

**SUSUZ SERYUM SÜLFAT [Ce(SO₄)₂] İLE
OKSİMLERİN DEOKSİMASYONU**

NİLÜFER HAMARAT

Yüksek Lisans Tezi

**Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı**

Danışman: Yrd. Doç. Dr Nesimi ULUDAĞ

Doç. Dr. Oktay ASUTAY

2018

T.C.

NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**SUSUZ SERYUM SÜLFAT [Ce(SO₄)₂] İLE OKSİMLERİN
DEOKSİMASYONU**

KİMYA ANABİLİM DALI

NİLÜFER HAMARAT

DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr Nesimi ULUDAĞ

Doç. Dr. Oktay ASUTAY

TEKİRDAĞ-2018

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr Nesimi ULUDAĞ ve Doç. Dr. Oktay ASUTAY danışmanlığında, Nilüfer HAMARAT tarafından hazırlanan “ SUSUZ SERYUM SÜLFAT $[Ce(SO_4)_2]$ İLE OKSİMSERİN DEOKSİMASYONU” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Prof.Dr. Ömer ZAIM

İmza :

Üye : Prof.Dr. Zuhul TURGUT

İmza :

Üye : Prof.Dr. Temine ŞABUDAK

İmza :

Üye : Doç. Dr. Oktay ASUTAY

İmza :

Üye : Yard. Doç. Dr. Nesimi ULUDAĞ

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SUSUZ SERYUM SÜLFAT [Ce(SO₄)₂] İLE OKSİMLERİN DEOKSİMASYONU

Nilüfer HAMARAT

Namık Kemal Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr Nesimi ULUDAĞ

Doç. Dr. Oktay ASUTAY

Deoksimasyon genel anlamda oksim yapısının bozulmasıdır. Oksim yapısı bozulduğunda, karbonil bileşikleri, nitriller, nitroksitler ve oluşan nitroksitlerin asetilen veya alken türevleriyle halka kapanma reaksiyonundan sırasıyla izoksazol ve izoksazolinler oluşabilir. Deoksimasyon işlemi mekanistik olarak geleneksel hidroliz, indirgenme ve yükseltgenme sonucunda oluşabilir. Oksidatif deoksimasyon anorganik, organik ve organometalik reaktiflerle başarılabilir. Çalışmada susuz seryum sülfat ile alifatik, halkalı, aromatik aldoksim ve ketoksimlerin oksidatif deoksimasyonu için etkili, hızlı bir yöntem geliştirildi.

Anahtar kelimeler: Deoksimasyon, oksim, aldoksim, ketoksim, seryum(IV)sulfat

2018, 106 Sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

SELECTIVE OXIDATIVE DEOXIMATION WITH ANHYDROUS Ce(IV) SULFATE

Nilüfer HAMARAT

Namık Kemal University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr Nesimi ULUDAĞ
Assoc. Prof. Dr. Oktay ASUTAY

Deoximation generally means brake down of oxime structure. Carbonyl compounds, nitriles, nitroxides that can react with acetylene and alkene derivatives to give izoxazole and izoxazoline derivatives respectively can be occurred when deoximation takes place. Deoximation procedure mechanistically can be taken place as resulting of traditional hydrolysis, reduction and oxidation. In this work; fast and efficient oxidative deoximation method was improved for aliphatic, cyclic, aromatic aldoximes and ketoximes using anhydrous cerium -4-sulphate.

Keywords: Deoximation, oxime, aldoxime, ketoxime, cerium(IV)sulfate

2018, 106 Pages

ÖNSÖZ

Değerli bilgilerinden faydalandığım ve bana her konuda yardımcı olan danışmanların Doç. Dr. Oktay ASUTAY ve Yard. Doç. Dr. Nesimi ULUDAĞ'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bizden desteğini esirgemeyen ve Prof. Dr. Necdet COŞKUN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı destekleyen Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi (NKU BAP)'a teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın her döneminde maddi manevi desteğini benden esirgemeyen aileme beni her zaman destekledikleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	iii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİL DİZİNİ	viii
TABLolar DİZİNİ	ixx
SİMGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Genel Bilgiler.....	1
1.2 Oksimlerin Sentezi.....	3
1.3 Beckmann Çevrilmesi	4
1.4 Oksimlerin Kullanım Alanları	5
2. DEOKSİMASYON ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	7
2.1 İndirgenme Yöntemi	7
2.1.1 Bizmut Bromür-Bizmut Triflat ile Ketoksimlerdeki Korumanın Kaldırılması	7
2.2 Geleneksel Hidroliz Yöntemi	8
2.2.1 H ₂ SO ₄ ile Hidroliz	8
2.2.2 Pürivik Asit ile Hidroliz	9
2.2.3 Glioksilik Asit Kullanarak Sulu Ortamda Oksimlerdeki Korumanın Kaldırılması	10
2.3 Mikrodalga Yöntemi	11
2.3.1 BiCl ₃ ile Deoksimasyon	11
2.3.2 Sodyum Periodat ile Islak Silika Destekli Deoksimasyon	11
2.3.3 Talyum(III)nitrat ile HZSM-5 Zeolit Destekli Çözücüsüz Deoksimasyon	12
2.3.4 Mikrodalga Altında Kil Destekli Potasyum Ferrat ile Deoksimasyon.....	13
2.4 Oksidatif Yöntem.....	14
2.4.1 Oksidasyonun Katalizör Eşliğinde Havanın Oksijeni veya Saf Belirli Basıncda Oksijen ile.....	14
2.4.1.1 Fe ²⁺ ve Cu ²⁺ metallerinin karışımlarını içeren heksaziyano kobaltat bileşikleri ile deoksimasyon	14
2.4.1.2 Ce (IV) Tuzları ile Deoksimasyon	14
2.4.1.3 Mangan triasetat ile Deoksimasyon	15
2.4.2 Oksidasyonun Anorganik Yükseltgen Reaktifler ile Yapıldığı Reaksiyonlar	16
2.4.2.1 Krom Bileşikleri ile Oksidasyon.....	16
2.4.2.1.1 Piridinyum klorokromat (PCC).....	16
2.4.2.1.3 Kinolinyum Dikromat (QDC).....	18
2.4.2.1.4 Silika destekli kromtrioksit (CrO ₃ /silika).....	18
2.4.2.1.5 Montmorilonit K-10 destekli çinko klorokromat (ZCC/M-K-10)	19
2.4.2.1.6 Silika destekli amonyum klorokromat (ACC/Silika)	19
2.4.2.1.8 Kil destekli amonyum klorokromat (ACC/Kil)	19
2.4.2.2 Dess Martin Reaktifi.....	20
2.4.2.3 N-Haloimidler ile deoksimasyon	22

2.4.2.4 <i>tert</i> -Bütil Hipoyodür (IO ⁻) ile Deoksimasyon.....	22
2.4.2.5 Tetrabütilamonyum Peroksidisülfat ile Deoksimasyon.....	23
2.4.2.6 Sodyum Tungstat Katalizörlüğünde Deoksimasyon	24
2.4.2.7 N,N-dibromo-N,N-1,2-etandiilbis (<i>p</i> -toluensülfonamid) ile Deoksimasyon	25
2.4.2.8 ZrOCl ₂ .8H ₂ O Kullanılarak Korumanın Kaldırılması.....	26
2.4.2.9 H ₂ O ₂ Katalizli Montmorillonit-K10 CoCl ₂ destekli Deoksimasyon	26
2.4.2.10 Su içerisindeki iyonik sıvı desteği ile Tek adımda C=N, C=O bağlarının bölünüp C=O, C=N bağlarının oluşması	27
2.4.2.11 Çözücü içermeyen koşullar altında kizelguhr üzerine potasyum permanganat ile deoksimasyon	28
2.4.3 Oksidasyonun organik veya organometalik reaktiflerle yapıldığı reaksiyonlar	29
2.3.3.1 Tetrapiridin gümüş (II) peroksidisülfat	29
2.4.3.2 Oksidatif Deoksimasyonda Kullanılan Diğer Yükseltgeme Reaktifleri.....	30
3. DENEYSEL KISIM.....	31
3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar	31
3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar	31
3.3 Oksim Sentezleri.....	32
3.3.1 3,4-Dimetoksi benzaldoksim Sentezi.....	32
3.3.2 <i>p</i> -tolualdoksim Sentezi	32
3.3.3 Benzaldoksim Sentezi	33
3.3.4 <i>p</i> -kloro benzaldoksim Sentezi.....	34
3.3.5 <i>p</i> -Nitro benzaldoksim sentezi	34
3.3.6 Tiyofen-2-karbaldoksim Sentezi.....	35
3.3.7 <i>trans</i> -sinnamaldoksim Sentezi	35
3.3.8 Fenasil bromür oksim sentezi	37
3.3.9 Siklopentanon oksim sentezi	37
3.3.10 Sikloheksanon oksim sentezi	38
3.4. DEOKSİMASYON.....	39
3.4.1 Derişik 1,2-dikloroetan oksim çözeltisinin deoksimasyonu.....	39
3.4.1.1 <i>p</i> -klorobenzaldoksim:	39
3.4.1.2 <i>p</i> -tolualdoksim	40
3.4.2 Kloroform oksim çözeltisinin (0,1M) deoksimasyonu.....	41
3.4.2.1 3,4-Dimetoksi benzaldoksim'in deoksimasyonu	42
3.4.2.2 <i>p</i> -tolualdoksim'in deoksimasyonu	42
3.4.2.3 Benzaldoksimin Deoksimasyonu	43
3.4.2.4 4-Kloro benzaldoksim'in deoksimasyonu	44
3.4.2.5 4-Nitro benzaldoksimin deoksimasyonu	44
3.4.2.6 <i>Trans</i> -sinnamaldoksim'in deoksimasyonu	45
3.4.2.6 Tiyofen-2-karbaldoksim'in deoksimasyonu	45
3.4.2.7 Asetofenonoksim'in deoksimasyonu	46
3.4.2.8 Fenasilbromür oksim'in deoksimasyonu	47
3.4.2.9 Siklopentanon oksim'in deoksimasyonu	47
3.4.2.10 Sikloheksanon oksim'in deoksimasyonu	48
4. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	49
5. KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	60

EKLER

EK 1. 3,4-Dimetoksibenzaldoksimin FT-IR Spektrumu	61
EK 2. 3,4- dimetoksibenzaldoksimin (1e) (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	62
EK 3. 3,4- dimetoksibenzaldoksimin (1e) (CDCl ₃)101 MHz ¹³ C NMR spektrumu	63
EK 4. p-tolu aldoksimin FT-IR Spektrumu.....	64
EK 5. p-tolualdoksimin (1b) (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	65
EK 6. p-tolu aldoksimin (1b) (CDCl ₃) 101 MHz ¹³ C NMR spektrumu	66
EK 7. Benzaldoksimin FT-IRspektrumu.....	67
EK 8. Benzaldoksimin (1a) (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	68
EK 9. Benzaldoksimin (1a) (CDCl ₃) 101 MHz ¹³ C NMR spektrumu	69
EK 10. p-klorobenzaldoksimin FT-IR Spektrumu	70
EK 11. p-klorobenzaldoksimin (1d) (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	71
EK 12. p-klorobenzaldoksimin (1d) (CDCl ₃) 101 MHz ¹³ C NMR spektrumu	72
EK 13. p-nitrobenzaldehit oksimin (1c) (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	73
EK 14. p-nitrobenzaldehit oksimin (1c) (CDCl ₃) 101 MHz ¹³ C NMR spektrumu	74
EK 15. tiyofen-2-karbaldehit oksime (1f) in CDCl ₃ 400 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	75
EK 16. tiyofen-2-karbaldehit oksimin (1f)(CDCl ₃) 101 MHz ¹³ C NMR spektrumu	76
EK 17. Trans sinnamaldoksimin (1g) (DMSO) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	77
EK 18. Trans sinnamaldoksimin (1g) (DMSO) 101 MHz ¹³ C NMR spektrumu	78
EK 19. Asetofenon oksim FT-IR Spektrumu	79
EK 20. Asetofenon oksimin (1i) (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	80
EK 21. Asetofenon oksimin (1i) (CDCl ₃) 101 MHz ¹³ C NMR spektrumu	81
EK 22. Fenasilbromür oksimin (1h) (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	82
EK 23. Fenasilbromür oksimin (1h) (CDCl ₃) 101 MHz ¹³ C NMR spektrumu	83
EK 24. Siklopentanon oksimin (1j) (DMSO) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	84
EK 25. Siklopentanon oksimin (1j) (DMSO) 101 MHz ¹³ C NMR spektrumu	85
EK 26. Siklohegzanon oksimin (1k) (DMSO) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	86
EK 27. Siklohegzanon oksimin (1k) (DMSO) 101 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	87
EK 28. 3,5-bis(4-klorofenil)-1,2,4-okzadiazol ün (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	88
EK 29. 1-kloro-4-(dinitrometil)benzenin (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	89
EK 30. 1-(dinitrometil)-4-metilbenzenin (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	90
EK 31. 1-(dinitrometil)-4-metilbenzen (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	91
EK 32. 1-(dinitrometil)-4-metillbenzenin (CDCl ₃) 101 MHz ¹³ C NMR spektrumu.....	92
EK 33. 4-Metilbenzoik asidin (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	93
EK 34. 4-Metilbenzoik asidin (CDCl ₃) 101 MHz ¹³ C NMR spektrumu	94
EK 35. 3,4- dimetoksibenzaldehitin FT-IR Spektrumu	95
EK 36. p-tolualdehitin (2b) (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	96
EK 37. Benzaldehid (2c) Bileşiğinin Kütle Spektrumu	97
EK 38. p-klorobenzaldehitin FT-IR Spektrumu	98
EK 39. p-kloro benzaldehitin 400 MHz ¹ H NMR spektrumu (CDCl ₃)	99
EK 40. p-nitrobenzaldehitin (2c) (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	100
EK 41. trans-sinamaldehitin (2g) (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	101
EK 42. tiyofen-2-karbaldehitin (2f) (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	102
EK 43. Asetofenon (2i) (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	103
EK 44. Fenasilburomürün (2h) (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	104
EK 45. Siklopentanonun (2j) (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu.....	105
EK 46. Siklohegzanonun (2k) (CDCl ₃) 400 MHz ¹ H NMR spektrumu	106

ŞEKİL DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1. 1 Oksimlerin genel yapısı($R_2=H$ ise aldoksim, $R_2=alkil$ grubu ise ketoksim)	1
Şekil 1. 2 Benzaldoksimde syn ve anti izomeri	2
Şekil 1. 3 Ketoksimlerin syn ve anti izomeri	2
Şekil 1. 4 Asit katalizli oksim sentezi	3
Şekil 1. 5 Beckmann çevrilmesi	4
Şekil 1. 6 Beckmann çevrilmesi reaksiyon mekanizması	4
Şekil 2. 1 Bizmut bromür-bizmut triflat ile ketoksimlerdeki korumannın kaldırılması	7
Şekil 2. 2 Sülfürik asid ile asidik hidroliz	8
Şekil 2. 3: Asit katalizli reaksiyon mekanizması	9
Şekil 2. 4: Pürivik asit ile deoksimasyon	10
Şekil 2. 6: Gliksilik asit ile deoksimasyon	10
Şekil 2. 7: $BiCl_3$ ile mikroalgada deoksimasyon	11
Şekil 2. 8: Sodyum periodat ile ıslak silika destekli deoksimasyon	11
Şekil 2. 9: Kinoid yapının oluşumu mekanizması	12
Şekil 2. 10: Kil destekli potasyum ferrat ile deoksimasyon	13
Şekil 2. 11: Ce (IV) Tuzları ile Deoksimasyon	14
Şekil 2. 12: Mangan triasetat ile Deoksimasyon	15
Şekil 2. 13: PCC	16
Şekil 2. 14: 2,6-Dikarboksipiridinyum klorokromat ile deoksimasyon	17
Şekil 2. 15: 2,6-dikarboksi pridinyum kloro kromat	17
Şekil 2. 16: Silika destekli kromtrioksit ile deoksimasyon örneği	18
Şekil 2. 17: Silika destekli kromtrioksit ile deoksimasyon örneği	18
Şekil 2. 18: p-Tolualdoksim'in kil destekli ACC ile deoksimasyonu	19
Şekil 2. 19: p-Klorobenzaldoksim'in kil destekli ACC ile deoksimasyonu	20
Şekil 2. 20: Dess Martin reaktifi ile deoksimasyon	21
Şekil 2. 21: Dess Martin reaktifi ile deoksimasyonun mekanizması	21
Şekil 2. 22: N-Haloimidlerle deoksimasyon	22
Şekil 2. 23: Ter-butil hipoyodür ile deoksimasyon	22
Şekil 2. 24: Tetrabutylamonyum peroksidisülfat ile deoksimasyon	23
Şekil 2. 25: Sodyum tungstat katalizörlüğünde deoksimasyon	24
Şekil 2. 26: Sodyum tungstat katalizörlüğünde deoksimasyon	24
Şekil 2. 27: BNBTs ile deoksimasyon	25
Şekil 2. 28: 1 ve BNBTs'nin açılımı	25
Şekil 2. 29: Zirkonyum oksiklorür oktahidrat ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) ile deoksimasyon	26
Şekil 2. 30: H_2O_2 Katalizli Montmorillonit-K10 $CoCl_2$ destekli Deoksimasyon	27
Şekil 2. 31: $C=N$ ve $C=O$ bağı dönüşümü	28
Şekil 2. 32: $KMnO_4$ ile deoksimasyon	28
Şekil 2. 33: Tetrapiridin gümüş (II) peroksidisülfat ile deoksimasyon	29
Şekil 3. 1: 3,4-dimetoksibenzaldoksim sentezi	32
Şekil 3. 2: p-Tolualdoksim sentezi	33
Şekil 3. 3: Benzaldoksim sentezi	33
Şekil 3. 4: p-Kloro benzaldoksim sentezi	34
Şekil 3. 5: p-Nitro benzaldoksim sentezi	34
Şekil 3. 6: Tiyofen-2-karbaldoksim sentezi	35
Şekil 3. 7: Trans sinnamaldoksim sentezi	36
Şekil 3. 8: Asetofenon oksim sentezi	36

Şekil 3. 9: Fenasil bromür oksim sentezi	37
Şekil 3. 10: Siklopentanon oksim sentezi.....	37
Şekil 3. 11: Sikloheksanon oksim sentezi.....	38
Şekil 3. 12: 4-klorobenzaldoksimin deoksimasyonundan Elde edilen yan ürünlerin yapıları .	40
Şekil 3. 13: p-Tolualdoksim'in deoksimasyonundan elde edilen yan ürünlerin yapıları.....	41
Şekil 3. 14: 3,4-Dimetoksi benzaldoksim'in deoksimasyonu	42
Şekil 3. 15: p-tolualdoksim'in deoksimasyonu	42
Şekil 3. 16: Benzaldoksim'in deoksimasyonu.....	43
Şekil 3. 17: 4-Kloro benzaldoksim'in deoksimasyonu	44
Şekil 3. 18: 4-Nitro benzaldoksimin deoksimasyonu	44
Şekil 3. 19: Trans-sinamaldoksim'in deoksimasyonu	45
Şekil 3. 20: Tiyofen-2-karbaldoksim'in deoksimasyonu	45
Şekil 3. 21: Asetofenonoksim'in deoksimasyonu	46
Şekil 3. 22: Fenasilbromür oksim'in deoksimasyonu.....	47
Şekil 3. 23: Siklopentanon oksim'in deoksimasyonu	47
Şekil 3. 24: Sikloheksanon oksim'in deoksimasyonu	48
Şekil 3. 25: Hammett Eğrisi	51
Şekil 3. 26: Susuz $Ce(SO_4)_2$ ile oksidatif deoksimasyon reaksiyon mekanizması.....	51
Şekil 3. 27: $Ce(IV)$ ile nitril oksitlerin oluşum mekanizması.....	52
Şekil 3. 28: Dinitrometil benzenlerin oluşumu mekanizması	53
Şekil 3. 29: $Ce(IV)$ ile Deoksimasyon	53

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1: KMnO_4 ile farklı destek ve reaksiyon koşullarında deoksimasyon verimleri	29
Tablo 2: Deoksimasyona uğratılan aldoksimlerin 10. dakikada dönüşüm yüzdeleri	50
Tablo 3: 10. Dakikada dönüşüm miktarları üzerinden her bir reaksiyonun başlangıç hızları .	50
Tablo 4: Oksimlerin Deoksimasyonu	54

SİMGELER DİZİNİ

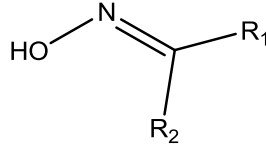
Bizmut bromür	: BiBr ₃
Bizmut triflat	: Bi(OTf) ₃
Asetonitril	: CH ₃ CN
Sülfirik asid	: H ₂ SO ₄
Tartarik asid	: C ₄ H ₆ O ₆
Potasyum hidrojen sülfat (bisülfat)	: KHSO ₄
Pürivik asit	: C ₃ H ₄ O ₃
Sodyum bikarbonat	: NaHCO ₃
Sodyum sülfat	: NaSO ₄
Glioksilik asid	: CHOCOOH
Bizmut triklorür	: BiCl ₃
Tetrahidrofur	: THF
Sodyum periodat	: NaIO ₄
Potasyum ferrat	: K ₂ FeO ₄
Seryum amonyum nitrat	: CAN
Seryum-4-sülfat tetra hidrat	: CS
Amonyum seryum-4-sülfat di hidrat	: CAS
Mangan triasetat	: Mn(OAc) ₃
Piridinyum klorokromat	: PCC
2,6-Dikarboksipiridinyum klorokromat	: 2,6-DCPCC
Quinolinyum dikromat	: QDC
Kromtrioksit	: CrO ₃
Diklorometan	: CH ₂ Cl ₂
Amonyum klorokromat	: ACC
Çinko klorokromat	: ZCC
Metilamonyum klorokromat	: MCC
Diklorometan	: DCM
N-bromosüksinimid	: NBS
N-klorosüksinimid	: NCS
Karbon tetraklorür	: CCl ₄
Tetrabütilamonyum Peroksidisülfat	: (n-Bu ₄ N) ₂ S ₂ O ₈
Hidrojen peroksit	: H ₂ O ₂
N,N-dibromo-N,N-1,2-etandiilbis (p-toluensülfonamid)	: (BNBTS)
Zirkonyum oksiklorür oktahidrat	: ZrOCl ₂ .8H ₂ O
Kobalt (II) klorür	: CoCl ₂
Potasyum permanganat	: KMnO ₄
Etil asetat	: EtOAc
Hidroksilaminsülfat	: (NH ₃ OH) ₂ SO ₄
Kloroform	: CHCl ₃
Magnezyum sülfat	: MgSO ₄
Seryum sülfat	: Ce(SO ₄) ₂
Seryum sülfat tetrahidrat	: Ce(SO ₄) ₂ .4H ₂ O
Tetrahidrofur	: THF

1. GİRİŞ

Deoksimasyon genel anlamda oksim yapısının bozulmasıdır. Oksim yapısı bozulduğunda, karbonil bileşikler, nitriller, nitroksitler ve oluşan nitroksitlerin asetilen veya alken türevleriyle halka kapanma reaksiyonundan sırasıyla izoksazol ve izoksazolinler oluşabilir. Çalışmada optimize edilmiş yöntem çeşitli oksimlerin yüksek verimlerde, göreceli olarak kısa zamanlarda, ve kolay çalışma koşullarında karşılık gelen karbonil bileşiklerine seçimli olarak dönüşümünde kullanılmıştır.

1.1 Genel Bilgiler

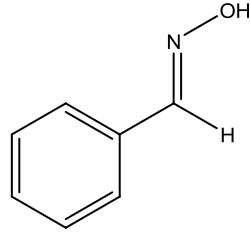
Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları sonunda oluşan, yapısında karbon- azot çifte bağı taşıyan bileşiklerdir. Genel formülü $R_1R_2C=NOH$ tır. Oksim ismi, oksi-iminin kısaltmasıdır Bileşikler aldehitlerden elde edilmişlerse aldoksim, ketondan elde edilmişlerse ketoksim olarak isimlendirilirler (Singh ve ark 1979; Migrdichian, 1957).



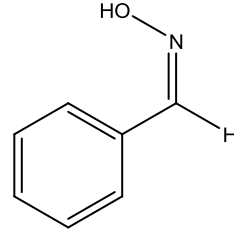
Şekil 1. 1 Oksimlerin genel yapısı ($R_2=H$ ise aldoksim, $R_2=alkil$ grubu ise ketoksim)

Kurtoğlu ve Serin (2006) tarafından bildirildiğine göre oksimler taşıdıkları hidroksil protonundan dolayı asidik özellik gösterirken, azot atomu nedeniyle de zayıf bazik özelliğe sahiptirler. Oksimler katı fazda genellikle intermoleküler hidrojen bağı yaparlar (Singh ve ark 1979). Hidrojen bağı genellikle $O-H\dots N$ arasında olmakla birlikte, $N-O\dots H$ arasında da mümkündür (Jerslev 1957).

Basit oksimlerin geometrik izomerleri *syn* ve *anti* ön ekleriyle gösterilir. Aldoksimlerde; bağın iki tarafındaki atomlar üzerinde bulunan grupların, birbirlerine göre konumlanmalarının gösterilmesi amacı ile, oksim grubunun çift bağı etrafındaki hidrojen ve hidroksil aynı tarafta ise *syn*, farklı taraflarda ise *anti* ön ekleri kullanılır (Kurtoğlu ve Serin 2006).



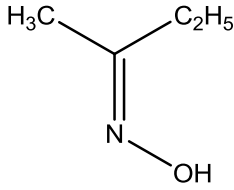
syn-benzaldoksim



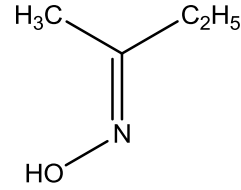
anti-benzaldoksim

Şekil 1. 2 Benzaldoksimde *syn* ve *anti* izomeri

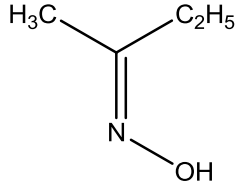
Ketonlardan meydana gelen oksimlerde ise izomerlik; referans alınan gruba göre isimlendirilir (Çakıcı, 2009).



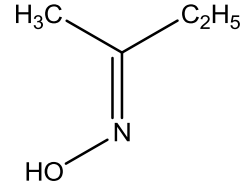
Syn-etil metil ketoksim



Anti-etil metil ketoksim



Anti- metil etil ketoksim



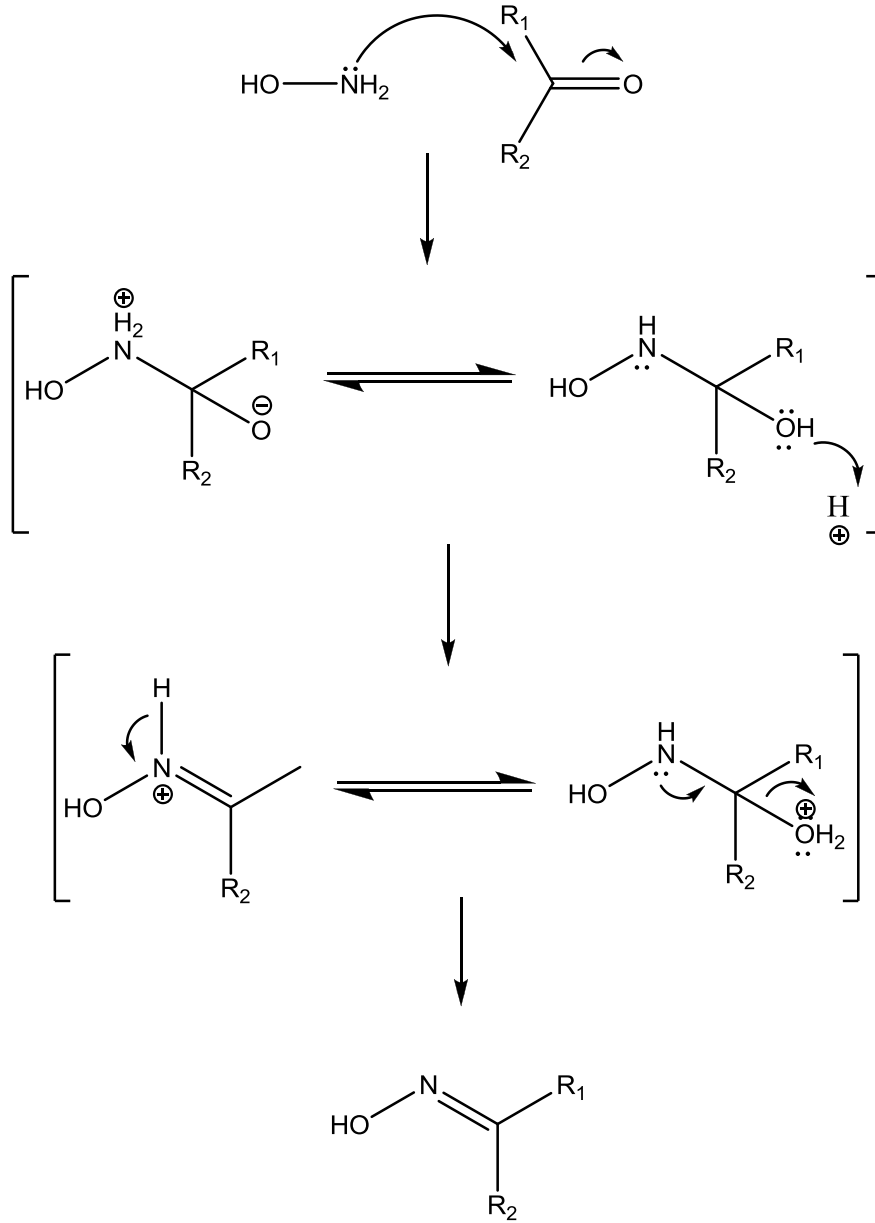
Syn- metil etil ketoksim

Şekil 1. 3 Ketoksimlerin *syn* ve *anti* izomeri

Geometrik izomere sahip oksimlerin yapıları uzun süre aydınlatılamamış, bu alandaki tartışmalı konular ilk kez 1921 yılında Meisenheimer ve Theilacker tarafından açıklığa kavuşturulmuştur. Spektroskopik yöntemlerle oksim konfigürasyonları kesin olarak aydınlatılmış ve birbirlerine dönüşüm reaksiyonları geniş ölçüde incelenmiştir (Smith, 1966). Aldoksimlerde *syn* ve *anti* ekleriyle iki farklı yapının bulunduğu ¹H-NMR spektrumu yardımıyla kesin olarak belirlenmiştir.

1.2 Oksimlerin Sentezi

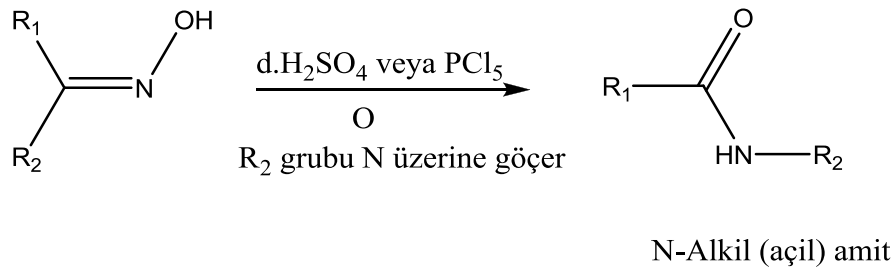
Oksimlerin sentezi ile ilgili değişik metodlar vardır. Aldehit ve ketonların hidroksil amin ile reaksiyonları oksimleri verir (Constantinos ve ark. 2005).



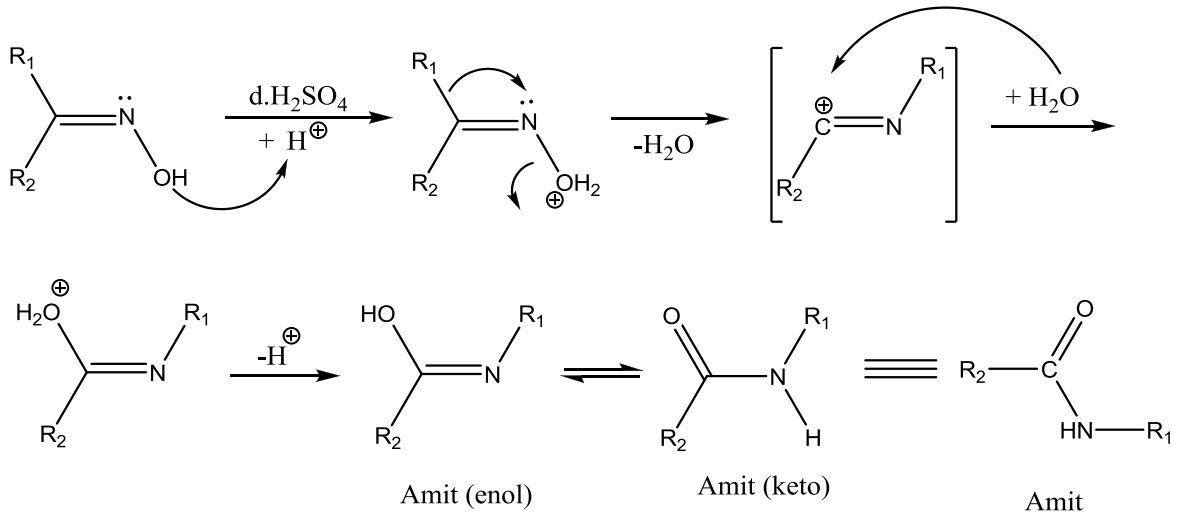
Şekil 1. 4 Asit katalizli oksim sentezi

1.3 Beckmann Çevrilmesi

Beckmann Çevrilmesi, ketoksimlerin güçlü bir elektrofil beraberinde verdiği çevrilme reaksiyonudur. Ketoksimler, sülfürik asit, hidroklorik asit, polifosforik asit gibi kuvvetli asitlerle veya fosfor pentaklorür, fosfor pentaoksit varlığında bir çevrilmeye uğrarlar. Alkil veya aril grubu azot atomu üzerine göç ederek, N-süstitüe amidler meydana gelir. İncelemeler "N" üzerine göçen grubun ayrılan -OH grubuna göre -anti konfigürasyonda olduğunu göstermiştir (Tüzün 1999).



Şekil 1. 5 Beckmann çevrilmesi



Şekil 1. 6 Beckmann çevrilmesi reaksiyon mekanizması

Elektrofil, C=N-OH bağının O'ine bağlanarak N-O bağını gevşetir. Oksijenli grup ayrılarak yerine "R" grubu göçer ve "iminyum karbokatyonu" oluşur. Karbokatyona H₂O bağlanıp proton ayrılarak, önce amidin enol şekli oluşur, sonra daha kararlı olan keto- şekline tautomerleşir (Tüzün 1999).

1.4 Oksimlerin Kullanım Alanları

Oksim bileşikleri şelat oluşturma, biyolojik olarak parçalanabilme, oksijen tutma özelliklerinin yanı sıra biyolojik ve fotokimyasal reaksiyonlardaki farklı etkinlikleriyle tanınmaktadır. Son yıllarda oksimler boyar maddeler için ara ürünler, yakıtlarda oktan miktarının arttırılmasında, manyetik teyp bantlarının yapısında, değerli metallerin geri kazandırılmasında, tatlandırıcılarda, parfümlerde ve kozmetik nemlendiricilerde kullanılmaktadır (Kurtoğlu ve Serin 2006).

Purtaş (2006) tarafından bildirildiğine göre oksimlerin kullanım alanları şunlardır;

Herbisid olarak kullanılan oksimler; süstitüe olmuş piridil-sikloheksandionlar (Markley, 1991), sulfonilüre içeren oksim eterlerdir (Belluci ve Gerber, 1985).

İnsektisid olarak kullanılan oksimler; alkil-aril keton oksimler (Bull ve Searle, 1980) O-alkildenamino tiyofosfatlar ve tiyofosfonatlar (Gutman 1972), süstitüe olmuş oksimeterlerdir (Nishioka ve ark. 1979).

Fungusid olarak kullanılan oksimler; benzoin oksim ve türevleri (Haken ve ark., 1980), fenil piridil ketoksimler ve onların O-asetil türevleri (Massolini ve ark., 1989), 8-kinolinol türevi, nitrozo bileşikler ve oksimleri (Tibor, 1961), piridin ve pirazin türevleri özellikle bahçecilik ve çiçekcilik ile ilgili uygulama alanlarında kullanılır (Dorn, 1982).

Suni tatlandırıcı olarak kullanılan oksimler; 4-süstitüentli-1,4-sikloheksadien-1-karboksialdehitin oksimleri (Acton ve ark., 1979), doymamış yapı içeren siklik halkalı oksimlerdir (Unterhalt ve Ghori, 1980).

Deri koruyucu olarak kullanılan oksimler; deri ve lifli malzemelerin yumuşaklığını ve su geçirmeme özelliğini arttırmak için uygulanan işlemlerde kullanılır.(Mathias, 1965).

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

Tıbbi ilaç olarak kullanılan oksimler; 3-hidroksi-5-hidroksimetil-2-metilisonikotinaldoksim (Piridoksal oksim) epilepsi tedavisinde kullanılmaktadır (Pham ve ark., 1970), eritromisin oksimler antibiyotik olarak kullanılır (Pliva, 1971), o-(w-aminoalkil) oksimler lokal anestezik ve analjezik olarak kullanılırlar (Kurihara ve ark., 1980; Gümüş, 1999).

Parfüm sanayinde kullanılan oksimler; propan tetramer ve propan trimer oksimler, çiçek kokulu parfüm bileşenleri olarak kullanılır (Hercules, 1982), isobütüilaldehid oksim, 2-metilbütüilaldehit oksim ve izovaleraldehitler, doğada yetişen Hedychium Coronarium bitkisinin baharat kokusuna benzer bir koku meydana getirmek için kullanılır (Toyoda ve ark.,

1993). Karbon sanayinde; asetofenon oksimler kopyalama kağıdında boya katkı maddesi olarak kullanılır (Moore Business Forms Inc, 1978) (Purtaş 2006).

Deterjan sanayinde kullanılan oksimler; o-polyalkoksilat ve o-polyalkoksilat nalkonon oksimler deterjan olarak kullanılır (Kuntschik ve Edwards, 1970; Gümüş, 1999).

Günümüzde oksimler genel olarak karbonil grubunu koruma amaçlı kullanılırken; geçmişte türevlendirme yöntemi olarak, karbonil grubunun varlığını kanıtlama amaçlı da oldukça yaygın bir şekilde kullanılmışlardır.

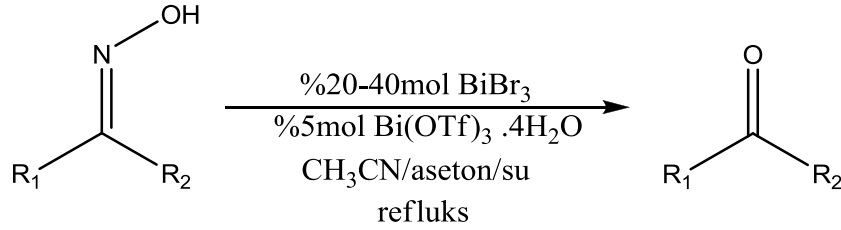
2. DEOKSİMASYON ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

2.1 İndirgenme Yöntemi

2.1.1 Bizmut Bromür-Bizmut Triflat ile Ketoksimlerdeki Korumanın Kaldırılması

Bi(III) bileşikleri elektronik konfigürasyonlarındaki zayıf elektronlar sebebiyle Lewis asidi özelliği gösterir. BiCl_3 / mikrodalga (Boruah ve ark. 1997) ve $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Firouzabadi ve ark. 2004) gibi Bi(III) bileşikleri de karbonil grubundaki korumasının kaldırılması için kullanılmaktadır.

Yapılan çalışmada ketoksimler bizmut bromür (BiBr_3)-bizmut triflat $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ katalizörlüğünde ketonlara dönüştürülür. Aldoksimler ise korumanın kaldırılmasında daha dirençli olduğundan çalışmada ketoksimler kullanılır. Reaksiyonda %20-40 mol BiBr_3 %5 mol $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katalizör olarak kullanılır. Reaksiyonlarda birkaç çözücü incelenmiştir. En uygun sistemin CH_3CN / aseton / H_2O (3: 6: 1, v/v/v) olduğu görülür. 0,7-4 saat süre ile %64-85 oranlarında verim ile reaksiyonların sonuçlandığı görülür.



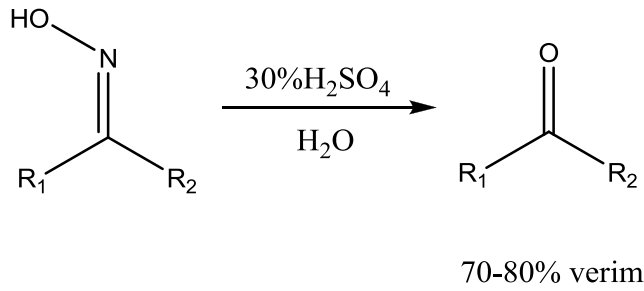
Şekil 2. 7 Bizmut bromür-bizmut triflat ile ketoksimlerdeki korumanın kaldırılması

BiBr_3 katalizörüne ek olarak reaksiyona ilave edilen $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'ın reaksiyon hızını arttırdığı görülür. Sadece %5 mol $\text{Bi}(\text{OTf})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ katalizör olarak kullanıldığında ise korumanın kaldırılmadığı görülür (Arnold ve ark.2003).

2.2 Geleneksel Hidroliz Yöntemi

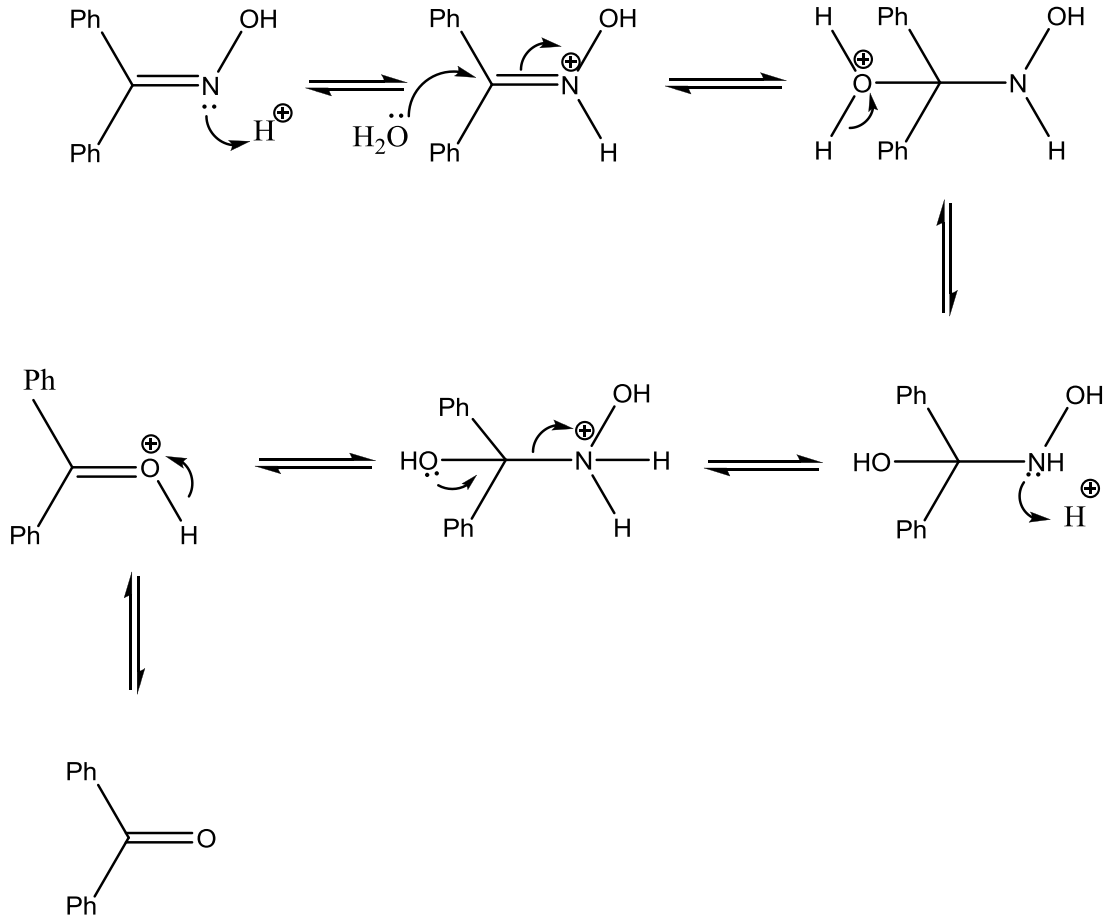
Oksimler çifte bağdan hidroliz olarak uygun aldehit veya ketonları verirler. Karbon-azot çifte bağının hidrolizi, su katılımı ile başlar; bunu azot grubunun eliminasyonu takip eder. Bu reaksiyonda, reaksiyonun kademelerinin sırası ve hangi kademenin hız belirleyici olduğu, ortamın asit ya da bazik olması veya diğer şartlara bağlı olarak değişir.

2.2.1 H₂SO₄ ile Hidroliz



Şekil 2. 8 Sülfürik asit ile asidik hidroliz

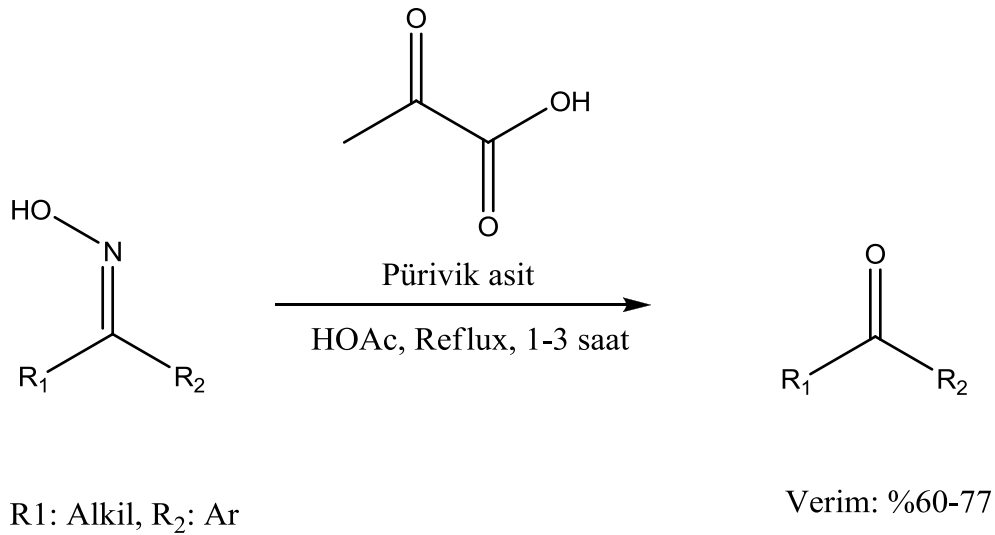
Karbon azot çifte bağının hidrolizi başlangıçta karbon tarafına su katılma reaksiyonudur. Bu katılma iminler gibi kolayca gerçekleşmez. Azot üzerindeki elektronegatif hidroksil substitüenti C=N delokalizasyonuna katılacağından su eklenmesine duyarlılığı azdır. Bu katılımı engellemek için güçlü asit kullanılır. İlk olarak azot protonlanır ve hidroliz olur. Reaksiyon sonucu verim çok yüksek değildir ve yöntem kararlı aril oksimler için kullanılabilir (Warren ve ark 2001) (Demir ve ark 1997).



Şekil 2. 9: Asit katalizli reaksiyon mekanizması

2.2.2 Pürivik Asit ile Hidroliz

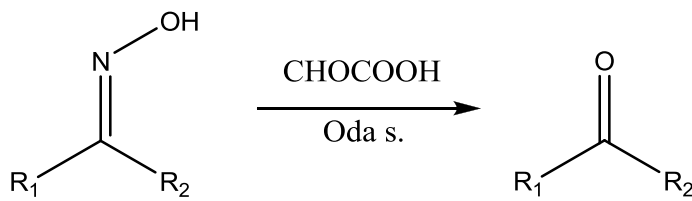
Pürivik asit uzun yıllar boyunca oksimlerin karbonil bileşiklerine dönüştürülmesinde kullanılmıştır. Laboratuvarda pürivik asit tartarik asit ($C_4H_6O_6$) ile potasyum hidrojen sülfat ($KHSO_4$) karışımı ısıtılarak elde edilebilir. Reaksiyonda 2: 1 pürivik asit: oksim alınıp asetik asit ile reflüks edilerek karbonil bileşikleri elde edilmiştir. Bu hidrolizin avantajı pürivik asidin serbest hidroksilamin ve diğer fonksiyonel gruplarla olan reaksiyonlarını tolere etmesidir. Buna rağmen verim düşüktür. Eliminasyon ürünü veren substitüentlerin varlığı verimi büyük ölçüde düşürmektedir (Hersberg E B 1948) (Demir ve ark 1997).



Şekil 2. 10: Pürivik asit ile deoksimasyon

2.2.3 Glioksilik Asit Kullanarak Sulu Ortamda Oksimlerdeki Korumanın Kaldırılması

Glioksilik asit ticari olarak tedarik edilir. %50 su içeren glioksilik asit oda sıcaklığında oksim ile karıştırılır. Reaksiyonun bitişi TLC ile izlenir. Reaksiyon eter ile ekstrakte edilir. NaHCO₃ (%10, 10 mL) ile yıkanır, NaSO₄ üzerinde kurutulur. Çözücü vakumda uzaklaştırılır ve saf karbonil bileşikler elde edilir. Karbonil bileşikler 1-1,5 saat süre ile %90-96 verimlerle kimyasal seçici olarak sentezlenirler (Chavan ve ark. 2004).

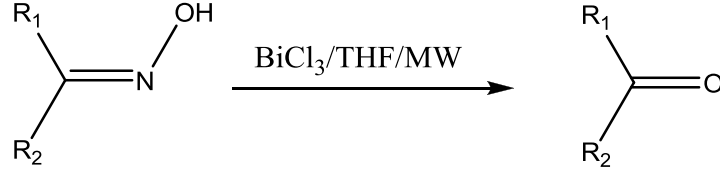


R₁, R₂=alkil, aril, H

Şekil 2. 11: Glioksilik asit ile deoksimasyon

2.3 Mikrodalga Yöntemi

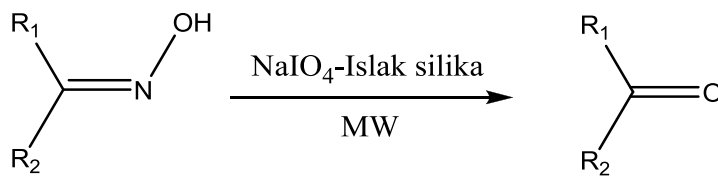
2.3.1 BiCl₃ ile Deoksimasyon



Şekil 2. 12: BiCl₃ ile mikrodalgada deoksimasyon

Oksim (10 mmol) ve bizmut tri klorür (0,32, 1 mmol) tetrahidrofuran (10 mL) içinde çözülür. Mikrodalga fırına yerleştirilerek (2450 MHz frekansında çalışan) 2 dakika ışınlanır. Oda sıcaklığına ulaşana kadar bekletilir. Su ve diklorometan ile ekstraksiyon yapılır. Kolon kromatografisi uygulanarak aldehit ve ketonlar saflaştırılır. Yan ürün gözlenmemiştir. Benzofenon bu yöntemde %96 verim ile; diğer oksimlerden karbonil bileşikleri %70-96 verimlerde geri kazanılmışlardır (Boruah ve ark. 1997).

2.3.2 Sodyum Periodat ile Islak Silika Destekli Deoksimasyon



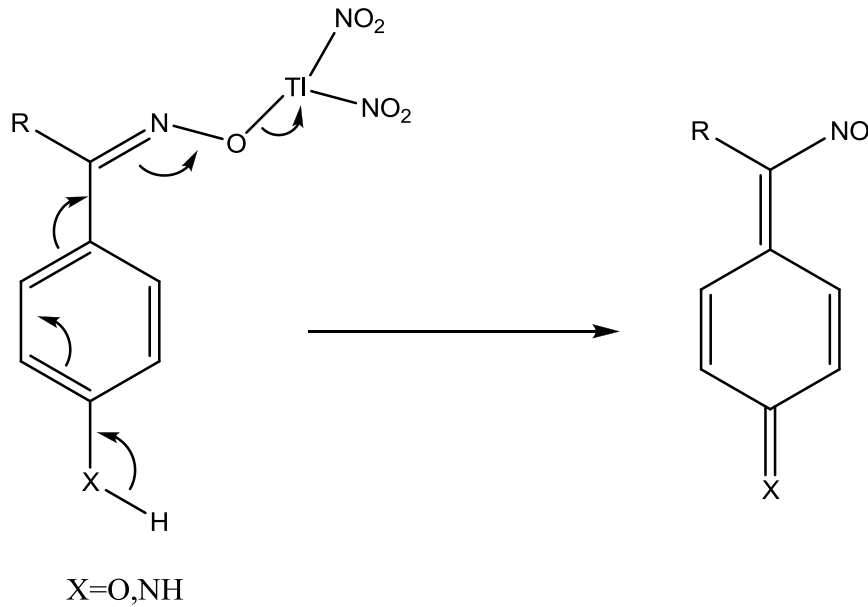
Şekil 2. 13: Sodyum periodat ile ıslak silika destekli deoksimasyon

Sodyum periodat (NaIO₄) oksidatif deoksimasyon amacıyla yaygın olarak kullanılmış olmasına rağmen ketoksimlerde kullanımına rastlanmamıştır. Çalışmada; çözücü içermeyen sistemlerde ıslak silika üzerinde desteklenmiş sodyum periodat ile katı hal deoksimasyonu gerçekleştirilmiştir. Alümina, kil, silika gibi mineral destekler arasında en iyi sonucu silikanın verdiği görülmüştür.

60 mL su içerisindeki sodyum periodat (NaIO_4) çözeltisine, silikajel eklenerek reaktif hazırlanır. Suyun ayrılmasından sonra elde edilen beyaz toz 12 saat boyunca $120\text{ }^\circ\text{C}$ de bir fırında kurutulur. Sodyum periodat (2,14 g, NaIO_4 2 mmol) su ile ıslatılır (0,6 mL) ve küçük bir beher içinde ketoksim (1 mmol) ile karıştırılır, mikrodalga fırına yerleştirilir (2450 MHz). Reaksiyon TLC ile takip edilir. Ürün diklorometan ile ekstrakte edilir (3×15). Ketonlar 0,75-2,5 dakika süre ile %68-93 verimlerle deoksimlenir (Varma ve ark. 1997).

2.3.3 Talyum(III)nitrat ile HZSM-5 Zeolit Destekli Çözücüsüz Deoksimasyon

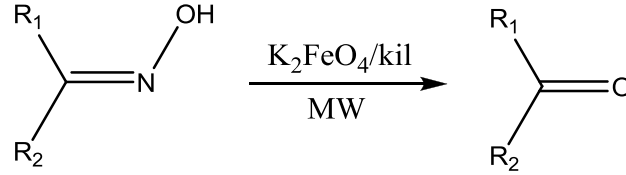
Talyum(III) nitrat (4 mmol) ve oksim (2 mmol) havanda ezilir ve bir deney şişesine aktararak mikrodalga ışımaya maruz bırakılır. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile takip edilir (Petrol eteri: etil asetat, 4: 1). Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, ürün diklorometan ile ekstrakte edilir ve Na_2SO_4 üzerinde kurutulur. Çözücü vakumda uzaklaştırılır. Aldoksim ve ketoksimler 80-240 dakika süre ve %80-98 oranlarında oldukça iyi verimlerde elde edilir. Alifatik aldehit ve ketonlar için mükemmel sonuçlar veren bu yöntem aril aldoksim ve aril ketoksimlerde başarısız olmuştur. Ayrıca orto ve para pozisyonlarında $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ gibi kuvvetli elektron veren grup bulunduran aromatik halka da kinon türevlerine dönüşür (Heravi ve ark. 2003).



Şekil 2. 14: Kinoid yapının oluşumu mekanizması

2.3.4 Mikrodalga Altında Kil Destekli Potasyum Ferrat ile Deoksimasyon

Mineral destekli reaktifler çözücü içermeyen koşullarda mikrodalga altında oldukça verimli reaksiyonlar verir. Reaksiyonlarda Montmorillonit K-10 desteği kullanılır. Diğer geçiş metallerinin aksine demir, toksik olmamasıyla onlardan ayrılır. Potasyum ferrat (K_2FeO_4), sodyum hipoklorit, oksitleyici ferrik nitrat potasyum hidroksit ile hazırlanır. Substrat/reaktif oranı 1: 2 olarak kullanılır. Oksimler (2 mmol) ve potasyum ferrat (4 mmol) montmorillonit K-10 ile birlikte karıştırılır ve ışınlanır. Çeşitli aldoksim ve ketoksimler 5-10 dakika süre %81-95 verimler ile elde edilir. Hatta sterik olarak engellenmiş benzofenon oksim ve kamfor oksim de karşılık gelen karbonil bileşiğine dönüştürülür (Heravi ve ark. 2001).



Şekil 2. 15: Kil destekli potasyum ferrat ile deoksimasyon

2.4 Oksidatif Yöntem

Oksidatif deoksimeyonu üç ana başlık altında toplayabiliriz.

2.4.1 Oksimeyasyonun Katalizör Eşliğinde Havanın Oksijeni veya Saf Belirli Basıncıda Oksijen ile,

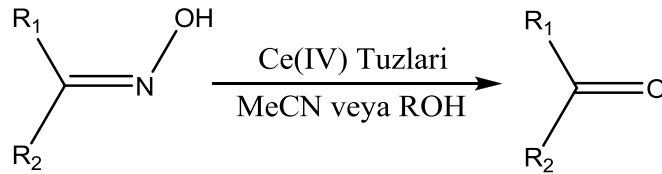
2.4.1.1 Fe²⁺ ve Cu²⁺ metallerinin karışımlarını içeren hekzasiyano kobaltat bileşikleri ile deoksimeyasyon

Fe²⁺ ve Cu²⁺ metallerinin karışımlarını içeren hekzasiyano kobaltat bileşikleri katalizör olarak başlıca halkalı ve aromatik ketoksimlerin deoksimeyasyonunda kullanılmış, oksijen basıncı 5 bar'da tutulmuş, çözücü olarak 1/1 su-etilalkol karışımı kullanılmış, reaksiyon süreleri 1-30 saat, reaksiyon sıcaklığı 100 °C, verimler %7 ile %100 arasında değişmektedir (Alma Garcia ve ark 2014).

Aşağıda kullanılan bazı katalizörler liste halinde verilmiştir.

Cu₃[Co(CN)₆]₂, MnCu₂[Co(CN)₆]₂, Ni_{1.3}Cu_{1.7}[Co(CN)₆]₂, FeCu₂[Co(CN)₆]₂, Ni₃[Co(CN)₆]₂, Co₃[Co(CN)₆]₂, Mn_{1.2}Fe_{1.8}[Co(CN)₆]₂, Fe_{1.4}Ni_{1.6}[Co(CN)₆]₂, Mn₃[Co(CN)₆]₂, Co_{1.5}Ni_{1.5}(Co(CN)₆)₂, Co_{1.4}Cu_{1.6}(Co(CN)₆)₂, Fe_{1.4}Co_{1.6}(Co(CN)₆)₂.

2.4.1.2 Ce (IV) Tuzları ile Deoksimeyasyon



Şekil 2. 16: Ce (IV) Tuzları ile Deoksimeyasyon

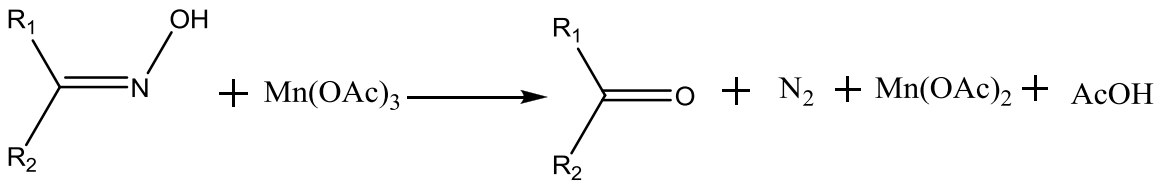
Hem oksijenin hem de yükseltgen olarak seryum-4-tuzlarının kullanıldığı bu çalışmada; genellikle alifatik, halkalı aromatik ketoksimler deoksimeyasyona uğratılmış, aromatik aldoksimlerle çalışmaktan imtina edilmiştir (Liangyou ve ark 1999).

Seryum-4-tuzları olarak; seryum amonyum nitrat (CAN), seryum-4-sülfat tetra hidrat(CS), amonyum seryum-4-sülfat di hidrat (CAS), çözücü olarak asetonitril ve etil alkol kullanılmıştır. Oksimler CS ile asetonitril içerisinde (3-6 saat) oldukça yüksek verimler ile

karbonil bileşiklerine dönüştürülür. Bunun yanında daha düşük oksidatif özellik gösteren CAS asetonitril içerisinde aynı tepkime koşulları altında daha düşük verim ile oksimleri karbonil bileşiklerine dönüştürürken asetonitril içerisindeki CAN \square ta ise karbonil bileşiği elde edilememiştir. Reaksiyonlarda oksimler 2 mmol alınırken Ce(IV) tuzları 4 mmol alınmıştır. CAN dışında (oda koşulları) 50 °C de çalışılmış, tüm reaksiyonlar oksijen balonu kullanılarak yapılmış, ürün verimi ketoksimler için çok iyi, aldoksimler için orta düzeyde olduğu rapor edilmiştir.

2.4.1.3 Mangan triasetat ile Deoksimasyon

Mangan triasetat kullanılarak birçok oksim ılımlı koşullarda yüksek verimlerle aldehit ve ketonlara dönüştürülür.



Şekil 2. 17: Mangan triasetat ile Deoksimasyon

Benzen içerisindeki oksim çözeltisi mangan triasetat ile (1 eşdeğer miktarda) reflüks edilir (1-2 saat boyunca TLC ile takip edilir). Çöken manganez diasetat süzülerek ayrılır ve su ile yıkanır. Organik faz yoğunlaştırılır ve damıtma ya da kristalleştirme ile aldehit ve ketonlar saflaştırılır. 1-30 dakika süre ve %86-98 gibi yüksek verimler ile aldehit ve ketonlar elde edilir (Demir ve ark. 1997).

2.4.2 Oksidasyonun Anorganik Yükseltgen Reaktifler ile Yapıldığı Reaksiyonlar

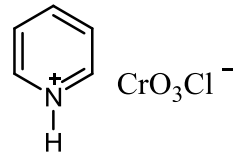
Cr(VI) bileşikleri yaygın olarak kullanılmıştır. Bu amaçla kromik asetat (Corey ve ark 1970), klorotrimetilsilan-(krom) (Aizpuruna ve ark 1983), piridinyum florokromat (Chaudhuri 2004), kinolinyum dikromat (Sadeghi M M 2001), kinolinyum florokromat (Subhas ve ark 2000), piridinyum klorokromat- H₂O₂ (Drabowicz 1980), 3-karboksipiridinyum klorokromat (Mohammadpoor ve ark 1996), trimetilsilil klorokromat (Aizpuruna ve ark 1985), bis(trimetilsilil) kromat (Jong ve ark 1992), krom trioksit (Bandale ve Khadilkar 2000), 2,6-dicarboksipiridinyum klorokromat (Hosseinzadeh 2002), silikajel destekli krom trioksit (Pravin ve Brushan), piridinyum florokromat-H₂O₂ (Nemai ve ark. 2001), Poli[N-(4-piridinyumdikromat)-p-stirensülfonamid] (Ramin ve Ardeshir 2004), imidazolyum dikromat (Surya 2004), kieselguhr üzerinde kromik asit (Dong ve ark. 2011, Fang ve ark. 2013), kieselguhr üzerine emdirilmiş jones reaktifi (Dong ve ark. 2012) kullanılmıştır.

2.4.2.1 Krom Bileşikleri ile Oksidasyon

Krom bileşikleri ile oksidasyon yöntemi genelde ketoksimler için verimlidir. Aldoksimler için çok etkili değildir.

2.4.2.1.1 Piridinyum klorokromat (PCC)

Corey ve Suggs (1975) ılımlı ve etkin bir oksokromiyumamin yükseltgeni olan piridinyum klorokromatı sentezlemişlerdir. PCC, piridin, 6 M HCl ve CrO₃'ten %84 verimle hazırlanmıştır. PCC portakal enkli bir bileşik iken asetonitril, aseton gibi polar çözücülerde çözünmektedir (Şendil).



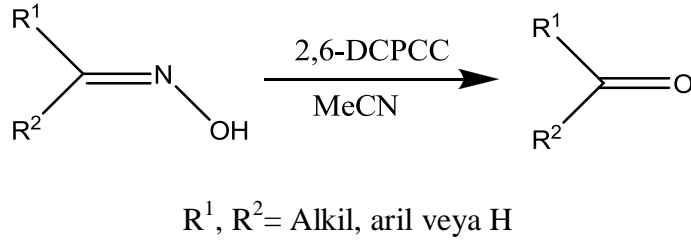
PCC

Şekil 2. 18: PCC

Örneğin benzaldoksim için; piridinyum klorokromatta (Corey ve Suggs 1975) çok düşük, piridinyum klorokromat -H₂O₂ ise %35 (Drabowicz 1980) verim elde edilmiştir.

PCC ile yapılan tepkimelerde reçinensi indirgenmiş krom bileşiklerinin oluştuğu ve bununla ürün ayrılmasını zorlaştırdığı görülmüştür.

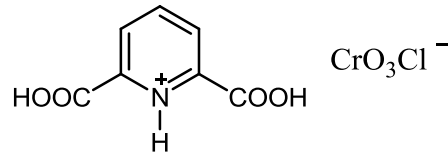
2.4.2.1.2 2,6-Dikarboksipiridinyum klorokromat



Şekil 2. 19: 2,6-Dikarboksipiridinyum klorokromat ile deoksimasyon

Bu çalışmada 2,6-dikarboksipiridinyum klorokromat reaktifi kullanılarak karbonil grubu üzerindeki koruma kaldırılmıştır.

2,6-DCPCC' in hazırlanışı:



Şekil 2. 20: 2,6-dikarboksi pridinyum kloro kromat

18mL hidroklorik asit içerisindeki 10 g krom trioksit çözeltisine piridin 2,6-dikarboksilik asit -5 °C de 5dk boyunca karıştırılarak ilave edilir. Elde edilen çözelti, -5 °C'de 2 saat süre ile karıştırılır ve sarı-portakal rengi bir çökelek oluşur. Kristaller taşlı huniden süzülür ve vakumda kurutulur.

Deoksimasyon: Oda sıcaklığında asetonitril (20 mL) içerisindeki oksim (2 mmol) çözeltisine 2,6-DCPCC (4 mmol) ilave edilerek karıştırılır. TLC kontrolü ile reaksiyonun bitişi takip edilir. Reaksiyon karışımı süzülür ve katı asetonitril ile yıkanır. İnce tabaka veya kolon kromatografisi ile karbonil bileşiği %80-94 oranlarında elde edilir (CCl₄/Et₂O).

Çalışma sonucunda 8-35 dakika sürelerde ve %80-94 verimlerde oksimlerden karbonil bileşikleri geri kazanılmıştır. Bu reaktif sadece oksimlerle reaksiyon vermiş; semikarbazon

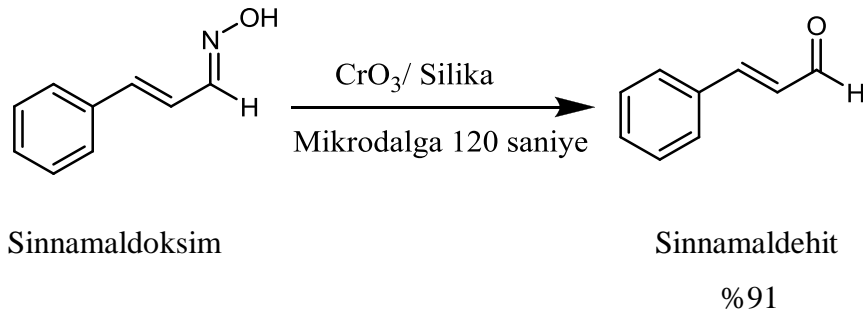
veya fenilhidrazon ile reaksiyon vermemiştir. Alifatik oksimlerin hidroksi ve metoksi gibi işlevsel gruplar içeren oksimlere göre daha uzun sürelerde deoksimasyona uğradıkları görülmüştür (Hosseinzadeh ve ark 2002).

2.4.2.1.3 Kinolinyum Dikromat (QDC)

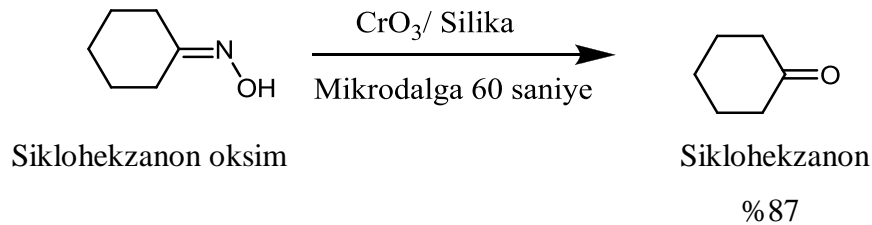
Çalışmada oksimlerin kinolinyum dikromat reaktifi kullanılarak yüksek verimlerle kendilerini oluşturan karbonil bileşiklerine dönüştüğü görülür. (0,5-2,5 saat süreleri ile). α,β -doymamış aldoksim olan sinnamaldehitin %97 gibi yüksek bir verimle ele geçtiği görülür (Sadeghi ve ark. 2001).

2.4.2.1.4 Silika destekli kromtrioksit ($\text{CrO}_3/\text{silika}$)

Bendale ve Khadilkar (1998) $\text{CrO}_3/\text{silika}$ kullanarak mikrodalga ışıma ile çeşitli oksimleri karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltmişlerdir. Oksim: yükseltgen mol oranı 1: 1 olacak şekilde CH_2Cl_2 ortamında 750 watt mikrodalga ışıma altında çeşitli oksimlerin 45-120 saniye arasında değişen sürelerde aldehit ve ketonlara %57-97 gibi verimlerle yükseltgindikleri görülmüştür.



Şekil 2. 21: Silika destekli kromtrioksit ile deoksimasyon örneği



Şekil 2. 22: Silika destekli kromtrioksit ile deoksimasyon örneği

Bendale ve Khadilkar (2000) silika destekli CrO_3 ile çeşitli oksimleri çözücülü ortamda karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltmişlerdir. Silika desteklenmiş CrO_3 kullanılarak 72-75 °C’de toluen ortamında 2-5 saat arasında değişen sürelerde oksimler %67-97 gibi verimlerde deoksimeyona uğramışlardır (Şendil 2005).

2.4.2.1.5 Montmorilonit K-10 destekli çinko klorokromat (ZCC/M-K-10)

Balalaie ve arkadaşları (2001) ZCC/ M-K-10 ile çeşitli oksimleri çözücüsüz ortamda karşılık gelen karbonil bileşiklerine yükseltmişlerdir. Oksim/yükseltgen mol oranı 1:2 olacak şekilde oda sıcaklığında oksimler 1,5-8 saat gibi sürelerde %80-85 arasında değişen verimlerle karbonil bileşiklerine yükseltgenmişlerdir.

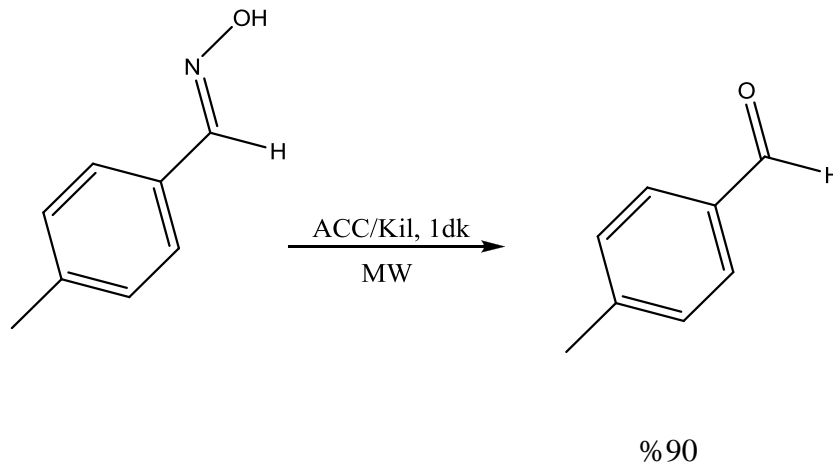
2.4.2.1.6 Silika destekli amonyum klorokromat (ACC/Silika)

Zhang ve arkadaşları (1997) tarafından CrO_3 ’ün sulu çözeltisine amonyum klorür ve silika eklenerek silika destekli amonyum klorokromat, oda sıcaklığında kararlı portakal renkli bir katı sentezlenmiştir.

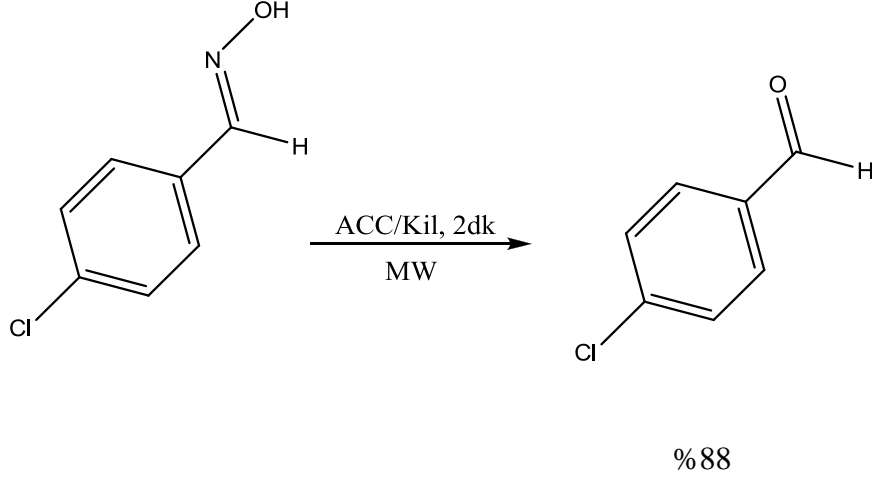
Zhang ve arkadaşları (2001) ACC/silika ile çözücüsüz ortamda çeşitli oksimleri yükselttiğinde %36,5-85 arasında değişen verimlerde aldehit ve ketonlar elde edilmiştir.

2.4.2.1.8 Kil destekli amonyum klorokromat (ACC/Kil)

Mikrodalga ışıma (900 watt) altında çeşitli oksimler karbonil bileşiklerine geri önuştürülmüştür (Hevari ve ark 2000). Oksim: yükseltgen mol oranı 1:1,6 alınarak; 1-6 dakika arasında değişen sürelerde %80-94 gibi verimler ile oksimlerin deoksimeyona uğradığı görülmüştür (Şendil 2005).



Şekil 2. 23: p-Tolualdoksim’in kil destekli ACC ile deoksimeyonu



Şekil 2. 24: p-Klorobenzaldoksim'in kil destekli ACC ile deoksimesyonu

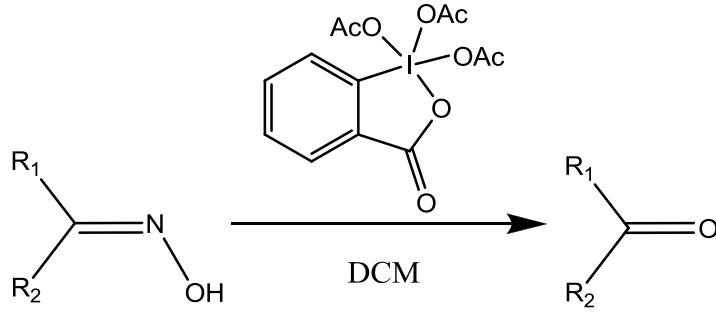
2.4.2.2 Dess Martin Reaktifi

1983 yılında D.B.Dess ve J.C.Martin tarafından, +5 değerlikli iyot bileşiği olan IBX ile bazı denemeler yapıldı. Fakat IBX'in çözünürlük probleminden dolayı onunla pek ilgilenilmedi. DESS ve MARTIN kendi isimleri ile anılan reaktifi geliştirdi. İyodun +5 değerlik aldığı Dess Martin reaktifi IBX (*o*-iyodoksibenzoik asit)' in asetanhidrid ve asetik asit ile reaksiyonu sonucu oluşmaktadır. Günümüzde ticari olarak tedarik edilebilmektedir (SIGMA-ALDRICH CAS Number: [87413-09-0](#)) (Dess ve Martin 1993) .

Dess Martin reaktifi 25 yıldan fazla süredir iyi bir oksidant olarak bilinir. Reaktif sırasıyla birincil ve ikincil alkollerin aldehit ve ketonlara oksidasyonunda kullanılır. Bu çalışmada ise bu reaktif, oksimlerin deoksimesyonunda kullanılmıştır.

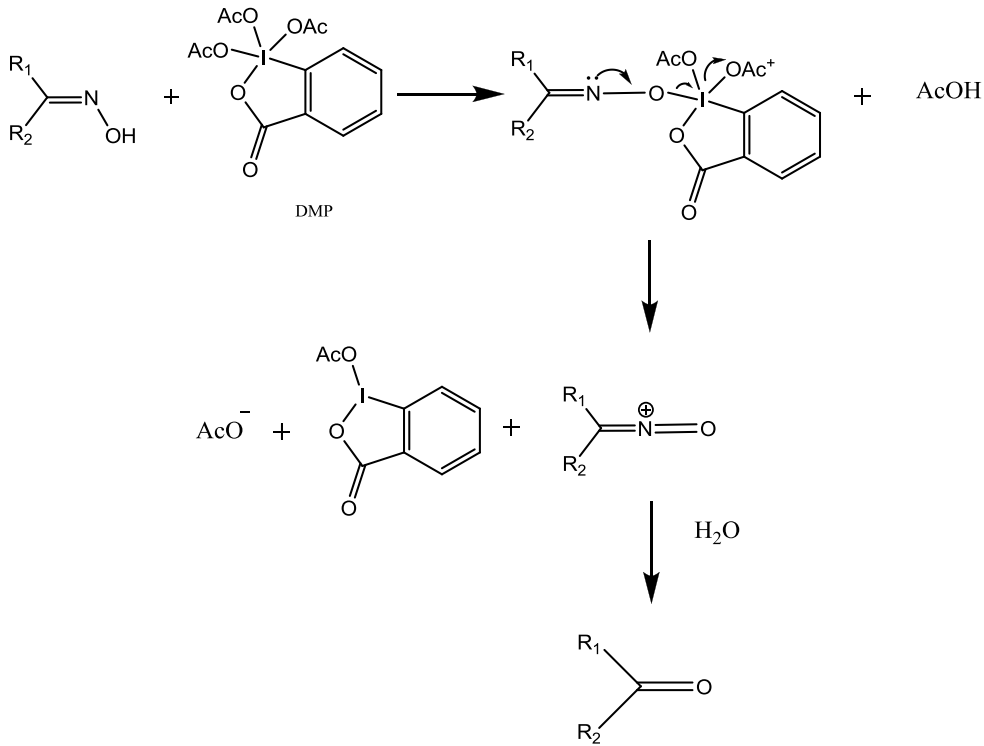
Oksimler; oda sıcaklığında ve en fazla 20 dakika süre ile kendilerini oluşturan aldehit ve ketonlara yüksek verimler ile (%90-100) geri dönüştürülmüşlerdir.

p- Konumundaki elektron çekici ve elektron itici gruplar bulunan reaksiyonlarda 20 dakikadan daha az sürelerde deoksimesyonun gerçekleştiği gözlenmiştir.



Şekil 2. 25: Dess Martin reaktifi ile deoksimasyon

Reaksiyonlar diklorometan içinde gerçekleştirilir ve su ile doyurulur. Reaksiyon mekanizması ise aşağıdaki şekilde olduğu tahmin ediliyor; (Chaudhari ve Akamanchi 1998) .



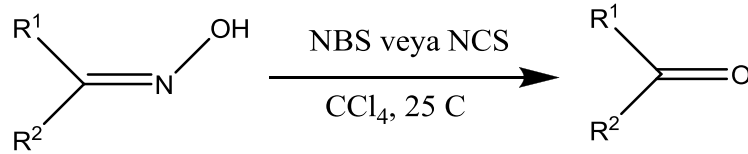
Şekil 2. 26: Dess Martin reaktifi ile deoksimasyonun mekanizması

Bu reaksiyonda ketoksimlerde verim %88-100 arasındadır. Fakat bu yöntem çok dikkatli uygulanmalıdır. Reaksiyon suda gerçekleştirmek yerine diklorometanda gerçekleştirilirse bazı yan ürünler oluşacaktır. Bunun yanında bu yöntem aldoksimler üzerinde

etkili değildir. Diğer taraftan Dess Martin reaktifi'nin oksitleyici gücünün su tarafından artırılması gerekmektedir. Fakat bu koşullarda çoğu fonksiyonel grubun aktivitesi azalmaktadır. Son olarak Dess Martin reaktifi'nin yüksek sıcaklık altında patlayıcı özellik kazandığı görülmüştür.

2.4.2.3 N-Haloimidler ile deoksimasyon

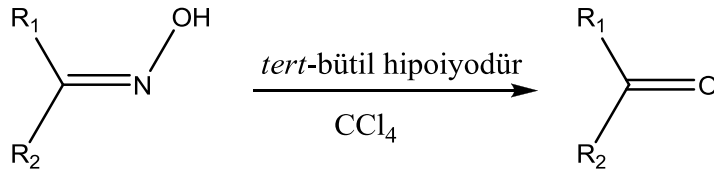
Çeşitli oksimler N-bromosüksinimid veya N-klorosüksinimid kullanılarak yüksek verimlerle karbonil bileşiklerine dönüştürülmüştür. Reaksiyon süreleri 1-10 saat arasında değişmektedir.



Şekil 2. 27: N-Haloimidlerle deoksimasyon

Yöntem: Oksim (5mmol), karbon tetraklorür (15 mL), NBC veya NCS oda sıcaklığında belirtilen sürelerde karıştırılır. Reaksiyonların bitişi TLC ile takip edilir. Reaksiyon sonunda çözünmeyen süksinimid süzülerek uzaklaştırılır ve karbon tetra klorür ile yıkanır (2×10). Çözücünün uzaklaştırılmasıyla yüksek verimlerde karbonil bileşikleri elde edilir (Bandgar ve ark 1997).

2.4.2.4 *tert*-Bütül Hipoiyodür (IO⁻) ile Deoksimasyon



Şekil 2. 28: *ter*-butil hipoiyodür ile deoksimasyon

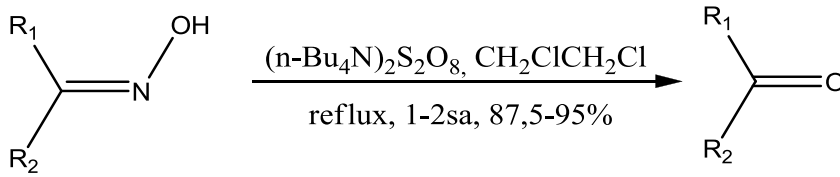
tert-butil hipoklorür ve *tert*-butil hipobromür ile aldoksimlerin reaksiyonu deoksimasyona gitmeyip sırasıyla, hidrosiminoil klorür ve bromüre dönüştürülür. Bununla birlikte, aynı reaksiyon koşulları altında *tert*-bütül hipoiyodür aldoksim ve ketoksimleri

kendilerini oluşturan aldehit ve ketonları vermek üzere oda sıcaklığında yüksek verimler (%93-96) ile kısa sürelerde (15-20 dk) deoksimasyona uğratmıştır.

tert-bütihipoyodür; *tert*-bütül hipoklorür ile iyotun karbon tetraklorür içindeki reaksiyonu ile hazırlanır. Deoksimasyon oranını *p*- konumundaki elektron çekici ve elektron itici grupların etkilemediği görülmüştür. Sterik engelli camphor oksim yüksek verimle camphor'a dönüştürülmüştür.

Reaktif *tert*-butül hipoyodür, karbon tetraklorür içinde çözülen oksim çözeltisine azot akımı altında oda sıcaklığında damla damla ilave edilir. Oksim kayboluncaya kadar karıştırılır (TLC). Reaksiyon karışımı metilen klorür ve su ilavesi ile seyreltilir. Organik faz ayrılır ve %5 lik soğuk sodyumtiyosülfat çözeltisi ve su ile yıkanır, susuz sodyum sülfat üzerinde kurutulur. Saf aldehit ve ketonlar yüksek verimlerle elde edilir (%93-96) (Telvekar 2005).

2.4.2.5 Tetrabütülamonyum Peroksidisülfat ile Deoksimasyon

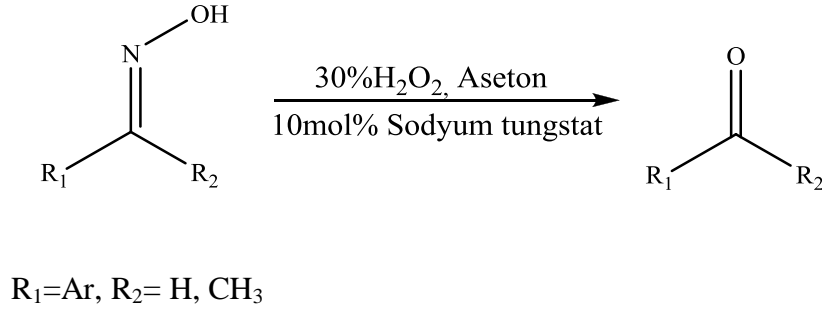


Şekil 2. 29: Tetrabütülamonyum peroksidisülfat ile deoksimasyon

Yöntem: 1,2-dikloroetan (125 mL) içerisindeki (n-Bu₄N)₂S₂O₈ (30 mmol) çözeltisine; 1,2-dikloroetan (50 mL) içerisinde çözülen oksim (15 mmol) ilave edilir. Karışım azot gazı altında 1-2 saat reflüks edilir. Reaksiyon karışımına su ilave edilir ve 1,2-dikloroetan (40×3) ile ekstrakte edilir, susuz Na₂SO₄ üzerinde kurutulur. Çözücü vakumda uzaklaştırılır. Karbonil bileşikleri destilasyon veya kristallendirme ile saf olarak %87,5-95 verimlerde elde edilir (Chen ve ark. 1999).

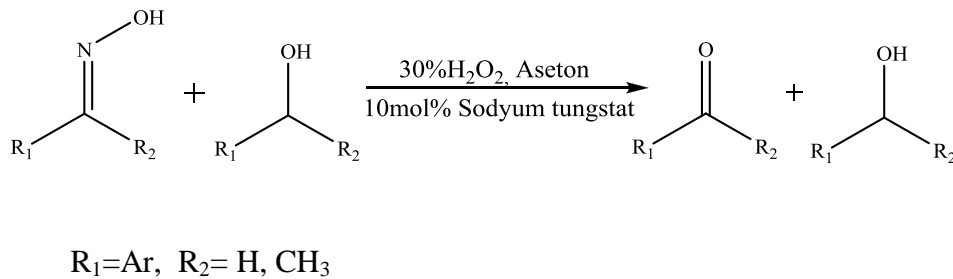
2.4.2.6 Sodyum Tungstat Katalizörlüğünde Deoksimasyon

Katalitik miktarda sodyum tungstat kullanılarak aldehit ve ketonlardaki koruma kaldırılmıştır. Çeşitli oksimler %30 hidrojen peroksit içeren aseton ve katalitik miktarda (%10 mol) sodyum tungstat ile oda sıcaklığında aldehit ve ketonları vermek üzere deoksimasyona uğrarlar. Aldehit ve ketonlar 4-12 saat süreler ve %60-98 arası yüksek verimlerde elde edilir.



Şekil 2. 30: Sodyum tungstat katalizörlüğünde deoksimasyon

Aldoksimlere kıyasla ketoksimlerin verimlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Aldoksimlerin deoksimasyonunda aldehit ve karşılık gelen asidin elde edilmesi aldehit veriminin düşmesine neden olur. Ayrıca oksim ve alkol karışımı ile oksidasyon yapıldığında; oksimin aldehit veya ketona dönüştüğü, alkolün ise değişime uğramadığı görülmüştür (Manjula ve ark. 2003).



Şekil 2. 31: Sodyum tungstat katalizörlüğünde deoksimasyon

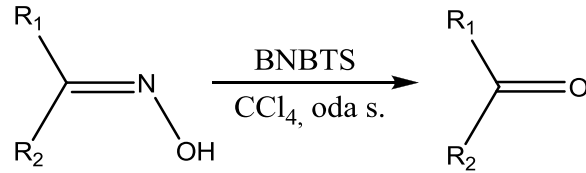
2.4.2.7 N,N-dibromo-N,N-1,2-etandiilbis (*p*-toluensülfonamid) ile Deoksimasasyon

N,N-dibromo-N,N-1,2-etandiilbis (*p*-toluensülfonamid) (BNBTS) ile oksimler ılımlı koşullarda reaksiyona sokulur ve yüksek verimlerle aldehit ve ketonlar elde edilir. Oksimler BNBTS ile CCl₄ içerisinde yan ürün oluşmadan deoksimasyona uğrar.

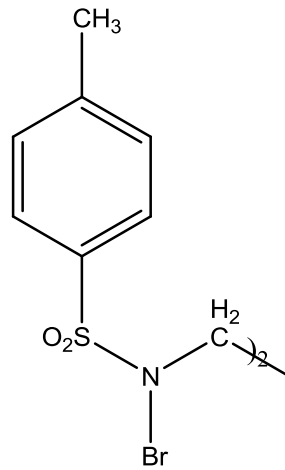
Oksim (5 mmol), karbon tetraklorür (CCl₄) (15 mL) karışımı ve BNBTS (5 mmol), oda sıcaklığında yeterli sürede (0,5-4 saat) karıştırılır. Reaksiyonların bitişi TLC ile takip edilir.

Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, su ara ürünü hidrolize etmek için ilave edilir ve çözünmeyen sülfonamid süzülerek çıkarılır. Soğuk karbon tetraklorür (10 mL) ile yıkanır.

Çözücü düşük basınç altında uzaklaştırılarak aldehit ve ketonlar yüksek verimlerle (%85-97) elde edilir (Khazaei ve ark. 2001).



Şekil 2. 32: BNBTS ile deoksimasyon

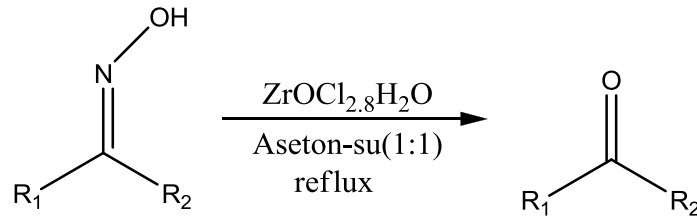


BNBTS

Şekil 2. 33: BNBTS'nin açılımı

2.4.2.8 ZrOCl₂.8H₂O Kullanılarak Korumanın Kaldırılması

Toksik olmayan ZrOCl₂.8H₂O kullanılarak aseton-su (1:1) çözücü sisteminde geri soğutucu altında oksimler 2-5 saat süre ve iyi verimlerde (%70-87) karbonil bileşiklerine dönüştürülür. Reaksiyonlarda çözücü olarak aseton seçilmesi önemlidir. Yaygın olarak kullanılan diğer çözücülerde (CHCl₃, CH₂Cl₂, tetrahidrofuran, vb) reaksiyonun sonuç vermediği görülür. Yöntemin aldoksim ve ketoksimlerde başarılı sonuç verdiği görülür. Oksimdeki elektron çeken grupların varlığı reaksiyonu artırma yönündedir. Bir α,β-doymamış aldoksim olan sinnamaldoksim de karbon-karbon çifte bağı etkilenmeden aldehite dönüşür. Reaksiyonlar oda sıcaklığında oldukça uzun sürdüğünden geri soğutucu altında gerçekleştirilir. Halkalı oksimlerde ise reaksiyon sürelerinin uzun (7,5- 8 saat) verimlerinin ise düşük (%42-48) olduğu görülür (Saikia ve ark. 2011).

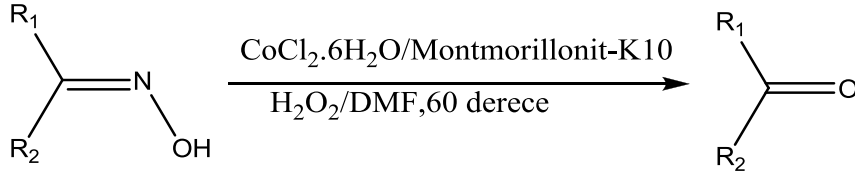


R₁: Aromatik, heterosiklik
R₂: Alkil, aril, H

Şekil 2. 34: Zirkonyum oksiklorür oktahidrat (ZrOCl₂ .8H₂O) ile deoksimasyon

2.4.2.9 H₂O₂ Katalizli Montmorillonit-K10 CoCl₂ destekli Deoksimasyon

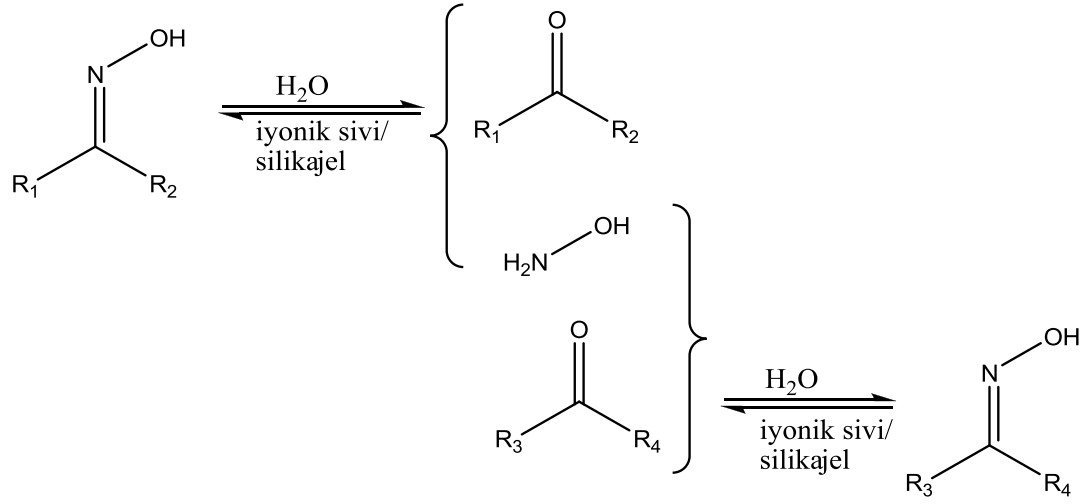
Oksimlerin karbonil bileşiklerine dönüştürülmesinde temiz, ucuz, toksik olmayan, seçimli reaktif H₂O₂ katalizörü montmorillonit-K10 kobalt (II) klorür ile desteklenir. Montmorillonit killer yaygın olarak organik reaktiflere destek amaçlı kullanılmaktadır. Montmorillonit-K10 (2 mmol) kobalt (II) klorür heksahidrat içeren bir çözeltiye aseton ilave edilir. Karışım, 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılır. Çözücü daha sonra vakumda uzaklaştırılır ve tortu, 5 saat boyunca 115 °C de kurularak katalizör hazırlanır. Oksim (1 mmol) ve katalizör (1 g) alınarak 60 °C de karıştırılırken H₂O₂ damla damla ilave edilerek reaksiyonlar gerçekleştirilir. Aldehit ve ketonlar 2-6 saat süre ve %70-97 verimlerde elde edilir. Kullanılan katalizörün geri dönüşümünü göstermek için aynı katalizör 3 kez kullanılmış ve verimde çok fazla fark görülmemiştir (%88-87-85) (Ezabadi ve ark. 2007).



Şekil 2. 35: H₂O₂ Katalizli Montmorillonit-K10 CoCl₂ destekli Deoksimasyon

2.4.2.10 Su içerisindeki iyonik sıvı desteği ile Tek adımda C=N, C=O bağlarının bölünüp C=O, C=N bağlarının oluşması

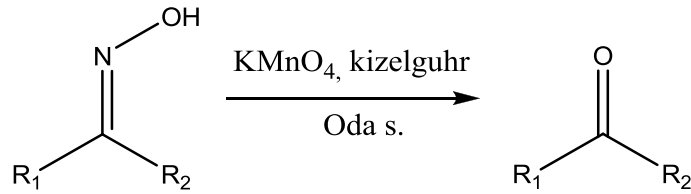
Oksim dönüşümünde; silika jel, iyonik sıvı destekli katalizörler ve su ortamı birlikte kullanılır. Yapılan çalışmada deoksimasyon ve oksimasyon reaksiyonları aynı anda meydana gelir. Oluşan oksim ile keton miktarı aynı olabilir. Deoksimasyonda oluşan hidroksil amin oksimasyonda kullanılır. İyonik sıvı olarak: CMIm = 1-setil-3-metil imidazolyum; DMIm = 1-desil-3-metil imidazolyum; BMIm = 1-butil-3-metil imidazolyum; EMIm = 1-etil-3-metil imidazolyum; BPy = N-bütül pyridinium kullanılarak sikloheksanon ve aseton oksim ile bir dizi reaksiyon gerçekleştirilir. DMImBF₄ / silikajel kullanılarak aromatik oksimler ile gerçekleştirilen reaksiyonlar uzun süreli (3-96 saat); asetofenon hariç (%31) iyi verimler ile sonuçlanır. Buradan da oluşan oksimler ile ketonlar arasında bir denge olduğu görülür. (Li ve ark. 2004).



Şekil 2. 36: C=N ve C=O bağı dönüşümü

2.4.2.11 Çözücü içermeyen koşullar altında kizelguhr üzerine potasyum permanganat ile deoksimasyon

Oksimler potasyum permanganat ile oda sıcaklığında çözücü içermeyen koşullar altında kizelguhr desteği ile aldehit ve ketonlara deoksimlenir. Prosedürde, ince toz haline getirilmiş oksimler potasyum permanganat ile bir havan tokmağı ile havanda öğütülerek oda sıcaklığında kizelguhr ile desteklenerek reaksiyon gerçekleştirilir. Karbonil bileşikleri preparatif TLC ile saflaştırılır. Reaksiyonlarda substrat: oksidan oranı 1:1,2 olarak kullanılmıştır. Reaksiyonlar sonunda 5-10 dakika süre ve %82-96 verimler ile karbonil bileşikleri elde edilir.



Şekil 2. 37: KMnO₄ ile deoksimasyon

Tablo 1 de önceki çalışmalarda kullanılan potasyum permanganatın farklı destekler ve farklı reaksiyon koşulları altındaki verimleri gösterilir. Bu verilere göre çalışmanın diğer çalışmalara oranla daha verimli olduğu görülür (Zhu ve ark. 2013).

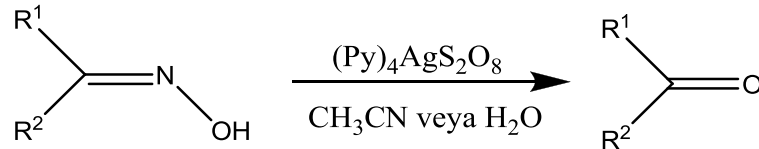
No	Destek	Reaksiyon koşulları	Substrat / KMnO ₄ oranı	Reaksiyon süresi	Verim (%)	Ref.
1	Kizelguhr	çözücüsüz, oda sıcaklığı, öğütme	1 : 1,2	5 dk	92	Yukarıdaki çalışma
2	Montmorillo K-10	çözücüsüz, oda sıcaklığı, öğütme	1 : 2	5 dk	85	Baltork I M ve ark 2003
3	Alümina	çözücüsüz, 50°C, öğütme	1 : 1,4	40 dk	78	Imanzade h ve ark 2003
4	Kizelguhr	CH ₂ Cl ₂ , oda sıcaklığı	1 : 2	20 dk	86	Lou ve ark 2012
5	Silika	CH ₂ Cl ₂ , oda sıcaklığı	1 : 2	1 saat	92	Zhu ve ark 2012

Tablo 1: KMnO₄ ile farklı destek ve reaksiyon koşullarında deoksimasyon verimleri

2.4.3 Oksidasyonun organik veya organometalik reaktiflerle yapıldığı reaksiyonlar

Organik ve organometalik yükseltgenler arasında; 1,3-dibromo-5,5-dimethylhydantoin (Ardesir ve ark 2006). 2. Grupta adı geçen, pyridinium chlorochromate (Corey ve ark 1975) gibi bazı kromatları sayabiliriz.

2.3.3.1 Tetrapiridin gümüş (II) peroksidisülfat



Şekil 2. 38: Tetrapiridin gümüş (II) peroksidisülfat ile deoksimasyon

Aromatik oksimler oda sıcaklığında asetonytril veya su içerisinde yüksek verimlerle (%85-90) karbonil bileşiklerine geri dönüştürülür.

Asetonytril ile gerçekleştirilen reaksiyonların su ile gerçekleştirilenlere göre daha yavaş olduğu görülür. Ayrıca kuvvetli elektron çekici gruplarında verimlerinin yüksek (%85-90) olmasına rağmen reaksiyon süresini uzattığı görülür (90-180dk).

Oksitleyici ajan tetrapiridin gümüş (II) peroksidisülfat; gümüşnitratın sulu çözeltisi, piridin ve potasyum peroksidisülfat ile yüksek verimlerde kolayca hazırlanır.

Yöntem: Asetonytril (8 mL) veya su (8 mL) içerisindeki oksim (1 mmol) çözeltisine tetrapiridin gümüş (II) peroksidisülfat (3 mmol) ilave edilir ve reaksiyon oda sıcaklığında gerçekleştirilir. Reaksiyonun bitişi TLC ile takip edilir. Kolon kromatografisi uygulanarak karbonil bileşiği saflaştırılır (n-hekzan/ EtOAc 5: 1) (Hakimi ve ark. 2010).

2.4.3.2 Oksidatif Deoksimasyonda Kullanılan Diğer Yükseltgeme Reaktifleri

Oksidatif deoksimasyonda kullanılan diğer yükseltgeme reaktifleri arasında β -siklodekstrin beraberinde sulu ortamda N-bromosüksinimit (Reddy M S ve ark 2004), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ve $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (Firouzbadi ve ark 2004) periyodik asit (Zheng L ve ark 2005), ultrason tekniği ile NaBrO_3 /İyon değiştirici reçine (Ahmad ve ark 2007), sulu asetonytril içinde H_2O_2 - İyot (Nemai C G ve ark 2009).

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Erime noktaları tayininde Stuart marka erime noktası tayin cihazında kullanıldı; IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR cihazında, NMR spektrumları 400 MHz Varian Mercury Plus NMR spektrometresinde alındı.

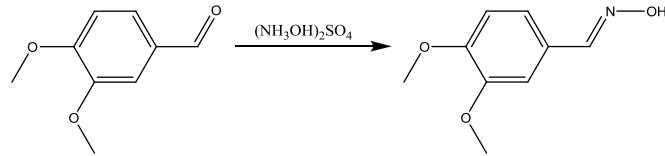
3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasallar

- Merck 801756 Benzaldehit
- Merck 808525 3,4-Dimetoksibenzaldehit
- Merck 806766 4-Nitrobenzaldehit
- Merck 802453 4-Klorbenzaldehit
- Merck 806179 *p*-Tolualdehit
- Merck 802505 *trans*-sinnamaldehit
- Merck 808161 Tiyofen-2-karbaldehit
- Merck 801658 Fenasil Bromür
- Merck 8.00028 Asetofenon
- Merck 8.02670 Siklopentanon
- Merck 102888 Sikloheksanon
- Merck 100014 Aseton
- Merck 8.22133 Propiyonaldehit
- Merck 1.02274 Seryum(IV)Sülfat tatrahidrat
- Merck 8.14803 Hidroksilamin sülfat
- Merck 106067 Magnezyum Sülfat
- Merck 1.00955 1,2-Dikloroetan
- Merck 1.02445 Kloroform
- Merck 1.00926 Dietileter
- Merck 1.00909 Petrol Eteri
- Merck 8.22277 Etil asetat
- Merck 106009 Metanol

3.3 Oksim Sentezleri

Genel işlem: (Heidema ve Ark. 1972): Aldehit veya keton (0,05 mol) metanolde (15 mL); hidroksilaminsülfat $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ (8,21 g, 0,05 mol) suda (25 mL) çözülür. Aldehit veya ketonun metanoldeki çözeltisi yavaş yavaş $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ in sudaki çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı 1 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda metanol vakumda ortamdan uzaklaştırılır. Su fazı kloroform (CHCl_3) ile ekstrakte edilir (3×15 mL), MgSO_4 üzerinde kurutulur, kloroform vakumda uzaklaştırılır. Elde edilen oksim uygun çözücüde kristallendirilir (eter - petrol eteri karışımı).

3.3.1 3,4-Dimetoksi benzaldoksim Sentezi

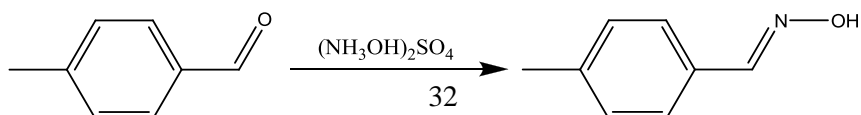


Şekil 3. 39: 3,4-dimetoksibenzaldoksim sentezi

3,4-dimetoksi benzaldehit (8,309 g, 0,05 mol)'in 15 mL metanoldeki çözeltisi, yavaş yavaş $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ in 25 mL sudaki çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı 1 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda metanol vakumda uzaklaştırılır. Su fazı kloroform (CHCl_3) ile ekstrakte edilir (3×15 mL), MgSO_4 üzerinde kurutulur, kloroform vakumda uzaklaştırılır. Elde edilen oksim eter-petrol eteri karışımından kristallendirilir (E.n: 91 °C).

3,4-Dimetoksibenzaldoksim (1a) : FT-IR: 3445 cm^{-1} (-OH), 1500 cm^{-1} (C=N) (EK 1); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.10 (s, 1H), 7.91 (brs, 1H), 7.22 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.07 – 7.00 (m, 1H), 6.86 (dd, $J = 8.3, 4.0$ Hz, 1H). 3.91(s, 3H), 3.93 (s, 3H) (EK 2). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 150.78, 150.19, 149.28, 124.83, 121.65, 110.73, 107.94, 55.91, 55.86 (EK 3).

3.3.2 *p*-tolualdoksim Sentezi

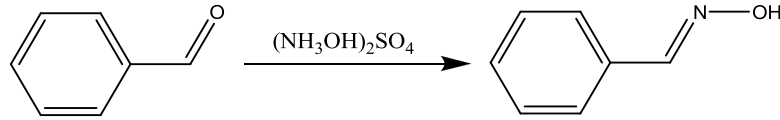


Şekil 3. 40: *p*-Tolualdoksım sentezi

p-tolualdehit (6,075 g, 0,05 mol)'in 15 mL metanoldeki çözeltisi, yavaş yavaş $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ in 25 mL sudaki çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı 1 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda metanol vakumda uzaklaştırılır. Su fazı kloroform (CHCl_3) ile ekstrakte edilir (3×15 mL), MgSO_4 üzerinde kurutulur, kloroform vakumda uzaklaştırılır. Elde edilen oksim eter-petrol eteri karışımından kristallendirilir (E.n: 77 °C).

***p*-Tolualdoksım (1b):** FT-IR: 3500- 3200 cm^{-1} (-OH), 1513 cm^{-1} (C=N) (EK 4); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.00 (brs, 1H), 8.15 (s, 1H), 7.48 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H). 2.38(s, 3H) (EK 5). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 150.31, 140.32, 129.51, 129.10, 127.00, 21.45 (EK 6).

3.3.3 Benzaldoksım Sentezi



Şekil 3. 41: Benzaldoksım sentezi

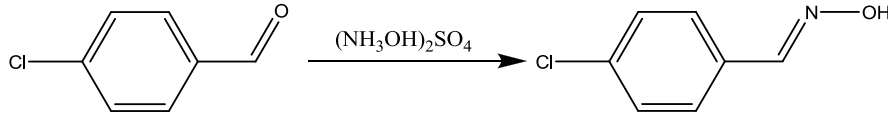
Benzaldehit (5,3 g, 0,05 mol)' in 15 mL metanoldeki çözeltisi, yavaş yavaş $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ in 25 mL sudaki çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı 1 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda metanol vakumda uzaklaştırılır. Su fazı kloroform (CHCl_3) ile ekstrakte edilir (3×15 mL), MgSO_4 üzerinde kurutulur, kloroform vakumda uzaklaştırılır. Elde edilen oksim eter-petrol eteri karışımından kristallendirilir.

((E)-Benzaldoksım: E.n: 25 °C, E.n_{lit}: 24-27 °C Merck Millipore).

Benzaldoksım (1c): FT-IR: 3173 cm^{-1} (-OH), 1495 cm^{-1} (C=N) (EK 7); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.00 (brs, 1H), 8.15 (s, 1H), 7.48 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.20 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H). 2.38

(s, 3H) (EK 8). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 150.31, 140.32, 129.51, 129.10, 127.00, 21.45 (EK 9).

3.3.4 *p*-kloro benzaldoksim Sentezi

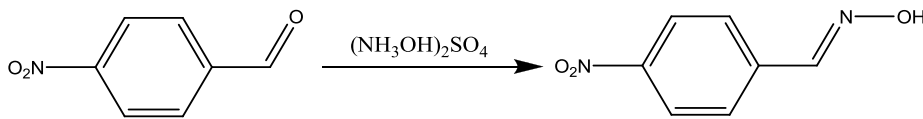


Şekil 3. 42: *p*-Kloro benzaldoksim sentezi

p-Kloro benzaldehit (7,05 g, 0,05 mol)' in 15 mL metanoldeki çözeltisi, yavaş yavaş $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ in 25 mL sudaki çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı 1 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda metanol vakumda uzaklaştırılır. Su fazı kloroform (CHCl_3) ile ekstrakte edilir (3×15 mL), MgSO_4 üzerinde kurutulur, kloroform vakumda uzaklaştırılır. Elde edilen oksim eter-petrol eteri karışımından kristallendirilir (E.n: 111°C).

***p*-Klorobenzaldoksim (1d):** FT-IR: 3284 cm^{-1} (-OH), 1493 cm^{-1} (C=N) (EK 10); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.34 (s, 1H), 8.14 – 8.09 (m, 1H), 7.55 – 7.48 (m, 2H), 7.39 – 7.33 (m, 2H) (EK 11). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 149.29, 135.97, 130.38, 129.07, 128.19 (EK 12).

3.3.5 *p*-Nitro benzaldoksim sentezi



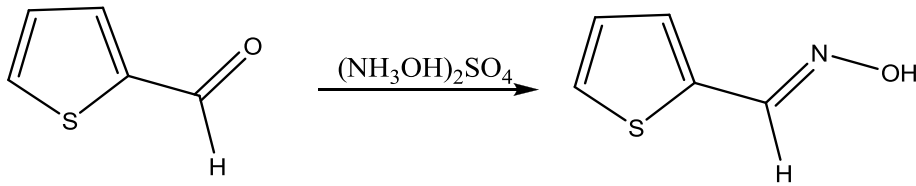
Şekil 3. 43: *p*-Nitro benzaldoksim sentezi

p-Nitrobenzaldehit (7,556 g, 0,05 mol)' in 15 mL metanoldeki çözeltisi, yavaş yavaş $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ in 25 mL sudaki çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı 1 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda metanol vakumda uzaklaştırılır. Su fazı kloroform (CHCl_3) ile ekstrakte edilir (3×15 mL), MgSO_4 üzerinde kurutulur, kloroform vakumda

uzaklaştırılır. Elde edilen oksim eter-petrol eteri karışımından kristallendirilir. (E.n: 133 °C, E.n_{lit}: 126-131 °C Sıgma Aldrich CAS NR 1129-37-9).

***p*-Nitrobenzaldehit oksim (1e):** ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.28 – 8.23 (m, 1H), 8.21(s, 1H), 8.15 (s, 1H), 7.78 – 7.73 (m, 1H) (EK 13). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 148. 46, 148. 35, 138.12, 124.05 (EK 14).

3.3.6 Tiyofen-2-karbaldoksim Sentezi

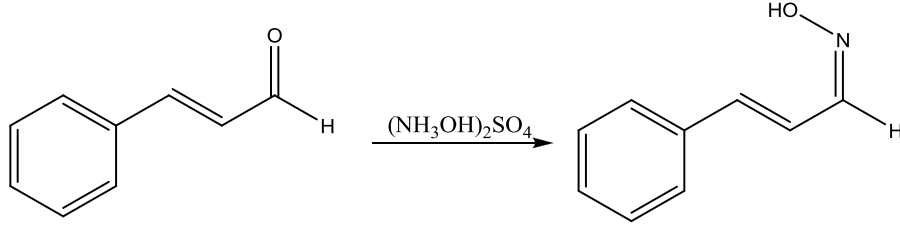


Şekil 3. 44: Tiyofen-2-karbaldoksim sentezi

Tiyofen-2-karbaldehit (5,605 g, 0,05 mol)' in 15 mL metanoldeki çözeltisi, yavaş yavaş (NH₃OH)₂SO₄ in 25 mL sudaki çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı 1 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda metanol vakumda uzaklaştırılır. Su fazı kloroform (CHCl₃) ile ekstrakte edilir (3×15 mL), MgSO₄ üzerinde kurutulur, kloroform vakumda uzaklaştırılır. Elde edilen oksim eter-petrol eteri karışımından kristallendirilir. (E.n: 146 °C).

Tiyofen-2-karbaldoksim (1f) : ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.84 (s, 1H), 7.79 – 7.74 (m, 1H), 7.61 – 7.55 (m, 1H), 7.41 (ddd, *J* = 7. 5, 2. 6, 2.0 Hz, 1H), 7.14 – 7.08 (m, 1H) (EK 15). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 141. 13, 131.97, 131.79, 130.87, 126.27, 124.76, 77.33, 77.01, 76.69 (EK 16).

3.3.7 *trans*-sinnamaldoksim Sentezi

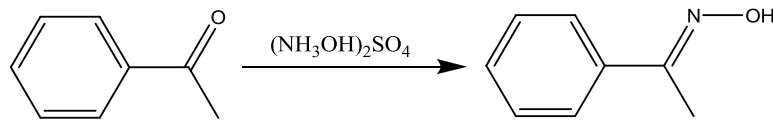


Şekil 3. 45: Trans sinimaldoxim sentezi

Trans-sinimaldehit (6,608 g, 0,05 mol)' in 15 mL metanoldeki çözeltisi, yavaş yavaş $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ in 25 mL sudaki çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı 1 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda metanol vakumda uzaklaştırılır. Su fazı kloroform (CHCl_3) ile ekstrakte edilir (3×15 mL), MgSO_4 üzerinde kurutulur, kloroform vakumda uzaklaştırılır. Elde edilen oksim eter-petrol eteri karışımından kristallendirilir. (E.n: 136-137 °C).

***trans*-sinimaldoxim (1g) :** ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 11.22 (s, 1H), 7.58 – 7.51 (m, 3H), 7.41 – 7.25 (m, 6H), 6.94 (d, $J = 15.2$ Hz, 1H) (EK 17). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 147.66, 138.32, 136.34, 129.47, 129.33, 127.64, 116.57 (EK 18).

3.3.6. Asetofenon oksim Sentezi



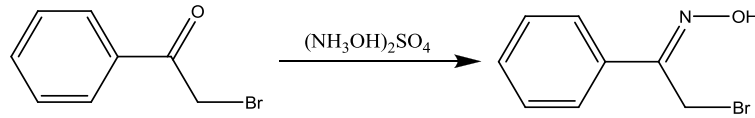
Şekil 3. 46: Asetofenon oksim sentezi

Asetofenon (6 g, 0,05 mol)' in 15 mL metanoldeki çözeltisi, yavaş yavaş $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ in 25 mL sudaki çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı 1 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda metanol vakumda uzaklaştırılır. Su fazı kloroform (CHCl_3) ile ekstrakte edilir (3×15 mL), MgSO_4 üzerinde kurutulur, kloroform vakumda

uzaklaştırılır. Elde edilen oksim eter-petrol eteri karışımından kristallendirilir. (E.n: 57 °C, E.n_{lit} (Demir ve ark 1997): 57 °C-58 °C).

Asetofenon oksim (1h) : FT-IR: 3206 cm⁻¹, (-OH), 1495 cm⁻¹ (C=N) (EK 19); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.49 (s, 1H), 7.68 – 7.57 (m, 2H), 7.48 – 7.31 (m, 3H), 2.31 (s, 3H) (EK 20). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 156.02, 136.50, 129.26, 128.53, 126.05, 12.37 (EK 21).

3.3.8 Fenasil bromür oksim sentezi

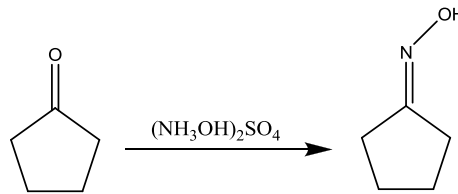


Şekil 3. 47: Fenasil bromür oksim sentezi

Fenasil bromür (10,7 g, 0,05 mol)' in 15 mL metanoldeki çözeltisi, yavaş yavaş (NH₃OH)₂SO₄ in 25 mL sudaki çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı 1 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda metanol vakumda uzaklaştırılır. Su fazı kloroform (CHCl₃) ile ekstrakte edilir (3×15 mL), MgSO₄ üzerinde kurutulur, kloroform vakumda uzaklaştırılır. Elde edilen oksim eter-petrol eteri karışımından kristallendirilir (E.n: 104 °C).

Fenasilbromür oksim (1i): ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.74 – 7.67 (m, 2H), 7.47 – 7.39 (m, 3H), 4.43 (s, 2H) (EK 22). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 154.33, 133.26, 130.03, 128.81, 126.12, 124.76, 17.63 (EK 23).

3.3.9 Siklopentanon oksim sentezi

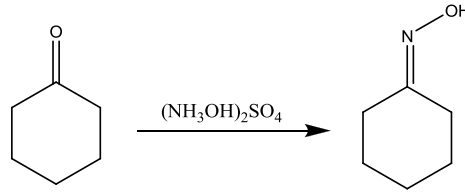


Şekil 3. 48: Siklopentanon oksim sentezi

Siklopentanon (4,205 g, 0,05 mol)' in 15 mL metanoldeki çözeltisi, yavaş yavaş $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ in 25 mL sudaki çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı 1 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda metanol vakumda uzaklaştırılır. Su fazı kloroform (CHCl_3) ile ekstrakte edilir (3×15 mL), MgSO_4 üzerinde kurutulur, kloroform vakumda uzaklaştırılır. Elde edilen oksim eter-petrol eteri karışımından kristallendirilir. (E.n: 58 °C).

Siklopentanon oksim (1j): ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.03 (s, 1H), 2.49 – 2.42 (m, 2H), 2.40 – 2.33 (m, 2H), 1.81 – 1.69 (m, 4H) (EK 24). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 164.12, 30.52, 27.12, 25.22, 24.55 (EK 25).

3.3.10 Sikloheksanon oksim sentezi



Şekil 3. 49: Sikloheksanon oksim sentezi

Sikloheksanon (4,907 g, 0,05 mol)' in 15 mL metanoldeki çözeltisi, yavaş yavaş $(\text{NH}_3\text{OH})_2\text{SO}_4$ in 25 mL sudaki çözeltisine ilave edilir. Reaksiyon karışımı 1 gün oda sıcaklığında karıştırılır. Bu sürenin sonunda metanol vakumda uzaklaştırılır. Su fazı kloroform (CHCl_3) ile ekstrakte edilir (3×15 mL), MgSO_4 üzerinde kurutulur, kloroform vakumda uzaklaştırılır. Elde edilen oksim eter-petrol eteri karışımından kristallendirilir (E.n: 92 °C, E.n_{lit}(Demir ve ark 1997): 88-89 °C)

Sikloheksanon oksim (1k) : ^1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 10.10 (s, 1H), 2.42 – 2.27 (m, 2H), 2.16 – 2.00 (m, 2H), 1.65 – 1.38 (m, 6H) (EK 26). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ 157.68, 32.04, 27.13, 25.88, 25.72, 24.29 (EK 27).

3.4. DEOKSİMASYON

3.4.1 Derişik 1,2-dikloroetan oksim çöztisinin deoksimasyonu

Genel işlem: Oksim (1 mmol) 1,2-dikloroetanda çözüldü. 200 °C' deki kül fırınında 2 saat aktive edilen Ce(SO₄)₂; oksim çöztisine ilave edilerek reaksiyon başlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişı TLC ile takip edilir. Sona eren reaksiyon karışımı taşlı huniden süzülür. Çözücü vakumda uzaklaştırılır. Etil asetat-petrol eteri (40-60 °C) çözücü sisteminde kolon kromatografisi ve preparatif ince tabaka kromatografi uygulanır. Elde edilen ürünler uygun çözücülerde kristallendirilir.

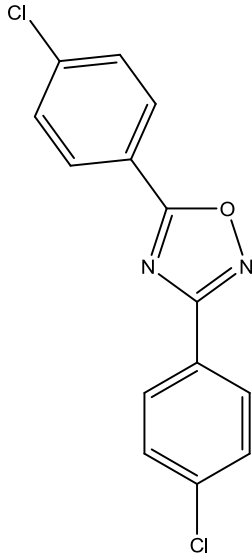
3.4.1.1 *p*-klorobenzaldoksim:

1,2-dikloroetan (9 mL) içerisinde çözülen *p*-klorobenzaldoksim (3 mmol, 0,468 g) üzerine, 200 °C' deki kül fırınında 2 saat aktive edilen Ce(SO₄)₂ (9 mmol, 2,998 g) ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında 15 dakika karıştırılır. Karışım taşlı huniden süzülür, organik çözücü vakumda uzaklaştırılır. Etil asetat-petrol eteri (1:8) çözücü sisteminde kolon kromatografisi uygulanır. Etil asetat petrol eteri (1:9) çözücü sisteminde uygulanan preparatif ince tabaka kromatografisi sonucunda sırasıyla %3, %7 verimler ile 3,5-bis(4-klorofenil)-1,2,4-oksadiazole oksit ve 1- dinitrometil 4-kloro benzen ile %19 *p*-klorobenzaldehit elde edilir.

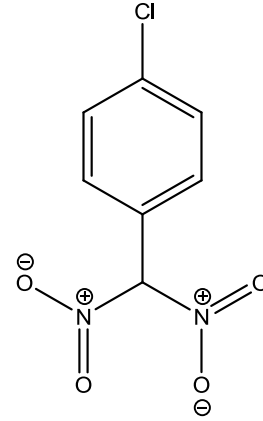
3,5-bis(4-klorofenil)-1,2,4-oksadiazol; E.n.: 181 °C Lit 182-183 °C (Rostamizadeh, S.; Ghaieni, H. R.; Aryan, R.; Amani, A. M. Tetrahedron 2010, 66, 494–497).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.17 – 8.14 (m, 2H), 8.13 – 8.10 (m, 2H), 7.57 – 7.53 (m, 2H), 7.51 – 7.48 (m, 2H) (EK 28).

1- dinitrometil 4-kloro benzen; E.n.: 53 °C. Lit. 52-53 °C. (Suzuki, H.; Takaoka, H.; Yamamoto, H.; Ogawa, T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988, 61, 2927–2931) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.60 – 7.51 (m, 4H), 7.07 (s, 1H). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 139.88, 131.06, 129.93, 123.55, 111.72 (EK 29).



3,5-bis(4-klorofenil)-1,2,4-oksadiazol



1-kloro-(4-dinitrometil)benzen

Şekil 3. 50: 4-klorobenzaldoksimin deoksimasyonundan elde edilen yan ürünlerin yapıları

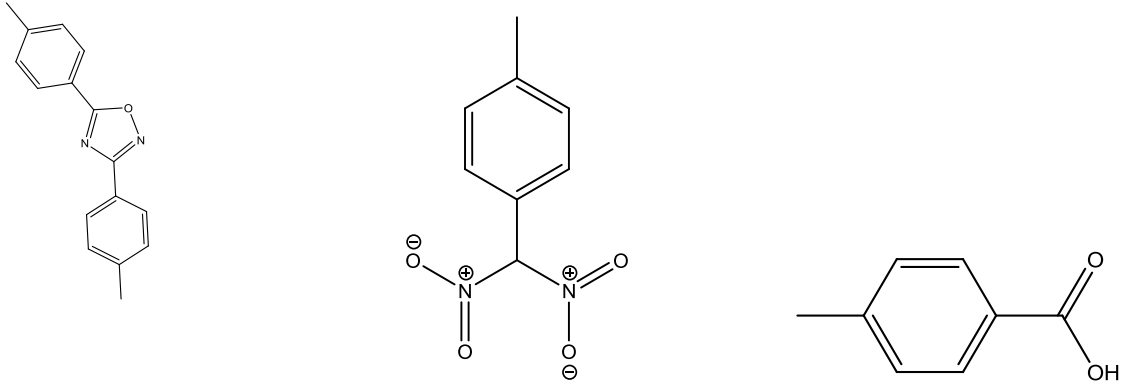
3.4.1.2 p-tolualdoksım

1,2-dikloroetan (1 mL) içerisinde çözülen *p*-tolualdoksım (1 mmol, 0, 135g) üzerine, 200° C' deki kül fırınında 2 saat aktive edilen $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (3 mmol, 0,996 g) ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında 15 dakika karıştırılır. Reaksiyon sona erdiğinde taşlı huniden süzülür, organik çözücü vakumda uzaklaştırılır. CH_2Cl_2 /petrol eteri (2:1) çözücü sisteminde kolon kromatografisi uygulanır; *p*-tolualdehit; verim %33, 3,5-bis(4-metilfenil)-1,2,4-oksadiazol; verim %11, 1- dinitrometil 4-metil benzen; verim %11, 4-metilbenzoik asit; verim %23 olarak elde edilir.

3,5-bis(4-metilfenil)-1,2,4-oksadiazol; verim %11 En.136 °C Lit.135-136 °C (Adib, M.; Jahromi, A. H.; Tavoosi, N.; Mahdavi, M.; Bijanzadeh, H. R. Tetrahedron Lett. 2006, 47, 2965–2967.) ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.11 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.06 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.35 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7.31 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 2.46 (s, 1H), 2.43 (s, 2H) (EK 30).

1-(dinitromethyl)-4-methylbenzene: Verim %11. E.n.77 °C, lit.76°C (Suzuki, H.; Takaoka, H.; Yamamoto, H.; Ogawa, T. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988, 61, 2927–2931) ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.52 – 7.46 (m, 1H), 7.35 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.04 (s, 1H), 2.44 (s, 3H) (EK 31). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 143.96, 130.18, 129.61, 122.45, 112.59, 21.56 (EK 32).

4-Metilbenzoik asid; Verim: %23. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.01 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.33 – 7.20 (m, 2H), 2.43 (s, 3H) (EK 33). ¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 172.16, 144.62, 130.24, 129.19, 126.56, 21.76 (EK 34).



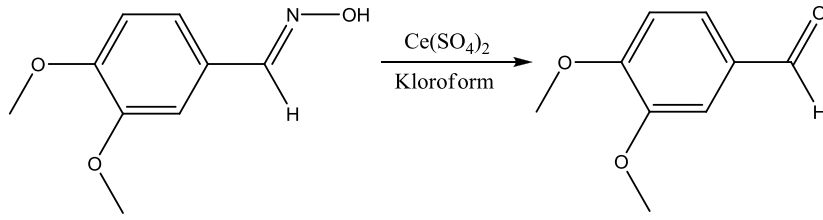
3,5 bis (4-metilfenil)-1,2,4-oksadiazol 1-(dinitrometil)-4-metil benzen 4-metil benzoik asit

Şekil 3. 51: p-Tolualdoksim'in deoksimasyonundan elde edilen yan ürünlerin yapıları

3.4.2 Kloroform oksim çözeltilisinin (0,1M) deoksimasyonu

Genel işlem: 200 °C' deki kül fırınında 2 saat aktive edilen Ce(SO₄)₂ (3 mmol, 0,996 g) 50 mL' lik erlene alınır, üzerine kloroform (5 mL) ilave edilerek süspansiyon oluşturulur. Damlatma hunisine alınan Oksim'in (1 mmol) kloroformdaki (5 mL) çözeltilisi; seryum sülfat süspansiyonuna damla damla ilave edilir. Reaksiyon oda sıcaklığında belirlenen sürelerde karıştırılır. Süre sonunda reaksiyon karışımı içerisinde silika (2 g) bulunan taşlı huniden süzülür. Çözücü vakumda uzaklaştırılır. Katı ürünler uygun çözücülerde kristallendirilerek aldehit veya ketonlar elde edilir.

3.4.2.1 3,4-Dimetoksi benzaldoksim'in deoksimeasyonu

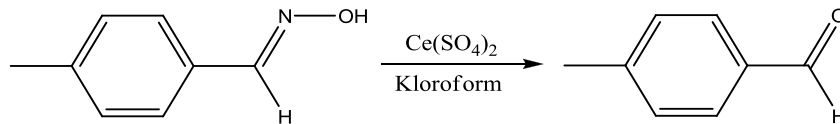


Şekil 3. 52: 3,4-Dimetoksi benzaldoksim'in deoksimeasyonu

3,4-dimetoksibenzaldoksim (0,181 g, 1 mmol) kloroformda (5 mL) çözüldü. 200 °C' deki kül fırınında 2 saat aktive edilen $Ce(SO_4)_2$ ' in (0,996 g, 3 mmol) üzerine kloroform (5 mL) ilave edilerek süspansiyon elde edildi. 3,4-dimetoksibenzaldoksim çözeltisi 10 dakika boyunca damla damla bu çözeltiliye ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında başlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon sona erdiğinde; karışım içerisinde silika (2 g) bulunan taşlı huniden süzüldü. Kloroform ile iyice yıkandı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı.

3,4-Dimetoksi benzaldehit: (0,136 g, verim: %75) E.n.: 41 °C FTIR: 1682 cm^{-1} (C=O) (EK 35).

3.4.2.2 *p*-tolualdoksim'in deoksimeasyonu

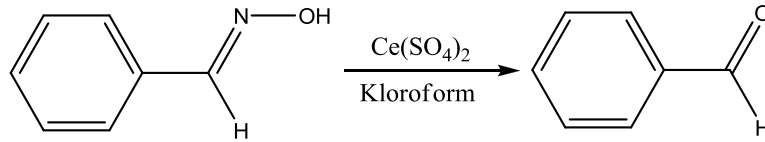


Şekil 3. 53: *p*-tolualdoksim'in deoksimeasyonu

p-tolualdoksım'in (0,135 g, 1 mmol) kloroformdaki (5 mL) çözeltisi hazırlandı. 200 °C' deki kül fırınında 2 saat aktive edilen Ce(SO₄)₂' in (0,996 g, 3 mmol) üzerine kloroform (5 mL) ilave edilerek süspansiyon elde edildi. *p*-Tolualdoksım çözeltisi 10 dakika boyunca damla damla bu süspansiyona ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında başlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon sona erdiğinde; karışım içerisinde silika (2 g) bulunan taşlı huniden süzüldü. Kloroform ile iyice yıkandı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, sıvı *p*-tolualdehit elde edildi.

***p*-Tolualdehit:** (0,117 g, verim: %98); ¹HNMR: (400 MHz, CDCl₃) δ 9.97(s,1H), 7.78 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.33 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H) (EK 36).

3.4.2.3 Benzaldoksımın Deoksımasyonu

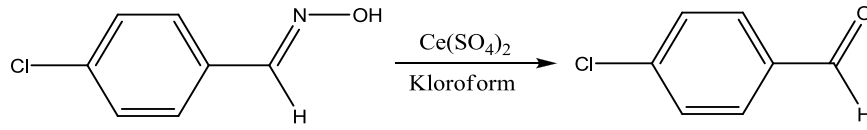


Şekil 3. 54: Benzaldoksım'in deoksımasyonu

Benzaldoksım (0,121 g, 1 mmol) kloroformda (5 mL) çözüldü. 200 °C' deki kül fırınında 2 saat aktive edilen Ce(SO₄)₂' in (0,996 g, 3 mmol) üzerine kloroform (5 mL) ilave edilerek süspansiyon elde edildi. Benzaldoksım çözeltisi 10 dakika boyunca damla damla bu çözeltiliye ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında başlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon sona erdiğinde; karışım içerisinde silika (2 g) bulunan taşlı huniden süzüldü. Kloroform ile iyice yıkandı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, sıvı benzaldehit elde edildi.

Benzaldehit: (0,085 g, verim: %80) GC-MS parametreleri: fırın sıcaklığı 40 °C de 5 dakika tutulduktan sonra 20 °C/dak. Isıtma hızıyla 280 °C'ye çıkıldı. İnjektasyon port sıcaklığı 250 °C, İnterface ve dedektör sıcaklığı 280 °C de sabit tutuldu. MS: 51, 63, 77, 106, m/z: 106 (EK 37).

3.4.2.4 4-Kloro benzaldoksim'in deoksimasyonu

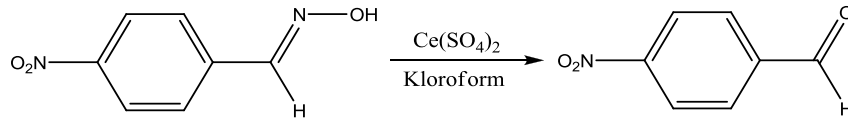


Şekil 3. 55: 4-Kloro benzaldoksim'in deoksimasyonu

4-klorobenzaldoksim (0,156 g, 1 mmol) kloroformda (5 mL) çözüldü. 200 °C' deki kül fırınında 2 saat aktive edilen $Ce(SO_4)_2$ ' in (0,996 g, 3 mmol) üzerine kloroform (5 mL) ilave edilerek süspansiyon elde edildi. 4-klorobenzaldoksim çözeltisi 10 dakika boyunca damla damla bu çözeltiliye ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında başlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon sona erdiğinde; karışım içerisinde silika (2 g) bulunan taşlı huniden süzüldü. Kloroform ile iyice yıkandı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, 4-klorobenzaldehit elde edildi.

4-Kloro benzaldehit: (0,137 g, verim: %97) E.n.: 45 °C FTIR: 1689 cm^{-1} (C=O) (EK 38). 1H NMR: (400 MHz, $CDCl_3$), δ 9.89 (s, 1H), δ 8.10 – 7.84 (m, 2H), δ 7.52 – 7.37 (m, 2H) (EK 39).

3.4.2.5 4-Nitro benzaldoksimin deoksimasyonu

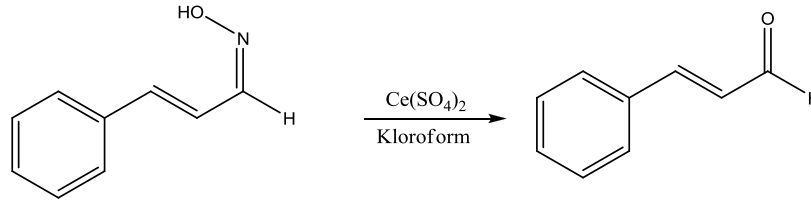


Şekil 3. 56: 4-Nitro benzaldoksimin deoksimasyonu

4-nitro benzaldoksim (0,166 g, 1 mmol) kloroformda (5 mL) çözüldü. 200 °C' deki kül fırınında 2 saat aktive edilen $Ce(SO_4)_2$ ' in (0,996 g, 3 mmol) üzerine kloroform (5 mL) ilave edilerek süspansiyon elde edildi. 4-nitro benzaldoksim çözeltisi 10 dakika boyunca damla damla bu çözeltiliye ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında başlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon sona erdiğinde; karışım içerisinde silika (2 g) bulunan taşlı huniden süzüldü. Kloroform ile iyice yıkandı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, 4-nitrobenzaldehit elde edildi.

4-nitro benzaldoksim: (0,120 g, verim: %80) E.n.: 104-105 °C ¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃), δ 10.18 (s, 1H), δ 8.41 – 8.39 (m, 2H), δ 8.09 – 8.07 (m, 2H) (EK 40).

3.4.2.6 *Trans*-sinnamaldoksim'in deoksimasyonu

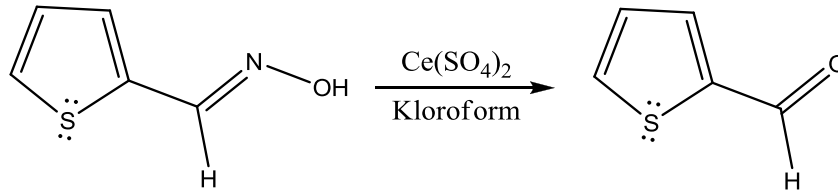


Şekil 3. 57: *Trans*-sinnamaldoksim'in deoksimasyonu

Trans-sinnamaldoksim (0,147 g, 1 mmol) kloroformda (5 mL) çözüldü. 200 °C' deki kül fırınında 2 saat aktive edilen Ce(SO₄)₂' in (0,996 g, 3 mmol) üzerine kloroform (5 mL) ilave edilerek süspansiyon elde edildi. *Trans*-sinnamaldoksim çözeltisi 10 dakika boyunca damla damla bu çözeltiliye ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında başlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon sona erdiğinde; karışım içerisinde silika (2 g) bulunan taşlı huniden süzüldü. Kloroform ile iyice yıkandı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, *Trans*-sinnamaldehit elde edildi.

***Trans*-sinnamaldehit:** (0,112 g, verim: %84) ¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃), δ 9.76 (s, 1H), δ 8.73 – 8.70 (m, 1H), δ 7.61 – 7.55 (m, 2H), δ 7.49 – 7.35 (m, 3H), δ 7.00 (s, 1H) (EK 41).

3.4.2.6 Tiyofen-2-karbaldoksim'in deoksimasyonu

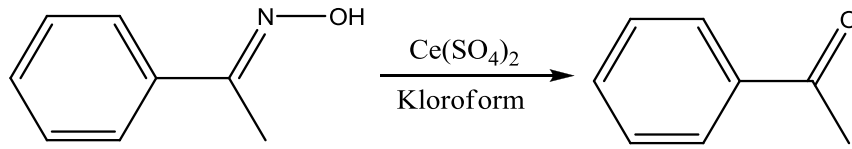


Şekil 3. 58: Tiyofen-2-karbaldoksim'in deoksimasyonu

Tiyofen-2-karbaldoksim (0,127 g, 1 mmol) kloroformda (5 mL) çözüldü. 200 °C’ deki kül fırınında 2 saat aktive edilen $Ce(SO_4)_2$ ’ in (0,996 g, 3 mmol) üzerine kloroform (5 mL) ilave edilerek süspansiyon elde edildi. Tiyofen-2-karbaldoksim çözeltisi 10 dakika boyunca damla damla bu çözeltiliye ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında başlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon sona erdiğinde; karışım içerisinde silika (2 g) bulunan taşlı huniden süzüldü. Kloroform ile iyice yıkandı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, tiyofen-2-karbaldoksim elde edildi.

Tiyofen-2-karbaldehit: (0,064 g, verim %57) 1H NMR: (400 MHz, $CDCl_3$), δ 9.96 (s, 1H), δ 8.82 – 8.55 (m, 2H), δ 7.24 – 7.20 (m, 1H) (EK 42).

3.4.2.7 Asetofenonoksim’in deoksimasyonu

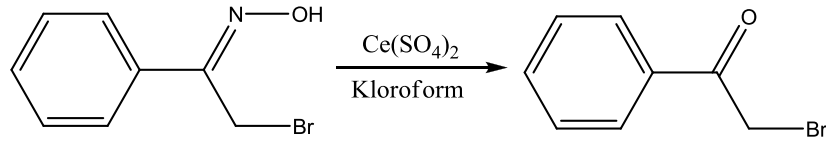


Şekil 3. 59: Asetofenonoksim’in deoksimasyonu

Asetofenon oksim (0,135 g, 1 mmol) kloroformda (5 mL) çözüldü. 200 °C’ deki kül fırınında 2 saat aktive edilen $Ce(SO_4)_2$ ’ in (0,996 g, 3 mmol) üzerine kloroform (5 mL) ilave edilerek süspansiyon elde edildi. Asetofenon oksim çözeltisi 10 dakika boyunca damla damla bu çözeltiliye ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında başlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon sona erdiğinde; karışım içerisinde silika (2 g) bulunan taşlı huniden süzüldü. Kloroform ile iyice yıkandı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, sıvı asetofenon elde edildi.

Asetofenon: (0,091 g, verim %75), 1H NMR: (400 MHz, $CDCl_3$), δ 7.96 (d, $J=10$ Hz, 2H), δ 7.61 – 7.42 (m, 3H), δ 2.61 (s, 3H) (EK 43).

3.4.2.8 Fenasilbromür oksim'in deoksimasyonu

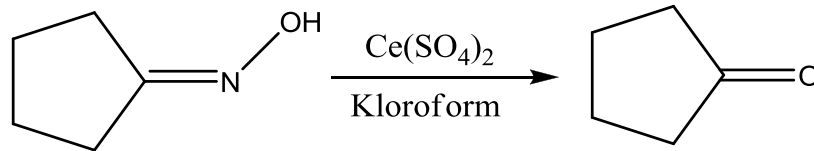


Şekil 3. 60: Fenasilbromür oksim'in deoksimasyonu

Fenasil bromür oksim (0,214 g, 1 mmol) kloroformda (5 mL) çözüldü. 200 °C' deki kül fırınında 2 saat aktive edilen Ce(SO₄)₂' in (0,996 g, 3 mmol) üzerine kloroform (5 mL) ilave edilerek süspansiyon elde edildi. Fenasil bromür oksim çözeltisi 10 dakika boyunca damla damla bu çözeltiliye ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında başlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi TLC ile kontrol edildi. Reaksiyon sona erdiğinde; karışım içerisinde silika (2 g) bulunan taşlı huniden süzüldü. Kloroform ile iyice yıkandı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, fenasil bromür elde edildi.

Fenasil bromür: (0,197 g, verim %98). ¹H NMR: (400 MHz, CDCl₃), δ 7.95 (d, J=7.2 Hz, 2H), δ 7.66 – 7.35 (m, 3H), δ 4.45 (s, 2H) (EK 44).

3.4.2.9 Siklopentanon oksim'in deoksimasyonu

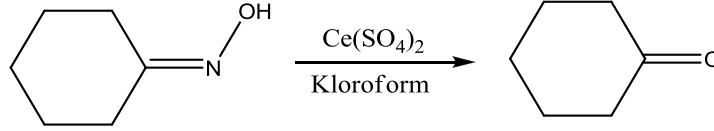


Şekil 3. 61: Siklopentanon oksim'in deoksimasyonu

Siklopentanon oksim (0,099 g, 1 mmol) kloroformda (5 mL) çözüldü. 200 °C' deki kül fırınında 2 saat aktive edilen Ce(SO₄)₂' in (0,996 g, 3 mmol) üzerine kloroform (5 mL) ilave edilerek süspansiyon elde edildi. Siklopentanon oksim çözeltisi 10 dakika boyunca damla damla bu çözeltiliye ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında başlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi Aluminyum TLC plakası 2,4-dinitrofenil hidrazin belirteç çözeltisine daldırılıp, ısıtılarak takip edildi. Reaksiyon sona erdiğinde; karışım içerisinde silika (2 g) bulunan taşlı huniden süzüldü. Kloroform ile iyice yıkandı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, sıvı siklopentanon elde edildi.

Siklopentanon: (0,034 g, verim %41). $^1\text{H NMR}$: (400 MHz, CDCl_3), δ 2.17 (t, $^3J=7.2$ Hz. 4H), δ 2.02 – 1.92 (m, 4H) (EK 45).

3.4.2.10 Sikloheksanon oksim'in deoksimasyonu



Şekil 3. 62: Sikloheksanon oksim'in deoksimasyonu

Sikloheksanon oksim (0,113 g, 1 mmol) kloroformda (5 mL) çözüldü. 200 °C' deki kül fırınında 2 saat aktive edilen $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ' in (0,996 g, 3 mmol) üzerine kloroform (5 mL) ilave edilerek süspansiyon elde edildi. Sikloheksanon oksim çözeltisi 10 dakika boyunca damla damla bu çözeltiliye ilave edilerek reaksiyon oda sıcaklığında başlatıldı. Reaksiyonun ilerleyişi Aluminyum TLC plakası 2,4-dinitrofenil hidrazin belirteç çözeltisine daldırılıp, ısıtılarak takip edildi. Reaksiyon sona erdiğinde; karışım içerisinde silika (2 g) bulunan taşlı huniden süzüldü. Kloroform ile iyice yıkandı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı, sıvı sikloheksanon elde edildi.

Sikloheksanon: (0,064 g, verim %65). $^1\text{H NMR}$: (400 MHz, CDCl_3), δ 2.34 (t, $^3J=6.4$ Hz. 4H), δ 1.91 – 1.81 (m, 4H), δ 1.72 (d, $J=4.4$ Hz. 2H) (EK 46).

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Kristal suyu içeren $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ile oda koşullarında p-klorobenzaldoksim' in 1,2-dikloroetan içinde 1 mmol oksim için 10 mmol $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ kullanılarak deoksimasyonu araştırıldı. Reaksiyonun çok az ilerlediği görüldü, aralıklarla yapılan TLC kontrollerinde oksimin varlığını koruduğu görüldü. 46. saatte yapılan TLC kontrolünde reaksiyonun sonlandığı görüldü.

$Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 'ın nemli olması itibariyle reaksiyon hızının düştüğü düşünülerek, $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 120 °C ye ayarlanmış etüvde 1 gün tutularak aynı koşullarda reaksiyon başlatıldı. Oksim'in 1 saat içinde tükendiği belirlendi.

10 mmol $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 'ın fazla bir miktar olduğu, daha düşük oranlarda kullanıldığı zaman reaksiyonun sonlanabileceği olasılığı düşünüldü. Yapılan araştırmada $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 'ın kristal suyunu 200 °C de tamamen kaybettiği bilgisi edinildi. $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ daha sonraki çalışmalarda bir gece 200 °C de kül fırınında bekletilerek kullanıldı.

$Ce(SO_4)_2$ kül fırınında 4-5 gün tutulduğunda yapısının değiştiği, deoksimasyon reaksiyonunu sonlandıramadığı gözlemlendi. Daha yüksek sıcaklıklarda yapının tamamen bozulduğu rengin beyaza döndüğü gözlemlendi. Muhtemelen CeO_2 'nin oluştuğu düşünüldü.

Deoksimasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği çözücünün saptanması için kloroform, 1,2-dikloroetan, eter, THF gibi çözücüler denendi. En uygun çözücülerin klorlu hidrokarbonlar olduğu, diğer çözücülerde yan ürünlerin sayısının arttığı gözlemlendi.

Ketoksimler için Fenasil bromür oksim seçildi. 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1, 1.5, 2.0, 3 mmol $Ce(SO_4)_2$ ile reaksiyona sokuldu. Oksimin 0.5 mmol ile bile tamamen tükendiği fakat reaksiyon süresinin 6 saat gibi uzun bir süre olduğu, $Ce(SO_4)_2$ miktarı arttırıldıkça reaksiyon süresinin azaldığı, optimum sürenin 15 dakikayla 3 mmol ile yapılan çalışmada olduğu belirlendi.(18)

Aldoksimler için benzaldoksim seçilerek 1 mmol oksim için 0,1 mmol, 1 mmol, 1,5 mmol, 2 mmol ve 3 mmol $Ce(SO_4)_2$ ile reaksiyona sokuldu. 0.1 mmol, 1 mmol 1.5 mmol için 30 mL kloroform içinde oda koşullarında ve reflüks edildiğinde reaksiyonun sonlanmadığı, 2 mmol $Ce(SO_4)_2$ ile reflüks edildiğinde oksimin bittiği, 3 mmol ile oda koşullarında reaksiyon verdiği belirlendi. Reaksiyon sürelerinin uzun olmasının aldoksimin içerdiği substitüentlere

bağlı olabileceği düşünöldü. Substituent etkisini incelemek üzere bir seri aromatik aldoksimin deoksimasyon başlangıç hızlarının ölçölmesine karar verildi. Bu amaçla Hammett eğrisi oluşturma yoluna gidildi.

Genel işlem; aldoksimler, (1 mmol) kloroformda (5 mL) çözüldü, 200 °C' deki kül fırınında 2 saat aktive edilen Ce(SO₄)₂ (0,996 g, 3 mmol) üzerine kloroform (5 mL) ilave edilerek bir süspansiyon elde edildi. Reaksiyon, aldoksim çözeltisi 2dakika boyunca elde edilen süspansiyon sistemine damla damla ilave edilerek, oda sıcaklığında başlatıldı. 10. dakikada reaksiyon durdurularak ürüne dönüşme miktarı 25°C de karşılık gelen aldehid ve oksim piklerinin integrasyonundan ¹H NMR' da elde edildi.

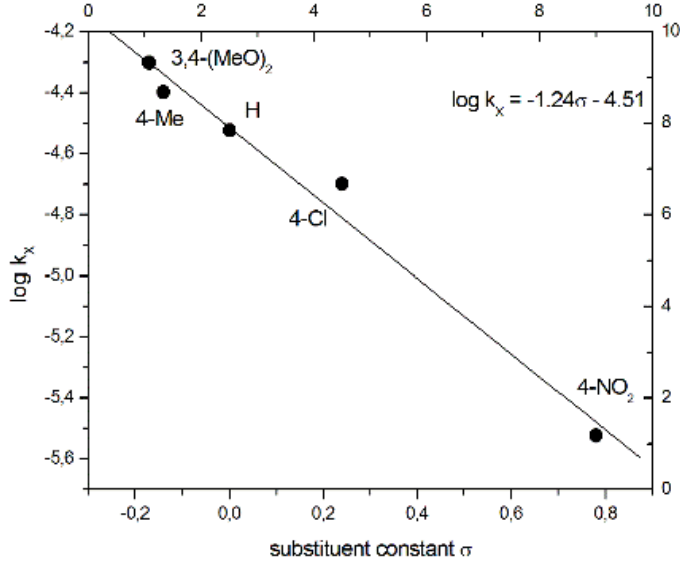
Tablo 2: Deoksimasyona uğratılan aldoksimlerin 10. Dakikada dönüşüm yüzdeleri

Oksim	Dönüşüm (%) 10.dk da
3.4- dimetoksi benzaldoksim	30
p-tolu aldoksim	24
Benzaldoksim	15
4-kloro benzaldoksim	12
4-nitro benzaldoksim	2

Tablo 3: 10. Dakikada dönüşüm miktarları üzerinden her bir reaksiyonun başlangıç hızları ve logaritmaları

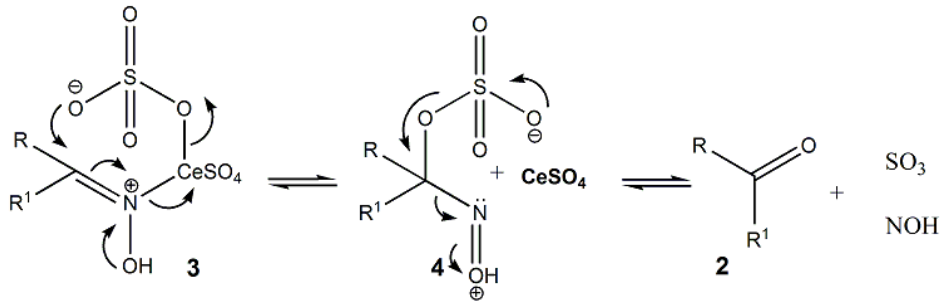
X	k _x (ML ⁻¹ s ⁻¹)	log(k _x)	X	k _x (ML ⁻¹ s ⁻¹)	log(k _x)
3,4-(MeO) ₂	5,00E-05	4,30103	p-Cl	2,00E-05	-4,69897
p-Me	4,00E-05	4,39794	p-NO ₂	3,00E-06	-5,52288
H	3,00E-05	4,52288			

Başlangıç hızlarının σ substituent katsayılarına göre grafiğe geçirilmesinden hammett eğrisi elde edildi.



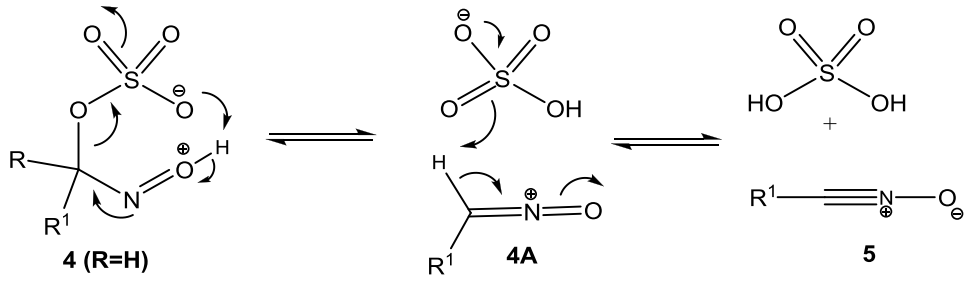
Şekil 3. 63: Hammett Eğrisi

Hammett (Jaffe 1953) eğrisinde (Şekil 3.25) negatif ρ sabiti; elektron çeken grupların deoksimasyon reaksiyonlarını yavaşlattığını, elektron veren grupların ise reaksiyonları hızlandırdığını kanıtlamaktadır. Bu sonuçlara göre Şekil 3.26 deki mekanizma önerildi. Susuz oksidan, oksimin azotu ile ara kompleks (3) oluşturur, ara kompleks sülfat esteri (4) ve CeSO_4 vermek üzere parçalanmaya uğrar. Muhtemelen ester (4); karbonil (2), SO_3 ve oksitlenmiş hidroksil amin (HNO : isonitrozo hidrojen) (Maier ve ark. 1999) ile denge halindedir. Gözlenen substituent etkisinin hız tayin basamağının 3 no'lu ara ürünün oluşumu olduğunu kanıtladı.



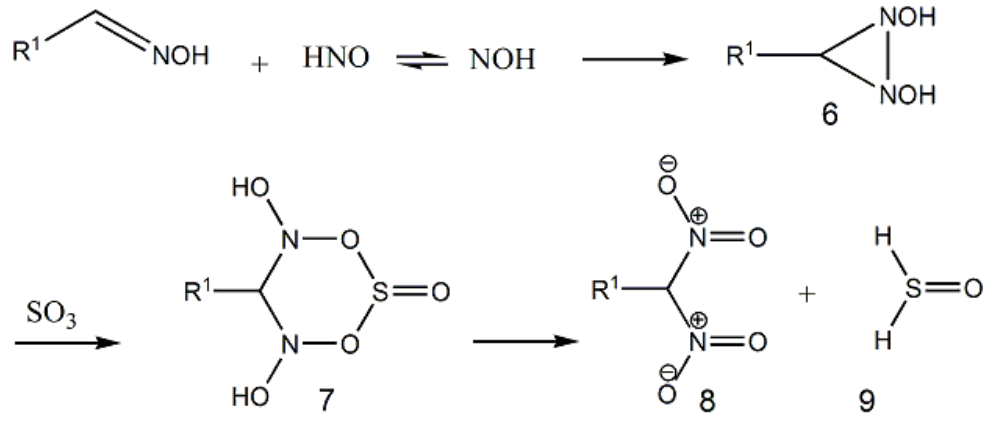
Şekil 3. 64: Susuz $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ ile oksidatif deoksimasyon reaksiyon mekanizması

Kloroform ilavesi ile süspansiyon haline getirilen oksidan üzerine kloroformda çözülen oksim'in ilavesi ile reaksiyonu gerçekleştirmek oldukça iyi sonuçlar vermiştir. Daha konsantre çözeltiler üzerinde çalışmak veya oksim çözeltilisine kısımlar halinde oksidan'ın eklenmesi oksadiazoller ve yan ürünlerinin oluşmasına neden olduğu görüldü. Oluşan oksadiazollerin öncüleri olan nitril oksitlerin (Ken-ichi ve ark. 2004) oluşumu Şekil 3.27 de gösterilen yolu varsayarak rasyonalize edilebilir. Ara ürün (4) , 4A ve hidrojen sülfat anyonu vermek üzere parçalanır. 5 ve 4A arasında denge kurulabilmesi için 4A'dan proton uzaklaştırılabilir. Nitril oksitlerin dimerleşmesi ile oluşması beklenen N-oksitlerin yerine oksadiazollerin oluşması ise nitril oksitler den oksijenin uzaklaştırılmasını sağlayan reaksiyon karışımındaki bazı ajanların varlığı ile açıklanabilir.



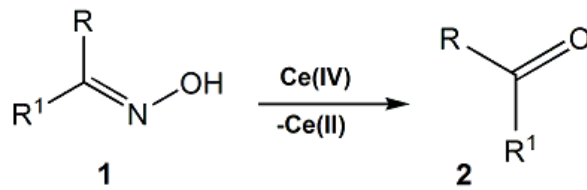
Şekil 3. 65: Ce(IV) ile nitril oksitlerin oluşum mekanizması

Diğer yan ürün olan dinitrometil benzenlerin oluşumu Şekil 3.28'de gösterildiği gibi olması olasıdır.



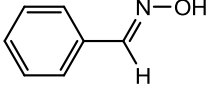
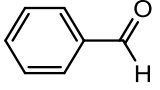
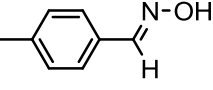
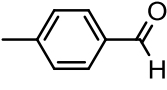
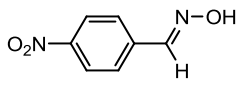
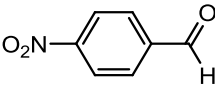
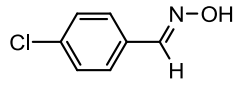
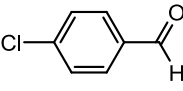
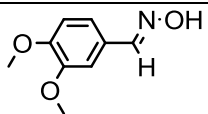
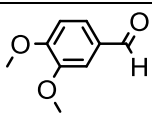
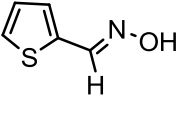
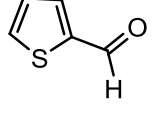
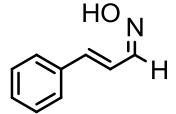
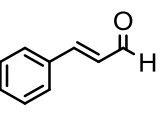
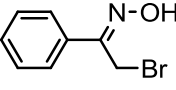
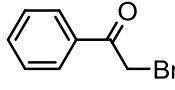
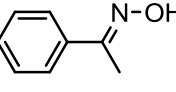
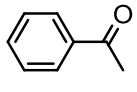
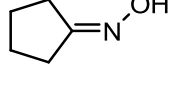
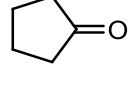
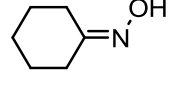
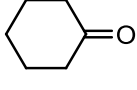
Şekil 3. 66: Dinitrometil benzenlerin oluşumu

Sonuç olarak; susuz $Ce(SO_4)_2$ ile oksimlerin reaksiyonu -1.24 büyüklüğünde negatif ρ reaksiyon katsayısı itibariyle substituent bağımlı bir reaksiyon olduğu gösterilmiştir. Karbonil oluşumu için oksijen kaynağı oksim ile azot atomu üzerinden koordine olmuş sülfat anyonunun olduğu kanıtlanmıştır. Daha sonraki ara ürünün parçalanması $Ce(II)$ ve karbonil bileşiğini vermiştir. Optimize edilmiş yöntem çeşitli oksimlerin yüksek verimlerde, göreceli olarak kısa zamanlarda, ve kolay çalışma koşullarında karşılık gelen karbonil bileşiklerine seçimli olarak dönüşümünde kullanılmıştır (Asutay ve Hamarat 2015).



Şekil 3. 67: $Ce(IV)$ ile Deoksimasyon

Tablo 4: Oksimerin Deoksimasyonu

Sıra No	Oksim	Ürün	Süre(dk)	Verim (%)
1			60	80
2			90	97
3			23sa	30
4			35	97
5			20	75
6			30	57
7			120	84
8			100	98
9			120	75
10			140	41
11			120	65

5. KAYNAKLAR

- Acton E M, Lerom M W, Stone H C A (1979). (VOL. 90, 7080lu) U.S.S.R., 632, 689, (1978).
- Ahmad S., Abbas R. & Soheila N (2007). *Synthetic Communications* 37: 4035–4042
- Aizpuruna J M, Juaristi M, Lecce B, Palomo 1985. Reagents and synthetic methods-40 : Halosilanes/chromium trioxide as efficient oxidizing reagents C. *Tetrahedron* 41, 2903- 2911.
- Alma Garcia O, Abdessamad G, Edilso R, Hermenegildo G (2014). Mixed (Fe^{2+} and Cu^{2+}) double metal hexacyanocobaltates as solid catalyst for the aerobic oxidation of oximes to carbonyl compounds. *Journal of Catalysis* 311 386–392
- Ardeshir K, Amin R 2006. *Organic Preparations and Procedures International* 38:5, 484-490.
- Arnold J N, Hayes P D, Kohaus R L, Mohan R S (2003). Bismuth compounds in organic synthesis. Deprotection of ketoximes using bismuth bromide-bismuth triflate. *Tetrahedron Letters* 44: 9173–9175.
- Asutay O, Hamarat N, Uludağ N, Coşkun N (2015). Susuz Seryum Sülfat [$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$] ile Oksimlerin Deoksimasyonu NKUBAP.00.M6.AR.12.15 2015
- Bandgar B P, Kunde L B, Thote J L (1997). Deoximation with N-Haloamides. *Synthetic Communications*, 27(7), 1149-1152.
- Belluci S, Gerber H R (1984). C. A. (Vol. 102, 74203q, 1985) Eur. Pat. Appl. EP. (122), 231
- Bendale P M, Khadilkar B M (1998). Microwave promoted regeneration of carbonyl compounds from oximes using silica supported chromium trioxide. *Tetrahedron Letters*, 39: 5867-5868.
- Bendale PM, Khadilkar, BM (2000). Silica gel supported chromium trioxide: An efficient reagent for oxidative cleavage of oximes to carbonyl compounds under mild condition *Synthetic Communications* Vol. 30 Issue: 4 Pages: 665-669.
- Chaudhari S S, Akamanchi K G (1998). Deoximation using Dess-Martin periodinane: Regeneration of ketones from ketoximes. *Tetrahedron Letters*, 39: 3209-3212.
- Chaudhuri M K, Dehury S K, Dhar S S, Sinha U B (2004). The economic synthesis of pyridinium fluoro chromate(VI) $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}[\text{CrO}_3\text{F}]$ (PFC) and solvent-free oxidation of organic substrates with PFC. *Synth. Commun.* 34, 4077.
- Chavan S P, Soni P (2004). A facile deprotection of oximes using glyoxylic acid in an aqueous medium. *Tetrahedron Letters*, 45: 3161–3162.
- Chen F, Liu A, Yan Q, Liu M, Zhang D, Shao L (1999). Tetrabutylammonium Peroxydisulfate in Organic Synthesis; IV.1 An Efficient, Highly Selective and Oxidative 13. Deoximation by Tetrabutylammonium Peroxydisulfate. *Synthetic Communications*, 29(6), 1049-1056.
- Constantinos J M, Theocharis C S, Spyros P P (2005). The Coordination Chemistry of Pridyl Oximes. *Polyhedron*, 1-61

- Corey E J, Suggs, J W (1975). Pyridinium chlorochromate. An efficient reagent for oxidation of primary and secondary alcohols to carbonyl compounds. *Tetrahedron Lett.* Vol. 16 issue 31 2647-2650
- Çakıcı T (2009). Hidrazon Taşıyan Oksim Türevlerinin Metal Komplekslerinde Yapı Aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Demir A S, Tanyeli C, Altinel E (1997). Manganese triacetate mediated regeneration of carbonyl compound from oximes. *Tetrahedron Letters*, vol 38 no 41: 7267-7270.
- Dess DB, Martin JC (1993). Readily accessible oxidant for the conversion of primary and secondary alcohols to aldehydes and ketones. *J.Org.Chem.* 48:4155-4156, 1993.
- Dorn, F. 1981. C. A. (Vol: 97, 163017c, 1982) Eur. Pat. 49, 854.
- Drabowicz J 1980. Rapid deoximation with pyridinium chlorochromate-hydrogen peroxide system. *Synthesis* Issue 2 125-126.
- Edery H, Schatzberg P G (1958). Pyridine-2-Aldoxime Methiodide and Diacetyl Monoxime against Organophosphorus Poisoning. *Science*, 128, 1137-1138.
- Ezabadi A, Najafi G R, Hashemi M M (2007). A green and efficient deoximation using H₂O₂ catalyzed by montmorillonite-K10 supported CoCl₂. *Chinese Chemical Letters*, 18:1451-1454.
- Fang Lin a , Jianan Lin a , Wenjin Zheng a , Xiu Lian Lu a & Ji-Dong Lou (2013). *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 43:1518-1520.
- Firouzabadi H, Iranpoor N, Amani K (2004). Activation of Iron (III) and Bismuth (III)
- Gutman, A. D. 1971. C. A. (Vol: 76, 25422w, 1972) Ger. Offen. 2, 116, 369
- Gümüş G (1999). Oksimler'in Renkli Sıvı Kristal Özelliği Gösteren Metal Komplekslerinin Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Haken P, Appleton R F, Armitage B P (1980). C. A. (Vol: 93, 94994x, 1980) Eur. Pat.6, 254.
- Hakimi M, Feizi N, Hassani H, Vahedi H, Thomas P S (2010). Regeneration of Aromatic Carbonyl Compounds from the Corresponding Oximes Using Tetrapyridine Silver(II)Peroxydisulfate in Acetonitrile and Aqueous Media. *Synthetic Communications*, 40: 725-731.
- Heravi M M, Ghassemzadeh M (2003). Conversion of Oximes into Carbonyl Compounds with Thallium(III) Nitrate Supported onto HZSM-5 Zeolite Under Microwave Irradiation in Solventless System. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 178: 119-123.
- Heravi M M, Tajbakhsh M, Habibzadeh S, Ghassemzadeh M (2001). Solid State Deoximation with Clay Supported Potassium Ferrate Under Microwave Irradiation. *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, 176: 195-199.
- Hercules Inc. 1981. C. A. (Vol: 96, 40744j, 1982) Neth. Pat. 80, 01, 748.
- Hershberg E B 1948. *J.Org. Chem* 13, 542
- Hevari M M, Beheshtiha YS, Ghasemzadeh M (2000). Solid State Deoximation with Clay Supported Ammonium Chlorochromate: Regeneration of Carbonyl Compounds Using Microwaves in a Solventless System. *Monatshefte Für Chemie*, 131: 187-190.
- Hosseinzadeh R, Tajbakhsh M, Niaki M Y (2002). 2,6-Dicarboxypyridinium chlorochromate: a mild, efficient, and selective reagent for oxidative deprotection of oximes to carbonyl compounds. *Tetrahedron Letters*, 43: 9413-9416.
- Imanzadeh G H, Hajipour A R, Mallakpour S E (2003). Solid State Cleavage of Oximes with Potassium Permanganate Supported on Alumina. *Synth Commun*, 33: 735.

- Jaffe, H. H. *Chem. Rev.* 1953, 53, 191–261(a). (b) Hansch, C.; Leo, A.; Taft, R. W. *Chem. Rev.* 1991, 91, 165–195(b). March, J. *Advanced Organic Chemistry Reactions Mechanism and Structure*, 3rd ed.; Wiley & Sons: New York, 1985; p 244 (c).
- Jerslev, B. 1957. Crystal Structure of Oximes. *Nature*, 180, 1410- 12.
- Ji-Dong L, Xiu Lian L, Li-Hong H, Changhe Z, Qiang W, and Xiao-Nan Z (2011). *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 41, 1278–1281.
- Jong G L, Kwak K H, Hwang J P (1992). Regeneration of aldehydes and ketones from oximes using bis(trimethylsilyl)chromate. *Synth. Commun.* 22, 2425-2429
- Khazaei A, Vaghei R G, Tajbakhsh M (2001). The application of *N,N*-dibromo-*N,N*-1,2-ethanediylbis (*p*-toluenesulphonamide) as a powerful reagent for deoxygenation of various oximes. *Tetrahedron Letters* 42: 5099–5100.
- Ken-ichi I, Horiuchi C, Akira H C (2004). Formation of isoxazole derivatives via nitrile oxide using ammonium cerium nitrate (CAN): a novel one-pot synthesis of 3-acetyl- and 3-benzoylisoxazole derivative. *Tetrahedron* 2004, 60, 1671-1681
- Kuntschik L F, Edwards R S (1970). C. A. (Vol:72, 80662s, 1971) Ger. Offen., 1, 930, 711.
- Kurihara T, Takeda H, Ishizawa F (1980). C. A. (Vol: 95, 186153s) Annu. Rep. Tohoku Coll. Pharm., 27, 145-152.
- Kurtoğlu M, Serin S (2006). Oksimler; Sentezi, Reaksiyonları ve Metal Kompleksleri. KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi, 9: 2.
- Li D, Shi F, Deng Y (2004). One-step C=N, C=O bonds cleavage and C=O, C=N bonds formation over supported ionic liquid in water. *Tetrahedron Letters*, 45: 6791–6794.
- Liangyou H C, Akira H (1999). Preparative Conversion of Oximes to Parent Carbonyl Compounds by Cerium(IV) Sulfate in Acetonitrile and Alcohol. *Appl. Organometal. Chem.* 13, 867–869
- Liangyou H, C. Akira H (1999). Preparative Conversion of Oximes to Parent Carbonyl Compounds by Cerium(IV) Sulfate in Acetonitrile and Alcohol. *Appl. Organometal. Chem.* 13, 867–869.
- Lou J, Lin F, Huang L, Zou X (2012). A Mild and Environmentally Benign Procedure for the Oxidative Cleavage of Oxime with Potassium Permanganate Supported on Kieselgurh. *Synth React Inorg Met Org Nano Met Chem* Volume 42, 1027-1029.
- Lou J, Lin F, Huang L, Zou X (2012). A Facile Procedure for the Conversion of Oxime to Ketones and aldehydes by the Use of Jones Reagent Adsorbed on Kieselgurh Reagent. *Synth React Inorg Met Org Nano Met Chem* volume 42, 282-282.
- Maier G, Reisenauer H P, Marco M D (1999). *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, 108-110.
- Manjula A, Reddy G N, Rao B V (2003). Oxidative Deoxygenation with Catalytic Sodium Tungstate. *Synthetic Communications*, Vol. 33, No. 19, 3455–3459.
- Markley L D (1991). C. A. (Vol: 115, 114366x, 1991) U.S. Patent. 5, 013, 352.
- Massolini G, Kitsos M, Gandini C, Coccialanza G (1989). Fungicidal activity of a series of phenyl pyridyl ketoximes and their O-acetyl derivatives. C. A. (Vol: 111, 110906t, Pestic. Sci., 26(2), 209-214.
- Mathias G (1965). *Double Liaison*, 113, 47-51.
- Migrdichian V (1957). *Organic Synthesis, Open-Chain Saturated Compounds*. Reinhold Pub. Corp, New York.
- Mohammadpoor B, Pouranshirvani S (1996). 3-Carboxypyridinium Chlorochromate: An Inexpensive and Efficient Reagent for Cleavage of Carbon-Nitrogen Double Bonds Under Non-Aqueous Condition. *Synth. Commun.* 26 1.

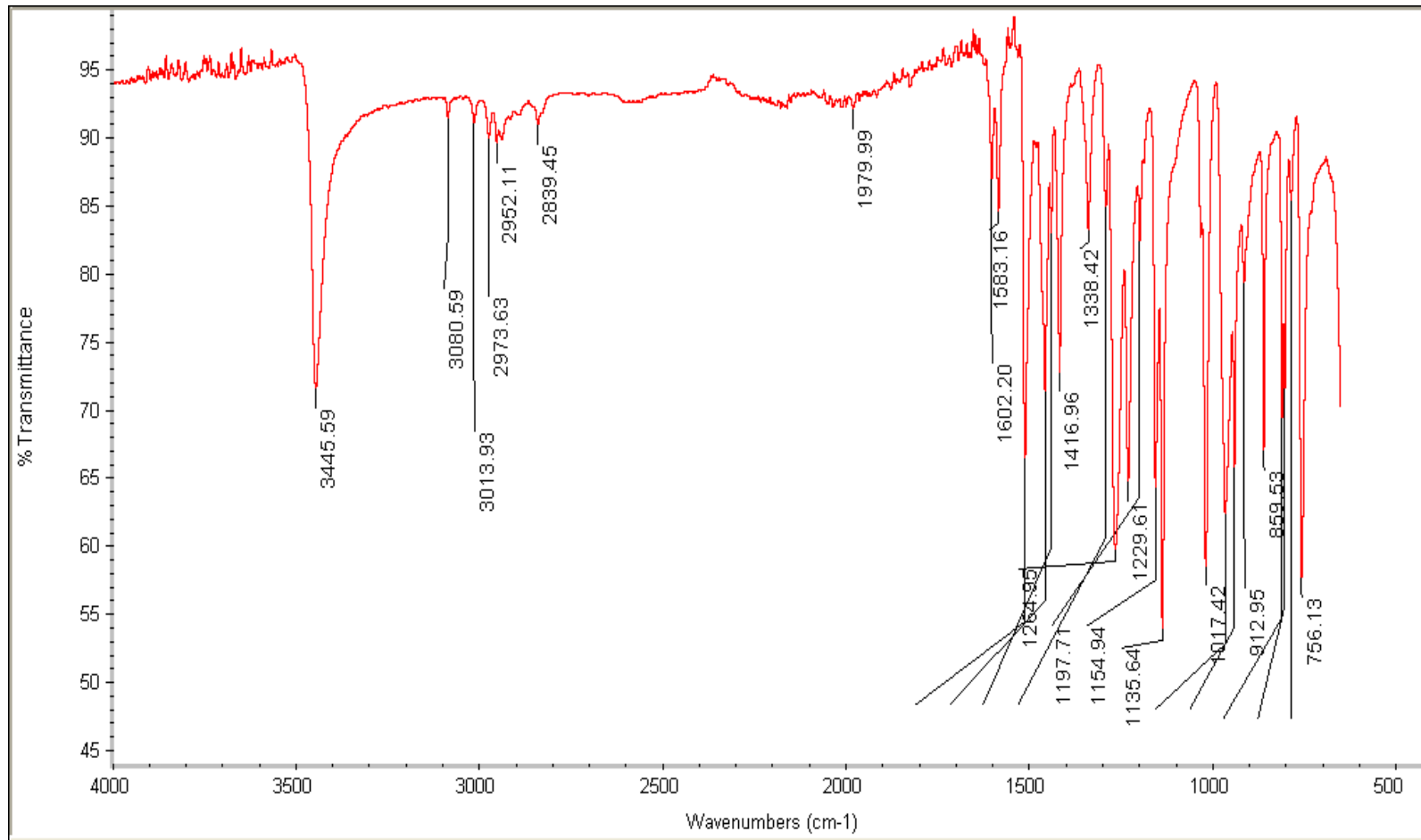
- Mohammadpoor-Baltork I, Khodaei M M, Hajipour A R, Aslani E (1978). *Monatsh Chem* 134, 539 Moore Business Forms, Inc. 1978. (2), 353.
- Nemai C G, Subhasis N, Sujoy Kumar B (2009). Convenient, Mild Catalytic Deprotection of Oximes to Carbonyl Compound with Hydrogen peroxide and Iodine Catalyst in Aqueous acetonitrile. *Synthetic Communications* 39: 4053–4061
- Nemai C. Ganguly, Arun K. Sukai, Sripada De, and Prithwiraj De (2001). Oxidative deprotection of oximes using pyridiniumfluorochromate and hydrogen peroxide. *Syn. Communications* 31 (10) 1607-1612.
- Nishioka T, Maehara A, Mizutani M, Itaya N, Nakayama I (1979). *Jpn. Kokai Tokyo Koho.* 19, 138, 532
- Nitrates by Tungstophosphoric Acid: Solvent-Free Oxidative Deprotection of Oximes to Carbonyl Compounds. *Synthetic Communications* Vol. 34, No. 19, pp. 3587–3593
- Oximes under Solvent-Free Conditions. *Synthetic Communications*, 30(22), 4129-4135.
- Pham H C, Chanvattey S, Azum M C, Duch K P (1970). Researches on the pharmacology of derivatives with oxime function: 3-hydroxy-5-hydroxy methyl-2-methyl isonicotinaldoxime. *Therapie.* 25(3), 539-552.
- Pliva T (1971). C. A. (Vol: 74, 142295b, 1971) *Brit. Pat.*, 1, 221. 088.
- Pravin M B, Bhushan M K (1998). Microwave promoted regeneration of carbonyl compounds from oximes using silica supported chromium trioxide *Tetrahedron Letters*, Volume 39, Issue 32, Pages 5867-5868.
- Purtaş F (2006). Suda çözünebilir yeni vic-dioksim ligandı ve bazı metal komplekslerinin sentezi. Yüksek lisans tezi, Kahramanmaraş sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ramin Ghorbani V, Ardeshir K (2004). *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* Poly[N-(4-pyridiniumdichromate)-p-styrenesulphonamide] as an efficient reagent for the cleavage of C=N bonds of oximes 179:1 55-59.
- Reddy M S, Narender M, Rao K R (2004). Regeneration of Compounds by Oxidative Cleavage of Oximes with NBS in the Presence of β -Cyclodextrin in Water. *Synthetic Communications* Vol. 34, No. 21, pp. 3875–3881
- Sadeghi M M, Mohammadpoor-Baltork I, Azarm M, and Mazidi M R (2001). Regeneration of carbonyl compounds from oximes, phenylhydrazones, p-nitrophenylhydrazones, and semicarbazones by quinolinium dichromate under nonaqueous conditions. *Synthetic Communications*, 31(3): 435–438.
- Saikia L, Das S, Thakur A J (2011). Deprotection Chemistry Mediated by $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$: An Efficient, Mild, and Green Method for the Conversion of Oximes to Carbonyl Compounds in Aqueous Acetone. *Synthetic Communications*, 41: 1071–1076.
- Sarıbıyık O Y (2008). Oksim içeren tiyoüre bileşiklerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sikder A K, Pandey K S, Jalswal D K, Dube S (1992). *J. Pharm. Pharmacol.* 44(12), 1038-1040.
- Singh R B, Garg B S, Singh R P (1979). Oximes as Spectrophotometric Reagents-A Review. *Tetrahedron*, 26, 425-44.
- Smith J, Heidema J, Kaiser E (1972). Kinetics and stereochemistry of nucleophilic reactions of phenacyl Halide oximes. *Am Chem.Soc.*(26) 9274-9277.
- Smith P.A S (1966). *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds.* 2, 29-68, New York.

- Subhas B D, Venkat N A (2000). Quinolinium fluorochromate: An efficient reagent for the cleavage of C=N of oximes and hydrazones. *Synthetic Communications* 30 (6),1153- 1158.
- Surya Kanta De (2004). A Mild and Efficient Method for Cleavage of C=N Using Imidazolium Dichromate *Synthetic Communications* 34(15) 2751-2755.
- Şendil K (2005). Bazı dikromatlar ve Halokromatların Sentezi, Karakterizasyonu, Çeşitli Organik Bileşiklerin Farklı Ortamlarda Yükseltgenme Tepkimelerinin İncelenmesi.
- Tamami B, Kiasat A R (2000). Microwave Promoted Rapid Oxidative Deoxygenation of Oximes under Solvent-Free Conditions. *Synthetic Communications*, 30(22), 4129-4135.
- Telvekar V N (2005). tert-Butyl Hypoiodite for Deoxygenation. *Synthetic Communications*, 35: 2827–2829.
- Tibor Z (1961). C. A. Versuche zur entdeckung neuer fungistatika-III: 8-Hydroxy –chinolin-derivate, nitroso-verbindungen und oxime. (Vol: 55, 13749f, 1962) *Biochem. Pharmacol.*, 7, 195-220.
- Toyoda T, Nohara I, Miyasaka M, Dezuki H (1993). C. A. (Vol: 118, 175541j, 1993) *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP.*, 05, 09, 493.
- Tüzün C (1999). Organik Molekülde Çevrilmeler. *Organik Reaksiyon Mekanizmaları*. Palme Yayıncılık, Ankara, 331-332.
- Unterhalt B, Ghori M (1980). Z. Oxime mit Sübstoffigenschaften. *Lebensm.-Unters.Forsch.*, 170 (1), 34-35
- Varma R S, Dahiya R, Saini R K (1997). Solid state regeneration of ketones from oximes on wet silica supported sodium periodate using microwaves. *Tetrahedron Letters*, vol 38 no 51: 8819-8820.
- Warren S, Clayden J, Greeves N, Wothers P (2001). *Advanced Organic Chemistry*, Oxford University Press 348-350.
- Zhang, G, Chai, B (2001). Ammonium Chlorochromate Adsorbed on Silica Gel for Cleavage of Carbon-Nitrogen Double Bonds under Non- Aqueous Condition. *Indian Journal of Chemistry*, 40B: 1264-1266.
- Zhang G, Shi Q, Chen M, Cai K (1997). Ammonium Chlorochromate Adsorbed on Silica: A New Reagent for the Oxidation of Alcohols and Benzoines to the Corresponding Carbonyl Compounds”, *Synthetic Communications*, 27(21): 3691-3696.
- Zheng L, Run-Bo D, Yu-Lin X, Sheng-Yi S (2005). Solvent-Free Rapid Deprotection of Ketone and Oximes using Periodic Acid. *Synthetic Communications*, 35: 2515–2520
- Zhu L, Huang C, Shi C, Lin F, Zhang C, Lou J (2012). *Oxid Commun* 35, 394
- Zhu Y L , Lou Z, Lin J, Zheng W, Zhang C, Lou D (2013). An environmentally benign method for oxidation of oximes with potassium permanganate supported on kieselguhr under solvent-free conditions. *Res Chem Intermed*, 39: 4315–4320.

ÖZGEÇMİŞ

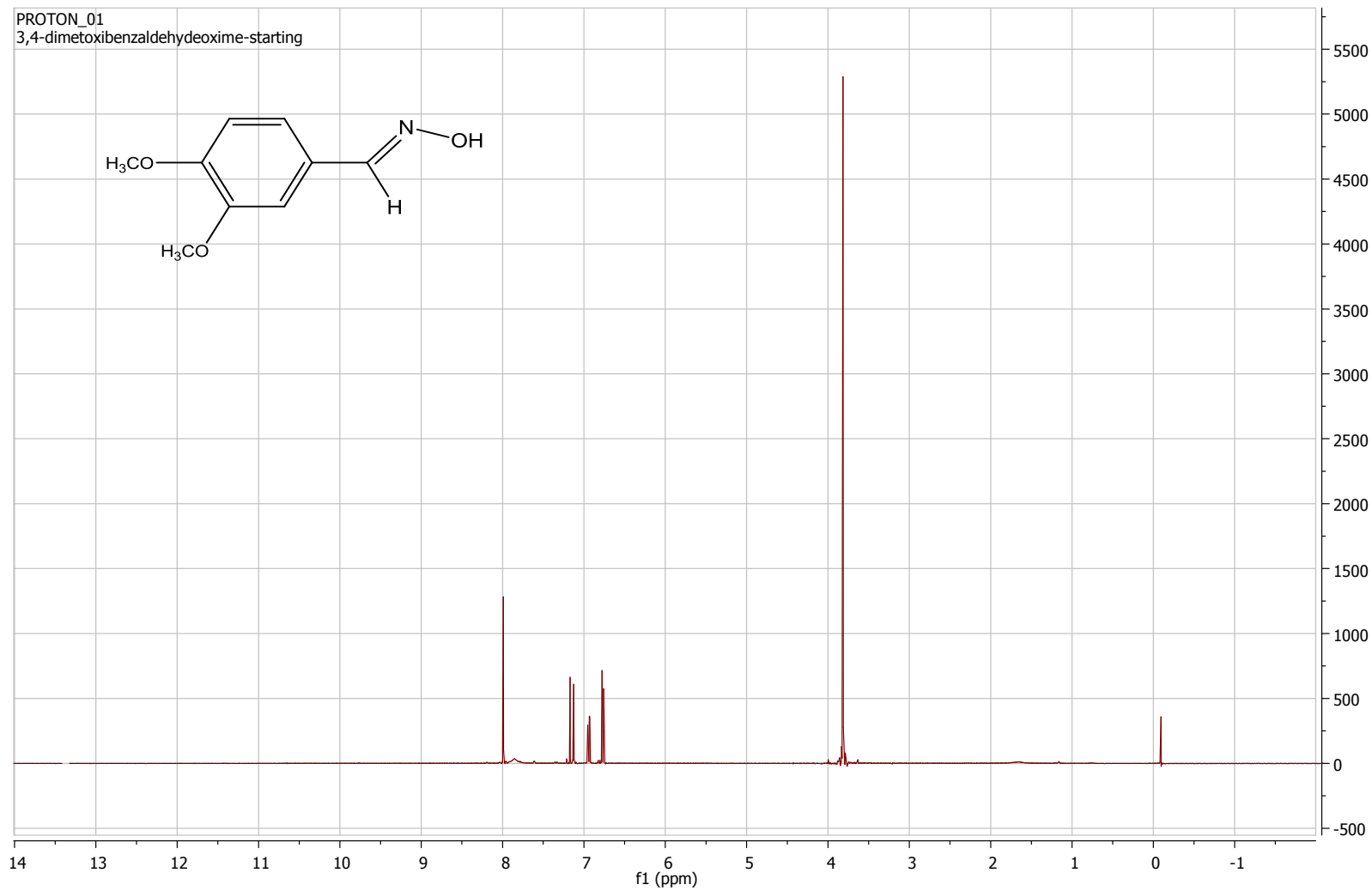
1988 yılında Çorlu'da doğdu. İlk ve ortaokul eğitimini Değirmenköy'de tamamladı. 2006 yılında Silivri (Yabancı Dil Ağırlıklı) Lisesi' den mezun oldu. 2011 yılında Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü' nü bitirdi. 2012 yılında Namık Kemal Üniversitesi Kimya Bölüm'ünde yüksek lisans eğitimine başladı. 2015 yılında PU Köpük Bölüm Sorumlusu olarak başladığı Sel Dış Ticaret ve Kimya Sanayi A.Ş. 'de halen meslek hayatına devam etmektedir.

EK 1 . 3,4-Dimetoksibenzaldoksimin FT-IR Spektrumu

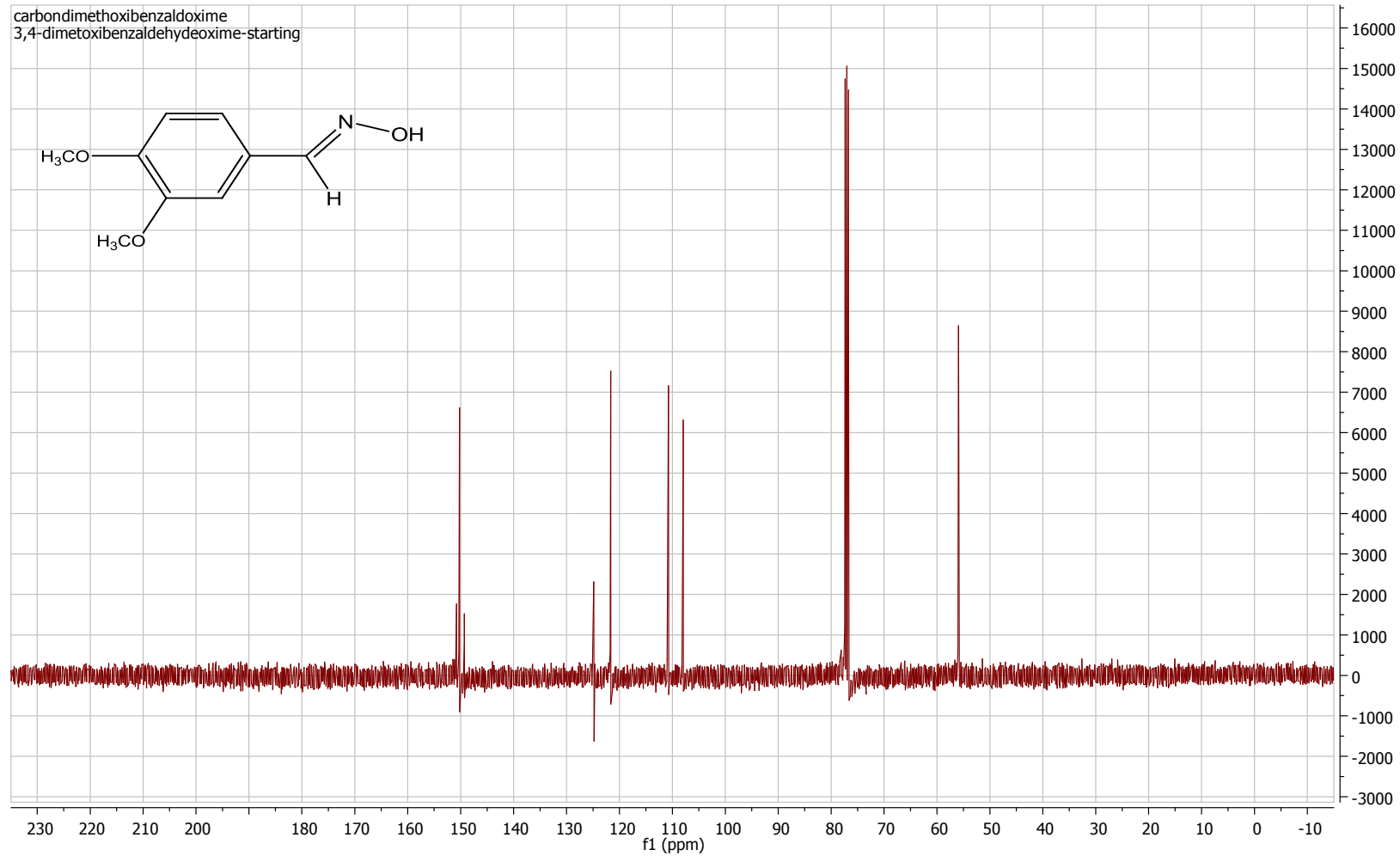


3,4-Dimetoksibenzaldoksimin FT-IR Spektrumu

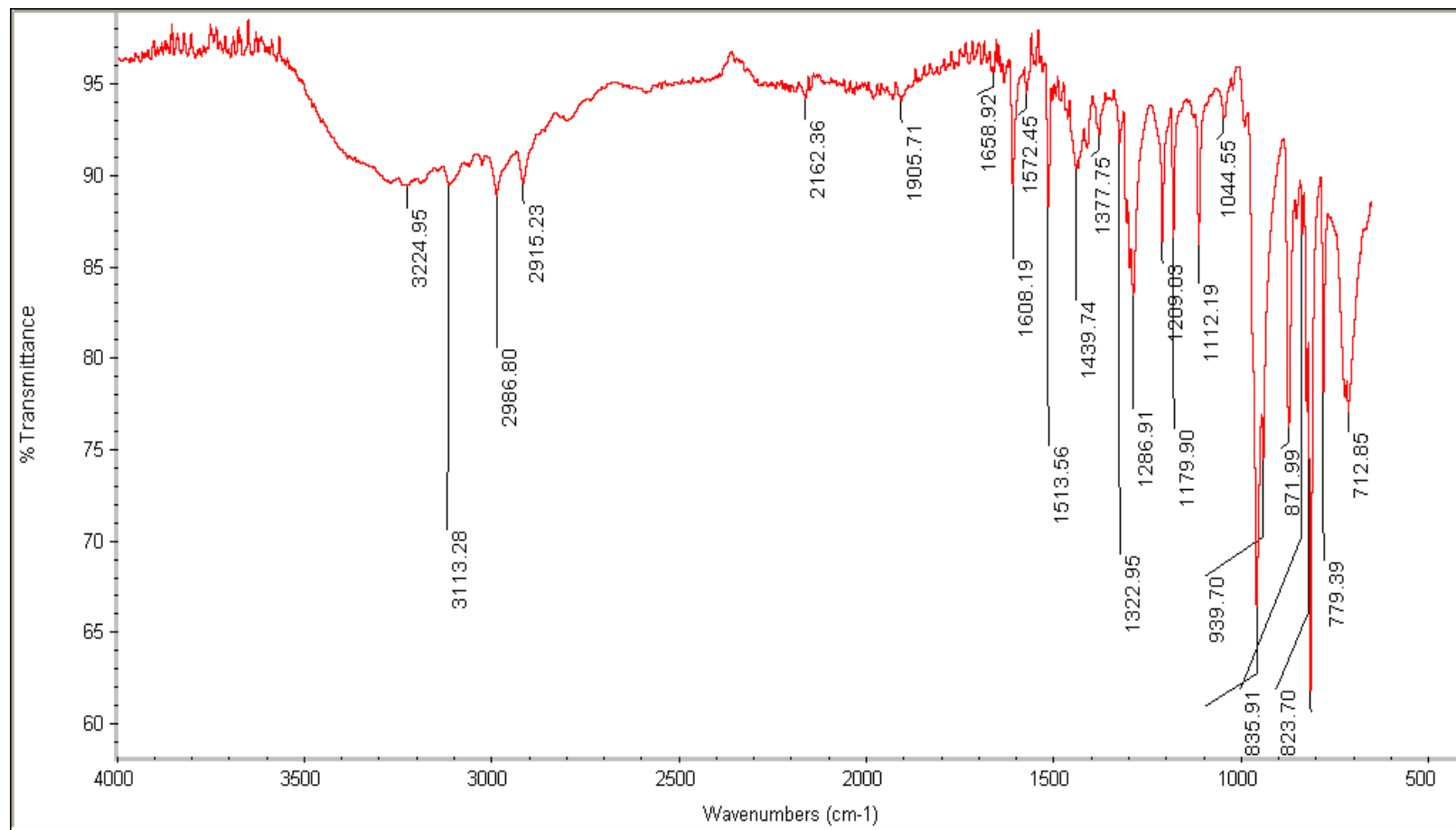
EK 2. 3,4- dimetoksibenzaldoksimin (1e) (CDCl₃) 400 MHz ¹H NMR spektrumu



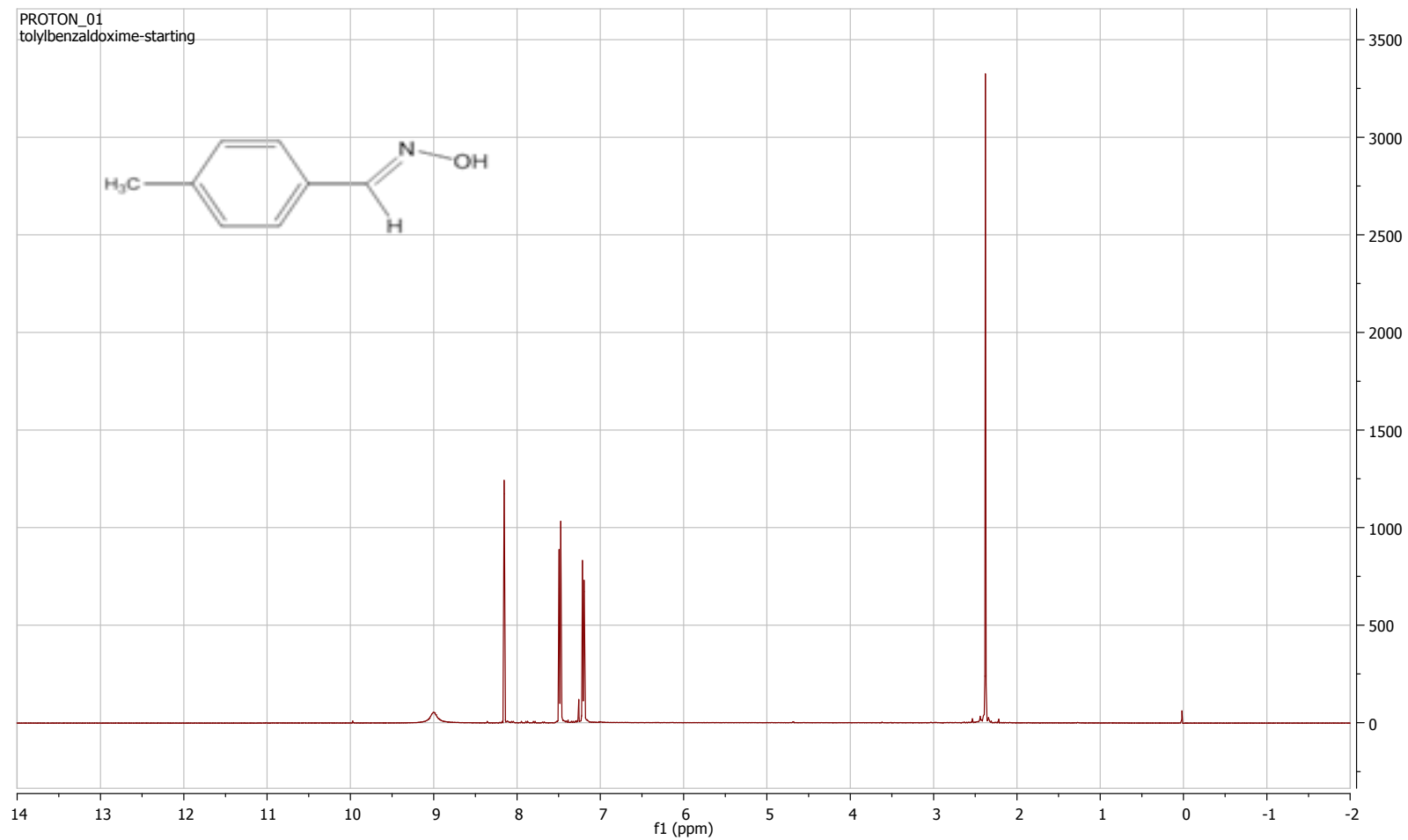
EK 3. 3,4- dimetoksibenzaldoksimin (1e) (CDCl₃)101 MHz ¹³C NMR spektrumu



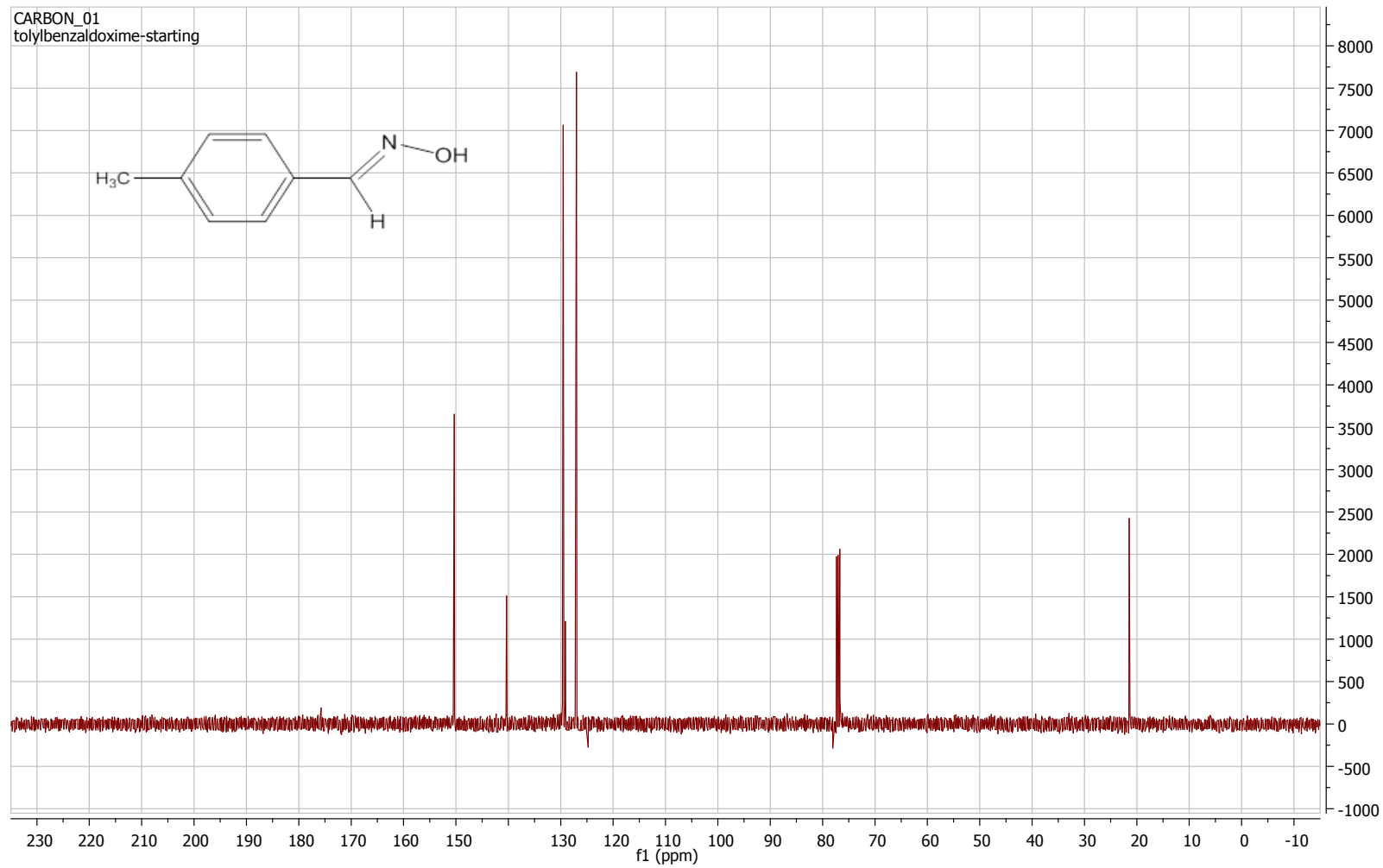
EK 4. p-tolu aldoksimin FT-IR Spektrumu



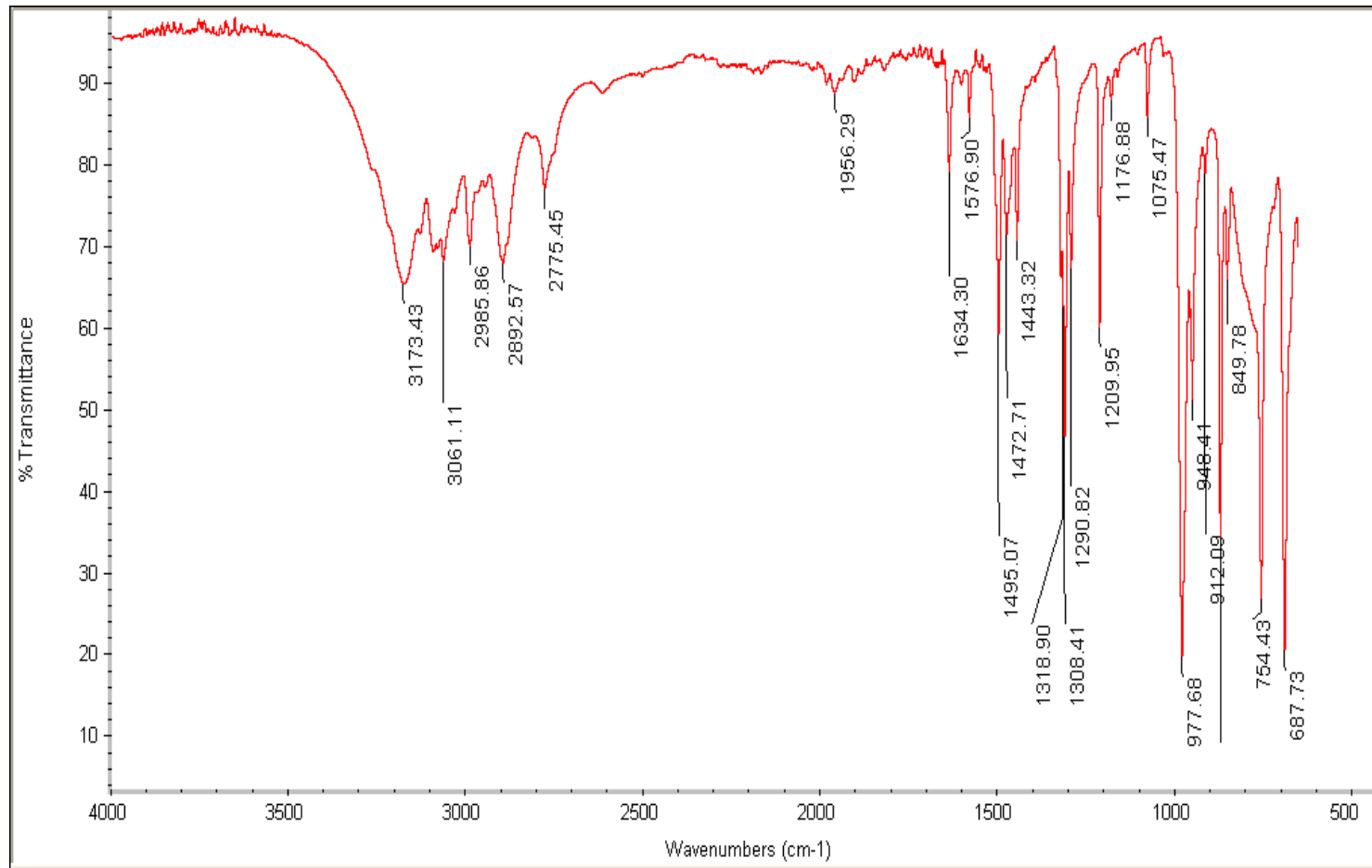
EK 5. p-tolualdoksimin (1b) (CDCl_3) 400 MHz ^1H NMR spektrumu



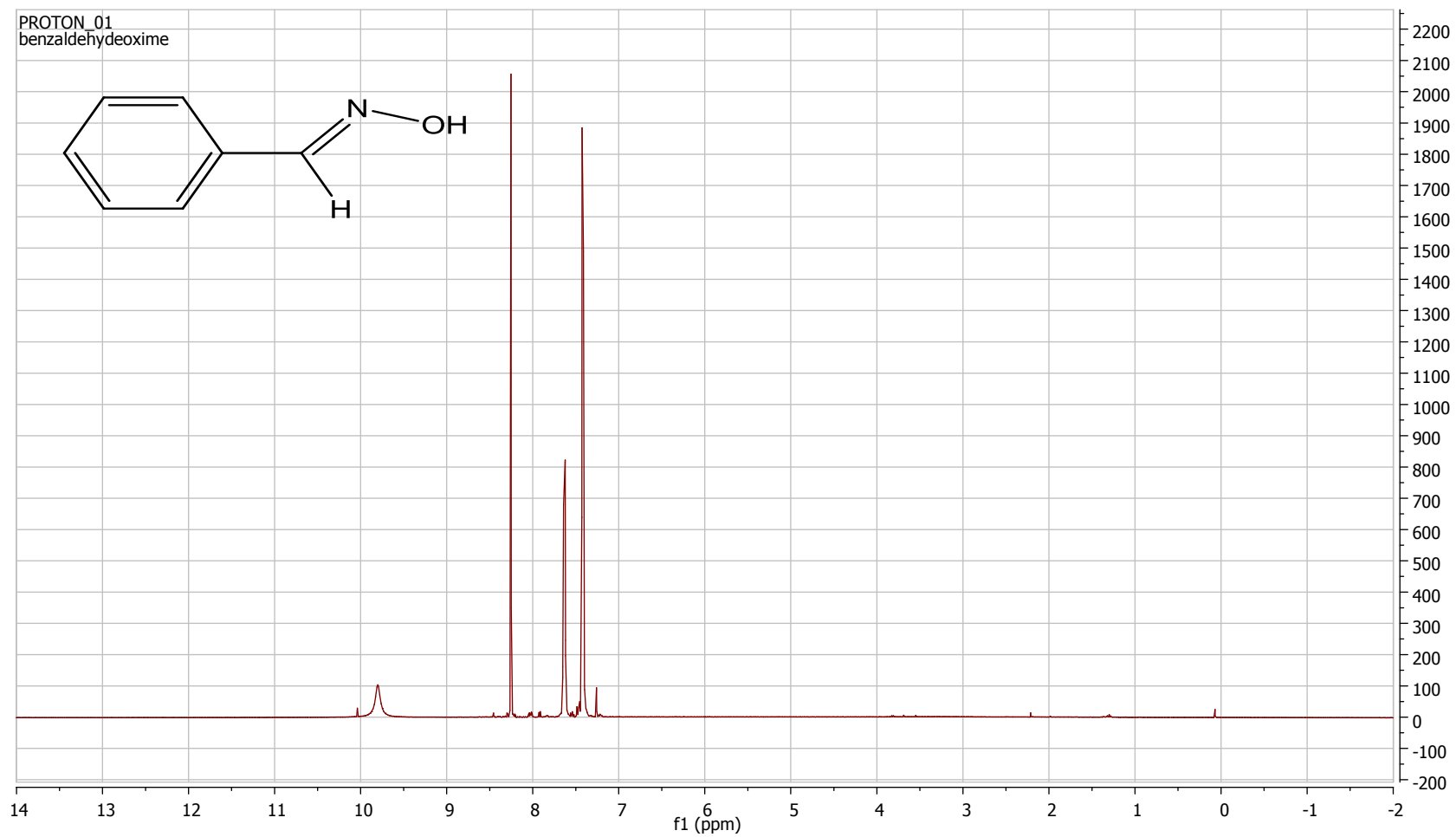
EK 6. p-tolu aldoksimin (**1b**) (CDCl₃) 101 MHz ¹³C NMR spektrumu



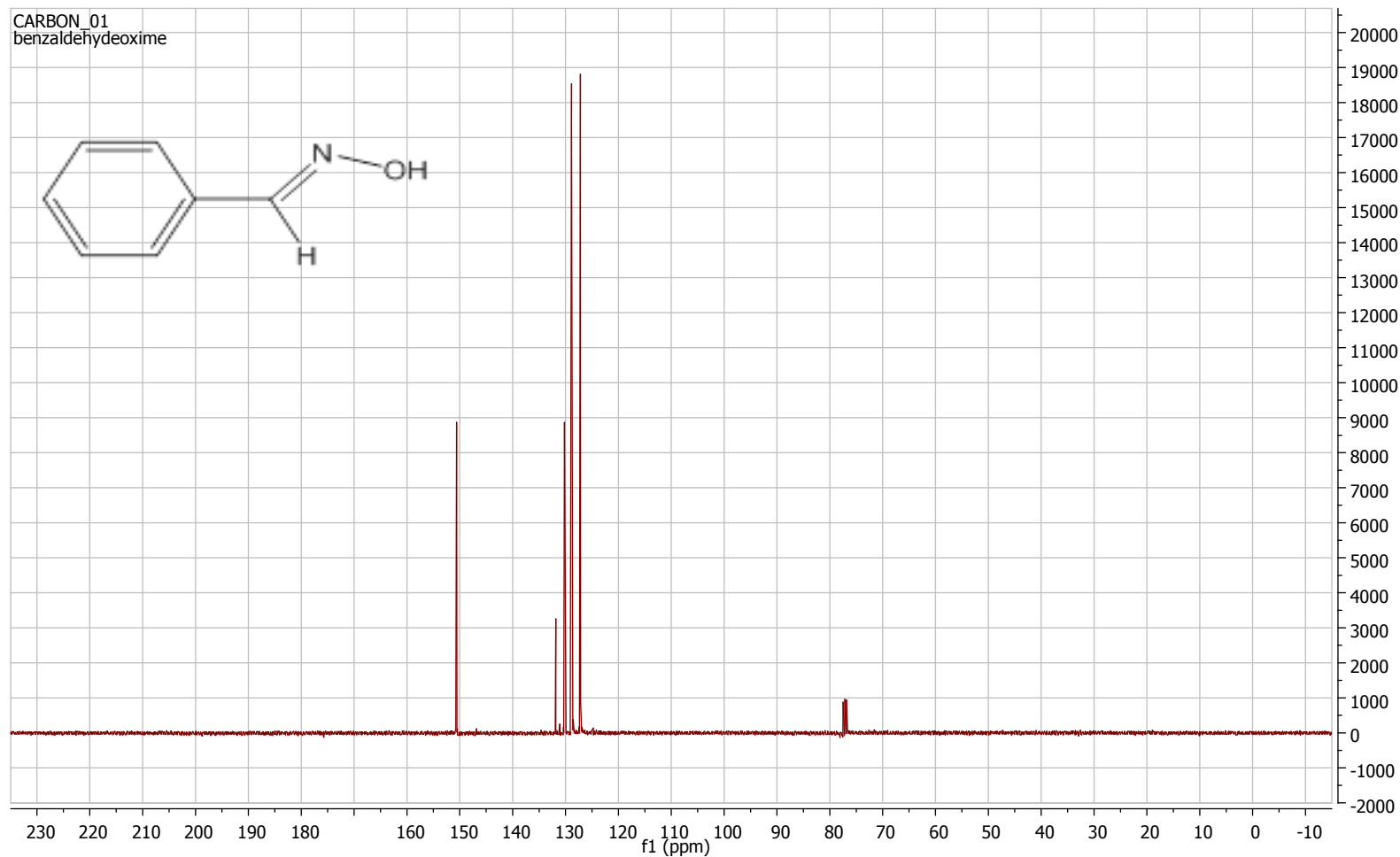
EK 7. Benzaldoksimin FT-IRspektrumu



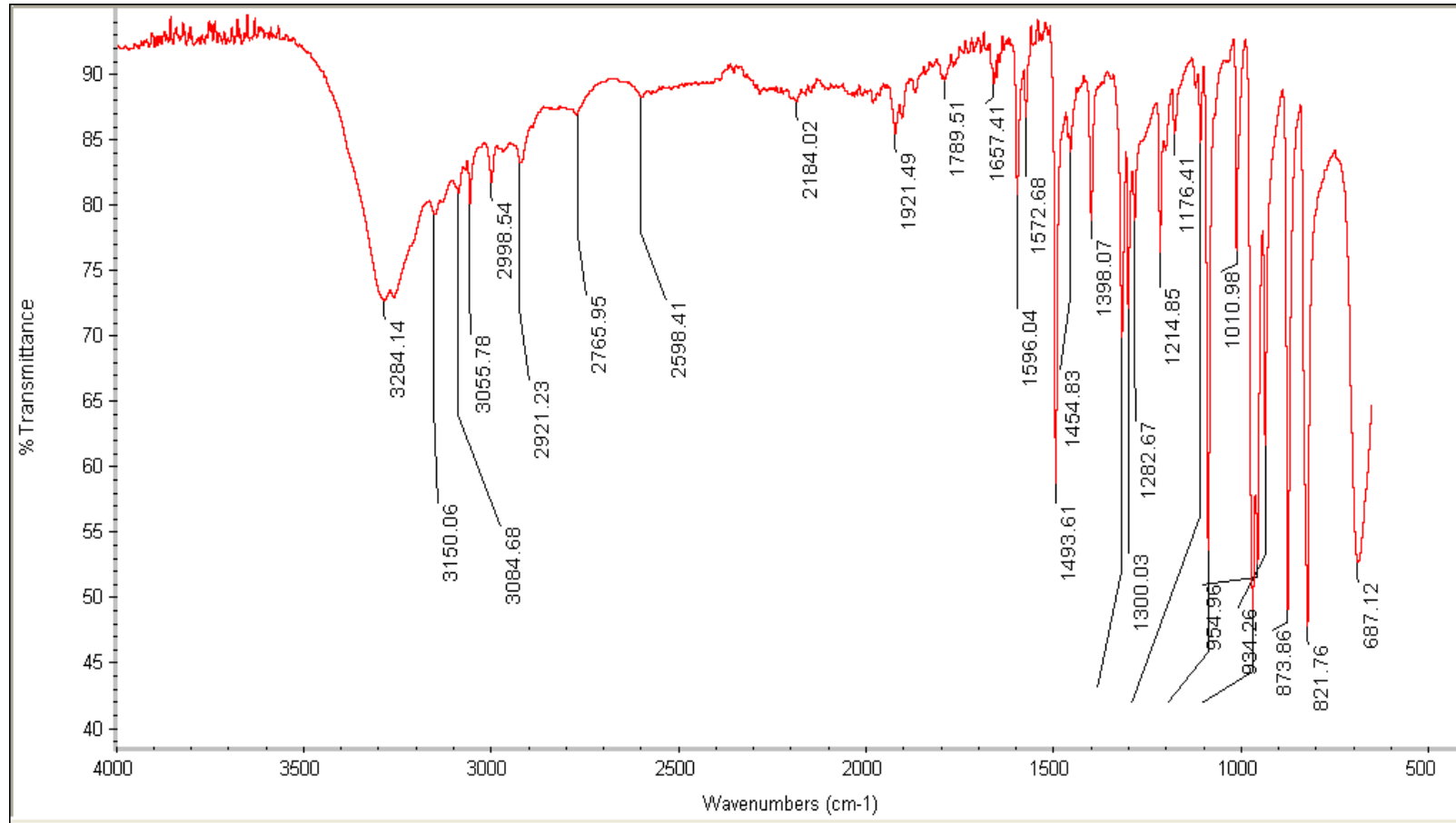
EK 8. Benzaldoksimin (1a) (CDCl_3) 400 MHz ^1H NMR spektrumu



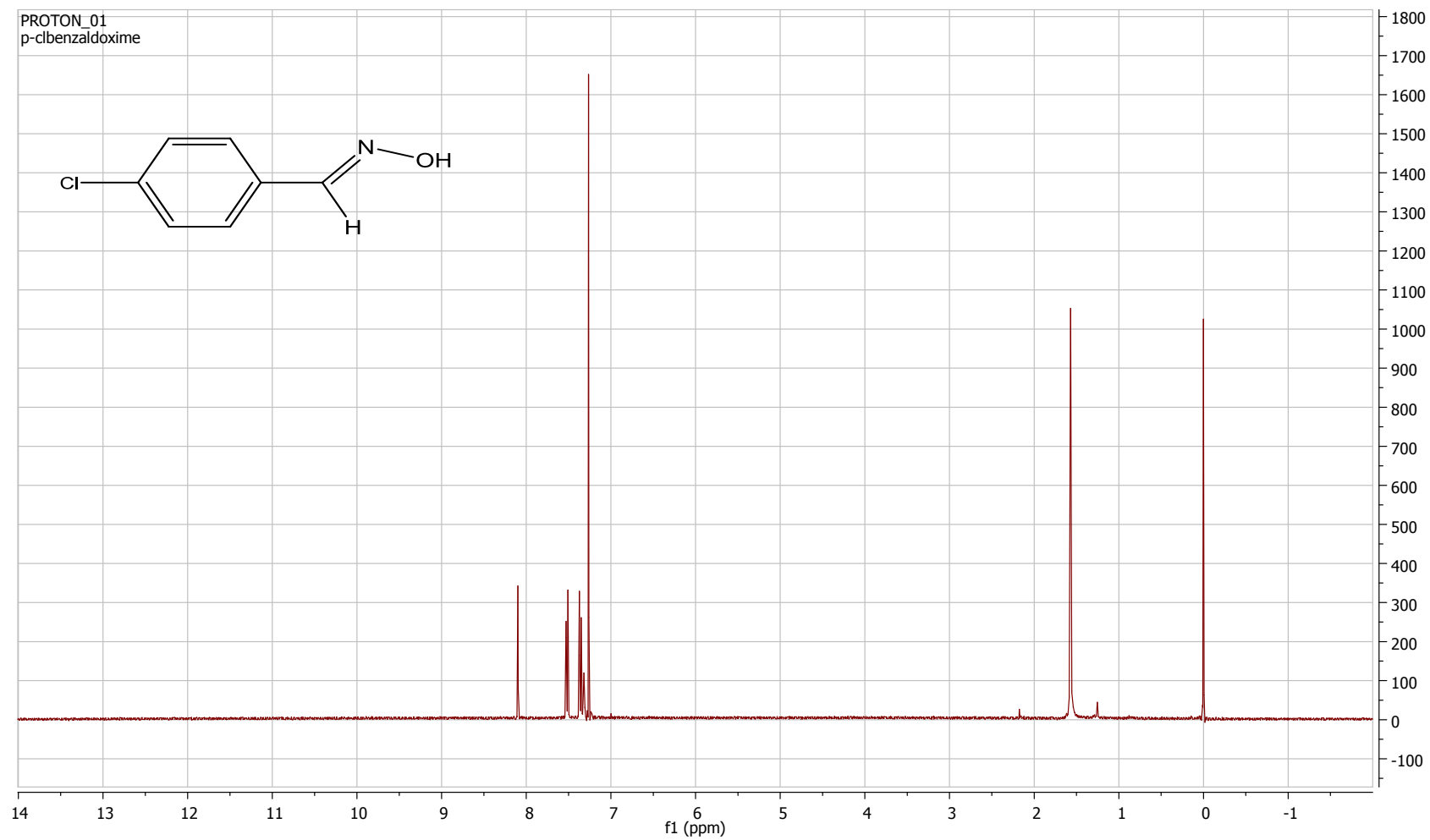
EK 9. Benzaldoksimin (1a) (CDCl₃) 101 MHz ¹³C NMR spektrumu



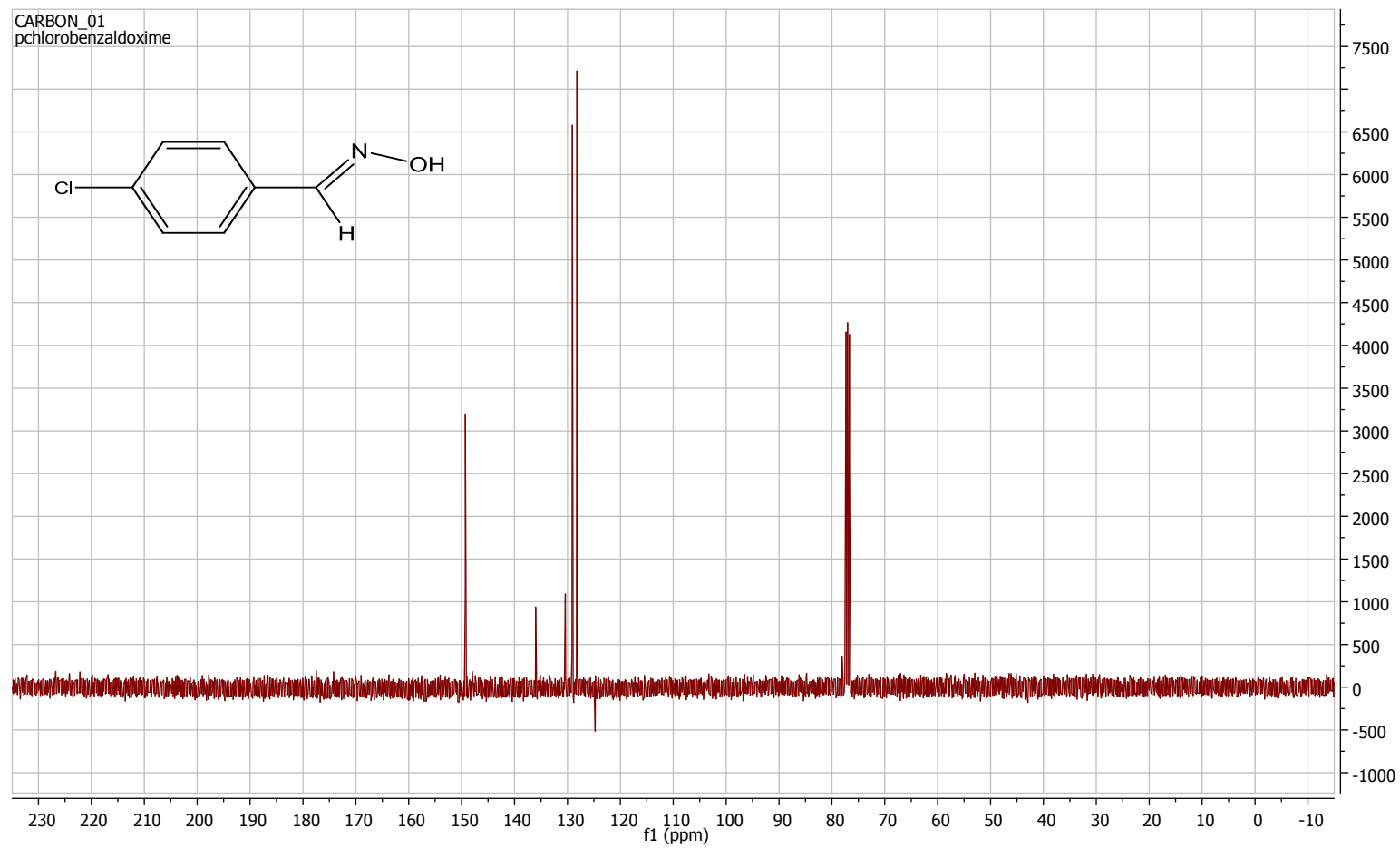
EK 10. p-klorobenzaldoksimin FT-IR Spektrumu



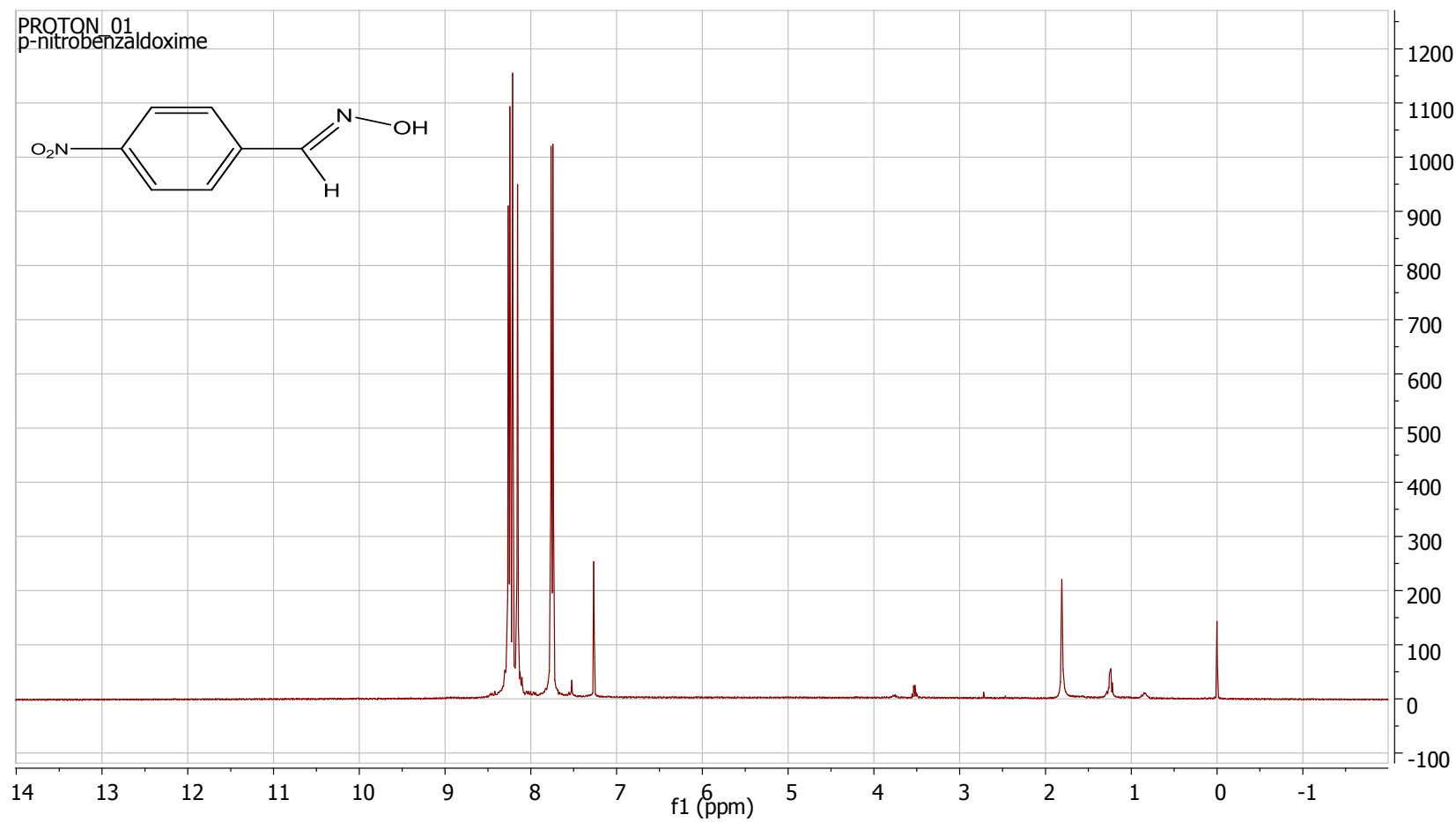
EK 11. p-klorobenzaldoksimin (1d) (CDCl₃) 400 MHz ¹H NMR spektrumu



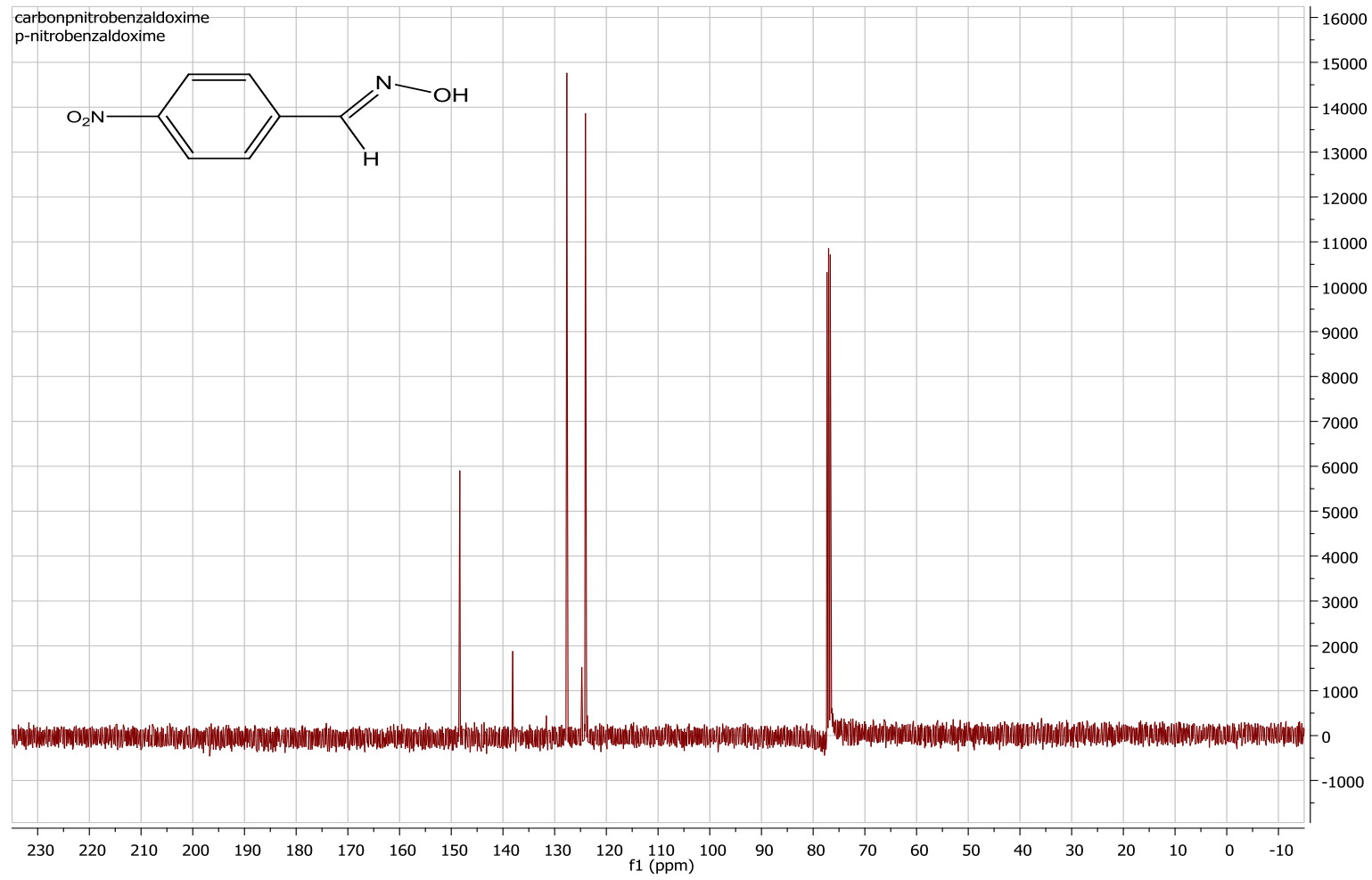
EK 12. p-klorobenzaldoksimin (1d) (CDCl_3) 101 MHz ^{13}C NMR spektrumu



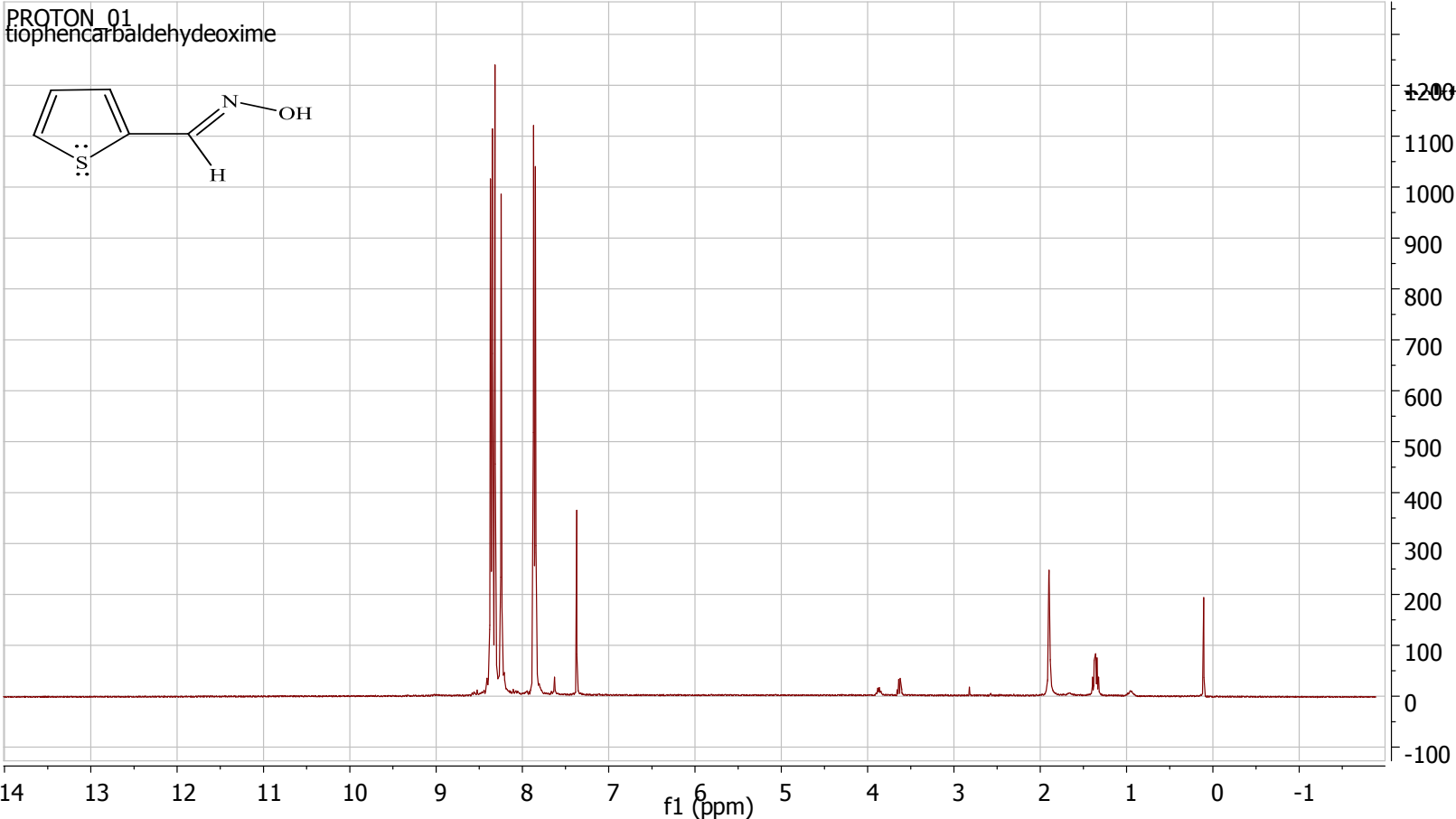
EK 13. p-nitrobenzaldehyt oksimin (1c) (CDCl_3) 400 MHz ^1H NMR spektrumu



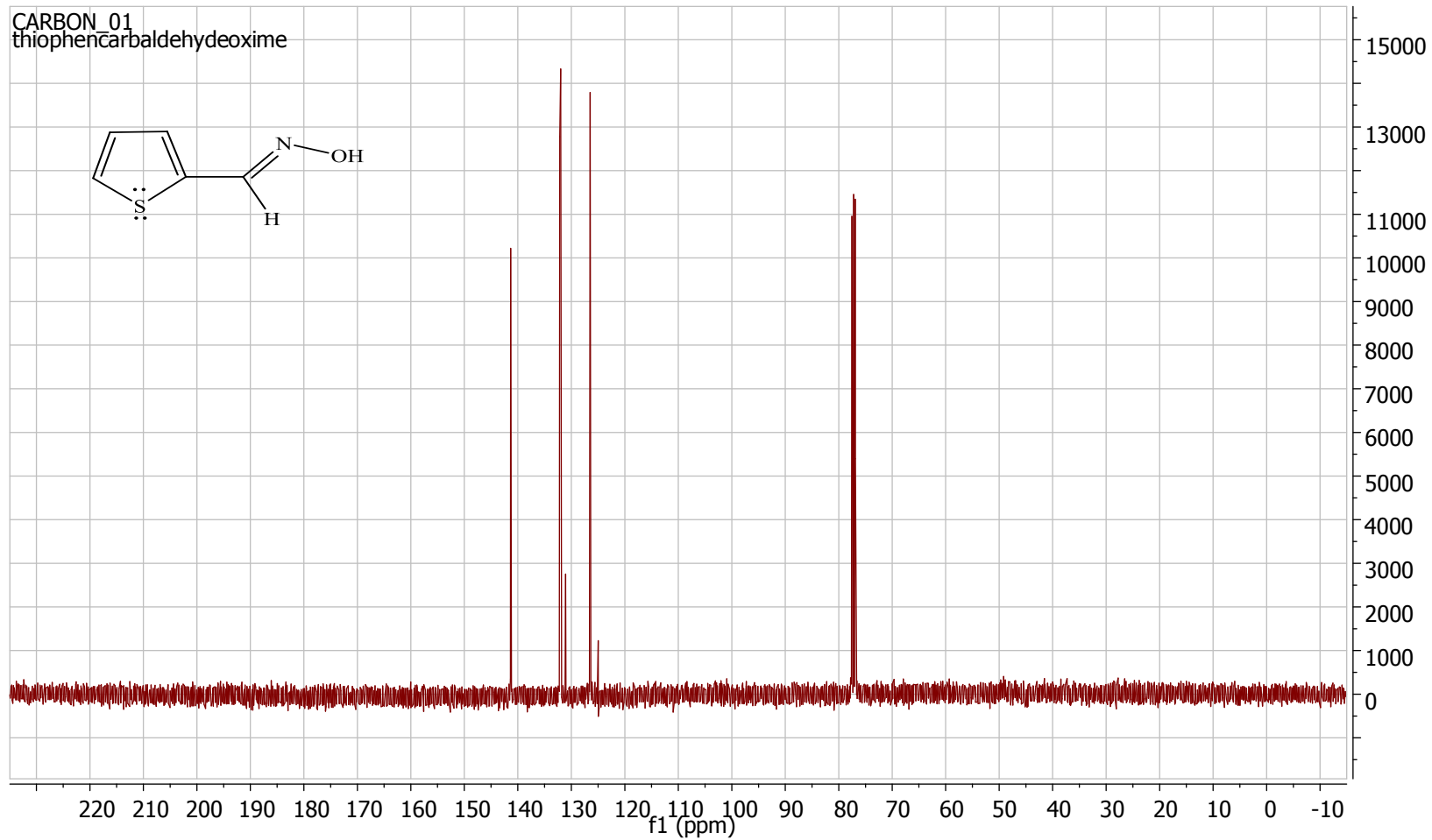
EK 14. p-nitrobenzaldehyt oksimin (1c) (CDCl₃) 101 MHz ¹³C NMR spektrumu



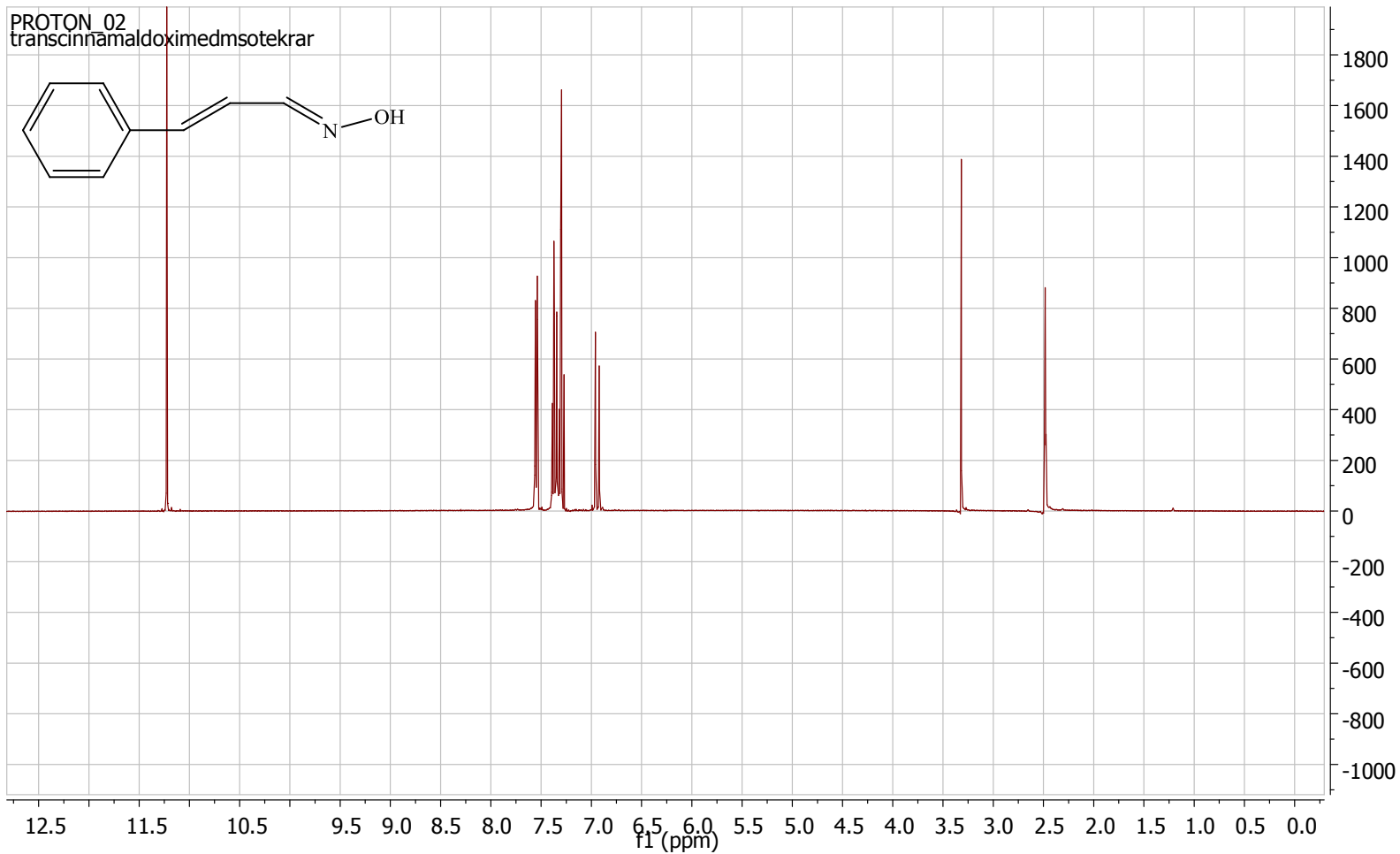
EK 15. tiyofen-2-karbaldehit oxime (1f) in CDCl₃ 400 MHz ¹H NMR spektrumu



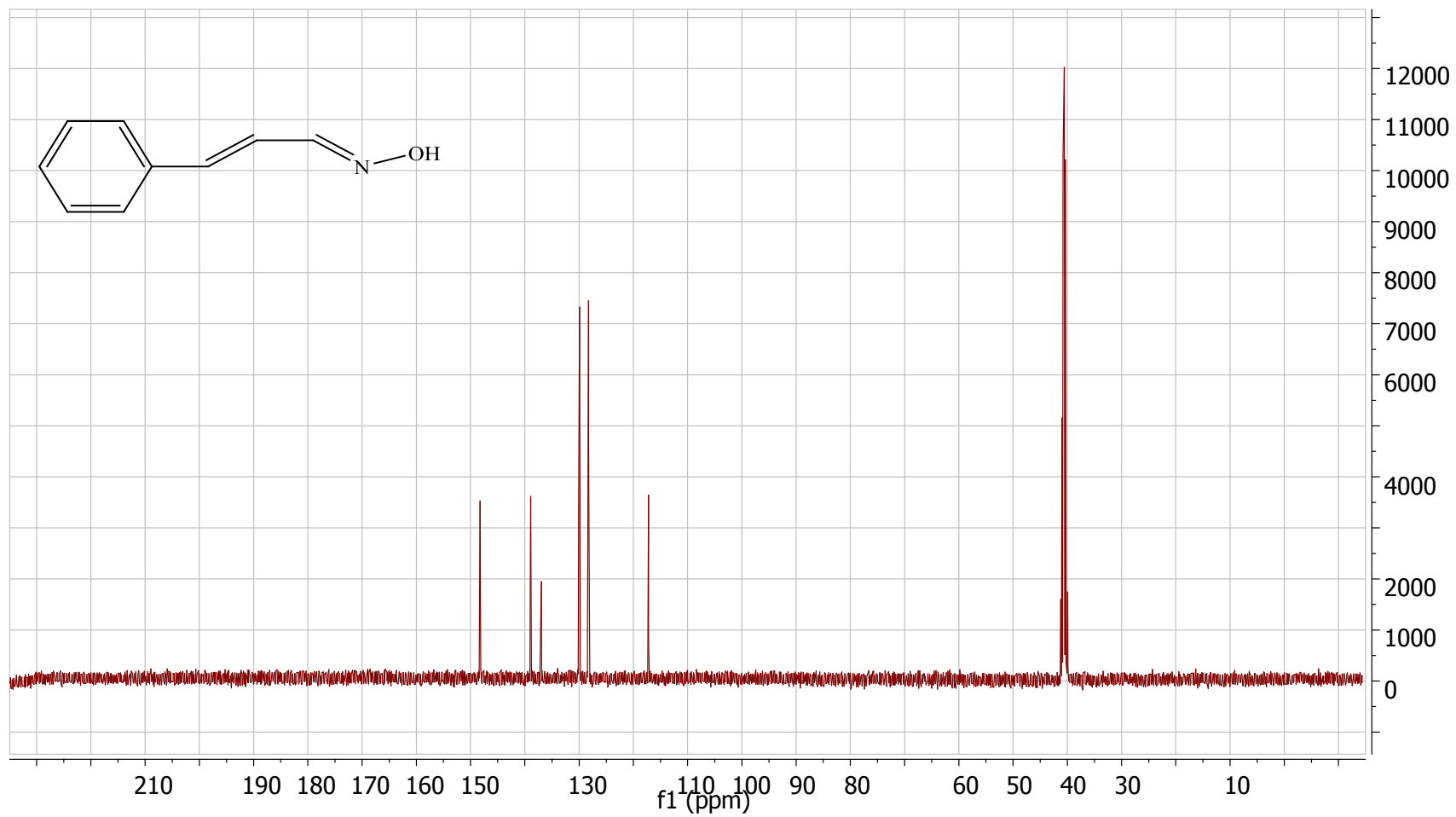
EK 16. tiyofen-2-karbaldehit oksimin (1f)(CDCl₃) 101 MHz ¹³C NMR spektrumu



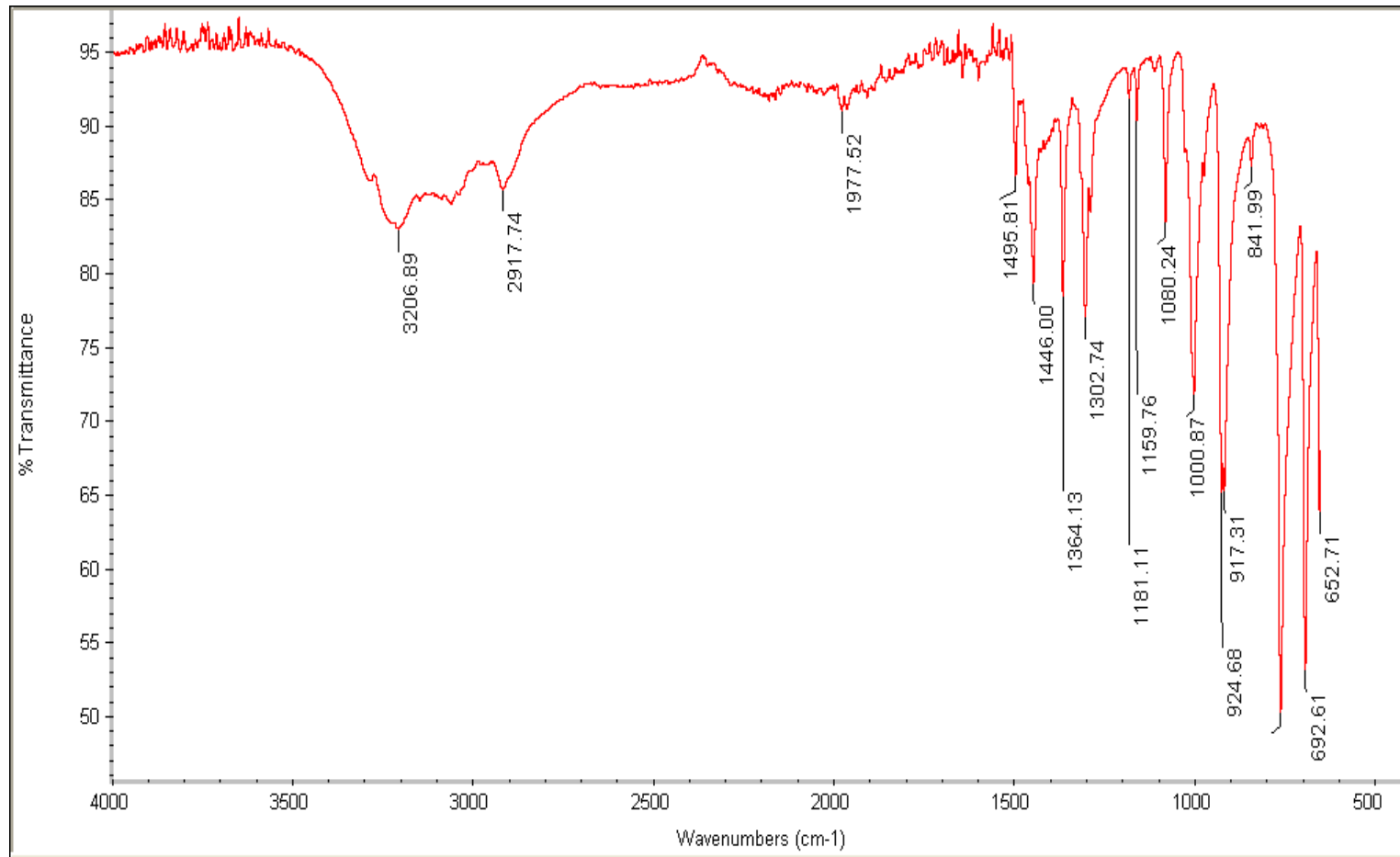
EK 17. Trans sinnamaldoksimin (1g) (DMSO) 400 MHz ¹H NMR spektrumu



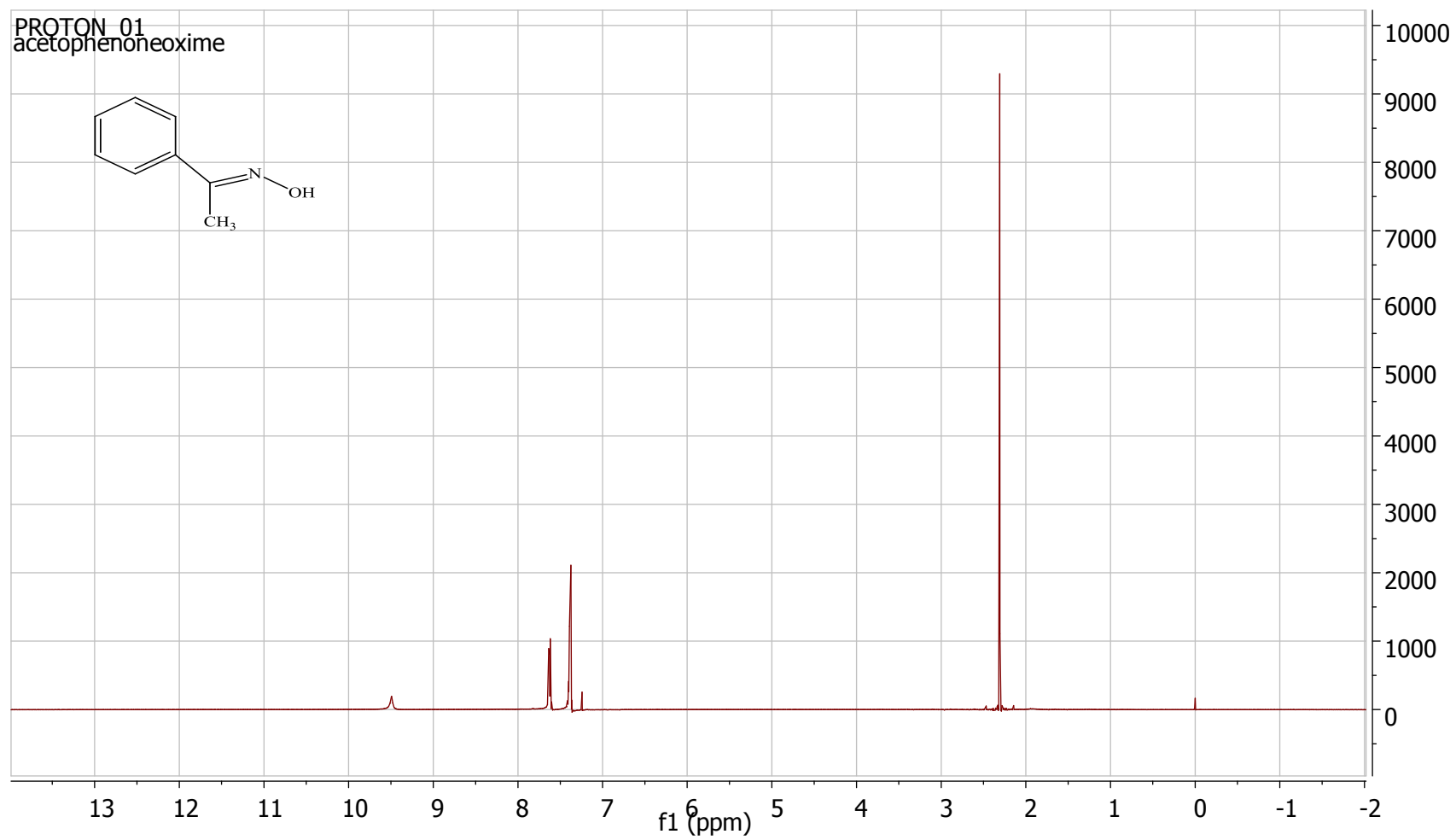
EK 18. Trans sinnamaldoksimin (1g) (DMSO) 101 MHz ^{13}C NMR spektrumu



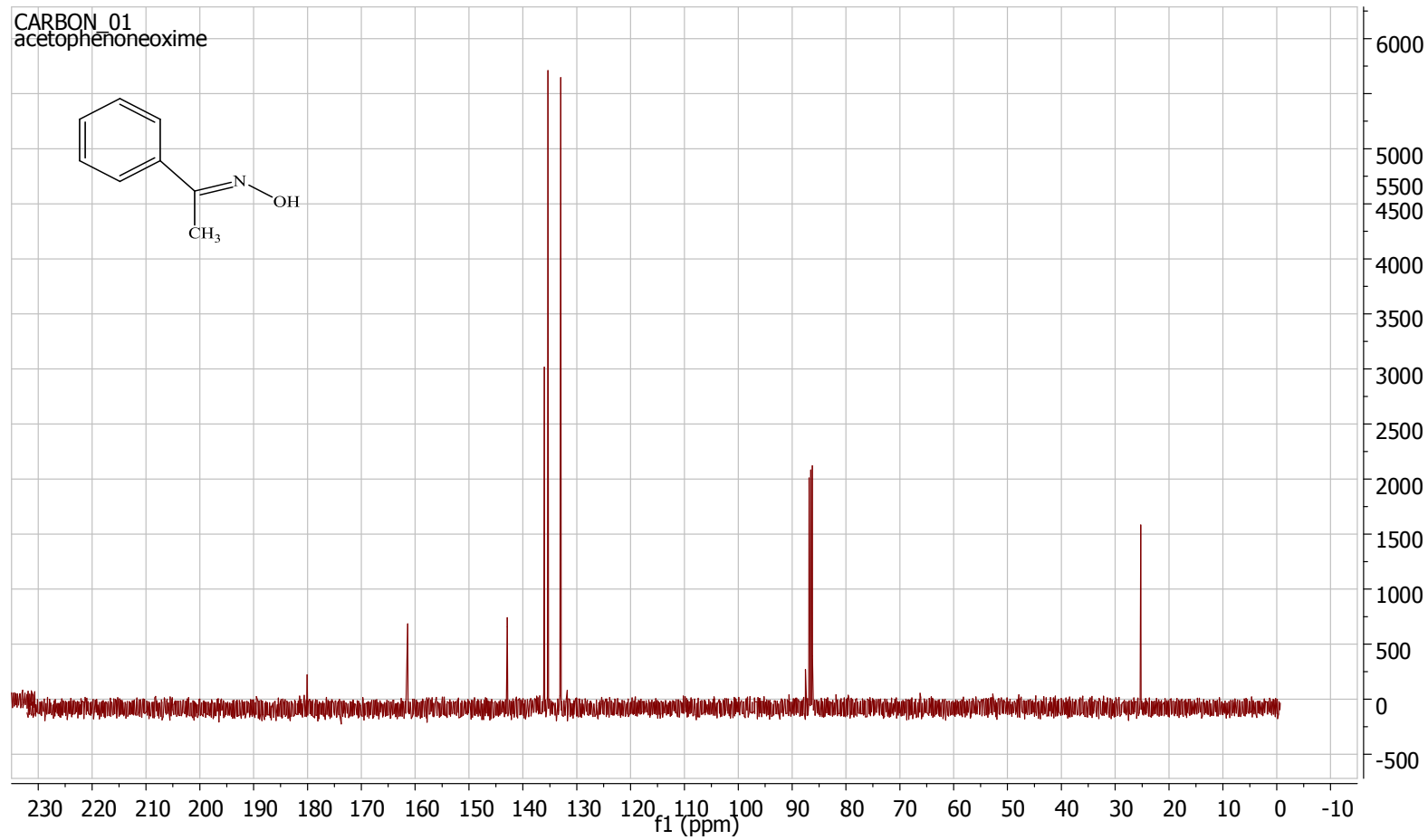
EK 19. Asetofenon oksim FT-IR Spektrumu



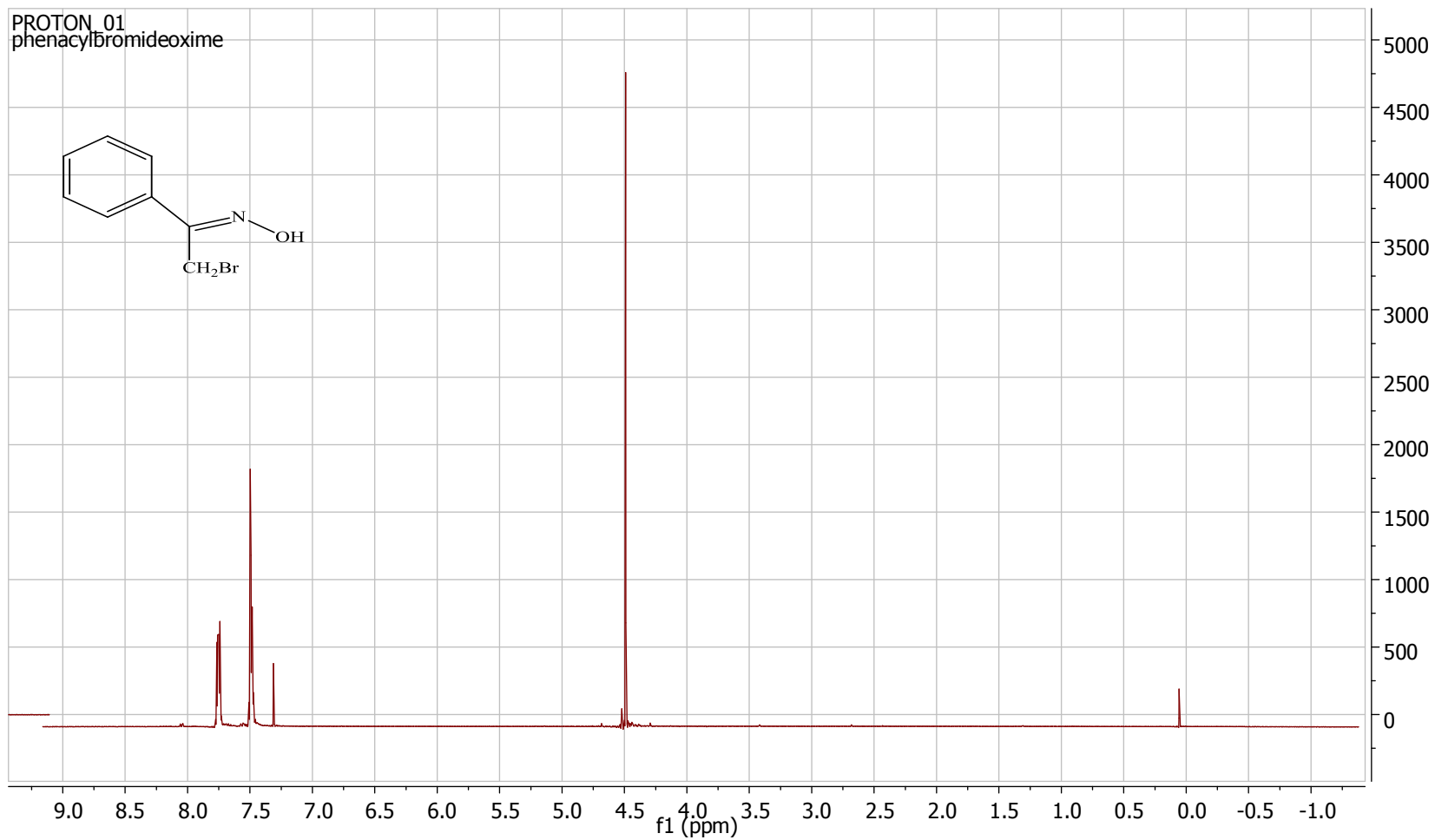
EK 20. Asetofenon oksimin (1i) (CDCl_3) 400 MHz ^1H NMR spektrumu



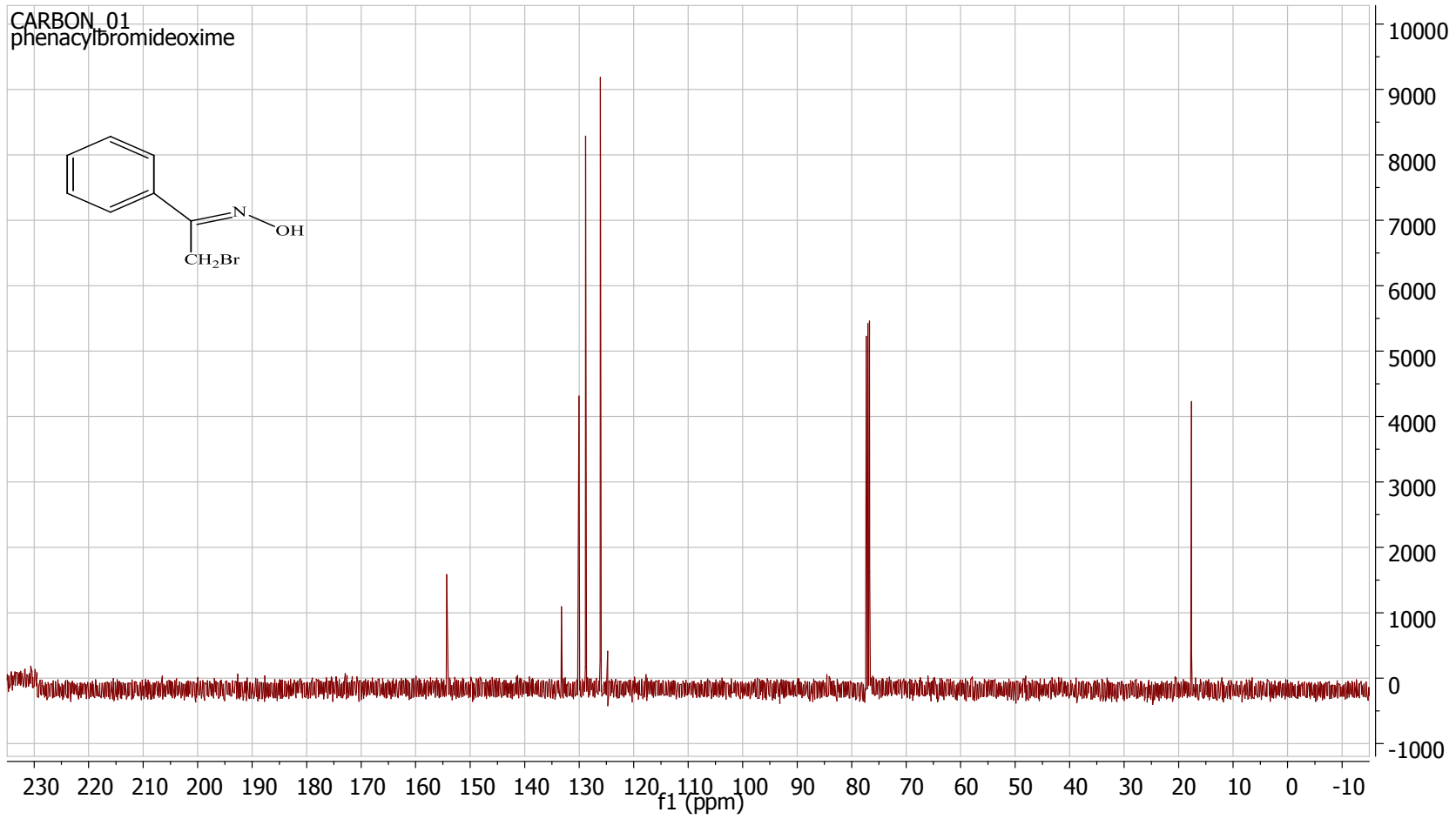
EK 21. Asetofenon oksimin (1i) (CDCl_3) 101 MHz ^{13}C NMR spektrumu



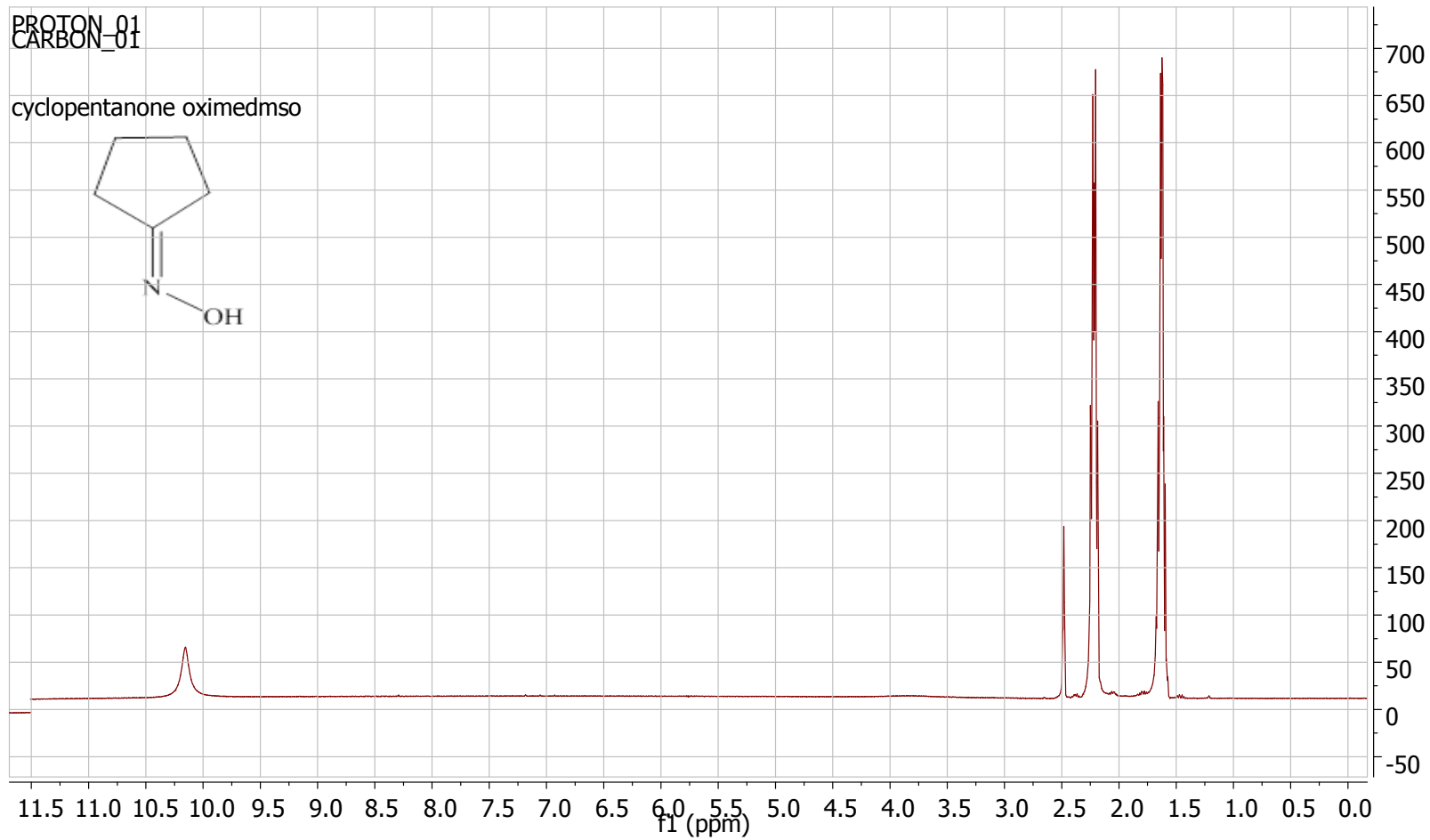
EK 22. Fenasilbromür oksimin (1h) (CDCl₃) 400 MHz ¹H NMR spektrumu



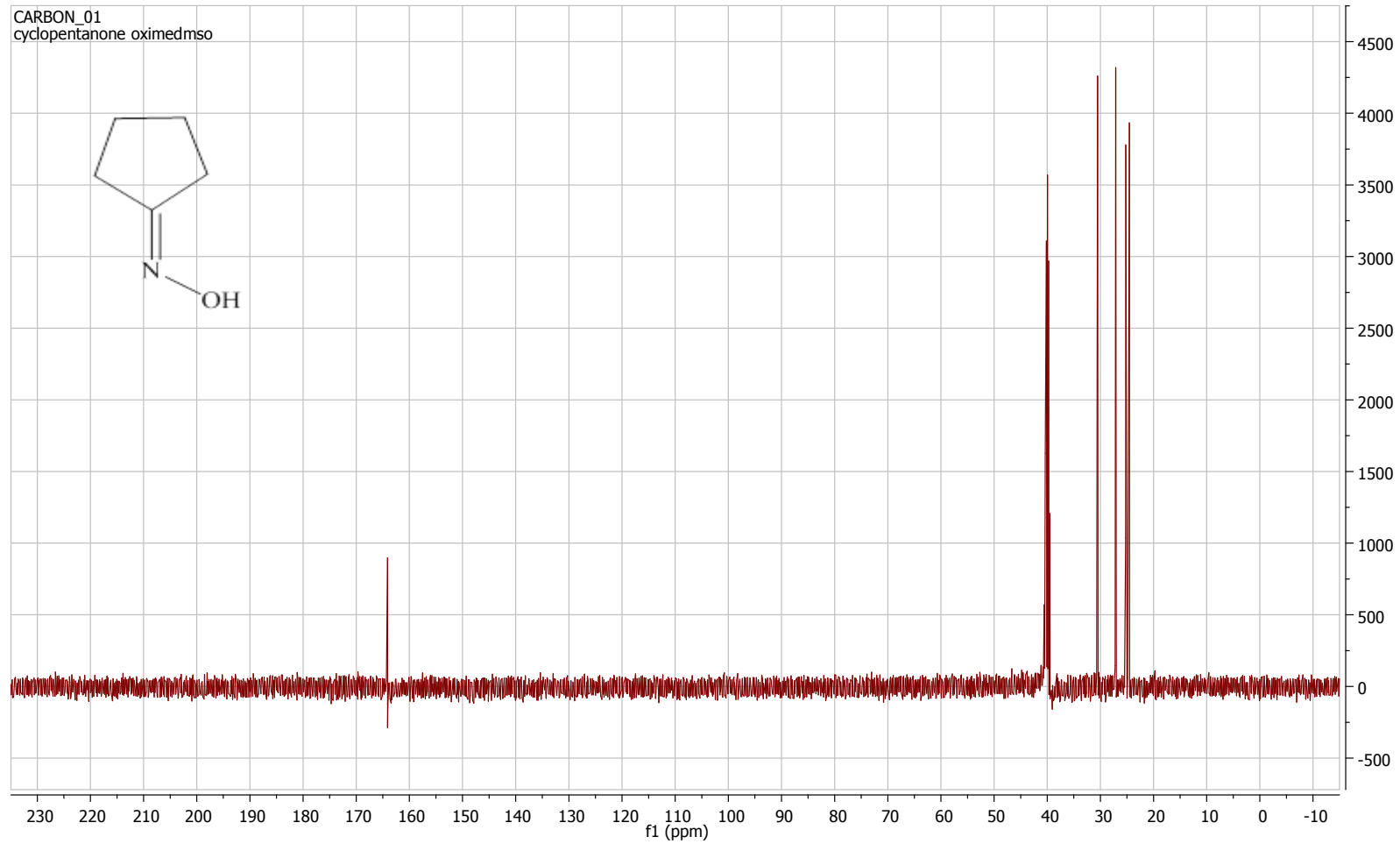
EK 23. Fenasilbromür oksimin (1h) (CDCl₃) 101 MHz ¹³C NMR spektrumu



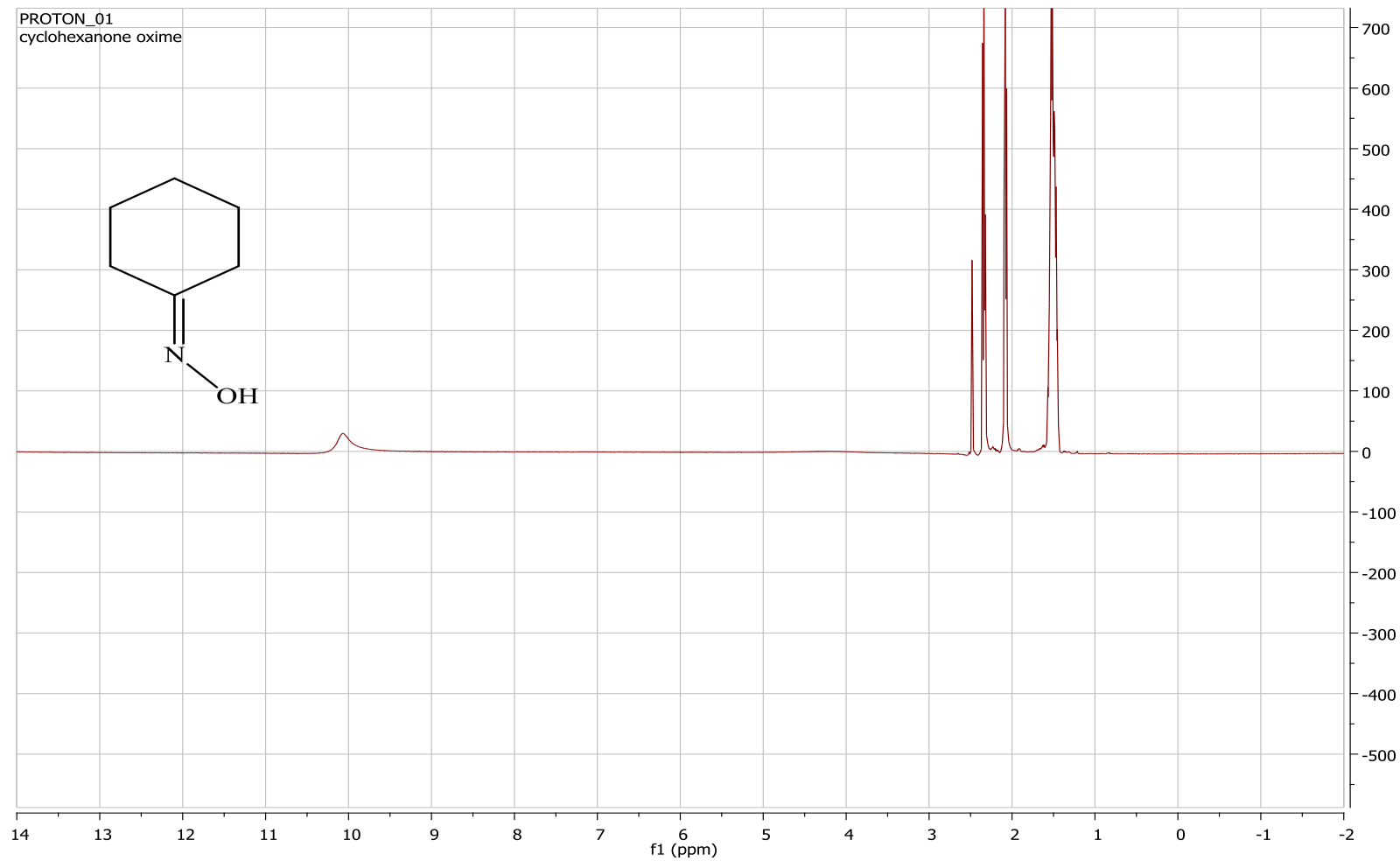
EK 24. Siklopentanon oksimin (1j) (DMSO) 400 MHz ¹H NMR spektrumu



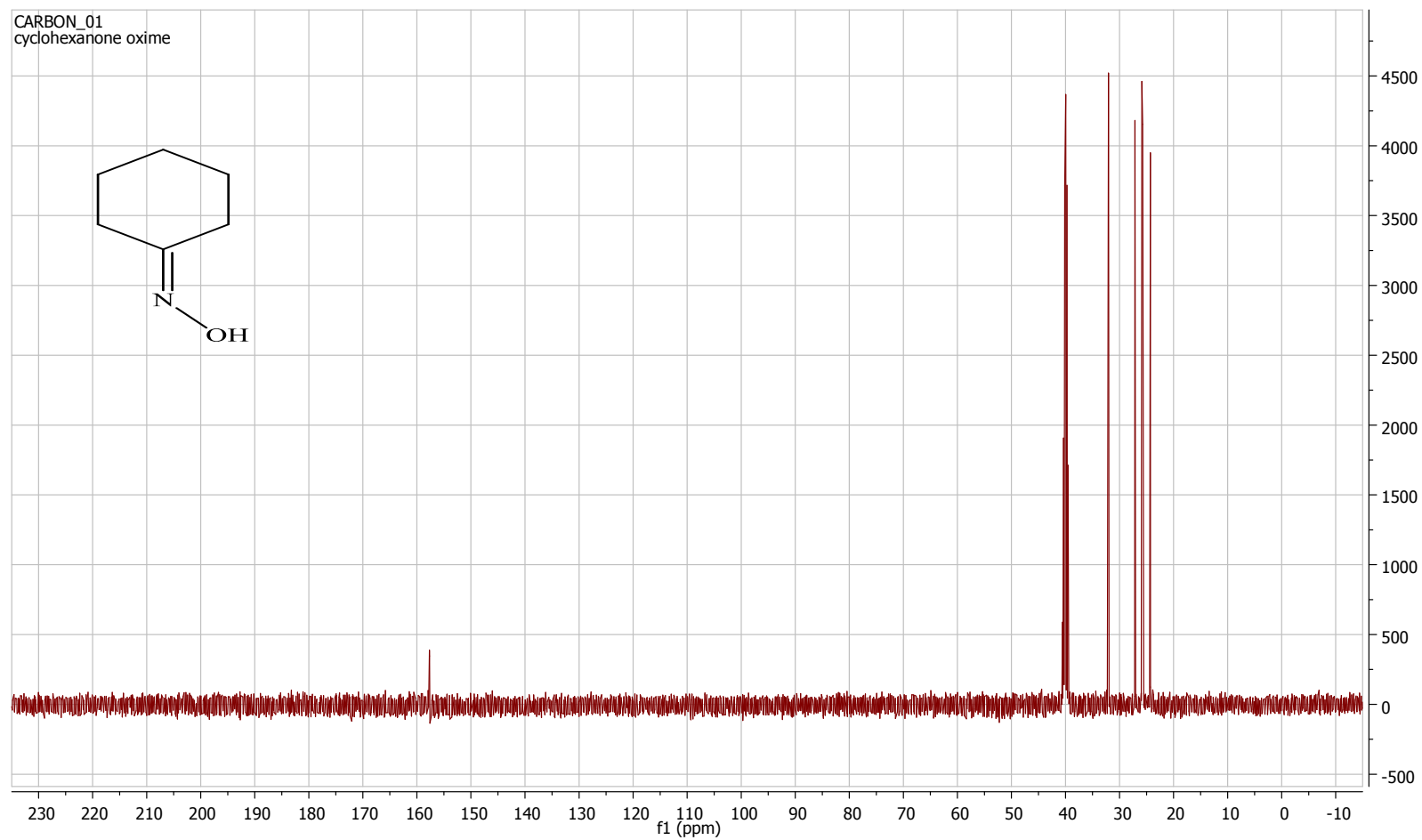
EK 25. Sikloptanon oksimin (1j) (DMSO) 101 MHz ^{13}C NMR spektrumu



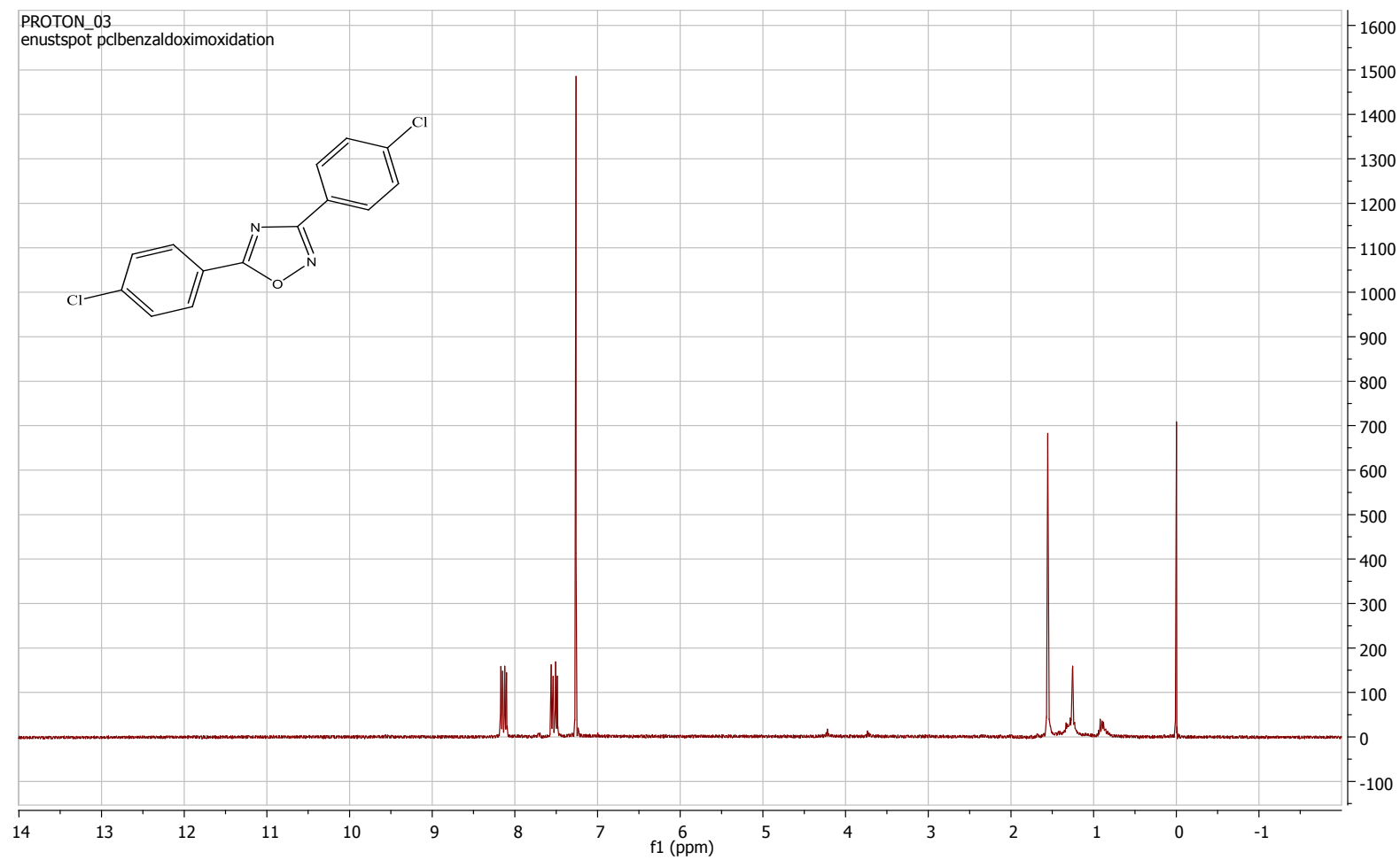
EK 26. Siklohegzanon oksimin (1k) (DMSO) 400 MHz ^1H NMR spektrumu



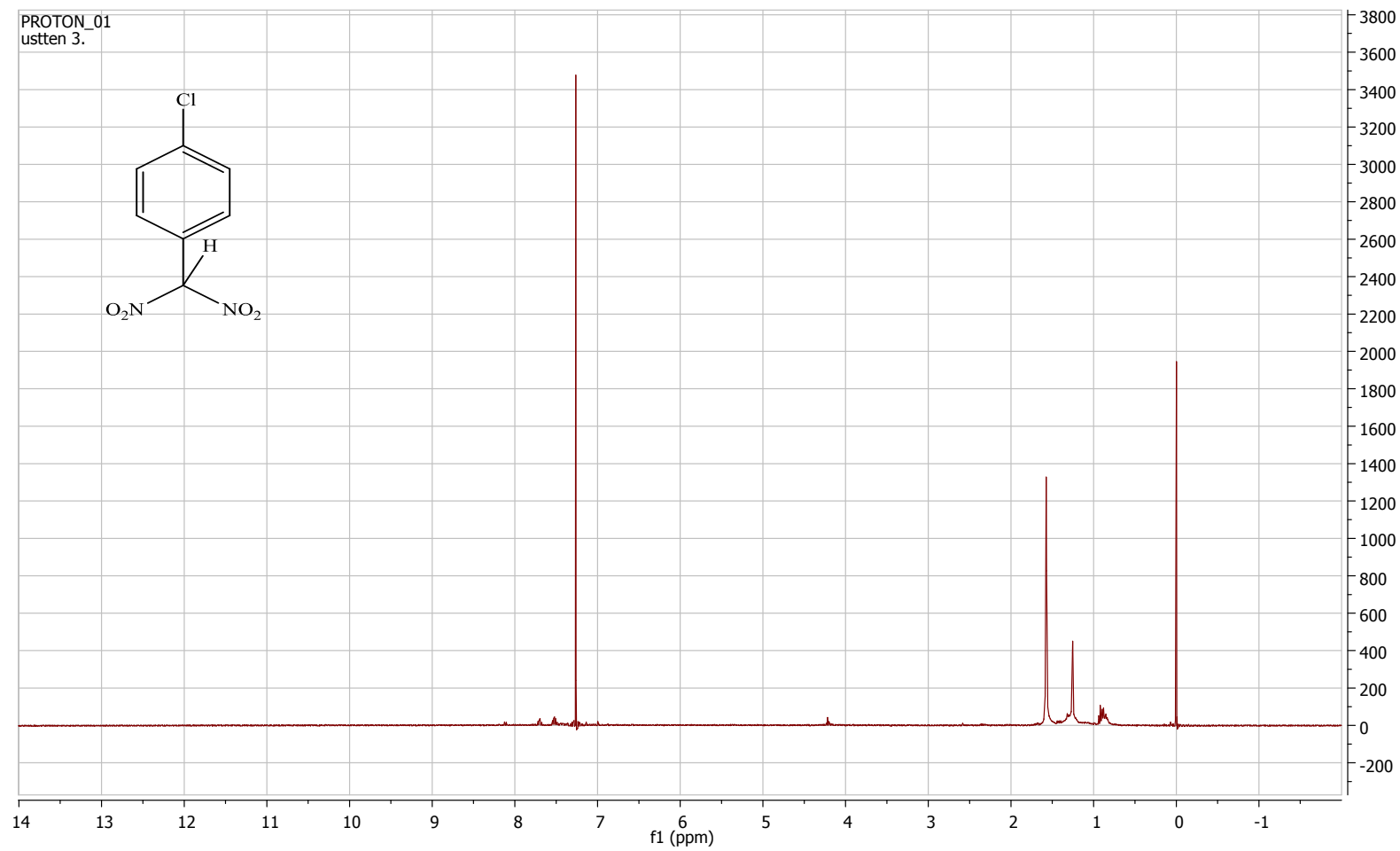
EK 27. Siklohegzanon oksimin (1k) (DMSO) 101 MHz ^{13}C NMR spektrumu



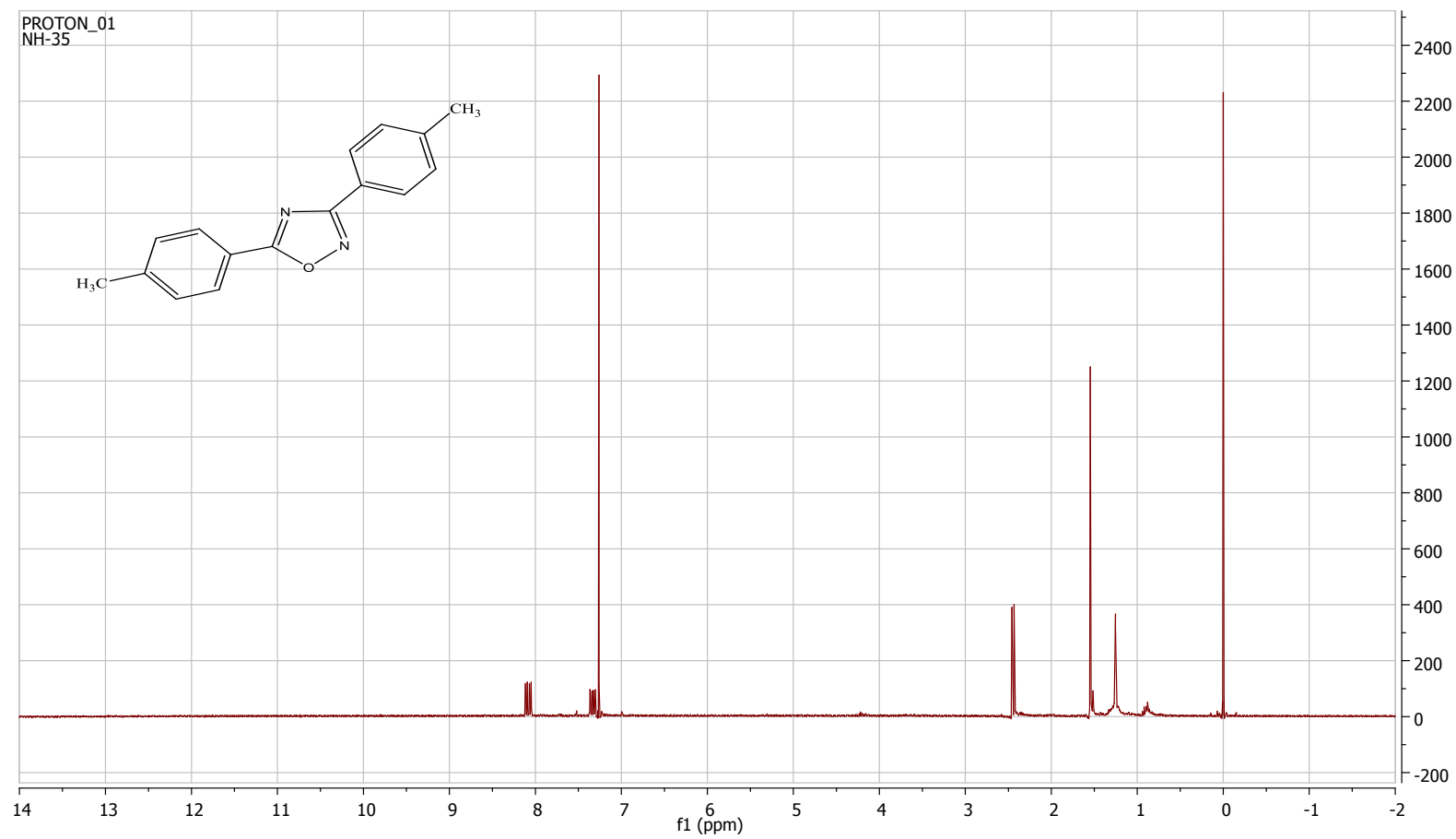
EK 28. 3,5-bis(4-klorofenil)-1,2,4-okzadiazol ün (CDCl₃) 400 MHz ¹H NMR spektrumu



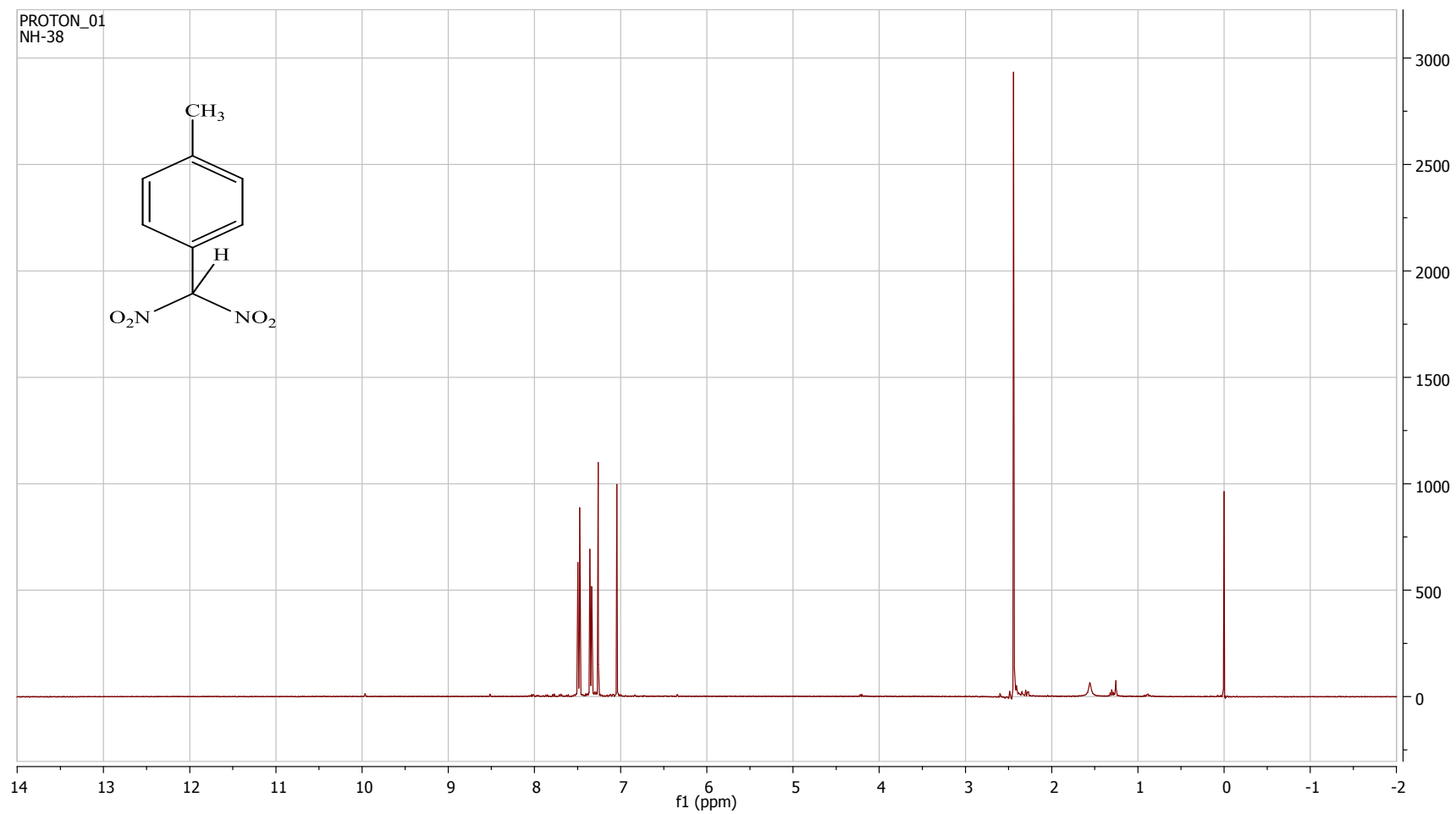
EK 29. 1-kloro-4-(dinitrometil)benzenin (CDCl₃) 400 MHz ¹H NMR spektrumu



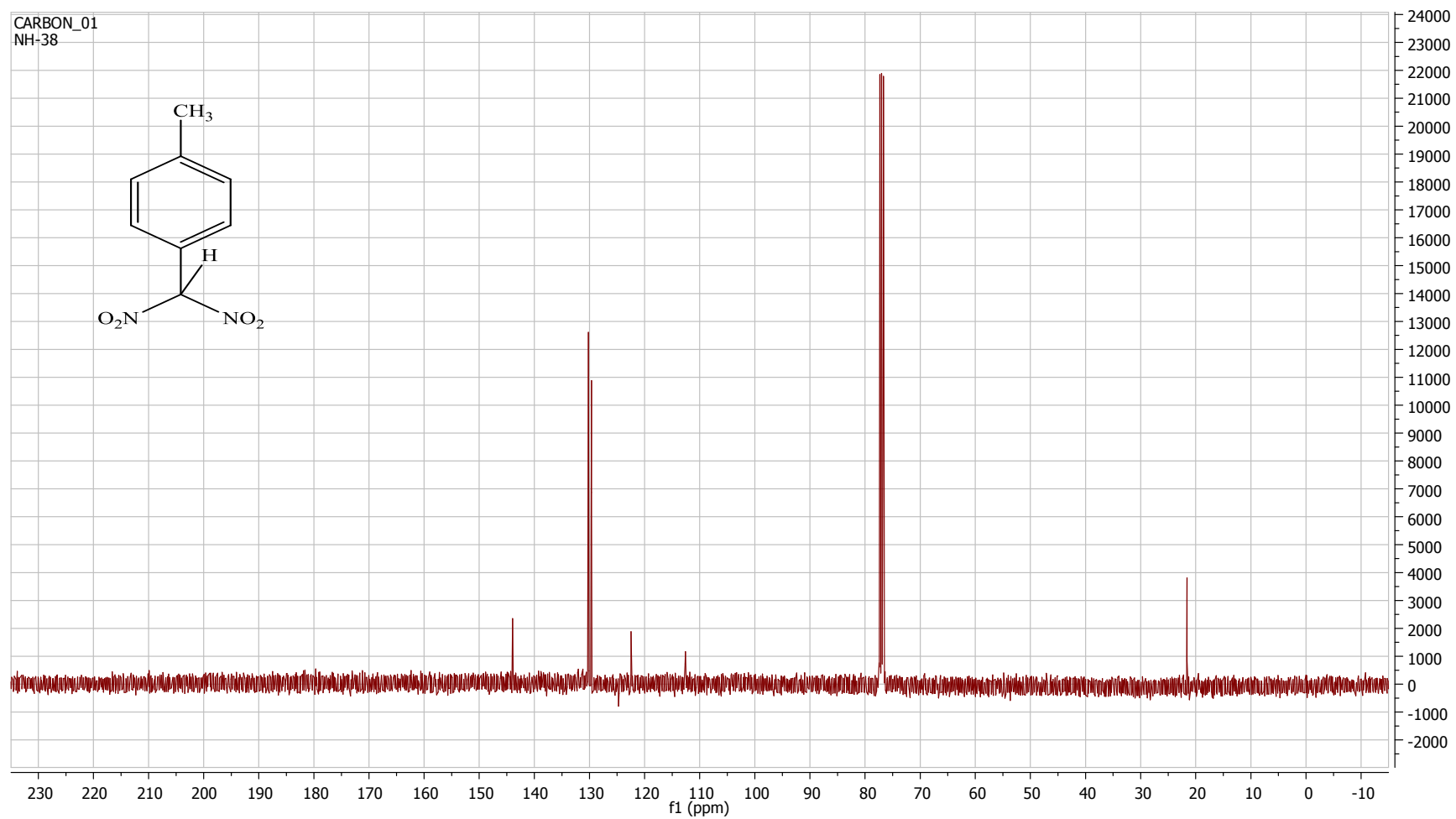
EK 30. 3,5-bis(4-metilfenil)-1,2,4-oksadiazol 400 MHz ^1H NMR spektrumu



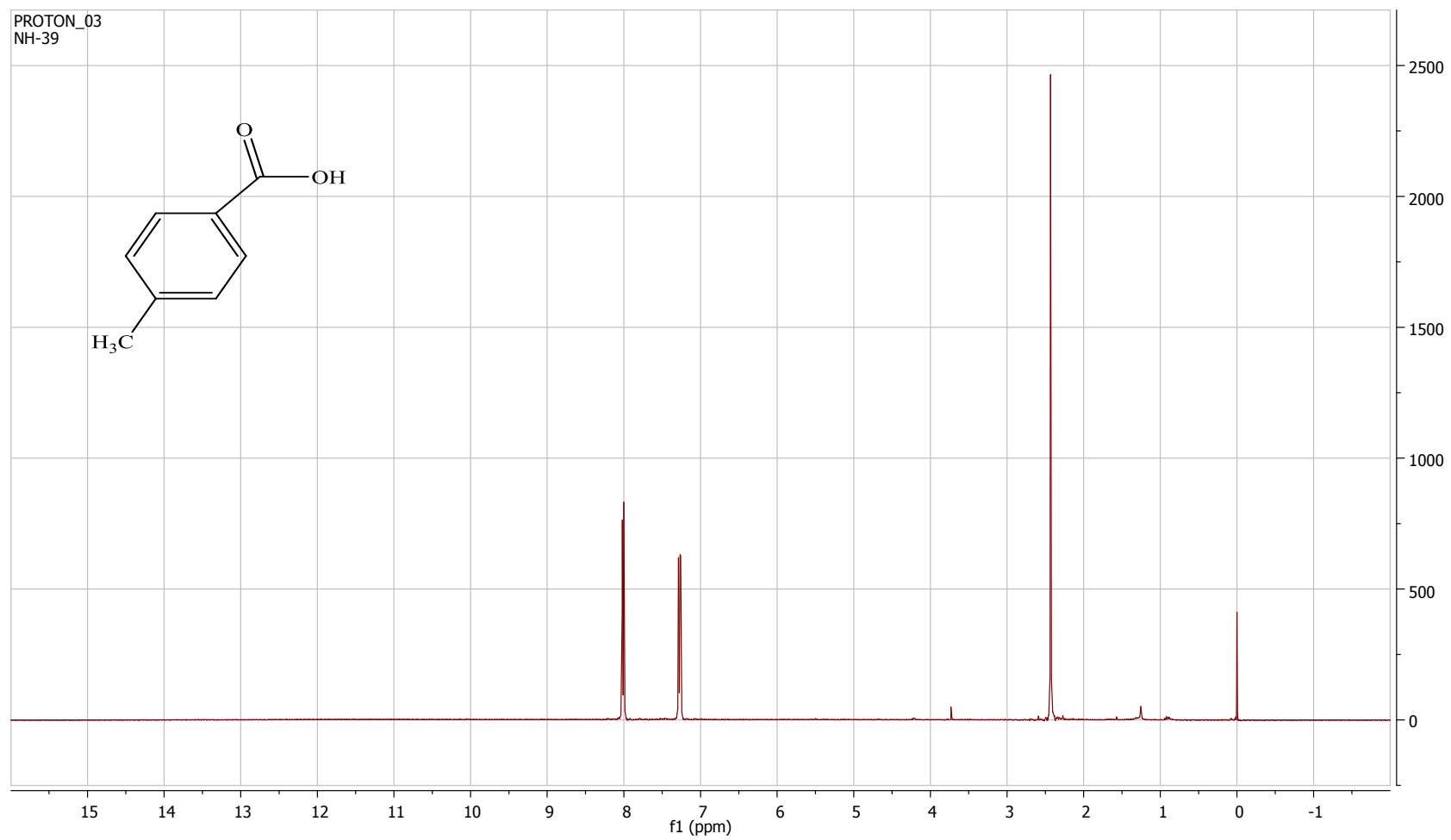
EK 31. 1-(dinitrometil)-4-metilbenzen (CDCl_3) 400 MHz ^1H NMR spektrumu



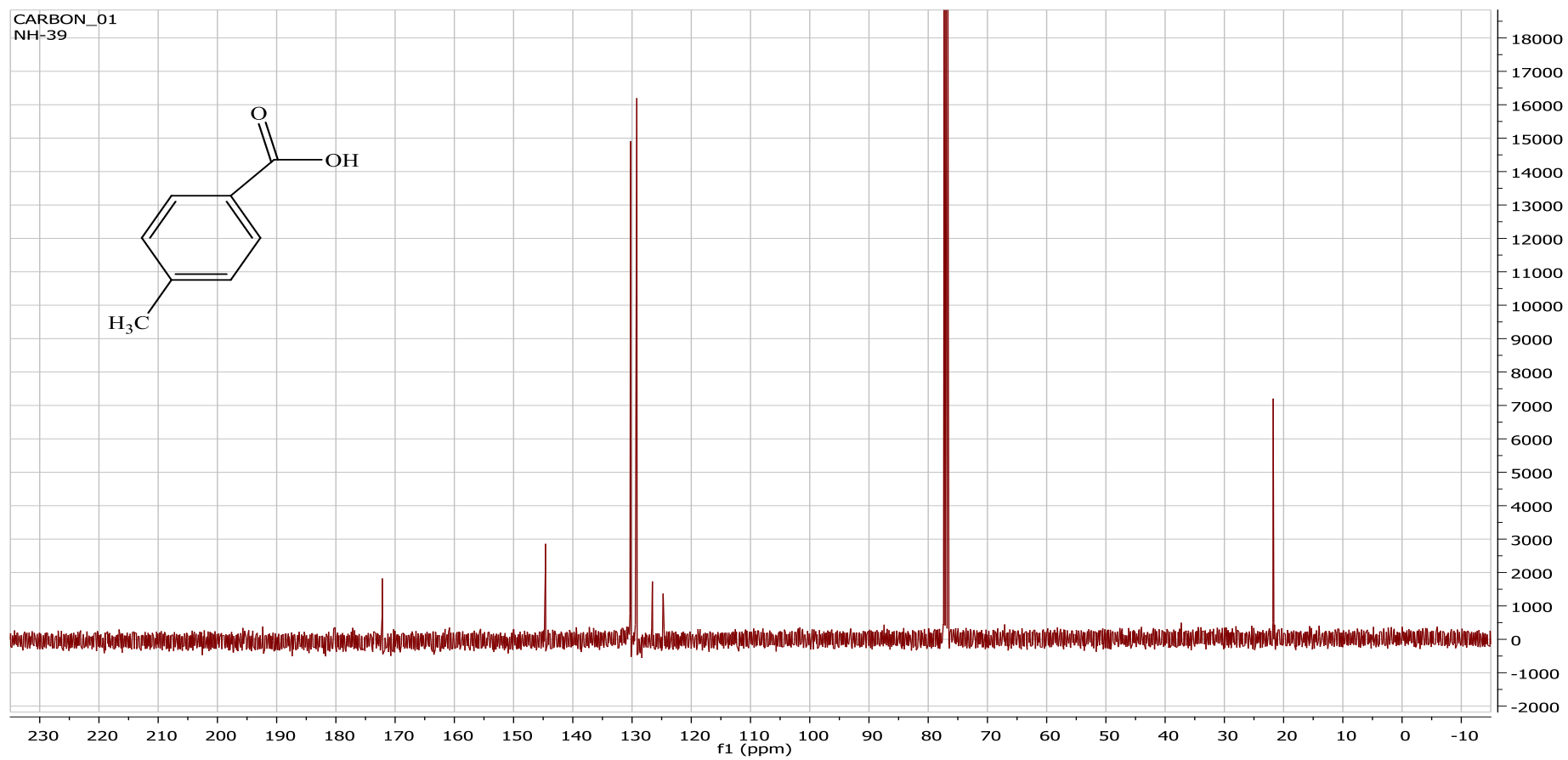
EK 32. 1-(dinitrometil)-4-metillbenzenin (CDCl₃) 101 MHz ¹³C NMR spektrumu



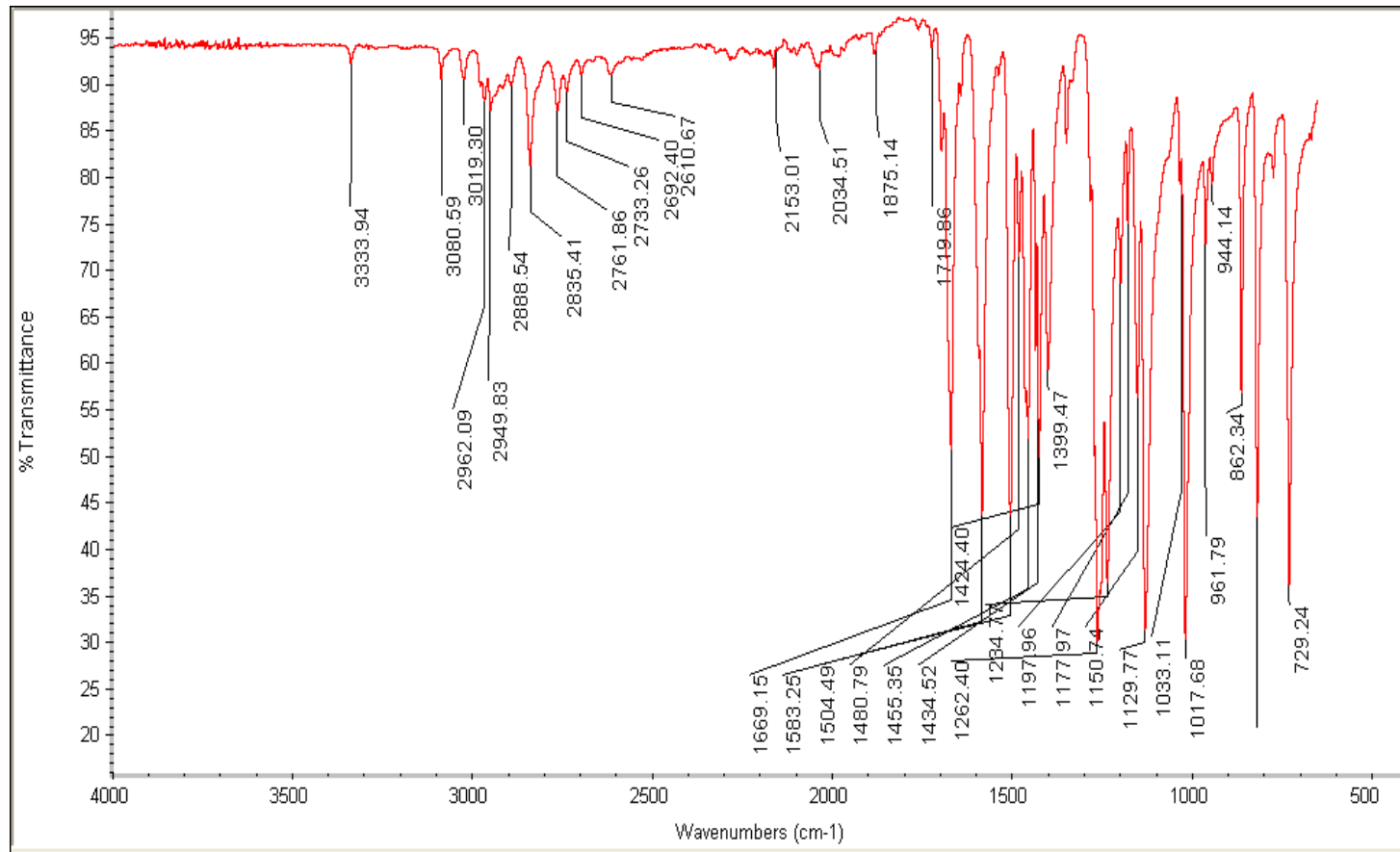
EK 33. 4-Metilbenzoik asidin (CDCl_3) 400 MHz ^1H NMR spektrumu



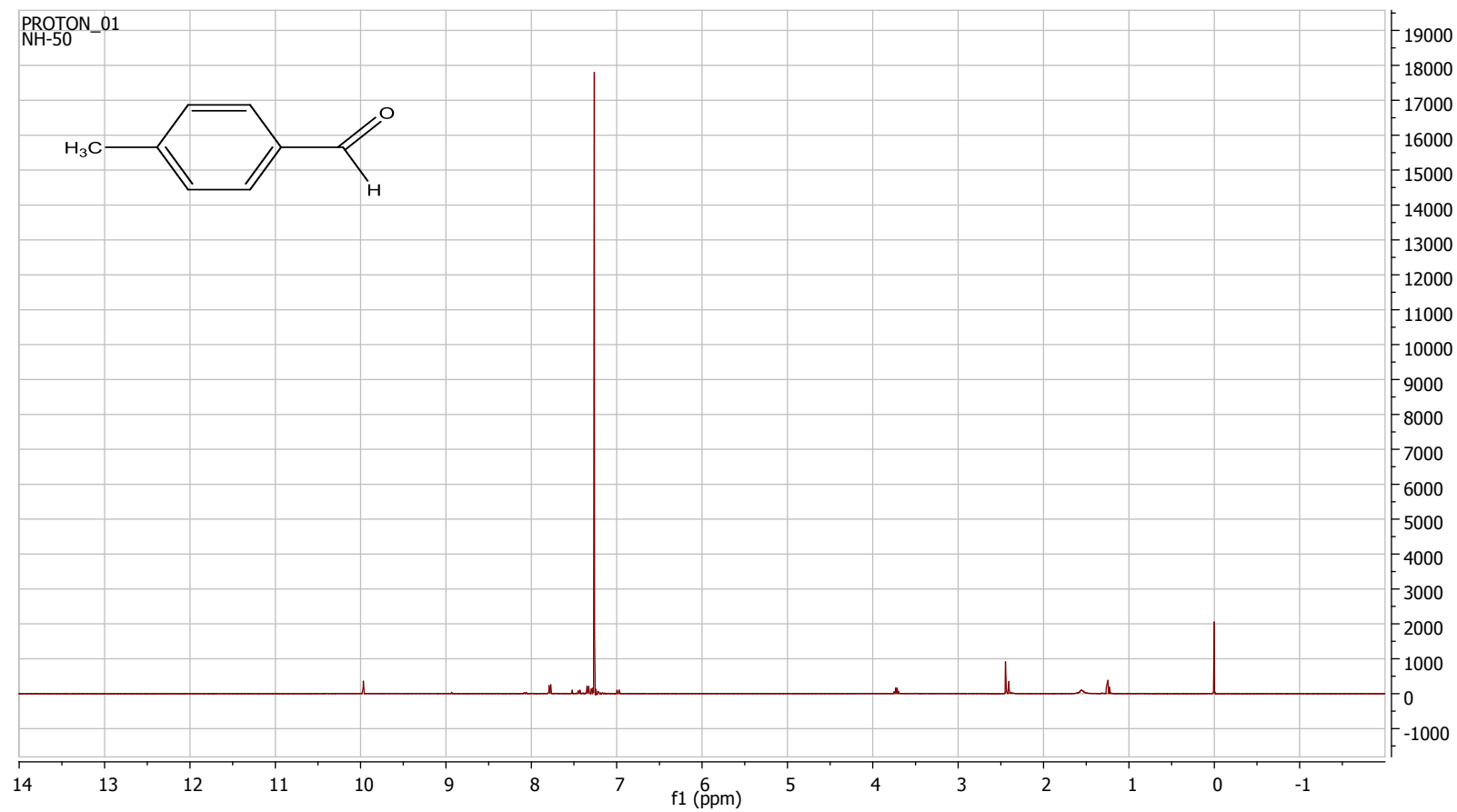
EK 34. 4-Metilbenzoik asidin (CDCl_3) 101 MHz ^{13}C NMR spektrumu



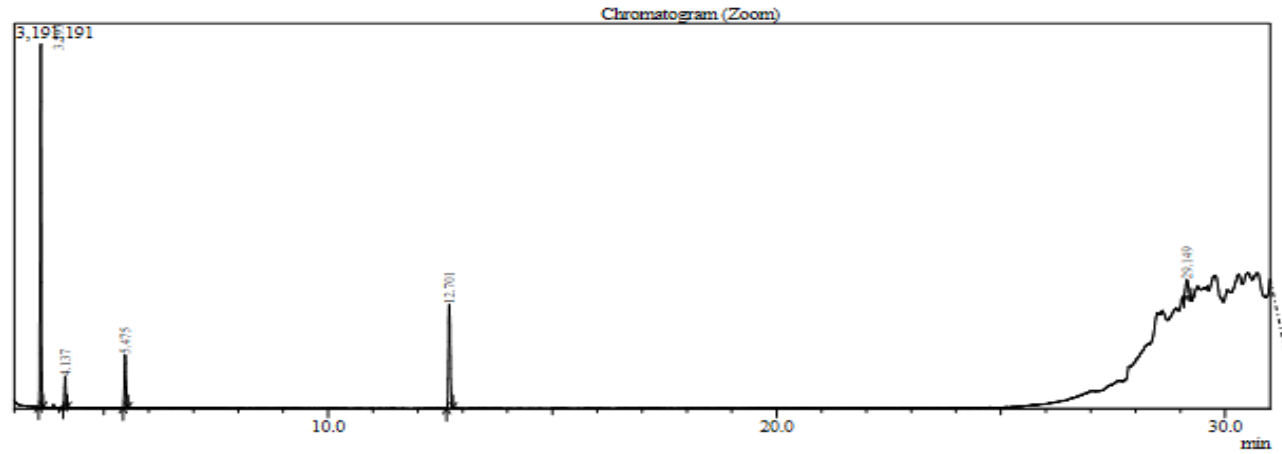
EK 35. 3,4- dimetoksibenzaldehitin FT-IR Spektrumu



EK 36. p-tolualdehitin (2b) (CDCl_3) 400 MHz ^1H NMR spektrumu

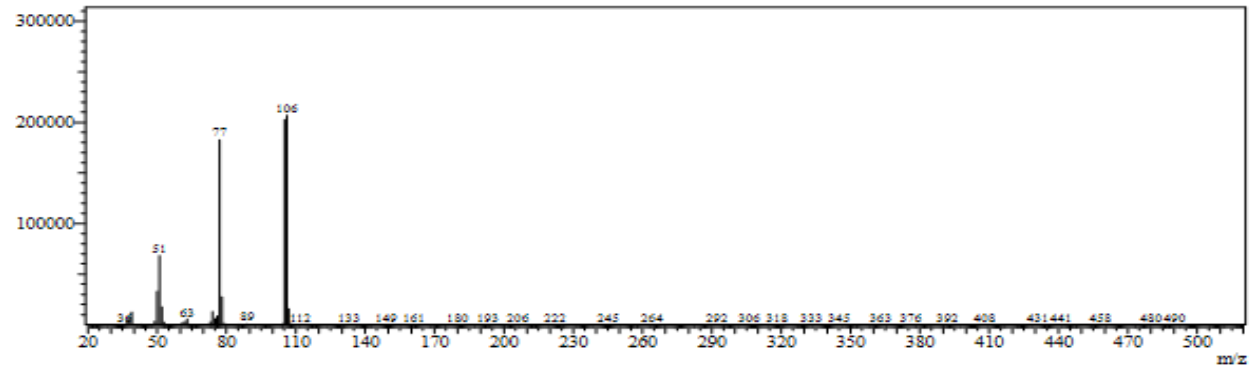


EK 37. Benzaldehid (2c) Bileşinin Kütle Spektrumu

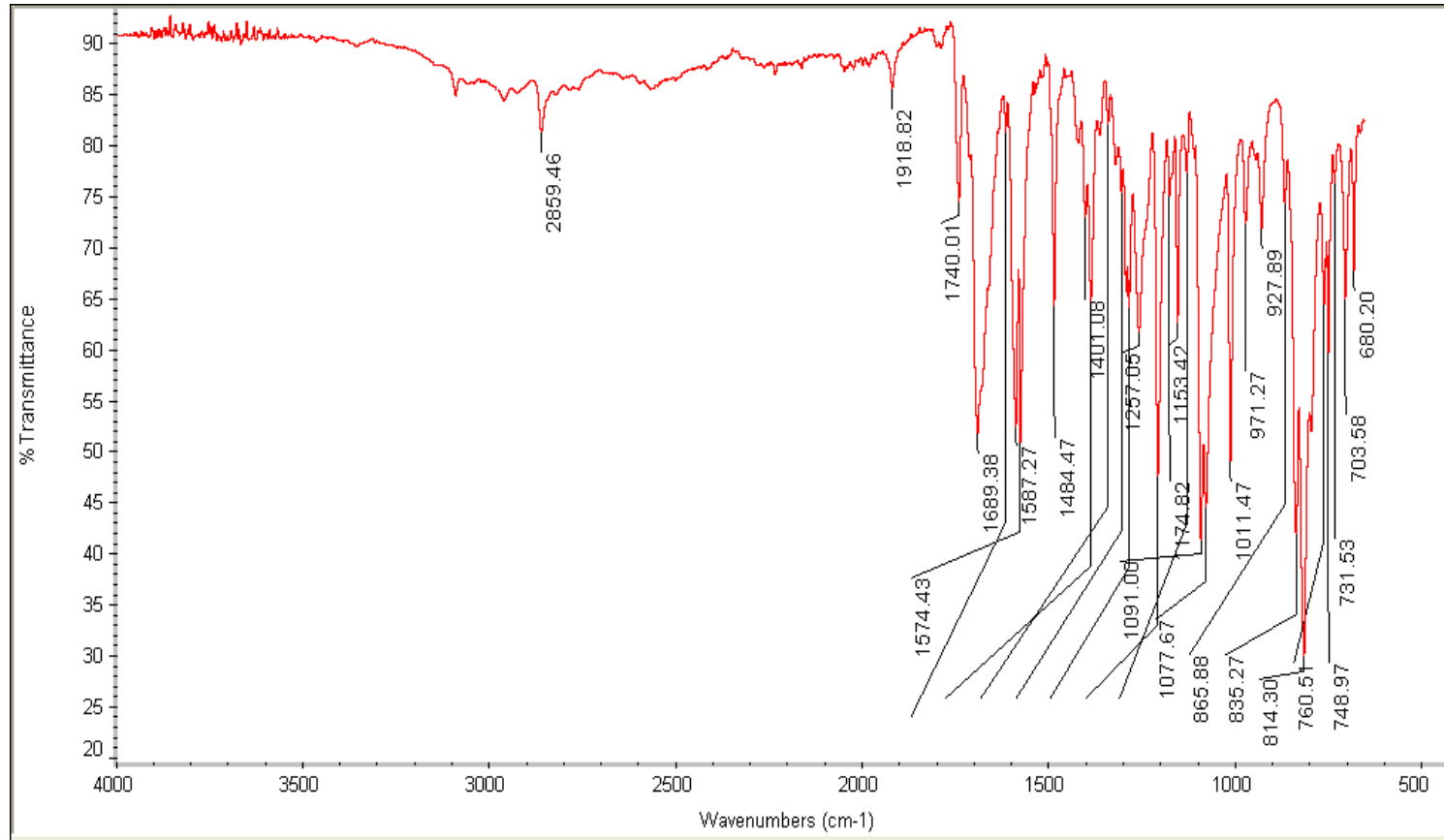


Spectrum

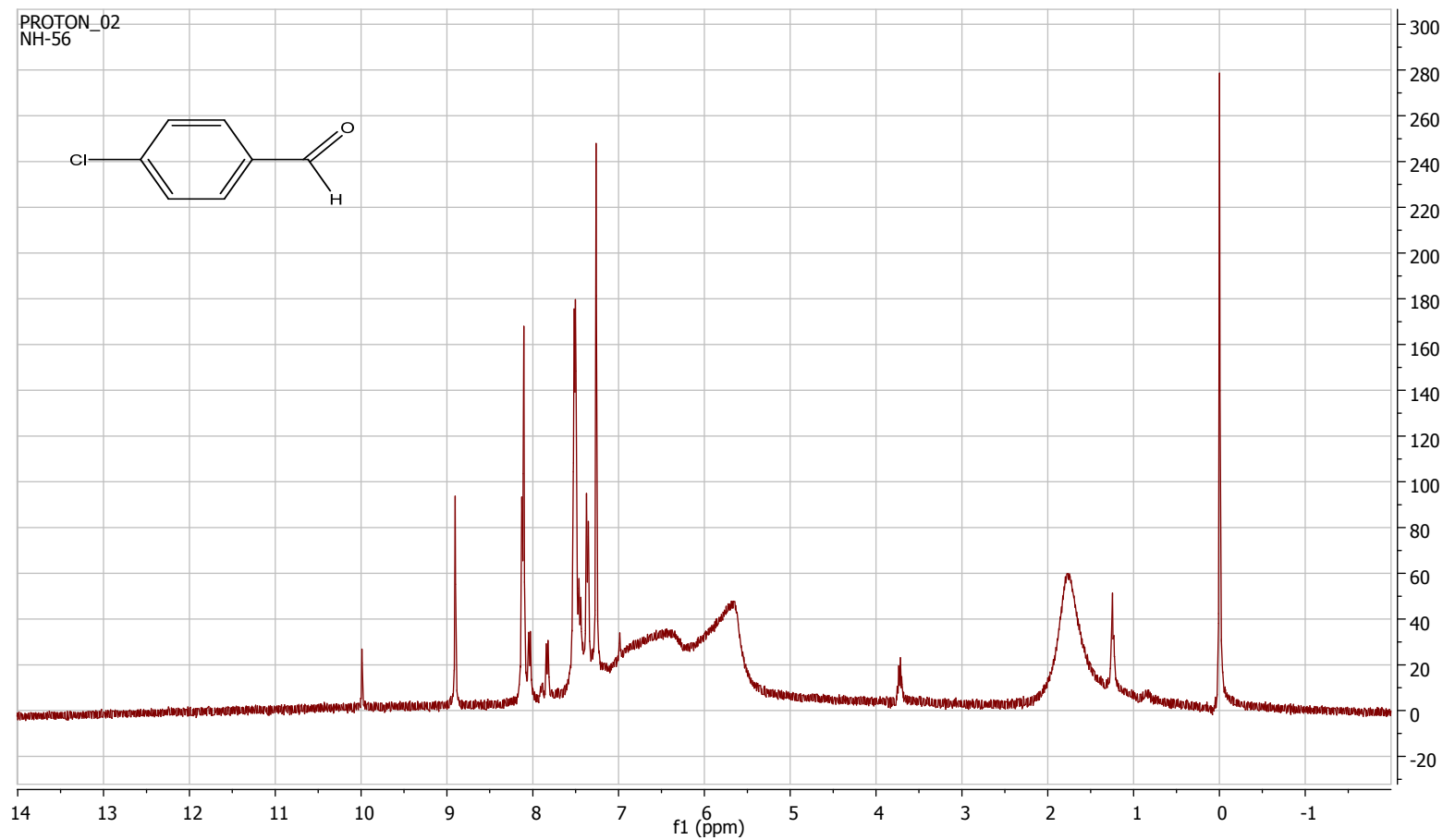
Line#:1 R.Time:12.700(Scan#:1941)
MassPeaks:273
Raw.Mode:Averaged 12.695-12.705(1940-1942) BasePeak:106.05(207189)
BG.Mode:Calc. from Peak Group 1 - Event 1



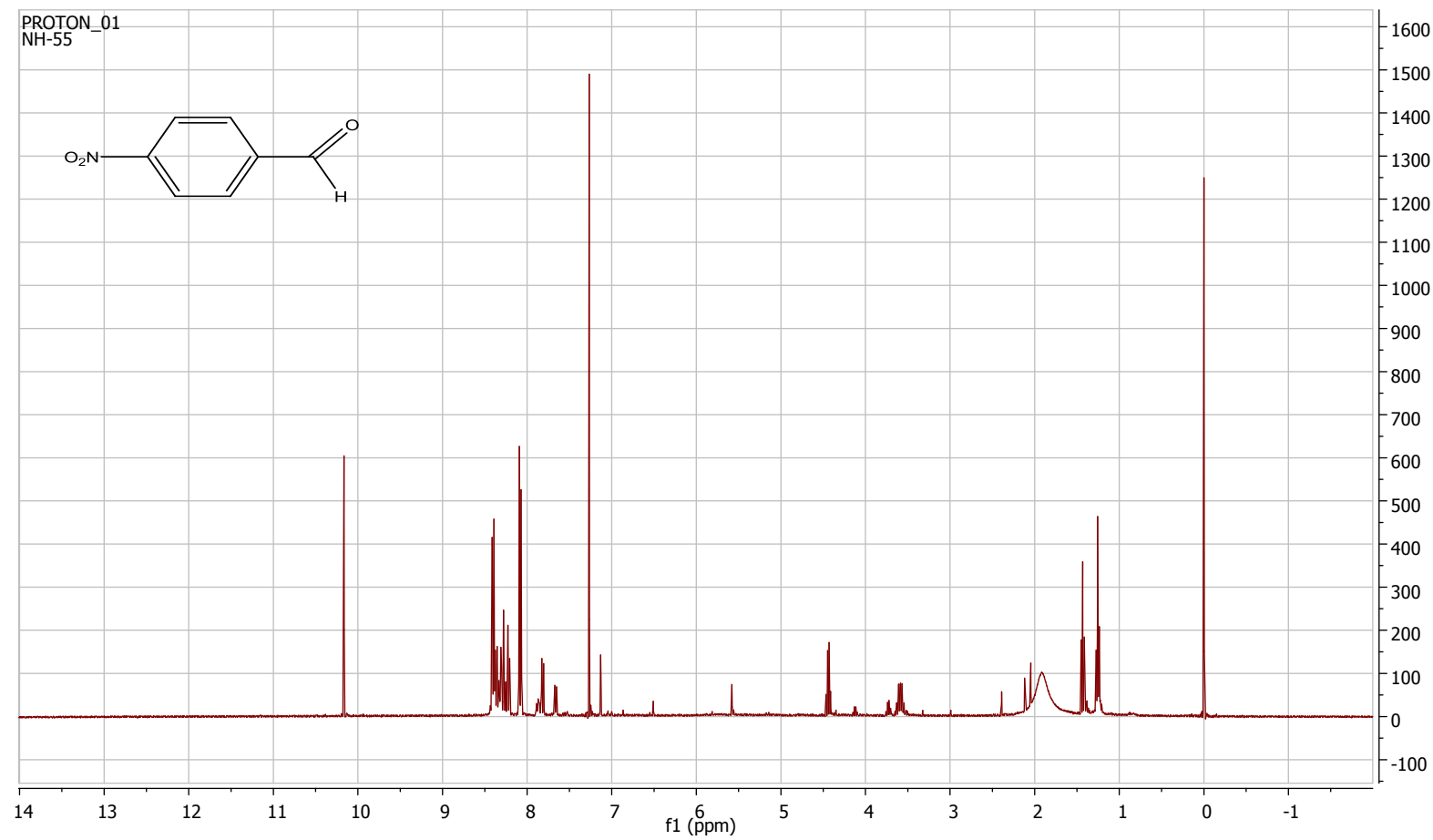
EK 38. p-klorobenzaldehitin FT-IR Spektrumu



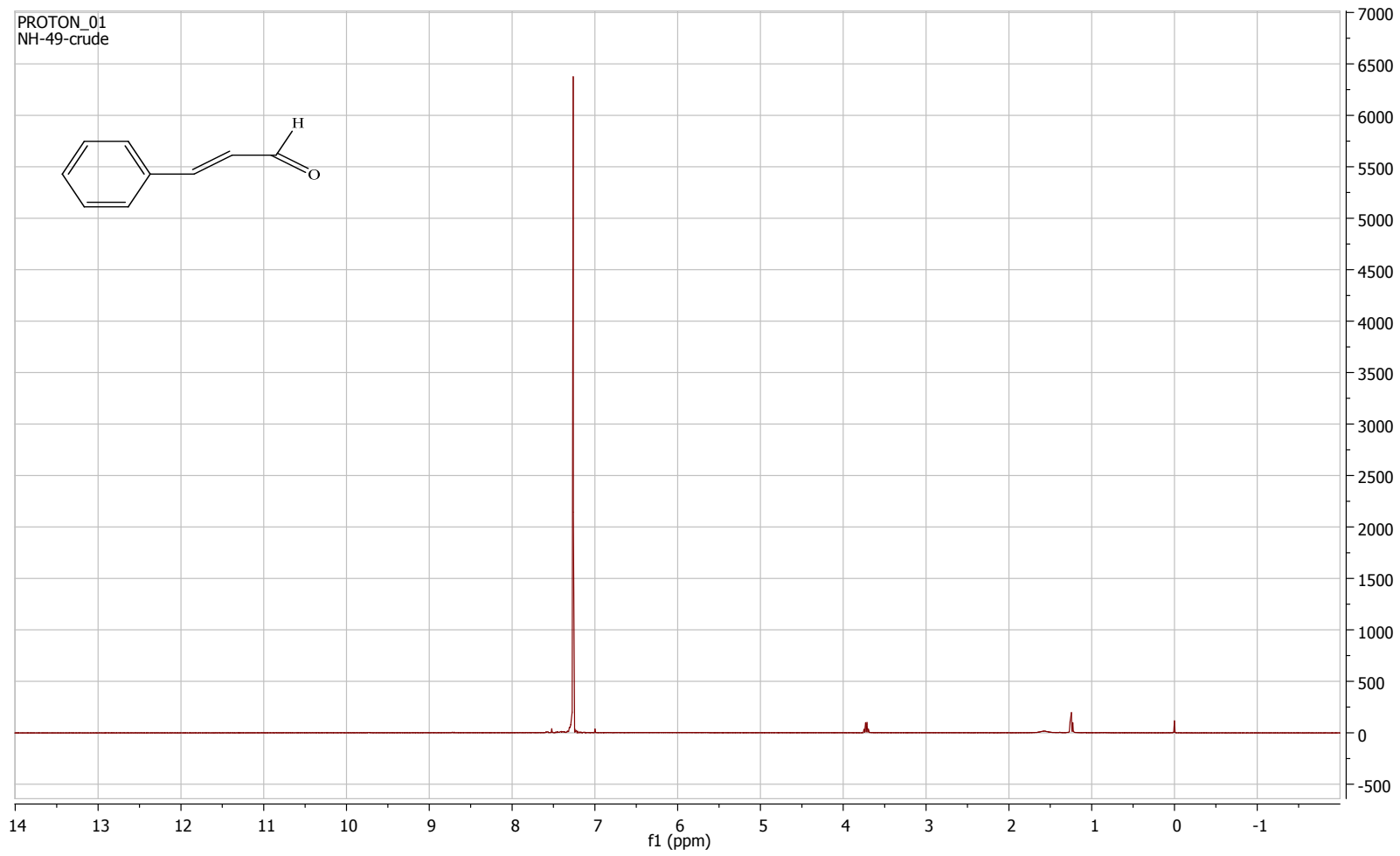
EK 39. p-kloro benzaldehitin 400 MHz ^1H NMR spektrumu (CDCl_3)



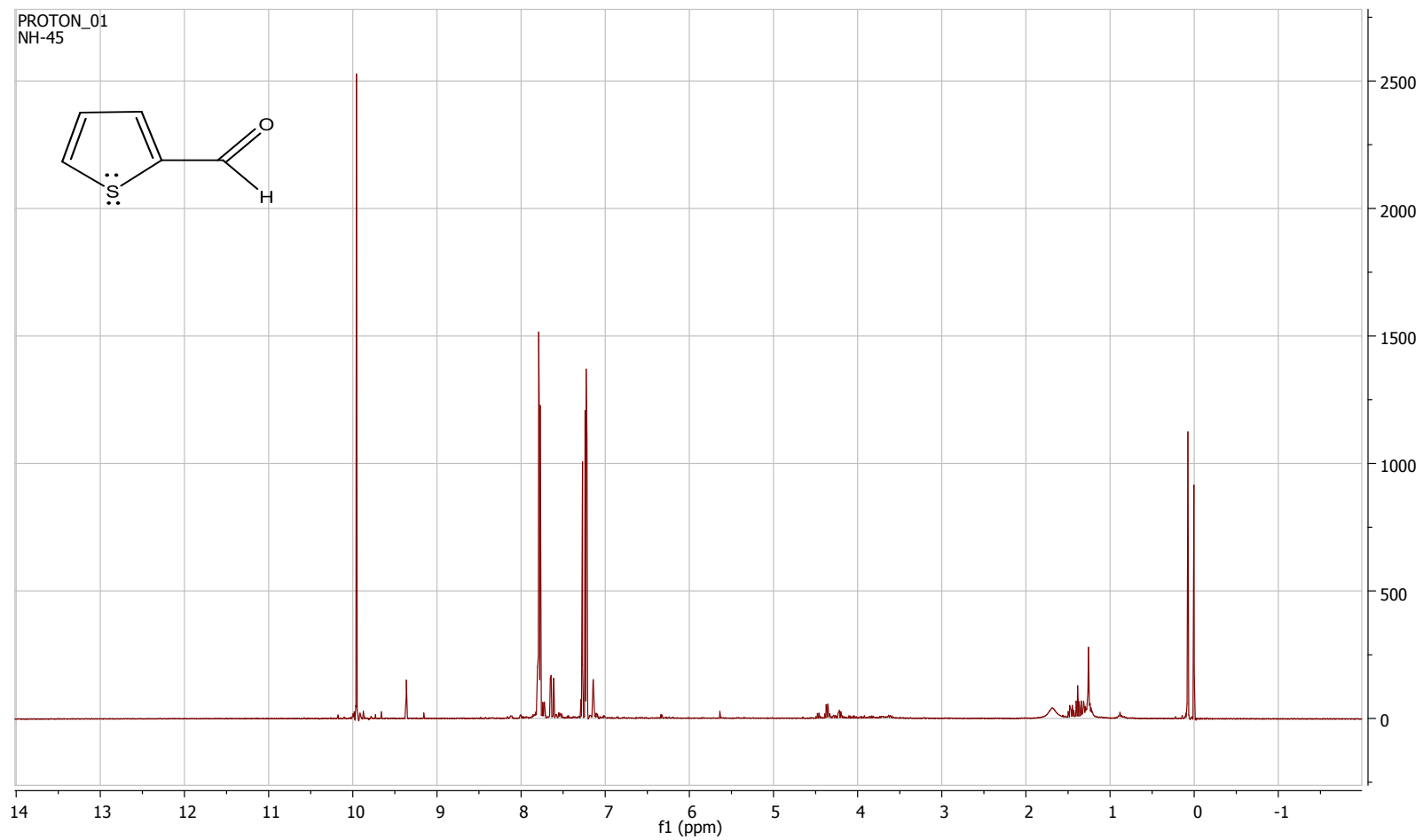
EK 40. p-nitrobenzaldehytin (2c) (CDCl_3) 400 MHz ^1H NMR spektrumu



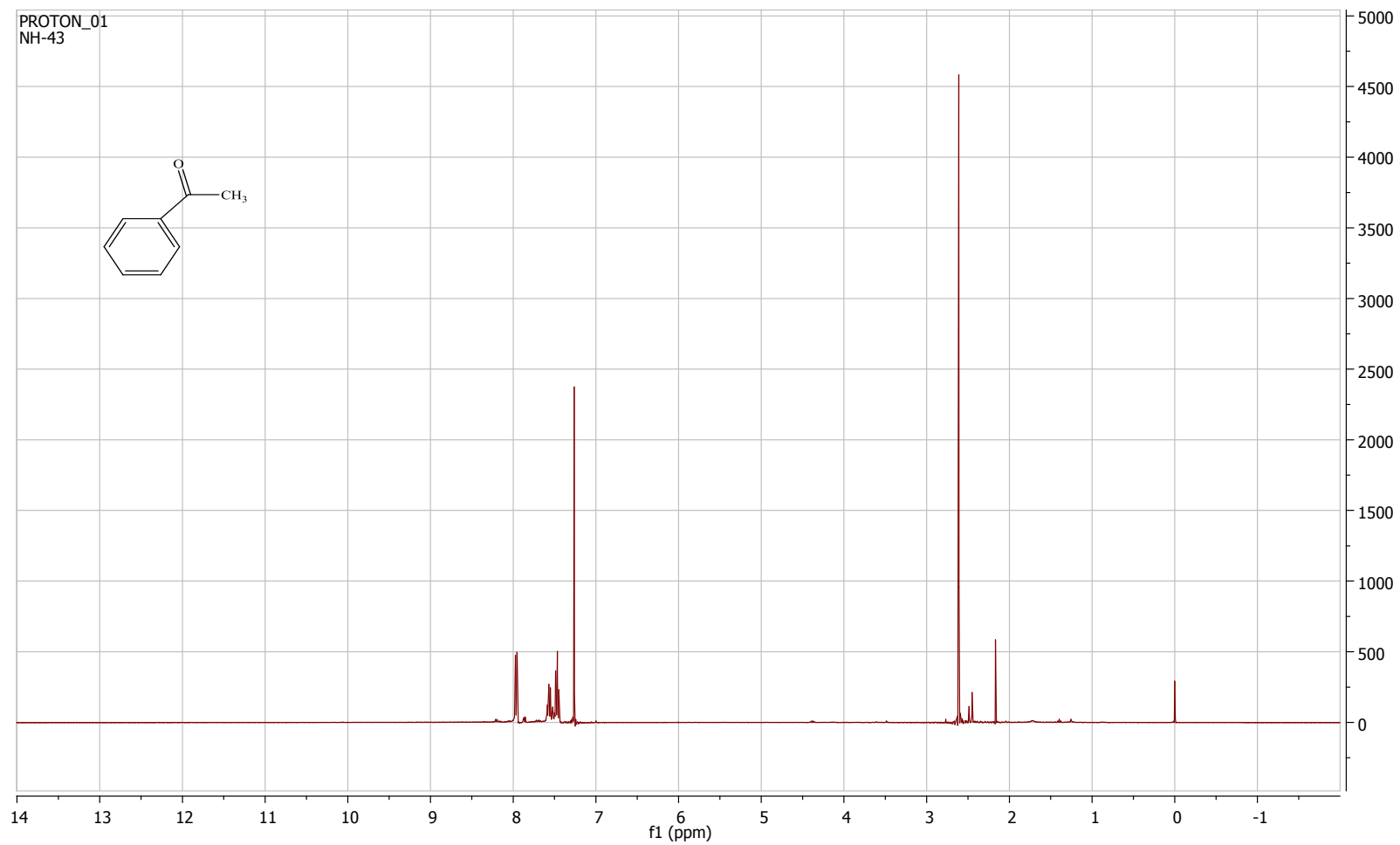
EK 41. trans-sinamaldehydin (2g) (CDCl₃) 400 MHz ¹H NMR spektrumu



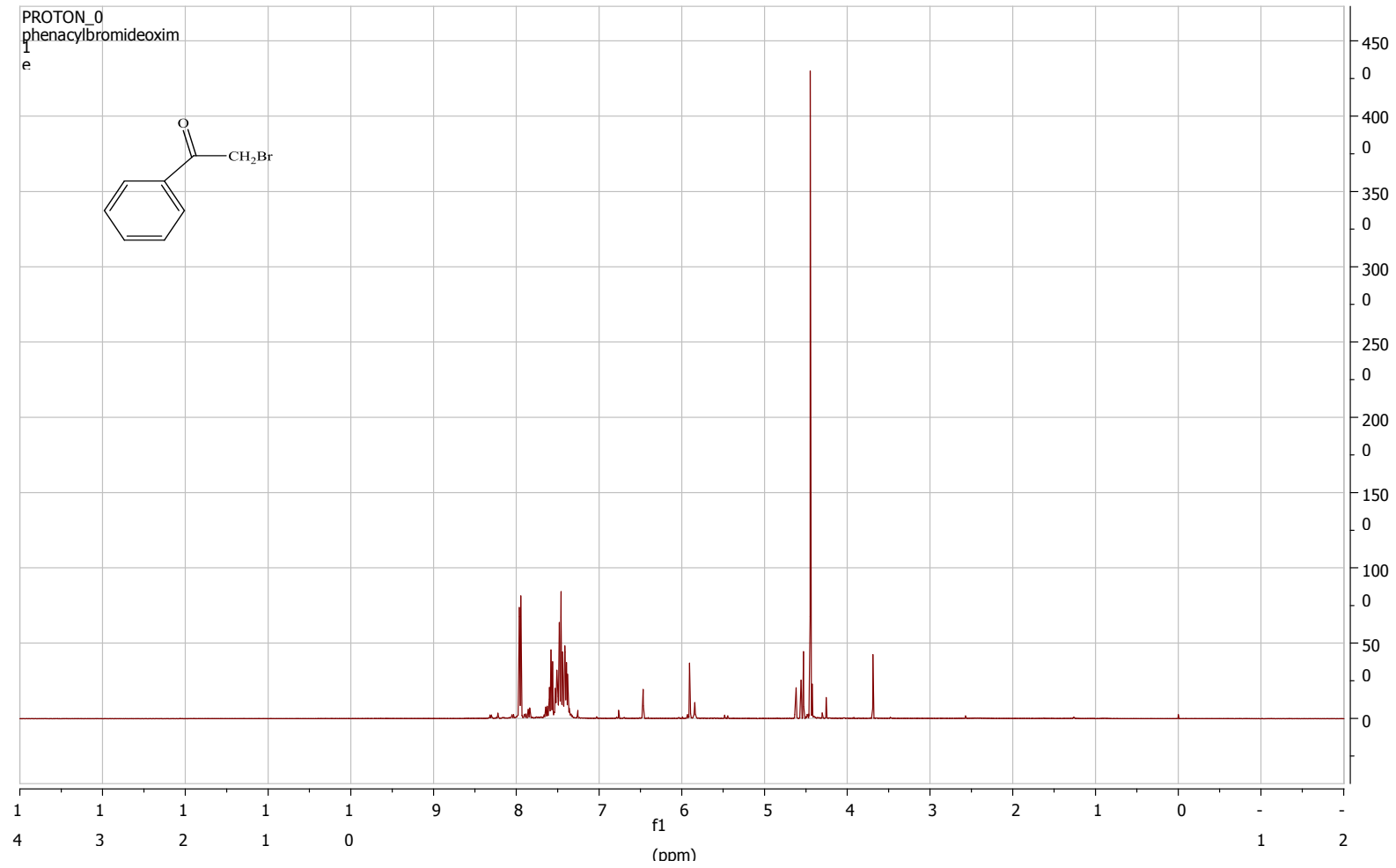
EK 42. tiyofen-2-karbaldehitin (2f) (CDCl_3) 400 MHz ^1H NMR spektrumu



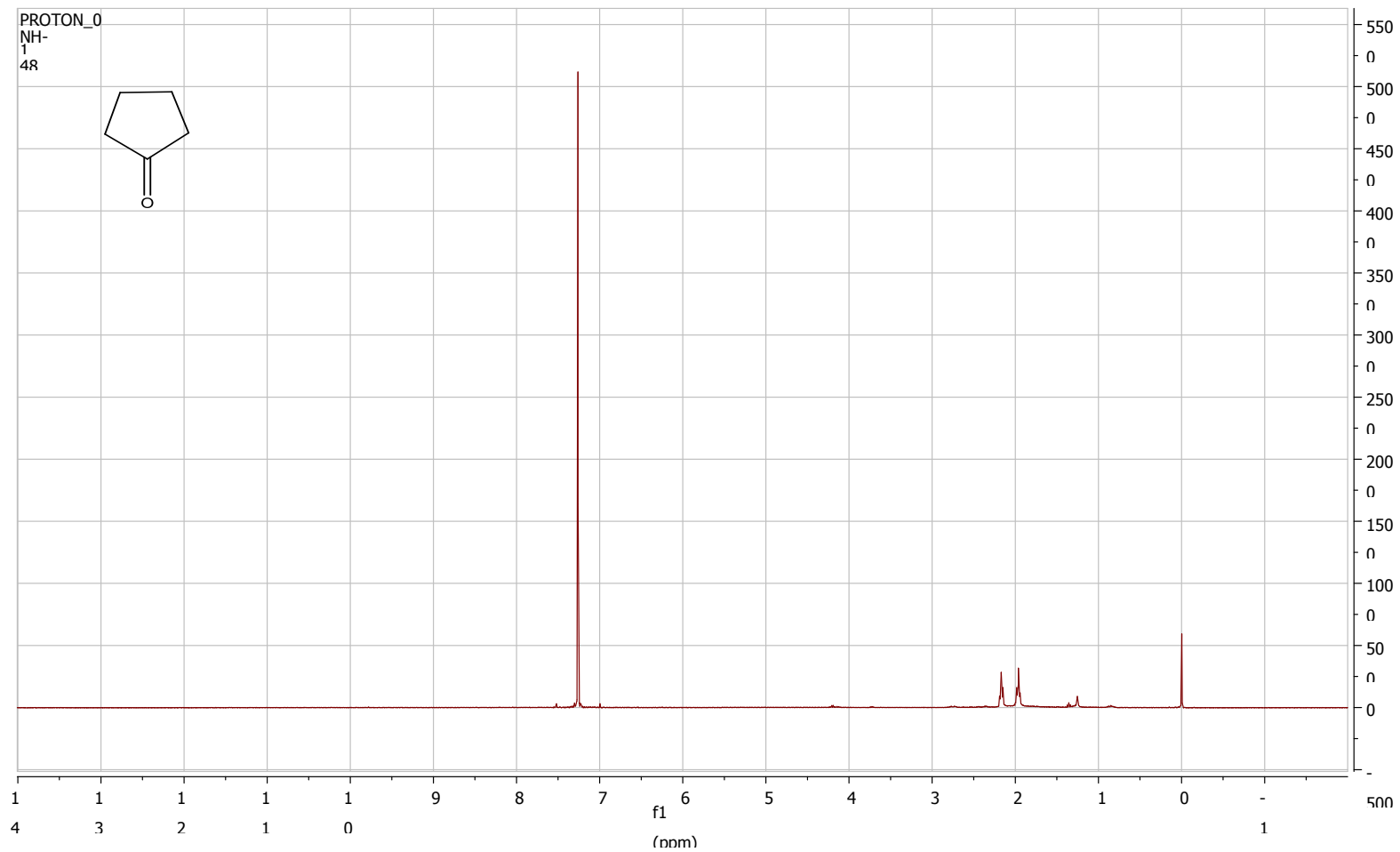
EK 43. Asetofenon (2i) (CDCl₃) 400 MHz ¹H NMR spektrumu



EK 44. Fenasilburomürün (2h) (CDCl₃) 400 MHz ¹H NMR spektrumu



EK 45. Siklopentanonun (2j)(CDCl₃) 400 MHz ¹H NMR spektrumu



EK 46. Siklohegzanonun (2k) (CDCl_3) 400 MHz ^1H NMR spektrumu

