



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Metil-subst. heter. bir bileş.  
sel. diol. ile oks.

Yüksek Lisans Tezi

Melahat Öztekin

501  
71  
10  
YILDIZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
36/71  
58

**METİL-SUBSTİTUE HETEROHALKALI  
BİR BİLEŞİĞİN (2-METİLİNDOL)  
SELENYUM DİOKSİD İLE OKSİDASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİM. MÜH. MELAHAT ÖZTEKİN

YILDIZ UNİVERSİTESİ  
GENEL KİTAPLIĞI

Kot : R 361  
Alındığı Yer : 71  
Fen Bilimleri Enst.  
Tarih : 11/12/1990  
Fatura :  
Fiatı : 7.600 TL  
Ayniyat No : 1/28  
Kayıt No : 47394  
UDC : 54 3378:242  
Ek :



1. SELENYUM DİOKSİD İLE YÜKSELİGENNE REAKTİYONLARI	1
1.1. Giriş	1
1.2. Alililik Yükseltgenmeler	2
1.3. Alililik Karbonil Bileşiklerinin Yükseltgenmesi	6
2. HETEROHALKALI BİLEŞİMLERİN SELENYUM DİOKSİD İLE OKSİDASYONU	9
3. İNDOL BİLEŞİMLERİN SELENYUM DİOKSİD İLE OKSİDASYONLARI	13
3.1. METİL-SUBSTİTUE HETEROHALKALI	13
BİR BİLEŞİĞİN (2-METİLİNDOL)	16
4. SELENYUM DİOKSİD İLE OKSİDASYONU	22

YÜKSEK LİSANS TEZİ

71

KİM.MÜH.MELAHAT ÖZTEKİN

## İÇİNDEKİLER

Sayfa

1. SELENYUM DİOKSİD İLE YÜKSELTGENME REAKSİYONLARI	1
1.1. Giriş	1
1.2. Allilik Yükseltgenmeler	2
1.3. Alifatik Karbonil Bileşiklerinin Yükseltgenmesi	6
2. HETEROHALKALI BİLEŞİKLERİN SELENYUM DİOKSİD İLE YÜKSELTGENMESİ	9
3. İNDOL BİLEŞİKLERİNİN YÜKSELTGENME REAKSİYONLARI	13
3.1. Selenyum Dioksid İle	13
3.2. Diğer Oksidasyon Maddeleriyle	16
4. SELENYUM DİOKSİD İLE YÜKSELTGENME REAKSİYONLARINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER	23
4.1. Çözücüler	24
4.2. Sıcaklık, Reaksiyon Süresi ve Diğer Değişkenler	25
5. SELENYUM DİOKSİD'İN DİĞER YÜKSELTGENLERLE KARŞILAŞTIRILMASI	27
6. MATERYAL VE YÖNTEM	30
6.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	30
6.2. Kullanılan Cihaz ve Yardımcı Gereçler	30
6.3. Substrat Olarak Kullanılan 2-Metilindolün Özellikleri	
6.4. Yükseltgen Olarak Kullanılan Selenyum Dioksidin Özellikleri	36
6.5. Selenyum Dioksidin Hazırlanması	37
7. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR	38
7.1. Deneysel Çalışma	38
7.2. Genel İşlem	41
7.3. Bulgular	44
7.3.1. "Bileşik I"	44
7.3.1.1. Bileşik I'in Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları	45
7.3.2. "Bileşik II"	54
7.3.2.1. Bileşik II'nin Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları	55
7.3.3. "Bileşik III"	61

	<u>Sayfa</u>
7.3.3.1. Bileşik III'ün Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları	62
<b>8. TARTIŞMA VE SONUÇ</b>	<b>71</b>
<b>KAYNAKLAR</b>	<b>76</b>

**TEŞEKKÜR**

**ÖZGEÇMİŞ**

Bileşikler uygun çözücülerden tekrar kristallendirilerek analitik saflıkta hazırlanmıştır.

Bu çalışmada bileşiklerin yapıları infrared, nükleer manyetik rezonans, UV spektroskopisi, elektron mikroskop ve C, H, N elemental analiz verileri yardımıyla aydınlatılmıştır.

## ÖZET

Metil gruplarının, diğer yükseltgenlerden daha seçimli olduğu bilinen, selenyum dioksit ile oksidasyonu azot içeren heterohalkalı bileşiklerden hidroksil veya karbonil türevleri elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir.

Bu nedenle istenilen özellikleri içeren metil-substitue heterohalkalı bir bileşik olan 2-metilindol seçilerek selenyum dioksit ile reaksiyonu ayrıntılı olarak incelenmiştir.

İlk aşamada belirli miktarda substrat ve reaktifin çeşitli organik çözücülerde yükseltgenme reaksiyonları yapılarak, uygun çözücü belirlenmiştir.

İkinci aşamada sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi faktörlerin elde edilen ham ürün karışımının nitelik ve verimine etkileri olup olmadıkları araştırılmıştır.

Üçüncü aşamada ham ürün karışımından saf maddelerin izole edilebilmesi için değişik yöntemler denenmiş ve en başarılı yöntem olarak kolon kromatografisi belirlenmiştir.

Son aşamada, sırasıyla elde edilen:

- "I": 3,3'-bis-(2-metilindolil)triselenoksit
- "II": 2-formil-3-hidroksi-3-(2-karboksi-3H-indol-3-il)indolenin
- "III": 3-(2-karboksiindolil)-3'-(2-formilindolil)diselenür

bileşikleri uygun çözücülerden tekrar kristallendirilerek analitik saflıktaki örnekleri hazırlanmıştır.

Bu üç bileşiğin yapıları infrared, nükleer manyetik rezonans, kütle spektroskopisi, elektron mikroprob ve C, H, N elementel analiz verileri yardımı ile aydınlatılmıştır.

The oxidation of methyl groups using selenium dioxide, more selective than other oxidizing agents, is a well-known method for introducing a hydroxyl or a carbonyl group into nitrogen-containing heterocyclic compounds. As a consequence of this interest, 2-methylindole has been selected since it contained the desired arrangement and its oxidation reaction was studied in detail.

Experimentally, in the first step suitable reaction solvent has been investigated to that purpose by employing various organic solvents at each oxidation reaction of certain amount of substrate and reagent.

In the second step, the action of temperature and reaction time to the yield and characteristics of crude product mixture has been examined.

In the third step, various isolation methods have been used for obtaining pure substances from crude reaction product. Thus, column chromatography has been determined as favorable procedure.

Finally, analytical samples of isolated compounds, respectively:

- "I": 2-(2-hydroxy-1H-indol-3-yl)acetone
- "II": 2-(2-hydroxy-3-hydroxy-3-(2-oxoethyl)-1H-indol-3-yl)acetone
- "III": 2-(2-oxoethyl)-3-(2-oxoethyl)-1H-indol-3-yl)acetone

have been obtained by repeated further crystallizations from their appropriate organic solvents.

Identification of these compounds have been provided by infrared, nuclear magnetic resonance, mass spectrometric  
**ABSTRACT** from microprobe measurements together with the elemental analysis.

The oxidation of methyl groups using selenium dioxide, more selective than other oxidizing agents, is a well-known method for introducing a hydroxyl or a carbonyl group into nitrogen-containing heterocyclic compounds. As a consequence of this interest, 2-methylindole has been selected since it contained the desired arrangements and its oxidation reaction examined in detail.

Experimentally in the first step suitable reaction solvent has been investigated to that purpose by employing common organic solvents at each oxidation reaction of certain amount of substrate and reactant.

In the second step, the action of temperature and reaction time to the yield and characteristics of crude product mixture has been examined.

In the third step, various isolation methods have been used for obtaining pure substances from crude reaction product. Thus, column chromatography has been determined as favorable procedure.

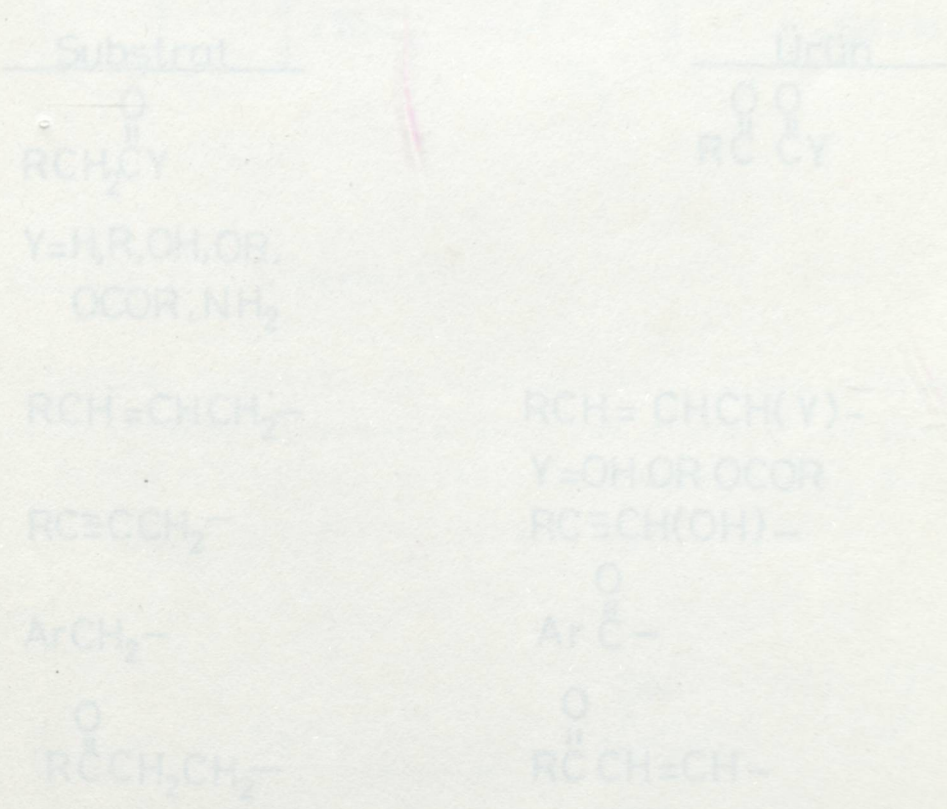
Finally, analytical samples of isolated compounds, respectively:

- "I": 3,3'-bis-(2-methylindolyl)triselenoxide
- "II": 2-formyl-3-hydroxy-3-(2-carboxy-3H-indol-3-yl)indolenine
- "III": 3-(2-carboxyindolyl)-3'-(2-formylindolyl)diselenide

have been obtained by repeated further crystallizations from their appropriate organic solvents.

Identification of these compounds have been provided by infrared, nuclear magnetic resonance, mass spectrometric and electron microprobe measurements together with the elemental analyses.

Yüksek basınç reaksiyonları ile ilgili sistematik bir çalışmanın ilk defa başladığı yıl olan 1977'den beri, selenyum dioksit organik bileşikler için seçilmiş bir yükseltgen olarak bilinmektedir. Selenyum dioksit karboksil, karboksil ve benzeri ilgili türler için, seleninik, asetik ve diğer dayanıklı sistemler gibi oksitleyici gruplara bağlı olan karbon-hidrojen bağlarına oksidasyonunu gösterir.

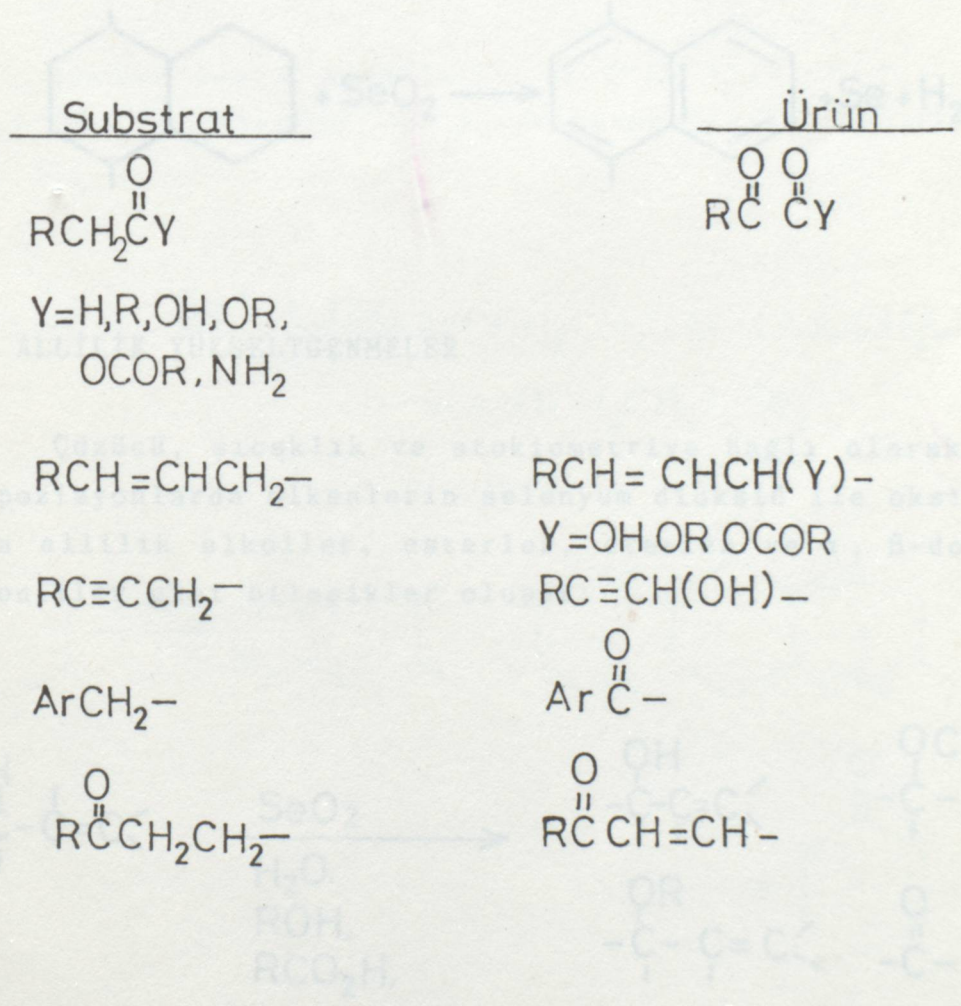


Yukarıda belirtilen oksidasyon ürünlerine ilavesi olarak bazı alkooller ve bazı da asitlerle karıştırılarak, bunlardan alkenlerin oksidasyonundan elde edilen alilik alkooller ve alilik, sübtitue heterohalkali bileşiklerin oksidasyonundan elde edilen heterohalkali karboksilli asitler an

### 1. SELENYUM DİOKSİD İLE YÜKSELTGENME REAKSİYONLARI

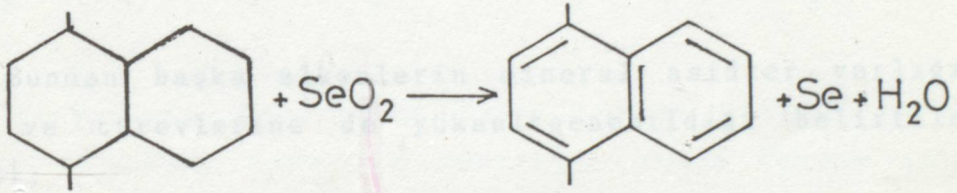
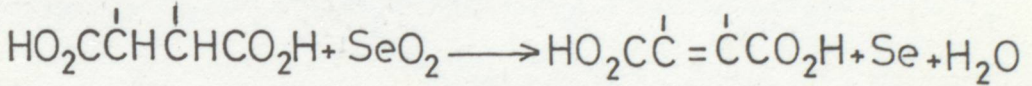
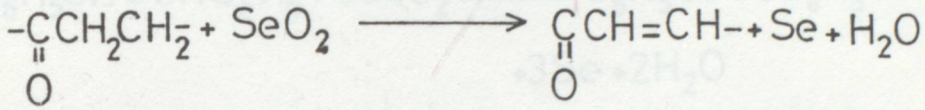
#### 1.1. GİRİŞ

Yükseltgeme özellikleri ile ilgili sistematik bir çalışmanın ilk defa başlandığı yıl olan 1932'den beri, selenyum dioksit organik bileşikler için seçimli bir yükseltgen olarak bilinmektedir [1]. Selenyum dioksit karbonil, karboksil ve bunların ilgili türevlerine, olefinik, asetilenik ve diğer doymamış sistemler gibi aktifleyici gruplara bağlı olan karbon-hidrojen bağlarının oksidasyonunu oluşturur.



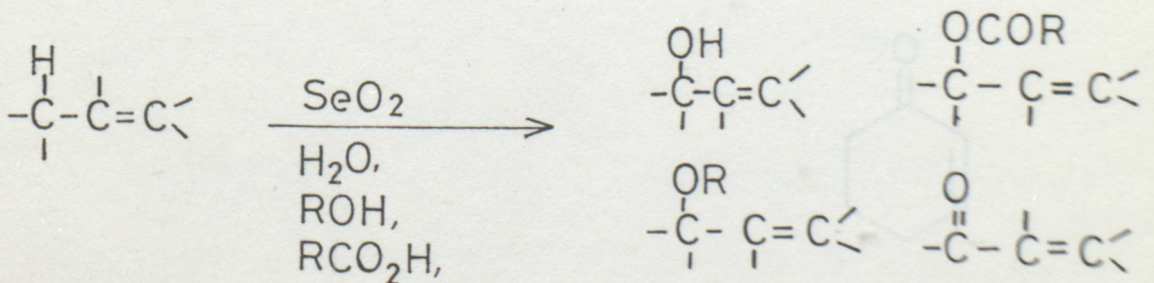
Yukarıda belirtilen oksidasyon ürünlerine ilave olarak hem alkoller ve hem de asidlerle karşılaşılır ki, bunlardan alkenlerin oksidasyonundan elde edilen allilik alkoller ve alkil substitue heterohalkalı bileşiklerin oksidasyonundan elde edilen heterohalkalı karboksilli asidler en tanınmış olanlarıdır.

Selenyum dioksid, bazı karbonil bileşiklerinin, birçok steroidlerin, asidlerin ve hidroaromatik maddelerin dehidrojenasyonunu da oluşturur:

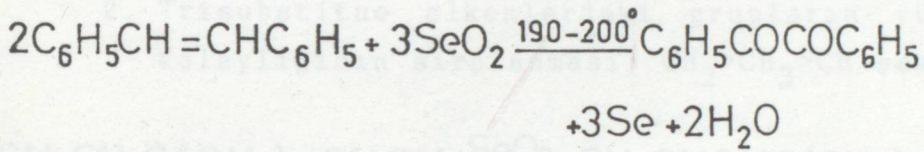
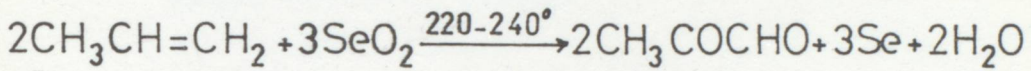
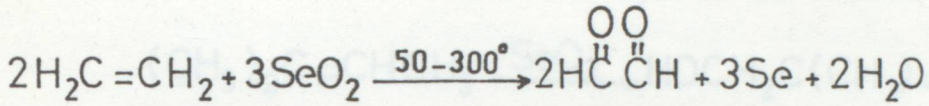


## 1.2. ALLİLİK YÜKSELTGENMELER

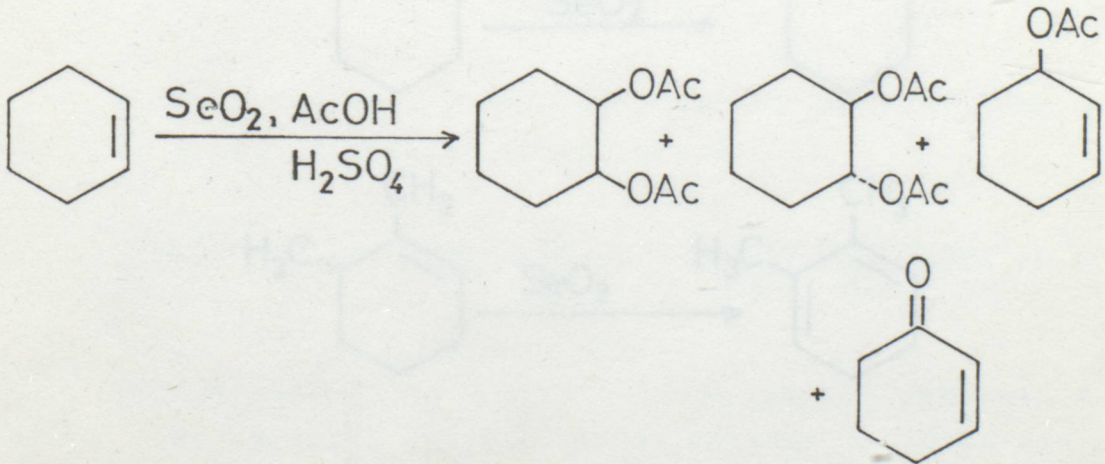
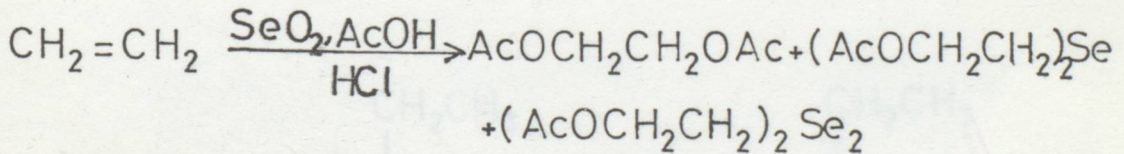
Çözücü, sıcaklık ve stokiometriye bağlı olarak allilik pozisyonlarda alkenlerin selenyum dioksid ile oksidasyonunda allilik alkoller, esterler, eterler ve  $\alpha$ ,  $\beta$ -doymamış karboniller gibi bileşikler oluşur:



Yükseltgenme, değişik asidlik ve sıcaklık koşullarında çifte bağda da meydana gelebilir. Etilen, propilen ve stilben gibi alkenler yüksek sıcaklıklarda selenyum dioksit ile 1,2-dikarbonil bileşiklerini verirler:

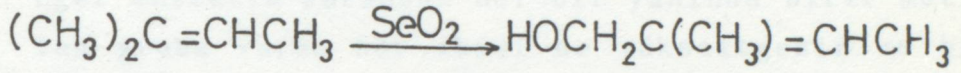


Bundan başka alkenlerin mineral asitler varlığında glikol ve türevlerine de yükseltgenebildiği belirtilmiştir [2,3]:

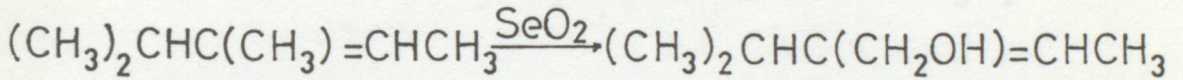
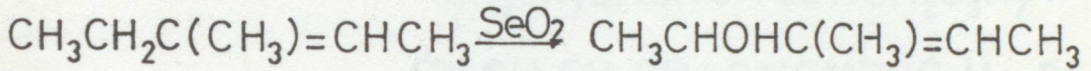


Alkenlerin selenyum dioksit ile allilik hidroksillenmesi reaksiyonlarında deneysel olarak aşağıdaki sonuçlar bulunmuştur [3]:

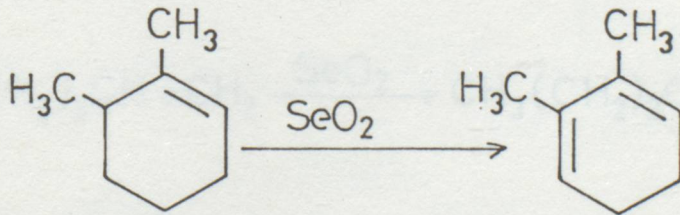
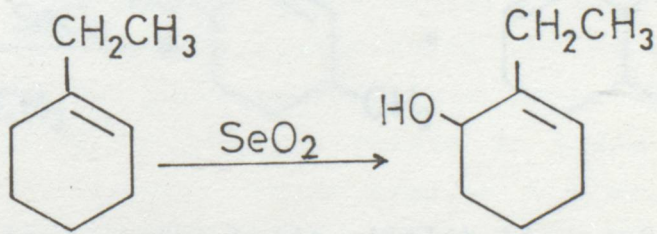
1. Trisubstitue alkenlerde yükseltgenme çifte bağın daha fazla substituent içeren tarafında olur:



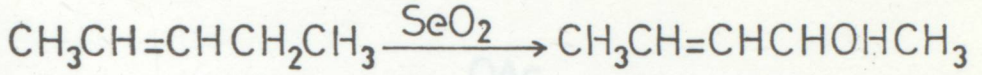
2. Trisubstitue alkenlerdeki grupların yükseltgenme kolaylığının sıralanması;  $\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > \text{CH}$  şeklindedir:



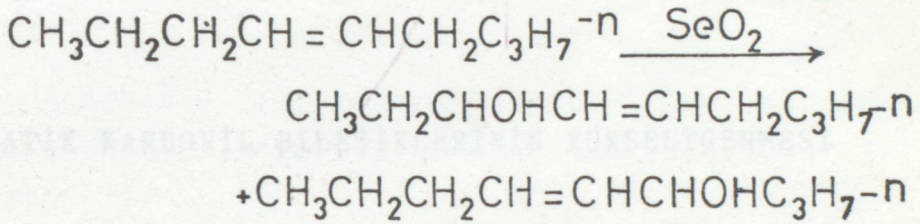
3. Halkalı alkenlerde yükseltgenme halkada ve eğer mümkünse daha çok substitue olmuş karbon atomuna göre  $\alpha$ - yerinde olur. Eğer atak için uygun yer tersiyer ise, dienler meydana gelebilir:



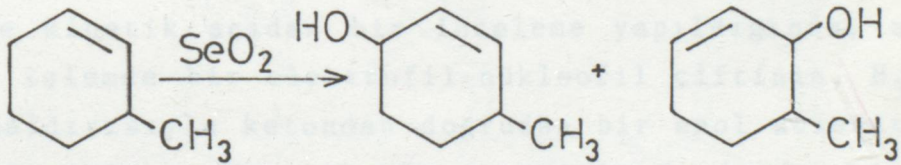
4. Disubstitue alkenler  $\alpha$ -yerinde yükseltgenirler ve  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  den daha etkindir:



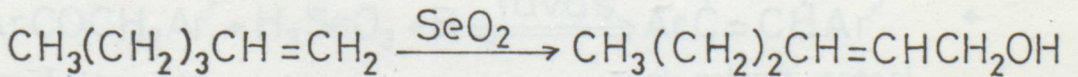
Eğer etilenik karbonun her bir yanında birer metilen grubu varsa her ikisi de yükseltgenir ve bir alkol karışımı oluşur:



5. Etilenik karbonları substitue olmamış halkalı alkenlerde saldırı  $\alpha$ -yerinde olur ve metilen grubu, metinil grubundan daha etkindir. Bunun yanında allilik çevrilme ürünü de oluşur:

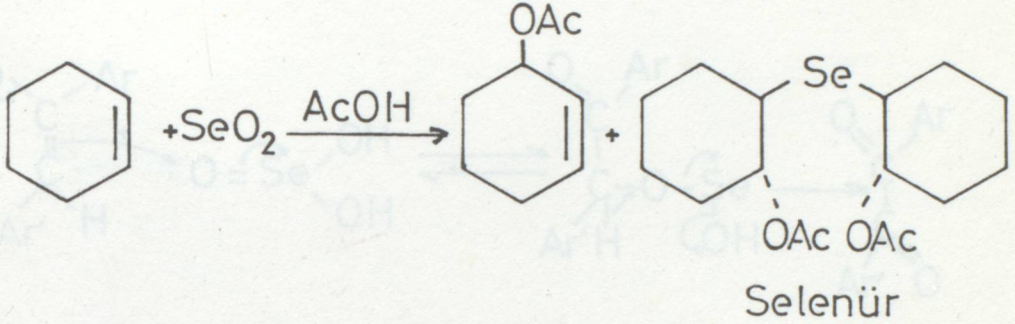


6. Uç alkenleri, çifte bağta allilik bir çevrilme ile primer alkolleri oluştururlar:



Sikloheksen'in asetik asid ve asetik anhidrid karışımındaki oksidasyonunda önceden yan ürün olarak

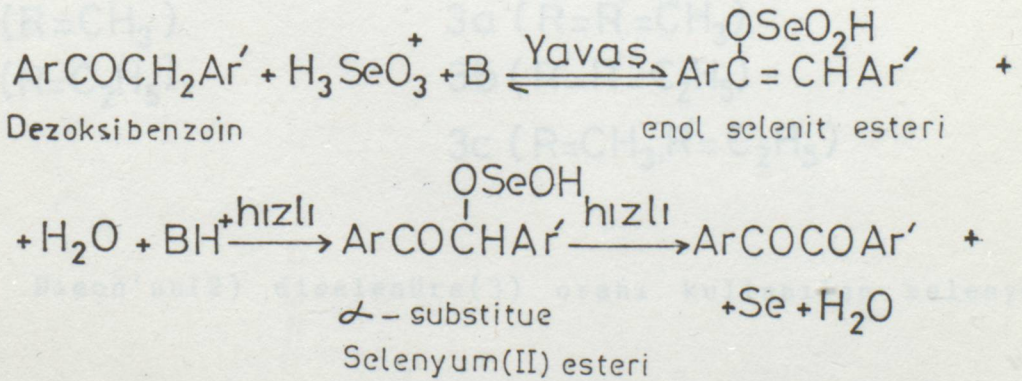
selenoksidlerin oluştuğu belirtilmişti[4]. Fakat daha sonra bu yan ürünlerin selenürler oldukları açıklanmıştır[5]:



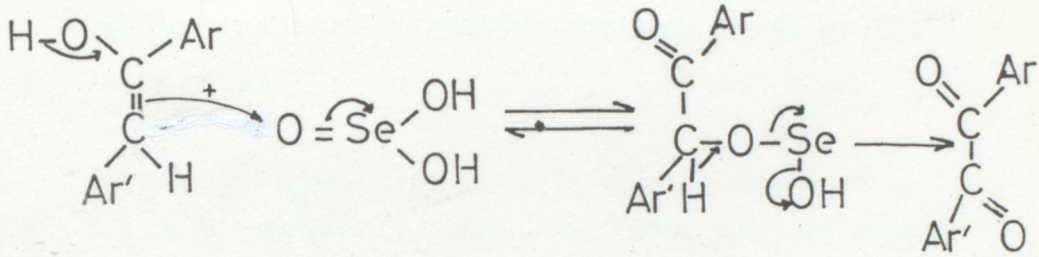
### 1.3. ALİFATİK KARBONİL BİLEŞİKLERİNİN YÜKSELTGENMESİ

Bir karbonil grubuna göre  $\alpha$ - durumundaki bir metilenik grubun karbonile yükseltgenmesi, çoğunlukla yüksek verimle  $\alpha$ - diketonlar ve glioksaller oluştuğundan, selenyum dioksidin en eski ve en fazla üzerinde çalışılan reaksiyonlarından biridir.

Dezoksibenzoin ve çeşitli substitue edilmiş türevlerinin selenyum dioksid ile % 70'lik asetik asiddeki yükseltgenmesinde kinetik açıdan bir inceleme yapıldığında, asid katalizli işlemden bir elektrofilyl-nükleofilyl çiftinin, H<sub>3</sub>SeO<sub>3</sub><sup>+</sup> ve H<sub>2</sub>O, saldırısıyla ketondan doğrudan bir enol selenit esterinin oluştuğu ve bu selenit esterinin de hızla bir diketon, selenyum ve su vermek üzere bozulan bir  $\alpha$ -substitue selenyum(II) esterine dönüştüğü belirtilmiştir:

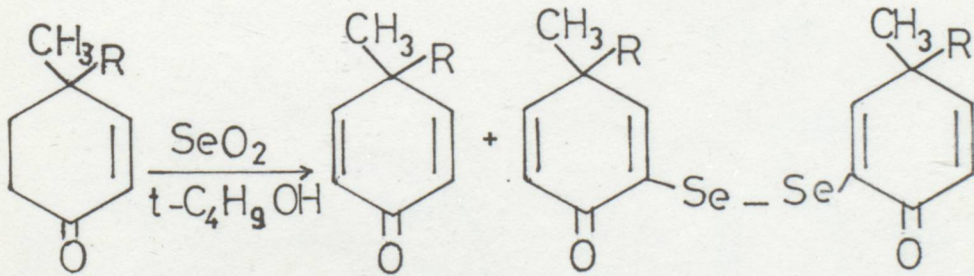


Bu reaksiyonun yürüyüşü hakkında bir başka görüş de enolun hızlı ve kararlı bir reaksiyonla bir keton selenyum (II) esterine dönüştüğü ve bunun da ürünlere bozunduğu şeklindedir|3,6|:



4,4-dimetil-2-siklohekzen-1-on'un (1a) yükseltgenmesinde dienon'un (2) yanında % 14 oranında diselenür (3a) elde edilmiştir|7|.

4-etil-4-metil-2-siklohekzen-1-on'un (1b) yükseltgenmesinde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. (1a) ve (1b) nin 1:1 oranındaki karışımının yükseltgenmesinden 1:1:2 oranında (3a), (3b) ve (3c) içeren bir diselenür karışımı elde edilmiştir:



1a (R=CH<sub>3</sub>)

1b (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

2

3a (R=R'=CH<sub>3</sub>)

3b (R=R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

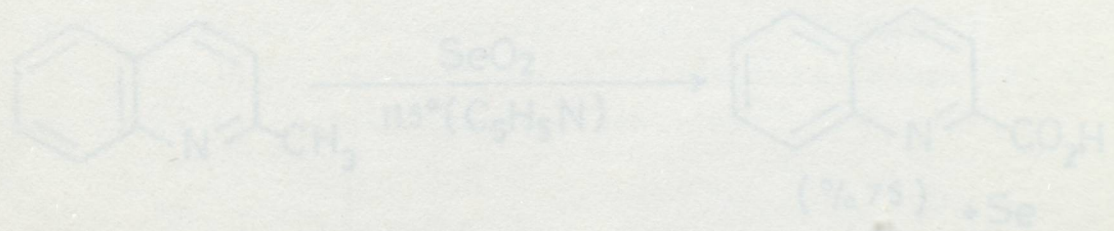
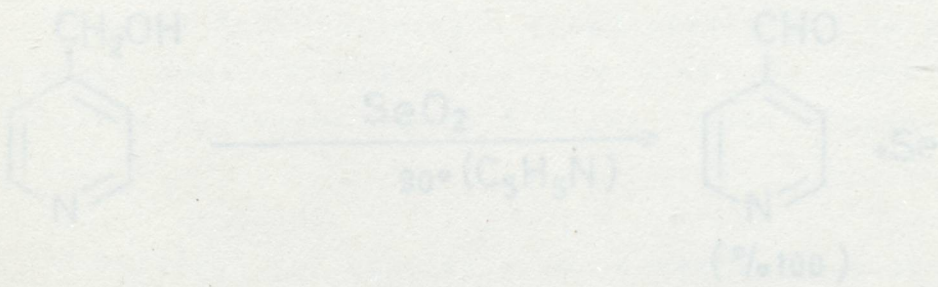
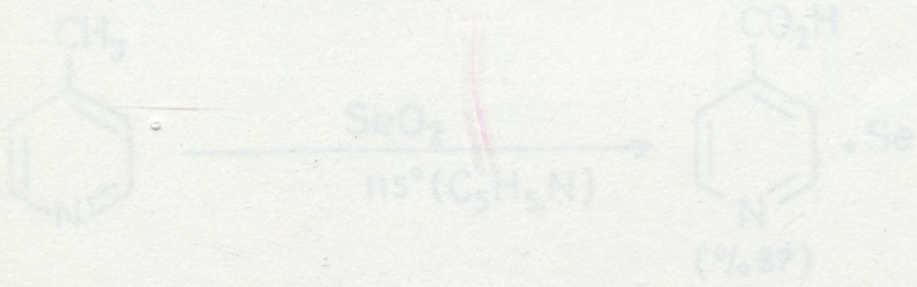
3c (R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)

Dienon'un(2) diselenüre(3) oranı kullanılan selenyum

dioksit miktarından bağımsız olduğundan diselenürlerin, oksidasyonun normal yürüyüşü yanında başka bir reaksiyonla oluştuğu düşünülmektedir [7].

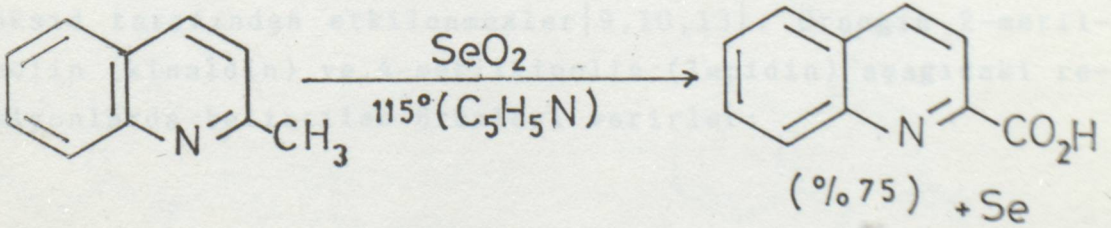
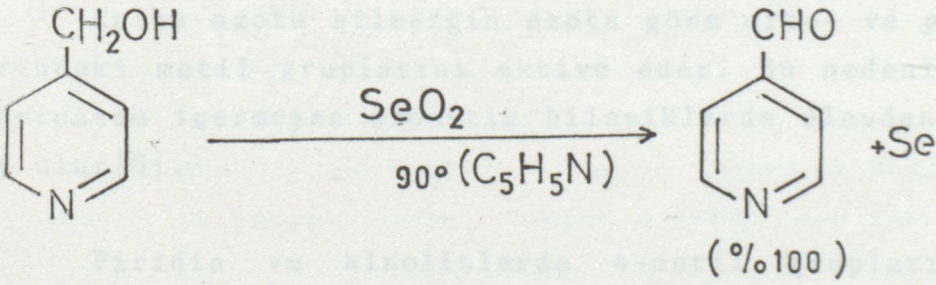
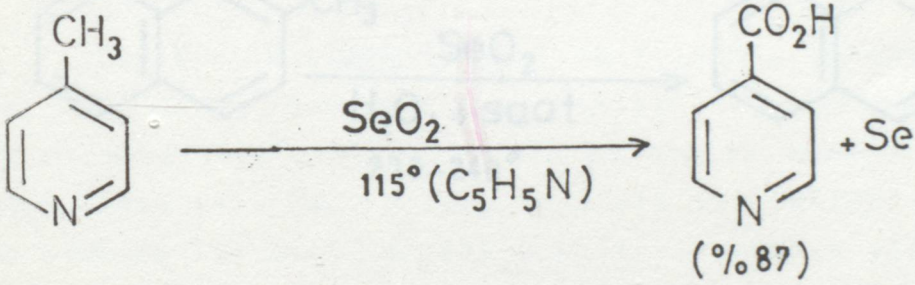
## 2. HETEROHALKALİ BİLEŞİKLERİN SELENYUM DİOKSİDİ İLE YÜKSELTGENMESİ

Aromatik sistemlere bağlı alkil gruplarının selenyum dioksit ile o-asetileneik veya benzerlik yükseltgenmeleri karbonyl bileşiklerini veya asitleri oluşturur. Bu tür yükseltgenme reaksiyonları daha ziyade heterohalkali bileşiklerde ve özellikle aset içeren metil-substitüe heterohalkali bileşiklerde daha kazanmış olma çözümlüğüne yüksek yerinde aldehidler ve asitler elde edilmiştir [8-10].

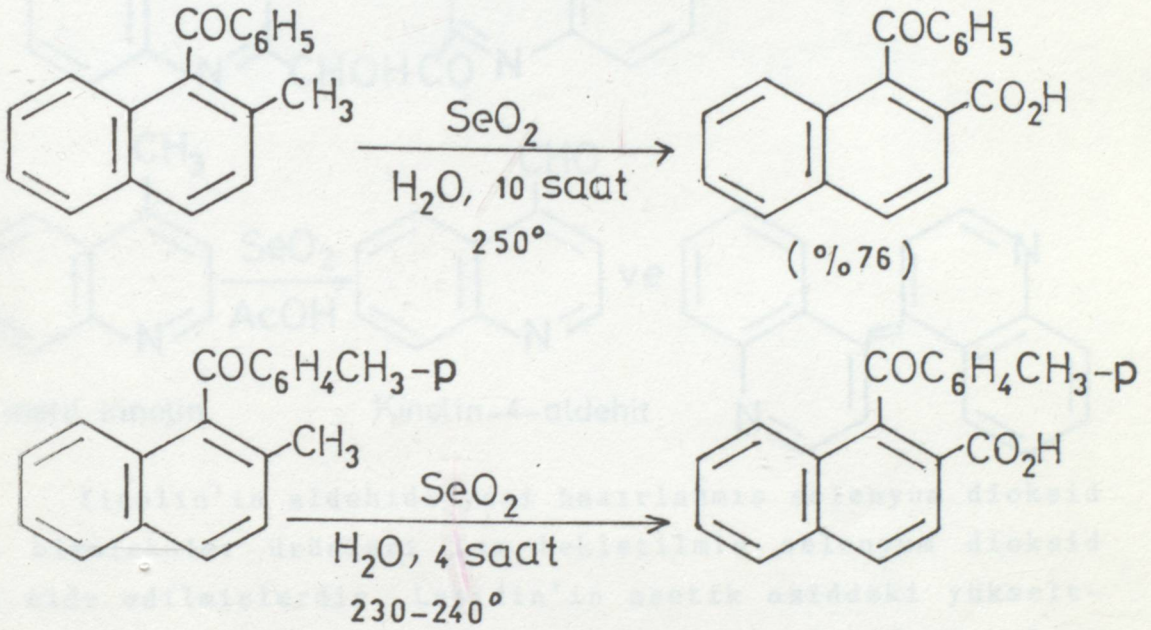


## 2. HETEROHALKALI BİLEŞİKLERİN SELENYUM DİOKSİD İLE YÜKSELTGENMESİ

Aromatik sistemlere bağlı alkil gruplarının selenyum dioksit ile  $\alpha$ -metilenik veya benzilik yükseltgenmeleri karbonil bileşiklerini veya asidleri oluşturur. Bu tür yükseltgenme reaksiyonları daha ziyade heterohalkalı bileşiklerde ve özellikle azot içeren metil-substitue heterohalkalı bileşiklerde önem kazanmış olup çoğunlukla yüksek verimle aldehidler ve asidler elde edilmiştir [8-10]:

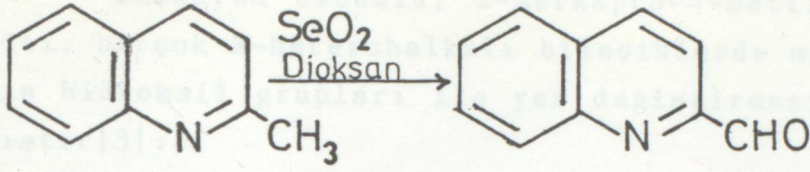


Metil-substitutede aromatik veya heterohalkalı sistemler çözücü sistemine veya kullanılan selenyum dioksit miktarına bağılı olarak aldehidlere veya asitlere yükseltgenirler. Bu yükseltgenme reaksiyonu azot içeren heterohalkalı bileşiklerde karboçiklik bileşiklere oranla daha fazla önem kazanmıştır. Karboçiklik bileşiklerin yükseltgenmelerine örnek olarak naftalen türevleri aşağıda görülmektedir|11,12|:



Halka azotu bileşimin azota göre orto- ve para- yerlerindeki metil gruplarını aktive eder. Bu nedenle saldırı heteroatom içermeyen aromatik bileşiklerde olandan daha kolay olur|8|.

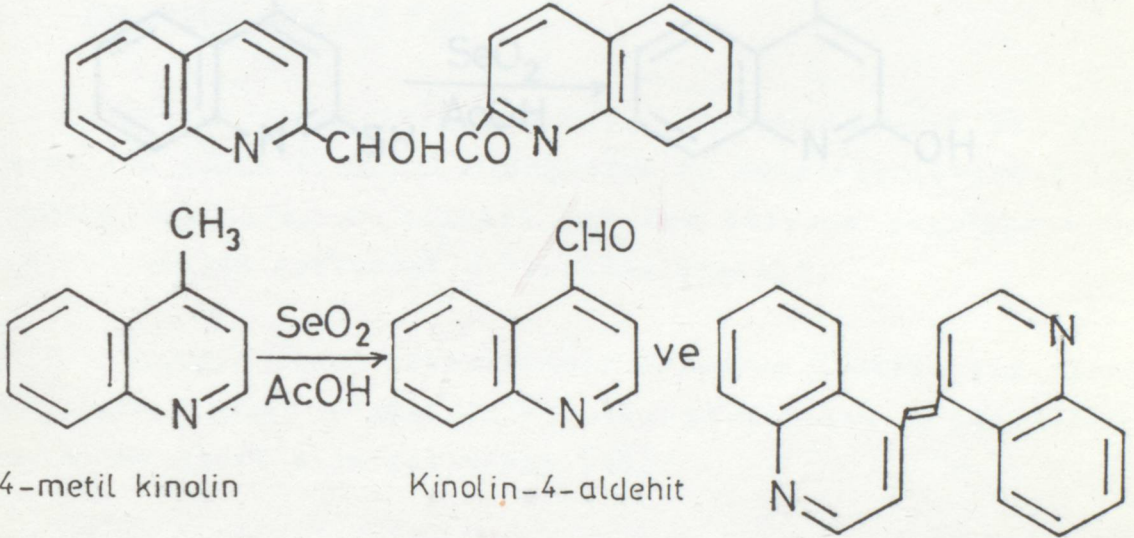
Piridin ve kinolinlerde 4-metil grupları 2-metil gruplarından daha aktiftirler ve 3-metil grupları selenyum dioksit tarafından etkilenmezler|9,10,13|. Örneğin 2-metilkinolin (kinaldin) ve 4-metilkinolin (lepidin) aşağıdaki reaksiyonlarda belirtilen ürünleri verirler:



2-metil kinolin

Kinolin-2-aldehit

veya

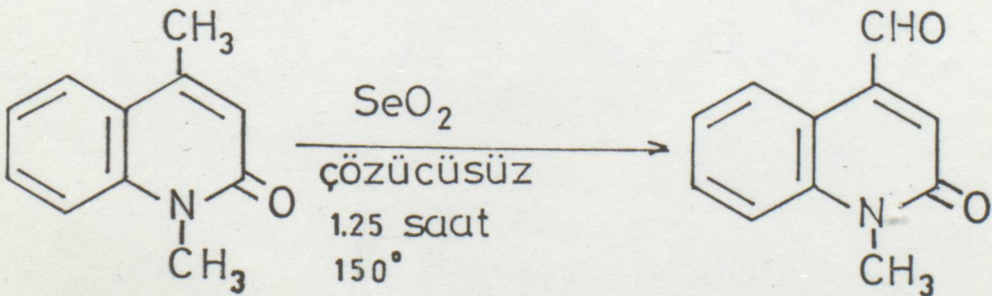


4-metil kinolin

Kinolin-4-aldehit

Kinolin'in aldehidi yeni hazırlanmış selenyum dioksit ile bimoleküler ürünleri ise bekletilmiş selenyum dioksit ile elde edilmişlerdir. Lepidin'in asetik asitdeki yükseltgenmesinden yeni hazırlanmış veya bir yıl bekletilmiş selenyum dioksit ile aynı verimle kinolin-4-aldehid elde edildiği saptanmıştır [14,15].

1,4-dimetilkarbostiril gibi diğer N-heterohalkalı bileşikler de yüksek verimle uygun aldehidlere yükseltgenirler [3]:



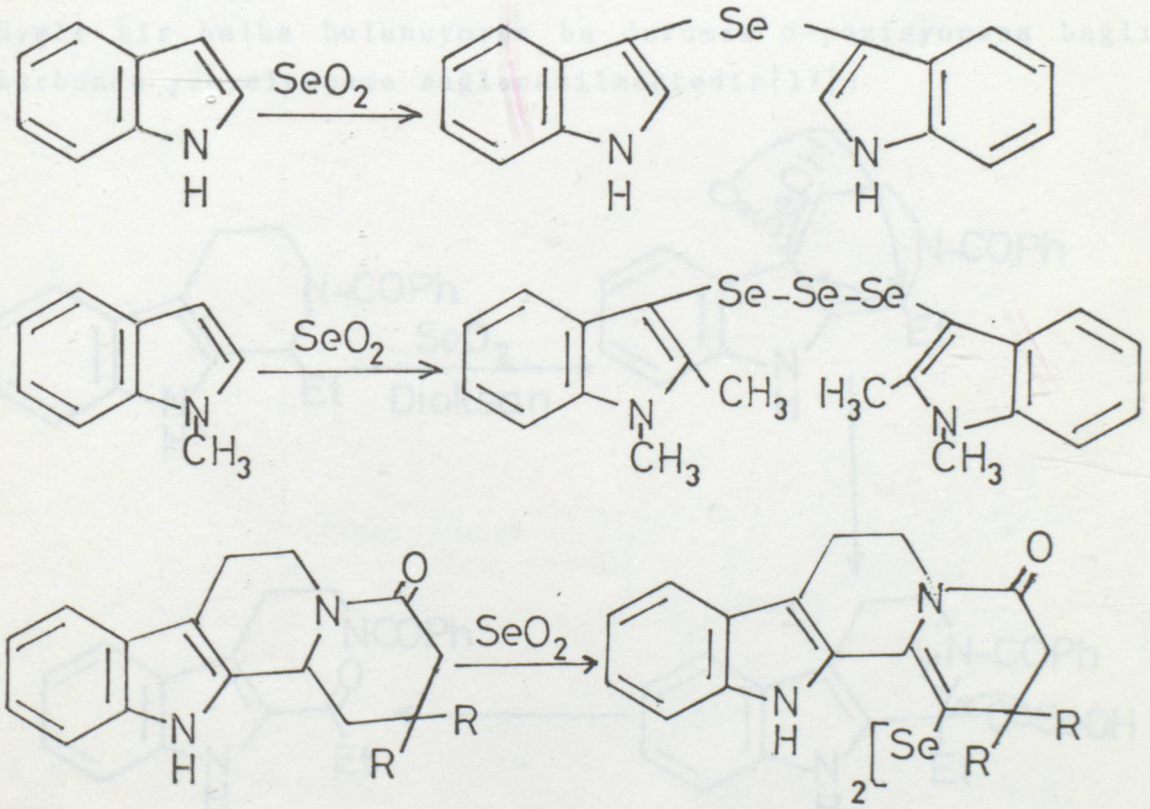


### 3. İNDOL BİLEŞİKLERİNİN YÜKSELTGENME REAKSİYONLARI

#### 3.1. SELENYUM DİOKSİD İLE

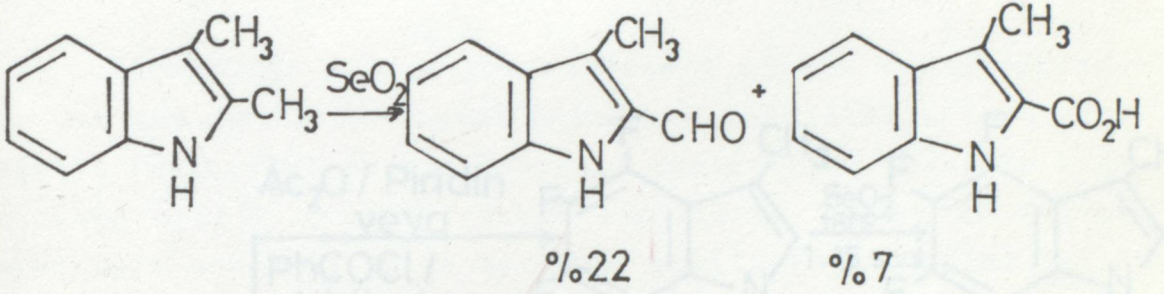
İndol iskeletinin biyolojik bakımdan aktif bileşiklerle çok yakın ilişkisi olduğundan bu iskeleti içeren bileşiklerin sentezlerine ilişkin pek çok çalışma yapılmışsa da yapısal açıdan zorluklarla karşılaşmıştır.

Örneğin indol türevlerinin selenyum dioksit ile yapılan yükseltgenme reaksiyonlarından genellikle organoselenyum bileşikleri elde edilmiştir [16]:



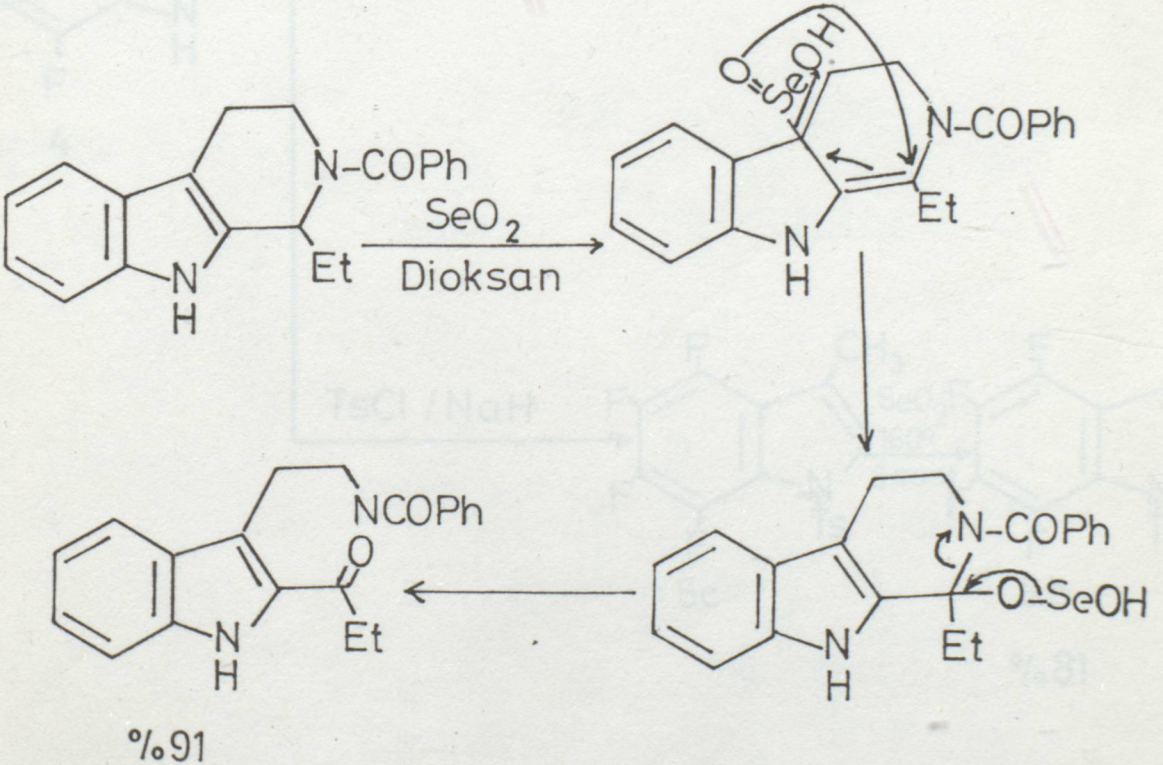
R = H veya -COOEt

Metil-substitue indol türevlerinin selenyum dioksit ile oksidasyonunda metil gruplarının yükseltgenmesi zor olup düşük bir verimle, tekabül eden aldehid ve karboksilli asidlerin karışımı yanında yapısı aydınlatılamayan bileşiklerin de oluştuğu Sakai ve Kubo|16| tarafından belirtilmiştir:

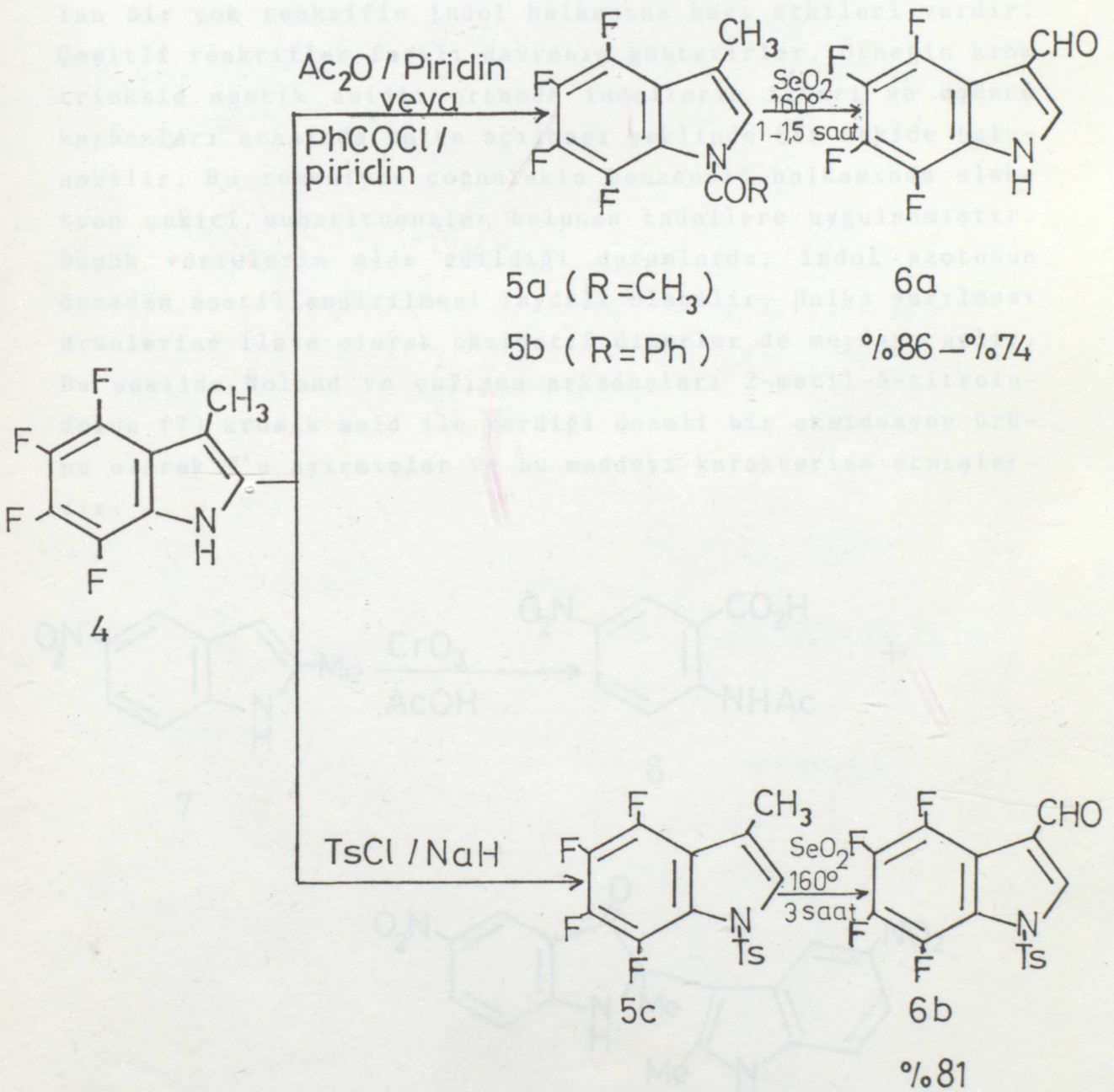


+ Bilinmeyen bileşik

Eğer yapıda indolün beş üyeli halkasına bitişik altı üyeli bir halka bulunuyorsa bu durumda  $\alpha$ -pozisyonuna bağlı karbonda yükseltgenme sağlanabilmektedir|17|:



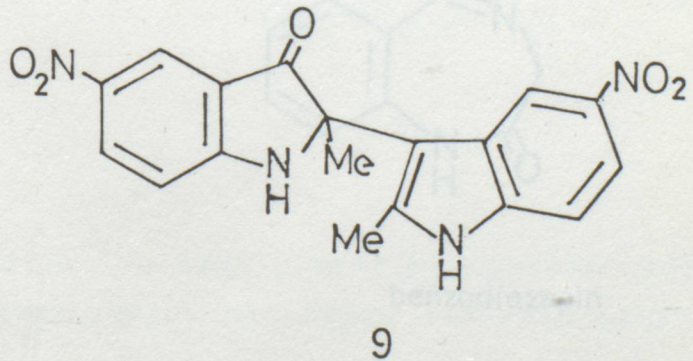
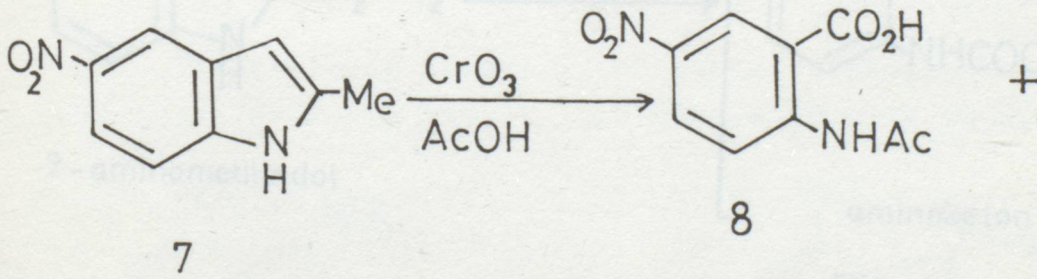
Fujita ve Ojima [18] 3-metil-4,5,6,7-tetrafluoroindolün selenyum dioksit ile yükseltgenme reaksiyonunu, indol iskeletini asetil, benzoil veya tosil gruplarıyla korumak suretiyle yapmışlar ve yüksek bir verimle aldehid türevini elde etmişlerdir:



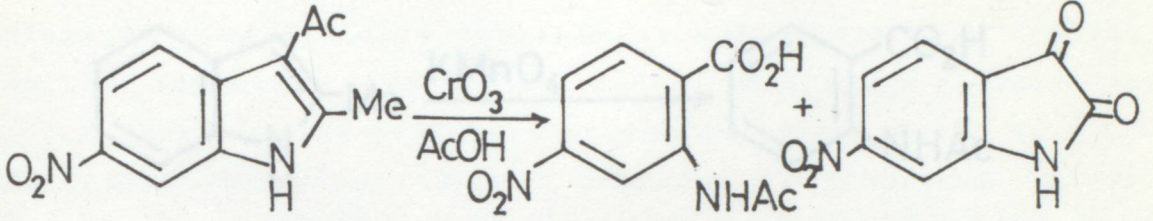
Literatürde belirtildiği gibi ve bu çalışmalardan da görüleceği üzere yükseltgenmenin  $\alpha$ - ya da  $\beta$ - pozisyonunda olması metil substitue indol türevlerinin yapısına ve çalışma koşullarına bağlıdır.

### 3.2. DİĞER OKSİDASYON MADDELERİYLE|19|

Genellikle oksidasyon maddeleri olarak sınıflandırılan bir çok reaktifin indol halkasına bazı etkileri vardır. Çeşitli reaktifler farklı davranış gösterirler. Örneğin krom trioksit asetik asitli ortamda indollerin ikinci ve üçüncü karbonları arasında halka açılması şeklinde bir etkiye bulunabilir. Bu reaksiyon çoğunlukla benzenoid halkasında elektron çekici substituentler bulunan indollere uygulanmıştır. Düşük verimlerin elde edildiği durumlarda, indol azotunun önceden asetillendirilmesi faydalı olabilir. Halka yarılmaması ürünlerine ilave olarak oksidatif dimerler de meydana gelir. Bu şekilde Noland ve çalışma arkadaşları 2-metil-5-nitroindolun (7) kromik asit ile verdiği önemli bir oksidasyon ürünü olarak 9'u ayırmışlar ve bu maddeyi karakterize etmişlerdir:



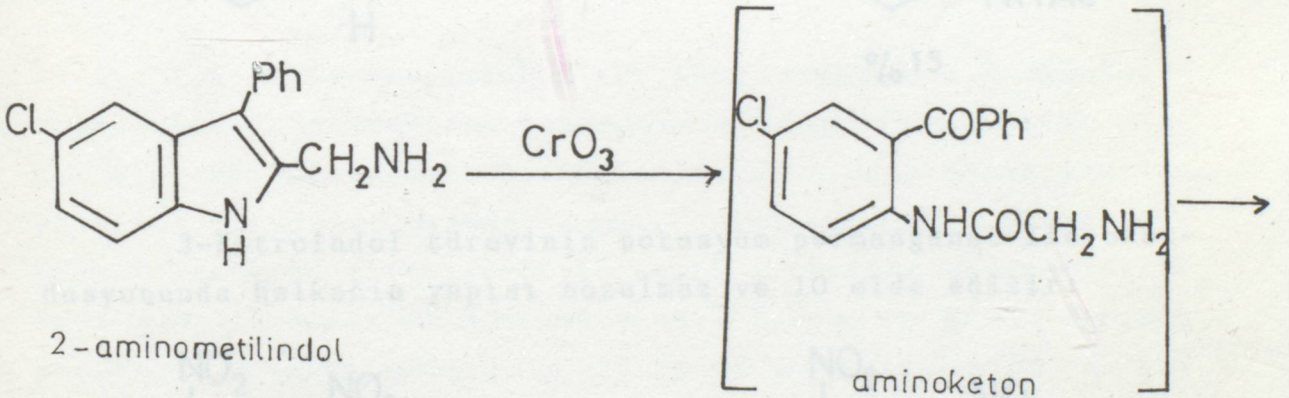
6-Nitroisatin, 3-asetil-2-metil-6-nitroindol'un oksidasyonunda yan ürün olarak açığa çıkar:



3-asetil-2metil-6-nitroindol

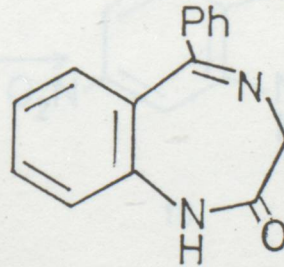
6-nitroisatin

2-aminometilindol'lerin benzodiazepinlere yükseltgenmesi büyük bir olasılıkla oksidatif halka açılmasıyla oluşmuş olan amino ketonun çiklizasyonu ile meydana gelmektedir:



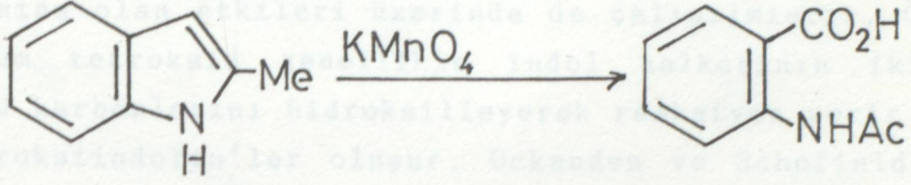
2-aminometilindol

aminoketon



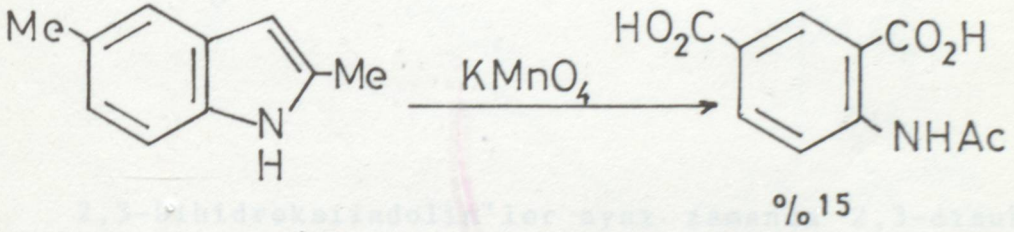
benzodiazepin

İndol halkasının potasyum permanganat ile oksidatif açılması da belirtilmiştir. Örneğin, 2-metilindol'den % 40 verimle N-asetilantranilik asid elde edilmiştir:

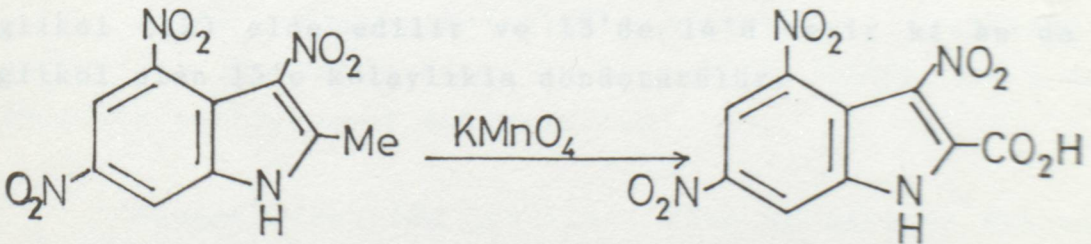


N-asetilantranilik asid

Benzenoid halkası metil grupları ile substitue olduğu zaman bu metil grupları da karboksil gruplarına yükseltgenir. Bu tür reaksiyonlar için belirtilen verimlerin çoğu % 20'nin altındadır.



3-Nitroindol türevinin potasyum permanganat ile oksidasyonunda halkanın yapısı bozulmaz ve 10 elde edilir:



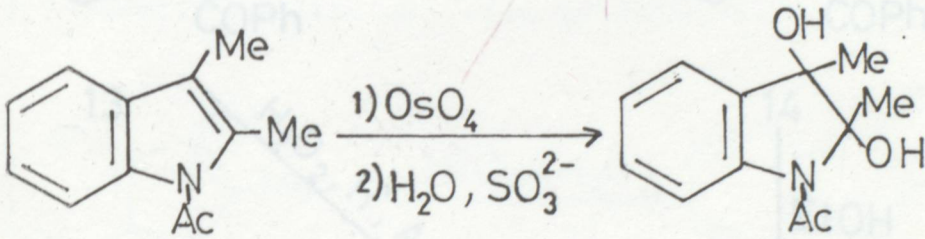
3-nitroindol türevi

10

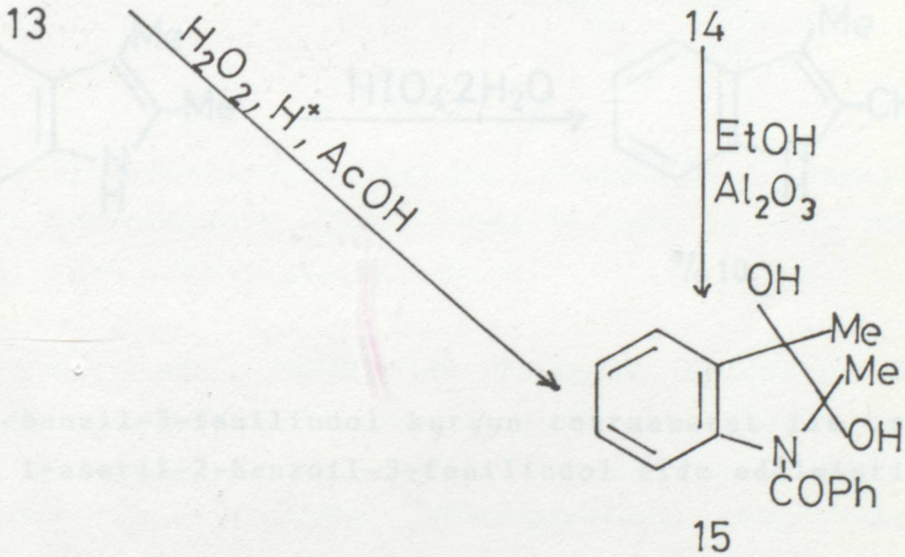
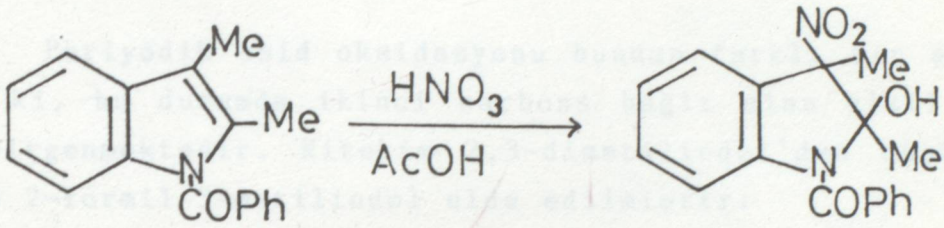
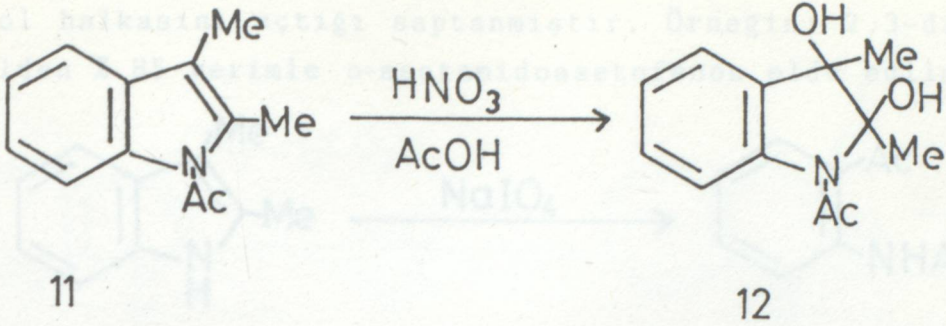
Nitro gruplarının varlığı pirrol halkasının oksidatif saldırıya karşı hassasiyetini azaltmada şüphesiz etkili ol-

maktadır. Alkil substituentlerin potasyum permanganat ile seçimli oksidasyonu genellikle başarılı değildir.

Ayrıca, daha seçimli olan bazı yükseltgenlerin indol halkasına olan etkileri üzerinde de çalışılmıştır. Örneğin; osmiyum tetroksid genellikle indol halkasının ikinci ve üçüncü karbonlarını hidroksilleyerek reaksiyon verir ve 2,3-dihidroksiindolin'ler oluşur. Ockenden ve Schofield bu tür glikollerin sadece N-substitue indollerden elde edilebildiklerini göstermişlerdir:



2,3-Dihidroksiindolin'ler aynı zamanda 2,3-disubstitueindollerin nitrolanma reaksiyonlarından da yan ürün olarak elde edilmişlerdir. Bu reaksiyonların daha sonra yeniden yapılan incelemelerinde normal substitusyon ürünlerine önemli miktarda glikollerin de eşlik ettikleri saptanmıştır. Buna göre 1-asetil-2,3-dimetilindol'den (11) % 23 verimle glikol (12) elde edilir ve 13'de 14'ü verir ki bu da bir glikol olan 15'e kolaylıkla dönüştürülür:

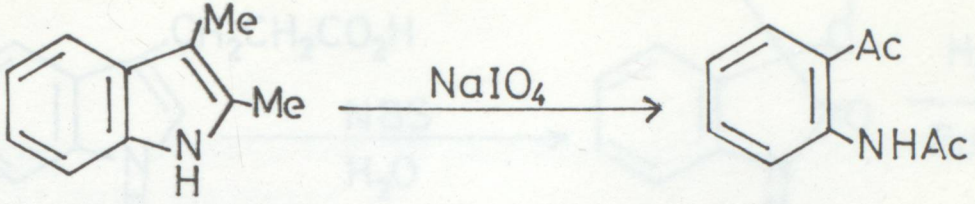


Nitro grubunun kolaylıkla molekülden çıkarılmasının nedeni, bu grubun tersiyer karbona bağlı olması ve o-amino benzilik pozisyonunda bulunmasıdır.

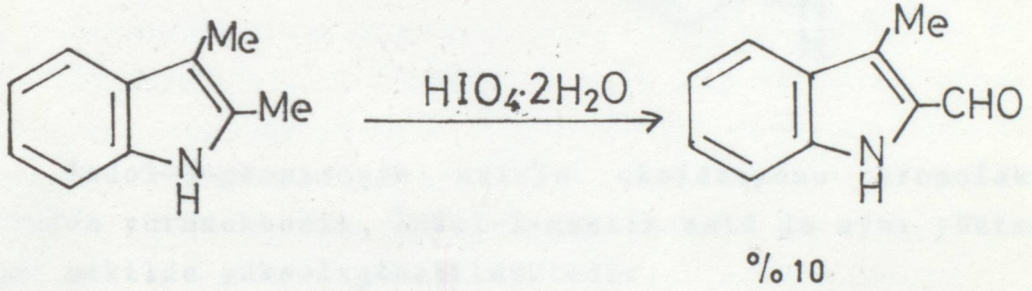
Mangan dioksidin indollere olan yükseltgen etkisi de incelenildiğinde iyi bir verimle N-formilantranilik asid elde edildiği görülmüştür.

Dolby ve Booth periyodik asid ve periyodatların indollere olan etkisini incelemişlerdir. Buna göre çeşitli 3-substitue ve 2,3-disubstitue indollerde sodyum periyodatın

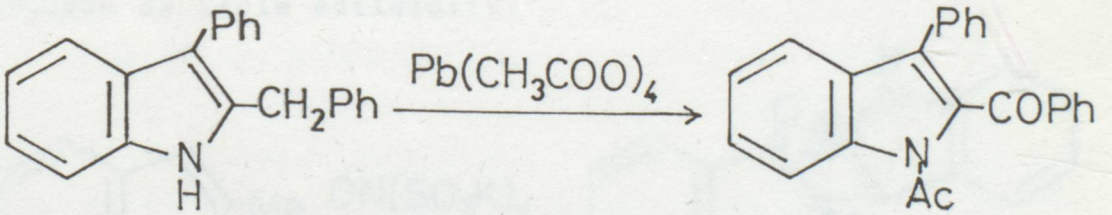
pirrol halkasını açtığı saptanmıştır. Örneğin; 2,3-dimetil-indolden % 85 verimle o-asetamidoasetofenon elde edilmiştir: ○



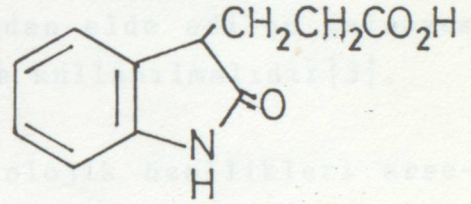
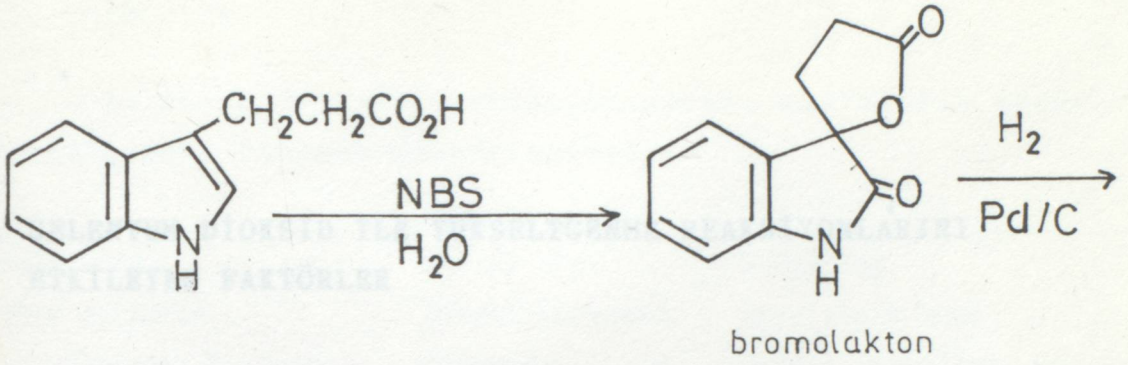
Periyodik asid oksidasyonu bundan farklı bir şekilde olur ki, bu durumda ikinci karbona bağlı olan alkil grubu yükseltgenmektedir. Nitekim 2,3-dimetilindol'den düşük verimle 2-formil-3-metilindol elde edilmiştir:



2-benzil-3-fenilindol kurşun tetraasetat ile ısıtıldığında, 1-asetil-2-benzoil-3-fenilindol elde edilmiştir:

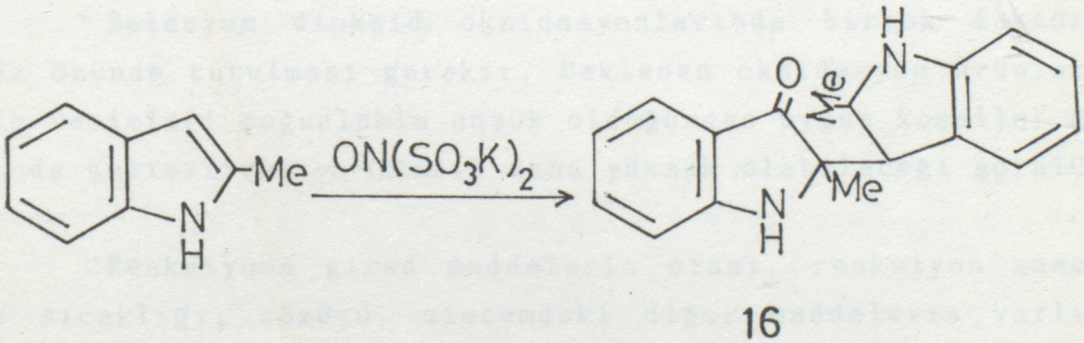


İndol halkasının oksidasyonunu sağlayan bir başka elektrofilik reaktif de N-bromosüksinimid'dir. Asetik asitli ortamda indol-3-propiyonik asidin N-bromosüksinimid ile reaksiyonundan oluşan ürünün palladyumun katalitik etkisiyle hidrojenasyonundan % 50 verimle oksindol-3-propiyonik asid elde edilmiştir:



İndol-3-propiyonik asidin oksidasyonu bromolakton üzerinden yürümektedir. İndol-3-asetik asid de aynı yöntemle benzer şekilde yükseltgenebilmektedir.

Teuber basit indollerin potasyum nitrosodisulfonat ile oksidasyonunu incelemiştir. Asidik çözeltilerde 2-metilindolün bir indolinon olan 16'yı verdiği görülmüştür ki bu madde 2-metilindolün diğer yükseltgenlerle olan reaksiyonlarından da izole edilmiştir:



#### 4. SELENYUM DİOKSİD İLE YÜKSELTGENME REAKSİYONLARINI ETKİLEYEN FAKTÖRLER

Selenyum dioksit oksidasyonları nispeten yapılması kolay olan reaksiyonlardır. Fakat selenyum dioksit, selenöz asit ve yükseltgenme reaksiyonlarından elde edilen selenyum içeren bileşikler büyük bir dikkatle kullanılmalıdır[3].

Selenyum bileşiklerinin fizyolojik özellikleri arsenik bileşiklerinkine benzer. Bazı organoselenyum bileşikler diğer organometallerin yüksek toksisitesine sahiptir. İnorganik selenyum bileşikleri deri iltihabına sebep olabilir. Uzun süreli temaslarda cildde solukluk, sinirlilik, depresyon ve sindirim rahatsızlıklarına rastlanılmıştır. Deriye temas eden katı selenyum dioksit veya çözeltileri derhal musluk suyu altında yıkanmak suretiyle giderilmelidir[3]. Dokularla temas etmesi halinde tırnakların altında ve etrafında fazla ağrı hissedilir ve etkilenen kısımlarda çöken selenyumdan dolayı kırmızı lekeler meydana gelir.

Selenyum dioksit oksidasyonlarında birçok faktörün göz önünde tutulması gerekir. Beklenen oksidasyon ürünlerinin verimleri çoğunlukla düşük olduğundan uygun koşullar altında çalışılırsa verimlerin daha yüksek olabileceği görülür.

Reaksiyona giren maddelerin oranı, reaksiyon zamanı ve sıcaklığı, çözücü, sistemdeki diğer maddelerin varlığı gibi değişkenler dikkat edilmesi gereken en önemli unsurlardır.

#### 4.1. ÇÖZÜCÜLER

Selenyum dioksit oksidasyonlarında kullanılan çözücüler aşağıdaki tabloda gösterilmiştir.

Asetik asid	Dietil eter	3-Pikolin
Asetik anhidrid	Dimetilformamid	Propiyonik asid
Amil alkoller; n-,i-,t-	Dioksan	Propil alkoller, n-,i-
Benzen	Difenil eter	Piridin
Bromobenzen	Etanol	Sülfürik asid
n-Butil asetat	Etil asetat	Tetrahidrofuran
Butil alkoller, n-,t-	Etilen glikol di-	Toluen
Karbon tetraklorür	metil eter	1,2,4-triklorobenzen
Klorobenzen	Isokinolin	Su
Döteryum oksid	Metanol	Ksilen
Dietilen glikol di-	Nitrobenzen	
metil eter	Fenetol	

En yaygın olarak kullanılan çözücüler: dioksan, asetik asid, asetik anhidrid, etanol, t-butil alkol, piridin ve bunların kombinasyonlarıdır.

Selenyum dioksitin alkoller, asitler, asid anhidridleri ve diğer bazı çözücülerle yükseltgen olarak kullanılacak yeni selenyum bileşikleri verdikleri unutulmamalıdır [3].

Yapılan birçok çalışmada, çözücünün yapısının selenyum dioksit oksidasyonlarından elde edilen ürünlere ve bunların verimlerine etkisi bulunduğu gösterilmiştir. Bazı durumlarda kullanılan çözücü ara ürünlerle veya işlem sırasında oluşan ilk ürünlerle de reaksiyon verebilir. Bu nedenle oksidasyon için çözücü seçiminde bu özellik göz önünde bulundurulmalıdır [3].

Alkenlerin oksidasyonları genellikle etanol, etanol-

su, asetik asid, asetik anhidrid veya son ikisinin karışımlarında yapılır; çözücünün yokluğu patlamaya neden olabilir. Alifatik karbonil bileşikleri, genellikle dioksan, etanol, büyük moleküllü alkoller ve aromatik hidrokarbonlarda, dikarbonil bileşiklerine yükseltgenirler; bunun yanında büyük moleküllü alkollerin asetik asidli veya piridinli karışımlarında dehidrojene olurlar|3, 6|.

Toluen, ksilen, dioksan, asetik asid ve büyük moleküllü alkoller, benzilik tip oksidasyonlarda, özellikle heterohalkalı sistemlerde aldehid veya asid elde etmek için kullanılmıştır|14,15|.

Uygun metil-kumarin türevlerinin oksidasyonu ile kumarin aldehidlerin sentezleri hakkında yapılan bir sistematik çalışmada çözücü, reaktiflerin konsantrasyonu, reaktantlardaki substituentlerin pozisyonları, sıcaklık ve ısıtma süresinin reaksiyonlarda önemli roller oynadıkları belirtilmiştir|3|. Bu sentezlerde etanol, amil alkol, su, benzen, dioksan veya toluen gibi çözücüler kullanıldığında her durumda başlangıç maddeleri reaksiyona girmeden tekrar geri kazanıldığı için, selenyum dioksidi çözmemesine rağmen, ksilen çözücü olarak seçilmiştir.

#### 4.2. SICAKLIK, REAKSİYON SÜRESİ VE DİĞER DEĞİŞKENLER

Daha öncede belirtildiği gibi sıcaklık, reaksiyon süresi ve diğer değişkenlerin selenyum dioksid ile yapılan yükseltgenmelerde reaksiyonun yürüyüşüne önemli etkileri olabilir. Genellikle şiddetli koşullar oksidasyonu bir kademe ileri götürür, örneğin aldehidler asidlere dönüştürülür.

2-, 3-, ve 4-piridinmetanolün oksidasyonları 0.5 ve 1.0 mol selenyum dioksid ile sırasıyla dioksanda 80°C de, piridinde 90° de ve 110-200° arasında çözücsüz olarak değişik zaman periyodlarında yapılmıştır. Çözücü-kullanılmadan yükseltgenin aşırısı ile 2-piridinmetanolden 5 dakika ve

150° de (% 80 verimle) veya 90 dakika ve 110° de (% 85 verimle) kendisine tekabül eden asidi elde edilmiştir. Ekvivalent veya aşırı miktarlarda selenyum dioksit ile dioksanlı veya piridinli ortamda (% 86-90 verimle) pikolinaldehid oluşmuştur. Selenyum dioksidin baza oranı 0.5 olduğunda çözücüsüz ortamda 160° de 3 dakikada % 100 verimle aldehid elde edilmiştir. 4-piridinmetanolle de buna benzer sonuçlar elde edilmiştir. Fakat 3-türevi ile çalışıldığında çözücülü ortamda reaksiyon meydana gelmediği halde çözücüsüz ortamda düşük verimle aldehid elde edilmiştir|10|.

## 5. SELENYUM DİOKSİD'İN DİĞER YÜKSELTGENLERLE KARŞILAŞTIRILMASI|3|

Selenyum dioksit ile çok sayıda organik bileşimin oksidasyonu yapılmıştır. Bununla beraber bazı durumlarda, ürünlerin meydana gelmesine rağmen diğer yükseltgenlerle yapılan reaksiyonlar daha başarılı olmuştur.

Selenyum dioksit oldukça fazla sayıda farklı tipte organik bileşiklerle reaksiyon vermesine rağmen başlıca yararları, karbonil bileşiklerini 1,2-dikarbonil bileşiklerine yükseltme, alkenleri allilik alkollere ve benzer bileşiklere dönüştürme, benzilik oksidasyonları etkileme ve bazı yapıların da dehidrojenasyonuna neden olma yeteneğinden kaynaklanmaktadır. Permanganat veya dikromat iyonundan daha az kuvvetli bir yükseltgen olduğundan daha seçimli olarak kullanılabilir. Selenyum dioksit aynı zamanda, etki bakımından osmiyum tetroksit veya periyodatlar kadar etkin olmayan bir başka yükseltgen kurşun tetraasetata benzer.

Selenyum dioksidin adı geçen diğer bazı yükseltgenler gibi toksik olduğu, ekseriya istenen ürünleri orta veya düşük verimle meydana getirdiği ve reaksiyon karışımlarının saflaştırılmasında sorun yaratabileceği de hatırlanmalıdır.

Selenyum dioksit, karbonil grupları tarafından aktive edilmiş metil veya metilen gruplarının oksidasyonu için tercih edilen bir reaktiftir. Aynı zamanda  $\alpha$ -diketonlar ve aril glioksaller de uygun bileşiklerden selenyum dioksit oksidasyonu ile yüksek verimlerle elde edilebildikleri gibi allilik veya benzilik oksidasyonlar da en etkin şekilde yapılabilir.

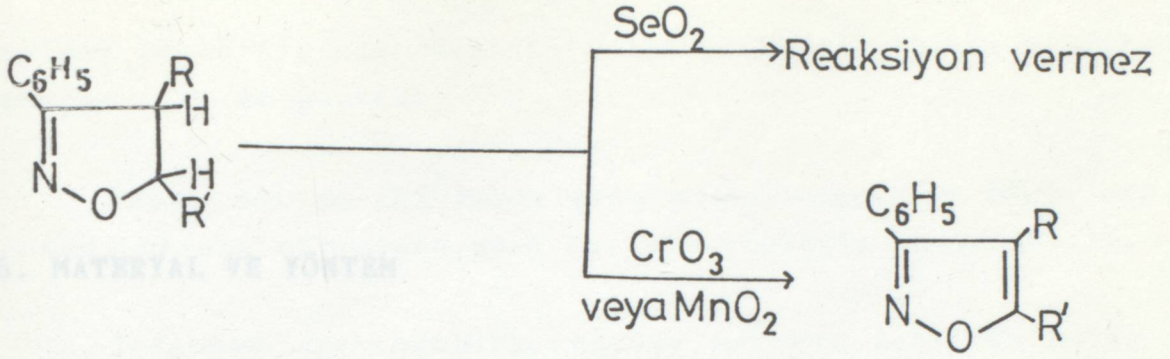
Permanganat, osmiyum tetroksid, permanganat-periyodat, rutenyum tetroksid, gümüş karboksilat-iyod kompleksleri ve palladyum klorür gibi ya diolleri oluşturacak şekilde çifte bağa katılmayı sağlayan ya da karbon-karbon çifte bağının açılmasına sebep olan diğer yükseltgenlerin tersine, selenyum dioksid çoğunlukla allilik veya benzilik türevleri meydana getirmek üzere  $\alpha$ -pozisyonuna saldırır.

Allilik metilen gruplarının  $\alpha, \beta$ -doymamış ketonlara yükseltgenmesinde krom (VI) da kullanılmış ve deneme koşullarına göre değişik ürünler elde edilmiştir.

Kuru kromtrioksid-piridin karışımı ile verimleri % 48-95 arasında değişen çeşitli enonlar elde edilmiştir, fakat bu reaktif selenyum dioksidin davranışının aksine allilik metil gruplarını yükseltgeyemez [20].

Organik moleküllerin dehidrojenasyonu birbirinden farklı koşullar altında değişik reaktiflerle yapılabilir ve hidrojen karbondan, heteroatomlardan veya karbon ve heteroatomların kombinasyonlarından çıkarılabilir. Elektron çekiçi substituentler içeren kükürt, selenyum ve kinonlar, yaygın olarak kullanılan platin, nikel ve palladyum gibi katalizörler kadar iyi dehidrojenasyon reaktifidirler. Genellikle selenyum dioksid, civa (II) asetat, kurşun tetraasetat ve mangan dioksid dehidrojenasyon maddeleri olarak düşünülmesine rağmen bunlar çok çeşitli bileşiklerden hidrojen çıkarabilirler ve bu reaksiyonlar nispeten düşük sıcaklıklarda gerçekleşirler.

Selenyum dioksid hidroaromatik molekülleri dehidrojen eder [21-23] fakat asetik asid-kromtrioksid veya asetonmangan dioksid ile uygun isoksazollere dönüşebilen isoksazolin bileşiklerine etki etmez [3]:



Selenyum dioksit 1,4-dikarbonil ve benzeri bileşikler-  
ri [24,25] dehidrojene etmesine rağmen, monoketonları, özel-  
likle steroid ve terpenoidleri dehidrojene etme yeteneği ay-  
rı bir öneme sahiptir. 3-Keto ve  $\Delta^4$ -3-ketosteroidlerin  $\Delta^{1,4}$ -  
dien-3-on'a dönüşümü selenyum dioksit ile tersiyer alkoller-  
genellikle t-butil alkol ya da asetik asitli veya piridinli  
t-butil alkol- benzen ve su karışımı, dioksan, asetik asit  
ve tetrahidrofuran gibi çözücülerde yüksek verimle yapılmış-  
tır. Daha önce belirtilen dehidrojenasyon reaksiyonlarına  
ilave olarak diğer ketosteroidler, terpenler ve hidroaroma-  
tik bileşikler için dehidrojenasyon maddesi olarak selenyum  
dioksit bilinen reaktiflere oranla daha çok kullanılır.

Reaksiyon karışımlarını kirletici ve uzaklaştırılması  
zor olan selenyum içeren bileşikler verme gibi istenmeyen  
bir özelliğe sahip olmasına rağmen selenyum dioksit organik  
moleküllerden hidrojen çıkarılması için kullanılan reaktif-  
lerin en iyisi sayılır [3].

## 6. MATERYAL VE YÖNTEM

### 6.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Madde Adı	Firma Adı	Kat.No
2-metilindol (% 98 saflıkta)	Fluka	67600
metalik selenyum	Merck	7714
nitrik asid	Merck	443
1,4-dioksan	Merck	3115
benzen	Merck	1782
metanol	Merck	6006
kloroform	Merck	2431
petrol eteri (40-60°)	Merck	909
petrol eteri (50-70°)	Merck	910
etil asetat	Merck	864
aseton	Merck	13
m-ksilen	Merck	8688
dietil eter	Merck	926
karbon tetraklorür	Merck	2221
toluen	Merck	8323
metilen klorür	Merck	6049
n-propanol	Merck	996
n-hekzan	Merck	4368

### 6.2. KULLANILAN CİHAZ VE YARDIMCI GEREÇLER

İnce tabaka kromatografisinde (TLC) "Eastman Kodak Chromagram, 13181" fluoresans indikatörlü silika jel tabakalar, kolon kromatografisi uygulanan çalışmalarda Merck firmasından alınan "Kieselgel 60 (70-230 mesh)" kullanıldı.

Kolondan alınan çözeltilerden maddelerin kazanılması

işlemi vakum altında Büchi R110 döner buharlaştırıcı (rotary evaporator) da yapıldı.

İzole edilen saf maddelerin erime noktaları Büchi 510 erime noktası cihazında açık kapiler tüplerle tayin edildi.

Infrared spektrumları, ölçüme gereken saflıkta potasyum bromür ile tablet yapılarak "Perkin-Elmer 983 IR Spektrofotometresi"nde, nükleer manyetik rezonans spektrumları, tetrametilsilan (TMS) standardı ile dimetil sulfoksid (DMSO-D<sub>6</sub>) de "Bruker AC-200 FT-NMR Spektrometresi" ile alındı.

Kütle spektrumları "Varian MAT 111 Spectrometer (70 eV)" ile elde edildi.

IR, NMR ve EA'leri TÜBİTAK Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü, Enstrümental Analiz Laboratuvarları-GEBZE'de; MS analizleri Graz Üniversitesi-AVUSTURYA'da yaptırıldı.

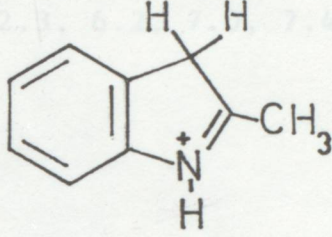
İzole edilen maddelerin nitel selenyum analizleri Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları Topkapı Araştırma Merkezinde bulunan JEOL marka JXCA 733 Superprob model dalga boyu dispersif elektron mikroprob ile yapıldı.

### 6.3. SUBSTRAT OLARAK KULLANILAN 2-METİLİNDOL'UN ÖZELLİKLERİ

2-metilindol erime noktası 61<sup>o</sup> ve kaynama noktası 271-2<sup>o</sup> olan beyaz kristaller halinde bir maddedir. Bir çok organik çözücüde kolaylıkla çözünür. Bazı çözücülerdeki çözünürlükleri şöyledir|26|:

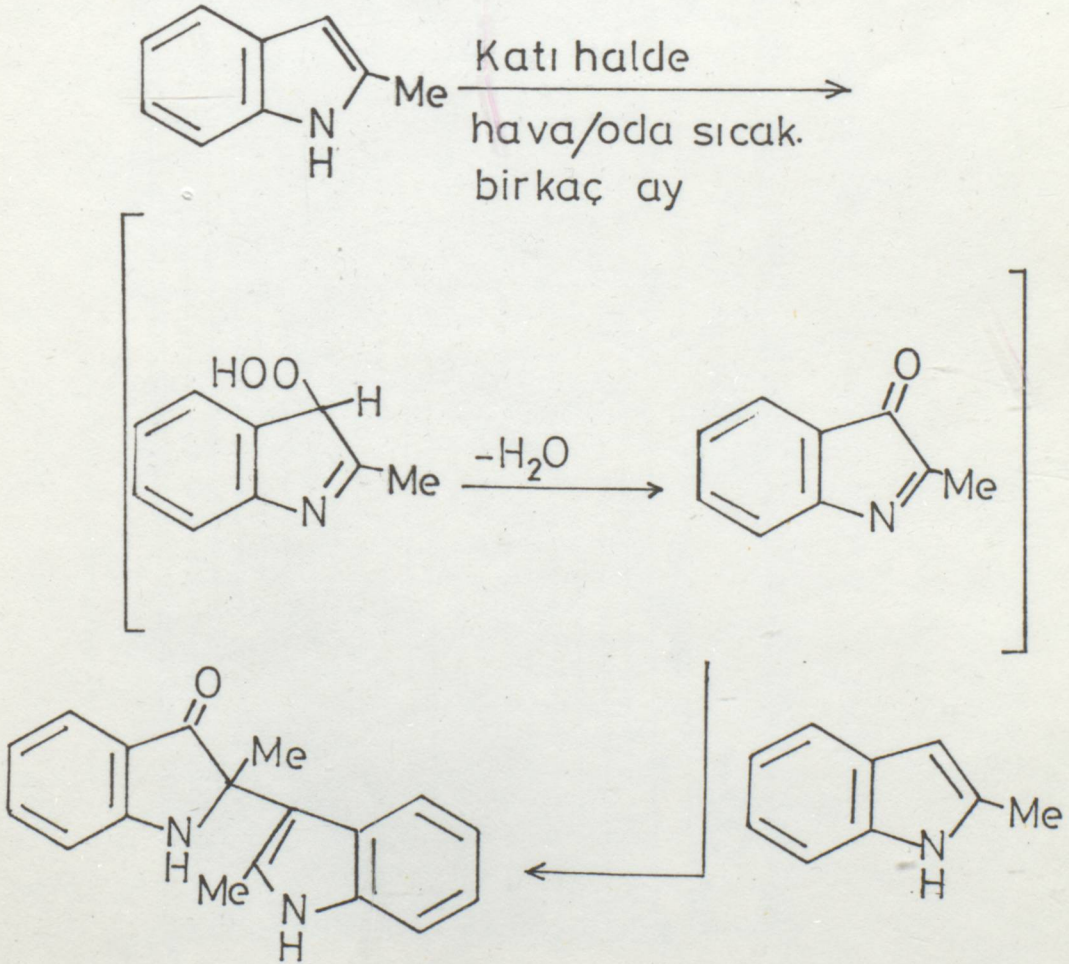
su	:	sıcakta az çözünür
alkol	:	çok çözünür
eter	:	çok çözünür
aseton	:	çözünür
benzen	:	çözünür
sülfürik asid	:	çözünür

2-metilindol substitue olmamiş indolden daha kuvvetli bazdır. Bunun sebebi de asidik ortamda oluşan 2-metil-3H-indolyum katyonunun ikinci karbonundaki metil grubunun elektron salıcı etkisiyle kararlı hale gelmesidir:



2-metil-3H-indolyum katyonu

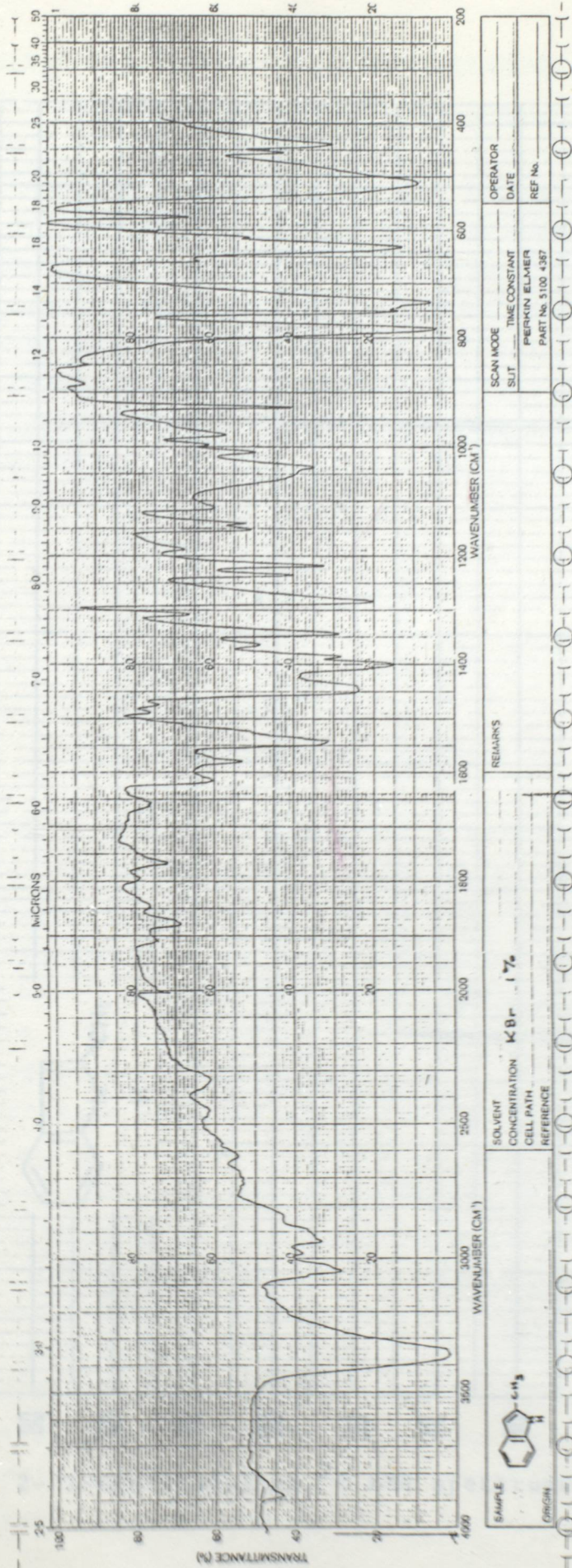
2-Metilindol bir süre bekletildiği zaman rengi beyazdan kahverengiye dönüşür. Bunun nedeni hava oksijeniyle yükseltgenmesi ve bunu takiben, oluşan yükseltgenme ürününün diğer bir 2-metilindol molekülü ile dimerleşmesidir [27]:



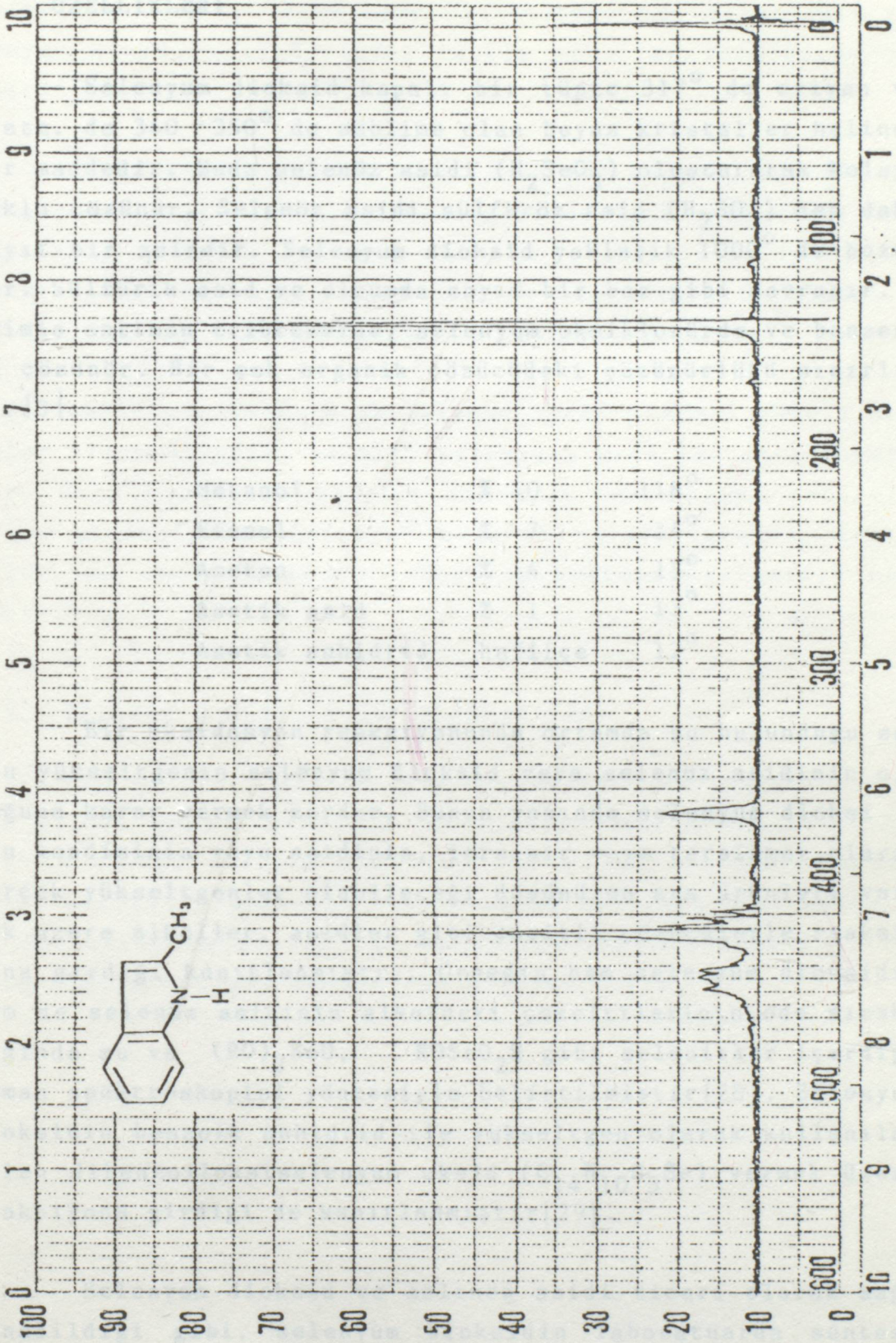
2-metilindol'ün infrared ve nükleer manyetik rezonans verileri|41|;

IR (Potasyum bromür): 3360, 3045, 2940, 1540, 1400, 1285, 782, 735, 630, 510  $\text{cm}^{-1}$ .

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.3, 6.2, 7.0, 7.4, 7.6



Şekil 1- 2-netilindol'ün IR spektrumu



Şekil 2- 2-metilindol'ün  $^1\text{H}$  NMR spektrumu

#### 6.4. YÜKSELTGEN OLARAK KULLANILAN SELENYUM DİOKSİDİN ÖZELLİKLERİ

Selenyum dioksit kapalı bir tüpte  $317^{\circ}$  de eriyen ve 1 atm. de  $340 - 350^{\circ}$  de süblime olan beyaz kristaller halinde bir maddedir. Suda selenöz asidi ( $H_2SeO_3$ ) oluşturarak kolaylıkla çözünür. Selenöz asidi sülfüröz asid ( $H_2SO_3$ ) den daha zayıf bir asiddir. Selenyum dioksit yaklaşık  $1000^{\circ}$  de bozunur. Sülfürik asid ve oleumda zayıf bir baz gibi davranır. Erimiş antimon tribromürde, selenyum oksiklorürde ve benzen de çözünür. Bir çok organik çözücüdeki çözünürlüğü sınırlıdır [3]:

Metanol	% 10	$118^{\circ}$
Etanol	% 7	$14^{\circ}$
Aseton	% 4	$15^{\circ}$
Asetik asid	% 1	$13^{\circ}$
Asetik anhidrid	hafifçe	$12^{\circ}$

Bir oksidasyon reaksiyonunda ortamda su bulunduğu zaman yükseltgenin selenyum dioksit veya selenöz asidinin olduğuna karar vermek zordur. Bunun yanında selenyum dioksidin kendisinin veya asidinin, tersinir veya tersinmez olarak gerçek yükseltgenler olabileceği düşünülen ara ürünleri vermek üzere alkoller, asidler gibi çeşitli çözücülerle reaksiyona girdiği kanıtlanmıştır. Örneğin hem selenyum dioksidin hem de selenöz asidinin alkoldeki çözeltilerinin oda sıcaklığında su ve  $(RO)_2SeO$ ,  $ROSeO_2H$  gibi selenitler içerdiği Raman spektroskopisi yöntemiyle belirtilmiştir [28]. Selenyum dioksidin benzoik anhidrid ile yükseltgen olarak kullanılabilen dibenzoiloksiselenyum oksid ( $C_{14}H_{10}O_5Se$ ) vermek üzere reaksiyona girdiği de kanıtlanmıştır [29].

Selenyum dioksit ve selenöz asidi ticari olarak sağlanabildiği gibi, selenyum dioksidin laboratuarda sentezi ve saflaştırılması için uygun yöntemler de vardır. Bir çok oksidasyon reaksiyonlarında taze hazırlanmış veya yeniden

süblime edilmiş selenyum dioksidin kullanıldığı özellikle belirtilmektedir. Çünkü taze hazırlanmış ve bekletilmiş selenyum dioksiin birbirinden farklı sonuçlar verdiği görülmüştür|14|.

7. DEN Selenyum dioksidin hazırlanma yöntemleri, metalik selenyumun nitrik asid ile yükseltgenmesi veya oksijen ve azot dioksidli ortamda yakılmasıdır|30|. Saflaştırılması ise kristallendirme veya süblimleştirme yöntemleriyle olabilir. Süblimleştirme daha fazla tercih edilir.

Selenyum dioksid ve selenöz asidi oldukça pahalı maddeler olduklarından, metalik selenyumun geri kazanmak önemlidir. Geri kazanılan metalik selenyum toz haline getirilip uygun çözücülerle yıkanarak organik safsızlıklardan kurtarıldıktan sonra kurutulur. Böylece yeniden kullanılabilir hale getirilir.

#### 6.5. SELENYUM DİOKSİDİN HAZIRLANMASI|30|

20 g. (14,1 ml) derişik nitrik asid bir porselen kapsül içinde amyant üzerinde bek aleviyle çeker ocakta ısıtılır ve 10 g. metalik selenyum 1-2 g.lık kısımlar halinde ilave edilir. Oluşan çözelti, selenöz asidinin suyu tamamıyla uçurulana kadar 200° yi aşmayacak şekilde ısıtılır. Ham ürün süblimleştirme yöntemiyle saflaştırılır.

reaktif ve çözücü karışımı ile sıcaklık sabit tutularak (101-110°) 1/2, 1,2,3,4 ve 6 saat gibi sürelerde reaksiyonlar yapıldı. 1/2 ve 1 saatlik reaksiyon sürelerinde ayrılan metalik selenyum miktarının daha az olduğu, buna karşılık 2 saatlik bir reaksiyon süresinde oldukça fazla miktarda

## 7. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

### 7.1. DENEYSEL ÇALIŞMA

Çalışmaya ilişkin ilk denemeler 2-metilindol'ün selenyum dioksit ile oksidasyonunun sağlanabileceği en uygun koşulları saptamak amacıyla yapıldı.

Bu nedenle bir dizi polar olmayan ya da polaritesi nispeten az olan organik çözücüler seçilerek bu çözücülerin kaynama noktalarına karşı gelen sıcaklıklarda ve artan reaksiyon sürelerinde (1/2, 1,2,4,6 saat) pek çok sayıda deneme yapıldı. Örneğin, her seferinde 0,8 g (6.1 mmol) 2-metilindol ve 0.7 g (6.3 mmol) selenyum dioksit alınarak sırasıyla petrol eteri ile 70° de, benzen ile 80° de, m-ksilen ile 140-150° de aseton ile 55-57° de artan reaksiyon sürelerinde ve bunlara ilaveten aseton ile laboratuvar sıcaklığında 24 saat karıştırılmak suretiyle reaksiyonları denendiyse de metalik selenyumun ayrılmamasıyla oksidasyonun gerçekleşmediği sonucuna varıldı. Çünkü bu tür oksidasyonlarda selenyum dioksidin substratı yükseltgerken kendisinin de metalik selenyuma indirgendiği kaynaklarda belirtilmektedir [3,6,8-10].

Buna karşılık yukarıda belirtilen miktarlardaki 2-metilindol ve selenyum dioksidin % 4 su içeren dioksandaki reaksiyonu yapıldığında metalik selenyumun ayrıldığı gözlemlendi. Reaksiyon karışımı süzülerek metalik selenyumdan kurtarıldıktan sonra ancak 4 gün bekletildiği zaman ham ürün çöktü. Bu denemeyele çözücü sistemi (dioksan + % 4 su) belirlenmiş oldu.

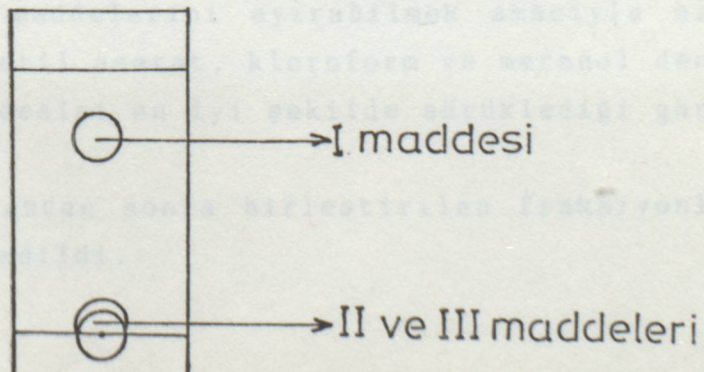
Bundan sonraki aşamalarda yine aynı miktar substrat,

reaktif ve çözücü karışımı ile sıcaklık sabit tutularak ( $101-110^{\circ}$ ) 1/2, 1,2,3,4 ve 6 saat gibi sürelerde reaksiyonlar yapıldı. 1/2 ve 1 saatlik reaksiyon sürelerinde ayrılan metalik selenyum miktarının daha az olduğu, buna karşılık 2 saatlik bir reaksiyon süresinde oldukça fazla miktarda metalik selenyumun ayrıldığı gözlemlendi. Reaksiyon süreleri 3, 4 ve 6 saate çıkarıldığında ayrılan metalik selenyum miktarında bir artış olmadığı belirlendi.

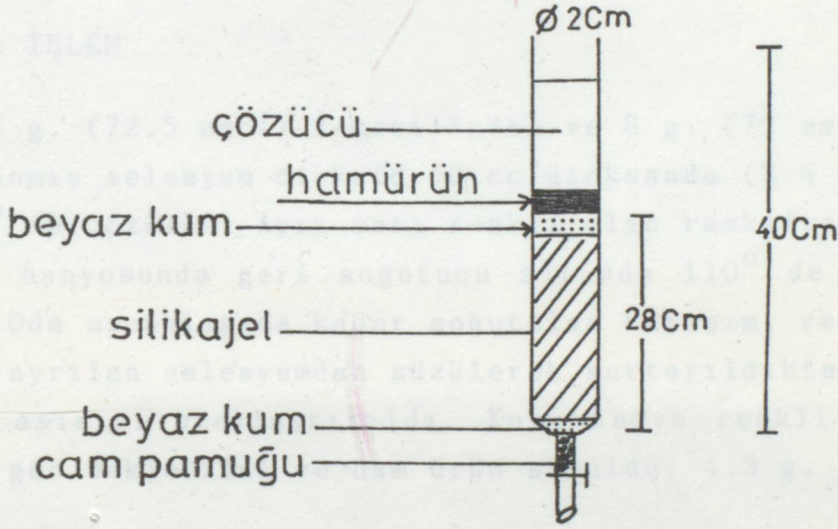
En iyi oksidasyon süresi (2 saat) saptandıktan sonra en uygun sıcaklık koşulunu belirlemek amacıyla  $110^{\circ}$ ,  $120^{\circ}$ ,  $130^{\circ}$  ve  $140^{\circ}$  gibi sıcaklıklarda denemeler yapıldı.

$110^{\circ}$  sıcaklık ve 2 saatlik reaksiyon süresinden sonra arttırılan zaman ve sıcaklık gibi faktörlerin ürünlerin nitelik ve verimlerinde etkili olmadıkları, her bir denemeden hemen hemen aynı miktar ve özelliklerde ham ürünün elde edilmiş olmasından anlaşıldı.

Elde edilen ham ürünün niteliğini inceleyebilmek amacıyla, başlangıç maddesi olan 2-metilindol ile karşılaştırmalı, ince tabaka kromatografisi (TLC) uygulandı. Bu nedenle ham ürünün metilen klorürdeki % 1'lik çözeltisi ile hazırlanan örnekler sırasıyla petrol eteri ( $40-60^{\circ}$ ), hekzan, karbon tetraklorür, benzen, toluen, kloroform, metilen klorür, n-propanol ve aseton gibi çözücülerde denendi. Petrol eteri, hekzan ve karbon tetraklorürde hiç bir ayırımın olmadığı, benzen ve toluen dışındaki diğer çözücülerde ise madde karışımının tamamıyla sürüklendiği ve en iyi ayırımın benzenle yapılan çalışmada sağlandığı, aşağıda görüldüğü gibi, gözlemlendi:



Ham ürün karışımından saf maddelerin izole edilebilmesi için su buharı destilasyonu, süblimleştirme ve değişik organik çözücüler kullanılarak çözünürlük farklılıklarından yararlanmak suretiyle kristallendirme gibi yöntemler denendiyse de başarılı sonuçlar elde edilemedi. Örneğin kristallendirme yönteminde her uygulamada izole edildiği sanılan maddenin TLC ile kontrolü yapıldığında aslında bir karışım olduğu anlaşıldı. Bu nedenle ham üründen saf maddelerin izole edilebilmesi için kolon kromatografisi yöntemine başvuruldu:



Elüsyon çözücüsü olarak kolondan önce benzen geçirildi ve toplanan fraksiyonlar TLC ile kontrol edildikten sonra maddeyi içerenler birleştirilerek çözücünün buharlaştırılmasıyla "I" maddesi izole edildi.

Bundan sonraki çalışmalarda başlangıç noktasında kalan "II" ve "III" maddelerini ayırabilmek amacıyla elüsyon çözücülerini olarak etil asetat, kloroform ve metanol denendi. Metanolün "II" maddesini en iyi şekilde sürüklediği görüldü.

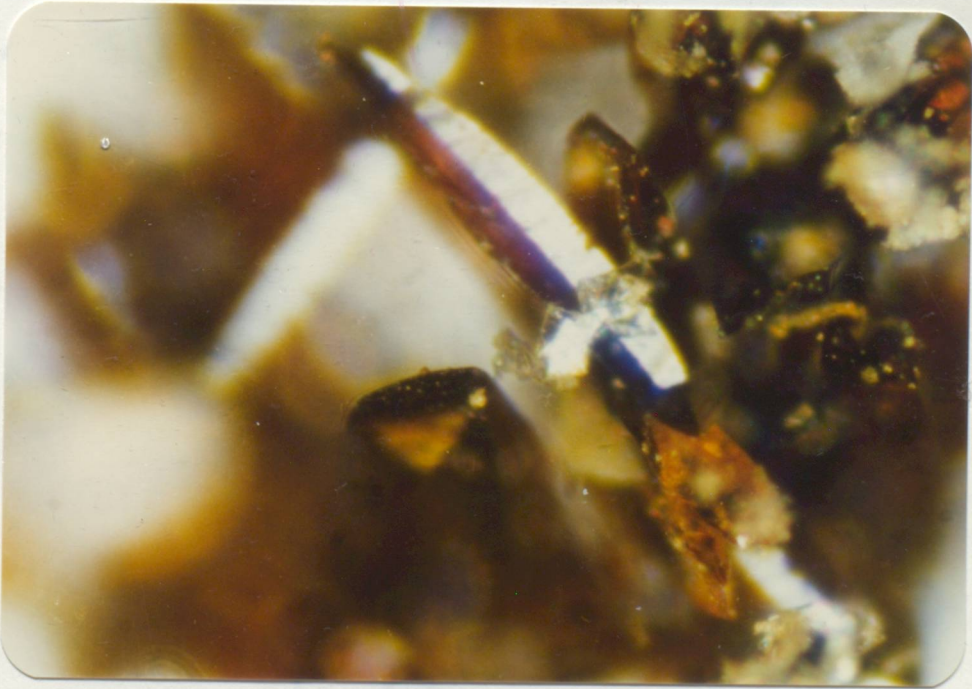
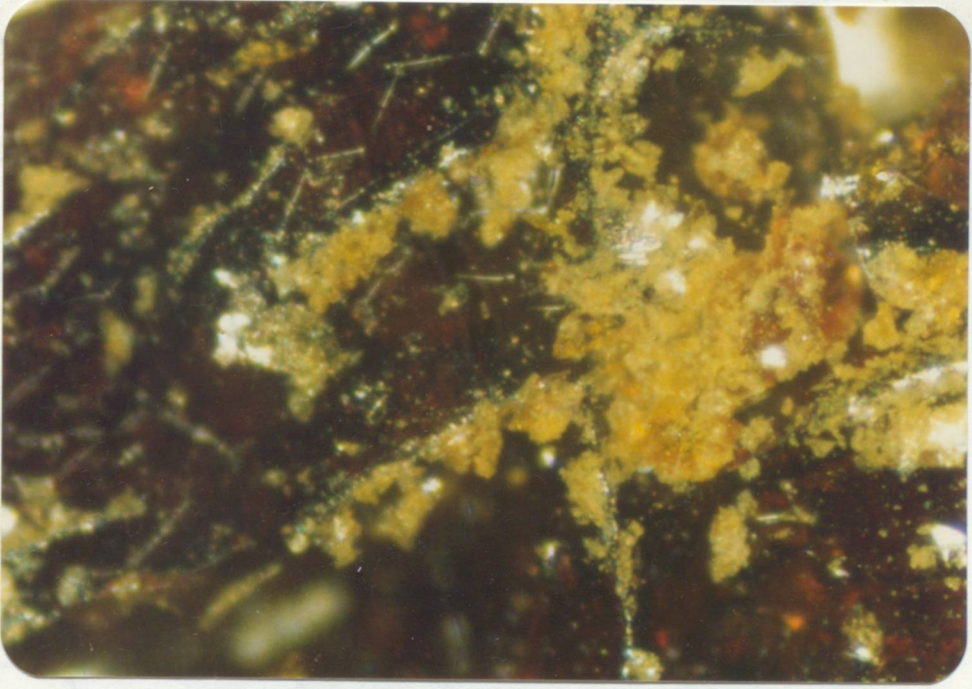
TLC kontrolünden sonra birleştirilen fraksiyonlardan "II" maddesi elde edildi.

Son aşamada, kolonun başlangıç noktasında kalan "III" maddesi alınarak dioksanda çözülmek suretiyle kolon dolgu maddelerinden izole edildi.

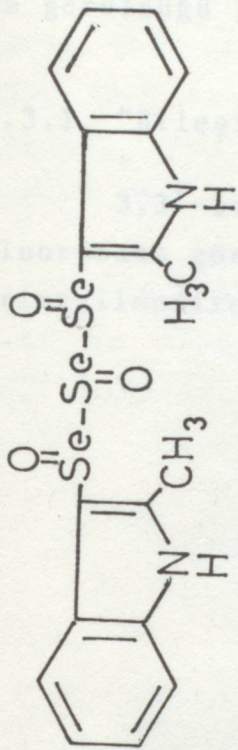
Her üç maddenin infrared, nükleer manyetik rezonans, kütle, elektron mikroprob ve elementel analizleriyle yapılarının aydınlatılabilmesi için analitik saflıktaki örnekler: "I" maddesini benzenden, "II" maddesini metanolden ve "III" maddesini dioksandan üç kere tekrar kristallendirerek hazırlandı.

## 7.2. GENEL İŞLEM

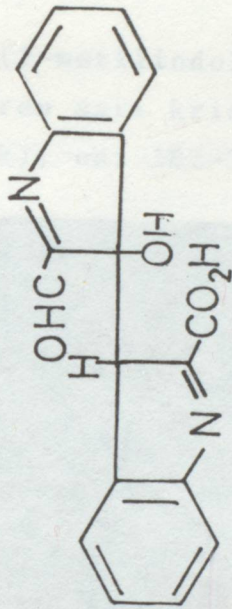
9.5 g. (72.5 mmol) 2-metilindol ve 8 g. (72 mmol) taze hazırlanmış selenyum dioksit 60 cc dioksanda (% 4 su içeren) 50-60° de çözüldü. Açık sarı renkli olan reaksiyon karışımı, yağ banyosunda geri soğutucu altında 110° de 2 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım, reaksiyon sırasında ayrılan selenyumdan süzülerek kurtarıldıktan sonra çözücünün aşırısı uzaklaştırıldı. Koyu kahve renkli berrak çözelti 4 gün bekletildi ve ham ürün süzüldü: 4.3 g.



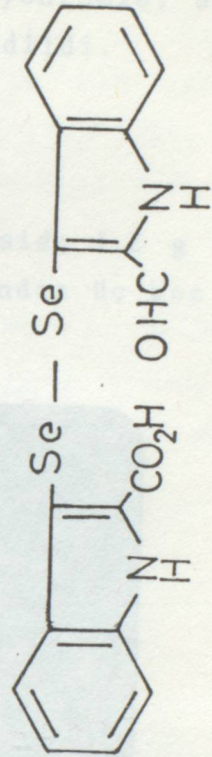
Şekil 3- Ham ürünün kristal fotoğrafları



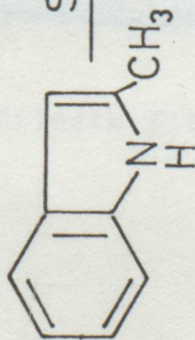
(I)



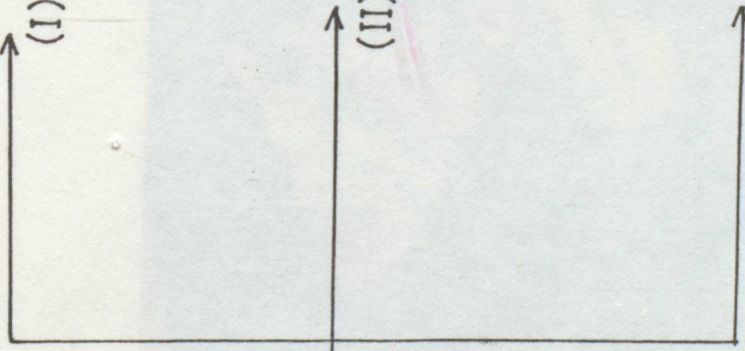
(II)



(III)



SeO<sub>2</sub>

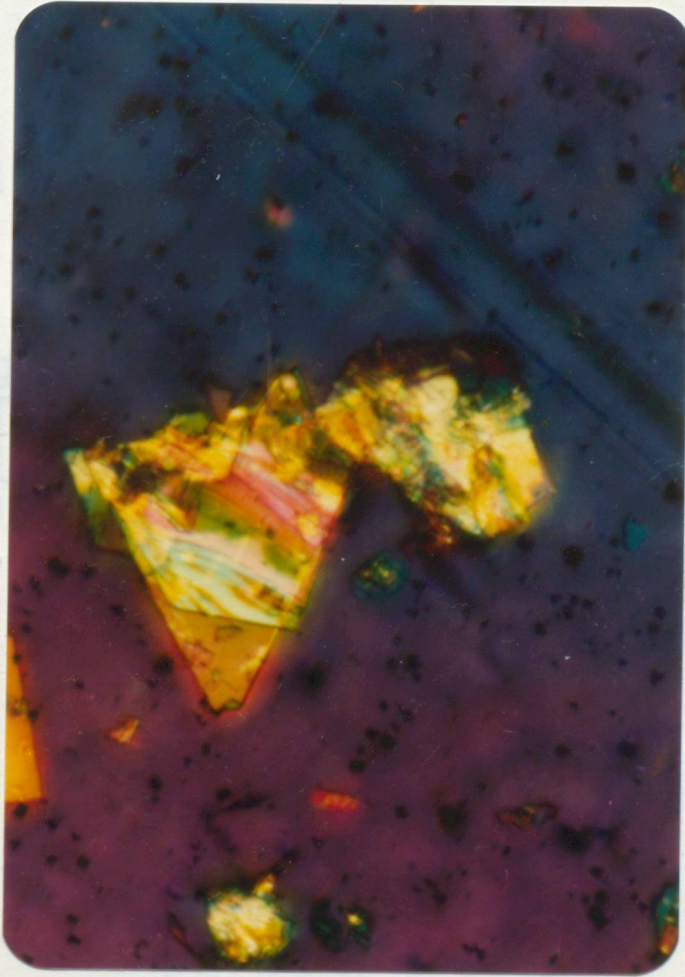


### 7.3. BULGULAR

Ham üründen, daha önce belirtilen yöntemle, sayfa 43 de görüldüğü gibi, üç yeni bileşik izole edildi.

#### 7.3.1. "Bileşik I"

3,3'-bis-(2-metilindolil)triselenoksid; 1.2 g (% 6.07) fluoresans gösteren sarı kristaller (benzenden üç kez tekrar kristallendirerek), en: 182-3°.



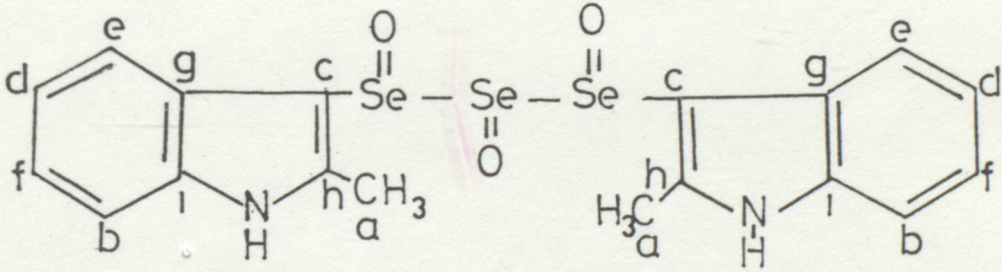
Şekil 4- Bileşik I'in kristal fotoğrafı

7.3.1.1. "Bileşik I" in Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3375(N-H gerilimi), 3045 (aromatik C-H gerilimi), 2920 (CH<sub>3</sub>, asimetric C-H gerilimi), 1530 (N-H bozunma bandı ve C-N gerilimi), 1390 (CH<sub>3</sub> bozunma bandı), 1290 (C-N titreşimi), 750 (düzlem dışı C-H bozunma bandı) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (dimetil sulfoksid-D<sub>6</sub>): δ 1.86 (s, 2xCH<sub>3</sub>, 6H), 2.40 ve 2.59 (s, moleküldeki dönmeden ileri gelen 2xCH<sub>3</sub>, 6H), 3.40 (s, D<sub>2</sub>O ile değişen, H<sub>2</sub>O), 6.96-7.57 (m, aromatik ve 2NH, 10H).

<sup>13</sup>C NMR (dimetil sulfoksid-D<sub>6</sub>):



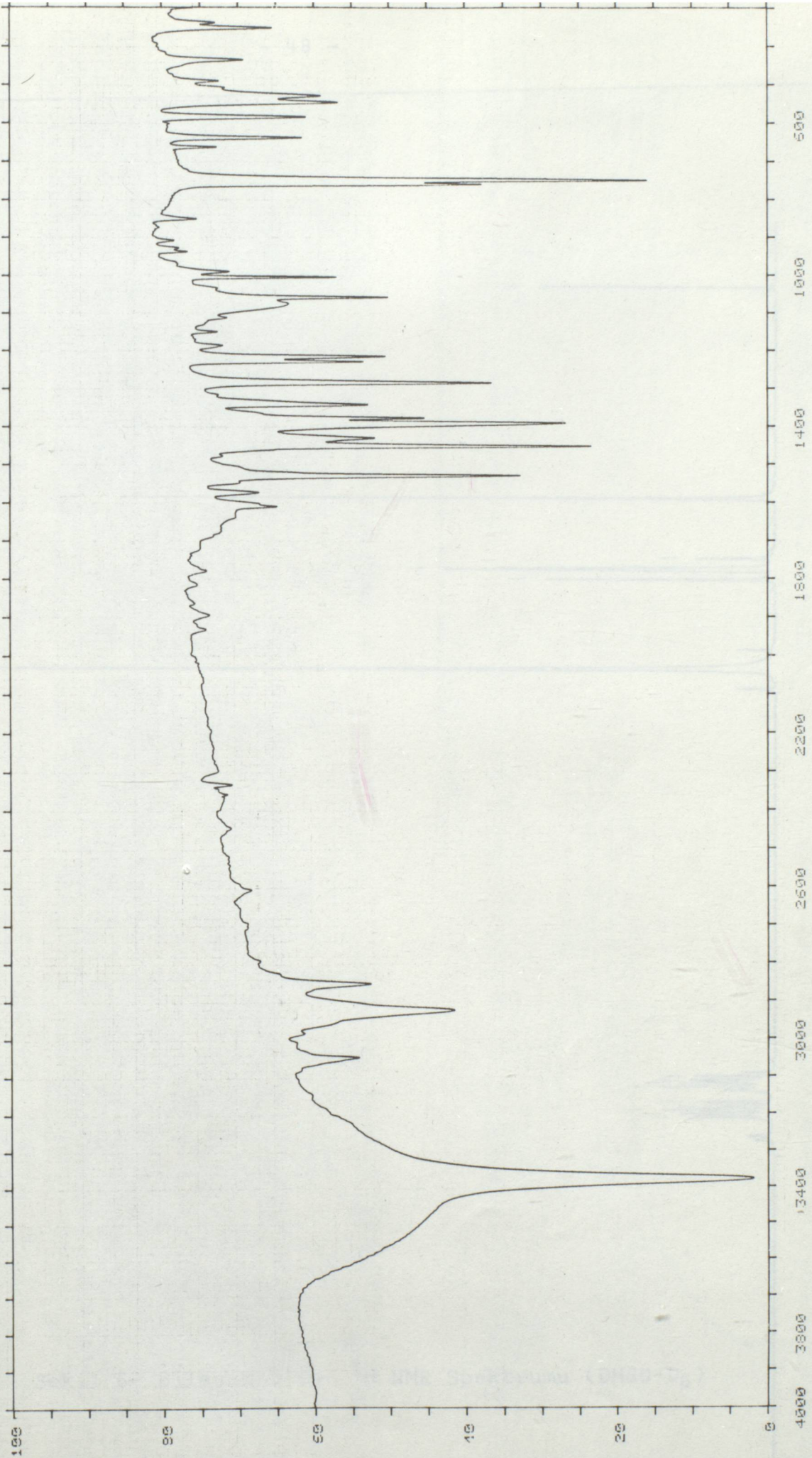
a	11.9	ppm
b	110.9	ppm
c	118.9	ppm
d	119.6	ppm
e	120.6	ppm
f	121.3	ppm
g	130.6	ppm
h	135.8	ppm
i	142.3	ppm

m/e: 545 ( $M^+$ ), 517 ( $M-28$ ), 516 ( $M+1-30$ ), 416 ( $M+1-130$ ), 340 ( $M+1-190$ ), 339 ( $M-190$ ), 320 ( $M-225$ ).

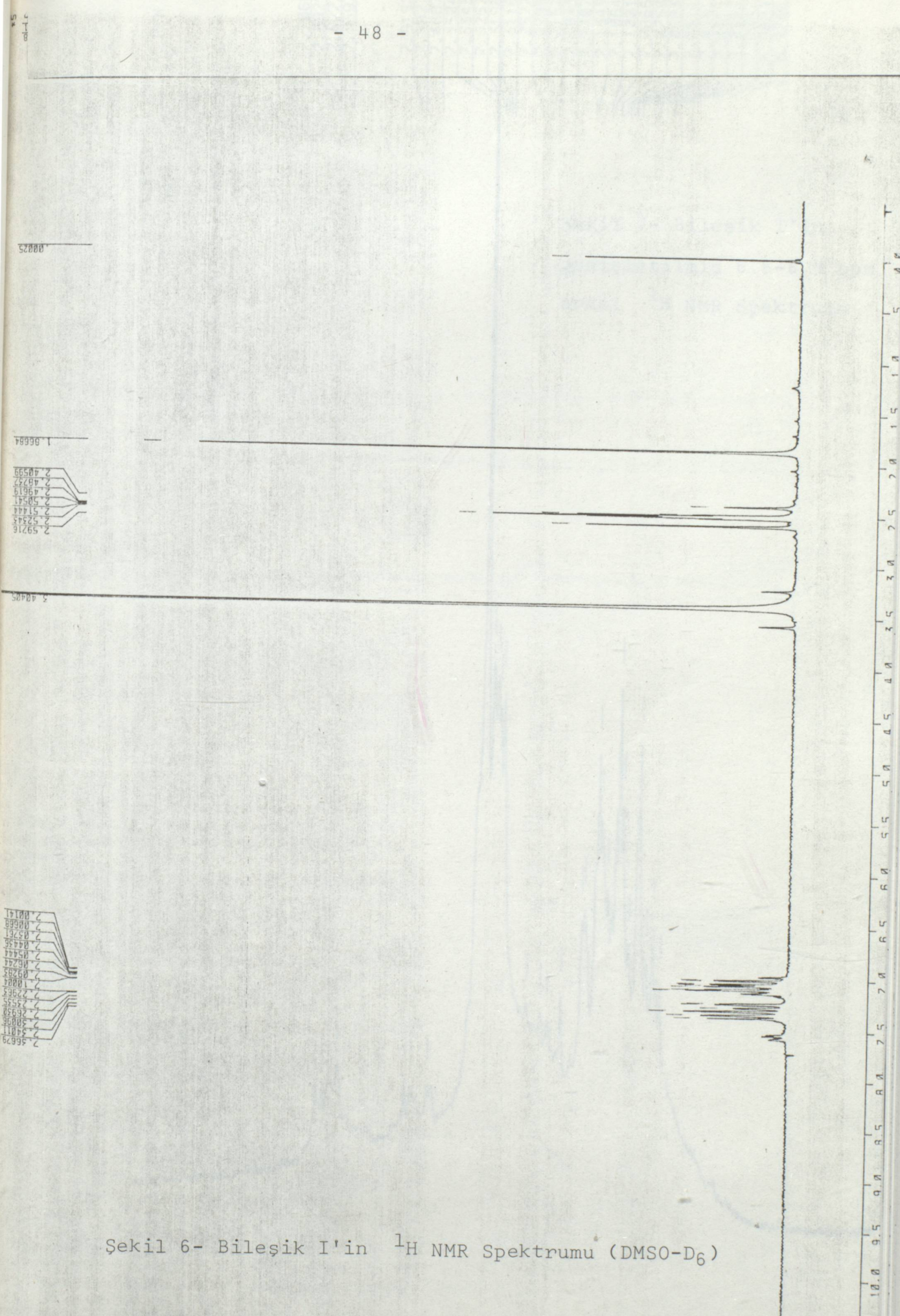
Elementel Analiz:  $C_{18}H_{16}N_2O_3Se_3$  (545.222)

Hesaplanan: C 39.65 H 2.96 N 5.14

Bulunan : C 39.78 H 2.99 N 4.74

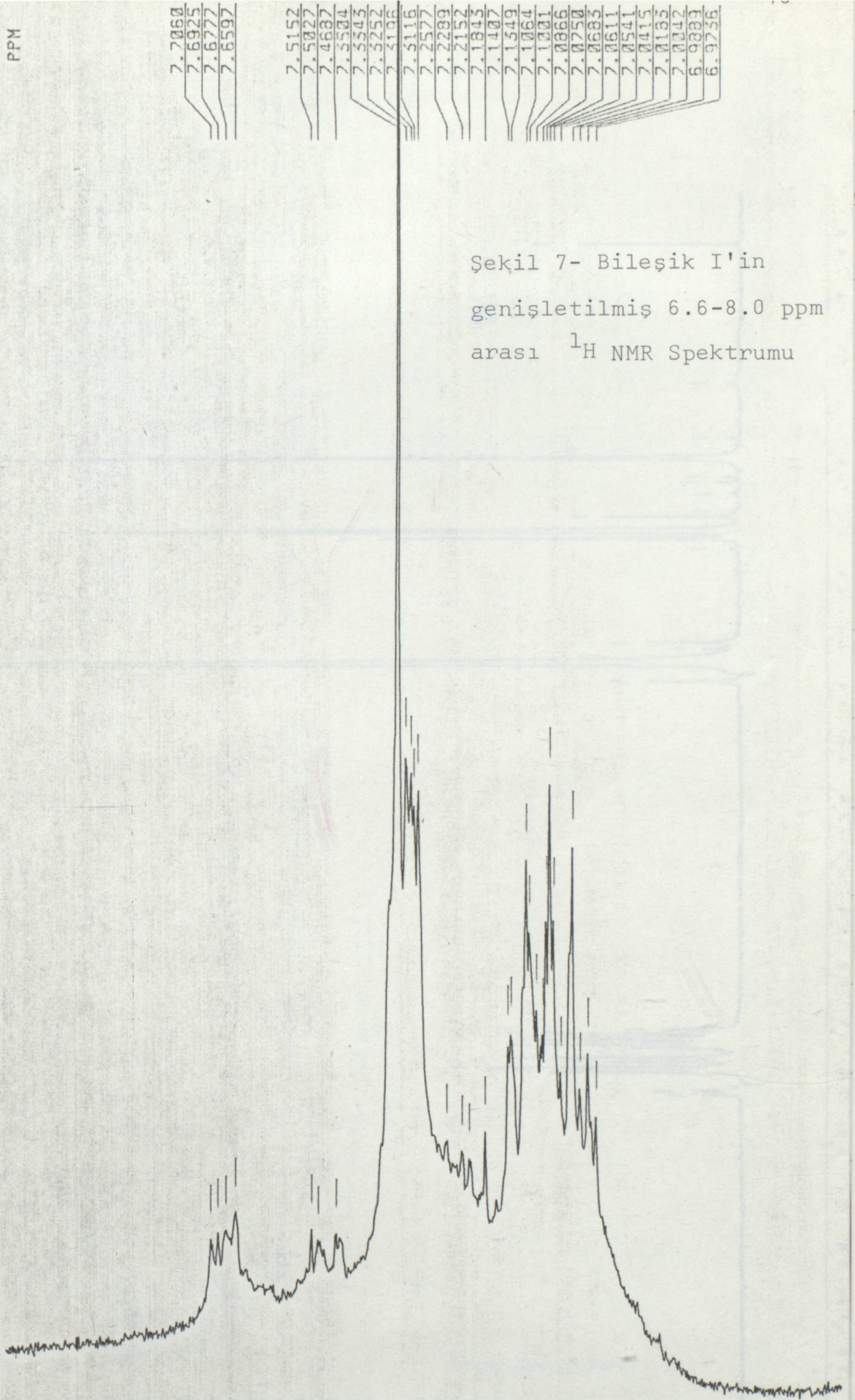


Sekil 5- Bileşik I'in IR Spektrumu ( KBr )



Şekil 6- Bileşik I'in  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu (DMSO- $\text{D}_6$ )

PPM





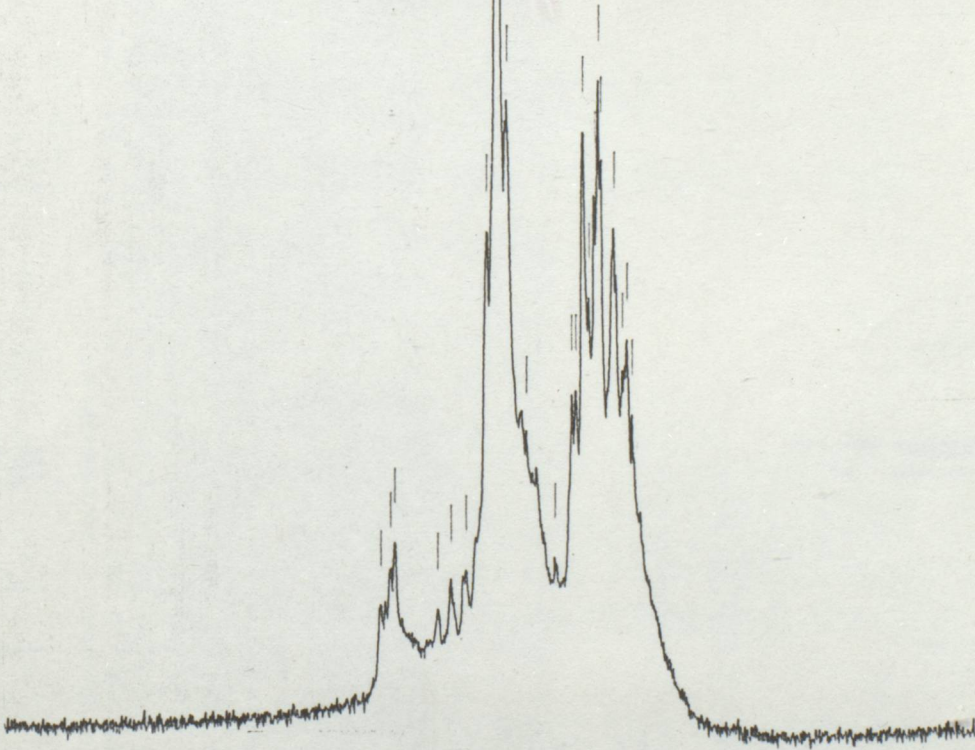
7.6882  
7.6691  
7.6474  
7.5258  
7.4976  
7.4458  
7.3868  
7.3684  
7.3283  
7.2765  
7.1959  
7.1761  
7.1544  
7.1157  
7.0935  
7.0819  
7.0714  
7.0648  
7.0276  
7.0355  
6.9915  
6.9751

Şekil 9- Bileşik I'in

genişletilmiş 6.5-8.5 ppm arası

D<sub>2</sub>O ile değişim <sup>1</sup>H NMR Spektrumu

(ASETON-D<sub>6</sub>)



15.814  
11.928

40.252  
40.334  
40.910  
50.500  
50.895  
58.667  
58.745

92.256

118.912

121.532  
120.051  
119.658  
118.948

138.661

135.887

142.536

1 DECOUPLED (DMSO-D6)

Şekil 10- Bileşik I'in  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrumu  
(DMSO-D<sub>6</sub>)

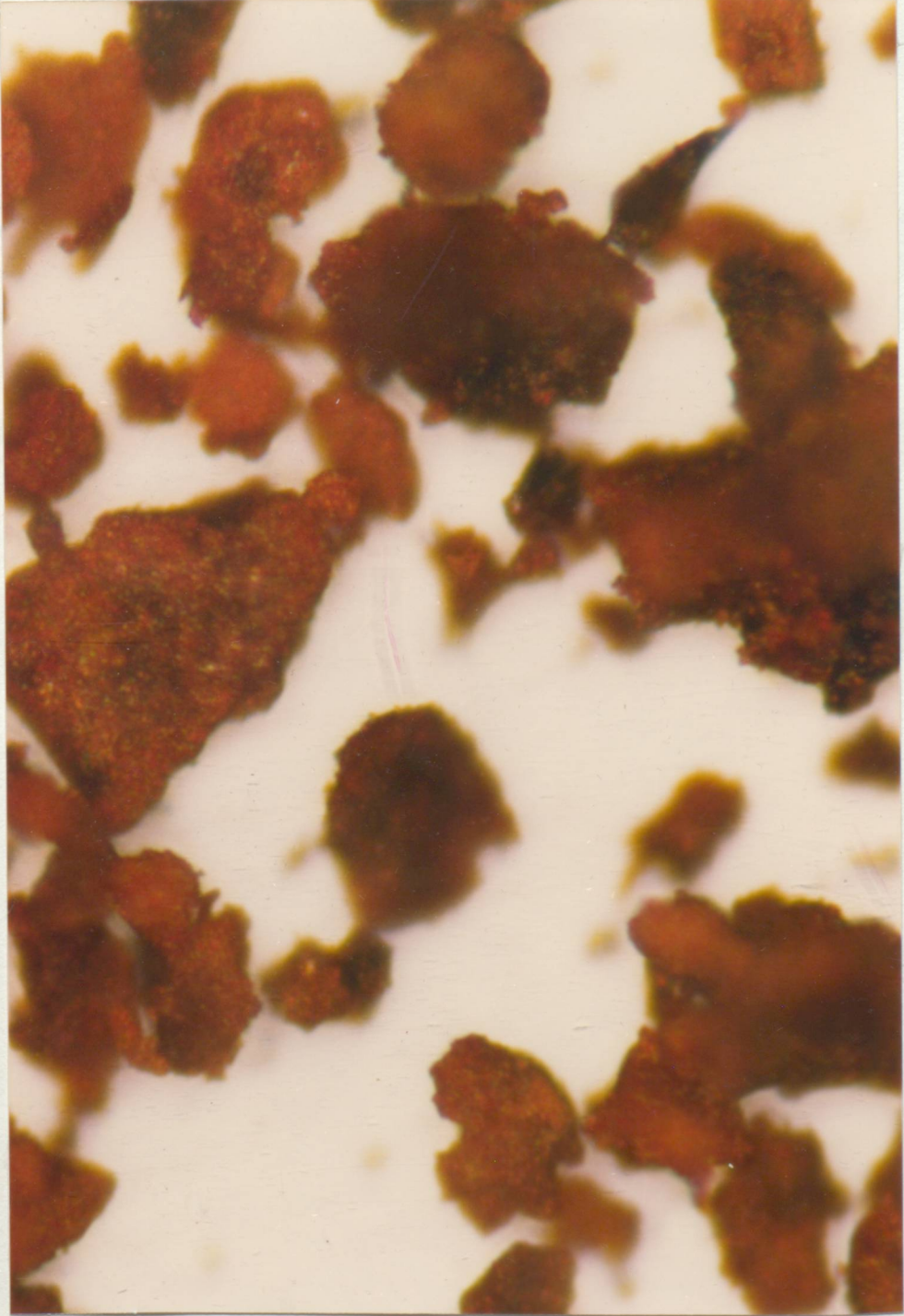
PROBE CURRENT : 1.980E-08 (A) 1  
 STAGE POS. : X 1 Y 1 Z 1

CH(1) TAP			CH(2) FET			CH(3) LIF					
EL	WL	COUNT	INTENSITY<LOG>	EL	WL	COUNT	INTENSITY<LOG>	EL	WL	COUNT	INTENSITY<LOG>
Y	6.45	178	*****	I	3.15	9	*****	BR	1.04	29	*****
RE	6.73	183	*****+	TE	3.29	9	*****	TL	1.21	76	*****
SR	6.86	127	*****	CA	3.36	7	*****	GE	1.25	51	*****
SI	7.13	112	*****	SB	3.44	8	*****+	FT	1.31	38	*****+
RB	7.32	130	*****	SN	3.60	6	*****	IR	1.35	38	*****+
LU	7.84	68	*****	N	3.74	6	*****	OS	1.39	10	*****
YB	8.15	63	*****	IN	3.77	8	*****	W	1.48	16	*****+
AL	8.34	94	*****+	U	3.91	5	*****	TA	1.52	11	*****
ER	8.82	100	*****	CD	3.96	5	*****	HF	1.57	11	*****+
SE	8.99	1914	*****++++	TH	4.14	6	*****	NI	1.66	12	*****+
HO	9.20	64	*****	AG	4.15	4	*****	TM	1.73	21	*****+
DY	9.59	45	*****	PD	4.37	4	*****	CO	1.79	6	****
AS	9.67	52	*****	RH	4.60	2	**	FE	1.94	7	*****
MG	9.89	63	*****	CL	4.73	1	*	GD	2.05	17	*****
TB	10.00	77	*****+	RU	4.85	2	*+	MN	2.10	25	*****+
EU	10.96	52	*****	BI	5.12	2	*+	CR	2.29	23	*****
GA	11.29	27	*****	PB	5.29	2	*+	PR	2.46	7	*****
SM	11.47	27	*****	S	5.37	4	*++	V	2.50	2	**
NA	11.91	52	*****	MO	5.41	2	**	CE	2.56	25	*****+
ZN	12.25	57	*****	HG	5.65	1	*	LA	2.67	32	*****
ND	12.68	62	*****	NB	5.72	2	*+	TI	2.75	41	*****
CU	13.34	59	*****	AU	5.84	1	*	BA	2.78	36	*****
**	15.80	15	*****	ZR	6.07	1	*	CS	2.89	4	****
F	18.32	31	*****	P	6.16	1	*	SC	3.03	22	*****

Şekil 11- Bileşik I'in elektron-mikroprob taraması sonuçları

7.3.2. "Bileşik II"

2-formil-3-hidroksi-3-(2-karboksi-3H-indol-3-il)indolenin; 2.1 g (% 17.6) kahverenkli kristaller (metanolden üç kez tekrar kristallendirerek), en: 206-7°.



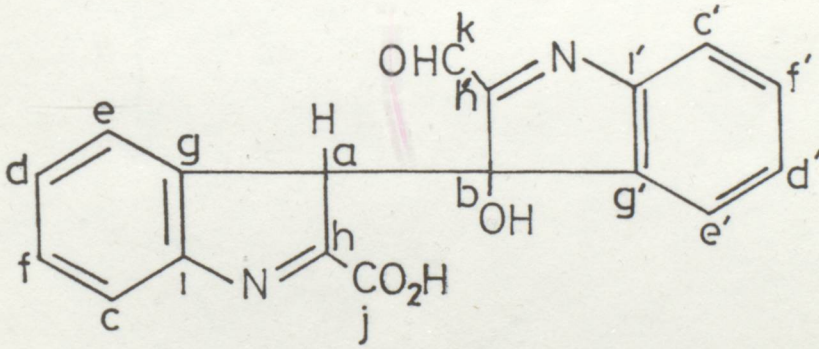
Şekil 12- Bileşik II'nin kristal fotoğrafı

### 7.3.2.1. "Bileşik II"nin Spektroskopik ve Elementel Analiz Sonuçları

IR (potasyum bromür): 3700-2700 (O-H gerilimi, -COOH ve -OH), 1750-1580 (C=O gerilimi, -COOH ve -CHO), 1480 ve 1460 (C=C aromatik halka gerilimi), 1380 (O-H bozunma bandı, -OH), 1330 (C-O gerilimi, -COOH ve C-N titreşimi), 745 (düzlem dışı C-H bozunma bandı).

$^1\text{H}$  NMR (dimetil sulfoksid- $\text{D}_6$ ):  $\delta$  2.27 (s, CH), 3.36 (s,  $\text{D}_2\text{O}$  ile değişen,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 3.57 (s, moleküldeki dönmeden ileri gelen, CH), 6.66-8.78 (m, aromatik, 8H), 11.45 (s, CHO), 12.43 (s,  $\text{D}_2\text{O}$  ile değişen, OH), 13.06 (s,  $\text{D}_2\text{O}$  ile değişen, COOH).

$^{13}\text{C}$  NMR (dimetil sulfoksid- $\text{D}_6$ ):



a	12.3		ppm
b	67.3		ppm
c, c'	110.8	ve	113.1 ppm
d, d'	118.6	ve	118.9 ppm
e, e'	120.0	ve	121.6 ppm
f, f'	123.5	ve	125.5 ppm
g, g'	126.0	ve	127.6 ppm
h, h'	135.3	ve	135.6 ppm
i, i'	139.7	ve	139.8 ppm
j	143.3		ppm
k	152.4		ppm

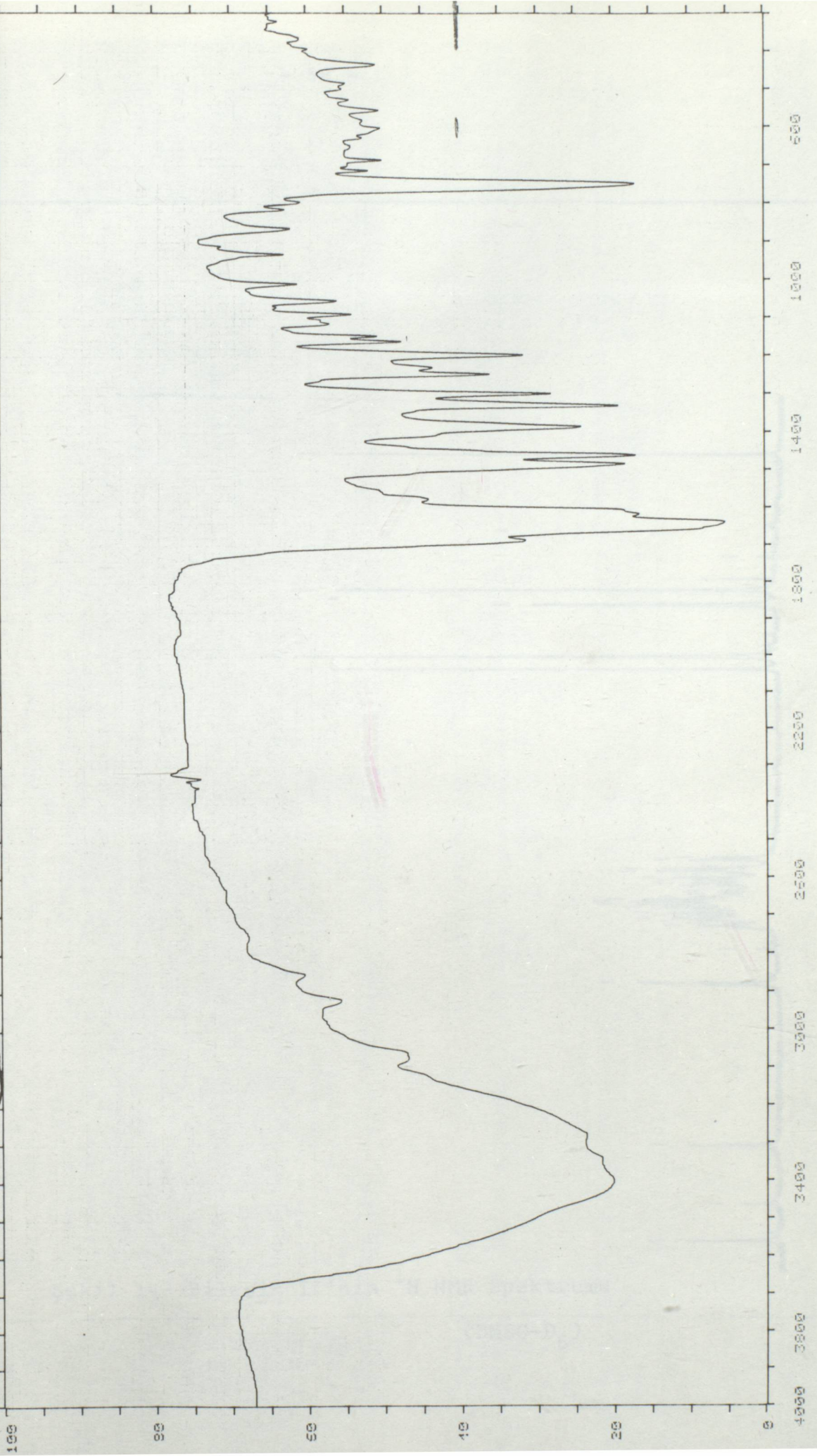
m/e: 328 (M-1), 313 (M+1 -17), 312 (M-17), 284 (M-45), 283 (M-46), 269 (M-60), 169 (M-160).

Elementel Analiz:  $C_{18}H_{12}N_2O_4 \cdot 1/2 H_2O$  (329.339)

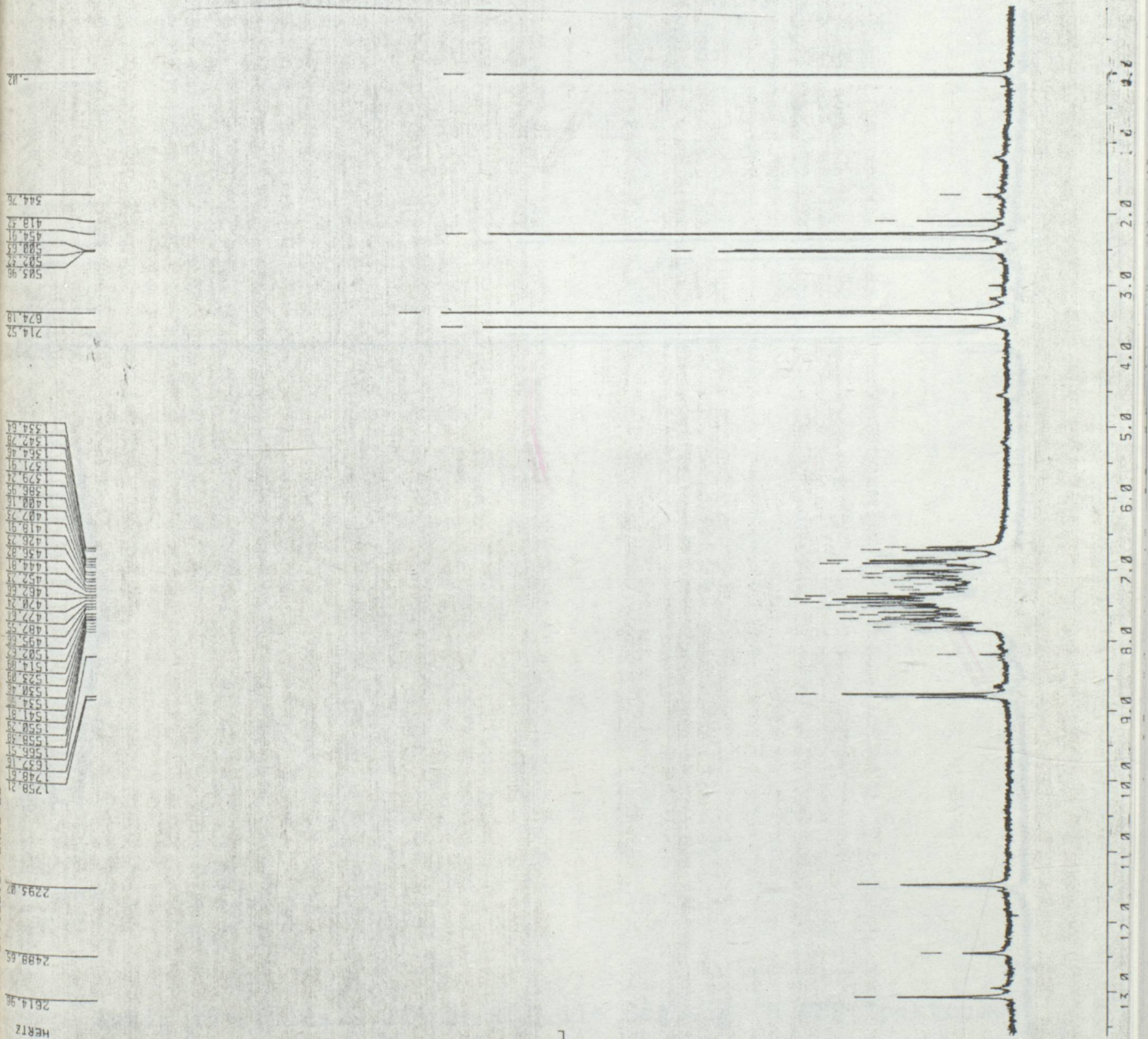
Hesaplanan: C 65.64 H 3.97 N 8.50

Bulunan : C 65.33 H 3.66 N 8.49

100

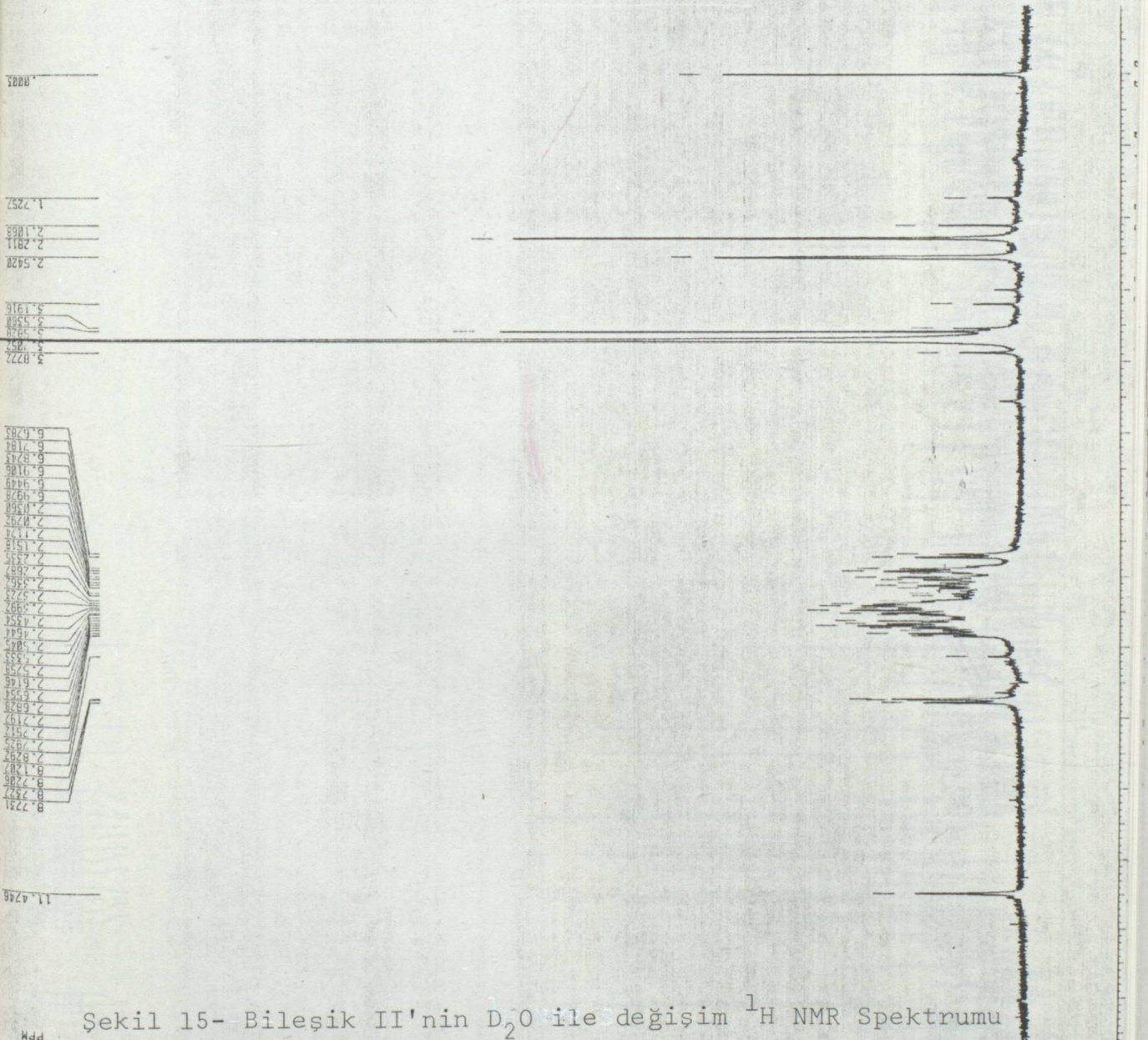


Şekil 13- Bileşik II'nin IR Spektrumu (KBr)



Şekil 14- Bileşik II'nin  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu

(DMSO- $\text{D}_6$ )



Şekil 15- Bileşik II'nin D<sub>2</sub>O ile değişim <sup>1</sup>H NMR Spektrumu  
(DMSO-D<sub>6</sub>)

Hdd

621.59

2058.52  
2029.67  
2000.13  
1982.63  
1966.71  
1944.82

5211.11

5588.34

5695.28

5927.35

5927.35

5927.35

6025.67

6128.18

6155.41

6215.98

6318.56

6344.46

6353.83

6424.85

6824.27

6811.38

2055.05

2515.18

2668.20

67.3

10  
20  
30  
40  
50  
60  
70  
80  
90  
100  
110  
120  
130  
140  
150

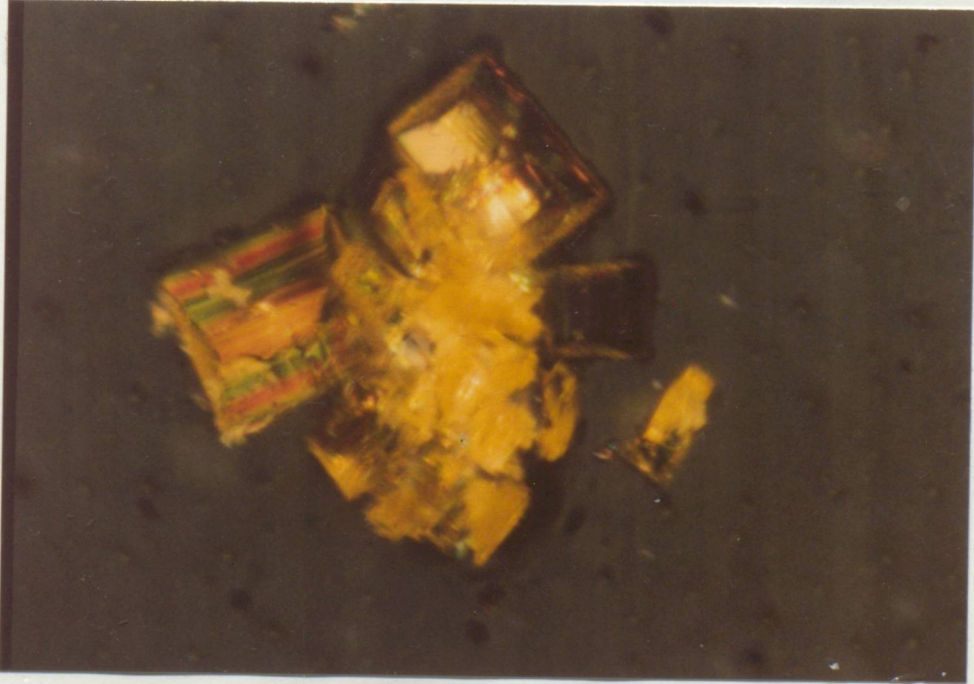
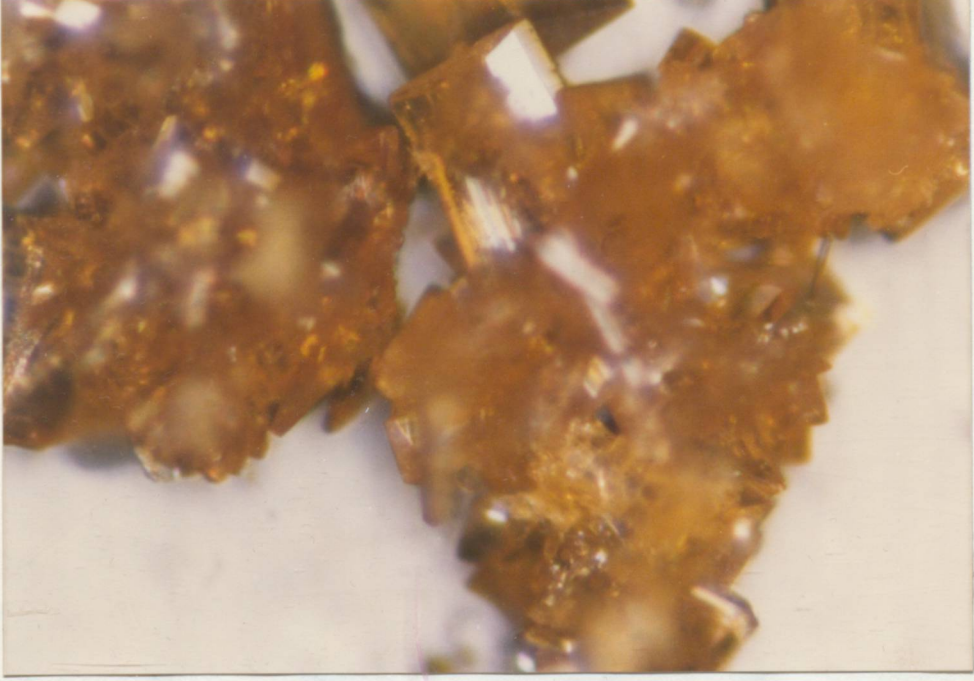
PPM

Şekil 16- Bileşik II'nin <sup>13</sup>C NMR Spektrumu

ZTEKIN-YILDIZ/OMSO-061

7.3.3. "Bileşik III"

3-(2-karboksiindolil)-3'-(2-formilindolil)diselenür;  
0.95 g (% 5.6) turuncu reaktif parlak kristaller (dioksidan  
üç kere tekrar kristallendirilerek), en: 266-7<sup>0</sup>.



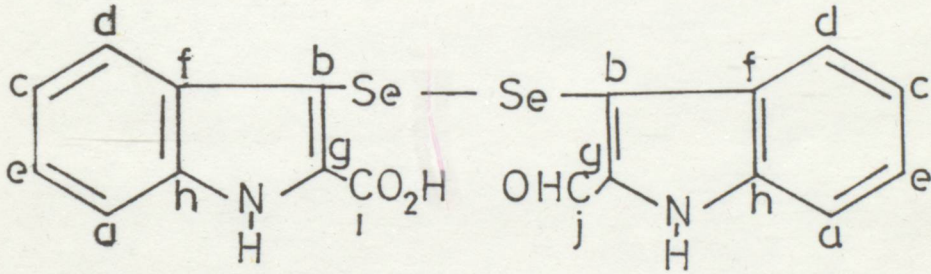
Şekil 17- Bileşik III'ün kristal fotoğrafları

7.3.3.1. "Bileşik III"ün Spektroskopik ve Elementel Analiz  
398 (M+1) Sonuçları (N-160), 248 (N-22)).

IR (potasyum bromür): 3660-3000 (O-H gerilimi, -COOH), 3290 (N-H gerilimi), 2875 (C-H gerilimi, -CHO), 1700-1550 C=O gerilimi, -COOH ve -CHO), 1495 (C=C aromatik halka gerilimi), 1325 (C-O gerilimi ve C-N titreşimi), 745 (düzlem dışı C-H bozunma bandı)  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H}$  NMR (dimetil sulfoksid- $\text{D}_6$ ):  $\delta$  3.39 (s,  $\text{D}_2\text{O}$  ile değişen,  $\text{H}_2\text{O}$ ), 7.18-7.69 (m, aromatik 8H ve 2NH,  $\text{D}_2\text{O}$  ile değişen 2H), 8.75 (s, CHO, H), 12.4 (s,  $\text{D}_2\text{O}$  ile değişen, COOH).

$^{13}\text{C}$  NMR (dimetil sulfoksid- $\text{D}_6$ ):



a	110.9	ppm
b	113.5	ppm
c	121.5	ppm
d	121.7	ppm
e	127.3	ppm
f	129.3	ppm
g	137.4	ppm
h	137.6	ppm
i	181.2	ppm
j	193.7	ppm

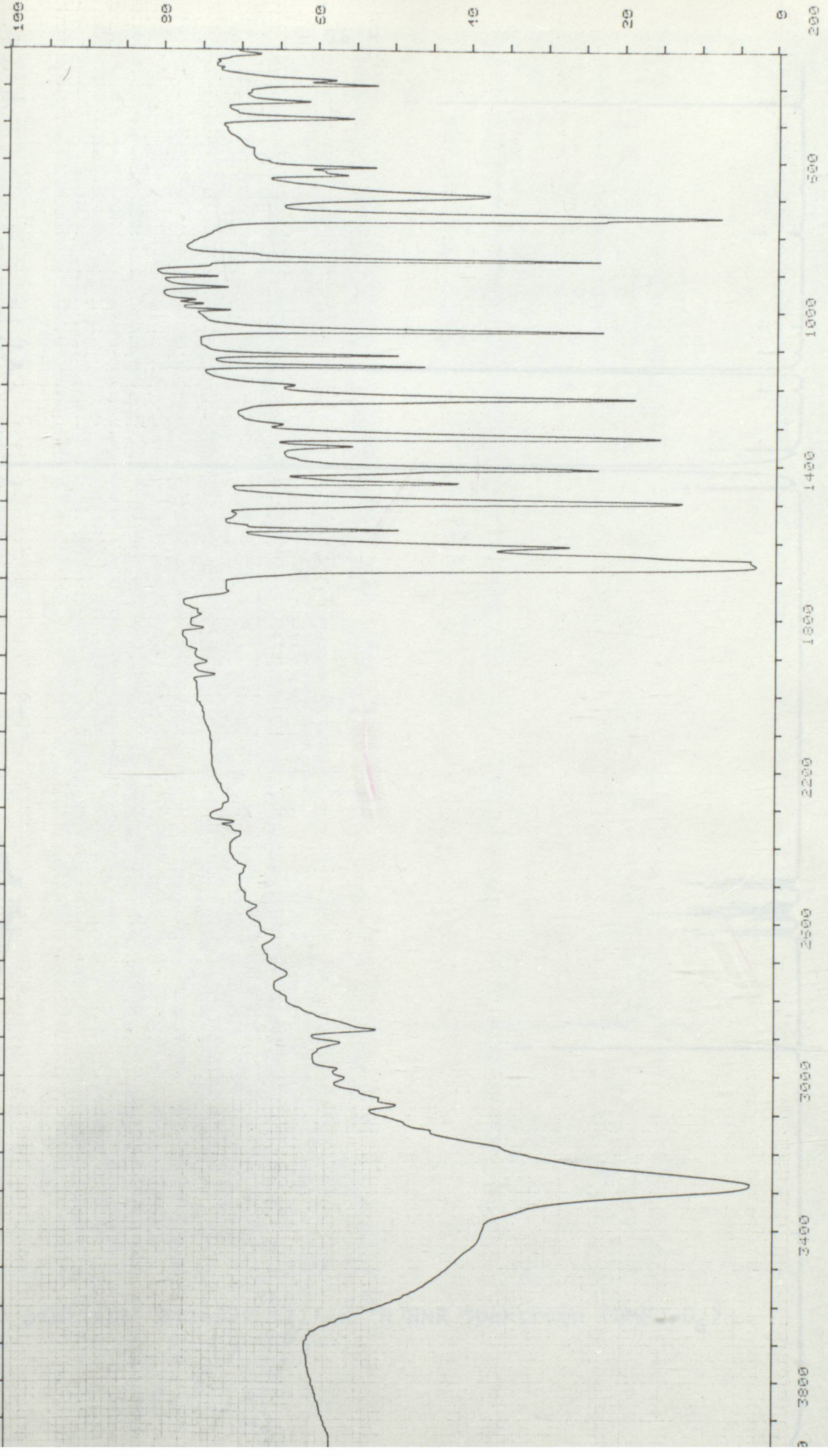
m/e: 471 ( $M^+$ ), 443 ( $M+1 -29$ ), 442 ( $M-29$ ), 426 ( $M-45$ ),  
398 ( $M+1 -74$ ), 311 ( $M-160$ ), 248 ( $M-223$ ).

Elementel Analiz:  $C_{18}H_{12}N_2O_3Se_2 \cdot 1/2 H_2O$  (471.238)

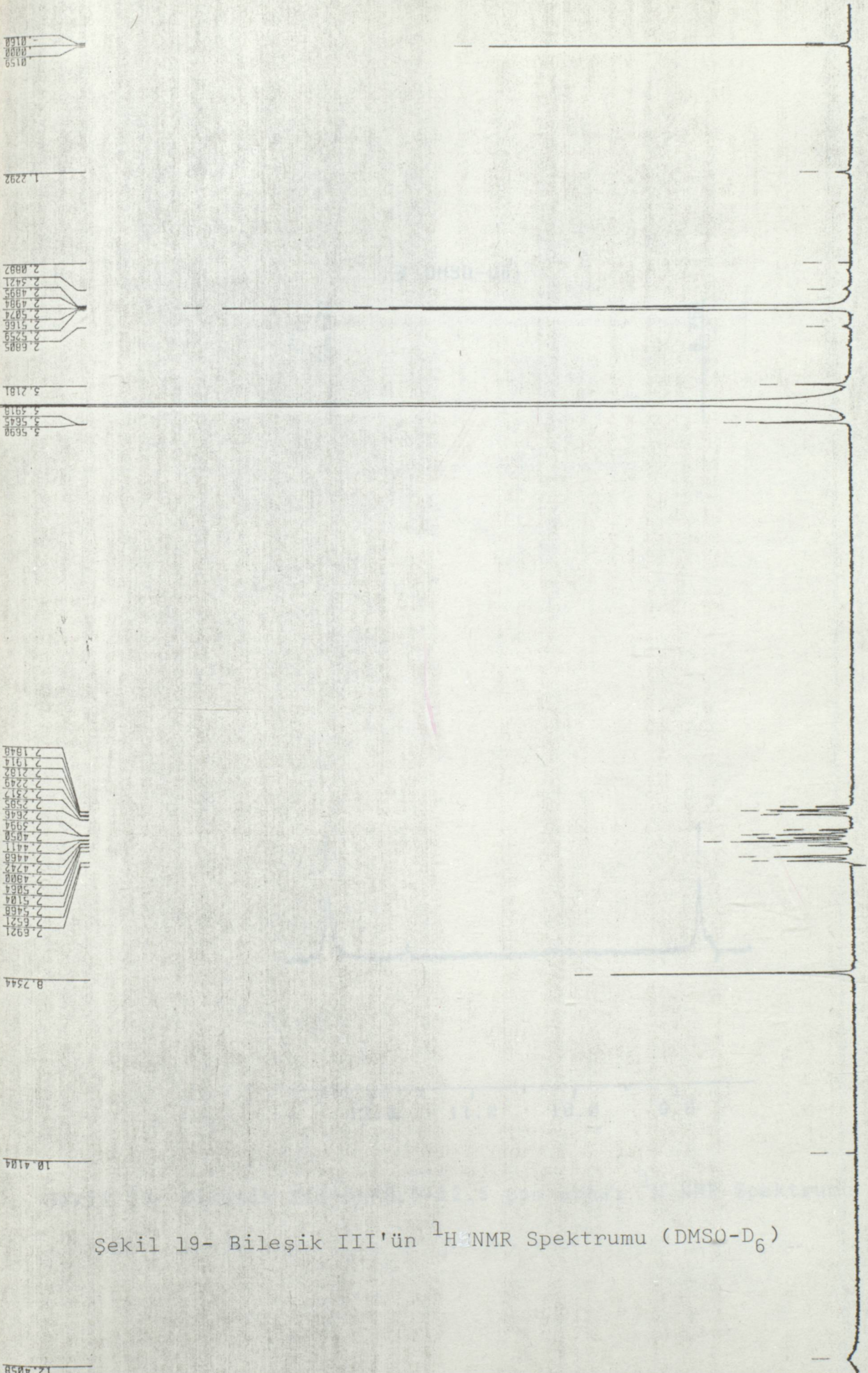
Hesaplanan : C 45.87 H 2.78 N 5.94

Bulunan : C 45.80 H 2.60 N 5.57

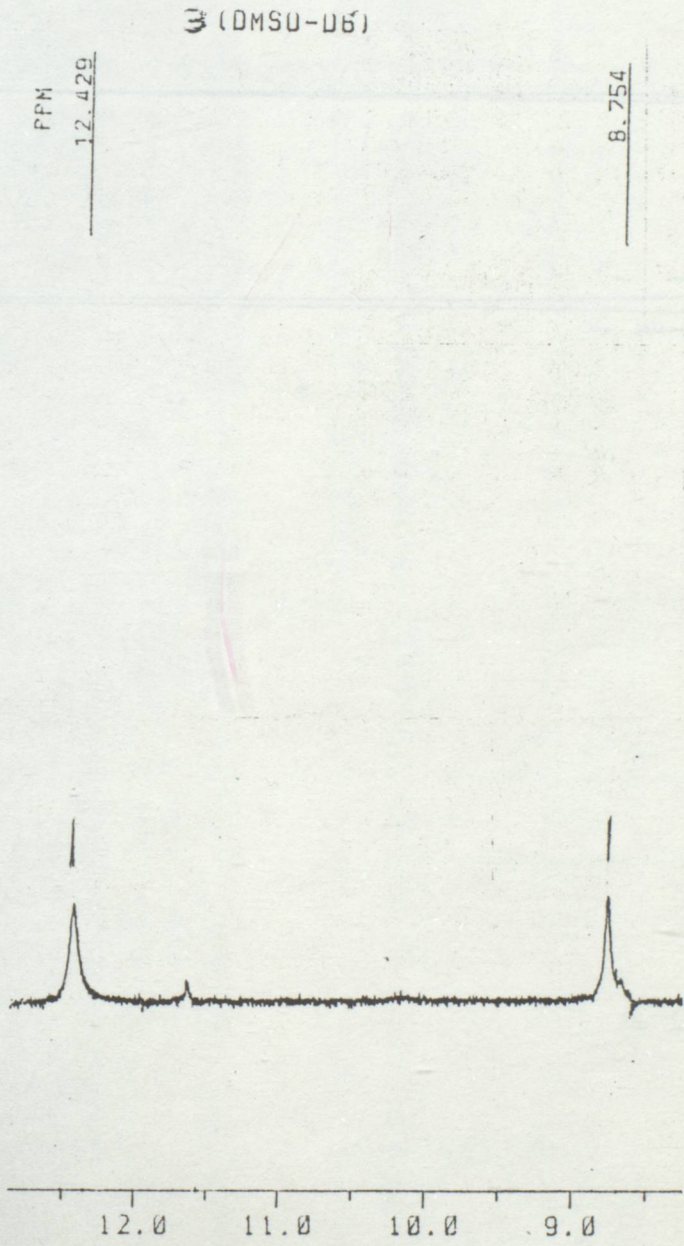
00-3



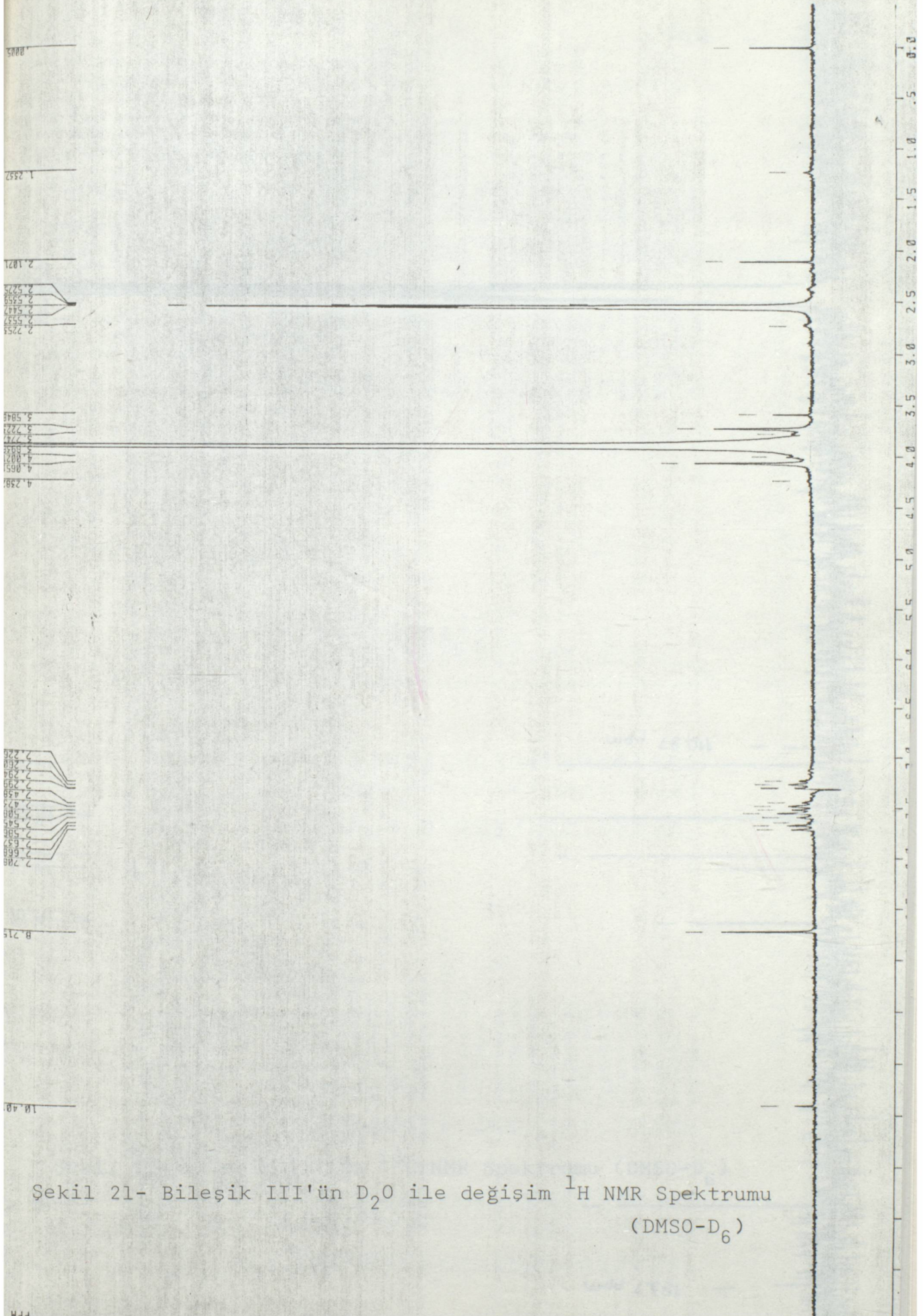
Şekil 18- Bileşik III'ün IR Spektrumu ( KBr )



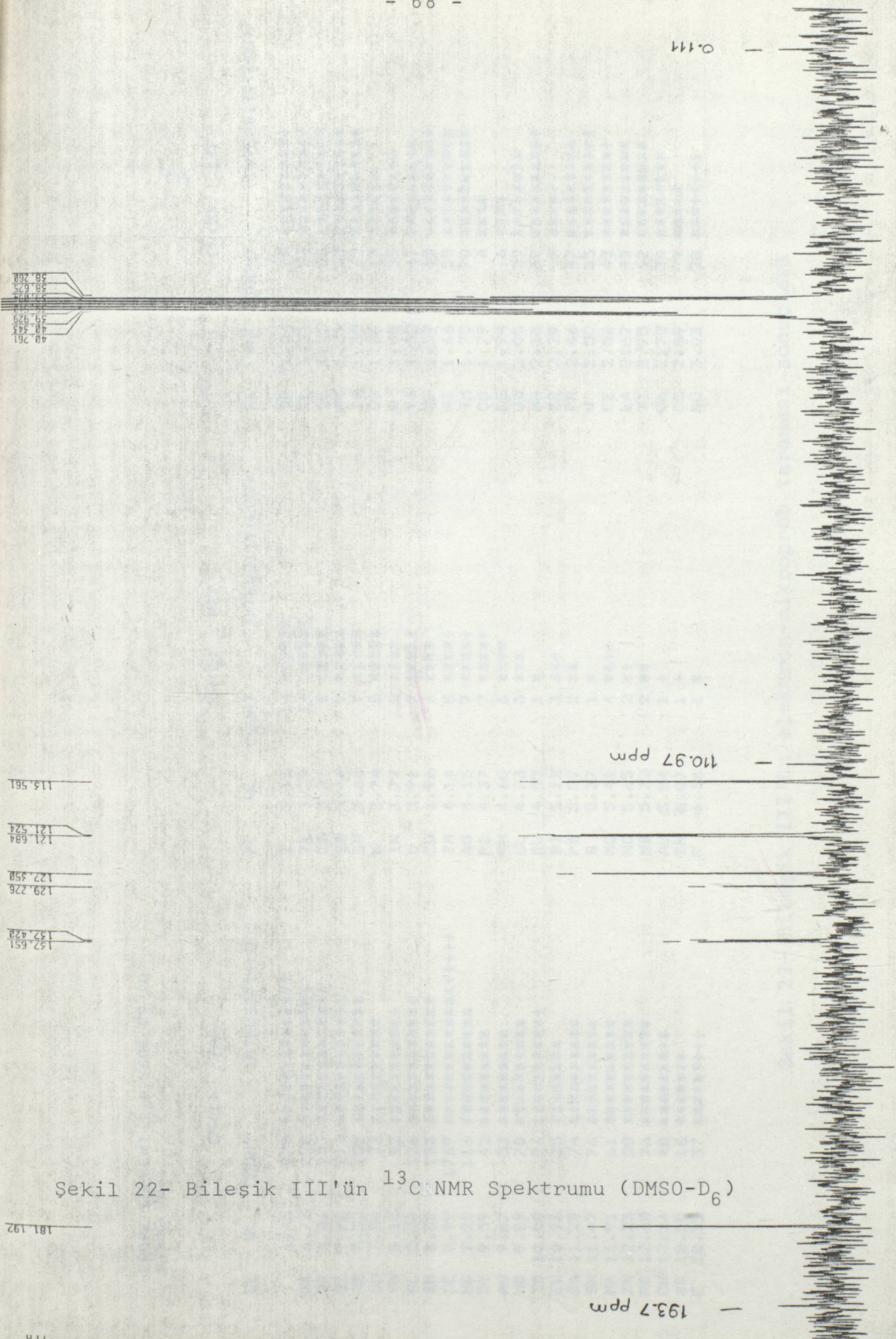
Şekil 19- Bileşik III'ün  $^1\text{H}$  NMR Spektrumu (DMSO- $\text{D}_6$ )



Şekil 20- Bileşik III'ün 8.5-12.5 ppm arası <sup>1</sup>H NMR Spektrumu



Şekil 21- Bileşik III'ün D<sub>2</sub>O ile değişim <sup>1</sup>H NMR Spektrumu  
(DMSO-D<sub>6</sub>)



Şekil 22- Bileşik III'ün <sup>13</sup>C NMR Spektrumu (DMSO-D<sub>6</sub>)

5 DECOUPLED (DMSO-D6)

PROBE CURRENT : 1.960E-08 (A)  
STAGE POS. : X 1 Y 1 Z 1

3

CH(1) TAF			CH(2) FET			CH(3) LIF					
EL	WL	COUNT	INTENSITY(LOG)	EL	WL	COUNT	INTENSITY(LOG)	EL	WL	COUNT	INTENSITY(LOG)
Y	6.45	275	*****+ +	I	3.15	14	*****	BR	1.04	58	*****+ +
RE	6.73	228	*****+ +	TE	3.29	14	*****+ +	TL	1.21	54	*****+ +
SR	6.86	203	*****+ +	CA	3.36	8	*****	GE	1.25	58	*****+ +
SI	7.13	176	*****+ +	SB	3.44	9	*****	FT	1.31	63	*****+ +
RB	7.32	158	*****+ +	SN	3.60	9	*****	IR	1.35	62	*****+ +
LU	7.84	73	*****+ +	K	3.74	9	*****	OS	1.39	13	*****+ +
YB	8.15	92	*****+ +	IN	3.77	6	*****	W	1.48	35	*****+ +
AL	8.34	126	*****+ +	U	3.91	7	*****	TA	1.52	47	*****+ +
ER	8.82	133	*****+ +	CD	3.96	6	*****	HF	1.57	65	*****+ +
SE	8.99	1769	*****+ + + + +	TH	4.14	8	*****+ +	NI	1.66	58	*****+ +
HO	9.20	116	*****+ +	AG	4.15	7	*****+ +	TM	1.73	70	*****+ +
DY	9.59	42	*****+ +	FD	4.37	7	*****+ +	CO	1.79	4	*****
AS	9.67	53	*****+ +	RH	4.60	6	*****	FE	1.94	6	*****
MG	9.89	70	*****+ +	CL	4.73	3	*****	GD	2.05	29	*****+ +
TB	10.00	96	*****+ +	RU	4.85	1	*	MN	2.10	60	*****+ +
EU	10.96	35	*****+ +	BI	5.12	3	**+ +	CR	2.29	7	*****+ +
GA	11.29	74	*****+ +	FB	5.29	2	**	FR	2.46	47	*****+ +
SM	11.47	76	*****+ +	S	5.37	1	*	V	2.50	55	*****+ +
NA	11.91	61	*****+ +	MO	5.41	4	**+ +	CE	2.56	43	*****+ +
ZN	12.25	58	*****+ +	HG	5.65	2	**+ +	LA	2.67	42	*****+ +
ND	12.68	73	*****+ +	NB	5.72	2	**	TI	2.75	52	*****+ +
CU	13.34	48	*****+ +	AU	5.84	1	+	BA	2.78	34	*****+ +
**	15.80	16	*****+ +	ZR	6.07	1	+	CS	2.89	9	*****+ +
F	18.32	37	*****+ +	F	6.16	1	*	SC	3.03	28	*****+ +

Şekil 23- Bileşik III'ün elektron-mikroprob taraması sonuçları

Birer organoselenyum bileşiği olan I ve III ile indolenin halkalarını içeren II kararsız bileşikler olup elementel analizler için gereken saflıktaki maddelerin hazırlanmasında uygulanan tekrar kristallendirme işlemleri sırasında ısı, ışık, nem ve çözücünün içerebileceği safsızlıkların (çok düşük yüzdede olmalarına rağmen) negatif etkileri gözlenilmiş ve güçlüklerle karşılaşılmıştır. Bu nedenle orijinal ambalajlarından alındıktan sonra birkaç kez destillenmiş çözücüler kullanılarak kapalı bir sistemde, çözünebileceği kadar düşük bir ısıda ve mümkün olduğu kadar süratli çalışılarak tekrar kristallendirilme işlemleri yapılmıştır.

I ve III bileşiklerindeki selenyumun nicel tayini için, gerek çeşitli indirgenlerle selenyumu elementel olarak çöktürmeğe çalışarak ve gerekse 3,3'-diaminobenzidin ve ditizon gibi diamin türevleriyle suda çözünebilir renkli organik komplekslerine dönüştürerek fotometrik analizlerini sağlayabilmek amacıyla [31], pekçok deneme yapıldıysa da sonuca varılamamıştır. Bu nedenle I ve III bileşiklerinin içerdiği selenyumun nitel analizi elektron mikroprob ile yapılmıştır (Şekil 11 ve 23).

## 8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Metil-substitue heterohalkalı bileşiklerin selenyum dioksit ile oksidasyonu reaksiyonları, organik kimyadaki yükseltgenme reaksiyonlarının oldukça önemli bir alanını oluşturmaktadır. Substitue-indol türevleriyle yapılan bu tür reaksiyonların literatürdeki örneklerinin az olması nedeniyle bu çalışmada heterohalkalı metil-substitue bir bileşik olan 2-metilindol seçilmiş, selenyum dioksit ile olan reaksiyonu ve oluşan ürünler incelenerek elementel ve spektral analiz yöntemleri ile kaynak verileri karşılaştırmalı olarak yapıları aydınlatılmıştır [32-39].

Selenyum dioksit ile uygulanan oksidasyon reaksiyonu sonucunda oluşan ürün karışımından başlıca üç yeni madde izole edilmiştir.

İzole edilen ilk bileşik I, kısmî bir yükseltgenme sonucu oluşan bir selenoorganik bileşiktir. İnfrared spektrumu incelenildiğinde (Şekil 5) indol sistemine özgü N-H gerilimi, C-N gerilimi ve titreşimi; aromatik =C-H gerilimi, C=C gerilimi ve C-H eğilme titreşimlerinden başka  $1390\text{ cm}^{-1}$  de metil grubunun karakteristik absorpsiyonu gözlenilmektedir. Başlangıç maddesi 2-metilindol'un infrared spektrumu (Şekil 1) ve kaynak verileriyle (sayfa 33) karşılaştırıldığında kompleks bir bileşik olan I'in karakteristik absorpsiyon bandlarındaki değişimler ve kaymalar kolaylıkla gözlenilmektedir.

Simetrik olan molekül dimetilsulfoksit- $D_6$ 'da çözülerek  $^1\text{H}$  nükleer manyetik rezonans spektrumu (Şekil 6) alındığında bileşikteki her iki  $-\text{CH}_3$  grubunun rezonansı 1.86

ppm'de belirlemektedir. Ayrıca 2.40 ve 2.59 ppm'de moleküldeki iki indol sisteminin bağlar nedeniyle birbirlerine göre dönmesiyle beliren  $-\text{CH}_3$  pikleri gözlenilmektedir. 3.40 ppm'deki pik dimetilsulfoksit'in içerdiği sudan ileriye gelmektedir ki aynı rezonansa diğer iki bileşiğin  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında da 3.36 ve 3.39 ppm'de rastlanılmaktadır (Şekil 14 ve 19). Eğer bu pikler NMR spektroskopisi cetvellerinde belirtildiği üzere bir  $-\text{OCH}_3$  rezonansı olmuş olsaydı hem döteryum oksit ile HOD değişmesine uğramamış olması ve hem de  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda 50-70 ppm arasında gözlenilmesi gerekirdi. Oysa izole edilen her üç bileşiğin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumlarında böyle bir rezonansa rastlanılmamakta ve aynı zamanda  $^1\text{H}$  NMR spektrumlarında HOD değişimleri gerçekleşmektedir. I bileşiğinin  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda 6.96-7.57 ppm'deki çoklu pikler sekiz aromatik H ve iki NH'ı belirtmektedir ki NH'ların döteryum oksit ile HOD değişimine uğradığı çoklu piklerin genişletilerek kaydedilmiş spektrumlarındaki (Şekil 7 ve 9) değişiklik ve azalmadan gözlenilmektedir. Bu durumda başlangıç maddesi 2-metilindol'un kaynak verileri (sayfa 33) ve nükleer manyetik rezonans spektrumunda (Şekil 2) 6.2 ppm'de beliren NH pikinin, I bileşiğimizde aromatik bölgeye kaymış olduğu görülmektedir. Nitekim literatürde rastlanılan diğer substitue-indol bileşiklerinde de NH pikleri 6.90-7.70 ppm arasında yer almaktadır ki bu veriler de I bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.

Simetrik molekülün yapısal olarak farklı karbon atomları  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumundan (Şekil 10) tekli pikler halinde (sayfa 52) gözlenilmektedir. Gerek bu veriler ve gerekse bileşiğin kütle spektroskopisi yöntemiyle elde edilen iyonlarına parçalanma değerleri yapıyı destekleyen önemli kanıtlardır. Nitekim bileşiğin yapılan C, H ve N elementel analiz sonuçları hesaplanan % değerleriyle tam bir uyum içinde bulunmuştur.

Bileşik II, aşamalı bir yükseltgenmeye uğramış iki

indolenin (3 H-indol) halkasının oluşturduğu bir moleküldür. Bileşiğin infrared spektrumu (Şekil 13) incelenildiğinde -COOH ve hidrojen bağlı -OH'tan ileri gelen O-H gerilimi oldukça geniş olarak görülmektedir. Gerek -CHO ve gerekse -COOH'dan ileri gelen karakteristik C=O gerilimi 1750-1580  $\text{cm}^{-1}$  arasında yaygın ve konjugasyon nedeniyle sağa doğru kaymış kuvvetli bir absorpsiyon bandı olarak belirmektedir. Ayrıca tersiyer alkollere özgü O-H bozunma bandı da 1380  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

Gerçekten de bileşik II'nin dimetilsulfoksit- $\text{D}_6$ 'da alınan  $^1\text{H}$  nükleer manyetik rezonans spektrumunda (Şekil 14) 11.45 ppm'de -CHO piki, 12.43 ppm'de molekülüçi hidrojen bağlı -OH piki ve 13.06 ppm'de de -COOH piki singletler halinde gözlenilmiştir. Bu piklerden molekülün -COOH ve -OH fonksiyonel gruplarına ait olanlar,  $\text{D}_2\text{O}$  ile muamele edildikten sonra alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumundan da görüleceği üzere (Şekil 15), aktif hidrojenlerin HOD değişimine uğraması nedeniyle kaybolmaktadır. 2.27 ppm'deki singlet, indolenin halkasının CH'ına ait olup moleküldeki dönme nedeniyle 3.57 ppm'de de gözlenilmektedir. 6.66-8.78 ppm'deki çoklu pikler sadece aromatik H'leri içermekte ve genişletilerek taranmış spektrumlarında döteryum oksid ile herhangi bir HOD değişimine rastlanılmadığından indolenin yapıları doğrulanmaktadır.

Diğer taraftan bileşik II'nin  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumundan da görüleceği üzere (Şekil 16) farklı karbon atomlarının her biri tek bir singlet ile belirmektedir. Konjuge bir dizilişe komşu CH- absorpsiyonu (literatürde de belirtildiği üzere) yukarı alana doğru kayarak 12.3 ppm'de, C-OH 67.3 ppm'de, -COOH 143.3 ppm'de ve -CHO 152.4 ppm'de görülmektedir. Bütün bunlara ilave olarak bileşik II'nin kütle spektrumunda gözlenilen moleküler iyondan karboksil, hidroksil ve aldehid gruplarının kaybı yapıyı desteklemektedir. Gerçekten de analitik saflıkta hazırlanmış bileşik örneğinin elementel analiz sonuçları hesaplanan değerlerle uyum içindedir.

Bileşik III, karboksil ve aldehid fonksiyonlu gruplarını içeren bir diindolildiselenür türevidir. Nitekim bileşiğin infrared spektrumu incelenildiğinde (Şekil 18)  $3290\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymış kuvvetli bir NH gerilimi,  $3660-3000\text{ cm}^{-1}$ 'de -COOH'ın O-H geriliminden ileri gelen bir omuz,  $2875\text{ cm}^{-1}$ 'de aldehid hidrojeninin C-H gerilimi ve  $1700-1590\text{ cm}^{-1}$  arasında -COOH ve -CHO karakteristik C=O gerilimini gösteren kuvvetli bir absorpsiyon bandı gözlenilmektedir.

I gibi sadece DMSO- $D_6$ 'da ve oldukça güç çözünen III bileşiğinin  $^1\text{H}$  nükleer manyetik rezonans spektrumu alındığında (Şekil 19)  $8.75\text{ ppm}$ 'de -CHO piki ve  $12.4\text{ ppm}$ 'de de -COOH pikinin bulunduğu görülmüştür. Bileşiğin güç çözünmesi nedeniyle zayıf olan sinyaller konsantrasyon arttırılarak Şekil 20 'de görüldüğü üzere, daha kuvvetli olarak sağlanılmıştır. Döteryum oksid ile yapılan HOD değişimi (Şekil 21) gerek  $12.4\text{ ppm}$ 'deki -COOH'ın aktif hidrojeninden ileri gelen pikin kaybolması ve gerekse aromatik bölgedeki NH değişimi ile gerçekleşmektedir.

Organometalik bir bileşik olan III'ün  $^{13}\text{C}$  nükleer manyetik rezonans spektrumunda (Şekil 22) gözlenen karbon atomlarına ait singletler yapıyı aydınlatıcı niteliktedirler. Nitekim  $110\text{ ppm}$ 'e kadar olan alanda hiçbir pike rastlanılmamakta, bileşiğin yapısal özelliği nedeniyle -COOH ve -CHO daha aşağı alana doğru kaymış olarak görülmektedir. Ayrıca bileşiğin kütle spektral analizinden elde edilen veriler, moleküler iyondan karboksil, aldehid ve selenyum içeren grupların kaybı ile, önerilen yapıyı doğrulamaktadır. Nitekim elementel analiz sonuçları bileşiğin hesaplanan C, H ve N % değerlerine uymaktadır.

Bileşik II ve Bileşik III elementel analiz sonuçlarından da görüleceği üzere yapılarında  $1/2\text{ H}_2\text{O}$  içermektedir. Bu nedenle bileşiklerin birer "clathrate" olabileceği düşünülmelidir. Nitekim her iki bileşik de moleküllerinde hidrojen bağları oluşturabilecek gruplar içerdiklerinden, mole-

küller birbirlerine hidrojen köprüleri ile bağlanarak kristal örgüleri oluşturabilirler. Reaksiyon sırasında oluşan su da, bu kristal örgüleri arasında kalarak "clathrate"i meydana getirebilir|40|.

[1] Her ne kadar I ve III bileşiklerinin nicel selenyum analizlerinin yaptırılabilmesi olanakları sağlanamadıysa da, gerek kütle spektrumlarının izotopik bölgesindeki veriler ve gerekse elektron mikroprob'la yapılan selenyum taraması sonuçları her iki bileşiğin yapılarının kanıtlanmasında yardımcı olmaktadır. Şüphesiz elektron mikroprob taramasıyla sağlanan değerler hiç bir zaman bir nicel analiz sonuçları sayılmayıp sadece selenyumun varlığını kanıtlamaktadır. Bununla beraber I bileşiğindeki selenyumun şiddetinin III bileşiğine göre daha fazla olması yapıları destekleyici ek bir veri olarak düşünülebilir.

- [7] J.B.Narx and L.S.Jerman, Tetrahedron Lett: 1847 (1973)
- [9] R.C.Elderfield, "Heterocyclic Compounds", Vol. 8, Wiley, New York, 1953 Chap.1
- [9] B.Jerchel, J.Herder and H.Wagner, Ann. Chem., 513, 137 (1958)
- [10] B.Jerchel and H.E.Beck, Ann.Chem., 513, 180 (1958)
- [11] E.Clar and R.G.Stewart, J.Chem.Soc., 687 (1951)
- [12] G.H.Radger, J.Chem.Soc., 784 (1947)
- [13] B.Jerchel, H.Bauer and H.Hippchen, Chem.Ber., 88, 156 (1955)
- [14] Harry Kaplan, J.Amer.Chem.Soc., 63, 2916 (1941)
- [15] S.F.MacDonald, J.Amer.Chem.Soc., 63, 1217 (1941)
- [16] S.Sokol, A.Kubo, K.Sakuma, Chem.Phys.Lett., 10, 100 (1970)
- [17] Claude Paulmier, "Selenium Reagents and Compounds in Organic Chemistry", Pergamon Press, 1968, p.100

KAYNAKLAR

- [18] H. Fujita and I. Ojima, *Tetrahedron Lett.*, Vol. 24, No. 42, 4573 (1972).
- [19] R. J. Sundberg, "Chemistry of Indoles", Academic Press, 1970, Vol. 10, p. 296-307.
- [1] H.L.Riley, J.F.Morley and N.A.C.Friend, *J.Chem.Soc.*, 1875 (1932)
- [2] K.A.Javaid, N.Sonoda and S.Tsutsumi, *Tetrahedron Letters*; 4439 (1969)
- [3] N.Rabjohn, "Organic Reactions", 24, 261 (1976)
- [4] K.B.Wiberg and S.D.Nielsen, *J.Org.Chem*; 29, 3353 (1964)
- [5] K.B.Sharpless and R.F.Lauer, *J.Amer.Chem.Soc.*, 94, 7154 (1972); 95, 2697 (1973); *J.Org.Chem.*, 37, 3973 (1972)
- [6] P.A.Best, J.S.Littler and W.A.Waters, *J.Chem.Soc.*, 822 (1962)
- [7] J.N.Marx and L.R.Norman, *Tetrahedron Lett*; 2867 (1973)
- [8] R.C.Elderfield, "Heterocyclic Compounds", Vol.4, Wiley, New York, 1953 Chap.1
- [9] D.Jerchel, J.Heider and H.Wagner. *Ann. Chem.*, 613, 153 (1958)
- [10] D.Jerchel and H.E.Heck, *Ann.Chem.*, 613, 180 (1958)
- [11] E.Clar and D.G.Stewart, *J.Chem.Soc.*, 687 (1951)
- [12] G.M.Badger, *J.Chem.Soc.*, 764 (1947)
- [13] D.Jerchel, E.Bauer and H.Hippchen, *Chem.Ber.*, 88, 156 (1955)
- [14] Harry Kaplan, *J.Amer.Chem.Soc.*, 63, 2655 (1941)
- [15] S.F.MacDonald, *J.Amer.Chem.Soc.*, 69, 1219 (1947)
- [16] S.Sakai, A.Kubo, K.Katsuura, *Chem.Pharm.Bull*, 20, 76 (1972)
- [17] Claude Paulmier, "Selenium Reagents and Intermediates in Organic chemistry", Pergamon Press, 1986, p.358.

- | 18| M.Fujita and I.Ojima, Tetrahedron Lett., Vol.24, No.42, 4573 (1972).
- | 19| R.J.Sundberg, "Chemistry of Indoles". Academic Press, 1970, Vol.18, p.296-307.
- | 20| W.G.Dauben, M.Lorber and D.S.Fullerton, J.Org.Chem., 34, 3587 (1969).
- | 21| W.S.Johnson, J.Ackerman, J.F.Eastham and H.A.De Walt, Jr., J. Amer. Chem. Soc., 78, 6302 (1956)
- | 22| Y.Abe, T.Harukawa, H.Ishikawa, T.Miki, M.Sumi and T. Toga, J.Amer.Chem.Soc., 78, 1422 (1956)
- | 23| K.Alder and M.Schumaacher, Ann.Chem., 570, 178 (1950)
- | 24| J.P.Schaefer, J.Amer.Chem.Soc., 84, 713 (1962)
- | 25| R.K.Hill, J.Org.Chem., 26, 4745 (1961)
- | 26| CRC "Handbook of Chemistry and Physics", 58<sup>th</sup> edition, CRC Pres.Inc., 1978
- | 27| J.A.Joule, G.F.Smith, "Heterocyclic Chemistry", Van Nostrand Reinhold Company, 1978, p.269-270.
- | 28| A.Simon and R.Paetzold, Z.Anorg.Allg.Chem., 303, 53 (1960)
- | 29| F.Nerdel, J.Kleinwächter, Naturwissenschaften, 42, 577 (1965)
- | 30| H.A.Riley, A.R.Gray, Org Synt.Coll. Vol.2, 509 (1943)
- | 31| A.K.Babko and A.T.Pilipenko, "Photometric Analysis", Mir Publishers, Moscow, 1976
- | 32| V.M.Parikh, "Absorption Spectroscopy of Organic Molecules", Addison-Wesley Publishing Company, 1974
- | 33| Donald L.Pavia, Gary M.Lampman, George S.Kriz,Jr., "Introduction to Spectroscopy," W.B.Saunders Company, 1979
- | 34| Robert M.Silverstein, G.Clayton Bassler, Terence C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds" John Wiley and Sons. Inc., 1981.

- [35] John R.Dyer, "Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compunds", Prentice-Hall, Inc., 1965
- [36] S.F.Dyke, A.J.Floyd, M.Sainsbury and R.S.Theobald, "Organic Spectroscopy" Longman Group Limited, 1978
- [37] "High Resolution NMR Spectra Catalog" compiled by N.S. Bhacca, L.F.Johnson and J.N.Shoolery of the Analytical Instrument Division of Varian Copyright Varian Associates, 1962
- [38] H.Budzikiewicz, C.Djerassi and D.H.Williams, "Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds", Holden Day, San Francisco, 1964
- [39] F.W.McLafferty, "Interpretation of Mass Spectra", University Science Books, 1980
- [40] J.G.Smith and J.M.Sheepy, J.Org.Chem., 42, 78 (1977)
- [41] "Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds" The Chemical Rubber Co., 1973, B-618.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın başlatılıp tamamlanmasının her aşamasında büyük yardım ve desteklerini gördüğüm, çalışmayı yöneten Sayın Hocam **Doç.Dr.Şeniz Kaban**'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Elde edilen yeni bileşiklerin yapılarının aydınlatılması için gerekli olan spektroskopik yöntem, elementel analiz ve elektron mikroprob taraması olanaklarını sağlayan TÜBİTAK-Temel Bilimler Araştırma Enstitüsü Enstrümantal Analiz Laboratuvarları Başkanı ve İTÜ Kimya-Metalürji Fakültesi Dekanı Sayın **Prof.Dr.Özer Bekaroğlu**'na, Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Dekan Yardımcısı ve Kimya Bölümü Başkanı Sayın **Prof.Dr.Hüseyin Afşar**'a, kütle spektrumlarının elde edilmesini sağlayan ve yorumlanmalarında katkıları bulunan Avusturya-Graz Üniversitesi'nden Sayın **Prof.Dr.Gert Kollenz**'e, kristallerin fotoğraflarını çeken İstanbul Üniversitesi'nden Sayın **Prof.Dr.İlker Kayadeniz**'e ve tezdeki formüllerin yazılmasında değerli katkıları bulunan Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Teknik Hizmetler Şefi Sayın **Kayhan Kurtay**'a sonsuz teşekkürlerimi belirtmeyi bir borç bilirim.

## Ö Z G E Ç M İ Ş

1961 Yugoslavya doğumluyum. İlk, orta ve lise öğrenimimi sırasıyla Hattat Rakım İlkokulu, Edirnekapı Kız Ortaokulu, ve İstanbul Kız Lisesi'nde tamamladım. 1982 yılında İ.D.M.M.A. (Yıldız Üniversitesi) Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun olduktan sonra iki yıl sanayiide kimya mühendisi olarak çalıştım. 1984 yılında Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak göreve başladım. Bu görevi halen Organik Kimya Anabilim Dalı'nda sürdürmekteyim.

