ketoksim olarak adlandırılırlar.

Aldoksim ve ketoksimler türedikleri aldehyt veya ketonun isminin sonuna oksim sözcüğü eklenerek şekil 2.1 ve 2.2'deki gibi okunurlar:



Şekil 2.1 : Naftaldehit oksim.

Naftaldoksim.



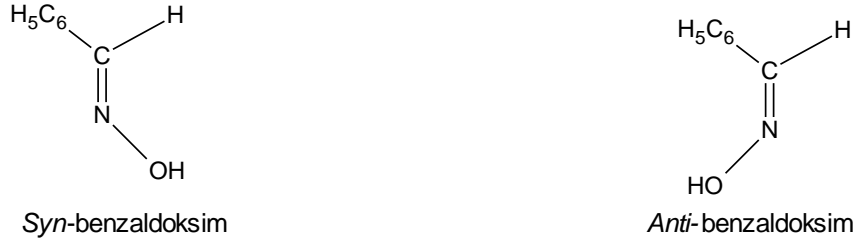
Şekil 2.2 : Naftofenon oksim.

2-Naftilmetilketoksim.

1-(2-Naftil)-1-etanon oksim.

2.1.1.Oksimlerin İsimlendirilmesi

Organik kimyada kullanılan *cis-* ve *trans-* terimleri yerine oksimlerde *syn* ve *anti-* ifadeleri kullanılmaktadır. Buna bağlı olarak aldoksimlerde *syn-* formunda, H atomu ve OH grubu molekül düzleminin aynı tarafında yer alırlar. Bu iki grup, molekül düzleminin farklı tarafında bulunduğu ise *anti-*formdadır demektir. Şekil 2.3'te *syn-benzaldoksim* ve *anti-benzaldoksim* gösterilmektedir.



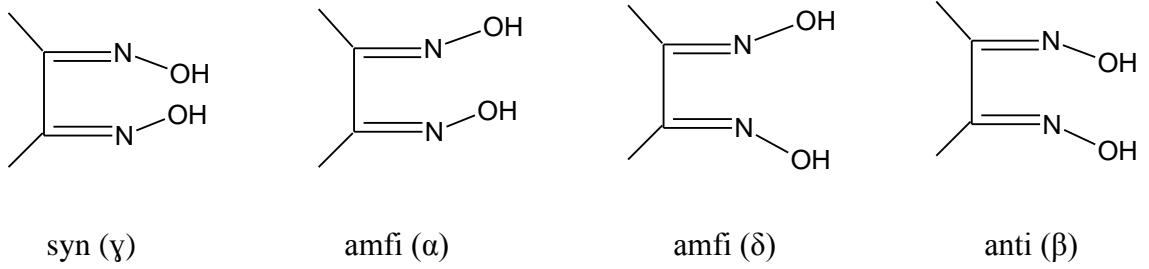
Şekil 2.3 : *Syn*-benzaldoksim, *Anti*-benzaldoksim.

Keton türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak kullanılan süstitüentlerin konumuna göre seçilir. *Cis*-ketoksimlerde, OH grubu ile keton isminden önce söylenilen alkil grubu molekül düzleminin aynı tarafında bulunmalıdır. *Trans*-ketoksimlerde ise bu gruplar molekül düzleminin farklı tarafında bulunmaktadırlar (Noller, 1966).



Şekil 2.4 : *Syn*-metil etil ketoksim, *Anti*-metil etil ketoksim.

Bileşikte iki oksim grubu bulunuyorsa bu yapılara dioksim denilmektedir. Bu iki oksim grubu komşu karbonlara bağlı ise; bu oksimlere komşu (çevre) anlamına gelen vicinal ya da kısaca *vic*-dioksimler adı verilir. *Vic*-dioksimlerde —OH gruplarının birbirlerine olan pozisyonuna göre dört izomerik yapısı *Syn*(γ), *amfi*(α), *amfi*(δ), *anti*(β) şekil 2.5'te mevcuttur (Nesmeyanov, 1976).



Şekil 2.5 : Vic-dioksimlerde OH' ın pozisyonuna göre izomerik yapı.

2.1.2.Oksimlerin Genel Özellikleri

Oksimler fiziksel özellikleri bakımından genellikle renksiz maddelerdir, yapılarındaki gruplara bağlı olarak suda kısmen çözünürler (Çolak, 1999). Oksimler çok kararlı yapılarına rağmen, uzun süre ısı ve ışığa maruz kaldıklarında karbonil ve azotlu organik maddelere bozunurlar. Oksimlerin değişik pH ortamlarındaki ısıyla muamelesinde onların konformasyonlarında da değişiklik yapabilmektedir (Wipf, 2005).

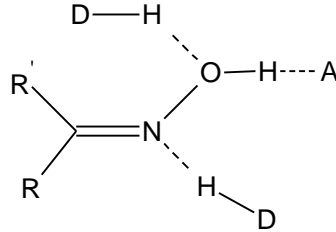
Oksimler amfoterik özellik gösterirler. Bunun nedeni; yapılarındaki hidroksil grubu üzerindeki hidrojen atomunun asidik, buna karşılık azot atomunun zayıf bazik özellik göstermesiyle açıklanabilir. Bu özelliğinden ötürü çok kuvvetli asit ve bazlarla tuz oluştururlar (Migrdichian, 1957; Karakurt ve diğ., 1999).

Oksimlerin asitliği birçok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Bunlardan biri bileşiklerin molekül yapılarındaki farklılıktır. Alifatik oksimlerde molekül ağırlığındaki artış asitliği azaltırken, diğer yandan oksim grubuna komşu bir karbonil grubunun gelmesi asitliği arttırmaktadır. Aromatik yapılu oksimlerde ise asitlik aromatik halkaya bağlı sübstitüentlere göre farklılık göstermektedir (Migrdichian, 1957).

Oksimlerin asitlik derecelerini etkileyen diğer önemli bir faktör ise hidrojen bağı yapılarıdır (Jerslev, 1957). Oksimler intermoleküler ve intramoleküler hidrojen bağı yapabilen bileşiklerdir. Katı halde iken genellikle intermoleküler hidrojen bağı yaparlar. Bu hidrojen bağları daha çok O-H...N arasında olmaktadır, aynı zamanda N-O...H arasında da olduğu bilinir.

Oksimler yapılarında bulunan hidroksil grubu ve azot atomundan dolayı hem hidrojen bağı alıcısı, hem de hidrojen donörü olarak davranabilmektedirler (A:Hidrojen bağı

alıcısı, D:Hidrojen donörü) (Şekil 2.6). Bu özellik onların çeşitli metallerle kompleks yapabilmelerini sağlamakta ve ayrıca eser miktarda metal iyonlarının tayininde kullanılmaktadır (Singh ve diğ., 1979).



Şekil 2.6 : Oksimlerde hidrojen bağı etkileşimi.

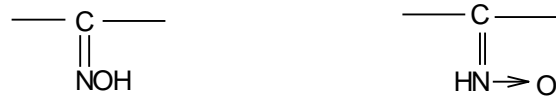
2.1.3.Oksimlerin Tautomerisi

Tautomerizm, Latince kökenli tauto (aynı) ve meros (parça) kelimelerinin birleşmesiyle meydana gelmiş bir çeşit konum izomeridir. Tautomerler ise bir hidrojenin ve bir π bağının yer değiştirmesiyle meydana gelen yapısal izomerlerdir. Tautomerler, atomların farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına karşın, birbirlerine hızlı bir şekilde dönüşebilen izomerlerdir (Mc Murry, 1988).

Bir molekül içinde dengede olan yapısal izomerler olarak da belirtilen tautomerizm ile izomerizm arasında kesin bir sınırlama yoktur. Ancak, izomerlerin birbirine dönüşümü, tautomerlerin birbirine dönüşümünden çok daha zor ve yavaştır (Katritzky ve ark.,1989).

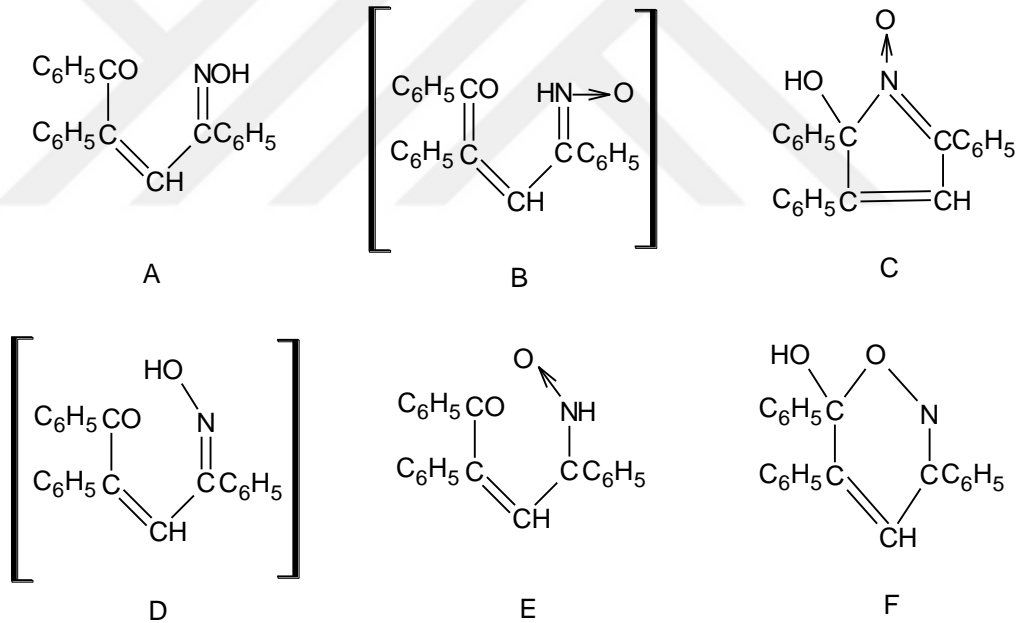
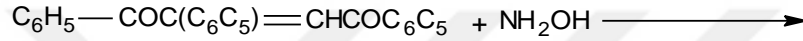
Tautomerik dönüşüm, kimyasal bağların oluşumu ve/veya ayrılmasını içeren ve biçimsel olarak tek moleküler sistemde dinamik bir yöntemdir. Bu dönüşümler keto-enol, imin-enamin, oksim-nitrozo, hidrazoazo ve fenol-keto izomerizasyonlarını kapsar (Su, 1999).

Oksimler, oksiimin ve nitronik türevleri sağlayabilen tautomerik maddelerdir (Şekil 2.7). Ayrıca bu moleküllerin geri kalan bazı özel yapısal gereklilikleri yerine getirildiği takdirde halkalı yapılarını da meydana getirebilirler (Blatt, 1938).



Şekil 2.7 : Oksimin tautomerisi.

Cis-fenildibenzoiletlen molekülüne asidik ya da bazik çözelti içinde hidroksilamin ile muamele edildiğinde, reaktifle diğerlerine oranla engellenemeyen karbonil grubu reaksiyona girer. Bu reaksiyondan iki monooksim (A ve B), iki nitronik tautomer (C ve D), iki halkalı modifikasyon (E ve F) elde etmek mümkündür.



Şekil 2.8 : Oksimlerin olası tautomerik yapıları.

Yukarıdaki çalışmada cis-fenildibenzoiletlen ve hidroksilamin hidroklorür reaksiyona girdiğinde elde edilen ürün hidroksipirolin nitron (E), açık zincirli oksimden elde edilmiştir ve yine oksime dönüşebilmektedir. Oksim bazik ortamda kararlı olmasına rağmen halkalı nitron asidik ortamda stabildir. Muhtemelen, diketon ve hidroksilamin

hidroklorür arasındaki reaksiyonda önce oksim oluşturuldu ve daha sonra asidik ortamda nitrona dönüştürüldü.

Bir molekülün tautomer oranları, substitüent, sıcaklık ve çözücüye göre değişiklik gösterirler. Özellikle tautomer oranlarına çözücü etkisi birçok çalışmaya konu olmuştur (Karelson 1989; Wong 1993; Parchment, 1993; Cieplak 1987; Cao 1994; Cramer 1993; Orozco 1993; Kwiatkowski 1988).

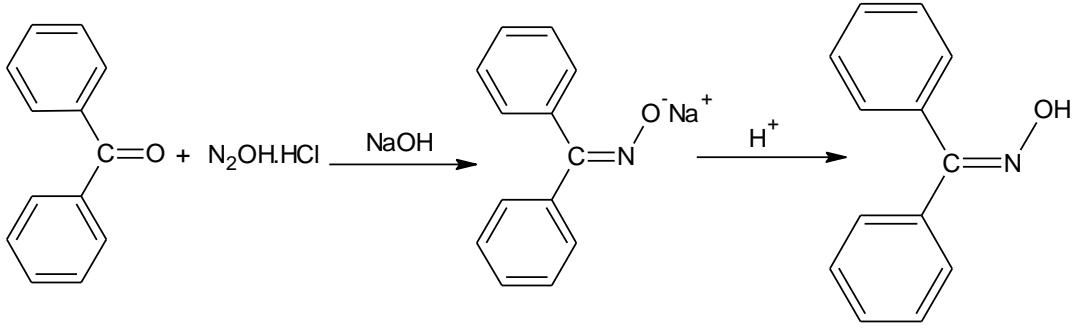
Tautomerik denge sistemlerinde hangi tautomerden ne kadar olduğunu tespit etmek önemli olduğu kadar da zordur. FT-IR, UV, NMR, X-Ray, GC-MS gibi spektral ve hesapsal yöntemler tautomer oranlarının belirlenmesinde sıkça kullanılmıştır. Tüm bu yöntemlerdeki asıl hedef tautomerik denge sistemini değiştirmeden oranları belirleyebilmektir (Burdett, 1964). Tautomerler çoğunlukla ayrı ayrı izole edilemediklerinden ve dönüşüm çok hızlı olduğundan bu spektral yöntemlerde bazen yetersiz kalmaktadır.

2.1.4.Oksimlerin Eldesi

Oksim elde edilirken reaksiyonun pH'ı önem taşır. Ph ile reaksiyon hızı arasındaki ilişki incelendiğinde; pH'ın nötrale yakın olduğu yerlerde reaksiyon hızının maksimuma ulaştığı gözlenmiştir (Nakamura, 1979). Çözünmesi zor olan ketonlardan oksim sentezlendiğinde, hem baz hem de çözücü görevini piridin yapmıştır (Gül ve Bekaroğlu, 1982). Oksimlerin birçok sentez yöntemleri vardır:

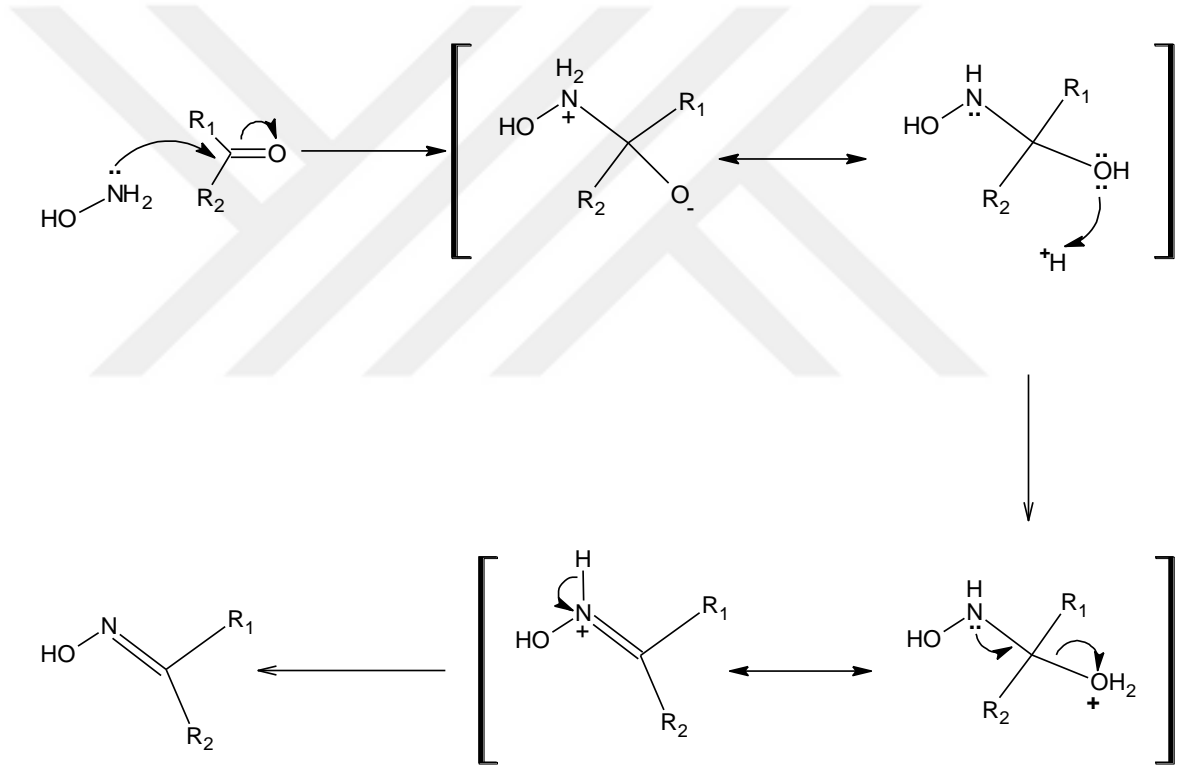
2.1.4.1.Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin İle Reaksiyonundan

Aldehit ya da ketonların uygun koşullarda hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyona sokulması sonucunda oksimler elde edilmektedir. Reaksiyon oda sıcaklığından kaynama sıcaklığına kadar olan sıcaklık değerleri veya uygun mikrodalga sıcaklığı altında sulu alkollü ortam ve optimum pH altında gerçekleşir (Petree 1978; Krbecek 1994; Kukushkin 2000; Murari 2004; Li 2005; Constantinos 2005).



Şekil 2.9 : Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile tepkimesi.

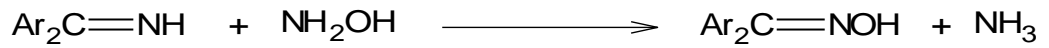
Aşağıda Şekil 2.10'da ketonun hidroksilamin ile verdiği reaksiyonun mekanizması gösterilmiştir.

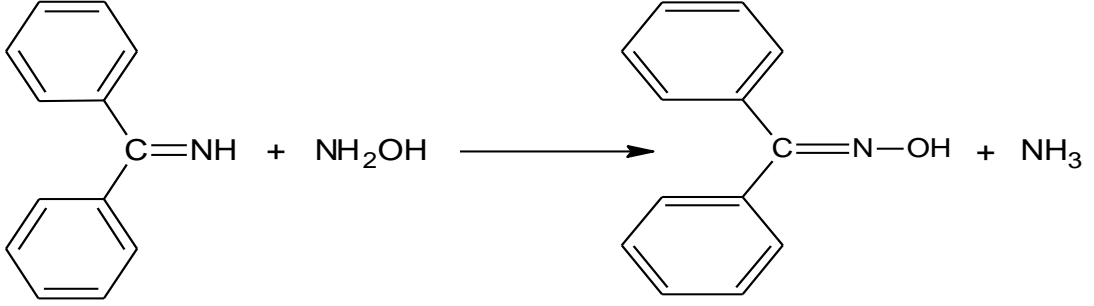


Şekil 2.10 : Ketonun hidroksilamin ile oksim eldesinin reaksiyon mekanizması.

2.1.4.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

Oksimler, ketonlarla kıyaslandığında ketiminlerden daha kolay elde edilirler (Smith, 1966).

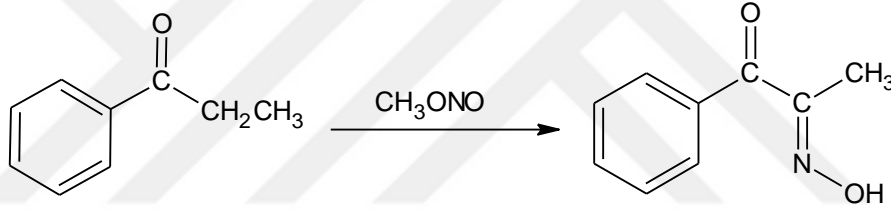




Şekil 2.11 : Ketiminlerden oksim eldesi.

2.1.4.3. Nitrosolama Yöntemiyle

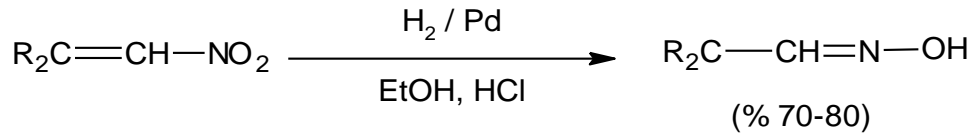
Bu yöntem sayesinde ketonlardan α -ketoksimler hazırlanabilir. Reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur (Bischoff ve Nastvogel, 1980).

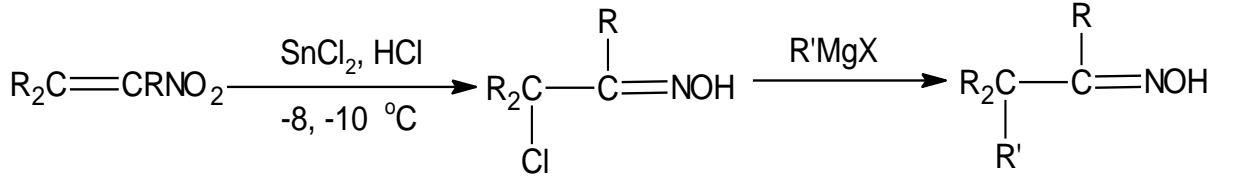


Şekil 2.12 : Nitrosolama metoduyla oksim eldesi.

2.1.4.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden

α -hidrojeni içeren nitro bileşiklerinin indirgenmesiyle oksim eldesinde indirgen olarak; genellikle kalay klorür, alüminyum amalgamı, sodyum amalgamı, sodyum, alkol ve çinko kullanılır (Smith, 1966).

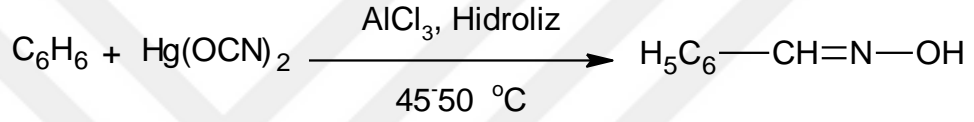




Şekil 2.13 : Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi.

2.1.4.5. Fumarik Asit İle Friedel-Crafts Tipi Reaksiyondan

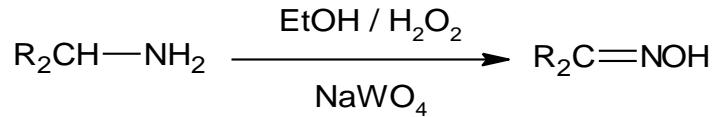
Oksim eldesinin tek basamakta gerçekleştirildiği bu metod ihtiyaç duyulan reaktiflerin çokluğundan dolayı pek kullanılmamaktadır (Gümüş ve Ahsen, 2001; Serin 1980).



Şekil 2.14 : Fumarik asitten oksim eldesi.

2.1.4.6. Primer Aminlerin Yükseltgenmesiyle

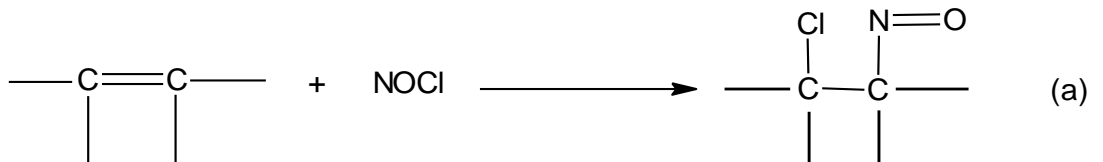
Primer aminler, sodyum tungstat varlığında, alkollü ortamda hidrojen peroksit ile yükseltgenerek oksimlere dönüşürler.

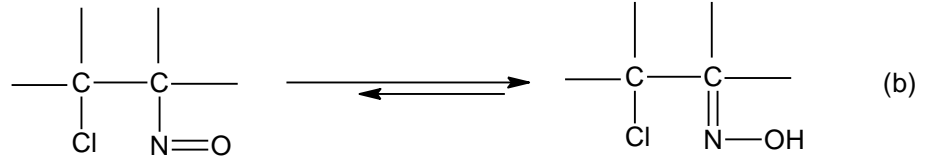


Şekil 2.15 : Primer aminlerin yükseltgenmesiyle oksim eldesi.

2.1.4.7. Olefinlere NOCl Katılmasıyla

Olefinlere NOCl katılmasında her zaman ilk ürün β -halonitrozo bileşiğidir, fakat bu yalnızca birbirini izleyen C ve N atomları varlığında ve H atomu yok ise (a) stabildir yani karardır. Eğer yapıda H atomu varsa (b) nitrozo bileşiği oksime tautomerize olur (Constantinos ve ark., 2005).

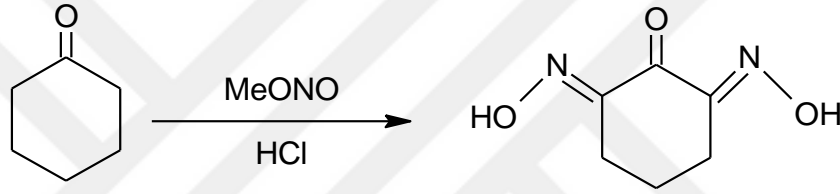




Şekil 2.16 : Olefinlere NOCl katılması.

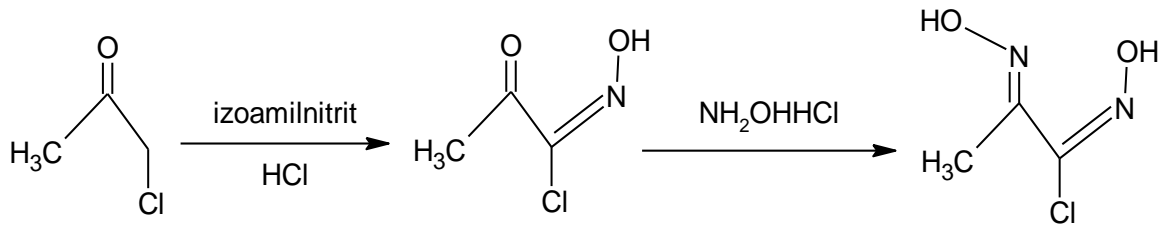
2.1.4.8. Alkil Nitrit ile Ketonların Reaksiyonundan Oksim Sentezi

Halkalı ketonlardan olan sikloheksanon ile metilnitriti HCl'li ortamda reaksiyona soktuğumuzda keton grubu korunarak dioksim sentezlememiz olasıdır (Macit, 1996).



Şekil 2.17 : Sikloheksanon ile metilnitrit'ten dioksim sentezi.

Bu reaksiyonla benzerlik göstermesi açısından şekil 2.18'de de keton grubuna komşu CH₂ içeren zincirli keton, alkilnitrit ile HCl'li ortamda keton grubu muhafaza edilerek oksime dönüştürülebilir (Uçan ve Karataş, 1993).



Şekil 2.18 : 1-Kloroaseton'dan oksim sentezi.

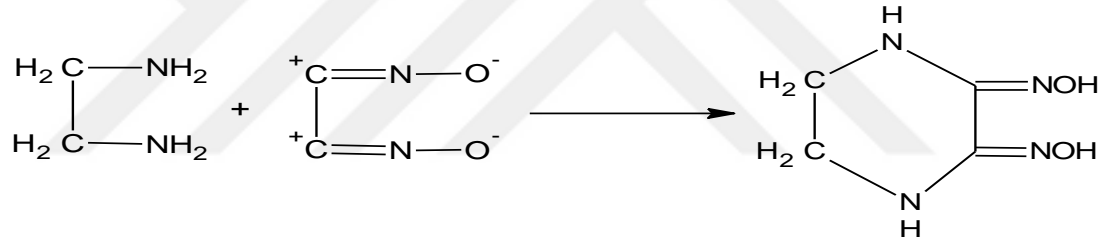
2.1.4.9. Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla

Primer aminlerin bazı yükseltgen maddelerle yükseltgenmesi ve o-hidrojeni taşıyan alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi ile sentezlenmesi eskiden beri bilinmektedir.

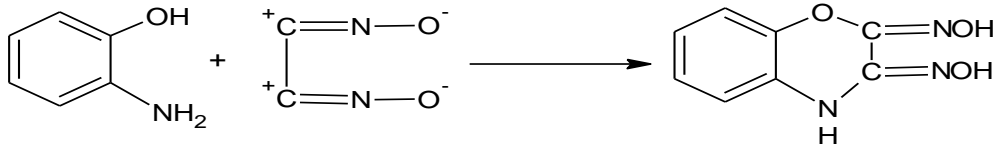
Fakat α -dikarbonil grupları N, O ve S gibi elektronegatif gruplar arasında yer alıyorsa, hidroksilamin hidroklorür ile oksim elde etmek mümkün olmadığından, doğrudan doğruya NH, OH ve SH gruplarına siyanogen-di-N-oksit ($O=N=C+-C+=N-O^-$) katılma reaksiyonu tercih edilir. Bu birleşme, $NH>SH>OH$ gruplarının bağıl reaktivite sırasına göre olur (Steinkopf, 1911; Grundman, 1965; Alexandrou, 1969).

Bu metod, dioksimlerin elde edilmesi için çok kullanışlı aynı zamanda tehlikeli bir yöntemdir. Her ne kadar siyanogen-di-N-oksit ile ilk olarak 1911'de (Bischoff ve Nastvogel, 1980) çalışılmışsa da özellikleri ve reaksiyonları ile ilgili çalışmalar son zamanlarda artmıştır.

Aminlere ve 1,2-diaminlere siyanogen-di-N-oksit katılmasından sübstitüe amin oksimler elde edilmiştir (Grundman, 1965). Siyanogen-di-N-oksit'in etilendiamin ve o-fenilendiamin ile arasındaki reaksiyon şekilde gösterilmektedir:



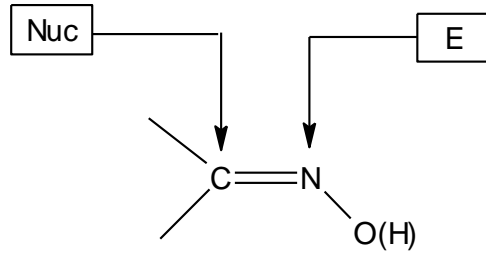
Şekil 2.19 : Siyanogen-di-N-oksit'in etilendiamine katılması ile oksim eldesi.



Şekil 2.20 : Siyanogen-di-N-oksit'in o-fenilendiamine katılması ile oksim eldesi.

2.1.5.Oksimlerin Reaksiyonları

Oksimler yapılarındaki aktif atomlar sebebiyle kolayca reaksiyona girer ve ortam faktörlerinden (ısı, pH vb.) etkilenirler. Oksim üzerinde bulunan $C=N$ bağı esas alınarak nükleofilik atakların karbon atomuna, elektrofilik atakların ise N atomuna doğru olduğu söylenebilir (Prushan, 2001; Constantinos, 2005).



Şekil 2.21 : Oksim gruplarının genel reaksiyon mekanizması.

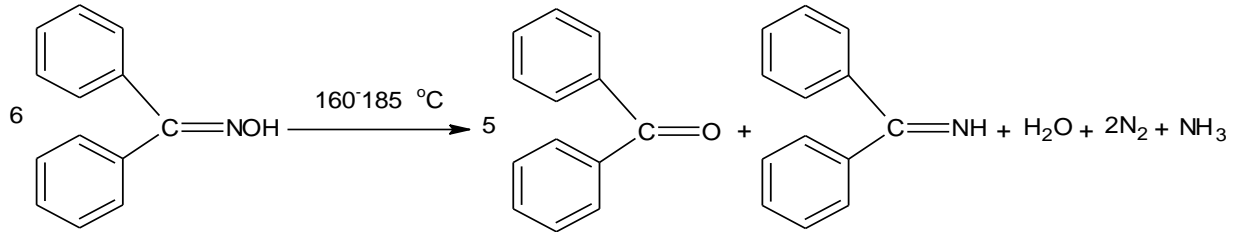
Nuc: Nükleofil, E: Elektrofil.

2.1.5.1. Isı ve Işık Etkisi

Oldukça kararlı maddeler olan oksimler, yapılarında bulunan aktif atomlar (N, O) nedeniyle uzun süre ışık ve hava oksijeni temasında bozunabilirler.

Işık ve ısıdan korunsalar dahi α hidrojenine sahip olmayan oksimler bozunup amonyak, azot, yapıdaki uygun keton, ve imine, yapıdasında α hidrojeni mevcut olanlar ise alkol ve nitrile ayrışmaktadır (Purtaş 2006; Constantinos 2005).

Kuvvetli ısıtmalar da bozunmalara neden olur. Bu duruma verilebilecek en güzel örneklerden biri benzofenon oksimin azot, amonyak, benzofenon ve imin'e ayrışma reaksiyondur (Smith, 1966).

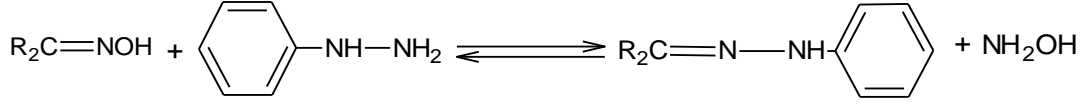


Şekil 2.22 : Oksimlerin ısı ve ışık etkisiyle bozunması.

2.1.5.2. Nükleofillerle Reaksiyonu

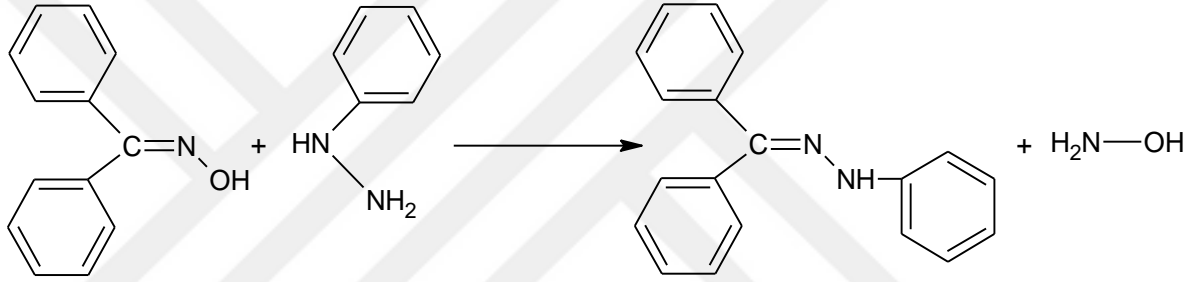
Oksimler farklı birçok nükleofille kolaylıkla reaksiyona girerler. Reaksiyonun ilk kademesinde oksim grubuna nükleofilik saldırı gerçekleşir. Fenilhidrazin gibi reaktiflerle oksimlerin tamamı bir dengeye girerler. Bu reaktiflerin fazlasının kullanılır ve denge hali sonlanır (Smith, 1966).

Alifatik monooksimlerin fenilhidrazin ile reaksiyonu aşağıda şekil 2.23'te gösterilmektedir.



Şekil 2.23 : Alifatik monooksim ile fenilhidrazin reaksiyonu.

Oksimlerin nükleofillerle verdiği tepkimelere örnek olarak oksimlerin siyanürasit ile reaksiyonu sonucu o-hidroksilaminonitril oluşması reaksiyonu verilebilir (Macit, 1996).



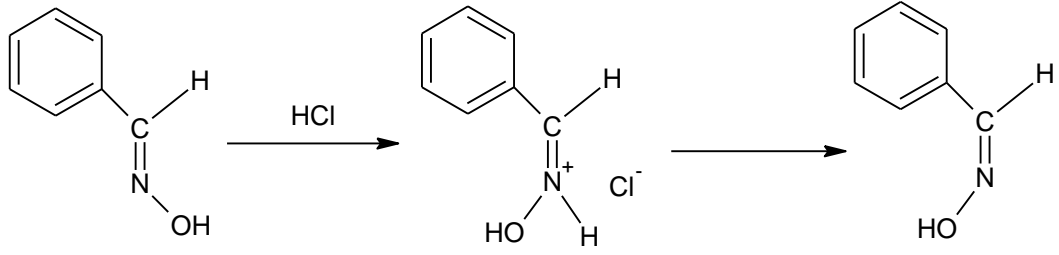
Şekil 2.24 : Oksimin nükleofille reaksiyonu.

2.1.5.3. Asitlerle Reaksiyonu

Oksimler amfoterik etki göstermesi sebebiyle kuvvetli asitlerle reaksiyonu sonucu tuzlarına dönüştürülebilirler. Bu tuzlar ortamdan kolaylıkla izole edilebilirler (Kukushkin 1997; Serin 1980).

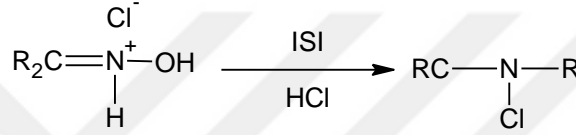
Oksimlerin izomer dönüşümlerinde asit etkisinden yararlanılır. Aldoksimlerin syn-izomerleri HCl ile reaksiyona girerek anti- izomerlerinin hidroklorürlerini oluşturur (Gök, 1981; Singh, 1978).

Aldoksimlerin HCl ile reaksiyonu aşağıda gösterildiği gibidir.



Şekil 2.25 : Aldoksimin HCl ile reaksiyonu.

Oksim tuzları ısıtıldıklarında imidoil klorürleri meydana getirirler (Şekil 2.26).



Şekil 2.26 : Oksim tuzlarının ısıtılması sonucu imidoil klorür oluşum reaksiyonu.

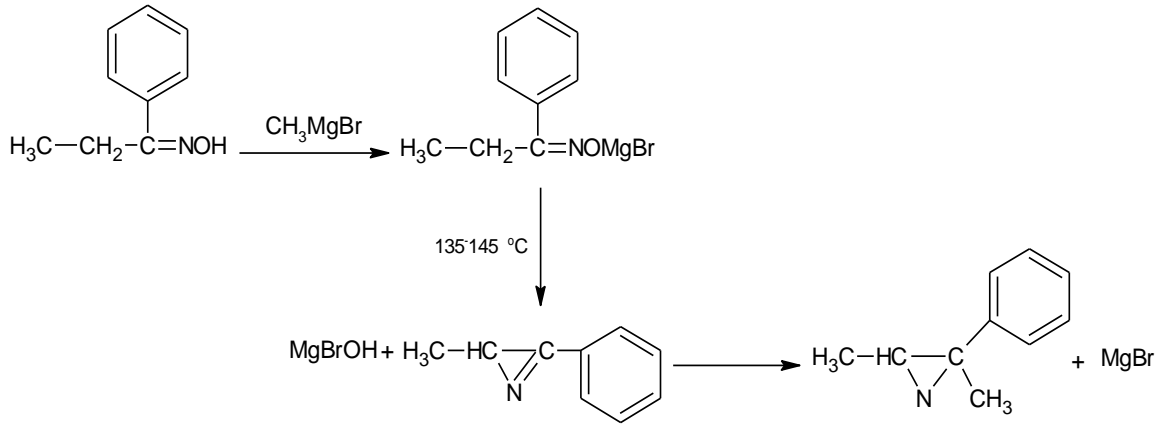
2.1.5.4. Grignard Reaktifleriyle Reaksiyon

Oksimler Grignard reaktifleriyle tepkimeye girerek çevrilme ürünlerini oluştururlar. Bu metodla birkaç oksiminin aziridin magnezyum türevleri de elde edilebilir.

α -Hidrojeni içeren arilalkiloksimlerin, 2 mol Grignard reaktifiyle reaksiyonları sonucunda beklenen ürün olan hidroksilaminlerin yerine aziridinler veya α -aminoalkoller oluşur.

Aziridin veya α -aminoalkol oluşumu hidroliz yöntemine dayalıdır. Bu reaksiyonda karbonazot çifte bağına katılım değil, azotun birinci karbon atomundan ikinci karbon atomuna göçü söz konusudur.

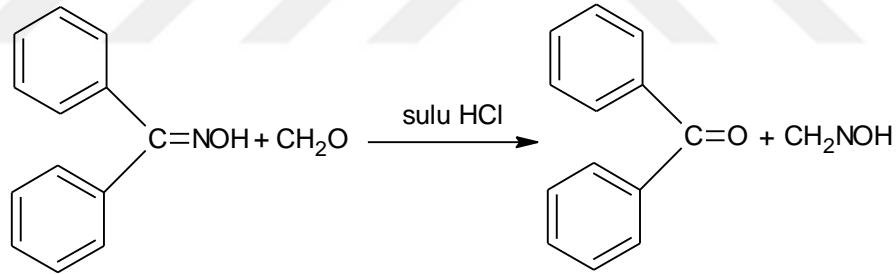
Grignard katılımına benzer şekilde α -hidrojeni içeren oksimler, lityum alimünyum hidrürle reaksiyona girdiklerinde aziridinleri meydana getirirler (March, 1977; Zhu ve Hutchins, 1994; Freeman, 1973).



Şekil 2.27 : Oksimlerin Grignard reaktifleri ile reaksiyonu.

2.1.5.5. Karbonil Bileşikleriyle Reaksiyonu

Oksimler, formaldehit ile karşılaştırıldığında formaldoksim oluşumundan dolayı, sulu hidrolizde olduğundan çok daha kolay şekilde ketona dönüşürler. Difenilmonooksimin formaldehit ile reaksiyonu aşağıda gösterilmiştir (Smith, 1966).



Şekil 2.28 : Oksimlerin karbonil bileşikleriyle reaksiyonu.

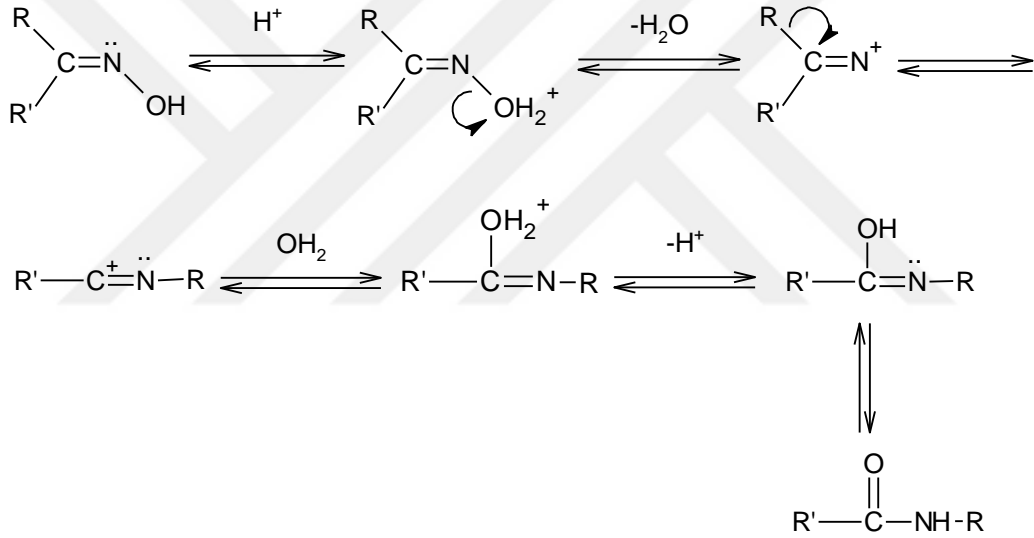
2.1.5.6. Beckmann Çevrilmesi

Oksimlere fosforpentaklorür, derişik sülfirik asit, asetik asit, asetik anhidrit ve polifosforik asit gibi reaktiflerle muamele edildiğinde süstitüe amidlere çevrilirler. Daha çok ketoksimlerde görülen bu reaksiyona “Beckmann Çevrilmesi” denilir (March, 1977; Cozzi ve ark., 1994).

Mekanizmada ilk adım hidroksil grubunun daha iyi ayrılabilir bir gruba çevrilebilmesidir. Fosforpentaklorür gibi ajanlar hidroksil grubunu ester grubuna çevirerek ayrılmasını sağlarlar.

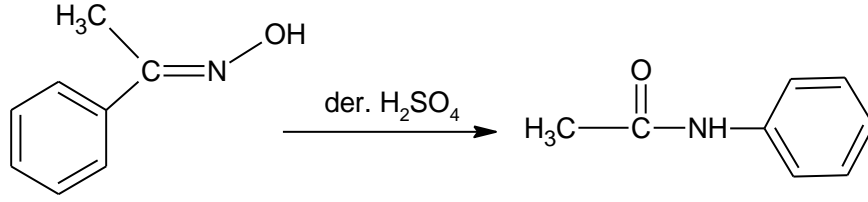
Bazı oksimler, özellikle parçalanmaya müsait yapıya sahip olan ketoksimler, proton veya Lewis asidinin etkisiyle Beckmann çevrilmesine benzer bir mekanizma ile nitrillere dönüşürler (March, 1977). Bu tepkime “abnormal” veya “2. derece Beckmann çevrilmesi” olarak adlandırılır. Mekanizmanın önce bir çevrilme, sonra bir parçalanma olduğu varsayılmaktadır.

Oksim tosilatları sodyum etoksit veya piridin gibi bir baz varlığında reaksiyona sokulduklarında α -aminoketonlar elde edilir; reaksiyon “Neber çevrilmesi” olarak bilinir ve aziridin ara ürünü üzerinden yürür.



Şekil 2.29 : Beckmann çevrilmesi.

Asetofenonoksimin derişik sülfürük asit eşliğinde Beckmann çevrilmesine uğrayarak anilide dönüşmesi aşağıda şekil 2.30’da gösterilmiştir (Tüzün, 1999).



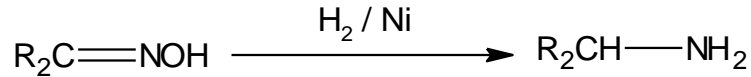
Şekil 2.30 : Asetofenonoksimin beckmann çevrilmesi.

2.1.5.7. İndirgenme Reaksiyonları

Oksimler indirgeme reaktifleri ile imin basamağından geçerek primer aminlere indirgenebilirler (Chakravorty, 1974). İndirgeme materyali olarak, kalay klorür ve kuru HCl, Raney Ni, Pd ve Pt katalizörlüğünde H₂ ve LiAlH₄, ZnCl₂ gibi maddeler kullanılmaktadır (Umino, 1978; Shearer, 1999; Çelik, 2006; Abiraj, 2004; Purtaş, 2006).

Reaksiyonda kullanılan indirgeme reaktifinin özelliğine bağlı olarak, -NOH; =NH; -NH₂ grupları içeren bileşiklerde elde edilebilmektedir (Smith, 1966).

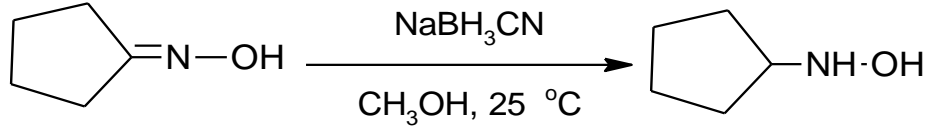
Dialkilmonooksimin H₂/Ni (Raney Ni) ile indirgenme reaksiyonu denklemde gösterilmiştir (Solomons ve Fryhle, 2002).



Şekil 2.31 : Dialkilmonooksimin indirgenme reaksiyonu.

Diğer yandan oksimler çok kuvvetli bir baz olan etanolde çözülmüş metalik sodyum ile de aminlere indirgenebilirler. Örneğin; heptaloksimden etanol içindeki metalik sodyum ile reaksiyonundan n-heptalamin sentezlenir.

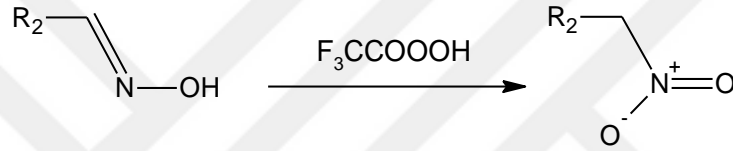
Oksimler, indirgenin gücüne bağlı olarak hidroksilaminlere veya aminlere indirgenebilir. Sodyumsiyanoborhidrür, oksimlerin hidroksilamin sentezinde seçimli bir indirgen olarak kullanılabilir (Mitland, 1997).



Şekil 2.32 : İndirgenme reaksiyonu.

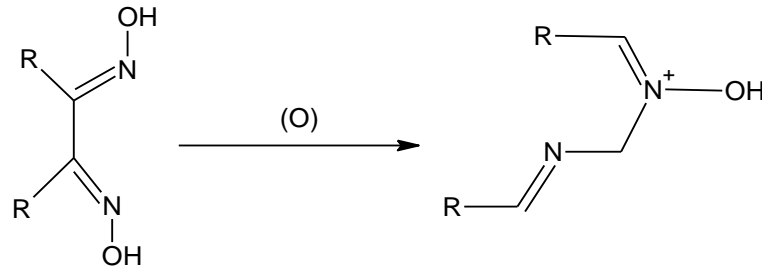
2.1.5.8. Oksidasyon Reaksiyonları

Oksimler, peroksitrifloroasetik asit ve sülfomonoper asitle oksitlenerek nitro bileşiklerine dönüşürler (Migrdichian, 1957; March, 1977). Amin içeren organik yapılar uygun yükseltgeyici ve yükseltgenler vasıtasıyla imin grubuna veya nitro alkanlara çevrilebilmektedir (Kukushkin, 2000; Hamamoto, 2007; Serin 1980; Lijser, 2002).



Şekil 2.33 : Oksimlerin oksidasyon reaksiyonları

α -Dioksimlerin oksitlenmesi sonucu furoksanlar elde edilir. Şekil 2.34'te furoksan elde reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.34 : α -Dioksimlerin oksidasyon reaksiyonu.

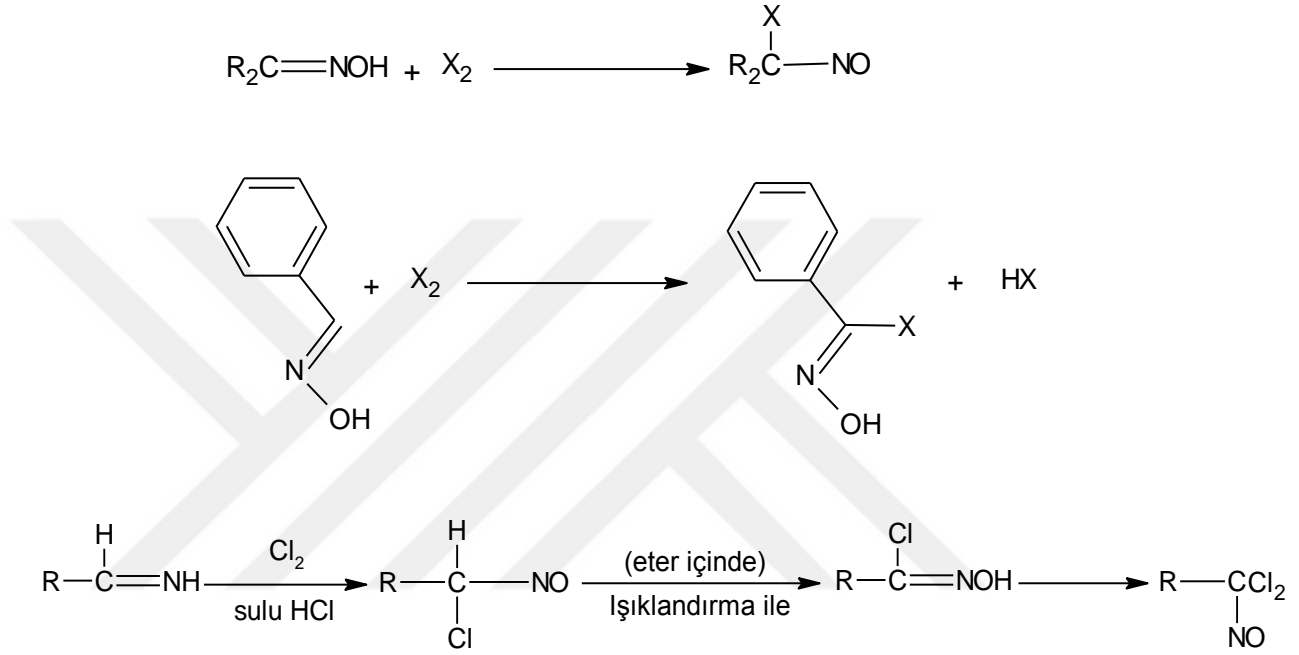
Oksimlerde oksidasyon reaksiyonu, keton elde edilmesinde hidroliz ve redüksiyonun yanı sıra kullanılan bir diğer metoddur. Bu amaçla potasyum permanganat, potasyum dikromat, ozon, Se(IV) tuzları ve kurşun tetraasetat kullanılabilir (Freeman, 1973).

2.1.5.9. Fosfin Bileşikleriyle Reaksiyonu

Oksimler trifenil fosfin fenil disülfid gibi uygun bir indirgeme ajanı sayesinde daha zor ve sert şartlar altında gerçekleşen indirgeme reaksiyonunu kolaylıkla gerçekleştirerek imin meydana getirmektedir (Lukin, 2001).

2.1.5.10. Halojenlenme Reaksiyonu

Oksimlerin reaksiyonlarında genellikle elektrofilik gruplar oksimin O veya N'a etki ederken halojenlerde oksim grubundaki karbon atomuna etki etme durumu söz konusudur (Çolak, 1999). Ve ketoksimlerle halonitrozo, aldoksimlerle klornitrozo bileşiği üzerinden yürüyen reaksiyon sonunda hidroksamik asit klorürlerini meydana getirirler.



Şekil 2.35 : Oksimlerin halojenlenme reaksiyonları.

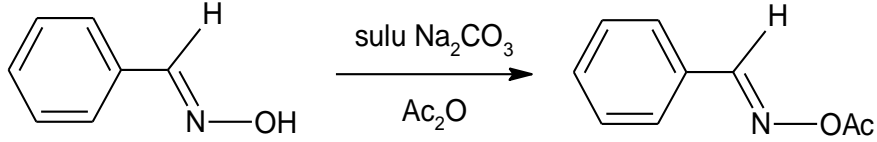
Reaksiyonda aşırı klor kullanılırsa, sararma ile kendini gösteren bir bozulma ortaya çıkar. Bu durumda α,β -tetraklor- α,β -dinitrozoeten tipi maddeler oluşur (Steinkopt ve Jurgens, 1911). Hidrosiyamik asit oksimlerdeki karbon-azot çifte bağına kolaylıkla katılabilir; reaksiyon sonunda α -hidroksiamino nitriller oluşur (Migrdichian, 1957; March, 1977).

2.1.5.11. Açılma Reaktifleri ile Reaksiyonu

Oksimler, açılma reaktifleri ile reaksiyona girerek açıl türevlerini meydana getirirler. Oksimlerin açillerle verdikleri bileşiklerin tümü o-açıl yapısındadır.

Bu yapısının dışında halka kapanmasının gerçekleştiği okzalen oluşum reaksiyonları ve halka kapanması ile sonuçlanan reaksiyonlarda bulunmaktadır (Albrecht, 2005; Yashunsky, 2001; Constantinos, 2005).

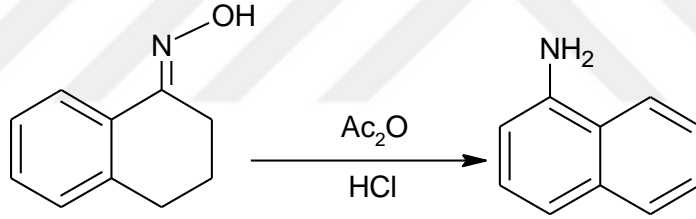
Farklı geometrik izomeriye sahip oksimler, farklı izomerik açıl türevlerini oluştururlar. Syn-izomerinin açıl türevi, zayıf baz ile tekrar orijinal oksime dönüşmesine karşın, anti-izomerinin açıl türevi nitril meydana getirir (Smith, 1966).



Şekil 2.36 : Açıl türevinin oluşum reaksiyonu.

Ac: Açıl grubu.

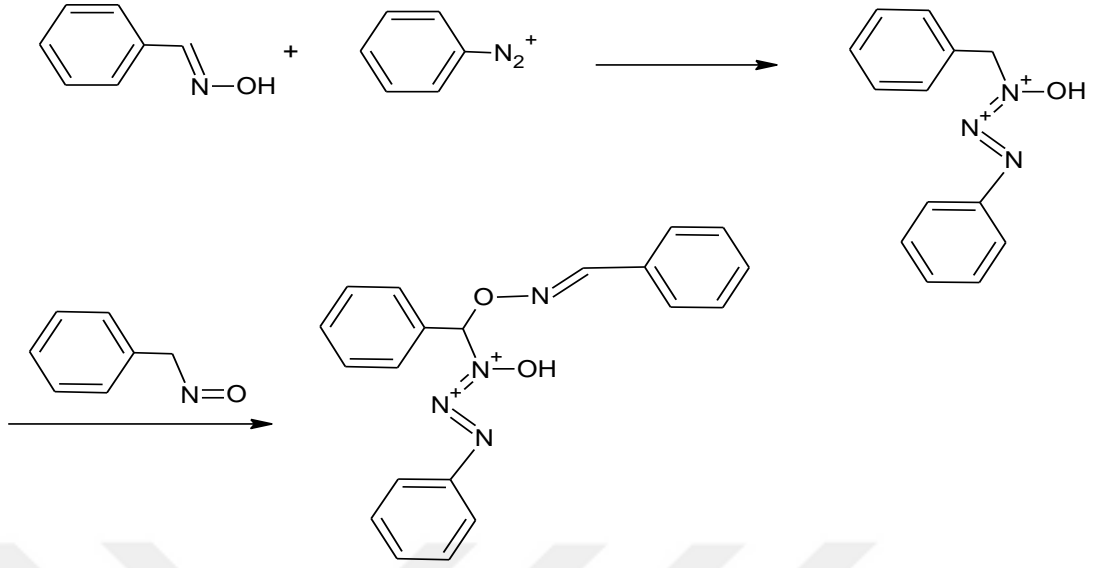
Asidik ortamda açilleme reaktifleriyle reaksiyona sokulan sikloheksanon oksimler ise çok kademeli dehidratasyona uğrayarak aromatik aminleri verirler. Bu reaksiyon Semmler-Volf aromatisasyonu olarak bilinmektedir.



Şekil 2.37 : Semmler-Volf aromatisasyonu.

2.1.5.12. Diazonyum Kenetlenme Reaksiyonu

Diazonyum bileşikleri bazik ortamda oksimlere karşı elektrofilik etkide bulunarak azota yönelirler. Ortamda bakır bileşikleri mevcutsa aldoksim hidrojeni, diazonyum bileşiğinin aril grubu ile yer değiştirerek serbest radikal reaksiyonu şeklinde meydana gelir (Macit, 1996). Diazonyum kenetlenme reaksiyonu aşağıda görülmektedir.



Şekil 2.38 : Oksimlerin diazonyum kenetlenme reaksiyonu.

2.1.5.13. Ketimin Oluşumu

Aromatik ketoksimler ve oksimlerin açıl türevleri fotokimyasal yolla ketimin oluştururken oksim eterler bu reaksiyonu vermezler (Grellmann ve Tauer, 1974).



Şekil 2.39 : Ketimin oluşum reaksiyonu.

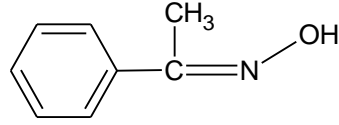
2.1.6. Oksimlerin Stereokimyası

Oksimler, yapılarında karbon azot çifte bağı taşıyan bileşiklerdir. Çifte bağ etrafındaki dönmenin kısıtlanması geometrik izomeri göstermelerine sebep olmaktadır. Oksimlerde izomeri ilk olarak Werner tarafından 1890 yılında açıklanmıştır (Werner, 1890).

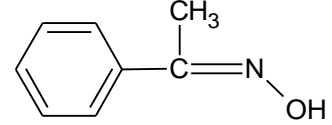
Oksimlerde, cis/trans ön eklerinin karşılığı olarak E/Z adlandırması kullanılmaktadır. Burada çifte bağın uçlarında yer alan atomlara bağlı grupların birbirlerine göre konumları dikkate alınır.

Chan-Ingold-Prelog sistemi temel alınarak yapılan bu isimlendirmede, ilk olarak karbon-azot atomları arasındaki çifte bağ (C=N) etrafındaki gruplar büyüklük

önceliğine göre belirlenir. Eğer karbon atomuna bağlı gruplardan büyük olan hidroksil grubu ile aynı tarafta yer alıyorsa Z, farklı tarafta ise E olarak adlandırılırlar.



Z-asetofenon

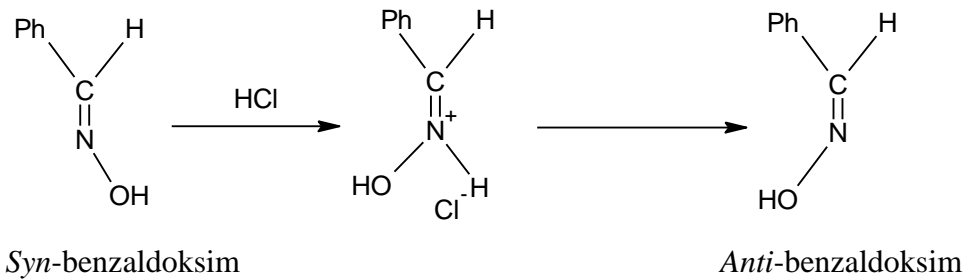


E-asetofenon

Şekil 2.40 : Z-asetofenon, E-asetofenon.

Oksimlerin E ve Z geometrik izomerlerinin, erime noktası, kaynama noktası, çözünürlükleri, hidrojen bağı yapabilme özellikleri gibi fiziksel, kimyasal ve sterik özellikleri birbirinden farklıdır. E ve Z izomerleri iki farklı madde gibi düşünülmelidir. Örneğin; Z izomerlerin erime derecesi, genellikle E izomerlerden daha düşüktür (Jerslev, 1957; Tegye, 1968; Haney, 1977; Özkanlı, 1990).

İzomerlerin çözücü, sıcaklık ve asitlik gibi bazı etkenler vasıtasıyla birbirlerine dönüştürülmesi mümkündür (Tegye, 1968; Haney, 1977; Simay, 1989; Holan, 1984). İzomerlerin birbirine dönüşümü ile ilgili kaynaklarda karşılaşılan en önemli nokta, farklı geometrik izomerizasyonun tuz oluşum ara basamağı üzerinden meydana geldiğidir (Kaya, 2003).



Şekil 2.41 : Oksimlerin HCl ile formasyon değişimi.

2.1.6.1. İzomerlerin ayırımı

Karışım halinde bulunan izomerleri tek tek elde etmek için birçok yöntem uygulanmaktadır. Genellikle bileşiklerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin birbirinden farklı olmasından yararlanılarak fraksiyonlu kristalizasyon, fraksiyonlu

distilasyon, çöktürme ve çeşitli kromatografik yöntemler kullanılmaktadır (Haney, 1977; Matlin, 1990; Bodor, 1979; Balsamo, 1995; Cozzi, 1994).

2.1.6.2. İzomerlerin konfigürasyonlarının belirlenmesi

Karışım halinde bulunan bileşiklerin E ve Z konfigürasyonlarının teşhisinde en sık başvurulan ve güvenilen metodlardan biri $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisidir (Balsamo, 1995; Cozzi, 1994; Baji, 1995; Karabatsos, 1963). E-Z izomerlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında $-\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ grubunda yer alan C karbon atomuna doğrudan bağlı veya α -konumundaki karbon atomlarına bağlı protonların kimyasal kayma değerleri farklıdır (Haney, 1977; Balsamo, 1995; Baji, 1995). Spektrum üzerindeki piklerin yerlerinin birbirinden farklı olması E ve Z izomerlerinin belirlenmesine dair ipucu vermektedir.

NMR spektrumlarının çekilmesi esnasında kullanılan kimyasal kaydırma ajanları da izomerlerin teşhisine yardımcı olmaktadır (Laforest, 1977; Berlin 1971). $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile izomerlerin karışımında hangi oranlarda buldukları tespit edilmektedir.

Oksim izomerlerinin belirlenmesine yardımcı olan diğer bir yöntem ise UV spektroskopisidir. Literatürde verilen bilgiye göre; E izomerlerinin daha yüksek dalga boylarında absorpsiyon gösterdikleri, E izomerlerinin molar absorptivite değerlerinin de Z izomerlerine oranla daha yüksek olduğu bilinmektedir (Haney, 1977).

Karışımlardaki izomer oranlarının belirlenmesinde kullanılan diğer yöntemler HPLC ve GC yöntemleridir.

İzomerlerin konfigürasyonlarının tayininde kromatografik yöntemler tek başına yeterli gelmemektedir. Bunun sebebi ise E veya Z izomerlerine ait özel bir retensiyon zamanı (alikonma zamanı) olmamasıdır (Bovenkamp, 1984). İlk olarak saf halde elde edilmiş E ve Z izomerlerinin retensiyon zamanlarının belirlenmesi gerekmektedir.

E ve Z izomerlerinin teşhis edilmesinde kullanılan en önemli ve kesin sonuç veren metod X-ışınları kristallografi tekniğidir (Jerslev, 1957; Kendi, 1998).

2.1.7. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

2.1.7.1. IR Spektroskopisi Özellikleri

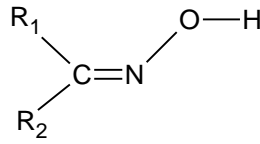
Oksimlerde görülen piklerden en önemlisi O-H titreşimlerine ait banddır, 3600 cm^{-1} 'de yayvan şekildedir. Ketonlardan oksimlere geçildiğini gösteren en önemli spektral verilerden biri ketonlarda 1700 cm^{-1} 'de görülen keskin karbonil (C=O) pikinin kaybolmasıdır. C=N bağına ait gerilim titreşimleri $1660\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ 'de, N-O bağına ait gerilim titreşimleri $1000\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ de görülür (Avram, 1972).

Oksimlerin izomerlerine ait IR spektrumlarında farklılıklar gözlenebilmektedir. Bunun en önemli nedenleri arasında izomerlerin hidrojen bağı yapıları ve bazı farklı fiziksel özelliklere sahip olmaları gösterilebilir (Tegyey, 1968; Christensen, 1975).

2.1.7.2. $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi Özellikleri

$^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında O-H protonlarına ait pikler, genellikle 7-13 ppm arasında görülmektedir. Ancak OH pikinin çözücü, konsantrasyon ve sıcaklığa bağlı olarak görülmediği durumlar da mevcuttur (Baji, 1995; Pretsch, 1983).

Geometrik izomerlerin belirlenmesinde en çok kullanılan yöntem $^1\text{H-NMR}$ spektroskopidir. E ya da Z izomerlerinin kayma değerleri için kesin bir genelleme yapılamasa da molekülün yapısına bakılarak hangi izomerin (E veya Z) kimyasal kayma değerinin daha fazla olacağı söylenebilir (Karabatsos, 1963).



Yukarıda bulunan oksim molekülü incelendiğinde R_1 ve R_2 ($\text{CH}_2\text{-C}=\text{N}$) gruplarında yer alan protonların önemli bir yere sahip olduğu görülmektedir. Bu protonlardaki kimyasal kayma değerlerindeki farklılık konfigürasyonun belirlenmesinde etkin rol oynamaktadır. Uzaysal olarak bakıldığında oksijene yakın olan grubun protonunun daha fazla kayması, oksijenin paramagnetik etkisinden kaynaklanmaktadır. Bu etkiye bağlı olarak E ve Z izomerlerin birbirlerine göre daha düşük veya yüksek alanda gözlenmesi yorumlanabilir (Alagöz, 2011).

Aromatik oksim çeşitlerinde de oksijene bağlı protonlarda benzer bir durum yaşanmaktadır. Aromatik grupla aynı tarafta olan proton, aromatik grubun elektronegativitesi (anizotropik etki) nedeniyle daha az gölgelenmekte ve daha düşük alana kaymaktadır (Baji, 1995).

Kaynaklarda, Z izomerlerin J değerlerinin E izomerlerine göre daha büyük olduğu bilgisi aktarılmıştır. Bu durumun çözücü ve konsantrasyondan kaynaklandığı bildirilmiştir (Karabatsos, 1963).

Piklerin kimyasal kayma değerlerinin farklı çıktığı durumlarda E/Z izomer oranı, pik şiddetlerinden faydalanılarak hesaplanabilir.

2.1.7.3. ¹³C-NMR Spektroskopisi Özellikleri

Molekülün oksim olduğunu belirleyen C=N-OH grubu karbonuna ait ¹³C-NMR pikleri 145–165 ppm arasında görülür (Silverstein, 1981).

2.1.7.4. Kütle Spektroskopisi Özellikleri

Oksimlere ait kütle spektrumlarında yer alan moleküler iyon pikinin şiddeti, oksimin taşıdığı gruplara ve bu grupların büyüklüğüne göre farklılık göstermektedir. Moleküler iyon piklerinin genellikle düşük şiddette gözlemlendiği bilinse de hiç görülmediği durumlarda söz konusudur (Kallury, 1977).

2.1.7.5. UV-VİS Özellikleri

Oksimlerin UV-VIS spektrum verileri incelendiğinde; en önemli ve karakteristik absorpsiyon bandının C=N grubunun n→π* elektronik geçişine ait band olduğu ve yaklaşık 250-300 nm aralığında gözlemlendiği bilinmektedir.

2.1.8. Oksimlerin Teşhis Tepkimeleri

Oksimler; Griess reaktifine (sülfanilik asit, naftilamin ve asetik asitin sudaki çözeltisi) maruz bırakıldığında nitroz asit açığa çıkarırlar, bakır tuzları ile mavi yeşil renk verirler; aynı zamanda iyotla muamelesi sonucu oksidasyona uğrarlar. Oksimlerin klor reaksiyonu klornitrozo bileşikler elde edilir ve bu bileşikler ferri klorür ile aldoksimlerde kırmızı renk verirken, ketoksimlerde ise maviden yeşile kadar değişen renkler verirler (Migrdichian, 1957; Hranisavljevic-Jacovljevic, 1963).

2.1.9. Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksimler başta organik kimya olmak üzere analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimya gibi birçok alanda farklı amaçlarla kullanılmaktadır.

- Oksimler tarımda, eczacılıkta son ve ara ürün, anti-oksidant ve prepolimer reaktifleri olarak yer almaktadırlar (Bambenek ve Pelaum, 1963).
- Tıbbi ilaç olarak;
 - 3-hidroksi-5-hidroksimetil-2metilisonikotinaldoksım (Piridoksal oksim) epilepsi tedavisinde (Pham ve ark., 1970),
 - eritromisin oksimler antibiyotiklerde (örneğin, Sefalos Porinler),
 - hormonlarda, (Pliva, 1971),
 - kortison yapımında kullanılır (Brooks ve ark., 1958),
 - radyoaktif izotop olarak teknesyum kompleksinde (Steinmetz ve ark., 1993),
 - o-(w-aminoalkil) oksimler lokal anestezi ve analjezik olarak kullanılırlar (Kurihara ve ark., 1980; Gümüş, 1999).
- Parfüm sanayinde;
 - propan tetramer ve propan trimer oksimler, çiçek kokulu parfüm bileşenleri olarak kullanılır (Hercules, 1982),
 - isobütılaldehid oksim, 2-metilbütılaldehit oksim ve izovaleraldehitler, doğada yetişen Hedychium Coronarium bitkisinin baharat kokusuna benzer bir koku oluşturmak için kullanılır (Toyoda ve ark., 1993).
- Karbon sanayinde;
 - asetofenon oksimler kopyalama kağıdında boya katkı maddesi olarak kullanılır (Moore Business Forms Inc, 1978).
 - Dodekanol oksim bazı kimyasal maddelerle karıştırılarak yazıcı mürekkeplerinde katkı maddesi olarak kullanılır (Yoshioka, 1987).
- Deterjan sanayinde kullanılan oksimler;
 - o-polyalkoksilat ve o-polyalkoksilat nalkonon oksimler şeklinde belirtilebilir (Kuntschik ve Edwards, 1970; Gümüş, 1999).
- Suni tatlandırıcı olarak kullanılan oksimlere;
 - 4-substitüentli-1,4-sikloheksadien-1-karboksialdehitin oksimleri (Acton ve ark., 1979),

- doymamış yapı içeren siklik halkalı oksimleri örnek verilebilir (Unterhalt ve Ghorı, 1980).
- Deri koruyucu olarak kullanılan oksimler;
 - deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı, su geçirmeme özelliğini sağlamada uygulanan işlemlerde (Mathias, 1965),
 - boyama ve vernikleme işleminde kullanılırlar (Zbigniev ve Andrzej, 1963).
- Organofosfor zehirlenmelerine ve fosforlu savaş gazlarına karşı kullanılan oksimler için;
 - biasetilaminooksım ve piridin-2-aldoksım (Edery ve Schatzberg, 1958),
 - 3, 3'-bispiridinyum mono oksimler (Sikder ve ark., 1992),
 - bispiridinyum türevleri örnek verilebilir (Inns ve Leadbeater, 1983).
- Herbisid olarak kullanılan oksimlere örnek;
 - süstitüe olmuş piridil-siklohekzandionlar (Markley, 1991),
 - sulfonilüre içeren oksım eterler (Belluci ve Gerber, 1985),
 - propiyonik asit ihtiva eden oksimler (De silva, 1983) ve
 - fenil ketoksım karbamatlar verilebilir (Searle, 1971).
- İnsektisid olarak kullanılan oksimlere örnek;
 - alkil-aril keton oksimler (Bull ve Searle, 1980),
 - o-alkildenamino tiyofosfatlar ve tiyofosfonatlar (Gutman, 1972),
 - hidroksi benzaldoksimler (misel karakterli) (Epstein ve Bodor, 1981),
 - süstitüe olmuş oksım eterler (Nishioka ve ark., 1979),
 - hidroksi benzaldoksimler-bis metil karbamatlar belirtilebilir (Lorenz ve ark., 1972).
- Fungusid olarak kullanılan oksimler;
 - benzoin oksım ve türevleri (Haken ve ark., 1980),
 - fenil piridil ketoksimler ve onların O-asetil türevleri (Massolini ve ark., 1989), polihaloaseton oksimler (Chi-tung, 1987),
 - 8-kinolinol türevi,
 - nitrozo bileşikler ve oksimleri (Tibor, 1961),
 - piridin ve pirazin türevleri özellikle bahçecilik ve çiçekcilik ile ilgili uygulama alanlarında kullanılır (Dorn, 1982).

- Fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları için motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin, lastiklerin vs. materyallerin bazı özelliklerinin iyileştirilmesinde katkı maddesi olarak mevcut uygulamaları bulunmaktadır. (Wermuth, Schwart, 1977).
- Bazı oksimler aktif katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Özellikle sanayide kullanılan birçok polimer maddenin yüksek sıcaklığa, ışığa, darbeye, gerilmeye ve benzeri etkilerine karşı dayanıksız olması; oksimlerin tercih edilmelerini mümkün kılmıştır.



3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Bu çalışmada kullanılan benzil bromür, brom benzen, tetrahidrofuran, sodyum hidrür, N,N-dimetilformamid, trietil amin, toluen Merck firmasından temin edilmiştir. Miristik asit Alemdar Kimya firmasından temin edilmiştir. Trimetilsikloheksanon, boran/tetrahidrofuran Sigma Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kullanılan çözücüler ise Sigma Aldrich, Merck gibi firmalardan temin edilmiştir.

3.2. KULLANILAN CİHAZLAR VE YARDIMCI GEREÇLER

- **UV Lamba:** İnce tabaka kartları üzerindeki noktaların görünür hale getirilmesinde faydalanıldı.
- **BÜCHI Rotavapor R-200 marka döner buharlaştırıcı:** Ürünlerin elde edilmesi ve kristallendirilme işlemleri sırasında çözücülerin geri kazanılmasında kullanıldı.
- **Buchi Melting Point B-540 marka erime noktası cihazı:** Elde edilen maddelerin erime noktalarının tayininde İ.Ü. Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarı'ndaki bu cihaz kullanılmıştır.
- **Mattson 1000 Series FT-IR spektrofotometresi:** Sentezlenen bileşiklerin Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumları İ.Ü. Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarı'nda bulunan bu cihazdan alınmıştır.
- **Bruker 500 MHz Gemini (¹H-NMR) ve Varian 125 MHz Gemini (¹³C-NMR) spektrofotometresi:** Nükleer magnetik rezonans (¹H-NMR ve ¹³C-NMR) spektrumları, maddelerin kloroform-D (CDCl₃) ve dimetilsülfoksit (DMSO) çözücülerinde çözünürlüklerine göre tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılarak alındı. Bahsi geçen analizler İ.Ü. İleri Analizler Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.
- **Merck, 60F₂₅₄ Silika Jel Tabaka:** İnce tabaka kromatografisinde (TLC) kullanıldı.

3.3.SENTEZ YÖNTEMLERİ

3.3.1.Miristik Asit Klorür Sentezi

Çeker ocakta kreyzen balonuna 47.88 g (0.21 mol) miristik asit eklendi ve içine kaynama taşı atıldı. Kreyzen balonunun üzerine su bağlantısı olmayan bir geri soğutucu takıldı. Kreyzen balonunun açıkta olan diğer ucuna küçük bir cam balon takıldı ve mandalla tutturuldu. Miristik asit üzerine zehirli bir madde olan 23 ml (0.32 mol) tiyonil klorür eklendi. Düzeneğin altına sıcak su dolu bir kapsül yerleştirildi. Balon içindeki karışımın sıvı hale geçmesi beklendi. Çözünme tamamen gerçekleşene kadar belli aralıklarla soğuyan kapsüldeki su değiştirilir. Ertesi güne kadar bu şekilde bekletilir.

Çözünmenin tamamlanmasının ardından tiyonil klorür fazlası su trombunda uzaklaştırılır. Bu işlemden sonra kreyzen balon, vakum destilasyonuna alınır. Miristik asit klorür, vakum destilasyonunda 160-180 °C arasında alınır. Düzeneğin tamamen soğumasının ardından vakum kapatılır.



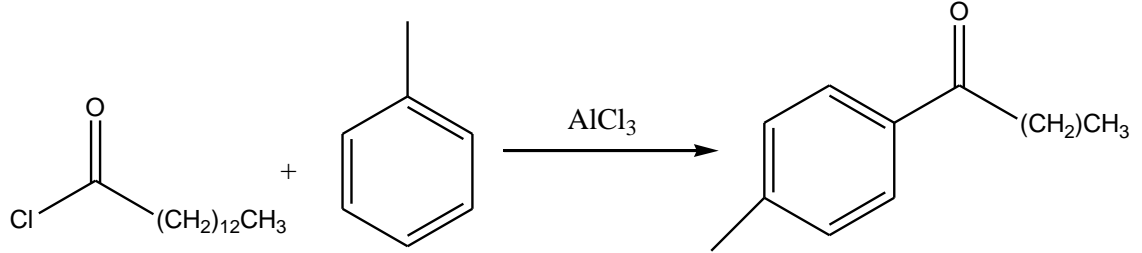
3.3.2.Keton Sentezi

3.3.2.1. 4-Tolil Tridesil Keton Sentezi

4-Tolil tridesil keton bileşiği, Friedel Crafts açillemesi yöntemine göre sentezlenmiştir. Çift boyunlu bir balona 12.3 g alüminyum klorür ve 22 ml diklor metan konulur. Balon 0 ° C'de buz banyosunda soğutulur. Bir başka yerde 24 g miristik asit klorür ve 22 ml diklor metan karıştırılarak damlatma hunisine alınır. Damlatma hunisindeki karışım 10 dakika içerisinde azar azar diğer karışıma eklenir.

Damlatma hunisine 0 ° C'de 22 ml diklor metan içindeki 8.5 g toluen ilave edilir ve yine 10 dakika içerisinde başlangıçtaki karışıma eklenir. Bu işlem tamamlandıktan sonra balon yaklaşık 1 saat gaz çıkışı olmayıncaya kadar ısıtılır.

Sıcak karışım, 250 ml bir erlende 30 ml buz ve 15 ml derişik hidroklorik asit ile hazırlanmış çözeltiliye eklenir. Ayırma hunisine alınan karışım ekstrakte edilir ve organik faz önce sodyum karbonatla, daha sonra sodyum klorürle nötral olana kadar yıkanır. Organik faz magnezyum sülfat ile kurutulup çözücüsü uzaklaştırılır.

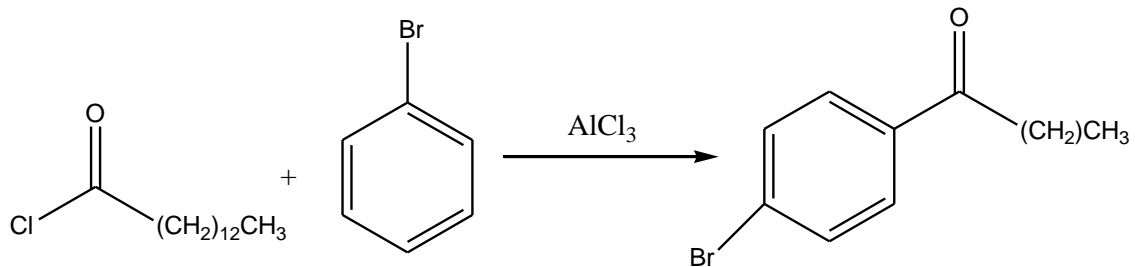


3.3.2.2. 4-Bromo Benzen Tridesil Keton Sentezi

Çift boyunlu bir balona 2.5 g alüminyum klorür ve 4.52 ml diklor metan konulur. Balon 0 ° C'de buz banyosunda soğutulur. Bir başka yerde 4.88 g miristik asit klorür ve 4.52 ml diklor metan karıştırılarak damlatma hunisine alınır. Damlatma hunisindeki karışım 10 dakika içerisinde azar azar diğer karışıma eklenir.

Damlatma hunisine 0 ° C'de 4.52 ml diklor metan içindeki 2.94 g brom benzen ilave edilir ve yine 10 dakika içerisinde başlangıçtaki karışıma eklenir. Bu işlem tamamlandıktan sonra balon yaklaşık 1 saat gaz çıkışı olmayıncaya kadar ısıtılır.

Sıcak karışım, 250 ml bir erlende 1.5 ml buz ve 3.02 ml derişik hidroklorik asit ile hazırlanmış çözeltiliye eklenir. Ayırma hunisine alınan karışım ekstrakte edilir ve organik faz önce sodyum karbonatla, daha sonra sodyum klorürle nötral olana kadar yıkanır. Organik faz magnezyum sülfat ile kurutulup çözücüsü uzaklaştırılır.



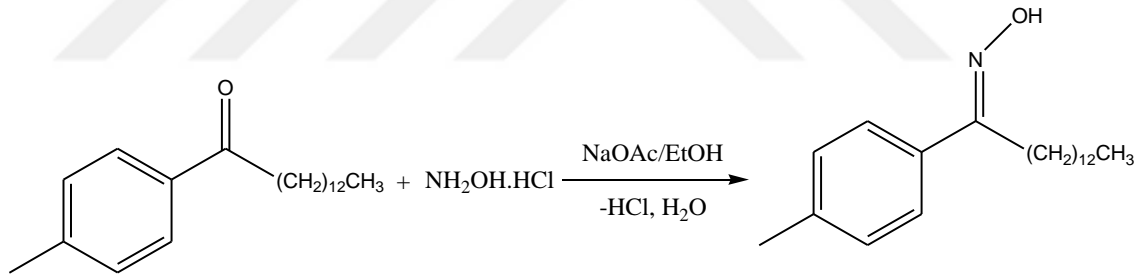
- Başlangıç maddesi olarak kullanılacak olan fenil undesil keton, metil tridesil keton, 5-metoksi 1-indanon, 4-fenil 2-bütanon, 4-sikloheksil asetofenon sentezlenmemiş, hazır olarak satın alınmıştır.

3.3.3. Oksim Sentezi

3.3.3.1. 4-Tolil Tridesil Oksim Sentezi

4-Tolil tridesil oksim bileşiği de dahil yapılan tüm oksimler literatürde verilen yöntemle göre aşağıdaki gibi (Altinel, 2006) sentezlenmiştir. 48 ml etanoldeki sodyum asetat (1.84 g, 22×10^{-3} mol) ve hidroksilamin hidroklorür (1.56 g, 22×10^{-3} mol) karışımına 4-tolil tridesil ketonu (5 g, 16×10^{-3} mol) eklendi. Ortaya çıkan karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Ürünün oluşumu nheksan:etilasetat/9:1 kullanılarak TLC tarafından izlendi.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamdaki aşırı sodyum asetat ve hidroksilamin hidroklorür giderilmesi için karışım süzüldü. Kalan çözelti saf su ile yıkandı. Suyun etanol ile tam karışma sağlaması sebebiyle, çözelti dietil eter ile ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz su taneciklerinden arındırılması için sodyum sülfat ile kurutulmuş ve çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kırık beyaz katı madde, etanolden birkaç kez kristallenmiş ve fosfor pentaoksit üzerinde kurutulmuştur.

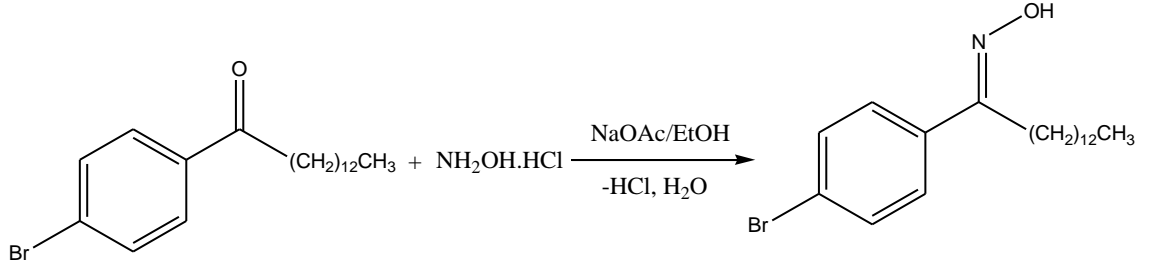


3.3.3.2. 4-Bromo Benzen Tridesil Oksim Sentezi

24 ml etanoldeki sodyum asetat (0.92 g, 11×10^{-3} mol) ve hidroksilamin hidroklorür (0.76 g, 11×10^{-3} mol) karışımına 4-bromo benzen tridesil ketonu (3 g, 8×10^{-3} mol) eklendi. Ortaya çıkan karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Ürünün oluşumu nheksan:etilasetat/9:1 kullanılarak TLC tarafından izlendi.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamdaki aşırı sodyum asetat ve hidroksilamin hidroklorür giderilmesi için karışım süzüldü. Kalan çözelti saf su ile yıkandı. Suyun etanol ile tam karışma sağlaması sebebiyle, çözelti dietil eter ile ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz su taneciklerinden arındırılması için sodyum sülfat ile kurutulmuş ve

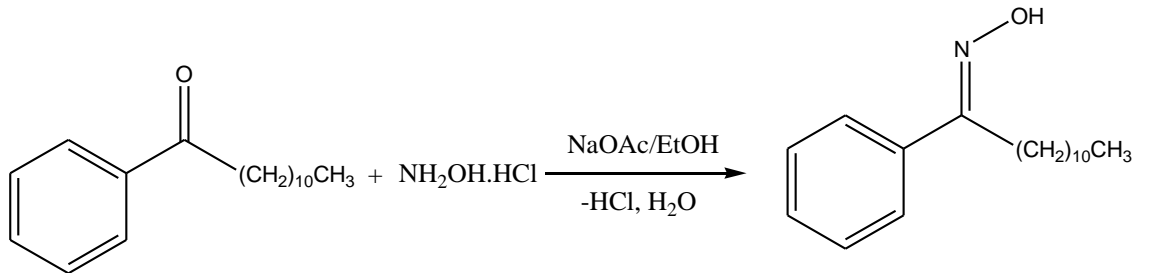
çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kırık beyaz katı madde, etanolden birkaç kez kristallenmiş ve fosfor pentaoksit üzerinde kurutulmuştur.



3.3.3.3. Fenil Undesil Oksim Sentezi

11.55 ml etanoldeki sodyum asetat (0.44 g, 5.39×10^{-3} mol) ve hidroksilamin hidroklorür (0.374 g, 5.39×10^{-3} mol) karışımına fenil undesil ketonu (1 g, 3.85×10^{-3} mol) eklendi. Ortaya çıkan karışım geri soğutucu altında 4 saat kaynatıldı. Ürünün oluşumu nheksan:etilasetat / 9:1 kullanılarak TLC tarafından izlendi.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamdaki aşırı sodyum asetat ve hidroksilamin hidroklorür giderilmesi için karışım süzüldü. Kalan çözelti saf su ile yıkandı. Suyun etanol ile tam karışma sağlaması sebebiyle, çözelti dietil eter ile ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz su taneciklerinden arındırılması için sodyum sülfat ile kurutulmuş ve çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kırık beyaz katı madde, etanolden birkaç kez kristallenmiş ve fosfor pentaoksit üzerinde kurutulmuştur.

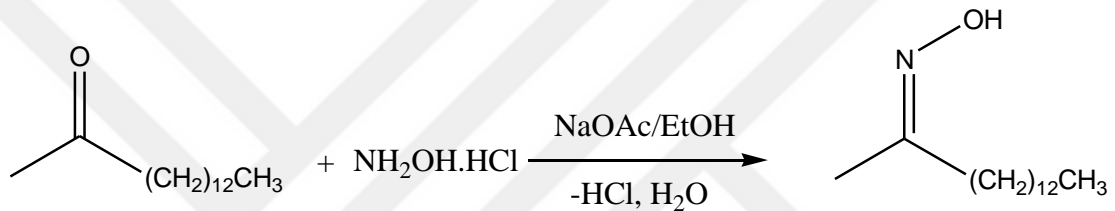


3.3.3.4. Metil Tridesil Oksim Sentezi

13.26 ml etanoldeki sodyum asetat (0.51 g, 6.21×10^{-3} mol) ve hidroksilamin hidroklorür (0.43 g, 6.21×10^{-3} mol) karışımına metil tridesil ketonu (1 g, 4.42×10^{-3} mol) eklendi.

Ortaya çıkan karışım geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Ürünün oluşumu nheksan:etilasetat / 9:1 kullanılarak TLC tarafından izlendi.

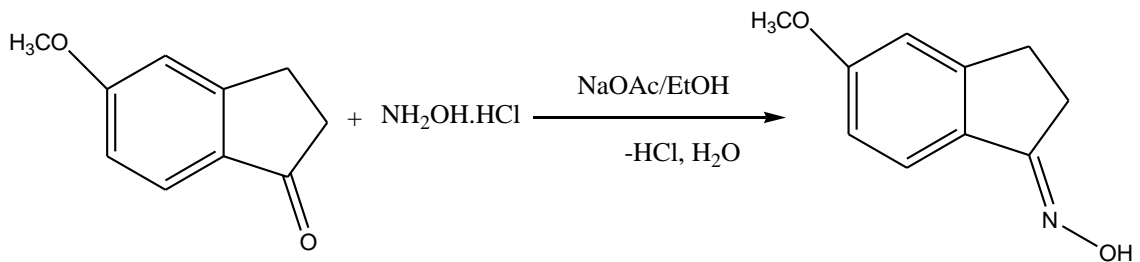
Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamdaki aşırı sodyum asetat ve hidroksilamin hidroklorür giderilmesi için karışım süzüldü. Kalan çözelti saf su ile yıkandı. Suyun etanol ile tam karışma sağlaması sebebiyle, çözelti dietil eter ile ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz su taneciklerinden arındırılması için sodyum sülfat ile kurutulmuş ve çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kırık beyaz katı madde, etanolden birkaç kez kristallenmiş ve fosfor pentaoksit üzerinde kurutulmuştur.



3.3.3.5. 5-Metoksi 1-İndanon Oksim Sentezi

36.9 ml etanoldeki sodyum asetat (1.41 g, 12.3×10^{-3} mol) ve hidroksilamin hidroklorür (1.19 g, 12.3×10^{-3} mol) karışımına 5-metoksi 1-indanon (2 g, 12.3×10^{-3} mol) eklendi. Ortaya çıkan karışım geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Ürünün oluşumu diklor metan:metanol / 10:1 kullanılarak TLC tarafından izlendi.

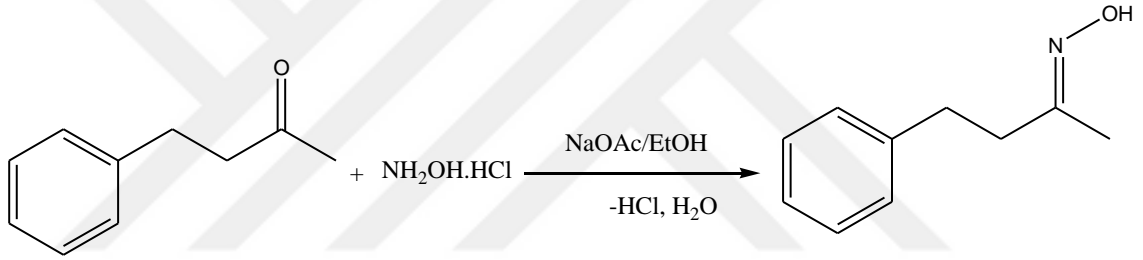
Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamdaki aşırı sodyum asetat ve hidroksilamin hidroklorür giderilmesi için karışım süzüldü. Kalan çözelti saf su ile yıkandı. Suyun etanol ile tam karışma sağlaması sebebiyle, çözelti dietil eter ile ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz su taneciklerinden arındırılması için sodyum sülfat ile kurutulmuş ve çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kırık beyaz katı madde, etanolden birkaç kez kristallenmiş ve fosfor pentaoksit üzerinde kurutulmuştur.



3.3.3.6. 4-Fenil 2-Bütanon Oksim Sentezi

102 ml etanoldeki sodyum asetat (3.90 g, 47.5×10^{-3} mol) ve hidroksilamin hidroklorür (3.30 g, 47.5×10^{-3} mol) karışımına 4-fenil 2-bütanon (5 g, 33.7×10^{-3} mol) eklendi. Ortaya çıkan karışım geri soğutucu altında 6 saat kaynatıldı. Ürünün oluşumu nhekzan:etilasetat/10:1 kullanılarak TLC tarafından izlendi.

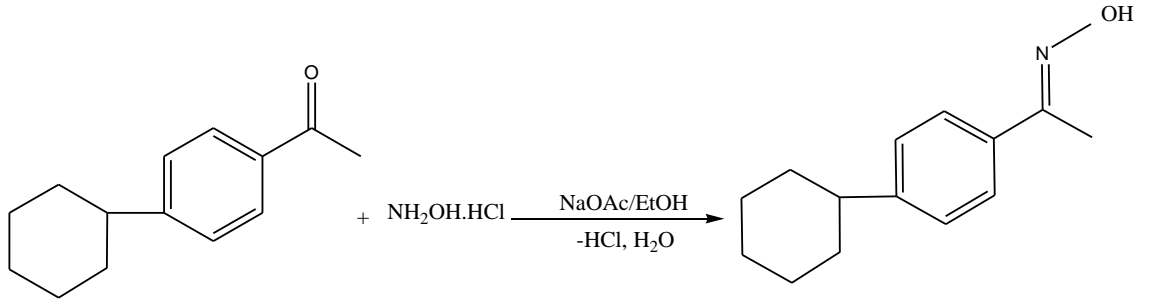
Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamdaki aşırı sodyum asetat ve hidroksilamin hidroklorür giderilmesi için karışım süzüldü. Kalan çözelti saf su ile yıkandı. Suyun etanol ile tam karışma sağlaması sebebiyle, çözelti dietil eter ile ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz su taneciklerinden arındırılması için sodyum sülfat ile kurutulmuş ve çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kırık beyaz katı madde, etanolden birkaç kez kristallenmiş ve fosfor pentaoksit üzerinde kurutulmuştur.



3.3.3.7. 4-Sikloheksil Asetofenon Oksim Sentezi

75 ml etanoldeki sodyum asetat (2.87 g, 35×10^{-3} mol) ve hidroksilamin hidroklorür (2.43 g, 35×10^{-3} mol) karışımına 4-sikloheksil asetofenon (5 g, 25×10^{-3} mol) eklendi. Ortaya çıkan karışım geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Ürünün oluşumu nhekzan:etilasetat/9:1 kullanılarak TLC tarafından izlendi.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortamdaki aşırı sodyum asetat ve hidroksilamin hidroklorür giderilmesi için karışım süzüldü. Kalan çözelti saf su ile yıkandı. Suyun etanol ile tam karışma sağlaması sebebiyle, çözelti dietil eter ile ekstrakte edildi. Elde edilen organik faz su taneciklerinden arındırılması için sodyum sülfat ile kurutulmuş ve çözücüsü uzaklaştırılmıştır. Elde edilen kırık beyaz katı madde, etanolden birkaç kez kristallenmiş ve fosfor pentaoksit üzerinde kurutulmuştur.

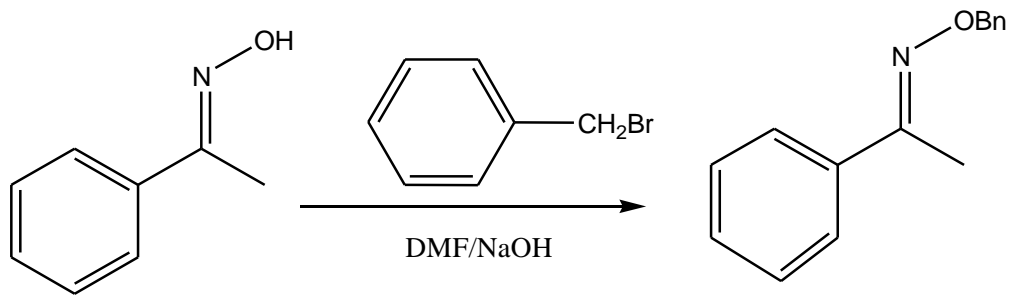


3.3.4. Oksimlerin İndirgenmesi (Oksim \rightleftharpoons Oksim Eter \rightleftharpoons Amin)

3.3.4.1. Asetofenon O-Benziloksim Eter Sentezi

Asetofenon O-benziloksim eter bileşiği literatürde verilen yönteme göre aşağıdaki gibi (Demir ve ark., 2003) sentezlenmiştir. Tek boyunlu bir balonda 14 ml dimetilformamid ve sodyum hidrür (0.09 g, 3.7 mmol) karıştırılır. Bu karışıma 0 ° C sıcaklıkta ve azot gazı altında asetofenon oksim (0.5 g, 3.7 mmol) 30 dakika boyunca yavaş yavaş eklenir. Ardından benzil bromür (0.63 g, 3.7 mmol) eklenir ve reaksiyon 15 saat oda sıcaklığında karıştırılır.

Bu işlem tamamlandıktan sonra 3.4 ml saf su ilave edilir ve etil asetat ile ekstraksiyon yapılır. Ele geçen organik faz saf su ve tuzlu su ile yıkanır. Magnezyum sülfat ile kurutulur, çözücüsü uçurulur. Kolon kromatografisi (hekzan:etilasetat/8:2) ile saflaştırılır.



3.3.4.2. 1-Fenil Etil Amin Sentezi

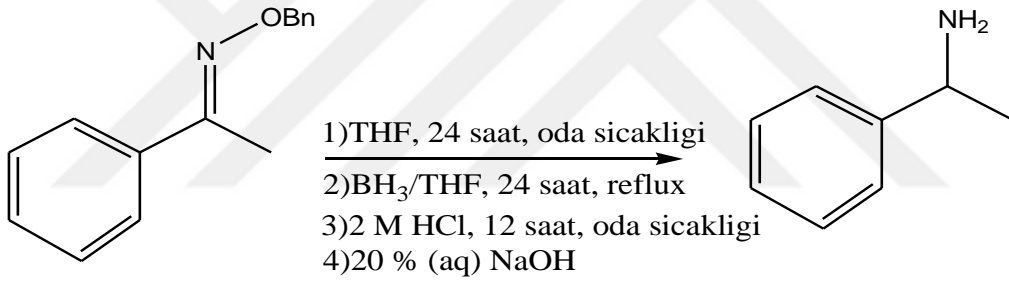
1-Fenil etil amin bileşiği literatürde verilen yönteme göre aşağıdaki gibi (Pakulski ve ark., 2012) sentezlenmiştir. Bir beherde asetofenon o-benzil oksim eter (0.26 g, 1.15 ml) tetrahidrofuranda (1.15 ml) çözülür. Karışım 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır.

Ardından karışıma boran/tetrahidrofuran (5.75 ml, 60 mmol) eklenir ve 24 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılır. Daha sonra soğutulur ve 2 M hidroklorik asit ile asitlendirilir. Bu aşamadan sonra tekrar 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır.

Bu süre tamamlandıktan sonra reaksiyon bozular ve çözücüsü evaporatörde uçurulur. Kalan madde 20 %'lik sulu sodyum hidroksit ile bazikleştirilir ve etil asetatla (3x5.75 ml) ekstrakte edilir. Organik faz tuzlu su (5.75 ml) ile yıkanır, magnezyum sülfat üzerinden kurutulur.

Çözücü uzaklaştırılır. Ürün kolon kromatografisiyle saflaştırılır. Ürünün oluşumu diklor metan:metanol:triethylamin/9:1:0.1 kullanılarak TLC tarafından izlenir.

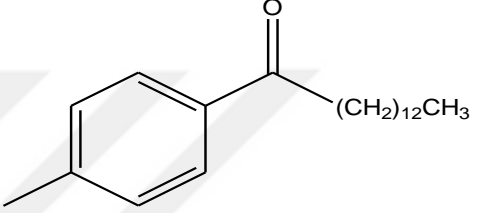
Ürünün saflaştırılması sırasında şöyle bir yol izlendi: 100 g silika içine yaklaşık 1 ml trietil amin (NEt_3) eklendi. Yürütücü olarak kloroform:aseton/7:1 kullanıldı.



4. BULGULAR

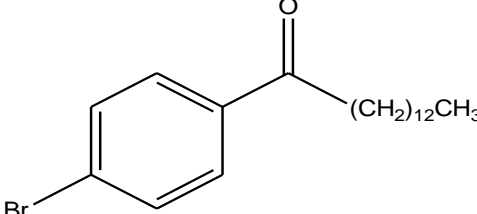
4.1. 4-TOLİL TRİDESİL KETON

Tablo 4.1 : 4-Tolil tridesil keton'un özellikleri.

Bileşğin Adı	4-tolil tridesil keton
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	[C ₂₁ H ₃₄ O ₁]
Mol Tartısı (g/mol ⁻¹)	302
Erime Noktası (°C)	38.6-39.4
Verim (%)	89.5
IR (KBr, cm ⁻¹)	3040, 2960, 1705, 1215, 745
MS(EI) m/z	77, 105, 119, 287, 302

4.2. 4-BROMO BENZEN TRİDESİL KETON

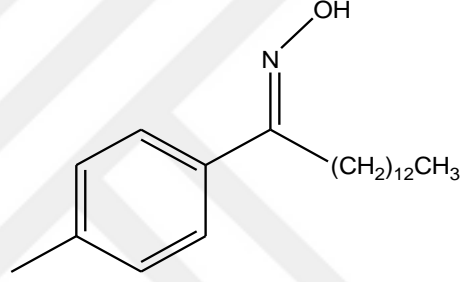
Tablo 4.2 : 4-Bromo benzen tridesil keton'un özellikleri.

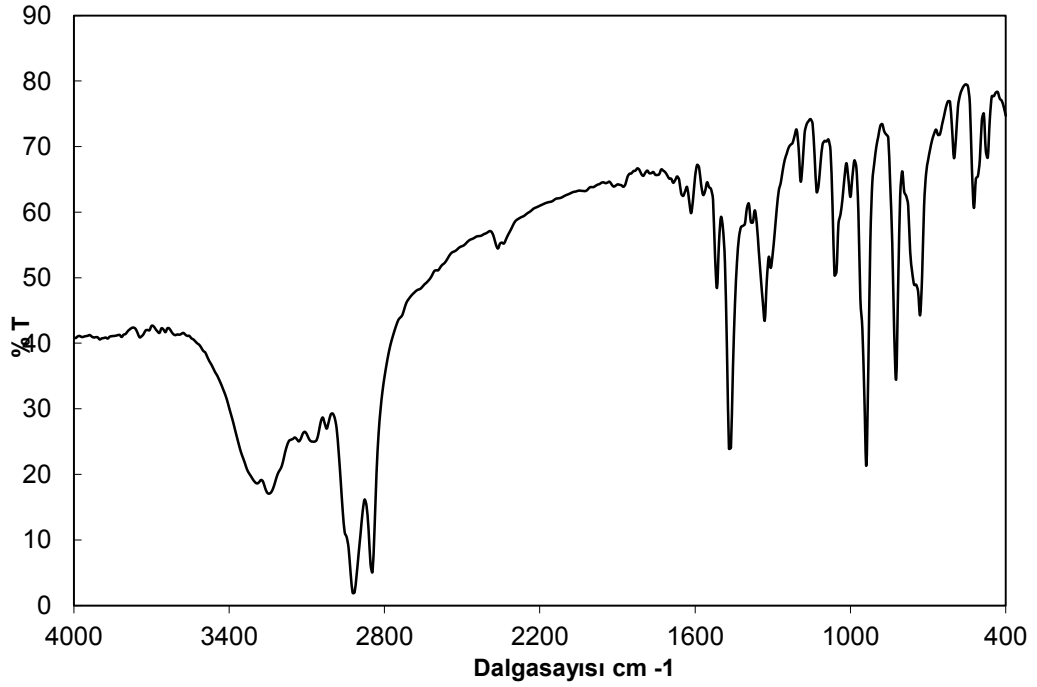
Bileşğin Adı	4-bromo benzen tridesil keton
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	[C ₂₀ H ₃₁ Br ₁ O ₁]
Mol Tartısı (g/mol ⁻¹)	367
Erime Noktası (°C)	45.8-46.9

Verim (%)	83
IR (KBr, cm ⁻¹)	3150, 2850, 1700, 1300, 650
MS(EI) m/z	76, 104, 287, 366

4.3. 4-TOLİL TRİDESİL OKSİM (1)

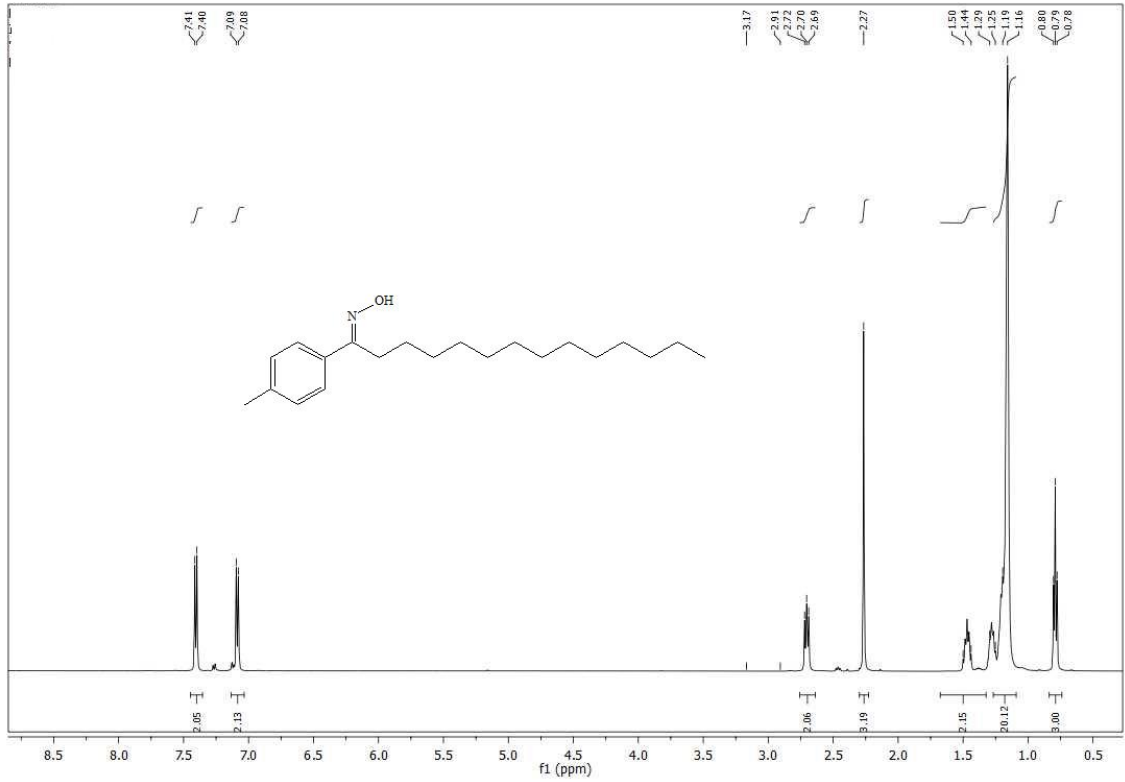
Tablo 4.3 : 4-Tolil tridesil oksim'in özellikleri.

Bileşğin Adı	4-tolil tridesil oksim
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	[C ₂₁ H ₃₅ N ₁ O ₁]
Mol Tartısı (g/mol ⁻¹)	317
Erime Noktası (°C)	52.8-53.6
Verim (%)	85
IR (KBr, cm ⁻¹) ₁₂	3346, 3035, 2846, 1615, 938
¹ H-NMR (CDCl ₃)	0.8 (t, J=6.83, -CH ₃ , 3H), 1.1-1.32 (m, (CH ₂) ₁₀ , 20H), 1.44-1.52 (m, C=N-CH ₂ -CH ₂ , 2H), 2.26 (s, Ar-CH ₃ , 3H), 2.7 (t, J=7.81, CNCH ₂ , 2H), 7.0-7.2 (d, J=7.81, Ar-H, 2H), 7.3-7.4 (d, J=8.3, Ar-H, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	160 (1C, C=N), 139.4 (1C, C-CH ₃), 133.2 (1C, C-C=N), 130-126 (4C, Ar-C), 32.2-21.6 (12C, (CH ₂) ₁₂), 14.2 (1C, CH ₃)



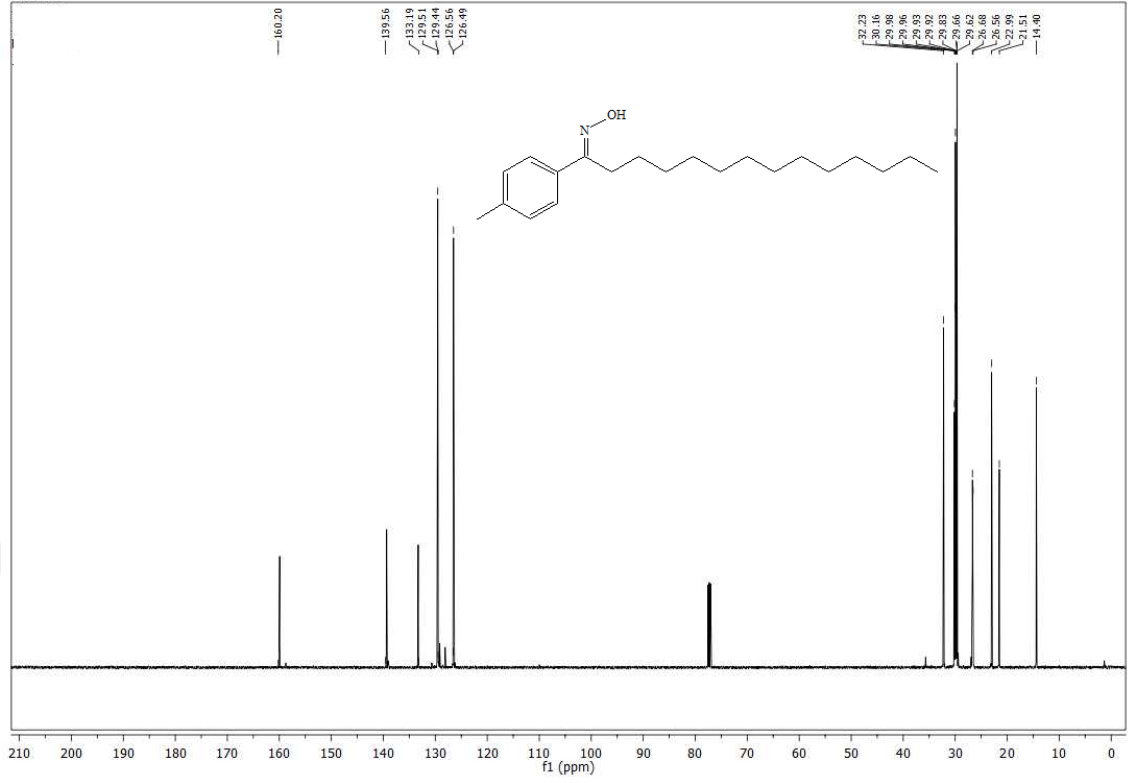
Şekil 4.1: 4-Tolil tridesil oksim'in IR spektrumu.

1 bileşiğinin IR (KBr) spektrumundaki en önemli piklerden olan O-H titreşimlerine ait band $\nu = 3346 \text{ cm}^{-1}$ de yayvan şekilde görülmektedir. Yapıda yer alan aromatik C-H bağına ait pik $\nu = 3035 \text{ cm}^{-1}$ de, alifatik C-H piki ise $\nu = 2846 \text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir. Oksim bileşiklerinde belirleyici grup olan C=N piki $\nu = 1615 \text{ cm}^{-1}$ de, N-O piki $\nu = 938 \text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür. Ketondan oksime geçtiğimizi gösteren en önemli spektral verilerden biri, ketonlarda 1700 cm^{-1} de görülen keskin karbonil (C=O) pikinin kaybolmasıdır.



Şekil 4.2: 4-Tolil tridesil oksim'in ¹H-NMR spektrumu.

1 bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde; (CH₂)₁₂ grubuna bağlı CH₃ grubu hidrojenleri δ = 0.8 ppm' de triplet olarak gözlenmiştir. (CH₂)₁₀ grubu hidrojenleri δ = 1.1-1.32 ppm arasında multiplet, aromatik halkaya bağlı CH₃ grubu hidrojenleri δ = 2.26 ppm' de singlet, C=N-CH₂-CH₂ grubuna bağlı hidrojenler ise δ = 1.44-1.52 ppm arasında multiplet, C=N-CH₂ grubuna bağlı hidrojenler ise δ = 2.7 ppm' de triplet olarak yarılmıştır. Aromatik halka içindeki hidrojenler δ = 7.0-7.2 ppm arasında dublet ve δ = 7.3-7.4 ppm arasında da dublet olarak gözlenmiştir.



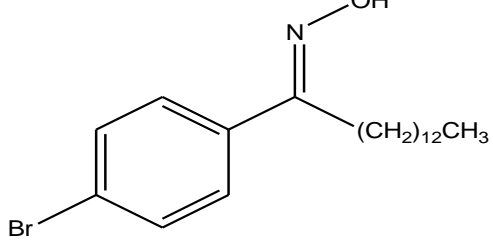
Şekil 4.3: 4-Tolil tridesil oksim'in ¹³C-NMR spektrumu.

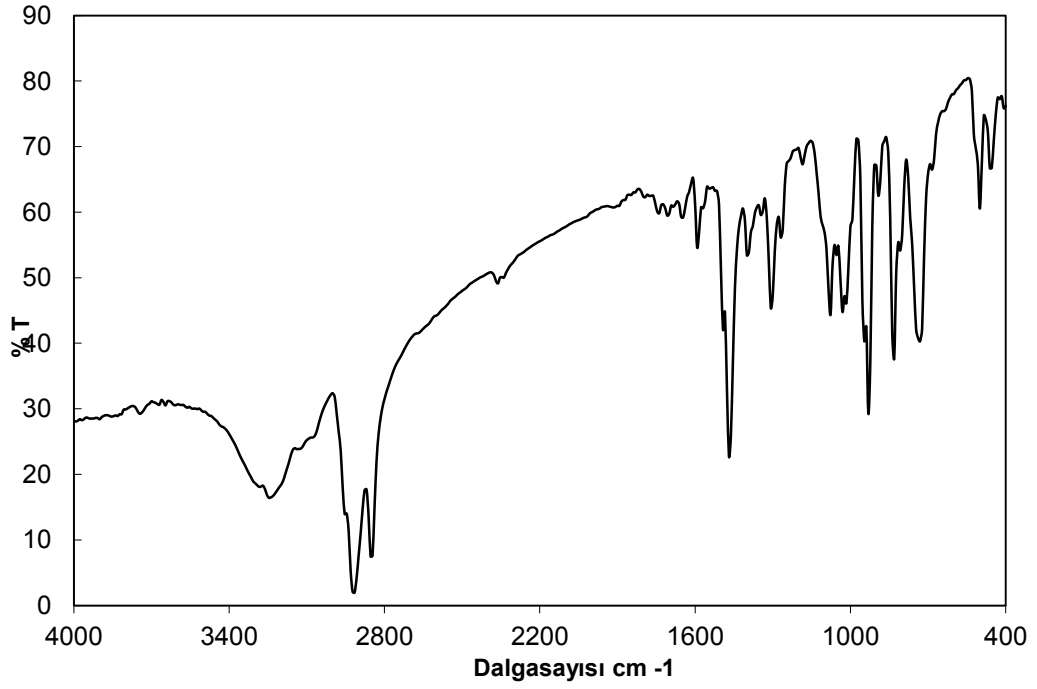
1 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde; (CH₂)₁₂ grubuna bağlı CH₃ karbon atomu sinyalleri 14.2 ppm'de, (CH₂)₁₂ grubu karbonu 21.6-32.2 ppm arasında, aromatik karbon atomları 126-130 ppm arasında gözlenmiştir. C-C=N grubuna bağlı karbonun 133.2 ppm'de, aromatik gruba bağlı metil karbonunun 139.4 ppm ve C=N grubuna ait karbonun ise 160 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir.

1 bileşiğine ait tüm spektroskopik veriler muhtemel yapı ile uygundur ve yapıyı desteklemektedir. İlk defa sentezlenen bu bileşiğin yüksek olasılıkla tek izomeri halinde elde edildiği ve bu izomerin de E izomeri olduğu düşünülmektedir.

4.4. 4-BROMO BENZEN TRİDESİL OKSİM (2)

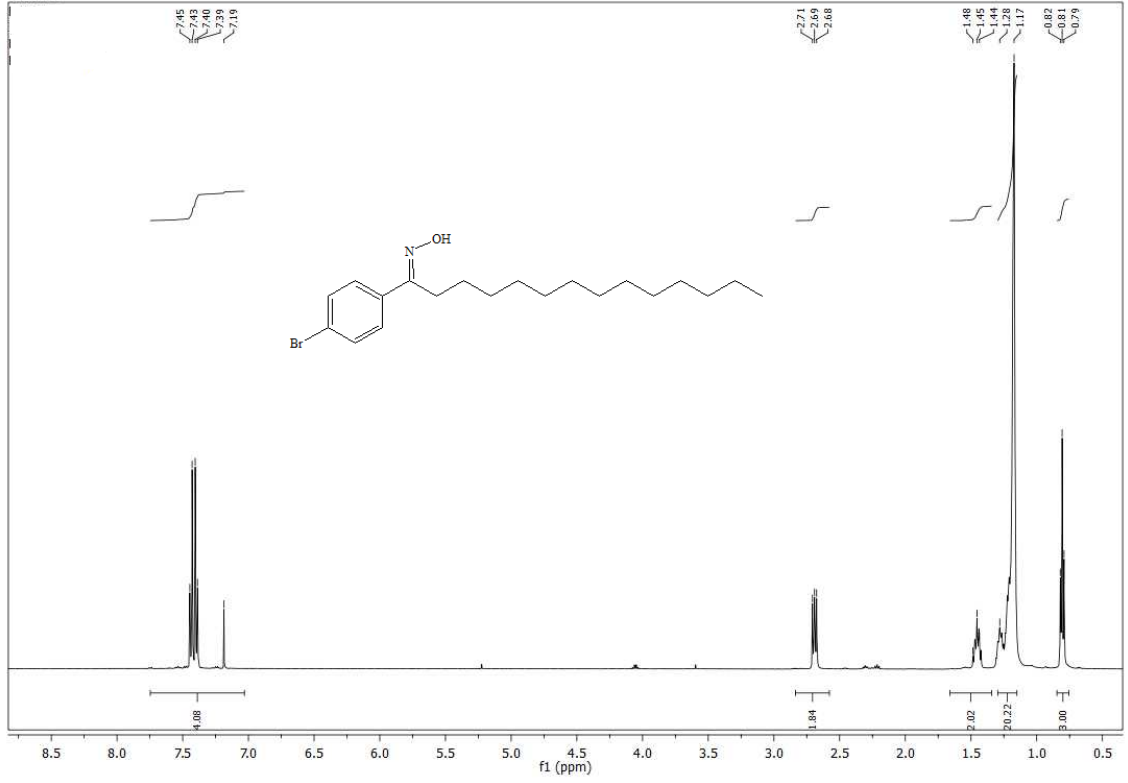
Tablo 4.4 : 4-Bromo benzen tridesil oksimin özellikleri.

Bileşimin Adı	4-bromo benzen tridesil oksim
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	[C ₂₀ H ₃₂ N ₁ O ₁ Br ₁]
Mol Tartısı (g/mol ⁻¹)	382
Erime Noktası (°C)	72.7-74.1
Verim (%)	76.5
IR (KBr, cm ⁻¹)	3292, 3076, 2907, 1592, 930, 730
¹ H-NMR (CDCl ₃)	0.85 (t, J=6.83, -CH ₃ , 3H), 1.12-1.32 (m, (CH ₂) ₁₀ , 20H), 1.42-1.5 (m, CN-CH ₂ -CH ₂ , 2H), 2.69 (t, J=7.81, CN-CH ₂ , 2H), 7.4-7.5 (m, Ar-H, 4H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	158 (1C, C=N), 133.8 (1C, C-C=N), 130.7-122.5 (5C, Ar-C), 30.9-21.7 (12C, (CH ₂) ₁₂), 13.1 (1C, CH ₃)



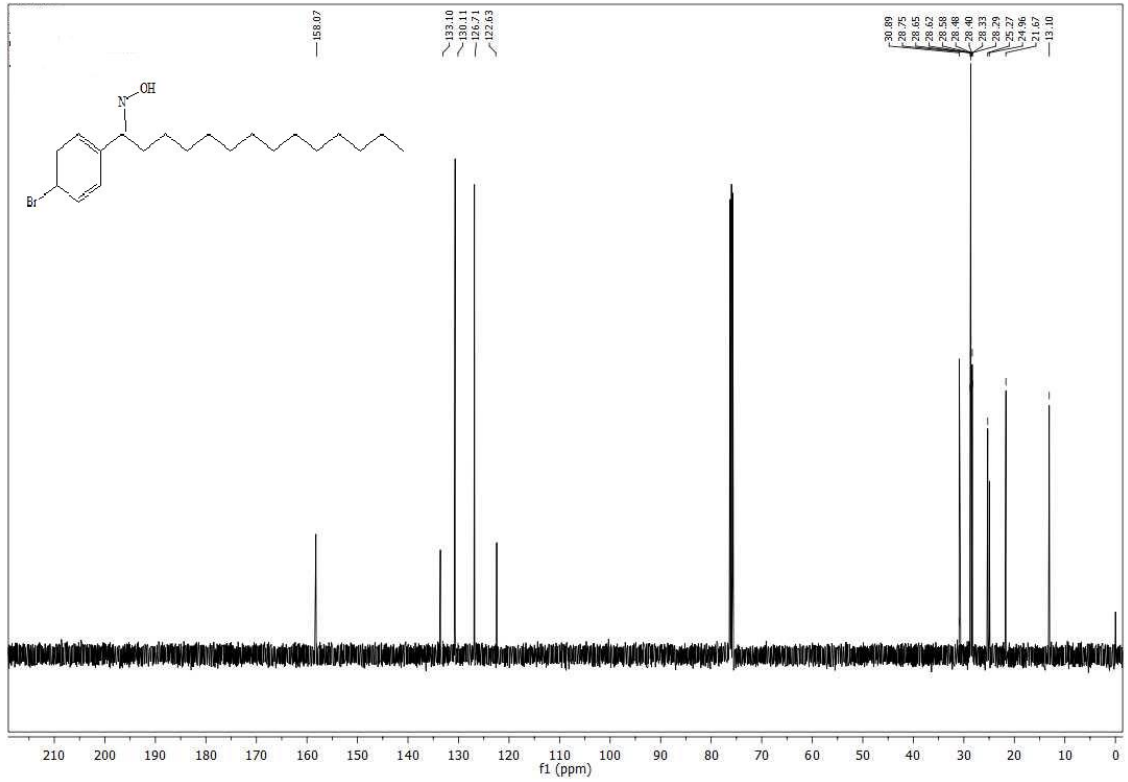
Şekil 4.4 : 4-Bromo benzen tridesil oksim'in IR spektrumu.

2 bileşiğinin IR (KBr) spektrumu incelendiğinde O-H titreşimlerine ait band $\nu = 3292 \text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir. Bu bileşik yapısında taşıdığı aromatik gruptan dolayı $\nu = 3076 \text{ cm}^{-1}$ de, alifatik grup nedeniyle ise $\nu = 2907 \text{ cm}^{-1}$ de C-H gerilme titreşimlerine ait pik vermektedir. Oksim bileşiklerinde belirleyici grup olan C=N piki $\nu = 1592 \text{ cm}^{-1}$ 'de, N-O piki $\nu = 930 \text{ cm}^{-1}$ 'de, C-Br piki ise $\nu = 730 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür.



Şekil 4.5: 4-Bromo benzen tridesil oksim'in ¹H-NMR spektrumu.

2 bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde; (CH₂)₁₂ grubuna bağlı CH₃ grubu hidrojenleri $\delta = 0.85$ ppm' de triplet olarak gözlenmiştir. (CH₂)₁₀ grubu hidrojenleri $\delta = 1.12-1.32$ ppm arasında multiplet, C=N-CH₂-CH₂ grubuna bağlı hidrojenler $\delta = 1.42-1.5$ ppm arasında multiplet, C=N-CH₂ grubuna bağlı hidrojenler ise $\delta = 2.69$ ppm' de triplet olarak yarılmıştır. Aromatik halka içindeki hidrojenler $\delta = 7.4-7.5$ ppm arasında multiplet olarak gözlenmiştir.



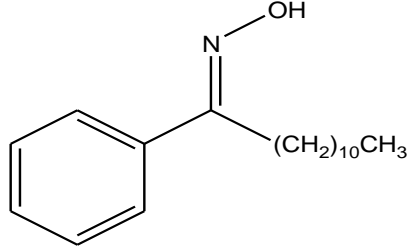
Şekil 4.6: 4-Bromo benzen tridesil oksim'in ¹³C-NMR spektrumu.

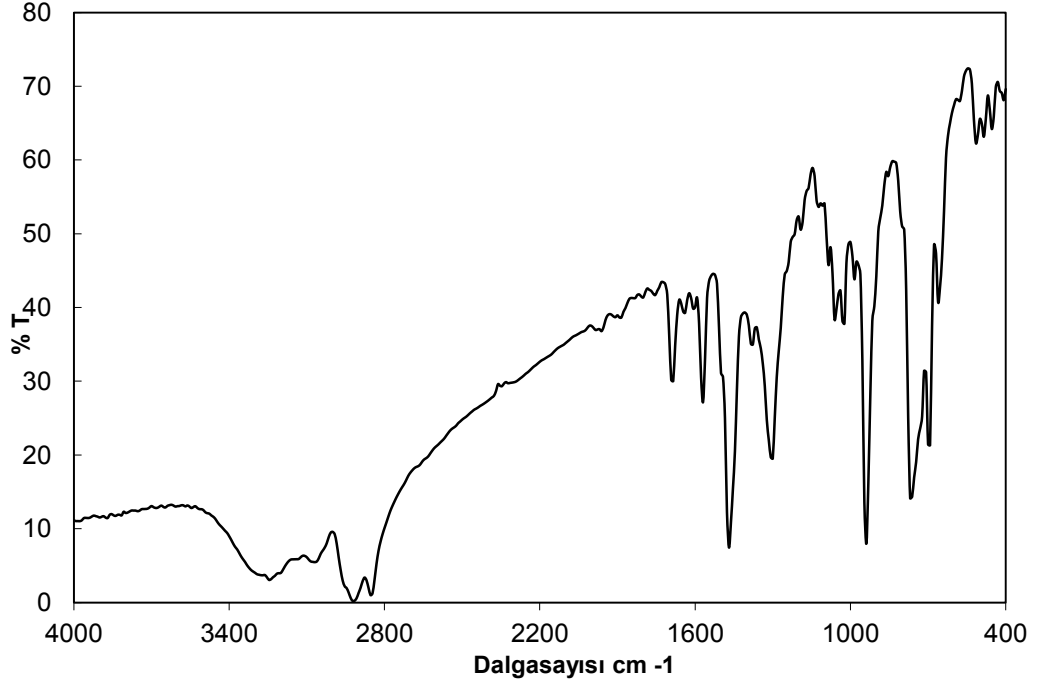
2 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde; (CH₂)₁₂ grubuna bağlı CH₃ karbon atomu sinyalleri 13.1 ppm'de, (CH)₂ grubu karbonu 21.7-30.9 ppm arasında, aromatik karbon atomları 122.5-130.7 ppm arasında gözlenmiştir. C-C=N grubuna bağlı karbonun 133.8 ppm'de ve C=N grubuna ait karbonun ise 158 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir.

2 bileşiğine ait tüm spektroskopik veriler muhtemel yapı ile uyum halindedir ve yapıyı doğrulamaktadır. İlk defa sentezlenen bu bileşiğin büyük olasılıkla tek izomeri halinde elde edildiği ve bu izomerin de E izomeri olduğu düşünülmektedir.

4.5. FENİL UNDESİL OKSİM (3)

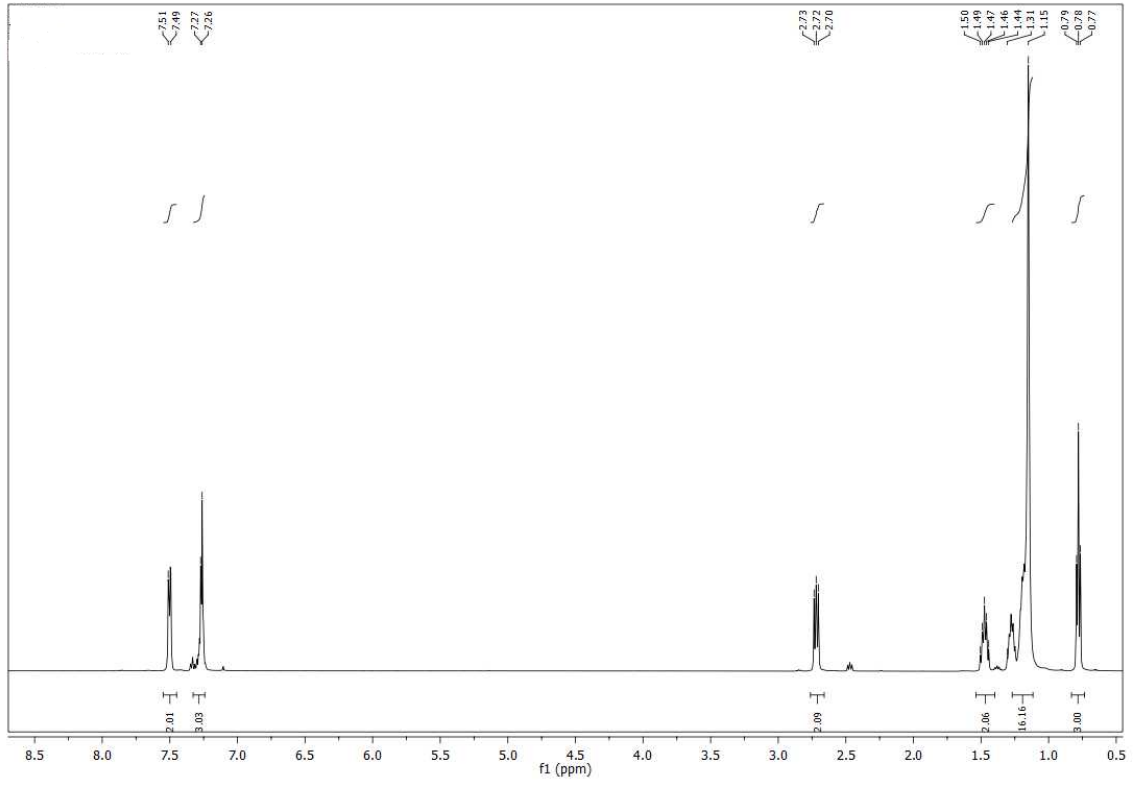
Tablo 4.5: Fenil undesil oksimin özellikleri.

Bileşimin Adı	Fenil undesil oksim
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	[C ₁₈ H ₂₉ N ₁ O ₁]
Mol Tartısı (g/mol ⁻¹)	275
Erime Noktası (°C)	61.3-62.5
Verim (%)	84
IR (KBr, cm ⁻¹)	3307, 3069, 2846, 1646, 930
¹ H-NMR (CDCl ₃)	0.78 (t, J=6.83, -CH ₃ , 3H), 1.12-1.5 (m, (CH ₂) ₈ , 18H), 1.44-1.53 (m, CN-CH ₂ -CH ₂ , 2H), 2.75 (t, J=7.81, CNCH ₂ , 2H), 7.25-7.5 (m, Ar-H, 5H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	160 (1C, C=N), 136.1 (1C, C-C=N), 129.8-126.4 (5C, Ar-C), 32.2-23.0 (10C, (CH ₂) ₁₀), 14.5 (1C, CH ₃)



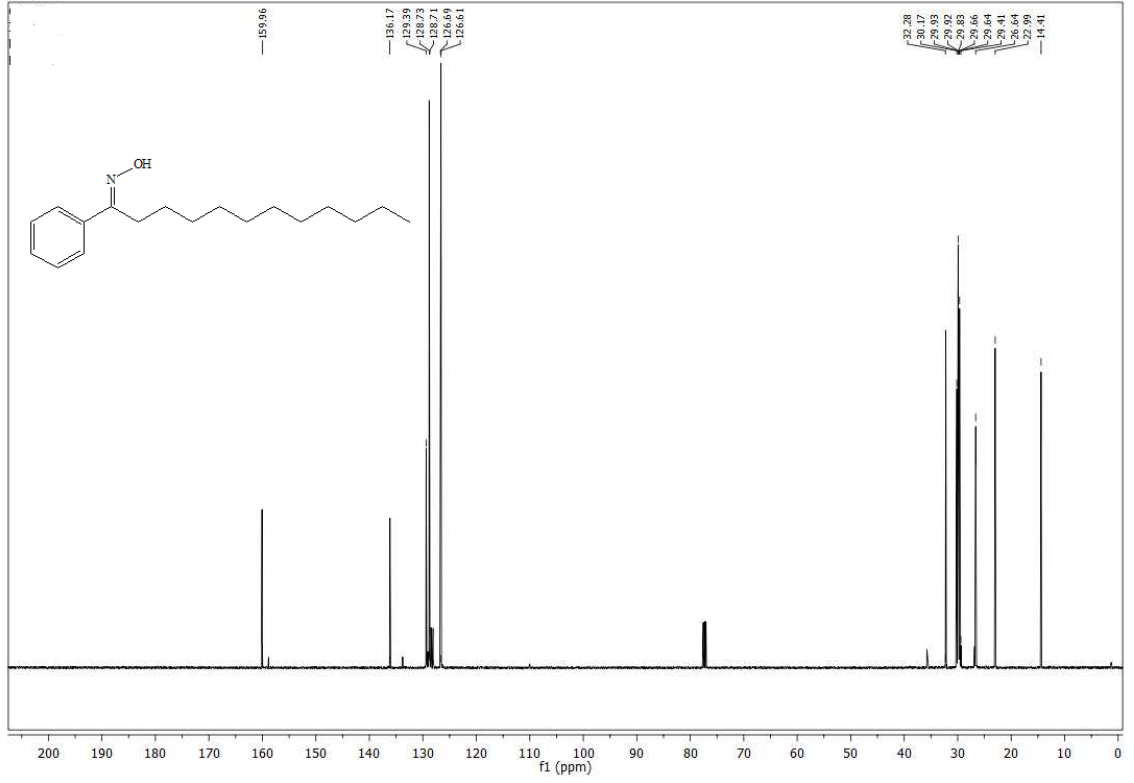
Şekil 4.7: Fenil undesil oksim'in IR spektrumu.

3 bileşiğinin IR (KBr) spektrumu incelendiğinde O-H titreşimlerine ait band $\nu = 3307 \text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir. Bu bileşik yapısında taşıdığı aromatik gruptan dolayı $\nu = 3069 \text{ cm}^{-1}$ de, alifatik grup nedeniyle ise $\nu = 2846 \text{ cm}^{-1}$ de C-H gerilme titreşimlerine ait pik vermektedir. Oksim bileşiklerinde belirleyici grup olan C=N piki $\nu = 1646 \text{ cm}^{-1}$ de, N-O piki ise $\nu = 930 \text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür.



Şekil 4.8: Fenil undesil oksim'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

3 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde; $(\text{CH}_2)_{11}$ grubuna bağlı CH_3 grubu hidrojenleri $\delta = 0.78$ ppm' de triplet olarak gözlenmiştir. $(\text{CH}_2)_8$ grubu hidrojenleri $\delta = 1.12-1.32$ ppm arasında multiplet, $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ grubuna bağlı hidrojenler ise $\delta = 1.44-1.53$ ppm arasında multiplet, $\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2$ grubuna bağlı hidrojenler ise $\delta = 2.75$ ppm' de triplet olarak yarılmıştır. Aromatik halka içindeki hidrojenler $\delta = 7.25-7.5$ ppm arasında multiplet olarak gözlenmiştir.



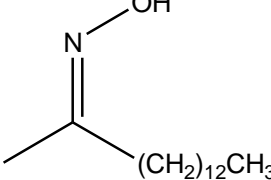
Şekil 4.9: Fenil undesil oksim'in ¹³C-NMR spektrumu.

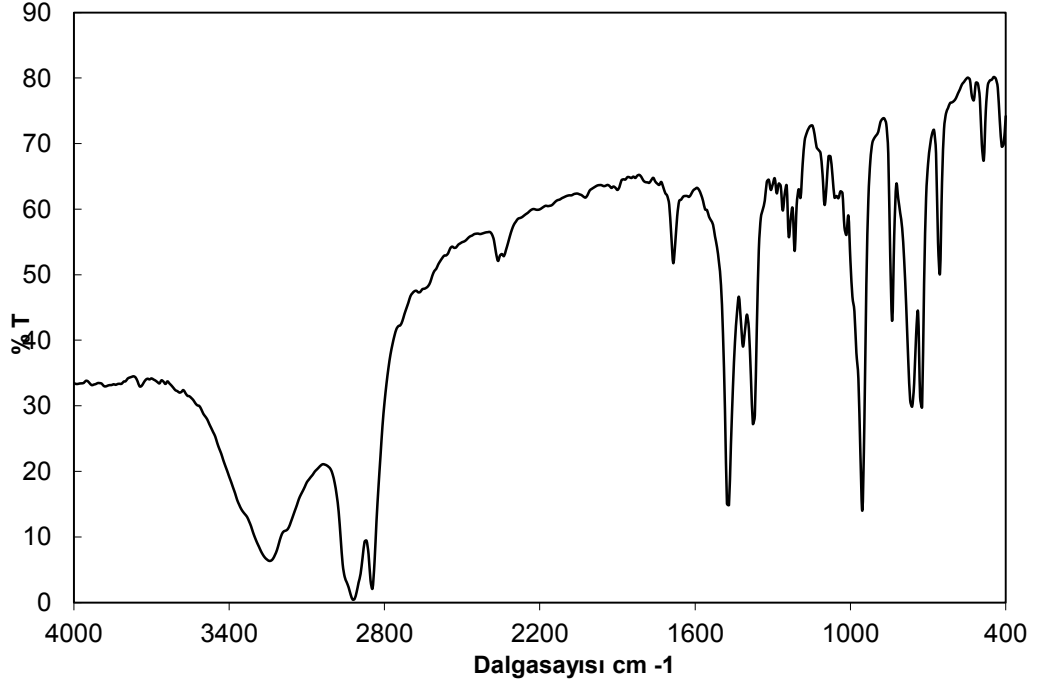
3 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde; (CH₂)₁₀ grubuna bağlı CH₃ karbon atomu sinyalleri 14.5 ppm'de, (CH₂)₁₀ grubu karbonları 23.0-32.2 ppm arasında, aromatik karbon atomları 126.4-129.8 ppm arasında gözlenmiştir. C-C=N grubuna bağlı karbonun 136.1 ppm'de ve C=N grubuna ait karbonun ise 160 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir.

3 bileşiğine ait tüm spektroskopik veriler muhtemel yapı ile uyum halindedir ve yapıyı doğrulamaktadır. Bu bileşiğin yüksek olasılıkla tek izomeri şeklinde elde edildiği ve bu izomerin de E izomeri olduğu düşünülmektedir.

4.6. METİL TRİDESİL OKSİM (4)

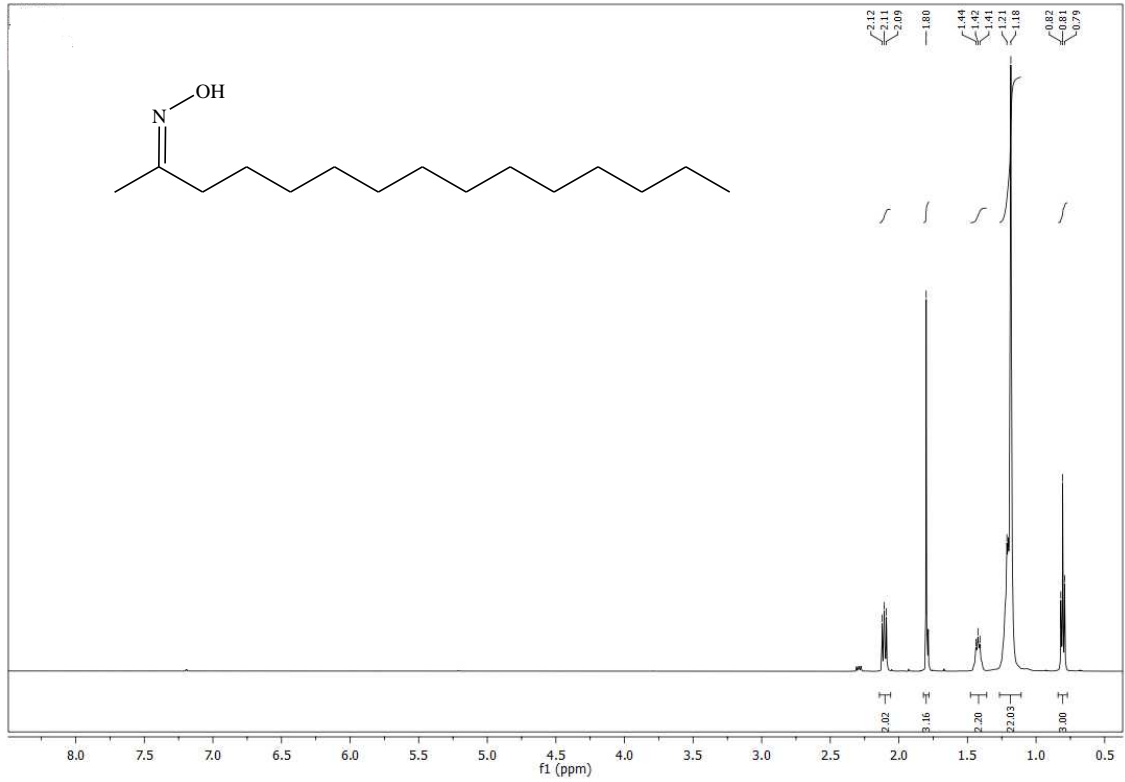
Tablo 4.6: Metil tridesil oksimin özellikleri.

Bileşimin Adı	Metil tridesil oksim
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	[C ₁₅ H ₃₁ N ₁ O ₁]
Mol Tartısı (g/mol ⁻¹)	241
Erime Noktası (°C)	64.4-65.0
Verim (%)	86.6
IR (KBr, cm ⁻¹)	3269, 2853, 1676, 938
¹ H-NMR (CDCl ₃)	<p>E izomer: 0.82 (t, J=6.83, (CH₂)₁₂-CH₃, 3H), 1.15-1.26 (m, (CH₂)₁₀, 20H), 1.39-1.43 (m, CN-CH₂-CH₂, 2H) (%92), 1.80 (s, CNCH₃, 3H), 2.11 (t, J=7.32, CN-CH₂, 2H) (%92)</p> <p>Z izomer: 0.82 (t, J=6.83, (CH₂)₁₂-CH₃, 3H), 1.15-1.26 (m, (CH₂)₁₀, 20H), 1.39-1.43 (m, CN-CH₂-CH₂, 2H) (%8), 1.78 (s, CNCH₃, 3H), 2.28 (t, J=7.32, CN-CH₂, 2H) (%8)</p>
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	<p>E izomer: 159.3 (1C, C=NOH), 32.4 (1C, C=N-CH₂), 30.2-29.4 (10C, (CH₂)₁₁), 22.8 (1C, CH₃-C=NOH), 14.3 (1C, (CH₂)₁₂-CH₃)</p> <p>Z izomer: 159.3 (1C, C=NOH), 36.1 (1C, C=N-CH₂), 30.2-29.4 (10C, (CH₂)₁₁), 26.5 (1C, CH₃-C=NOH), 14.3 (1C, (CH₂)₁₂-CH₃),</p>



Şekil 4.10 : Metil tridesil oksim'in IR spektrumu.

4 bileşiğinin IR (KBr) spektrumu incelendiğinde O-H titreşimlerine ait band $\nu = 3269 \text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir. Bu bileşik yapısında taşıdığı alifatik grup nedeniyle $\nu = 2853 \text{ cm}^{-1}$ de C-H gerilme titreşimlerine ait pik vermektedir. Oksim bileşiklerinde belirleyici grup olan C=N piki $\nu = 1676 \text{ cm}^{-1}$ de, N-O piki $\nu = 938 \text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür.

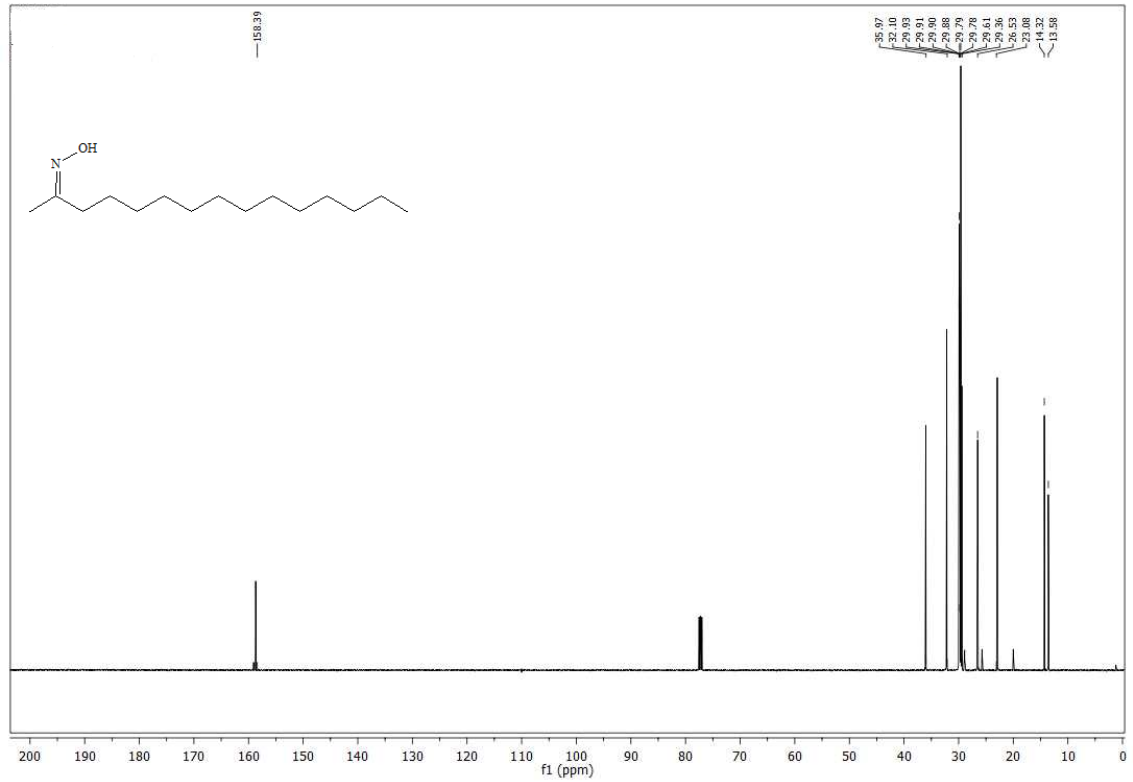


Şekil 4.11: Metil tridesil oksim'in ¹H-NMR spektrumu.

4 bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde; (CH₂)₁₂ grubuna bağlı CH₃ grubu hidrojenleri δ = 0.82 ppm' de triplet, (CH₂)₁₀ grubu hidrojenleri δ = 1.15-1.26 ppm arasında multipler, CN-CH₂-CH₂ grubu hidrojenleri ise δ = 1.39-1.43 ppm'de multipler olarak ayrılmıştır.

C=NOH grubunun 1. derece komşuluğundaki metilen (CH₂) molekülü E/Z izomer dönüşümlerine göre etkilenme göstermiştir. 1. derece CH₂ protonlarının δ = 2.11 ppm ve δ = 2.28 ppm'de farklı integral alanına sahip iki ayrı triplet olarak ayrıldığı belirlenmiştir. Bu pikler 2.11 ppm'de % 92, 2.28 ppm'de % 8 oranındadır. Literatüre göre oksim oksijeni ile aynı tarafta olan CH₂-C=N- protonları, oksijenin elektronegativitesinden dolayı NMR spektrumunda daha düşük alana kaymaktadır (Alagöz, 2011). Bu durumda oksim oksijeni ile aynı tarafta olan Z izomerine ait CH₂-C=N- protonlarının E izomerlerine göre daha fazla kimyasal kaymaya uğradığı düşünülmektedir.

C=NOH grubuna bağlı CH₃ grubunda da benzer bir durum ile karşılaşılmıştır. Metil protonuna ait piklerin $\delta = 1.78$ ppm ve $\delta = 1.80$ ppm'de farklı integral alanına sahip iki ayrı singlet olarak yarıldığı görülmüştür. Metilen hidrojenleri ile kıyaslandığında E/Z oranının ise aynı olduğu görülmüştür. Fakat burada sterik engelden dolayı E izomeri $\delta = 1.80$ ppm'de, Z izomeri ise $\delta = 1.78$ ppm'de gözlenmiştir. E/Z oranlarına bakıldığında yüksek olasılıkla E izomerinin elde edildiğine karar verilmiştir.



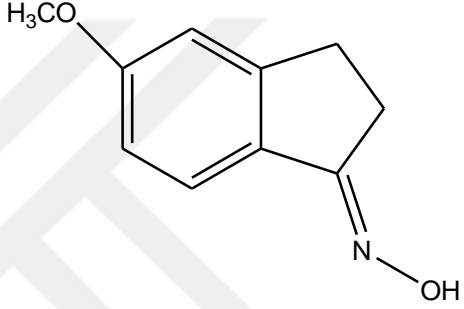
Şekil 4.12: Metil tridesil oksim'in ¹³C-NMR spektrumu.

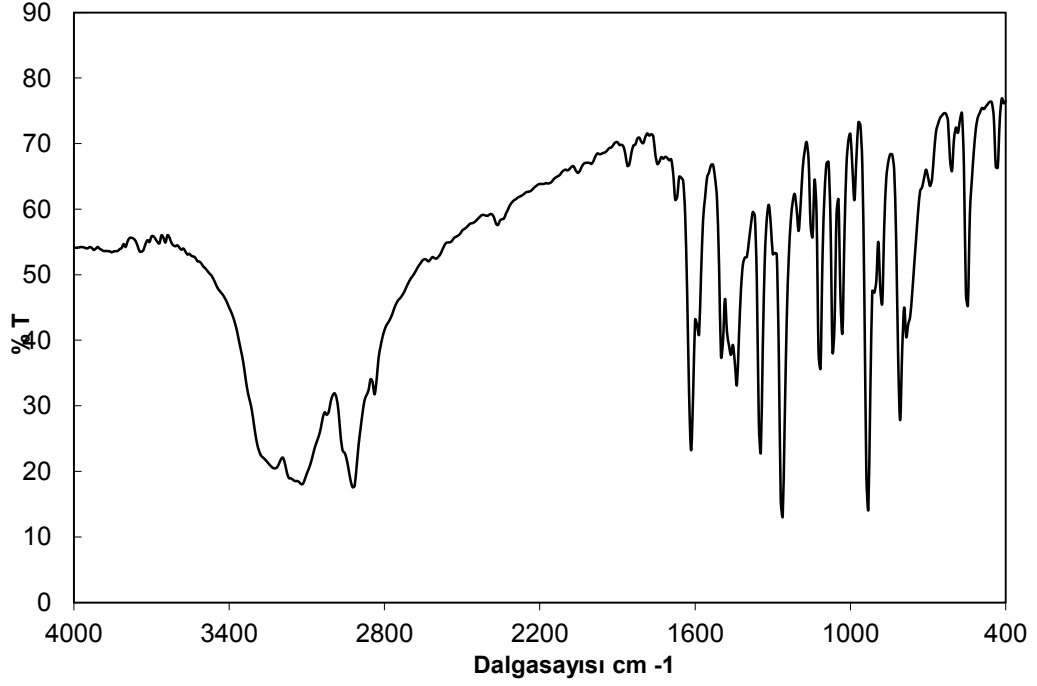
4 bileşiğinin ¹³C-NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde; (CH₂)₁₂ grubuna bağlı CH₃ karbon atomu 13.8 ppm'de, CH₃-C=N grubuna bağlı karbon atomu 22.8 ppm (E izomer) ve 26.5 ppm (Z izomer)'de iki ayrı pik vermiştir. (CH₂)₁₁ grubu karbonları 29.4-30.2 ppm arasında sinyal vermiştir. CH₂-C=N grubuna bağlı karbonun 36.1 ppm (Z izomer) ve 32.4 ppm (E izomer)'de iki ayrı pik olarak ve C=N grubuna ait karbonun ise 159 ppm'de sinyal verdiği görülmüştür.

4 bileşiğine ait tüm spektroskopik veriler yapıyı doğrulamaktadır. Bileşik E/Z izomer karışımı halinde elde edilmiştir. Bileşiğin yüksek oranda E izomeri şeklinde elde edildiği düşünülmektedir.

4.7. 5-METOKSİ 1-İNDANON OKSİM (5)

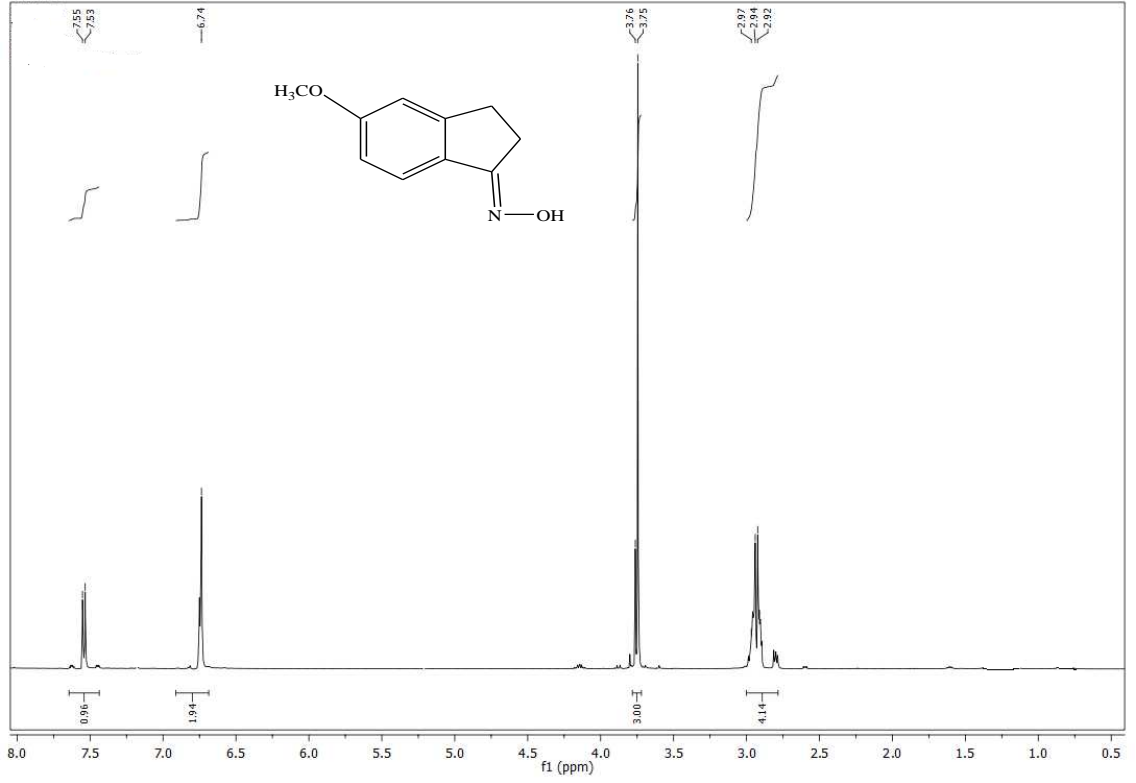
Tablo 4.7: 5-Metoksi 1-indanon oksimin özellikleri.

Bileşiğin Adı	5-metoksi 1-indanon oksim
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	[C ₁₀ H ₁₁ N ₁ O ₂]
Mol Tartısı (g/mol ⁻¹)	177
Erime Noktası (°C)	150.4-151.6
Erime Noktası (°C) lit.	151 (Panetta, C. A.; Bunce, S. C.,1961)
Verim (%)	67.7
IR (KBr, cm ⁻¹)	3238, 3015, 2915, 1615, 1261, 930
¹ H-NMR (CDCl ₃)	2.78-3.0 (m, -CH ₂ -CH ₂ , 4H), 3.64 (s, CH ₃ O, 3H), 6.7-7.57 (m, Ar-H, 3H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	162.5 (1C, CH ₃ O-C), 161 (1C, C=N), 150-108 (5C, Ar-C), 54.8 (1C, CH ₃ O), 28.3-25.4 (2C, CH ₂)



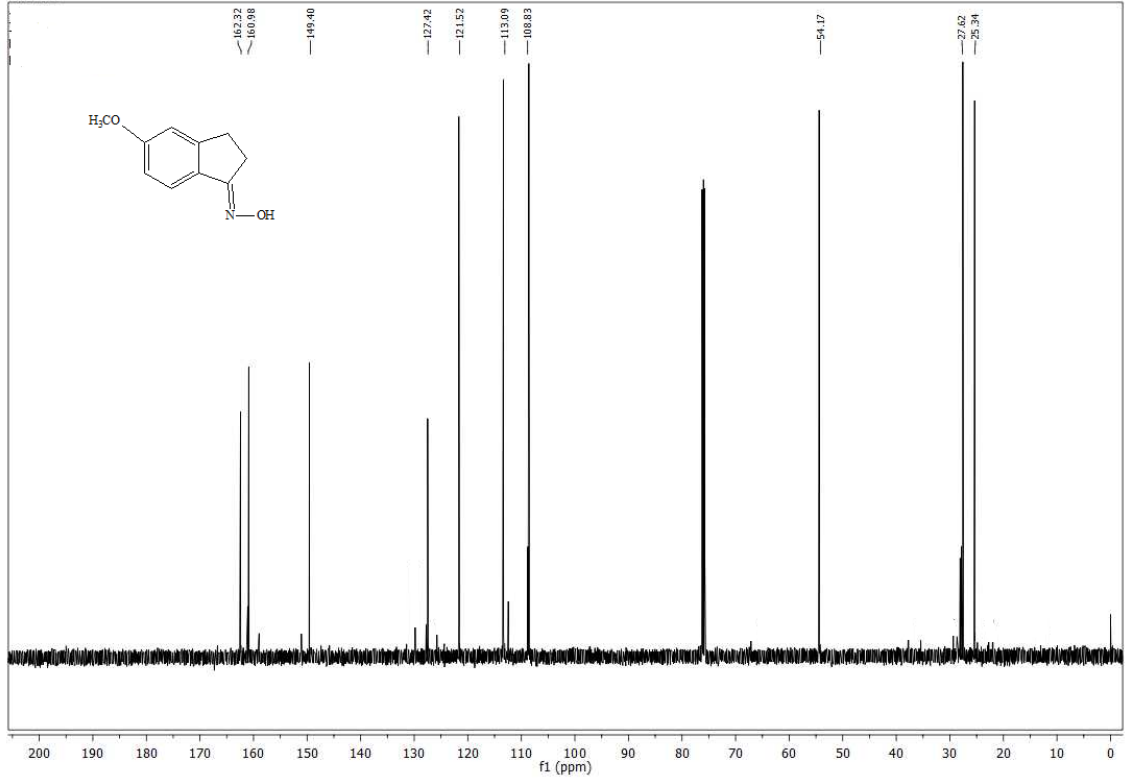
Şekil 4.13: 5-Metoksi 1-indanon oksim'in IR spektrumu.

5 bileşğinin IR (KBr) spektrumu incelendiğinde O-H titreşimlerine ait band $\nu = 3238 \text{ cm}^{-1}$ de görölmektedir. Bu bileşik yapısında taşıdığı aromatik gruptan dolayı $\nu = 3015 \text{ cm}^{-1}$ de, alifatik grup nedeniyle ise $\nu = 2915 \text{ cm}^{-1}$ de C-H gerilme titreşimlerine ait pik vermektedir. Oksim bileşiklerinde belirleyici grup olan C=N piki $\nu = 1615 \text{ cm}^{-1}$ de, C-O piki $\nu = 1261 \text{ cm}^{-1}$ de, N-O piki ise $\nu = 930 \text{ cm}^{-1}$ de görölmüştür.



Şekil 4.14: 5-Metoksi 1-indanon oksim'in ¹H-NMR spektrumu.

5 bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde; siklo halka yapısında yer alan CH₂-CH₂ grubu hidrojenleri δ = 2.78-3.0 ppm arasında multiyet olarak gözlenmiştir. CH₃O grubu hidrojenleri δ = 3.64 ppm'de singlet, aromatik halka içindeki hidrojenler δ = 6.7-7.57 ppm arasında multiyet olarak gözlenmiştir.



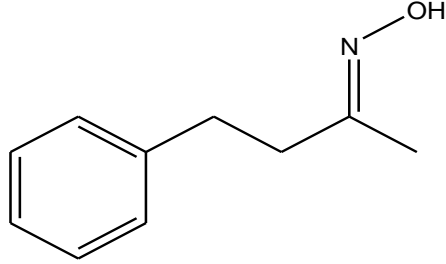
Şekil 4.15: 5-Metoksi 1-indanon oksim'in ^{13}C -NMR spektrumu.

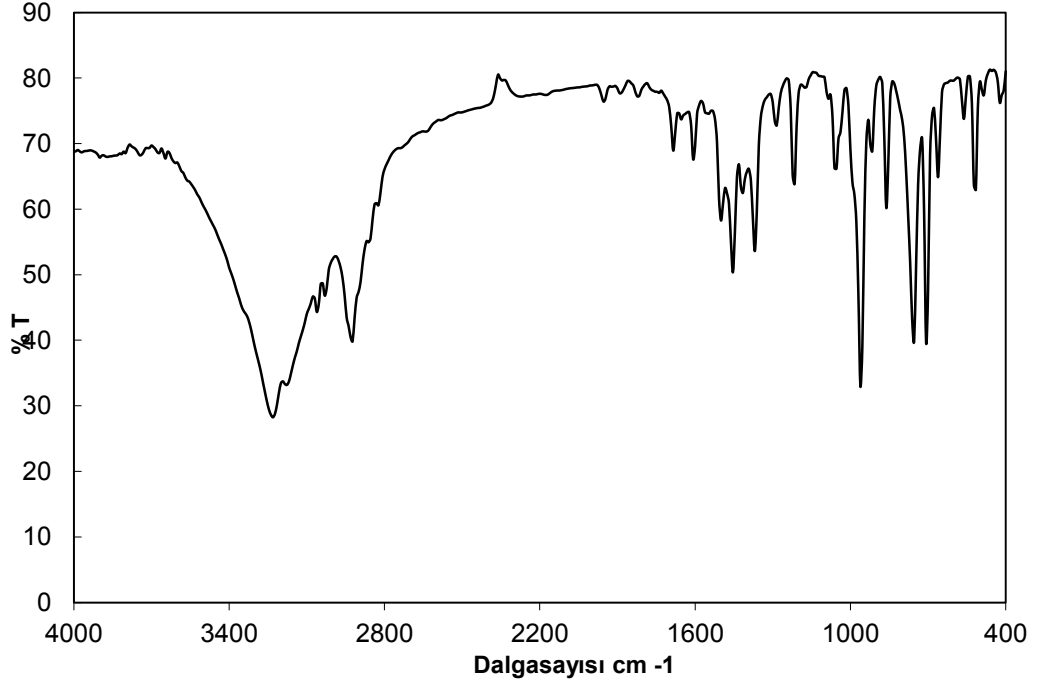
5 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde; siklo halka yapısındaki CH_2 karbon atomu sinyalleri 25.4-28.3 ppm arasında, CH_3O grubu karbonu 54.8 ppm'de, aromatik karbon atomları 108-150 ppm arasında gözlenmiştir. $\text{C}=\text{N}$ grubuna ait karbonun ise 161 ppm'de $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}$ grubuna bağlı karbonun ise 162.5 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir.

5 bileşiğine ait tüm spektroskopik veriler muhtemel yapı ile uyum halindedir ve yapıyı doğrulamaktadır. Bu bileşiğin büyük olasılıkla tek izomeri halinde elde edildiği ve bu izomerin de E izomeri olduğu düşünülmektedir.

4.8. 4-FENİL 2-BÜTANON OKSİM (6)

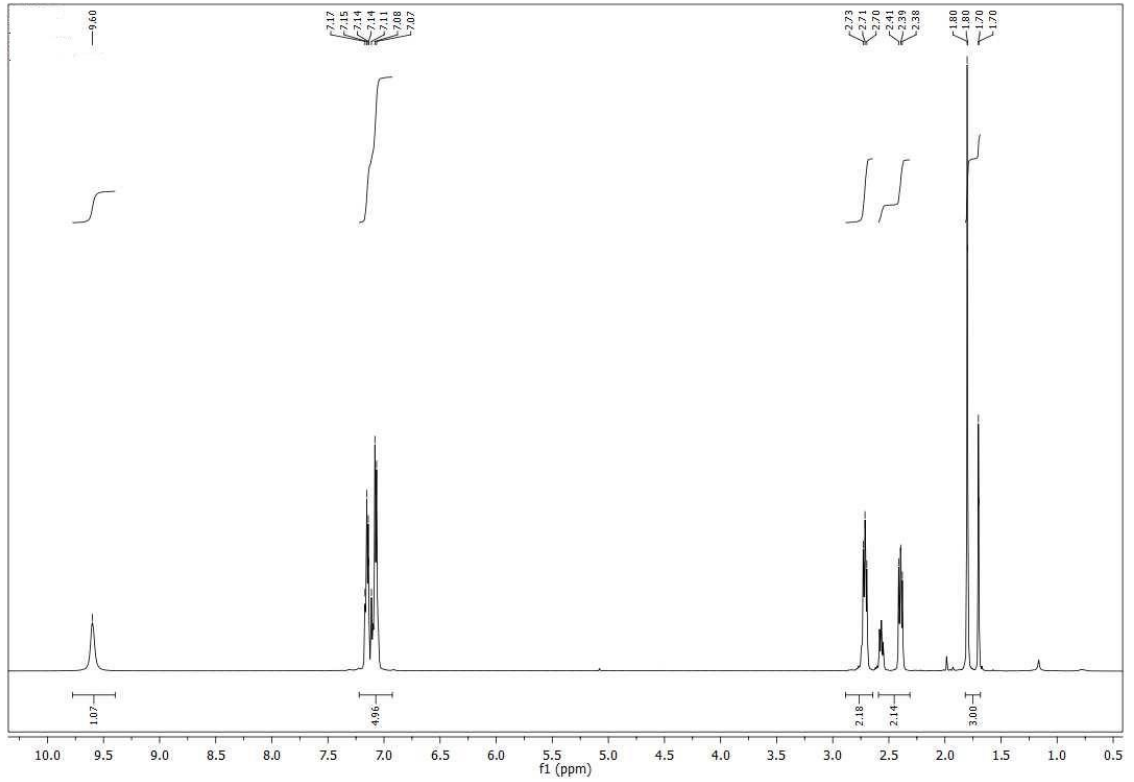
Tablo 4.8: 4-Fenil 2-bütanon oksimin özellikleri.

Bileşimin Adı	4-fenil 2-bütanon oksim
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	[C ₁₀ H ₁₃ N ₁ O ₁]
Mol Tartısı (g/mol ⁻¹)	163
Erime Noktası (°C)	85.2-86.7
Erime Noktası (°C) lit.	85-86 (Hwu ve ark., 1999)
Verim (%)	88.4
IR (KBr, cm ⁻¹)	3253, 3053, 2915, 1607, 969
¹ H-NMR (CDCl ₃)	E izomer: 1.8 (s, CNCH ₃ , 3H) (%72), 2.39 (t, J=1.95, CH ₂ -CH ₂ -CN, 2H), 2.71 (t, J=7.32, CH ₂ -CN, 2H) (%72), 7.06-7.18 (m, Ar-H, 5H), 9.61 (s, OH) Z izomer: 1.7(s, CNCH ₃ , 3H) (%28), 2.39 (t, J=1.95, CH ₂ -CH ₂ -CN, 2H), 2.57 (t, J=7.32, CH ₂ -CN, 2H) (%28), 7.06-7.18 (m, Ar-H, 5H), 9.61 (s, OH)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	E izomer: 158 (1C, C=N), 141.4 (1C, Ar-C-CH ₂), 128.9-126.2 (5C, Ar-C), 33.2 (1C, -CH ₂ -C=N), 31.8 (1C, -CH ₂ -CH ₂ -C=N), 14.5 (1C, CH ₃) Z izomer: 158 (1C, C=N), 141.4 (1C, Ar-C-CH ₂), 128.9-126.2 (5C, Ar-C), 38 (2C, -CH ₂ -C=N), 31.8 (1C, -CH ₂ -CH ₂ -C=N), 20.1 (1C, CH ₃)



Şekil 4.16: 4-Fenil 2-bütanon oksim'in IR spektrumu.

6 bileşğinin IR (KBr) spektrumu incelendiğinde O-H titreşimlerine ait band $\nu = 3253 \text{ cm}^{-1}$ de görölmektedir. Bu bileşik yapısında taşıdığı aromatik gruptan dolayı $\nu = 3053 \text{ cm}^{-1}$ de, alifatik grup nedeniyle ise $\nu = 2915 \text{ cm}^{-1}$ de C-H gerilme titreşimlerine ait pik vermektedir. Oksim bileşiklerinde belirleyici grup olan C=N piki $\nu = 1607 \text{ cm}^{-1}$ de, N-O piki $\nu = 969 \text{ cm}^{-1}$ de görölmüştür.

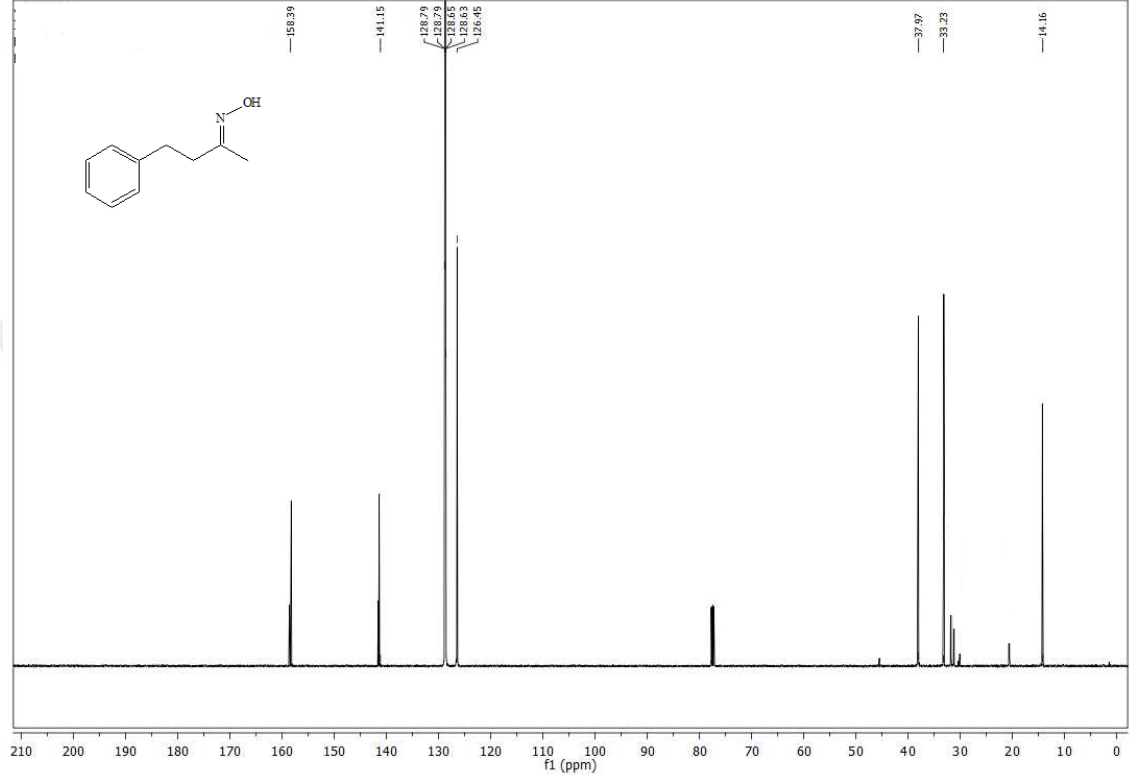


Şekil 4.17: 4-Fenil 2-bütanon oksim'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

6 bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde; C=NOH grubuna bağlı CH_3 hidrojenlerinin $\delta = 1.7$ ppm ve $\delta = 1.8$ ppm'de farklı integral alanına sahip iki ayrı singlet olarak yarıldığı belirlenmiştir. Bu pikler 1.7 ppm'de % 28, 1.8 ppm'de % 72 oranındadır.

Bu durum C=NOH grubunun komşuluğundaki metil (CH_3) molekülünün E/Z izomer dönüşümlerine göre etkilenme gösterdiği anlamına gelmektedir. Sterik engelden dolayı 1.7 ppm'de Z izomeri, 1.8 ppm'de E izomeri elde edildiği düşünülmektedir. C=NOH grubunun diğer komşuluğundaki CH_2 grubunda da benzer bir duruma rastlanmıştır. CH_2 grubuna ait piklerin $\delta = 2.57$ ppm ve $\delta = 2.71$ ppm'de farklı integral alanına sahip iki ayrı triplet olarak yarıldığı görülmüştür. Hidrojen oranları kıyaslandığında E/Z oranının ise aynı olduğu görülmüştür. Sterik engelden dolayı Z izomeri $\delta = 2.57$ ppm'de, E izomeri ise $\delta = 2.71$ ppm'de gözlenmiştir. E/Z oranlarına bakıldığında yüksek olasılıkla E izomerinin elde edildiğine karar verilmiştir.

$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CN}$ grubuna bağlı hidrojenler $\delta = 2.39$ ppm'de triplet, aromatik halka içindeki hidrojenler $\delta = 7.06\text{-}7.18$ ppm arasında multiplet, OH grubundaki hidrojen ise $\delta = 9.61$ ppm'de singlet olarak yarılmıştır.



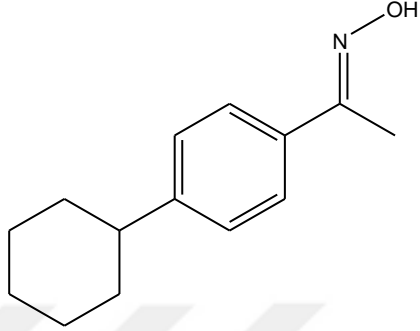
şekil 4.18: 4-Fenil 2-bütanon oksim'in ^{13}C -NMR spektrumu.

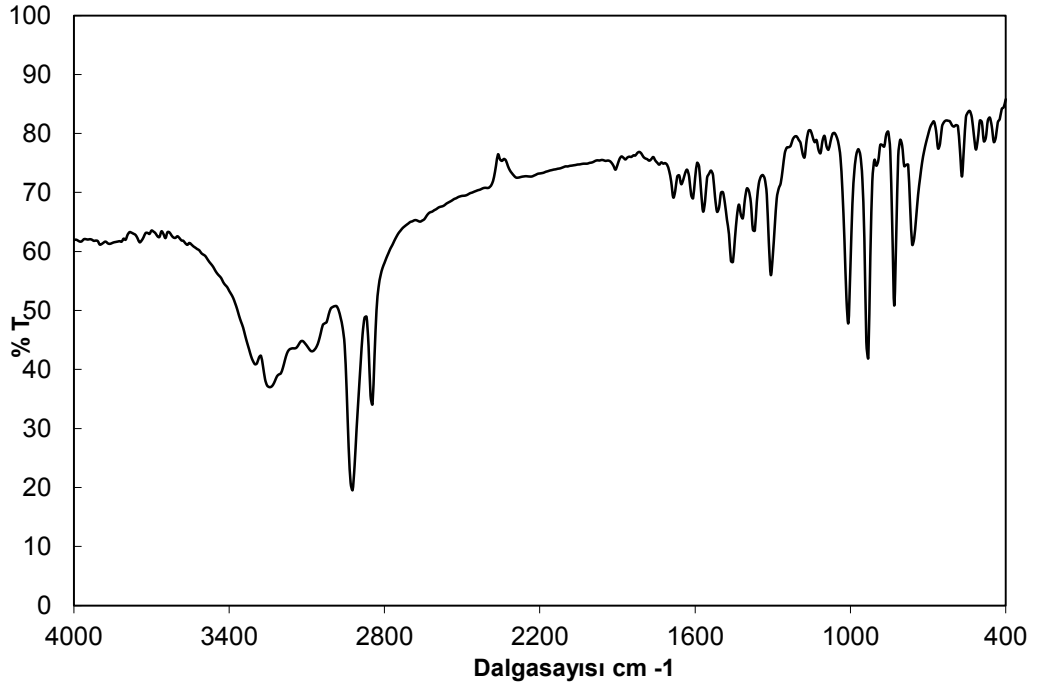
6 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde; $\text{C}=\text{NOH}$ grubuna bağlı $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ karbon atomu 14.5 ppm (E izomer) ve 20.1 ppm (Z izomer)'de iki ayrı pik vermiştir. $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-C}=\text{N}$ grubuna bağlı karbonun 31.8 ppm'de yarılmıştır. $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-C}=\text{N}$ grubuna bağlı karbonun 33.2 ppm (E izomer) ve 38 ppm (Z izomer)'de iki ayrı pik olarak sinyal verdiği gözlenmiştir. Aromatik halka içindeki karbonların 128.9-126.2 ppm arasında, $\text{Ar-}\underline{\text{C}}\text{-CH}_2$ karbonunun ise 141.4 ppm'de yarıldığı belirlenmiştir. $\underline{\text{C}}=\text{N}$ grubuna ait karbon 158 ppm'de sinyal vermiştir.

6 bileşiğine ait tüm spektroskopik veriler yapıyı doğrulamaktadır. Bileşik E/Z izomer karışımı halinde elde edilmiştir. Bileşiğin yüksek oranda E izomeri şeklinde elde edildiği düşünölmektedir.

4.9. 4-SİKLOHEKZİL ASETOFENON OKSİM (7)

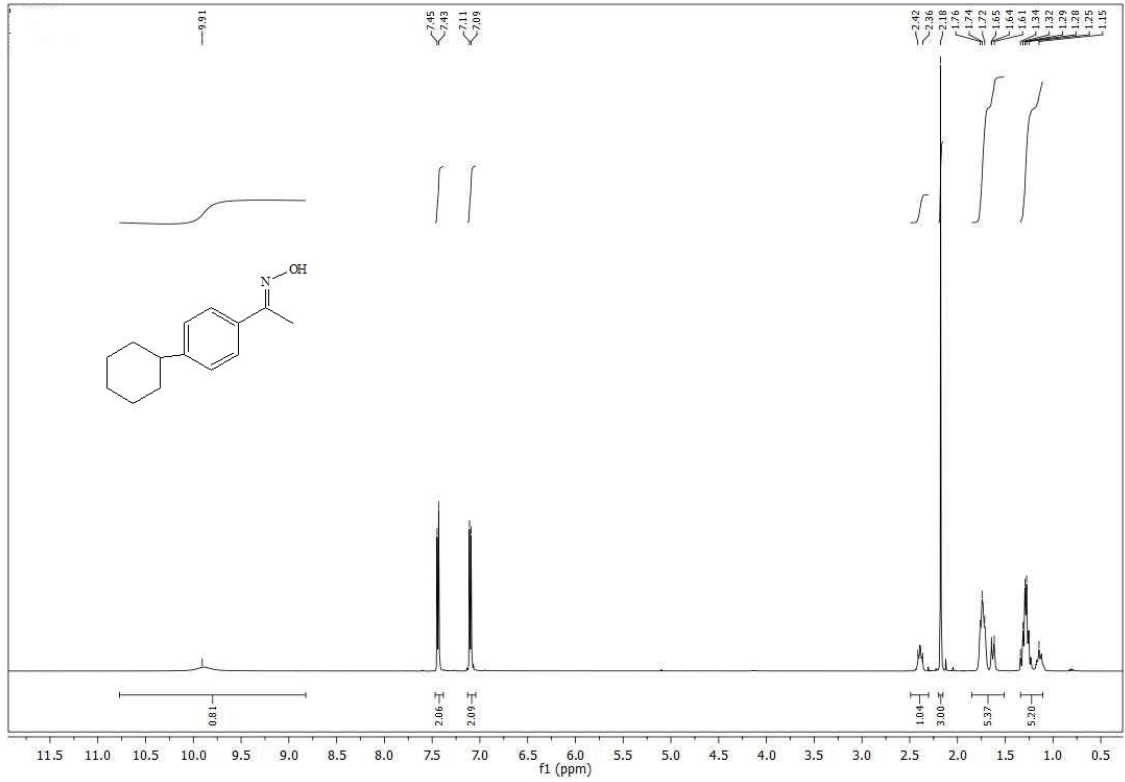
Tablo 4.9: 4-Siklohekzil asetofenon oksimin özellikleri.

Bileşimin Adı	4-siklohekzil asetofenon oksim
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	[C ₁₄ H ₁₉ N ₁ O ₁]
Mol Tartısı (g/mol ⁻¹)	217
Erime Noktası (°C)	116.9-117.3
Verim (%)	91.06
IR (KBr, cm ⁻¹)	3269, 3069, 2907, 1676, 930
¹ H-NMR (CDCl ₃)	1.12-1.38 (m, -CH ₂ -CH ₂ -H, 5H), 1.61-1.78 (m, -CH ₂ -CH ₂ -H, 5H), 2.17 (s, CH ₃ , 3H), 2.39 (s, CH-Ar, 1H), 7.08-7.12 (d, J=7.8, Ar-H, 2H), 7.43-7.65 (d, J=7.8, Ar-H, 2H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	156 (1C, C=N), 149.8 (1C, C-C=N), 134.3 (1C, -CH-C), 127.2-126.3 (4C, Ar-C), 44.8 (1C, -CH-Ar), 34.7-26.5 (5C, -CH ₂), 12.7 (1C, CH ₃)



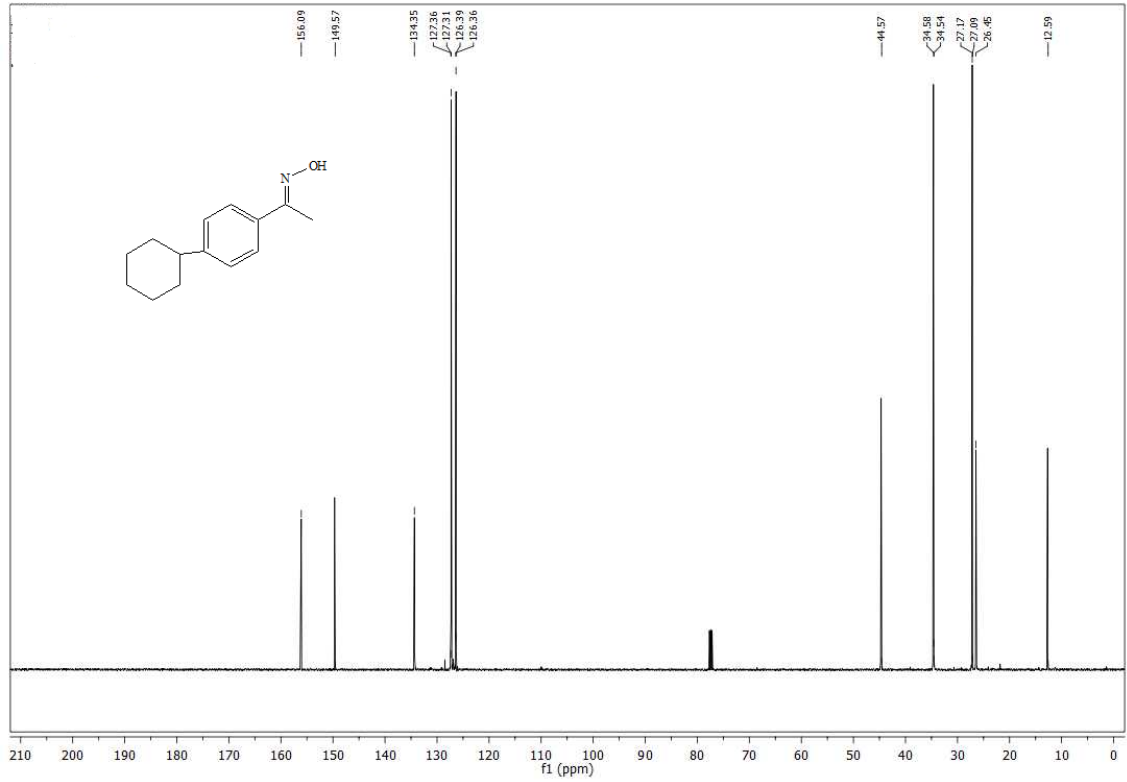
Şekil 4.19: 4-Sikloheksil asetofenon oksim'in IR spektrumu.

7 bileşğinin IR (KBr) spektrumu incelendiğinde O-H titreşimlerine ait band $\nu = 3269 \text{ cm}^{-1}$ de görölmektedir. Bu bileşik yapısında taşıdığı aromatik gruptan dolayı $\nu = 3069 \text{ cm}^{-1}$ de, alifatik grup nedeniyle ise $\nu = 2907 \text{ cm}^{-1}$ de C-H gerilme titreşimlerine ait pik vermektedir. Oksim bileşiklerinde belirleyici grup olan C=N piki $\nu = 1676 \text{ cm}^{-1}$ de, N-O piki $\nu = 930 \text{ cm}^{-1}$ de görölmüştür.



Şekil 4.20: 4-Sikloheksil asetofenon oksim'in ¹H-NMR spektrumu.

7 bileşiminin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumunda sikloheksil grubuyla ilgili şu bilgiler hatırlanır: Protonları daha kararlı yapı olan sandalye konformasyonunda bulunurlar. Ekvatoryal ve aksiyal hidrojenlere sahip olan bu grup merkezden iki eş parçaya ayrılarak yarılr. Bu bilgi doğrultusunda halkadaki ilk eş parçanın (CH₂-CH₂-H grubu hidrojenleri) $\delta = 1.12-1.38$ ppm arasında multipler, diğer yarısının ise $\delta = 1.61-1.78$ ppm arasında multipler olarak yarıldığı gözlenmiştir. CN-CH₃ grubu hidrojenleri $\delta = 2.17$ ppm'de singlet, CH-Ar grubu hidrojenleri ise $\delta = 2.39$ ppm'de singlet olarak yarılmıştır. Aromatik halka içindeki hidrojenler ise $\delta = 7.08-7.12$ ppm arasında dublet ve $\delta = 7.43-7.65$ ppm arasında dublet olarak yarılmışlardır.



Şekil 4.21: 4-Sikloheksil asetofenon oksim'in ^{13}C -NMR spektrumu.

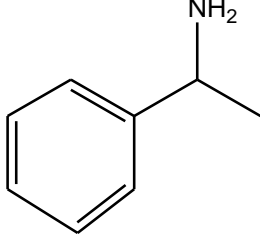
7 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde; CH_3 karbon atomu sinyalleri 12.7 ppm'de, siklo halka yapısındaki $-\text{CH}_2$ grubu karbonları 26.5-34.7 ppm arasında,

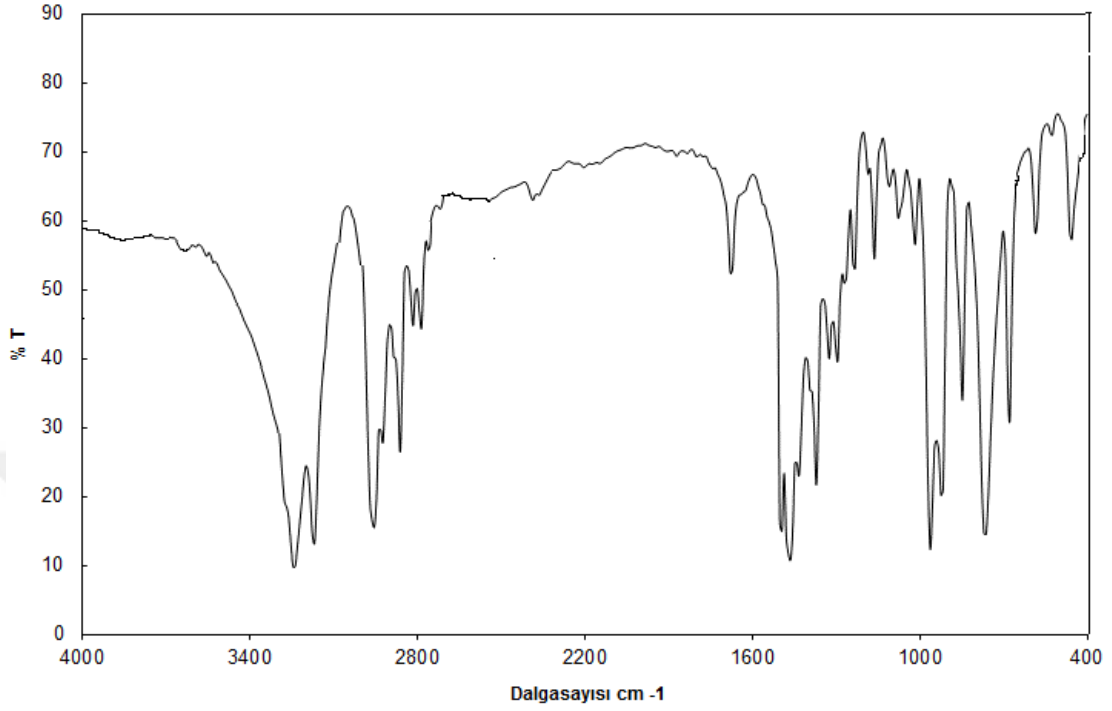
CH-Ar grubu karbonu ise 44.8 ppm'de görülmüştür. Aromatik karbon atomları 127.2-126.3 ppm arasında gözlenmiştir. CH-C grubu karbonu 134.3 ppm'de, C-C=N grubuna bağlı karbonun 149.8 ppm'de ve C=N grubuna ait karbonun ise 156 ppm'de sinyal verdiği görülmektedir.

7 bileşiğine ait tüm spektroskopik veriler literatür ile uygunluk göstermekte ve yapıyı doğrulamaktadır. Bu bileşiğin yüksek olasılıkla tek izomeri halinde elde edildiği ve bu izomerin de E izomeri olduğu düşünülmektedir.

4.10. 1-FENİL ETİL AMİN

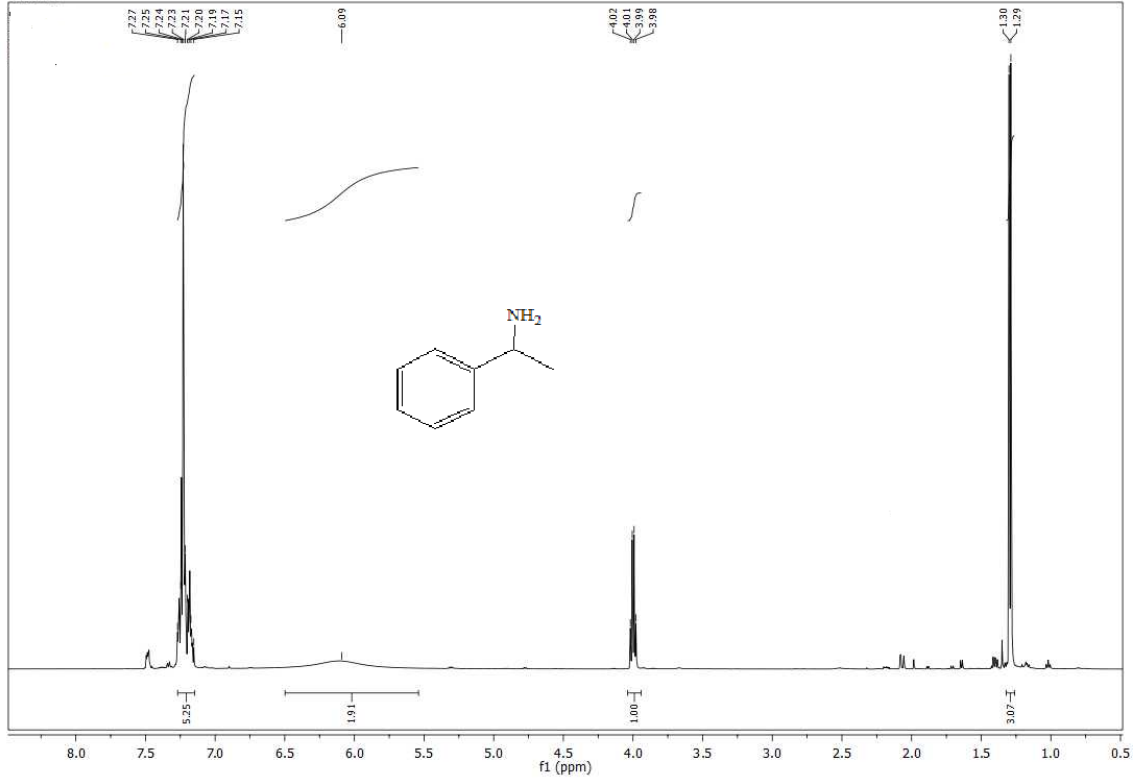
Tablo 4.10: 1-Fenil etil aminin özellikleri.

Bileşiğin Adı	1-fenil etil amin
Açık Formülü	
Kapalı Formülü	[C ₈ H ₁₁ N ₁]
Mol Tartısı (g/mol ⁻¹)	121
Verim (%)	71.3
IR (KBr, cm ⁻¹)	3290, 3105, 2813, 1648
H-NMR (DMSO)	1.28-1.3 (d, J=6.84, -CH ₃ , 3H), 3.98-4.12 (q, J=6.84 CH, 1H), 6.18 (s, NH ₂ , 2H), 7.24-7.59 (m, Ar-H, 5H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃)	128.9-127.8 (6C, Ar-C), 61 (1C, -CH-NH ₂), 19.8 (1C, CH ₃)
MS(EI) m/z	63, 77, 91, 106



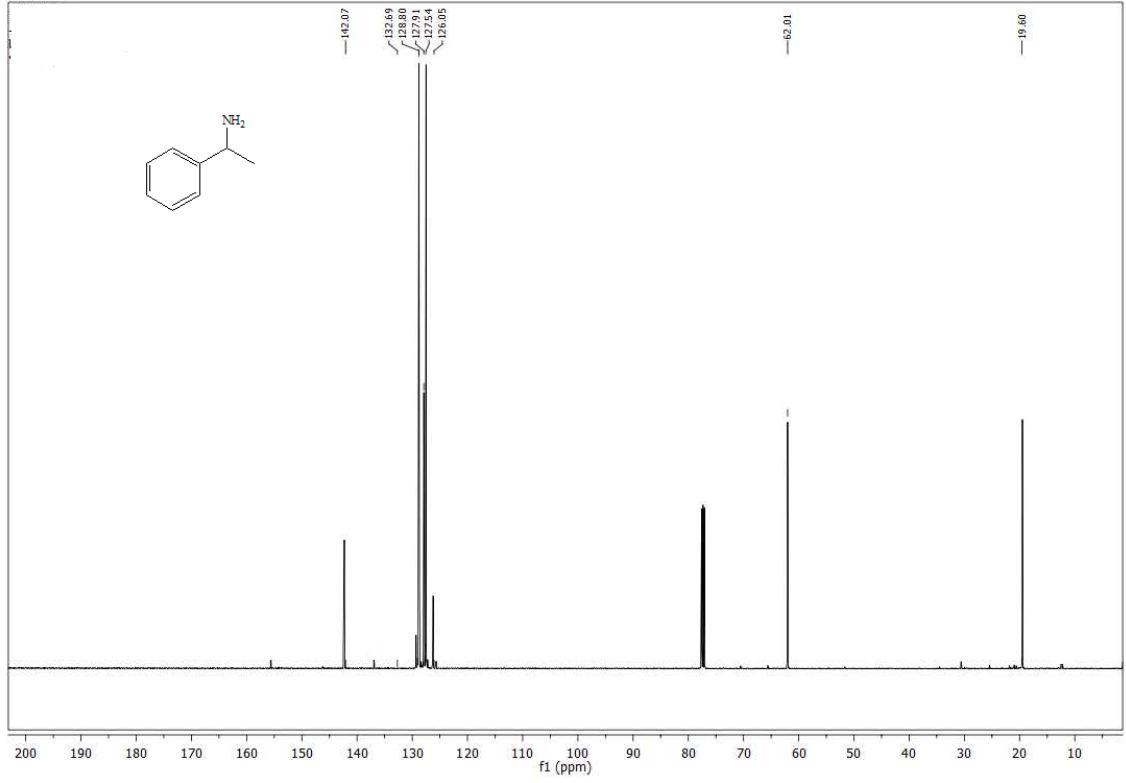
Şekil 4.22: 1-Fenil etil amin'in IR spektrumu.

8 bileşiminin IR (KBr) spektrumu incelendiğinde NH_2 titreşimine ait band $\nu = 3290 \text{ cm}^{-1}$ de görülmektedir. Bileşik primer amindir ve NH_2 grubu OH piki gibi yayvan değil, 2'ye yarılarak şiddetli bir pik vermiştir. Bu bileşik yapısında taşıdığı aromatik gruptan dolayı $\nu = 3105 \text{ cm}^{-1}$ de, alifatik grup nedeniyle ise $\nu = 2813 \text{ cm}^{-1}$ de C-H gerilme titreşimlerine ait pik vermektedir. C=C piki ise $\nu = 1648 \text{ cm}^{-1}$ de görülmüştür.



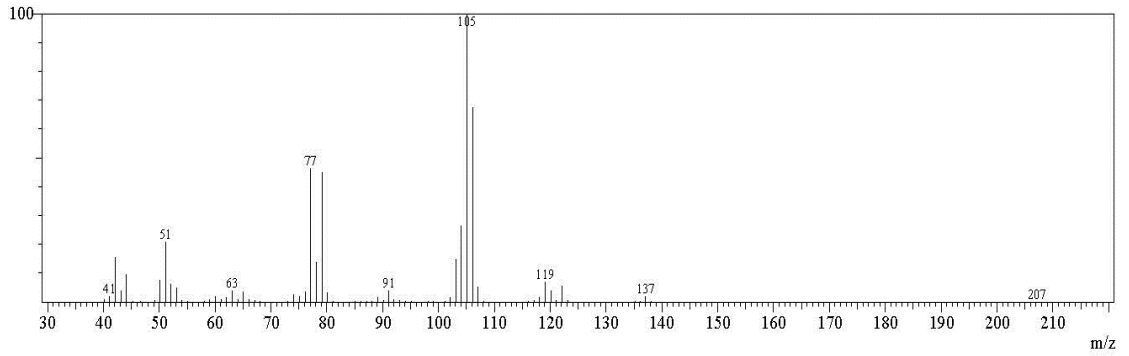
Şekil 4.23: 1-Fenil etil amin'in ¹H-NMR spektrumu.

8 bileşiğinin ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu incelendiğinde; CH₃ grubu hidrojenleri $\delta = 1.28-1.3$ ppm aralığında dublet, CH grubu hidrojeni $\delta = 3.98-4.12$ ppm arasında kuartet olarak yarılmıştır. NH₂ grubu hidrojenleri $\delta = 6.18$ ppm' de singlet olarak yarılmıştır. Aromatik halka içindeki hidrojenlerin ise $\delta = 7.24-7.59$ ppm arasında multipl olarak yarıldığı gözlenmiştir.



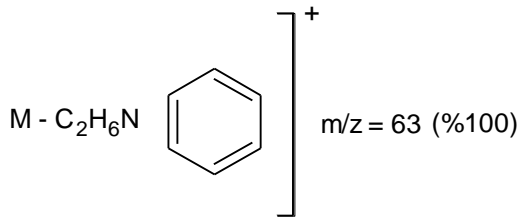
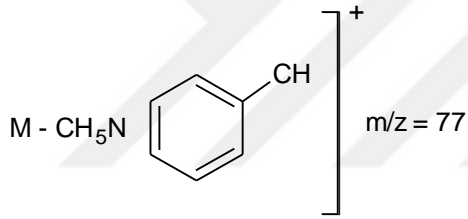
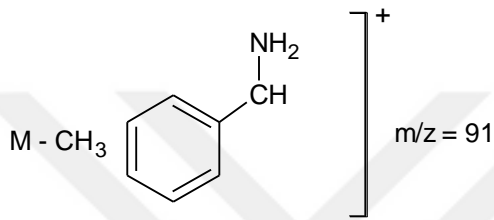
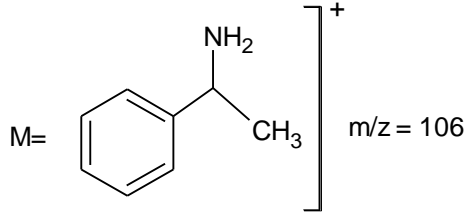
Şekil 4.24: 1-Fenil etil amin'in ^{13}C -NMR spektrumu.

8 bileşiğinin ^{13}C -NMR (CDCl_3) spektrumu incelendiğinde; CH_3 karbon atomu sinyalleri 19.8 ppm'de, $-\text{CH}-\text{NH}_2$ grubu karbonu 61 ppm'de, aromatik karbon atomları 128.9-127.8 ppm arasında gözlenmiştir.



Şekil 4.25: 1-Fenil etil amin'in GC-MS spektrumu.

8 bileşiminin kütle spektrumunda moleküler iyon piki beklenildiği gibi $m/z = 106$ ' da görülmüştür. Bileşimin MS spektrumunda gözlenen fragmentler aşağıdaki gibidir:



8 bileşimine ait tüm spektroskopik veriler muhtemel yapı ile uyum halindedir ve yapıyı doğrulamaktadır.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez kapsamında değişik yapıda oksimler elde edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla C=NOH grubuna alifatik, aromatik, siklik yapıda gruplar bağlanmış ve yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sentezlenen 7 adet oksimden iki tanesi; 4-tolil tridesil oksim ve 4-bromo tridesil oksim olup bunlar orjinaldir. Bunların ketonları da orjinaldir, ilk kez sentezlenmiştir.

Oksimlerden metil tridesil oksim ve 4-fenil 2-bütanon oksim isimli 2 oksimin E/Z karışım halinde elde edildiği düşünölmüş ve bu durum çekilen spektrumlarla da desteklenmiştir.

Metil tridesil oksimin E izomeri % 92, Z izomeri % 8 olarak tespit edilirken, 4-fenil-2-bütanon oksimin E izomeri % 72, Z izomerinin ise % 28 şeklindedir. Her iki bileşikteki E izomer oranlarının yüksek olması bileşiklerin yüksek olasılıkla E izomeri şeklinde elde edildiğini düşündürmektedir. Bileşiklerin konfigürasyonlarının kesin olarak belirlenebilmesi için bileşiklerin X-Ray analizlerinin yapılması gerekmektedir. Maddelerimiz her ne kadar katı olsalar da çalışmalarımız esnasında bunun için uygun kristaller elde edilememiştir.

Ayrıca bu iki oksim başta olmak üzere sentezlenen diğer tüm oksimler ileride biyolojik aktivite amaçlı kontrol edilecektir.

Oksimlerin indirgenmesi ile ilgili yöntem belirlemek amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. LiAlH₄, CBS, NaBH₄, bor hidrür/tetrahidrofuran (BH₃/THF) gibi birçok indirgeme reaktifi denenmiştir. İndirgenecek madde olarak seçilen asetofenon oksim, ilk olarak literatürdeki prosedür ile oksim etere çevrilmiştir. (Demir ve ark., 2003). Daha sonra diğer bir literatürde verilen yöntem ile BH₃/THF reaktifi vasıtasıyla amine indirgenmiştir (Pakulski ve ark., 2012). Özellikle tıpta ve eczacılıkta ilaçların etken maddesini oluşturması sebebiyle öneme sahip olan aminler için elde yöntemi belirlenmiştir. Bir sonraki çalışmamızda da sentezlenen oksimleri amine indirgeme üzerine çalışılacaktır.

Yaptığımız deneyler dışında tesadüfen oksimlerin özellikleriyle ilgili bir bilgi de kanıtlanmıştır. Genel bilgiler kısmında oksimlerin çok kararlı yapı oldukları fakat uzun süre ısı ve ışığa maruz kaldıklarında karbonil ve azotlu organik maddelere bozdukları bilgisi verilmişti. Çalışma yaptığımız oksimlerin siyah kaplı cam şişelerde ve buzdolabında saklamamıza rağmen uzun bir süre geçtiği için başlangıç maddeleri olan ketona döndükleri tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

- Abiraj, K., Gowda D. C., 2004, Magnesium-Catalyzed Proficient Reduction of Oximes to Amines Using Ammonium Formate, *Synthetic Communications*, 599–605.
- Acton, E. M., Lerom, M. W., Stone, H. C. A., 1978 (VOL. 90, 7080lu, 1979), U.S.S.R., 632, 689.
- Alagöz, M.A., 2011, Yeni Nafimidon Oksim Ester Türevi Bileşiklerinin Sentezleri ve Antikonvülsan Aktiviteleri, İ.Ü. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Malatya, 119.
- Albrecht, U., Gerwien, K., Langer, P., 2005, Synthesis of 6hydroxymethyl-5,6-dihydro-4H-1,2-oxazines by one-pot-cyclization of dilithiated oximes with epibromohydrin, *Tetrahedron Letters*, 46, 1017–1019.
- Alexander M. Vasil'tsov, Kai Zhang, Andrei V. Ivanov, Igor A. Ushakov, Andrei V. Afonin, Konstantin B. Petrushenko, Shayu Li, Jin Shi Ma, Al'bina I. Mikhaleva, Boris A. Trofimov, Guoqiang Yang, 2009, 1-Vinylpyrrole-2-carbaldehyde oximes: synthesis, isomerization and spectral properties, 140, 1475-1480.
- Alexandru, E.N., Nicoladies, N.N., 1969, Addition Reactions of Cyanogen –Di-N-Oxyde, *J. Chem. Soc.* © s.2319-2322.
- Altinel, Ş., 2006, Manganese (III) Acetate Mediated Regeneration of Carbonyl Compounds From Oximes, Master Thesis, Middle East Technical University, Ankara.
- Avram, M., ve Mees, C.U. 1972, “Infrared Spectroscopy”, Willey 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-2heterocyclyl) ethylideneaminoxymethyl- Substituted Dioxalones. *Eur. J. Med Chem*, 30, 617-626.
- Balsamo, A., Breschi, M.C., Chielini, G., Favero, L., Macchia, M., Martinelli, A., Martini, C., Rossello, A., Scatizzi, R. 1995, Synthesis and Beta-Adrenergic Properties of (E)-N-[3-(Alkylamino)-2-Hydroxypropylidene](Methyloxy) Amines Substituted with an Aromatic Group on Their [(Methyloxy)Imino] Methyl Moiety (Moimm) - an Investigation into the Biopharmacological Effects of an Aryl Substitution in the Class of Moim Beta-Blocking Drugs. *Eur. J. Med Chem*, 30 (10), 743-755.

- Berlin, K.D., Rengaraju, S., 1971, A Study of Syn/Anti Oxime Ratios from the Paramagnetic-Induced Shifts in the Proton Magnetic Resonance Spectra Using Tris (dipivalomethanato)europium(III); . J.Org. Chem, 36 (19), 2912-2915.
- Bischoff, A.C ve Nastvogel, O., 1980, "Diphenyl α , χ ve α , β diacipiperazine", Ber. Dtsch. Chem. Ges., 23, 2027-2037.
- Blatt A. H., 1938, The Tautomerism of Oximes, Contribution From The Chemical Laboratory of Howard University, 91-98.
- Bodor, A., Barabas, A., 1979, Isomerism of the O-Substituted Oximes of Some Keto-Steroids. Tetrahedron, 35, 233-240.
- Bovenkamp, J.W., Lacroix, B.V., Henshaw, P.F., 1984, The Retention Times of Oximes in Reversed-Phase High-Performance Liquid-Chromatography. J Chromatogr, 301 (2), 492-496.
- Burdett, J. L., Rogers, M. T., 1964, "Keto-Enol Tautomerism in β -Dicarbonyls Studied by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.1 I. Proton Chemical Shifts and Equilibrium Constants of Pure Compounds", J. Am. Chem. Soc, 86, 2105.
- Cao, M., Teppen, B.J., Miller, D.M., Pranata, J., Schafer, L., 1994, "Tautomeric Equilibria of 3-Hydroxypyrazole in the Gas Phase and in Solution: A Theoretical Study Combining ab Initio Quantum Mechanics and Monte Carlo Simulation Methods", J. Phys. Chem, 98, 11353.
- Celik, H., Ludvik, J., Zumana, P., 2006, Less common patterns of reduction of some oximes, Electrochimica Acta, 52 :1990–2000.
- Chakravorty, A., 1974, Structure Chemistry of Transition Metals Complexes of Oximes. Coord. Chem. Rev., 13, 3.
- Christensen, S.B., Larsen, P.K., 1975, Organic Hydroxylamine Derivatives. XIII: The Configuration of a Series of Stereoisomeric 3-Methoxy-5-acyl-isoxazole Ketoximes. Acta Chem. Scand., 29, 65-69.
- Cieplak, P., Bash, P., Singh, U.C., Kollman, P.A., 1987, "A theoretical study of tautomerism in the gas phase and aqueous solution: a combined use of state-of-the-art ab initio quantum mechanics and free energy-perturbation methods", J. Am. Chem.Soc, 109, 6283.
- Constantinos, J. M., Stamatatos, T. C., Perlepes, S.P., 2005, The coordination chemistry of pyridyl oximes., Polyhedron, 25 : 134–194.
- Constantinos, J. M., Theocharis, C. S., Spyros, P. P. 2005, The Coordination Chemistry of Pridyl Oximes. Polyhedron, 1-61.
- Cozzi, P., Giordani, A., Menichincheri, M., Pillan, A., Pinciroli, V., Rossi, A., Tonani, R., Volpi, D., Tamburin M., Ferrario, R., Fusar, D., Salvati, P. 1994. Agents Combining Thromboxane Receptor Antagonism with Thromboxane Synthase

- Inhibition: [[[2-(1H-Imidazol-1-yl)ethylidene] amino]oxy] alkanolic Acids. *J. Med. Chem.*, 37, 3588-3604.
- Cramer, C.J., Truhlar, D.G., 1993, "Correlation and solvation effects on heterocyclic equilibria in aqueous solution", *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 8810.
- Çolak, T., A., 1999, Schiff Bazı Sentezinde Template Etki, Master Tezi, KSÜ, Maraş.
- Demir, A.S., Sesenoglu O., Aksoy-Cam, H., Kaya, H. And Aydogan, K., 2003, Enantioselective Synthesis of Both Enantiomers of 2-amino-2-(2-furyl)ethan-1-ol as a Flexible Building Block for the Preparation of Serine and Azasugars, *Tetrahedron: Asymmetry* 14, 1335–1340.
- Fesenden, R.J. and Fesenden. J.S., 1993, *Organik Kimya Çözümleri*. Çev. Ed. Tahsin Uyar, Güneş Kitabevi, Ankara, 230s.
- Freeman L.P. 1973, Less Familiar Reactions of Oximes, *Chem. Rev.* 73 (4), 283-292.
- Gök, Y., Bekaroğlu, Ö., 1981, The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of Some New vic-Dioximes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 11, 621.
- Grellmann, K. H. Tauer, E. 1974, The Photochemical Formation of Ketimines from Aromatic Ketoximes. *Tetrahedron Letters*, 42, 3707-3710.
- Grundman, C., Mini, V., Dean, S. M. ve Frammeld, H. D., 1965, "Dicyan-Di- N-Oxyd", *Leibigs ann. Chem.*, 687,191-214.
- Gül, A., Bekaroğlu, Ö., 1982, The Synthesis and Complex Formation of 5,6dihydrocyclopent[f,g] Acenaphthylene-1,2-Dione Dioxime. *Synth. React. Inorg., Met.-Org. Chem.*, 12, 7, 889.
- Gümüş, G., Ahsen, V. 2001, Synthesis and Complexation of a New Soluble Multidentate Diaminoglyoxime and Its Ni(II) ve Pd(II) Complexes. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 7(32), 1281-1288.
- Hamamoto, H., Suzuki, Y., Takahashi, H., Ikegami, S., 2007, Direct transformation of benzylic amines to carbonyls using polyacrylamide-bound tungstate under phase-transfer catalysis conditions, *Tetrahedron Letters* ,48: 4239–4242.
- Haney, W.G., Brown, R.G., Isaacson, E.I., Delgado, J.N., 1977, Synthesis and structure-activity relationships of selected isomeric oxime O-ethers as anticholinergic agents. *J. Pharm. Sci.*, 66 (11), 1602-1606.
- Holan, G., Johnson, W.M.P., Rihs, K., Virgona, C.T., 1984, Insecticidal Isosteres of Ddt-Pyrethroid Structures. *Pestic Sci.*, 15 (4), 361-368.
- Hranisavljevic-Jacovljevic, M., Pexjkovic-Tadic, I., Stojiljkovic, A., 1963, Thin-Layer Chromatography of Isomeric Oximes. *J.Chromatog.*, 12, 70-75.

- Hwu, J.R., Tseng, W.N., Patel, H. V., Wong, F.F., Horng, D., Liaw, B.R., Lin, L.C., 1999, Mono-deoxygenation of Nitroalkanes, Nitrones, and Heterocyclic N-Oxides by Hexamethyldisilane through 1,2-Elimination: Concept of "Counterattack Reagent", *J. Org. Chem.* 64, 2211-2218.
- Jerslev, B., 1957, Crystal Structure of Oximes. *Nature* 180, 1410-1412.
- Kallury, R.K.M.R., Rao, M.P.L.K., 1977, Electron Impact Studies on Some Aryl Heteryl Ketoximes. *Org. Mass Spectrom.*, 12 (6), 411-415.
- Karabatsos, G.J., Taller, R.A., Vane, F.M., 1963, Structural Studies by Nuclear Magnetic Resonance. Syn-Anti Assignments from Solvent Effects. *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (15), 2326-2328.
- Karakurt, A., Dalkara, S., 1999, Oksim ve Oksim Eterler: I. Sentezleri ve Farmakolojik Özellikleri. *FABAD J. Pharm. Sci.*, 24, 143-156.
- Karelson, M.M., Katritzky, A.R., Szafran, M., Zener, M.C., 1989, "Quantitative predictions of tautomeric equilibria for 2-, 3-, and 4-substituted pyridines in both the gas phase and aqueous solution: combination of AM1 with reaction field theory", *J. Org. Chem.*, 54, 6030.
- Kaya, M., 2003, Yeni Bir İmin-Oksim Ligandı ile Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 45 sayfa, Kütahya.
- Kendi, E., Ozbey, S., Karakurt, A., Dalkara, S., 1998, 2-(imidazol-1-yl)-1-(2naphthyl)ethanone oxime. *Acta Crystallogr C*, 54, 1513-1515.
- Krbecek, O., Casey, I., 1994, Oximation Process, United State Patent, Patent Number, 5:300-689.
- Kukushkin, V. Y., Pakhomova, T. B., Bokach, N.A., Wagner, G., Kuznetsov, M. L., Galanski, M., Pombeiro, A. J. L., 2000, Iminoacylation. 3. Formation of Platinum(IV)-Based Metallaligands Due to Facile One-End Addition of Wic-Dioximes to Coordinated Organonitriles, *Inorg. Chem.*, 39: 216-225.
- Kukushkin, V. Y., Nishioka, T., Tudela, D., Isobe, K., Kinoshita, I., 1997. Hydrogen-Bonding Patterns in Oxime/Oximato Platinum(II) Species Providing the Formation of One-Dimensional Chains, Two-Dimensional Networks, and Cages, *Inorg. Chem.*, 36: 6157-6165.
- Kwiatkowski, J.S., Bartlett, R.J., Person, W.B., 1988, "Contributions from electron correlation to the relative stabilities of the tautomers of nucleic acid bases", *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 2353.
- Laforest, J., Thuillier, G., 1977, Etude de la Configuration d'oximes a Activité Cardiotrope. *J. Heterocyclic Chem.*, 14, 793-796.

- Li, J.T., Li, X.L., Li T.S., 2005, Synthesis of oximes under ultrasound irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry*, 13 :200–202.
- Lijser, H. J. P., Fardoun, F. H., Sawyer, J. R., Quant, M., 2002, Photosensitized Regeneration of Carbonyl Compounds., *Oximes Organic Letters*, 14: 2325-2328.
- Lukin A. K., Narayanan, B. A., 2001, Reaction of oximes with tributylphosphine - phenyldisulfide: mechanistic insight and new synthetic possibilities, *Tetrahedron*, 58: 215-219.
- Macit, M., 1996, Bazı Yeni Süstitüe Glioksim Bileşikleri ve Bunların Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Pd(II) Tuzları ile Verdikleri Komplekslerin İncelenmesi. Doktora Tezi, Selçuk Üni. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Konya.
- March, J., 1977, advanced Organic Chemistry, 2nd Press. Mc Graw-Hill Book company, New York.
- Matlin, S.A., Jiang,L.X., Roshdy,S., Zhou,R.H., 1990, Resolution and Identification of Steroid Oxime Syn and Anti Isomers by HPLC. *J. Liquid Chromatography* 13 (17), 3455-3463.
- Mc Murry, J., 1988, Organic Chemistry.
- Migrdichian, V., 1957, Organic Synthesis, Open-Chain Saturated Compounds. Reinhold Pub. Corp. New York.
- Mitland,J., 1997, “Organic Chemistry “, W.W. Norton company,New York, USA.
- Murari, S. K., Sriharsha, S. N., Shashikanthb, S., Vishwanatha, B. S., 2004, Synthesis of benzophenone oxime analogues as inhibitor ofsecretory phospholipase A2 with anti-inflammatory activity, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 14 :2423–2425.
- Nakamura, A., Konishi, A., Otsuka, S., 1979, Chiral Metal Complexes. Cobalt(II) and Some Other Transition Metal Complexes of Chiral vic-Dioximate Ligands derived from D-Camphor and L-β-Pinene. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 488-495.
- Nesmeyanov, A. N., 1976, “Fundamentals of Organic Chemistry”,Mir Published, Moscova.
- Noller, C.R., 1966, Chemistry of Organic Compounds, 3rd Edition W.B. Saunders Company Philodelphia and London Reprinted October.
- Orozco, M., Luque, F.J., 1993, “Self-consistent reaction field computation of the reactive characteristics of DNA bases in water”, *Biopolymers* 33, 1851.
- Özkanlı, F., Akgün, H., Çalış, Ü., Dalkara, S., 1990, Syn- Anti Determination of Two New Ketoksimes by Beckmann Reaction. *Doğa-Tr. J. Chem.* 14, 119124.

- Pakulski M. M., Mahato S.J., Bosiak M.J., Krzeminski M. P., Zaidlewicz M., 2012, Enantioselective Reduction of Ketoxime Ethers with Borane-oxazaborolidines and synthesis of the Key Intermediate Leading to (S)-rivastigmine. *Tetrahedron Asymmetry* 23, 716-721.
- Panetta, C. A.; Bunce, S. C., 1961, .Indan analogus of hexestrol and diethylstilbestrol. *J. Org. Chem.* 26, 4859-66.
- Parchment, O.G., Green, D.V.S., Taylor, P.J., Hiller, I.H., 1993, "The prediction of tautomer equilibria in hydrated 3-hydroxypyrazole: a challenge to theory", *J. Am. Chem. Soc.*, 115, 2352.
- Petree, E., Nabors, H., Grace., B. J. C., 1978, Non Explosive Glyoxime Compositions, United State patent, 4:106-927.
- Pretsch, E., Clerk, T., Seibl, J., Simon, W., 1983, *Tables of Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds* Springer- Verlag, Berlin.
- Prushan, M.J., 2001, Thioether-oxime Complexes of Nickel(II) and Copper(II) Doctor of Philosophy, Drexel University.
- Purtaş, F., 2006, Suda Çözünebilir Yeni VİC-Dioksim Ligandı Ve Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi, Master Tezi, KSÜ, Maraş.
- Serin, S., 1980, "1,3-Difenil-2-Tio-4,5-Bis(hidroksimino-1,2,4,5 Tetrahidroimidazol) Eldesi, Geometrik İzomerleri ve Bazı Tranzisyon Metalleri ile Kompleks Formasyonları", Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, Trabzon.
- Shearer, J. M., Rokita, S. E., 1999, Diamine Preparation For Synthesis Of A Water Soluble, Salen Complex *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 9 : 501-504.
- Silverstein, R.M., Bassaier, G.C. and Morrill, T.C. 1981, Spectrometric Identification of Champhorquinone Dioxime Ligands. *Inorg. Chem.*, 19, 363.
- Simay, A., Prokai, L., Bodor, N., 1989, Oxidation of Aryloxyaminoalcohols with Activated Dimethylsulfoxide - a Novel C-N Oxidation Facilitated by Neighboring Group Effect. *Tetrahedron*, 45 (13), 4091-4102.
- Singh, R.B., Garg, B.S., Singh, R.P., 1978, Oximes as Spectrophotometric Reagent a Review. *Talanta*, 26, 425-444.
- Singh, R.B., Garg, B.S., Singh, R.P., 1979, Oximes as spectrophotometric reagents-a review. *Talanta*, 26 (6), 425-444.
- Smith, P. A. S., 1966, *The Chemistry of Open Chain Organic Nitrogen Compounds*. Benjamin, Vol III, p. 29-68, Newyork.
- Solomons, T. W. G., Fryhle, C. B., 2002, *Organik Kimya*. Literatür yayıncılık, 1258s, İstanbul.

- Steinkopt, W. ve Jurgens, B., 1911, J. Für. Pc. Chem, 83, 415-457.
- Su, C., Lin, C., Wu, C. ve Lien, M., 1999, "Ab Initio Study on the Keto-Enol Tautomerism of the r-Substituted Acetaldehydes $\text{XH}_2\text{CCH}=\text{O}$ (X = H, BH₂, CH₃, NH₂, OH, F, CN, NC, and Cl): Comparison with the Tautomerism in □Substituted Acetaldimines and Acetyl Derivatives", J. Phys. Chem., 103, 3289-3293.
- Tegyey, Z., Matkovics, B., 1968, Separation of Isomeric Aminoaryl Alkyl Ketoximes. Magy. Kem. Foly., 74 (3), 116-119.
- Tüzün, C., 1999, Organik Kimya. Palme Yayıncılık, 706s, Ankara.
- Uçan, H., Karataş, İ., 1993, Synthesis of Six New Substituted aminomethylglyoximes and some of their Transition metal complexes. Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 23(10), 1781-1791.
- Unterhalt, B., Ghori, M., 1980, Z. Lebensm.-Unters.Forsch., 170 (1), 34-35.
- Umino, N., Iwakuma, T., Ikezaki, M., Itoh, N., 1978, Convenient Method for Reduction Of Oxime Ether to the Corresponding Amines Chem, Phar Bull, 26: 2897-1978.
- Wermuth, C.G., Schwarth 2, J., 1977, "Improvements in or to o- Aminoalkyl Oximes Ing. Pat.N. 14743.
- Werner, A., 1890, Ueber Zwei Stereochemisch Isomere Derivate des Furfuraldoxims. Chem. Ber., 23, 2336-2339.
- Wipf, P., Fletcher, J. M., Scarone, L., 2005, Microwave promoted oxazole synthesis: cyclocondensationcascade of oximes and acyl chlorides, Tetrahedron Letters, 46 :5 463–5466.
- Wong, M.W., Leung-Toung, R., Wentrap, C., 1993, "Tautomeric equilibrium and hydrogen shifts of tetrazole in the gas phase and in solution", J. Am. Chem. Soc., 115, 2465.
- Yashunsky, D. V., Morozova, Y. V., Ponomarev, G. V., 2001, Chemistry Of Metal Complexes of Oximes Of Mesoformylporphyrins. Oxidative Cyclization To Metal Complexes Of Hydroxy-1,2-Oxazinochlorins Chemistry Of Heterocyclic Compounds, 3: 37.
- Yokoyama, Minoru; Nippon Kagaku Kaishi (1921-47), 1937, V58, P649-55.
- Zhu, Q.C., Hutchins, R.O., 1994, Asymmetric Reductions of Carbon-Nitrogen Double Bonds. A Review; Org. Prep. Proceed. 26(2).

ÖZGEÇMİŞ



Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı	Pınar KARAGÖZ
Uyruğu	T.C.
Doğum tarihi, Yeri	01/10/1987, Çıldır
Telefon	0534 396 75 83
e-mail	pkaragoz_1987@hotmail.com

Eğitim

Derece	Kurum/Anabilim Dalı/Programı	Yılı
Yüksek Lisans	İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya/Organik Kimya	2016
Lisans	Ondokuz Mayıs Üniversitesi/Fen-Edebiyat Fakültesi/Kimya Bölümü	2010
Lise	Akşemseddin Anadolu Lisesi	2004

Makaleler / Bildiriler

Yusufoğlu A.S., Yaşa H., Karagöz P., I. Ulusal Organik Kimya Kongresi, ‘‘4-Sikloheksil Asetofenon Oksimin Sentezi Ve İndirgenmesi’’, 25-29 Ekim 2013, Sakarya (Poster Bildiri).

Yaşa, H., Karagöz, P., 2013, I. Ulusal Organik Kimya Kongresi, ‘‘Değişik Yapıdaki Oksimlerin Sentezi ve Stereokimyası’’, 25-29 Ekim 2013, Sakarya (Poster Bildiri).