

**BAZI FENİLSELENOGLİKOLİK ASİT
TÜREVLERİNİN SENTEZİ**

114616
Hamdi ÖZKAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA)**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Aralık 2001

ANKARA

114616
**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Hamdi ÖZKAN tarafından hazırlanan BAZI FENİLSELENOGLİKOLİK ASİT TÜREVLERİNİN SENTEZİ adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Doç.Dr. Yılmaz YILDIRIR

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :

 Prof. Dr. Gürol OKAY

Üye :

Prof. Dr. Basri Atasoy B. Atasoy

Üye :

Doç. Dr. Yılmaz YILDIRIR

Üye :

Üye :

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	v
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	13
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	13
2.2. Kullanılan Cihazlar.....	13
2.3. Yöntem.....	13
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	14
3.1. Etanolün Saflaştırılması.....	14
3.2. Diazonyum Tuzlarının Hazırlanışı.....	14
3.3. Sübstitüe Anilinyum Klorürlerin Hazırlanması.....	14
3.4. Sübstitüe Benzendiazonyum Klorürlerin Hazırlanması.....	15
3.5. Sübstitüe Fenilselenoglikolik Asit Türevlerinin Sentezi.....	15
3.5.1. o-Nitrofenilselenoglikolik asit sentezi.....	15
3.5.1.1. o-Nitrofenilselenosiyonür sentezi.....	15
3.5.1.2. o-Nitrofenilselenosiyonürden o-nitrofenilselenoglikolik asit sentezi.....	16
3.5.2. m-Nitrofenilselenoglikolik asit sentezi.....	16
3.5.2.1. m-Nitrofenilselenosiyonür Sentezi.....	16

3.5.2.2. m-Nitrofenilselenosiyandırden m-nitrofenilselenoglikolik asit sentezi.....	16
3.5.3. p-Nitrofenilselenoglikolik asit sentezi.....	17
3.5.3.1. p-Nitrofenilselenosiyandır sentezi.....	17
3.5.3.2. p-Nitrofenilselenosiyandırden p-nitrofenilselenoglikolik asit sentezi.....	17
3.5.4. o-Klorofenilselenoglikolik asit sentezi.....	17
3.5.4.1. o-Klorofenilselenosiyandır sentezi.....	17
3.5.4.2. o-Klorofenilselenosiyandırden o-klorofenilselenoglikolik asit sentezi.....	17
3.5.5. p-Klorofenilselenoglikolik asit sentezi.....	18
3.5.5.1. p-Klorofenilselenosiyandır sentezi.....	18
3.5.5.2. p-Klorofenilselenosiyandırden p-klorofenilselenoglikolik asit Sentezi.....	18
3.5.6. o-Bromofenilselenoglikolik asit sentezi.....	18
3.5.6.1 o-Bromofenilselenosiyandır sentezi.....	18
3.5.6.2. o-Bromofenilselenosiyandırden o-bromofenilselenoglikolik asit sentezi.....	18
3.5.7. p-Bromofenilselenoglikolik asit sentezi.....	19
3.5.7.1. p-Bromofenilselenosiyandır sentezi.....	19
3.5.7.2. p-Bromofenilselenosiyandırden p-bromofenilselenoglikolik asit sentezi.....	19
3.5.8. o-İyodofenilselenoglikolik asit sentezi.....	19
3.5.8.1. o-İyodofenilselenosiyandır sentezi.....	19
3.5.8.2. o-İyodofenilselenosiyandırden o-iyodofenilselenoglikolik asit sentezi.....	19
3.5.9. p-İyodofenilselenoglikolik asit sentezi.....	20
3.5.9.1. p-İyodofenilselenasiyandır sentezi.....	20

3.5.9.2. p-İyodofenilselenasiyanürden p-iyodofenilselenoglikolik asit sentezi.....	20
3.5.10. p-Metilfenilselenoglikolik asit sentezi.....	20
3.5.10.1. p-Metilfenilselenosiyanür sentezi.....	20
3.5.10.2. p-Metilselenosiyanürden p-metilselenoglikolik asit sentezi.....	20
3.6. Süstitüe Selenoindollerin Sentezi	21
3.6.1. o-Kloroselenoindoksil sentezi.....	21
3.6.2. p-Kloroselenoindoksil sentezi.....	21
3.6.3. o-Bromoselenoindoksil sntezi.....	21
3.6.4. p-Bromoselenoindoksil sentezi.....	22
3.6.5. o-İyodoselenoindoksil sentezi.....	22
3.6.6. p-İyodoselenoindoksil sentezi.....	22
3.7. Süstitüe 3-(1-Pirolidinil) benzo[b]selenofenlerin sentezi.....	22
3.7.1. 5-Kloro-3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofen sentezi.....	22
3.7.2. 7-Kloro-3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofen sentezi.....	23
3.7.3. 5-Bromo-3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofen sentezi.....	23
3.7.4. 7-Bromo-3-(1-pirolidinil) benzo[b]selenofen sentezi.....	23
3.7.5. 5-İyodo-3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofen sentezi.....	24
3.7.6. 7-İyodo-3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofen sentezi.....	24
4. SONUÇLAR.....	25
4.1. o-Nitrofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve ¹ H-NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri.....	25
4.1.1. Erime noktası (o-nitrofenilselenoglikolik asit).....	25
4.1.2. FTIR spektrum verileri.....	25
4.1.3. ¹ H-NMR (DMSO-d ₆ da) spektrum verileri.....	25

4.2. m-Nitrofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve $^1\text{H-NMR}$	
Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri.....	26
4.2.1. Erime noktası (m-nitrofenilselenoglikolik asit).....	26
4.2.2. FTIR spektrum verileri.....	26
4.2.3. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 da) spektrum verileri.....	26
4.3. p-Nitrofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve $^1\text{H-NMR}$	
Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri.....	27
4.3.1. Erime noktası (p-nitrofenilselenoglikolik asit).....	27
4.3.2. FTIR spektrum verileri.....	27
4.3.3. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 'de) spektrum verileri.....	28
4.4. o-Klorofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve $^1\text{H-NMR}$	
Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri.....	28
4.4.1. Erime noktası (o-klorofenilselenoglikolik asit).....	28
4.4.2. FTIR spektrum verileri.....	28
4.4.3. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 'de) spektrum verileri.....	29
4.5. p-Klorofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve $^1\text{H-NMR}$	
Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri.....	29
4.5.1. Erime noktası (p-klorofenilselenoglikolik asit).....	29
4.5.2. FTIR Spektrum Verileri.....	29
4.5.3. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 'de) spektrum verileri.....	30
4.6. o-Bromofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve $^1\text{H-NMR}$	
Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri.....	30
4.6.1. Erime noktası (o-bromofenilselenoglikolik asit).....	30
4.6.2. FTIR spektrum verileri.....	30
4.6.3. $^1\text{H-NMR}$ spektrum (CDCl_3 'de) verileri.....	31
4.7. p-Bromofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve $^1\text{H-NMR}$	
Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri.....	31
4.7.1. Erime noktası (p-bromofenilselenoglikolik asit).....	31

4.7.2. FTIR spektrum verileri.....	31
4.7.3. ¹ H-NMR spektrum (CDCl ₃ 'de) verileri.....	32
4.8. o-İyodofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve ¹ H-NMR	
Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri.....	32
4.8.1. Erime noktası (o-iyodofenilselenoglikolik asit).....	32
4.8.2. FTIR spektrum verileri.....	32
4.8.3. ¹ H-NMR spektrum (CDCl ₃ 'de) verileri.....	33
4.9. p-İyodofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve ¹ H-NMR	
Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri.....	33
4.9.1. Erime noktası (p-iyodofenilselenoglikolik asit).....	33
4.9.2. FTIR spektrum verileri.....	33
4.9.3. ¹ H-NMR spektrum (CDCl ₃ 'de) verileri.....	34
4.10. p-Metilfenilselenoglikolik Asitin FTIR ve ¹ H-NMR	
Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri.....	34
4.10.1. Erime noktası (p-metilfenilselenoglikolik asit).....	34
4.10.2. FTIR spektrum verileri.....	34
4.10.3. ¹ H-NMR spektrum (CDCl ₃ 'de) verileri.....	35
4.11. o-Kloroselenoindoksilin FTIR ve ¹ H-NMR Spektrum Verileri	
ve Erime Noktası Değeri.....	35
4.11.1. Erime noktası değeri.....	35
4.11.2. FTIR spektrum verileri.....	35
4.11.3. ¹ H-NMR spektrum (CDCl ₃ 'de) verileri.....	36
4.12. p-Kloroselenoindoksilin FTIR ve ¹ H-NMR Spektrum Verileri	
ve Erime Noktası Değeri.....	36
4.12.1. Erime noktası değeri.....	36
4.12.2. FTIR spektrum verileri.....	36
4.12.3. ¹ H-NMR spektrum (CDCl ₃ 'de) verileri.....	37

4.13. o-Bromoselenoindoksilin FTIR ve ¹ H-NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri.....	37
4.13.1. Erime noktası değeri.....	37
4.13.2. FTIR spektrum verileri.....	37
4.13.3. ¹ H-NMR spektrum (CDCl ₃ 'de) verileri.....	38
4.14. p-Bromoselenoindoksilin FTIR ve ¹ H-NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri.....	38
4.14.1. Erime noktası değeri.....	38
4.14.2. FTIR spektrum verileri.....	38
4.14.3. ¹ H-NMR spektrum (CDCl ₃ 'de) verileri.....	39
4.15. o-İyodoselenoindoksilin FTIR ve ¹ H-NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri.....	39
4.15.1. Erime noktası değeri.....	39
4.15.2. FTIR spektrum verileri.....	39
4.15.3. ¹ H-NMR spektrum (CDCl ₃ 'de) verileri.....	40
4.16. p-İyodoselenoindoksilin FTIR ve ¹ H-NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri.....	40
4.16.1. Erime noktası değeri.....	40
4.16.2. FTIR spektrum verileri.....	40
4.16.3. ¹ H-NMR spektrum (CDCl ₃ 'de) verileri.....	41
4.17. Sübstitüe 3-(1-Pirolidinil)benzo[b]selenofenlerin FTIR ve ¹ H-NMR Spektrum Verileri.....	41
4.17.1. Sübstitüe 3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofenlerin FTIR spektrum verileri.....	41
4.17.2. Sübstitüe 3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofenlerin ¹ H- NMR spektrum (CCl ₄ 'de) verileri.....	42
KAYNAKLAR.....	43
EKLER.....	46
ÖZGEÇMİŞ.....	64

**BAZI FENİLSELENOGLİKOLİK ASİT
TÜREVLERİNİN SENTEZİ**

(Yüksek Lisans Tezi)

Hamdi ÖZKAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ARALIK 2001**

ÖZET

Bu çalışmada, selenyumun bazı organik bileşikleri (sübstitüe fenilselenoglikolik asit türevleri ve selenoindoksiller) sentezlendi ve yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Birinci kısımda, sübstitüe fenilselenoglikolik asitler diazonyum tuzları üzerinden iki basamakta sentezlendi. İkinci kısımda, sentezlenen sübstitüe fenilselenoglikolik asitlerden halka kapanması yoluyla sübstitüe selenoindoksiller elde edildi.

Son aşamada ise, selenoindoksiller pirolidin ile reaksiyona sokularak 3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofenlerin sentezlenmesine çalışıldı. İlk iki aşama başarıyla tamamlandı ancak son aşamada reaksiyon olmasına karşın yeterli verim alınamadı.

Bilim Kodu: : 405.02.01

Anahtar Kelimeler : Fenilselenoglikolik asit, selenoindoksil

Sayfa Adedi : 64

Tez Yöneticisi :Doç.Dr. Yılmaz YILDIRIR

**THE SYNTHESIS OF SOME
PHENYLSELENOGLYCOLLIC ACID DERIVATES
(M.Sc. Thesis)**

HAMDİ ÖZKAN

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY
DECEMBER 2001**

ABSTRACT

In this study, some of the organic compounds of selenium (derivates of phenylselenoglycollic acids and selenoindoxyl) was synthesized and their structure was determined by spectroscopic methods. In the first part, the substituted phenylselenoglycollic acids was synthesized by means of diazonium salts in two steps . In the second part, substituted selenoindoxyls were prepared by means of cyclization from the synthesized substituted phenylselenoglycollic acids.

In the last step, selenoindoxyls was put into reaction with pyrrolidine and then tried to synthesize 3-(1-pyrrolidynl)benzo[b]selenophens. The first two steps was throwly completed. Although there was a reaction in the last step, the sufficient yield could not be obtained.

Science Code : 405.02.01

Key Words : Phenylselenoglycollic acid, selenoindoxyl

Page Number : 64

Adviser : Doç.Dr. Yılmaz YILDIRIR

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca, benden destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım değerli hocam Sayın Doç.Dr.Yılmaz YILDIRIR'a teşekkürlerimi sunarım.



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge

Sayfa

Çizelge 1.1.VI A grubunda yer alan bazı elementlerin periyodik özellikleri. 2

Çizelge 1.2. Elementel selenyumda bağ uzunlukları ve açıları.....4



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Trigonal Selenyum.....	5
Şekil 1.2. Monoklin Selenyum.....	5
Şekil 4.1.2. o-Nitrofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu.....	47
Şekil 4.1.3. o-Nitrofenilselenoglikolik asitin ¹ H-NMR spektrumu....	47
Şekil 4.2.2. m-Nitrofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu.....	48
Şekil 4.2.3. m-Nitrofenilselenoglikolik asitin ¹ H-NMR spektrumu...	48
Şekil 4.3.2. p-Nitrofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu.....	49
Şekil 4.3.3. p-Nitrofenilselenoglikolik asitin ¹ H-NMR spektrumu....	49
Şekil 4.4.2. o-Klorofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu	50
Şekil 4.4.3. o-Klorofenilselenoglikolik asitin ¹ H-NMR spektrumu...	50
Şekil 4.5.2. p-Klorofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu.....	51
Şekil 4.5.3. p-Klorofenilselenoglikolik asitin ¹ H-NMR spektrumu...	51
Şekil 4.6.2. o-Bromofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu.....	52
Şekil 4.6.3. o-Bromofenilselenoglikolik asitin ¹ H-NMR spektrumu...	52
Şekil 4.7.2. p-Bromofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu	53
Şekil 4.7.3. p-Bromofenilselenoglikolik asitin ¹ H-NMR spektrumu...	53
Şekil 4.8.2. o-İyodofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu	54
Şekil 4.8.3. o-İyodofenilselenoglikolik asitin ¹ H-NMR spektrumu....	54

Şekil 4.9.2. p-İyodofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu	55
Şekil 4.9.3. p-İyodofenilselenoglikolik asitin ¹ H-NMR spektrumu....	55
Şekil 4.10.2. p-Metilfenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu	56
Şekil 4.10.3. p-Metilfenilselenoglikolik asitin ¹ H-NMR spektrumu..	56
Şekil 4.11.2. o-Kloroselenoindoksilin FTIR spektrumu.....	57
Şekil 4.11.3. o-Kloroselenoindoksilin ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.12.2. p-Kloroselenoindoksilin FTIR spektrumu.....	58
Şekil 4.12.3. p-Kloroselenoindoksilin ¹ H-NMR spektrumu.....	58
Şekil 4.13.2. o-Bromoselenoindoksilin FTIR spektrumu.....	59
Şekil 4.13.3. o-Bromoselenoindoksilin ¹ H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.14.2. p-Bromoselenoindoksilin FTIR spektrumu.....	60
Şekil 4.14.3. p-Bromoselenoindoksilin ¹ H-NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.15.2. o-İyodoselenoindoksilin FTIR spektrumu.....	61
Şekil 4.15.3. o-İyodoselenoindoksilin ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 4.16.2. p-İyodoselenoindoksilin FTIR spektrumu.....	62
Şekil 4.16.3. p-İyodoselenoindoksilin ¹ H-NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.17.1. 7-Bromo-3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofenin FTIR Spektrumu.....	63
Şekil 4.17.2. 7-Bromo-3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofenin ¹ H-NMR Spektrumu.....	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Kısaltmalar

Açıklama

^1H - NMR

^1H Nükleer Magnetik Rezonans
Spektroskopisi

FTIR

Fourier Transform İnfrared
Spektroskopisi

CDCl_3

Döterokloroform

DMSO-d_6

Döterodimetilsülfoksit

1.GİRİŞ

Selenyum 1817 yılında İsveçli Kimyacı Berzelius tarafından keşfedilmiştir. Yunanca da “Selen” ay ışığı anlamındadır. Selenyumun (gri) rengi ay ışığına benzediği için bu ismi almıştır. Doğada selenyum havada, suda ve toprakta bulunur. Selenyum 1925’te bitkilerden izole edilmiş, 1957 de Selenyumun hayvanlar için gerekli bir eser element olduğu bulunmuş ve 1979 da Chen ve arkadaşları selenyumun insanlar için gerekli olduğunu göstermişlerdir [1]. Çinin bazı bölgelerinde selenyum oranı düşük gıdalarla beslenen insanlarda kalp rahatsızlığı hastalıklarına rastlanmıştır.

Selenyumun Özellikleri, Bulunuşu ve Elde Edilmesi

Periyodik çizelgenin VI A grubunda bulunan selenyumun (Se) atom kütlesi $78,96 \pm 3$, atom numarası 34, erime noktası (gri selenyum için) 217°C , kaynama noktası $684,9^{\circ}\text{C}$ ve yoğunluğu $4,79 \text{ g/cm}^3$ ’dür ve selenyum -2, 0, +4 veya +6 değerliklerini alabilmektedir. Selenyum geçmişte bakır sülfür filizlerinden elde edilirken, bugün dünyada selenyum üretiminin çok büyük bir kısmı bakırın elektrolizinden arta kalan anot çamurundan elde edilmektedir. Selenyum aynı grupta bulunan kükürt ve tellüryum ile bir çok yönden benzer özellikler göstermektedir. VI A grubunda yer alan oksijen ve kükürt ametalik özellikler gösterirken atom numarası arttıkça selenyum ve tellüryum yarı metalik özellikler göstermekte ve bu grubun en alt kısmında yer alan polonyum ise metalik özellikler göstermektedir. Çizelge 1.1 de bu grupta yer alan elementlerin bazı periyodik özellikleri görülmektedir.

Çizelge 1.1. VI A grubunda yer alan bazı elementlerin periyodik özellikleri

	Oksijen	Kükürt	Selenyum	Tellüryum
Elektron dağılımı	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$
Kovalent yarıçapı, nm	0,074	0,104	0,117	0,137
Elektronegatiflikleri (Pauli ölçeği)	3,5	2,5	2,4	2,1
Bağ enerjisi (x – x) (kcal/mol)	33,2	50,9	44,0	33,0

Fleischer (1954) selenyumun yeryüzündeki dağılımının 7×10^{-5} oranında olduğunu, bu miktarın kadmiyum ve antimonun bulunuş oranlarına yakın olduğunu belirtmektedir [2]. Bugün doğada bulunan selenyumun minerallere, metoroitlere, volkanik maddelere, toprağa, bitkilere, fosil yakıtlarına ve değişik sulara dağılımı oldukça duyarlı analizlerin yapılabildiği metotlarla belirlenebilmektedir. Berzelius'un selenyumu keşfinden ve onun selenyum minerallerini "Berzealianite" (Cu_2Se) ve "Eucairite" ($AgCuSe$) olarak isimlendirmesinden bu yana 40 farklı selenyum minerali analiz edilmiştir. Analiz edilen mineraller, intermetalik bileşikler (TeSe gibi), selenürleri, sülfotuzları ve oksitleri olarak gruplandırılabilir. Meteroit ve volkanik maddelerdeki Se'un kaynağı; mağmatik, volkanik ve hidrotermal tipi olarak gruplandırılabilir. Toprakta bulunan Selenyum ise doğrudan canlıların yaşamıyla ilgili olduğundan oldukça önemlidir. Rosenfeld ve Beath (1964) topraktaki selenyumun,

- (1) Kayalardan
- (2) Toprak altındaki katmanlardan
- (3) Selenyumun rüzgar veya yüzey suları ile taşınmasından

(4) İndikatör bitkilerin selenyum depolamasından

(5) Madenlerin işlenmesi sonucu toprağın selenyumca zenginleşmesinden

(6) Fosil yakıtlarının kullanımından

geldiğini belirtmektedir [3].

Swaine (1955) birçok toprak numunesinde yaptığı analizde topraktaki selenyumu 0,1 ppm ile 0,2 ppm arasında bulmuştur[4]. Topraktaki selenyum selenit, selenat, elementel selenyum, pirit ve diğer mineral biçimlerinde bulunmaktadır.

Rosenfeld ve Beath (1964) 24 çeşit *Astragalus* bitkisinin selenyum depoladığını ve bu tür bitkilerin selenyum indikatör bitkileri olduğunu belirlemişlerdir [5]. Bu çalışmada bulunan sonuçlar şöyledir;

<i>Astragalus bisuleatus</i>	:5530 ppm Se
<i>Stanleya pinnata</i>	:1190 ppm Se
<i>Atriplex nuttalli</i>	:300 ppm Se
Grasses	:23 ppm Se

Pilay (1969), fosil yakıtlarında nötron aktivasyon analiz metoduyla yaptığı çalışmada kömürde ortalama 3,2 ppm Se, ham petrolde ise ortalama 0,17 ppm Se bulmuştur [6]. Değişik sularda yapılan analizlerde selenyumun 0,1 µg/L ile 100 µg/L ye kadar değiştiği ancak içme sularında en yüksek kabul edilebilir değerin 10 µg/L olduğunu belirtmektedir.

E. Hasdemir'e göre (1988), selenyum genel olarak elektrolitik bakır rafineri işleminde yan ürün olarak oluştuğundan Se eldesi bakır üretimiyle birlikte düşünülmelidir [7]. Anot çamurunda ortalama %10-27 Cu, %3-11 Pb, %3-14 Se bulunmaktadır. Selenyum ticari saflıkta (%99,5 Se) veya analitik saflıkta

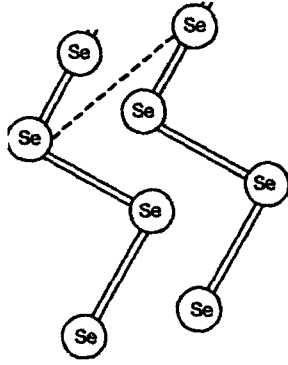
(%99,99 Se) satışa sunulmaktadır. Yüksek saflıktaki selenyum fotosel yapımında ve fotokopi makinalarının drumlarında kullanılmaktadır.

Elementel selenyumun 5 değişik kristal yapıda bulunmaktadır ve parametreleri Çizelge 1.2’de görülmektedir. Burada bu değişik kristal yapıları, bağ açıları ve bağ uzunlukları karşılaştırılmıştır.

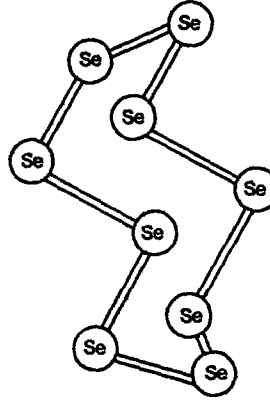
Çizelge 1.2 Elementel selenyumda bağ uzunlukları ve açıları

	Se-Se(nm)	Se-Se-Se
Trigonal selenyum (gri, spiral zincir)	0,2373	103,1°
α -Monoklinik selenyum (Kırmızı Se ₈ halka)	0,2340	105°
β -Monoklinik selenyum (Kırmızı Se ₈ halka)	0,2340	105,7°
Camsı selenyum	0,2360	104°
Gaz selenyum	0,2190	105°

Bunlardan yalnız gri selenyum standart koşullarda kararlı olarak bulunur ve en genel allotropik formdur. Gri selenyum trigonal kristal yapıdadır. Selenyum atomları spiral zincir şeklinde dizilmiştir. (Bu yapı heksagonal yapı olarak da isimlendirilmektedir). Şekil 1.1 de trigonal yapı görülmektedir.



Şekil 1.1. Trigonal selenyum

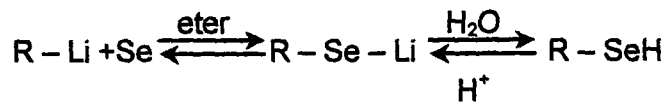


Şekil 1.2. Monoklinik selenyum

Selenyumun diğer iki yarı kararlı formu monoklinik kristal (α , β) S_8 molekül yapısındadır (Şekil 1.2). Taç biçimindeki bu yapı elementel kükürtün yapısına benzer. Selenyumun camısı formu oldukça kararsız ve az bulunur. Se_2 molekülü ise selenyum gazının elektron difraksiyonu ile 750 °C da gözlenebilmektedir. Çizelge 1.2 den görüldüğü gibi selenyumun bütün allotropik formlarında bağ açıları fazla değişim göstermemektedir.

Organoselenyum Bileşikleri

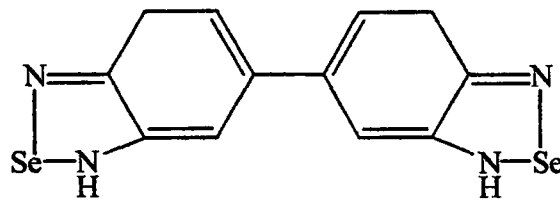
Son yıllarda organoselenyum bileşiklerinin kimyası önemli hale gelmiş özellikle selenokarbohidratlar, selenoaminoasitler, selenopeptitler ve diğer selenyum içeren organik moleküller üzerindeki çalışmalar yoğunlaşmıştır. Gould (1951) elementel selenyumdan organolityum bileşikleri ile selenoller elde etmiştir [8].



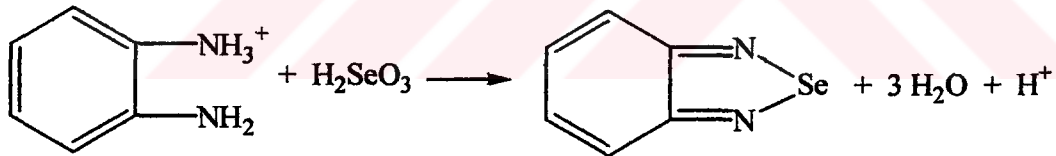
(R = 3 – bromobifenil, 4 – bromobifenil, 4 – bromofenoksifenil)

Rheinholdt (1955), sodyum hidrojen selenitin alkaneselenollere alkilasyonunu alkilbromür, iyodür veya potasyum alkil sülfatlarla yapmıştır [9].

HCl çözeltisi içerisinde selenöz asit 3 – 3' diaminobenzidin ile reaksiyona girerek sarı kristal çökelek vermekte ve oluşan bu ürün asidik ve bazik çözeltilerde çözünmemektedir. Asidik çözeltide ve aşırı selenöz asit ortamında dipiazselenol (E.N: 292 –314 °C) oluştuğunu Hoste 1948 yılında bulmuştur [10].

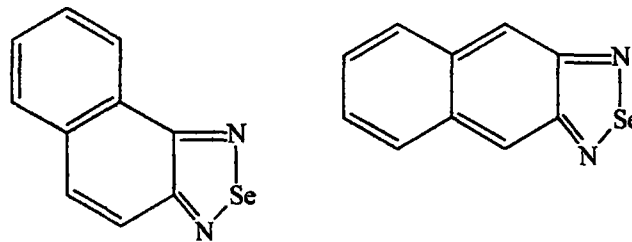


Aromatik o-diaminler (özellikle o-fenilendiamin) selenyum ile 3,3 diaminobenzidinden daha seçici ve duyarlı reaksiyonlar vermektedir (Throop, 1960) [11]. Bu yapı X – ışını metoduyla aydınlatılmıştır.

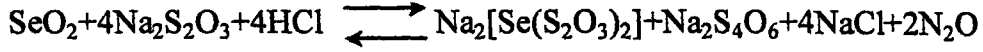


Benzoselenadiazol

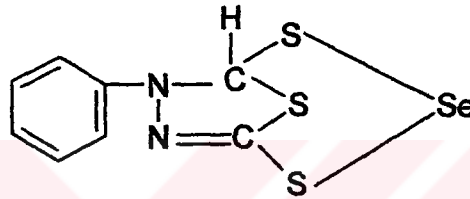
Selenyumun 1,2-diaminonaftalin ve 2,3-diaminonaftalin ile oluşturduğu bileşikler de diğer aromatik o-diaminlerde olduğu gibi selenyumun spektrofotometrik tayinlerinde kullanılmaktadır (Parker, 1962) [12].



Asitli çözeltilerde Se (IV), tiyosülfat tarafından Se (II) ye indirgenmekte, oluşan sarı çözelti $[\text{Se}(\text{S}_2\text{O}_3)]^{-2}$ kompleks varlığını göstermektedir. Burada pentatyonat aşağıdaki reaksiyona göre oluşmaktadır.



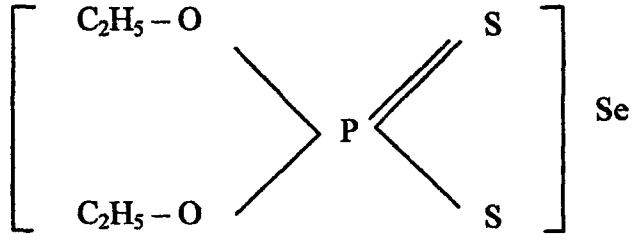
Selenyum, Bismutiol II ve diğer azot ve kükürt içeren organik reaktiflerle de kompleksler oluşturmaktadır (Stantscheff, 1966) [13]. Renkli ve kararlı bir yapıda olan bu bileşikte selenyum kükürt atomlarına bağlanarak 6'lı bir heterosiklik yapıya girmektedir. Bu kompleks bütün Se-tiyo komplekslerinde olduğu gibi kuvvetli asidik ortamda kararlıdır ($\geq 2\text{MHCl}$).



2- Merkaptobenzoimidazol, Se(IV) ile sarı bir kompleks vermekte ve bu kompleks 3M HCl ortamında sarı kristal çökelek oluşturmaktadır.

$(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_2\text{Se}$ bileşiği n – bütanol:kloroform (1:5) ile ekstrakte edilebilmekte ve 330 nm de absorbans yapmaktadır ($\epsilon = 10.500$). Selenyum ve 2-merkaptobenzimidazol 1:4 oranında reaksiyon vermekte ve selenyumun spektrofotometrik tayini yapılabilmektedir.

Dietilditiyofosforik asit selenöz asitle dietilditiyofosfat kompleksi vermektedir. Bu kompleks sarı kristaller halinde çökmekte ve suda çözünmeyen kompleks organik çözücülerde çözünmektedir. Kompleksin absorpsiyon piki 315-320 nm de gözlenmektedir. ($\epsilon = 1900$) (Busev, 1963) [14].



Selenyumun Canlı Sağlığı Üzerine Etkileri

Selenyum; besin olarak tüketilen bitkilerde, beslendikleri bitkilerin yetiştiği toprağın selenyum oranına bağlı olarak az veya çok hayvanlarda bulunur. Selenyum insanlarda bütün organlarına dağılmış olarak bulunur. En çok böbrek karteksinde, karaciğerde, pankreasta ve hipofizde toplanmıştır.

1979 da Chen ve arkadaşları selenyum oranının düşük olduğu bölgelerde çocuklarda nadir olarak görülen kap rahatsızlıklarına neden olarak selenyum eksikliğini göstermişlerdir.

Selenyum eksikliğinde hayvanlarda karaciğer nekrozu, kas distrofisi, yürek nekrozu...v.b. gibi bozukluklar görülür. Selenyum, mitokondride ATP biyosentezinde rol oynadığı gibi koenzim biyosentezinde ve immünolojik olaylarda da önemi çoktur. Bundan başka, indirgenmiş glutatyonu (GSH), H_2O_2 karşısında oksitlenmiş glutatyon (GS- SG) çeviren glutatyon peroksidaz molekülü (84.000) başına 4 tane Se bulunur. Bu enzim selenyumla yağ asidi hidroperoksitlerinin ve H_2O_2 nin yıkılmasını sağlar, antioksidan bir madde olan E vitaminin bu peroksitlerin oluşumunu durduran etkisine yardımcı olur.

Aromatik Diazonyum Tuzlarının Kimyasal Özellikleri

Alifatik birincil aminlerden hazırlanan diazo bileşikleri kararsızdırlar ve hemen bozunurlar. Aromatik primer aminlerden elde edilen diazonyum tuzları ise çok daha kararlıdırlar ve soğukta (0-5 °C da) hazırlandıktan hemen sonra kullanılmak koşulu ile bir çok sentezde kullanılabilirler.

Aromatik diazonyum tuzlarının bir ölçüde dayanıklı olmaları benzen diazonyum katyonunun rezonansından kaynaklanmaktadır.

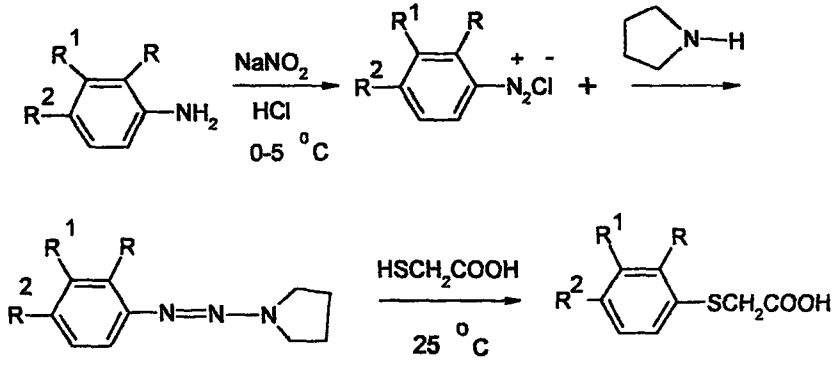
Bu rezonans diazonyum katyonunda



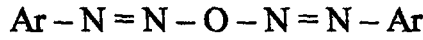
şeklinde gösterilebilir [15].

Diazone tuzlarının yapısında bulunan (-N≡N) grubunun kararlı N₂ molekülü olarak ayrılabilmesi, ayrılmayı kolaylaştırdığı gibi diazone tuzlarının kararlı olmayışlarının da nedenidir [16].

Diazone tuzlarının kararlı olmaması, saklanabilir olmaması ve hazırlandığı ortamda hemen kullanılmayı gerektirmesi deneysel çalışmaları olumsuz yönde etkilemektedir. Bundan dolayı diazone tuzları, daha kararlı olan ve aromatik yer değiştirme reaksiyonu verebilen triazen bileşiklerine dönüştürülmüştür. Böyle bir çalışmada Dişli ve Yıldırım diazone tuzlarını pirolidinle etkileştirerek triazen bileşiklerine dönüştürmüş ve oda sıcaklığında tiyoglikolik asitle reaksiyona girmesini sağlayarak feniltiyoglikolik asitleri elde etmişlerdir [17].



Aromatik diazonyum tuzları katı ve kuru halde şiddetle patlayan bileşiklerdir. Ancak bu bileşiklerin çözeltileri patlayıcı özelliğe sahip değildir. Aromatik diazonyum tuzları pH 5,5 – 7,5 de diazoanhidritlere dönüştürler.



Diazoanhidrit

Diazoanhidritler, diazonyum tuzlarından çok daha patlayıcı olan, sarı renkte ve oda sıcaklığında katı olan bileşiklerdir.

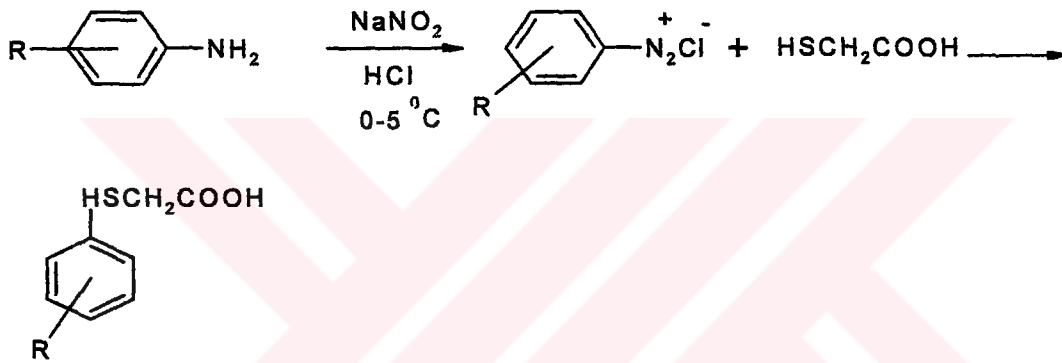
Diazonyum tuzlarının ısı etkisiyle hidrolizinden, nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonu ile fenoller elde edilirler [18].

Diazonyum tuzlarının sulu çözeltilerinin floroborik asit veya floroboratlara reaksiyona girmesiyle oluşan diazonyum floroboratlara hafif ısıtmayla parçalanarak halkaya bağlı flor içeren aromatik bileşiklere dönüştürler [19]. Bu reaksiyon Schieman reaksiyonu olarak bilinir. Diazonyum floroboratlara arilaminlerin floroborik asitli ortamda nitroz asit ile reaksiyona girmesiyle de oluşur. Bu reaksiyonda ise diazonyum floroborat 1 mol ArNH₃BF₄ ile 1 mol nitroz asidi arasında iki mol suyun ayrılmasıyla oluşur. Diazonyum kloroborat ve bromoboratlara ısı etkisiyle aril klorür ve bromürlere dönüştür. Ancak bu haloboratlara şiddetle patlayabileceğinden Schieman reaksiyonu sadece aril

florürlerin sentezi için kullanılır. Floroboratlara yapılan sentezde sodyum nitrit ve bakır tozu kullanıldığı zaman aromatik nitro bileşikler oluşur.

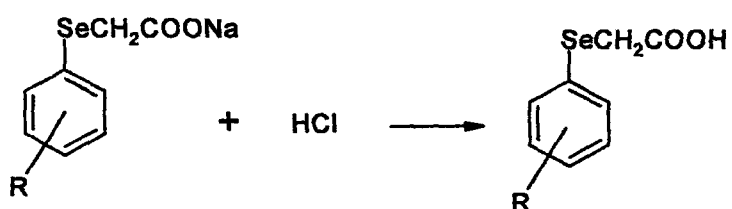
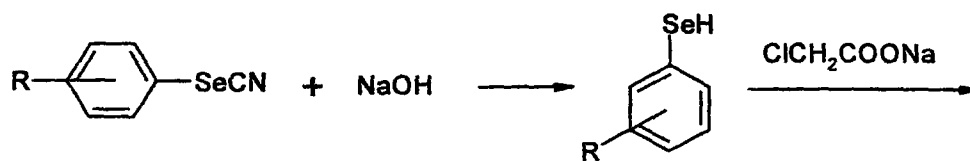
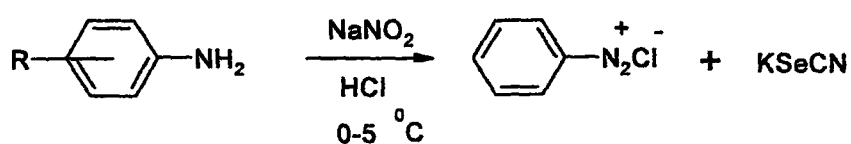
Diazonyum tuzları; KI, KSH, NaN_3 ve $\text{KS} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ ile reaksiyona girerek Ar-I , Ar-SH , ArN_2 ve $\text{Ar-S-CH}_2 - \text{COOH}$ dönüştürülebilirler [20].

Süstitüe feniltiyoglikolik asitler, selenyumla aynı grupta bulunan kükürt'ün bileşikler olan tiyoglikolik asitlerin süstitüe benzen diazonyum klorürler üzerine ilave edilmesiyle sentezlenmiştir [21]. Tepkimenin denklemi aşağıda verilmiştir .



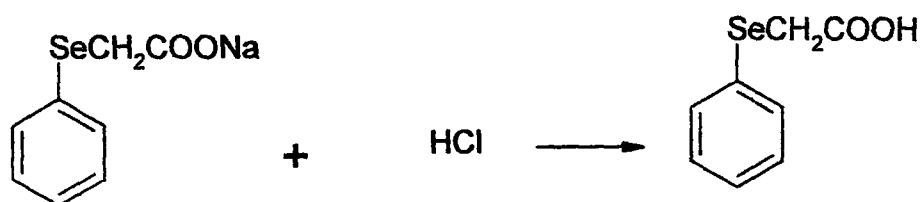
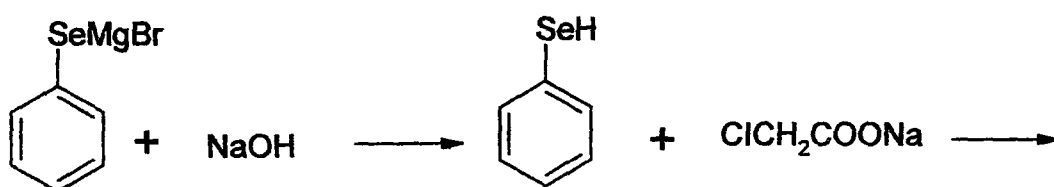
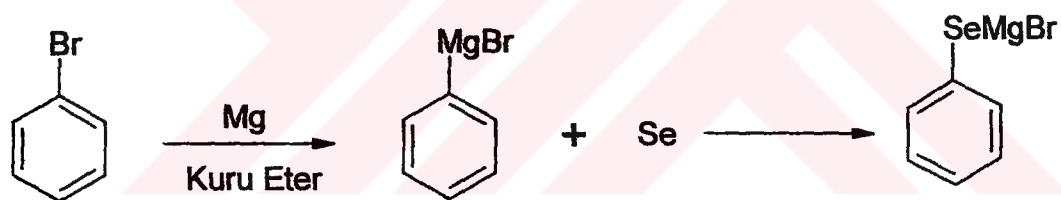
R: o- CH_3 , p- CH_3 , o- Cl , p- Cl , o- NO_2 , m- NO_2 , p- NO_2 , o- Br , p- Br , o- I , p- I , o- F ve p- F

Selenyum da VI A grubunda bulunmakta ve kükürten sonra gelmektedir. Benzer bir tepkimenin selenyum kullanılarak gerçekleştirilmesinin mümkün olabileceği düşünülmüştür. Ancak selenoglikolik asit ($\text{HSe-CH}_2-\text{COOH}$) serbest olarak elde edilememekte dimer olarak [diselenodiglikolik asit ($\text{Se-CH}_2-\text{COOH}$)₂] sentezlenebilmektedir[23]. Bu yapıda diazonyum tuzuna seleno grubunun katılmasını önlemektedir. Bu zorluk nedeniyle süstitüe fenil selenoglikolik asit sentezlemek için farklı bir yol izlenmiştir. Behaghel ve Rollman süstitüe fenil selenoglikolik asitlerin sentezini aşağıdaki tepkimelerde gösterildiği şekilde gerçekleştirmişlerdir[23].



R = o-CH₃, p-CH₃, o-Cl, p-Cl, o-Br, p-Br, o-I, p-I, o-NO₂, m-NO₂, p-NO₂

Gilbert, Morgan ve Porritt aril selenoglikolik asitlerin sentezleri için yeni bir yol önermişlerdir [24].



2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Etanol (ticari), KSeCN (potasyum selenosiyandır), o-nitroanilin, m-nitroanilin, p-nitroanilin, o-toluidin, p-toluidin, 2-kloroanilin, 4-kloroanilin, 2-bromoanilin, 4-bromoanilin, 2-iyodoanilin, 4-iyodoanilin, HCl (Hidroklorik asit), kloroasetik asit, sodyum asetat, NaNO₂ (sodyum nitrit), NaOH (sodyum hidroksit), SOCl₂ (tiyonil klorür), aseton, eter, CS₂ (karbon disülfür), AlCl₃ (alüminyum klorür), pirolidin ve benzen Merck firmasından temin edildi. Kimyasallar daha ileri bir saflaştırma işlemi uygulanmadan sentezlerde kullanıldı.

2.2. Kullanılan Cihazlar

- A) ¹H-NMR spektrumları Varian Em-360 L ve Bruker GmbH DPX-400 NMR cihazları ile alındı.
- B) FT-IR spektrumu MATTSON-1000 FTIR cihazı ile alındı.
- C) Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları kapiler boru içinde Gallenkamp cihazı ile tespit edildi.

2.3. Yöntem

Bazı fenil selenoglikolik asit türevlerini sentezlemek amacıyla öncelikli olarak sübstitüe fenil diazonyum tuzları hazırlandı, bu tuzlar iki basamakta sübstitüe fenil selenoglikolik asit türevlerine dönüştürüldü. Daha sonra sübstitüe fenil selenoglikolik asit türevleri halka kapanması yoluyla selenoindoksillere dönüştürüldü. Selenoindoksillerden, 3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofenlerin (enamin türü bileşikler) sentezine çalışıldı.

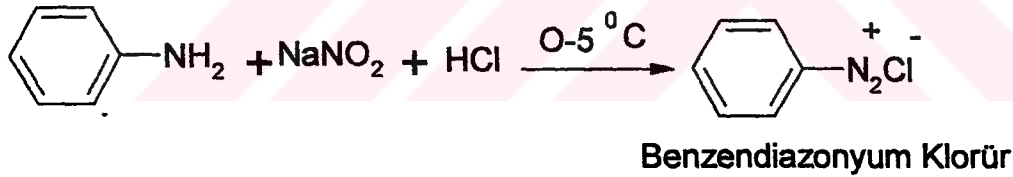
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Etanolün Saflaştırılması

İki litrelik cam balona bir litrelik ticari alkol alınır. Daha önce etüvde 200 °C da 10 saat süreyle bekletilmiş olan 250 g CaCO₃ (kalsiyum karbonat) balona ilave edildi. Karışım geri soğutucu altında 2-3 saat kaynatılarak bir gece dinlenmeye bırakıldı. Dinlendirilen alkol damıtılır, ilk damıtılan 10-15 ml lik kısım atıldı. Saklama kabına alınan damıtılmış etanol içerisine Mg şerit parçacıkları ilave edildi.

3.2. Diazonyum Tuzlarının Hazırlanışı

Diazonyum tuzları aşağıdaki tepkimeye göre hazırlandı.



3.3. Sübstitüe Anilinyum Klorürlerin Hazırlanması

0,05 mol sübstitüe anilin türevleri üzerine 15 ml derişik HCl (hidroklorik asit) ilave edilerek karıştırıldı. Oluşan sübstitüe anilinyum klorürler bir sonraki basamakta kullanılmak üzere bekletildi.

3.4. Sübstitüe Benzendiazonyum Klorürlerin Hazırlanması

Bir önceki basamakta hazırlanan sübstitüe anilinyum klorürler tuz-buz banyosunda 0-5 °C a kadar soğutuldu. Karışım üzerine 4 gram NaNO_2 in (0,058 mol) 10 mL saf sudaki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Bu arada sıcaklığın 0 °C u geçmemesine dikkat edildi.

3.5. Sübstitüe Fenilselenoglikolik Asit Türevlerinin Sentezi

3.5.1. o-Nitrofenilselenoglikolik asit sentezi

3.5.1.1. o-Nitrofenilselenosiyenür sentezi

0,05 mol (6,9 g) o-nitroanilin üzerine 10 mL derişik HCl eklenir. Oluşan o-nitroanilinyum klorüre 4 g 0,058 mol NaNO_2 in 10-15 mL saf sudaki çözeltisi damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Bu arada karışımın sıcaklığı 0 °C u geçmemelidir. Bu amaçla işlem karışım tuz-buz banyosunda 0 °C a soğutularak yapıldı. Ortama daha sonra HCl nin fazlasını nőtürleştirmek amacıyla sodyum asetat (CH_3COONa) eklendi. Bu işleme pH=5-5,5 olana kadar devam edildi (pH kontrolü kongo kırmızısı kağıdı ile yapıldı). Daha sonra 0,05 mol (7,5 g) KSeCN (potasyum selenosiyenür) azar azar eklendi. Bu arada gaz çıkışı oldu ve sarı renkli bir katı oluştu.

Tepkime tamamlandıktan sonra oluşan sarı renkli katı (o-nitrofenilselenosiyenür) karışımdan trompta süzülerek ayrıldı, kurutuldu ve mutlak etanolden kristallendirildi. Kristallerin erime noktası 140–142 °C olarak gözlemlendi.

3.5.1.2 o-Nitrofenilselenosiyandırden o-nitrofenilselenoglikolik asit sentezi

$6,9 \times 10^{-3}$ mol (1,56 g) o-nitrofenilselenosiyandır 10mL mutlak etanolde, sıcakta çözüldü. Üzerine yaklaşık 0,0138 mol (0,5 g) mutlak etanolde çözülmüş NaOH ilave edildi. Karışım su banyosunda geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Daha sonra karışım sıcak saf suyla yaklaşık 50 mL ye seyreltildi.

Üzerine soğuk suda çözülmüş 7×10^{-3} mol kloroasetik asitin sodyum tuzu eklendi. Su banyosunda 15 dakika tekrar kaynattıktan sonra çözücü olarak kullanılan alkol destillerenerek uzaklaştırıldı. Karışım soğutuldu, süzüldü ve seyreltik HCl ile asitlendirildi, o-nitrofenilselenoglikolik asit çöktü. Oluşan ham ürün süzüldü ve saf sudan kristallendirildi. Sarı - kahverengi kristaller elde edildi.

3.5.2. m-Nitrofenilselenoglikolik asit sentezi

3.5.2.1. m- Nitrofenilselenosiyandır sentezi

0,01 mol (2,28 g) m-nitrofenilselenosiyandır, 0,05 mol (6,9 g) m-nitroanilinden Bölüm 3.5.1.1 de anlatıldığı gibi sentezlendi. Ham ürün kurutuldu, mutlak etanolden kristallendirildi (verim % 20).

3.5.2.2.m–Nitrofenilselenosiyandırden m-nitrofenilselenoglikolik asit sentezi

$1,7 \times 10^{-3}$ mol (0,5 g) m-nitrofenilselenoglikolik asit, $6,9 \times 10^{-3}$ mol (1,57 g) m-nitrofenilselenosiyandırden Bölüm 3.5.1.2 de anlatıldığı gibi sentezlendi. Ham ürün kurutuldu, saf sudan kristallendirildi (verim % 25).

3.5.3. p-Nitrofenilselenoglikolik asit sentezi

3.5.3.1. p- Nitrofenilselenosiyandır sentezi

0,0125 mol (2,85 g) p-nitrofenilselenosiyandır, 0,05 mol (6,9 g) p-nitroanilinden Bölüm 3.5.1.1 de anlatıldığı gibi sentezlendi. Ham ürün kurutuldu, mutlak etanolden kristallendirildi (verim % 25).

3.5.3.2.p-Nitrofenilselenosiyandırden p-nitrofenilselenoglikolik asit sentezi

$2,07 \times 10^{-3}$ mol (0,54 g) p-nitrofenilselenoglikolik asit, $6,9 \times 10^{-3}$ mol (1,57 g) p-nitrofenilselenosiyandırden Bölüm 3.5.1.2 de anlatıldığı gibi sentezlendi. Ham ürün saf sudan kristallendirildi (verim % 30).

3.5.4.o-Klorofenilselenoglikolik asit sentezi

3.5.4.1 o-Klorofenilselenosiyandır sentezi

0,016 mol (3,48 g) o-klorofenilselenosiyandır, 0,05 mol (5,28 mL, 6,3 g) o-kloroanilinden Bölüm 3.5.1.1 de anlatıldığı gibi sentezlendi (verim % 32).

3.5.4.2.o-Klorofenilselenosiyandırden o-klorofenilselenoglikolik asit sentezi

$3,625 \times 10^{-3}$ mol (0,91 g) o-klorofenilselenoglikolik asit, 0,0125 mol (2,7 g) o-klorofenilselenosiyandırden Bölüm 3.5.1.2 de anlatıldığı gibi sentezlendi. Ham ürün kurutuldu, benzenden kristallendirildi (verim % 29).

3.5.5. p-Klorofenilselenoglikolik asit sentezi

3.5.5.1. p-Klorofenilselenosiyandır sentezi

0,018 mol (3,915 g) p-klorofenilselenosiyandır, 0,05 mol (6,3 g) p-kloroanilinden Bölüm 3.5.1.1 de anlatıldığı gibi sentezlendi (verim % 36).

3.5.5.2.p-Klorofenilselenosiyandırden p-klorofenilselenoglikolik asit sentezi

$4,38 \times 10^{-3}$ mol (1,098 g) p-klorofenilselenoglikolik asit, 0,0125 mol (2,7 g) p-klorofenilselenosiyandırden Bölüm 3.5.1.2.de anlatıldığı gibi sentezlendi. Ham ürün benzenden kristallendirildi (verim % 35).

3.5.6. o-Bromofenilselenoglikolik asit sentezi

3.5.6.1 o-Bromofenilselenosiyandır sentezi

$8,5 \times 10^{-3}$ mol (2,227 g) o-bromofenilselenosiyandır, 0,025 mol (4,3 g) o-bromoanilinden Bölüm 3.5.1.1 de anlatıldığı gibi sentezlendi (verim % 34).

3.5.6.2.o-Bromofenilselenosiyandırden o-bromofenilselenoglikolik asit sentezi

$2,1 \times 10^{-3}$ mol (0,62 g) o-bromofenilselenoglikolik asit, 0,007 mol (1,75 g) o-bromofenilselenosiyandırden Bölüm 3.5.1.2 de anlatıldığı gibi sentezlendi. Ham ürün kurutuldu, saf sudan kristallendirildi (verim % 30).

3.5.7. p-Bromofenilselenoglikolik asit sentezi

3.5.7.1. p-Bromofenilselenosiyandır sentezi

0,01 mol (2,62 g) p-bromofenilselenosiyandır, 0,025 mol (4,3 g) p-bromoanilinden Bölüm 3.5.1.1 de anlatıldığı gibi sentezlendi (verim % 40).

3.5.7.2.p-Bromofenilselenosiyandırden p-bromofenilselenoglikolik asit sentezi

$2,66 \times 10^{-3}$ mol (0,78 g) p-bromofenilselenoglikolik asit, 0,007 mol (1,75 g) p-bromofenilselenosiyandırden Bölüm 3.5.1.2 de anlatıldığı gibi sentezlendi. Ham ürün kurutuldu, saf sudan kristallendirildi (verim % 38).

3.5.8. o-İyodofenilselenoglikolik asit sentezi

3.5.8.1 o-İyodofenilselenosiyandır sentezi

$6,25 \times 10^{-3}$ mol (1,92 g) o-iyodofenilselenosiyandır, 0,025 mol (5,47 g) o-iyodoanilinden Bölüm 3.5.1.1 de anlatıldığı gibi sentezlendi (verim % 25).

3.5.8.2.o-İyodofenilselenosiyandırden o-iyodofenilselenoglikolik asit sentezi

$2,5 \times 10^{-3}$ mol (0,8524 g) o-iyodofenilselenoglikolik asit, $6,25 \times 10^{-3}$ mol (1,92 g) o-iyodofenilselenosiyandırden Bölüm 3.5.1.2 de anlatıldığı gibi sentezlendi. Ham ürün kurutuldu, saf sudan kristallendirildi (verim % 40).

3.5.9. p-İyodofenilselenoglikolik asit sentezi

3.5.9.1 p-İyodofenilselenosiyandır sentezi

$2,53 \times 10^{-3}$ mol (0,771 g) p-iyodofenilselenosiyandır, 0,025 mol (5,47 g) p-iyodoanilinden Bölüm 3.5.1.1 de anlatıldığı gibi sentezlendi (verim % 30).

3.5.9.2.p-İyodofenilselenosiyandırden p-iyodofenilselenoglikolik asit sentezi

$9,614 \times 10^{-4}$ mol (0,327 g) p-iyodofenilselenoglikolik asit, $2,53 \times 10^{-3}$ mol (0,771 g) p-iyodofenilselenosiyandırden Bölüm 3.5.1.2 de anlatıldığı gibi sentezlendi. Ham ürün kurutuldu, saf sudan kristallendirildi (verim % 38).

3.5.10.p-Metilfenilselenoglikolik asit sentezi

3.5.10.1 p-Metilfenilselenosiyandır sentezi

0,005 mol (0,985 g) p-metilfenilselenosiyandır, 0,01 mol (1,07 g) p-toluidinden Bölüm 3.5.1.1 de anlatıldığı gibi sentezlendi (verim % 50).

3.5.10.2.p-Metilfenilselenosiyandırden p-metilfenilselenoglikolik asit sentezi

0,002 mol (0,484 g) p-metilfenilselenoglikolik asit, 0,005 mol (0,985 g) p-metilfenilselenosiyandırden Bölüm 3.5.1.2 de anlatıldığı gibi sentezlendi. Ham ürün kurutuldu, saf sudan kristallendirildi (verim % 40).

3.6. Sübstitüe Selenoindoksillerin Sentezi

3.6.1. o-Kloroselenoindoksil sentezi

Bölüm 3.5.4 de anlatıldığı gibi sentezlenen 3×10^{-4} mol (0,075 g) o-klorofenilselenoglikolik asit iki boyunlu tepkime balonuna alındı ve üzerine 1 mL SOCl_2 eklendi. Karışım 1,5 saat süreyle karıştırılarak geri soğutucu altında ısıtıldı. Daha sonra karışım soğutuldu. Soğutulan karışıma 30 mL CS_2 ve 2 gram AlCl_3 ilave edildi. Tekrar 2 saat süreyle geri soğutucu altında karıştırılarak ısıtıldı. Soğutulan karışım, içerisinde buz parçaları bulunan 10-15 mL saf su ve 5 mL derişik HCl karışımı üzerine ilave edildi. Oluşan ürün su buharı destilasyonu ile alındı. Elde edilen ürün ışık etkisiyle bozunduğu için karanlıkta saklandı.

3.6.2. p-Kloroselenoindoksil sentezi

p-Klorofenilselenoglikolik Bölüm 3.5.5 de anlatıldığı gibi sentezlendi. 3×10^{-4} mol (0,075 g) p-klorofenilselenoglikolik asit alındı ve Bölüm 3.6.1 de anlatıldığı gibi p-kloroselenoindoksil sentezlendi. Ürün su buharı destilasyonu ile alındı.

3.6.3. o-Bromoselenoindoksil sentezi

o-Bromofenilselenoglikolik bölüm 3.5.6 da anlatıldığı gibi sentezlendi. 3×10^{-4} mol (0,0882 g) o-bromofenilselenoglikolik asit alındı ve Bölüm 3.6.1 de anlatıldığı gibi o-bromoselenoindoksil sentezlendi. Ürün su buharı destilasyonu ile alındı.

3.6.4. p-Bromoselenoindoksil sentezi

p-Bromofenilselenoglikolik bölüm 3.5.7 de anlatıldığı gibi sentezlendi. 3×10^{-4} mol (0,0882 g) p-bromofenilselenoglikolik asit alındı ve bölüm 3.6.1 de anlatıldığı gibi p-bromoselenoindoksil sentezlendi. Ürün su buharı destilasyonu ile alındı.

3.6.5. o-İyodoselenoindoksil sentezi

o-İyodofenilselenoglikolik bölüm 3.5.8 de anlatıldığı gibi sentezlendi. 3×10^{-4} mol (0,1023 g) o-iyodofenilselenoglikolik asit alındı ve bölüm 3.6.1 de anlatıldığı gibi o-iyodoselenoindoksil sentezlendi. Ürün su buharı destilasyonu ile alındı.

3.6.6. p-İyodoselenoindoksil sentezi

p-İyodofenilselenoglikolik bölüm 3.5.9 da anlatıldığı gibi sentezlendi. 3×10^{-4} mol (0,1023 g) p-iyodofenilselenoglikolik asit alındı ve bölüm 3.6.1 de anlatıldığı gibi p-iyodoselenoindoksil sentezlendi. Ürün su buharı destilasyonu ile alındı.

3.7. Sübstitüe 3-(1-Pirolidinil)benzo[b]selenofenlerin Sentezi

3.7.1. 5-Kloro-3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofen sentezi

Bölüm 3.6.1 e göre sentezlenen 1×10^{-4} mol (0,02325 g) o-kloroselenoindoksil ve 20 mL benzen üç boyunlu bir balonda karıştırıldı. Karışım, N_2 gazı geçirilerek 60 °C a ısıtıldı. Damlatma hunisinde bulunan 1 mL pirolidin, 10

mL benzen karışımı yavaş yavaş ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra sıcaklık artırıldı ve karışım iki saat süreyle kaynatıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Yağımsı ürünün CCl_4 içerisinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındı.

3.7.2. 7-Kloro-3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofen sentezi

Bölüm 3.6.2 ye göre sentezlenen 1×10^{-4} mol (0,02325 g) p-kloroselenoindoksil ve 20 mL benzen üç boyunlu bir balonda karıştırıldı. Karışım, N_2 gazı geçirilerek 60°C a ısıtıldı. Damlatma hunisinde bulunan 1 mL pirolidin, 10 mL benzen karışımı yavaş yavaş ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra sıcaklık artırıldı ve karışım iki saat süreyle kaynatıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Yağımsı ürünün CCl_4 içerisinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındı.

3.7.3. 5-Bromo-3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofen sentezi

Bölüm 3.6.3 e göre sentezlenen 1×10^{-4} mol (0,0277 g) o-bromoselenoindoksil ve 20 mL benzen üç boyunlu bir balonda karıştırıldı. Karışım, N_2 gazı geçirilerek 60°C a ısıtıldı. Damlatma hunisinde bulunan 1 mL pirolidin, 10 mL benzen karışımı yavaş yavaş ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra sıcaklık artırıldı ve karışım iki saat süreyle kaynatıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Yağımsı ürünün CCl_4 içerisinde $^1\text{H-NMR}$ spektrumu alındı.

3.7.4. 7-Bromo-3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofen sentezi

Bölüm 3.6.4 e göre sentezlenen 1×10^{-4} mol (0,0277 g) p-bromoselenoindoksil ve 20 mL benzen üç boyunlu bir balonda karıştırıldı. Karışım, N_2 gazı

geçirilerek 60 °C a ısıtıldı. Damlatma hunisinde bulunan 1 mL pirolidin, 10 mL benzen karışımı yavaş yavaş ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra sıcaklık artırıldı ve karışım iki saat süreyle kaynatıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Yağimsı ürünün CCl₄ içerisinde ¹H-NMR spektrumu alındı.

3.7.5. 5-İyodo-3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofen sentezi

Bölüm 3.6.5 e göre sentezlenen 1×10^{-4} mol (0,0324 g) o-iyodoselenoindoksil ve 20 mL benzen üç boyunlu bir balonda karıştırıldı. Karışım , N₂ gazı geçirilerek 60 °C a ısıtıldı. Damlatma hunisinde bulunan 1 mL pirolidin, 10 mL benzen karışımı yavaş yavaş ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra sıcaklık artırıldı ve karışım iki saat süreyle kaynatıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Yağimsı ürünün CCl₄ içerisinde ¹H-NMR spektrumu alındı.

3.7.6. 7-İyodo-3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofen sentezi

Bölüm 3.6.6 ya göre sentezlenen 1×10^{-4} mol (0,0324 g) p-iyodoselenoindoksil ve 20 mL benzen üç boyunlu bir balonda karıştırıldı. Karışım , N₂ gazı geçirilerek 60 °C a ısıtıldı. Damlatma hunisinde bulunan 1 mL pirolidin, 10 mL benzen karışımı yavaş yavaş ilave edildi. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra sıcaklık artırıldı ve karışım iki saat süreyle kaynatıldı. Çözücü vakumda uzaklaştırıldı. Yağimsı ürünün CCl₄ içerisinde ¹H-NMR spektrumu alındı.

4. SONUÇLAR

4.1. o-Nitrofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve ¹H-NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.1.1. Erime Noktası (o-nitrofenilselenoglikolik asit)

Bölüm 3.5.1 de sentezlenen o-nitrofenilselenoglikolik asitin erime noktası 140 °C olarak gözlemlendi. Maddenin literatürdeki erime noktası 160 °C dur [22].

4.1.2 FTIR spektrum verileri

Sentezlenen maddenin FTIR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı. Gözlenen pikler ve yorumları aşağıdadır (Ek Şekil 4.1.2.).

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1670 cm ⁻¹	şiddetli pik, C = O (karboksilli asitin karbonil grubu) gerilmesi
2850 – 2900 cm ⁻¹	alifatik – CH ₂ a ait gerilme piki
3040 cm ⁻¹	aromatik C = C-H' a ait gerilme piki
3450 cm ⁻¹	yayvan pik, - OH (hidroksil) gerilmesi

4.1.3 ¹H-NMR (DMSO-d₆ da) spektrum verileri

Bileşik yeterince saflaştırılamamıştır. Bu durum ¹H-NMR spektrumu (Ek Şekil 4.1.3.) incelendiğinde de görülmektedir.

δ 3,28 ppm de çıkan birli pikin alifatik – CH₂ grubundaki hidrojenlere ait, δ 6,80–7,51ppm de çıkan çoklu pikin ise aromatik hidrojenlere ait pikler olduğu söylenebilir.

4.2. m-Nitrofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve ¹H-NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.2.1 Erime noktası (m-nitrofenilselenoglikolik asit)

Bölüm 3.5.2 de sentezlenen m-nitrofenilselenoglikolik asitin erime noktası 88– 90 °C olarak gözlemlendi. Maddenin literatürdeki erime noktası 90-91 °C dur [22].

4.2.2 FTIR spektrum verileri

Sentezlenen maddenin FTIR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Ek Şekil 4.2.2.). Gözlenen pikler ve yorumları aşağıdadır.

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1715 cm ⁻¹	şiddetli pik, C = O (karboksilli asitin karbonil grubu) gerilmesi
2850 – 2900 cm ⁻¹	alifatik – CH ₂ a ait gerilme piki
3082 cm ⁻¹	aromatik C = C-H ₂ a ait gerilme piki
3416 cm ⁻¹	yayvan pik, - OH (hidroksil) gerilmesi

4.2.3 ¹H-NMR (DMSO-d₆ da) spektrum verileri

Sentezlenen maddenin ¹H-NMR Spektrumu Ek Şekil 4.2.3.de verilmiştir. Spektrum sonuçları da aşağıdadır.

δ 3,90 ppm de çıkan birli pik alifatik – CH₂ grubundaki hidrojenlere ait piktir (2H).

δ 7,40 – 8,11ppm de çıkan çoklu pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (4H).

4.3. p-Nitrofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve ^1H -NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.3.1 Erime noktası (p-nitrofenilselenoglikolik asit)

Bölüm 3.5.3 de sentezlenen p-nitrofenilselenoglikolik asitin erime noktası 118 - 120 °C olarak gözlemlendi. Maddenin literatürdeki erime noktası 119 -120 °C dur [22].

4.3.2 FTIR spektrum verileri

Sentezlenen maddenin FTIR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Ek Şekil 4.3.2.). Gözlenen pikler ve yorumları aşağıdadır.

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1702 cm^{-1}	şiddetli pik, C = O (karboksilli asitin karbonil grubu) gerilmesi
2850 – 2900 cm^{-1}	alifatik – CH' a ait gerilme piki
3262 cm^{-1}	aromatik C = C-H' a ait gerilme piki
3416 cm^{-1}	yayvan pik, - OH (hidroksil) gerilmesi

4.3.3 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ' de) spektrum verileri

Sentezlenen maddenin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu Ek Şekil 4.3.3. de verilmiştir. Spektrum sonuçları da aşağıdadır.

δ 3,38 ppm de çıkan birli pik alifatik – CH_2 grubundaki hidrojenlere ait piktir (2H).

δ 6,95 – 7,24 ppm de çıkan çoklu pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (4H).

4.4. o-Klorofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.4.1. Erime noktası (o-klorofenilselenoglikolik asit)

Bölüm 3.5.4 de sentezlenen o-klorofenilselenoglikolik asitin erime noktası 87-89°C olarak gözlemlendi. Maddenin literatürdeki erime noktası 89°C dur [25].

4.4.2 FTIR spektrum verileri

Sentezlenen maddenin FTIR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Ek Şekil 4.4.2.). Gözlenen pikler ve yorumları aşağıdadır.

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1696 cm^{-1}	şiddetli pik C = O (karboksilli asitin karbonil grubu) gerilmesi
2850 – 2900 cm^{-1}	alifatik – CH' a ait gerilme piki
3035 cm^{-1}	aromatik C = C-H' a ait gerilme piki
3420 cm^{-1}	yayvan pik, - OH (hidroksil) gerilmesi

4.4.3. ^1H -NMR spektrum (CDCl_3 'de) verileri

Sentezlenen maddenin ^1H -NMR Spektrumu Ek Şekil 4.4.3.de verilmiştir. Spektrum sonuçları da aşağıdadır.

δ 3,70 ppm de çıkan birli pik alifatik – CH_2 grubundaki hidrojenlere ait piktir (2H).

δ 7,24 ppm de çıkan çoklu pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (4H).

4.5. p-Klorofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve ^1H -NMR Spektrum

Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.5.1. Erime noktası (p-klorofenilselenoglikolik asit)

Bölüm 3.5.5 de sentezlenen p-klorofenilselenoglikolik asitin erime noktası 111–113 °C olarak gözlemlendi. Maddenin literatürdeki erime noktası 113–114 °C dur [22].

4.5.2 FTIR spektrum verileri

Sentezlenen maddenin FTIR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Ek Şekil 4.5.2.) . Gözlenen pikler ve yorumları aşağıdadır.

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1703 cm^{-1}	şiddetli pik, C = O (karboksilli asitin karbonil grubu) gerilmesi
2850 – 2900 cm^{-1}	alifatik – CH' a ait gerilme piki
3057 cm^{-1}	aromatik C = C-H' a ait gerilme piki
3418 cm^{-1}	yayvan pik, - OH (hidroksil) gerilmesi

4.5.3. ^1H -NMR spektrum (CDCl_3 'de) verileri

Sentezlenen maddenin ^1H -NMR Spektrumu Ek Şekil 4.5.3. de verilmiştir. Spektrum sonuçları da aşağıdadır.

δ 3,4 ppm de çıkan birli pik alifatik – CH_2 grubundaki hidrojenlere ait piktir (2H).

δ 7-7,8 ppm de çıkan çoklu pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (4H).

δ 9,8 ppm de çıkan birli pik karboksilli asit hidrojenine ait piktir (1H).

4.6. o-Bromofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve ^1H -NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.6.1. Erime noktası (o-bromofenilselenoglikolik asit)

Bölüm 3.5.6 da sentezlenen o-bromofenilselenoglikolik asitin erime noktası 90 °C olarak gözlemlendi. Maddenin literatürdeki erime noktası 92 °C dur [25].

4.6.2. FTIR spektrum verileri

Sentezlenen maddenin FTIR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Ek Şekil 4.6.2.). Gözlenen pikler ve yorumları aşağıdadır.

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1698 cm^{-1}	şiddetli pik, C = O (karboksilli asitin karbonil grubu) gerilmesi
2850 – 2900 cm^{-1}	alifatik – CH' a ait gerilme piki.
3030 cm^{-1}	aromatik C = C-H' a ait gerilme piki
3450 cm^{-1}	yayvan pik, - OH (hidroksil) gerilmesi

4.6.3 ^1H -NMR spektrum (CDCl_3 'de) verileri

Sentezlenen maddenin ^1H -NMR Spektrumu Ek Şekil 4.6.3. de verilmiştir. Spektrum sonuçları da aşağıdadır.

δ 3,6 ppm de çıkan birli pik alifatik – CH_2 grubundaki hidrojenlere ait piktir (2H).

δ 7,1 – 7,4 ppm de çıkan çoklu pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (4H).

δ 9-10 ppm de çıkan birli pik karboksilli asitin hidrojenine aittir (1H).

4.7. p-Bromofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve ^1H -NMR Spektrum

Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.7.1. Erime noktası (p-bromofenilselenoglikolik asit)

Bölüm 3.5.7 de sentezlenen p-bromofenilselenoglikolik asitin erime noktası 126 – 127 °C olarak gözlemlendi. Maddenin literatürdeki erime noktası 127 °C dur [24].

4.7.2. FTIR spektrum verileri

Sentezlenen maddenin FTIR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Ek Şekil 4.7.2.). Sonuçlar aşağıdadır.

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1703 cm^{-1}	şiddetli pik, C = O (karboksilli asitin karbonil grubu) gerilmesi
2850 – 2900 cm^{-1}	alifatik – CH' a ait gerilme piki
3083 cm^{-1}	aromatik C = C-H' a ait gerilme piki
3416 cm^{-1}	yayvan pik, -OH (hidroksil) gerilmesi

4.7.3 ^1H -NMR spektrum (CDCl_3 'de) verileri

Sentezlenen maddenin ^1H -NMR Spektrumu Ek Şekil 4.7.3. de verilmiştir. Spektrum sonuçları da aşağıdadır.

δ 3,4 ppm de çıkan birli pik alifatik $-\text{CH}_2$ grubundaki hidrojenlere ait piktir (2H).

δ 7 ppm de çıkan ikili-ikili pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (4H).

δ 9 ppm de çıkan birli pik karboksilli asitin hidrojenine aittir (1H).

4.8. o-İyodofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve ^1H -NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.8.1. Erime noktası (o-iyodofenilselenoglikolik asit)

Bölüm 3.5.8 de sentezlenen o-iyodofenilselenoglikolik asitin erime noktası 95-98 °C olarak gözlemlendi.

4.8.2. FTIR spektrum verileri

Sentezlenen maddenin IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Ek Şekil 4.8.2.). Sonuçlar aşağıdadır.

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1715 cm^{-1}	şiddetli pik, C = O (karboksilli asitin karbonil grubu) gerilmesi
2850 – 2900 cm^{-1}	alifatik – CH' a ait gerilme piki
3051 cm^{-1}	aromatik C = C-H' a ait gerilme piki
3420 cm^{-1}	yayvan pik, - OH (hidroksil) gerilmesi

4.8.3 ^1H -NMR spektrum (CDCl_3 'de) verileri

Sentezlenen maddenin ^1H -NMR Spektrumu Ek Şekil 4.8.3. de verilmiştir. Spektrum sonuçları da aşağıdadır.

δ 3,64 ppm de çıkan birli pik alifatik $-\text{CH}_2$ grubundaki hidrojenlere ait piktir (2H).

δ 7,20 – 8,02 ppm de çıkan çoklu pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (4H).

δ 9,67 ppm de çıkan birli pik karboksilli asitin hidrojenine aittir (1H).

4.9. p-İyodofenilselenoglikolik Asitin FTIR ve ^1H -NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.9.1. Erime Noktası (p-İyodofenilselenoglikolik asit)

Bölüm 3.5.9 da sentezlenen p-iyodofenilselenoglikolik asitin erime noktası 133-135 °C olarak gözlemlendi.

4.9.2. FTIR Spektrum Verileri

Sentezlenen maddenin FTIR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Ek Şekil 4.9.2.). Sonuçlar aşağıdadır.

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1703 cm^{-1}	şiddetli pik, C = O (karboksilli asitin karbonil grubu) gerilmesi
2850 – 2900 cm^{-1}	alifatik C–H' a ait gerilme piki
3083 cm^{-1}	aromatik C = C-H' a ait gerilme piki

4.9.3 ^1H -NMR Spektrum (CDCl_3 'de) Verileri

Sentezlenen maddenin ^1H -NMR Spektrumu Ek Şekil 4.9.3. de verilmiştir. Spektrum sonuçları da aşağıdadır.

δ 3,4 ppm de çıkan birli pik alifatik $-\text{CH}_2$ grubundaki hidrojenlere ait piktir (2H).

δ 7,35 ppm de çıkan çoklu pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (4H).

4.10. p-Metilfenilselenoglikolik Asitin FTIR ve ^1H -NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.10.1. Erime noktası (p-metilfenilselenoglikolik asit)

Bölüm 3.5.10 da sentezlenen p-metilfenilselenoglikolik asitin erime noktası $94 - 95^\circ\text{C}$ olarak gözlemlendi. Maddenin literatürdeki erime noktası 98°C dur [24].

4.10.2. FTIR spektrum verileri

Sentezlenen maddenin FTIR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Ek Şekil 4.10.2.) . Sonuçlar aşağıdadır.

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1709 cm^{-1}	şiddetli pik, $\text{C} = \text{O}$ (karboksilli asitin karbonil grubu) gerilmesi
$2850 - 2900\text{ cm}^{-1}$	alifatik $-\text{CH}'$ a ait gerilme piki
3018 cm^{-1}	aromatik $\text{C} = \text{C}-\text{H}'$ a ait gerilme piki
3423 cm^{-1}	yayvan pik, $-\text{OH}$ (hidroksil) gerilmesi

4.10.3 ^1H -NMR spektrum (CDCl_3 'de) verileri

Sentezlenen maddenin ^1H -NMR Spektrumu Ek Şekil 4.10.3. de verilmiştir. Spektrum sonuçları da aşağıdadır.

δ 2,19 ppm de çıkan birli pik aromatik halkaya bağlı CH_3 grubundaki hidrojenlere ait piktir (3H).

δ 3,38 ppm de çıkan birli pik alifatik $-\text{CH}_2$ grubundaki hidrojenlere ait piktir (2H).

δ 6,95 - 7,24 ppm de çıkan ikili-ikili pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (4H).

δ 9,78 ppm de çıkan birli pik karboksilli asitin hidrojenine aittir (1H).

4.11. o-Kloroselenoindoksilin FTIR ve ^1H -NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.11.1. Erime noktası değeri

Bölüm 3.6.1 de sentezlenen o-kloroselenoindoksilin (su buharından alınan ham ürünün) erime noktası 79-81 °C olarak gözlemlendi.

4.11.2. FTIR spektrum verileri

Sentezlenen maddenin FTIR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Ek Şekil 4.11.2.). Sonuçlar aşağıdadır.

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1696 cm^{-1}	şiddetli pik, $\text{C} = \text{O}$ (Alifatik halkadaki karbonil grubu) gerilmesi
3063 cm^{-1}	aromatik $\text{C} = \text{C}-\text{H}'$ a ait gerilme piki
2900 cm^{-1}	alifatik $-\text{C}-\text{H}'$ a ait gerilme piki.

4.11.3. ^1H -NMR (CDCl_3 'de) spektrum verileri

Sentezlenen maddenin ^1H -NMR Spektrumu Ek Şekil 4.11.3. de verilmiştir. Spektrum sonuçları da aşağıdadır.

δ 7 – 8 ppm de çıkan çoklu pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (4H).

4.12. p-Kloroselenoindoksilin FTIR ve ^1H -NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.12.1. Erime noktası değeri

Bölüm 3.6.2 de sentezlenen p-kloroselenoindoksilin (su buharından alınan ham ürünün) erime noktası 99-100 °C olarak gözlemlendi.

4.12.2. FTIR spektrum verileri

Sentezlenen maddenin FTIR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Ek Şekil 4.12.2.). Sonuçlar aşağıdadır.

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1705 cm^{-1}	şiddetli pik, C = O (Alifatik halkadaki karbonil grubu) gerilmesi
2875 – 2900 cm^{-1}	alifatik - C-H' a ait gerilme piki
3045 cm^{-1}	aromatik C = C-H' a ait gerilme piki

4.12.3. ^1H -NMR (CDCl_3 'de) spektrum verileri

Sentezlenen maddenin ^1H -NMR Spektrumu Ek Şekil 4.12.3. de verilmiştir. Spektrum sonuçları da aşağıdadır.

δ 3,57 ppm de çıkan birli pik alifatik $-\text{CH}_2$ grubundaki hidrojenlere ait piktir (2H).

δ 7,18 – 7,30 ppm de çıkan çoklu pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (4H).

4.13. o-Bromoselenoindoksilin FTIR ve ^1H -NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.13.1. Erime noktası değeri

Bölüm 3.6.3 de sentezlenen o-bromoselenoindoksilin (su buharından alınan ham ürünün) erime noktası 82-85 °C olarak gözlemlendi.

4.13.2. FTIR spektrum verileri

Sentezlenen maddenin FTIR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Ek Şekil 4.13.2.). Sonuçlar aşağıdadır.

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1700 cm^{-1}	şiddetli pik, C = O (Alifatik halkadaki karbonil grubu) gerilmesi
2850 – 2900 cm^{-1}	alifatik -C-H' a ait gerilme piki
3050 cm^{-1}	aromatik C = C-H' a ait gerilme piki

4.13.3. ^1H -NMR (CDCl_3 'de) spektrum verileri

Sentezlenen maddenin ^1H -NMR Spektrumu Ek Şekil 4.13.3. de verilmiştir. Spektrum sonuçları da aşağıdadır.

δ 3,77 ppm de çıkan birli pik alifatik $-\text{CH}_2$ grubundaki hidrojenlere ait piktir (2H).

δ 7,11 – 7,72 ppm de çıkan çoklu pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (4H).

4.14. p-Bromoselenoindoksilin FTIR ve ^1H -NMR Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.14.1. Erime noktası değeri

Bölüm 3.6.4 de sentezlenen p-bromoselenoindoksilin (su buharından alınan ham ürünün) erime noktası 113-115 $^{\circ}\text{C}$ olarak gözlemlendi. Maddenin literatürdeki erime noktası 136 $^{\circ}\text{C}$ dur [26].

4.14.2. FTIR spektrum verileri

Sentezlenen maddenin FTIR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Ek Şekil 4.14.2.). Sonuçlar aşağıdadır.

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1688 cm^{-1}	şiddetli pik, $\text{C} = \text{O}$ (Alifatik halkadaki karbonil grubu) gerilmesi
3040 cm^{-1}	aromatik $\text{C} = \text{C}-\text{H}'$ a ait gerilme piki
2850 – 2900 cm^{-1}	alifatik $-\text{C}-\text{H}'$ a ait gerilme piki

4.14.3. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 'de) spektrum verileri

Sentezlenen maddenin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu Ek Şekil 4.14.3. de verilmiştir. Spektrum sonuçları da aşağıdadır.

δ 3,76 ppm de çıkan birli pik alifatik $-\text{CH}_2$ grubundaki hidrojenlere ait piktir (2H).

δ 7,11 – 7,87 ppm de çıkan çoklu pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (4H).

4.15. o-İyodoselenoindoksilin FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.15.1. Erime noktası değeri

Bölüm 3.6.5 de sentezlenen o-iyodoselenoindoksilin (su buharından alınan ham ürünün) erime noktası 87-90 $^{\circ}\text{C}$ olarak gözlemlendi.

4.15.2. FTIR spektrum verileri

Sentezlenen maddenin FTIR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Ek Şekil 4.15.2.). Sonuçlar aşağıdadır.

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1706 cm^{-1}	şiddetli pik, C = O (Alifatik halkadaki karbonil grubu) gerilmesi
2850 – 2900 cm^{-1}	alifatik -C-H' a ait gerilme piki
3030 cm^{-1}	aromatik C = C-H' a ait gerilme piki

4.15.3. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ' de) spektrum verileri

Sentezlenen maddenin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu Ek Şekil 4.15.3. de verilmiştir. Spektrum sonuçları da aşağıdadır.

δ 3,76 ppm de çıkan birli pik alifatik $-\text{CH}_2$ grubundaki hidrojenlere ait piktir (2H).

δ 7,01 – 7,99 ppm de çıkan çoklu pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (4H).

4.16. p-İyodoselenoindoksilin FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Verileri ve Erime Noktası Değeri

4.16.1. Erime noktası değeri

Bölüm 3.6.6 da sentezlenen p-iyodoselenoindoksilin (su buharından alınan ham ürünün) erime noktası 124-125 °C olarak gözlemlendi.

4.16.2. FTIR spektrum verileri

Sentezlenen maddenin IR spektrumu KBr ile pellet hazırlanarak alındı (Ek Şekil 4.16.2.). Sonuçlar aşağıdadır.

<u>Frekans</u>	<u>Yorum</u>
1690 cm^{-1}	şiddetli pik, C = O (Alifatik halkadaki karbonil grubu) gerilmesi
2850 – 2900 cm^{-1}	alifatik -C-H' a ait gerilme piki
3010 cm^{-1}	aromatik C = C-H' a ait gerilme piki

4.16.3. ^1H -NMR (CDCl_3 ' de) spektrum verileri

Sentezlenen maddenin ^1H -NMR Spektrumu Ek Şekil 4.16.3. de verilmiştir. Spektrum sonuçları da aşağıdadır.

δ 3,57 ppm de çıkan birli pik alifatik $-\text{CH}_2$ grubundaki hidrojenlere ait piktir (2H).

δ 7,19 – 7,30 ppm de çıkan çoklu pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (4H).

4.17. Sübstitüe 3-(1-Pirolidinil)benzo[b]selenofenlerin FTIR ve ^1H -NMR spektrum verileri

4.17.1. Sübstitüe 3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofenlerin FTIR spektrum verileri

Sentezlenen sübstitüe 3-(1-pirolidinil)benzo[b] selenofenler yağmsı maddeler oldukları için FTIR spektrumları NaBr pencere kullanılarak alındı. Sübstitüe selenofenler selenoindoksillerden sentezlendikleri için selenoindoksillerde gözlenen karbonil grubuna ait $1680\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ deki şiddetli piklerin kaybolması gerekiyordu. Sübstitüe selenofenlere ait FTIR spektrumlarında bu bölgede şiddetli bir pik gözlenmemiştir. Diğer sonuçlarda aşağıdadır (p-bromoselenofene ait FTIR spektrumu Ek Şekil 4.17.1. de verilmiştir).

Frekans

Yorum

3153 cm^{-1}

aromatik $\text{C}=\text{C}-\text{H}'$ a ait gerilme piki

$2928\text{-}2960\text{ cm}^{-1}$

alifatik $\text{C}-\text{H}'$ a ait gerilme piki

1715 cm^{-1}

alifatik $\text{C}=\text{C}'$ a ait gerilme piki

733 cm^{-1}

aromatik $\text{C}=\text{C}-\text{H}'$ a ait eğilme piki

4.17.2. Sübstitüe 3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofenlerin ^1H -NMR spektrum (CCl_4 'de) verileri

Sentezlenen sübstitüe 3-(1-pirolidinil)benzo[b] selenofenlerin ^1H -NMR spektrumları CCl_4 de çözülerek alınmıştır. Ancak maddeler düşük verimle elde edildikleri için tam olarak saflaştırılamamışlardır, bu yüzden ^1H -NMR spektrumlarında safsızlıklar görülmektedir. Sentezlenen sübstitüe 3-(1-pirolidinil)benzo[b]selenofenlerin ^1H -NMR spektrum sonuçları aşağıdadır (p-bromoselenofene ait ^1H -NMR spektrumu Ek Şekil 4.17.2. de verilmiştir).

δ 3-4 ppm de çıkan çoklu pik alifatik $-\text{CH}_2$ grubundaki (pirolidin halkasındaki) hidrojenlere ait piktir (4H).

δ 7-8 ppm de çıkan çoklu pik aromatik hidrojenlere ait piklerdir (3H).

KAYNAKLAR

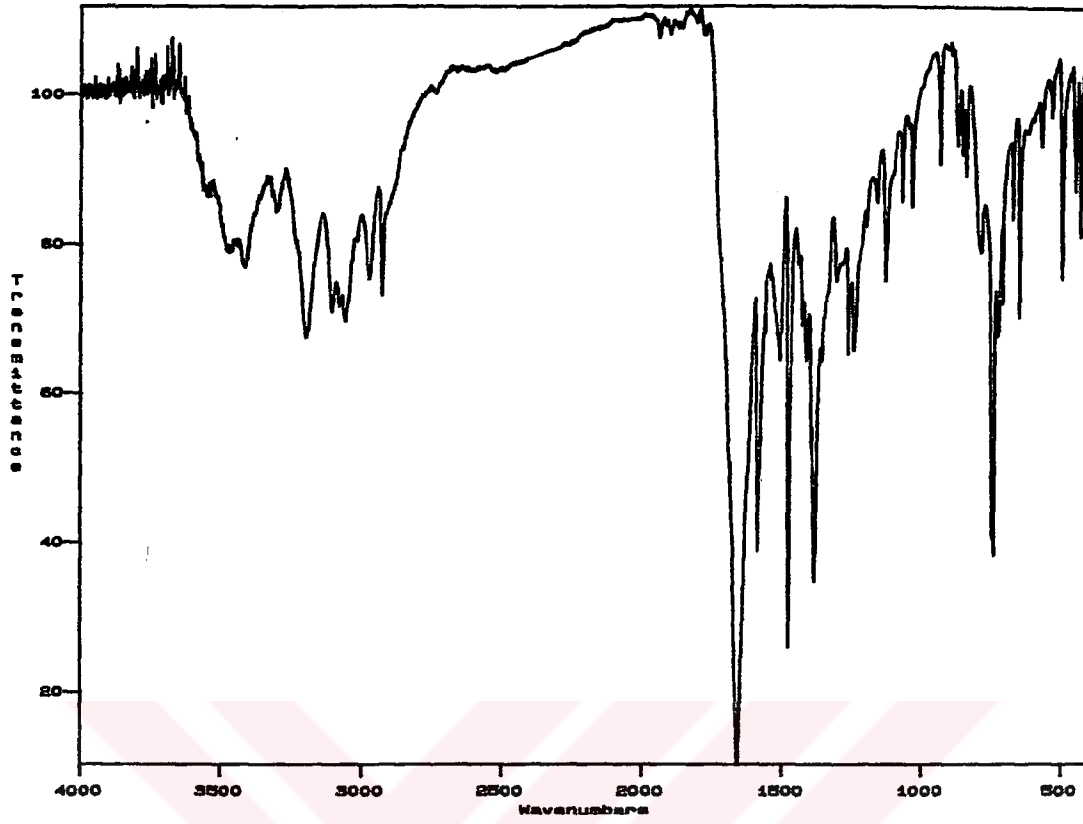
1. Chen X., Yang G., Chen J., Chen X., Wen Z., Ge K., 1980, Studies on the relations of selenium and keishan disease, **Biol. Trace. Elem. Res.**, 2, 91-107.
2. Fleischer, M., 1954, **J.Chem. Edu.**, 31, 446.
3. Rosenfeld, I. and Beath, O.A., 1964, **Selenium Geobotany, Biochemistry, Toxicity and Nutrition Academic Press Inc.** New York.
4. Swaine, D.J., 1955, **Commonwealth Bur. Soil, Sci., Rothomsted Inst.Stn.**, England.
5. Rosenfeld, I., and Beath, O.A., 1964 **Selenium Geobotany, Biochemistry Toxicity and Nutrition Academic Press Inc.**, New York.
6. Piley, K., Thomas, C.C., 1969, Zingaro, A. and Cooper, W., **Selenium W.N. Rheinholdt Company Inc.**, New York, p. 11,1974.
7. Hasdemir, E., 1988, Anot çamurunda selenin polarografik tayini için yöntem geliştirilmesi, **Doktora Tezi**, Hacettepe Üniversitesi, Ankara.
8. Gould, E.S., Mc Cullaugh, J.D., 1951, Complexes formed from diaryl selenoxides and Hg (II) halides, **Ame. Chem. Soc.**, 73, 1109.
9. Rheinholdt, H., 1955, **Methoden der Organische Chemie**, Vol. IV, Stuttgart, p. 1337.

10. Hoste, I., 1948, Nazarenko I.I. and Ermakov A.N., **Anal. Chem. of Selenium and Tellurium**, Halsted Dress John Willey Inc. New York.
11. Throop, L., 1960, Nazarenko, I.I. and Ermakov A.N., **Anal. Chem. of Selenium and Tellurium** Halsted Press, John Willey inc. New York, p.25, 1972.
12. Parker, P.A. and Harvey L.C., 1962, Nazarenko I.I. and Ermakov A.N., **Anal. Chem. of Selenium and Tellurium**, Halsted Press, John Willey Inc., New York, p. 27,1972.
13. Stantscheft P., 1966, Nazarenko, I.I. and Ermakov A.N., **Anal. Chem. of Selenium and Tellurium**, Halsted Press, John Willey Inc. New York, p.36, 1972.
14. Busev, A.I and Miau H. M., 1963, Nazarenko, I.I. and Ermakov, A.N., **Anal. Chem. of Selenium and Tellurium**, Halsted press, John Willey Inc. New York, p. 37. 1972”.
15. Ün. R., 1984., **Organik Kimya**, İstanbul Üniversitesi Yayınları.
16. Fessenden, R. J., Fessenden, J.S., 1990., **University of Montana printed in the USA.**
17. Disli, A., and Yıldırım, Y., **Organic Preparations and Procedures Int.**, 30 (2), 349-372 (1998)

18. Hwa, S.B., Nigel, B.P., T.W., Raymond, S., Department of Chemistry and Department of Botany, J.C.A., **J. Nat Prod.**, 61(1), 126-129, English
19. Deon A.J., **Handbook of organic chemistry.**
20. Bailey, S.P., Bailey C., 1989, **Organic Chemistry**, California Polytechnic State University fourth Education, print in the U.S.A.
21. Yıldırım, Y. and Okay, G., **Org. Prep. Proced. Int.**, 23, 198 (1991)
22. O. Behaghel and M.Rollmann., **Bunsenges Phys. Chem.**, 62, 2696 (1929).
23. O.Behaghel and M. Rollman., **Chemische Berichte**, 46, 92 (1913)
24. G. T. Morgan and W. H. Porritt., **J. Chem. Soc.**, 1925, 1755.
25. L.D. Pettit et al **J. Chem. Soc. (B).**, 1968, 588.
26. M. Vafai and M. Renson., **Bull. Soc. Chim. Belges.**, 75 (3-4), 145-156 (1966) Fr



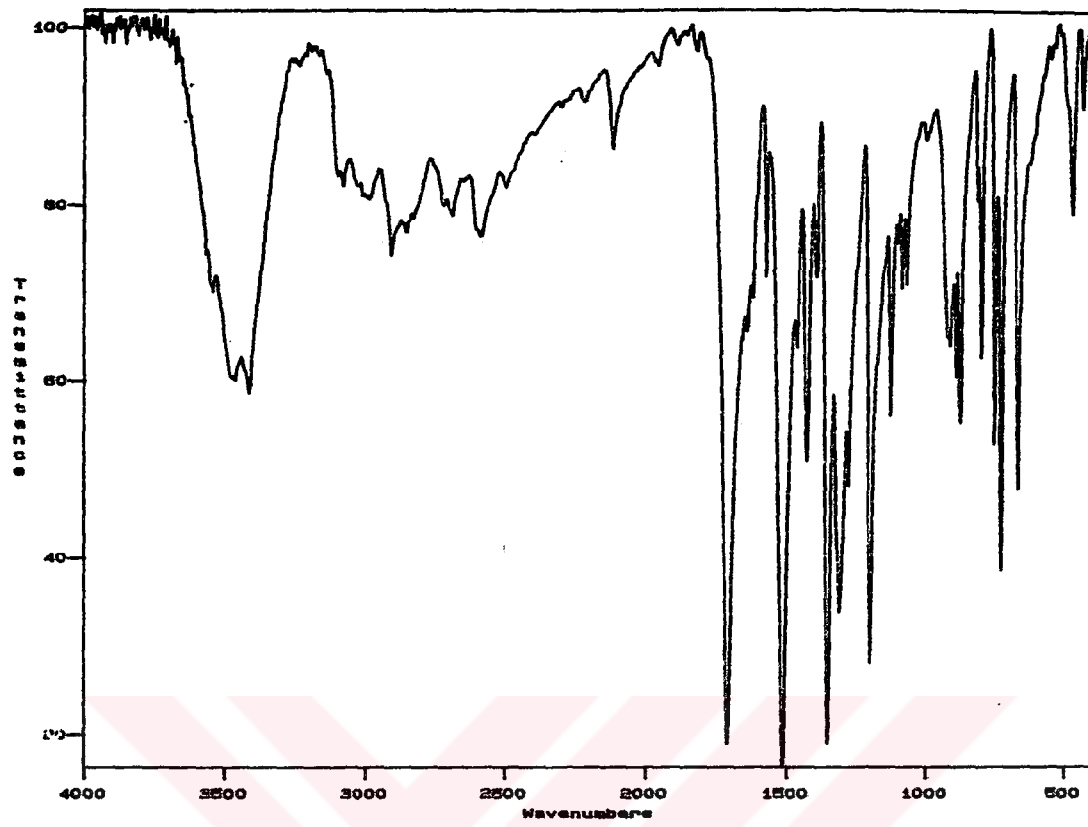
EKLER



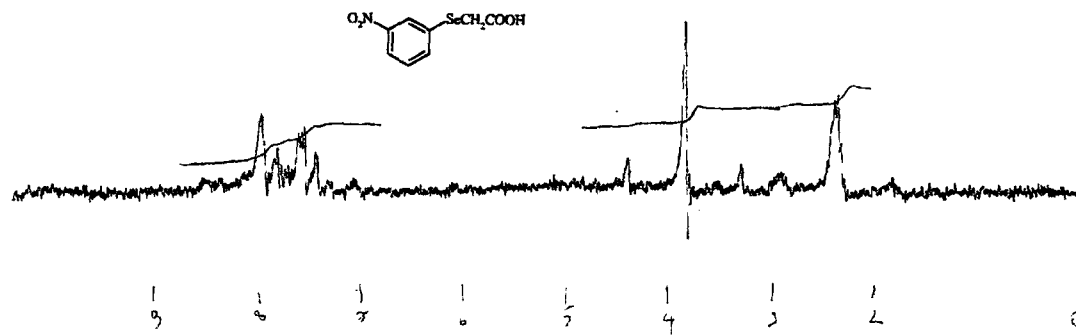
Şekil 4.1.2.o-Nitrofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu



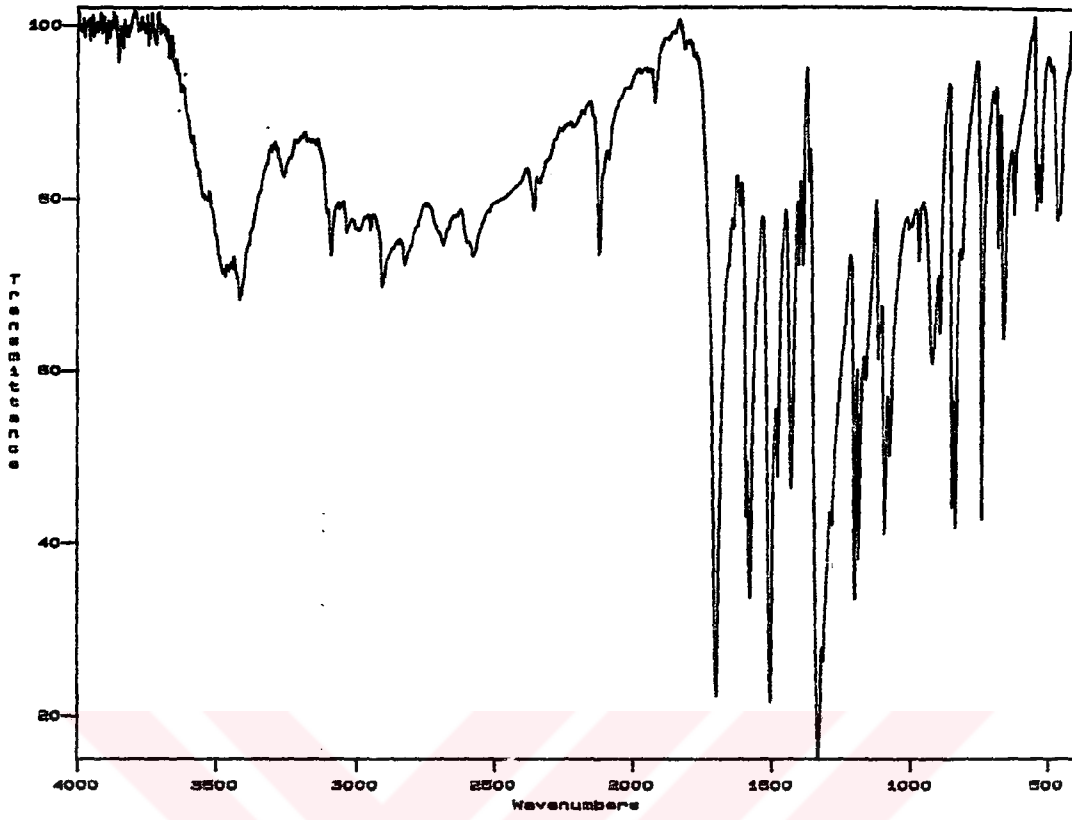
Şekil 4.1.3. o-Nitrofenilselenoglikolik asitin ¹H-NMR spektrumu



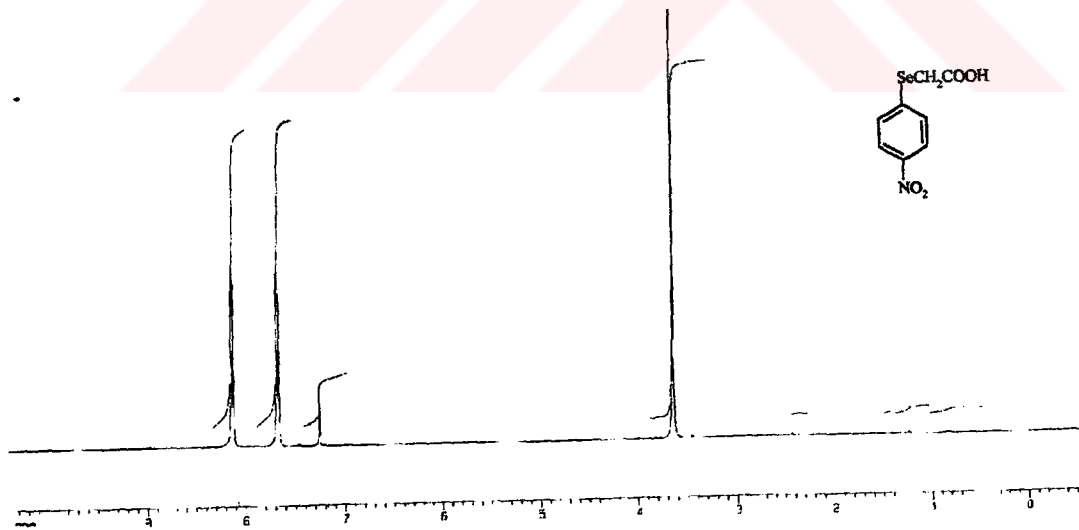
Şekil 4.2.2. m-Nitrofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu



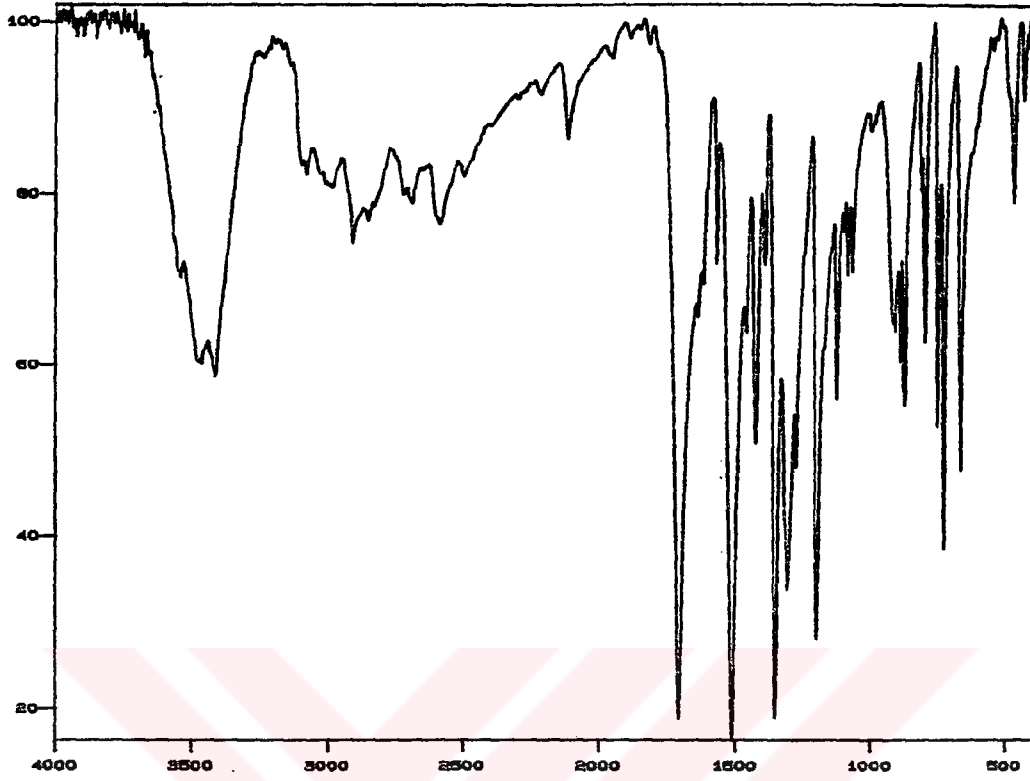
Şekil 4.2.3. m-Nitrofenilselenoglikolik asitin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.3.2. p-Nitrofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu



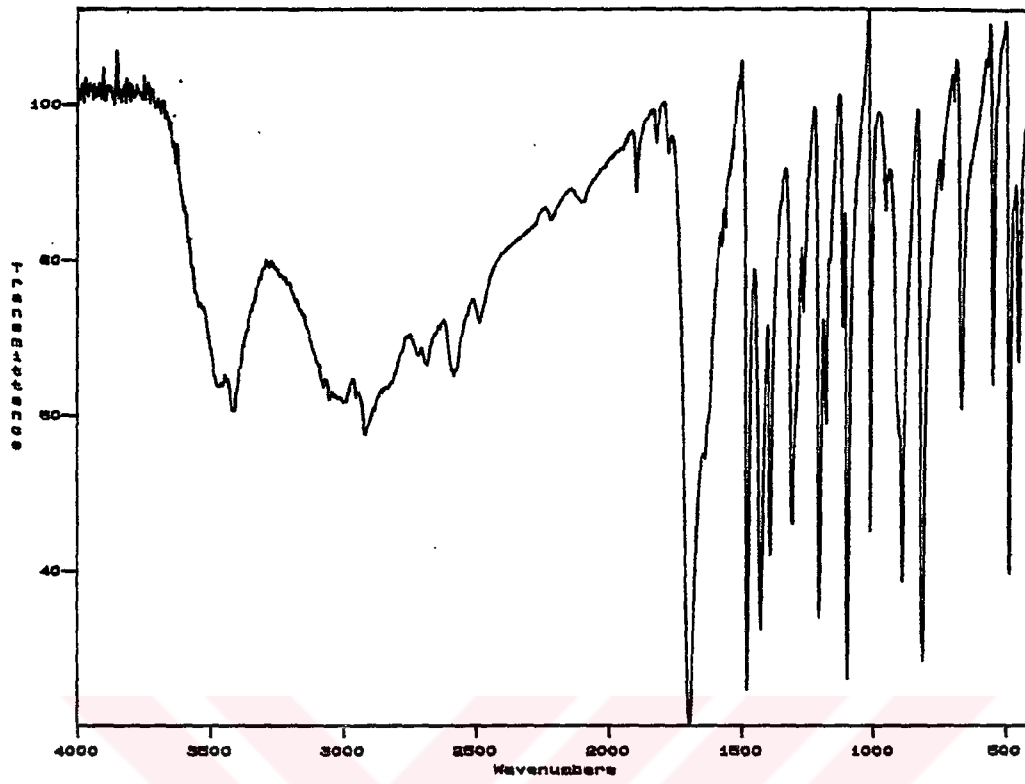
Şekil 4.3.3. p-Nitrofenilselenoglikolik asitin ^1H -NMR spektrumu



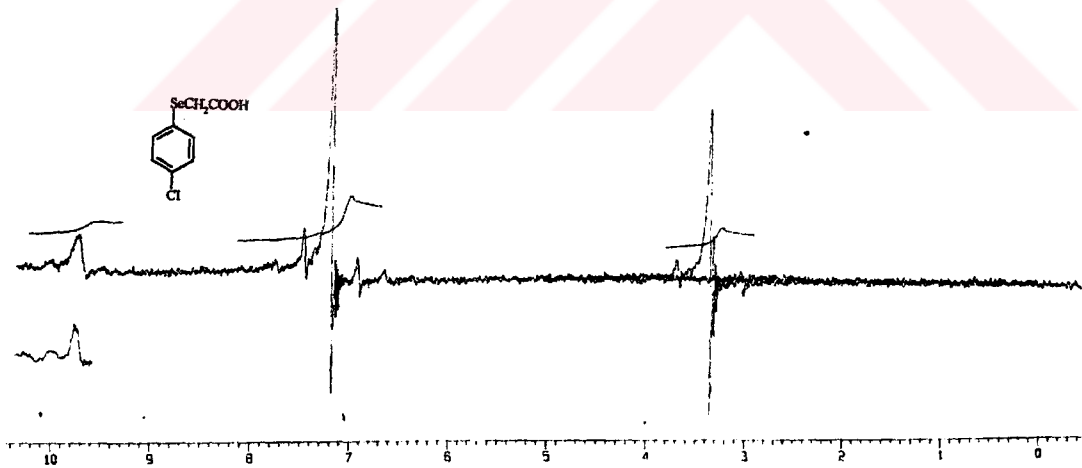
Şekil 4.4.2. o-Klorofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu



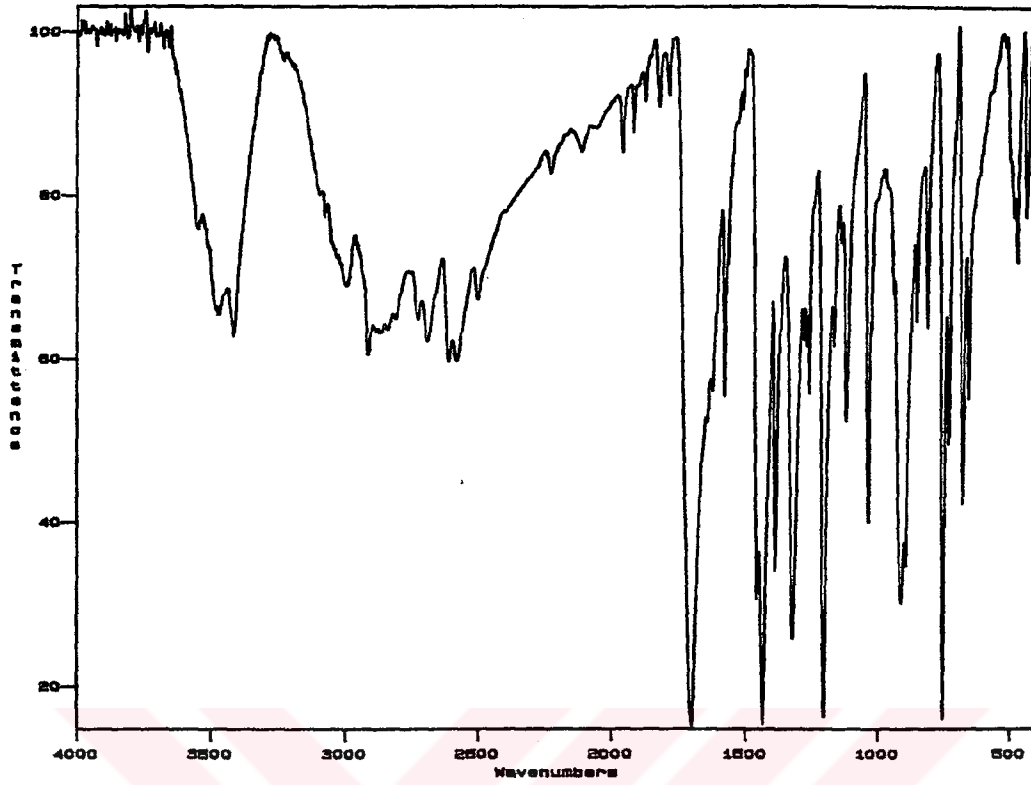
Şekil 4.4.3. o-Klorofenilselenoglikolik asitin ^1H -NMR spektrumu



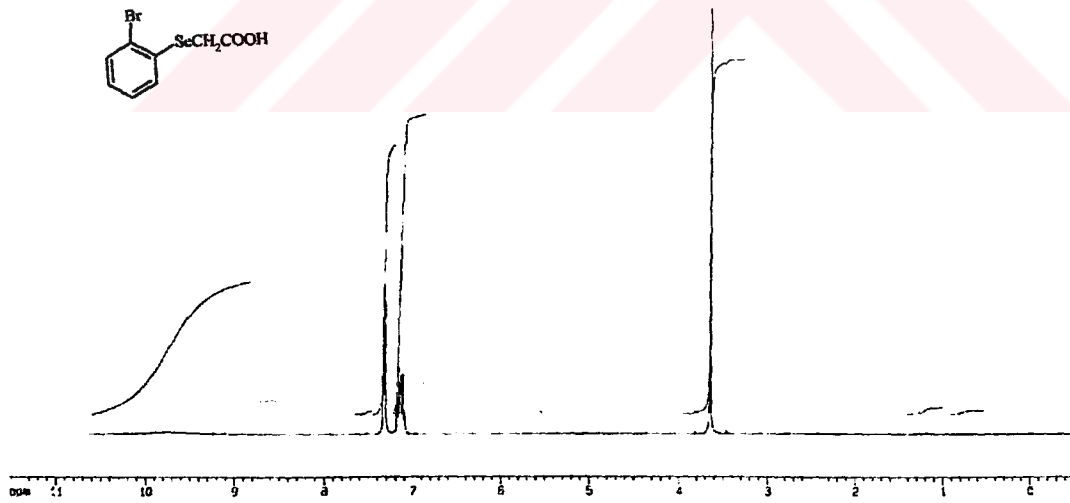
Şekil 4.5.2. p-Klorofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu



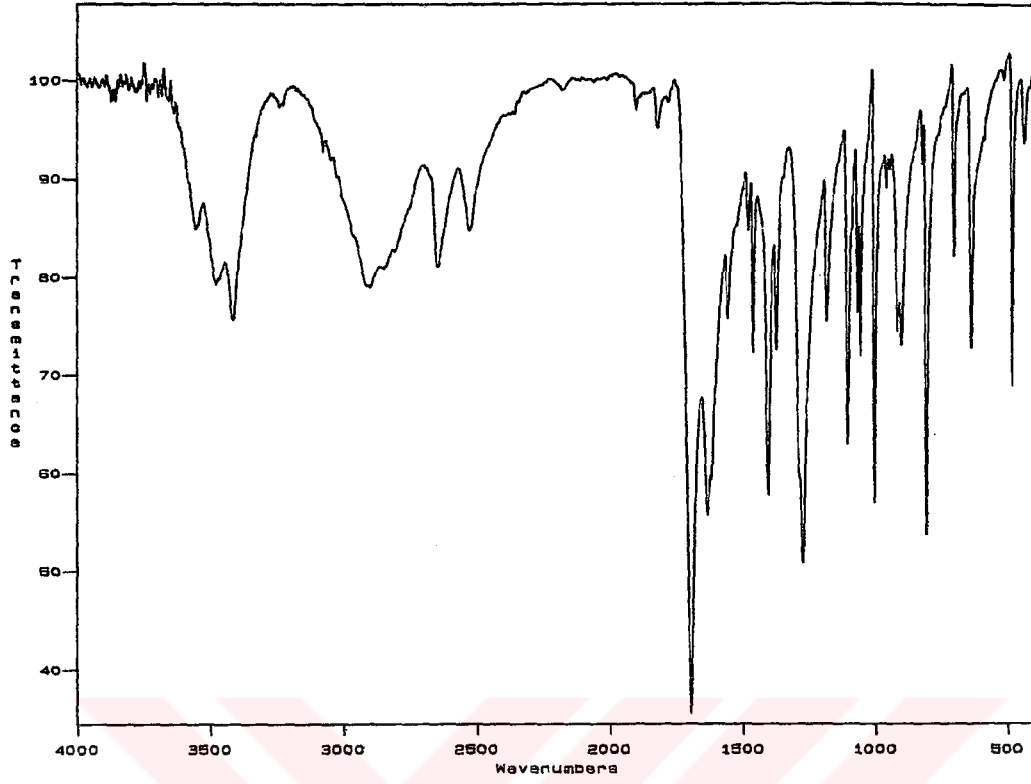
Şekil 4.5.3. p-Klorofenilselenoglikolik asitin ^1H -NMR spektrumu



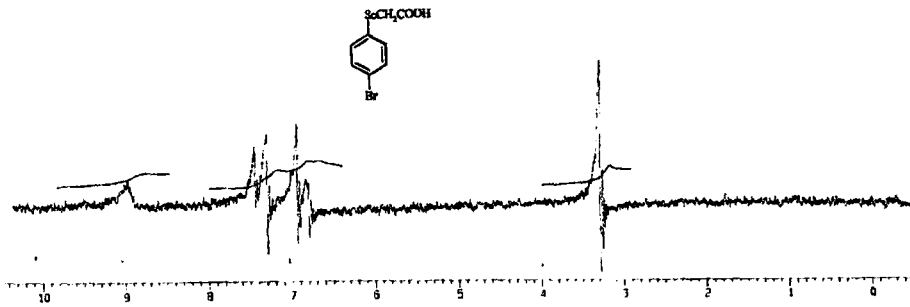
Şekil 4.6.2. o-Bromofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu



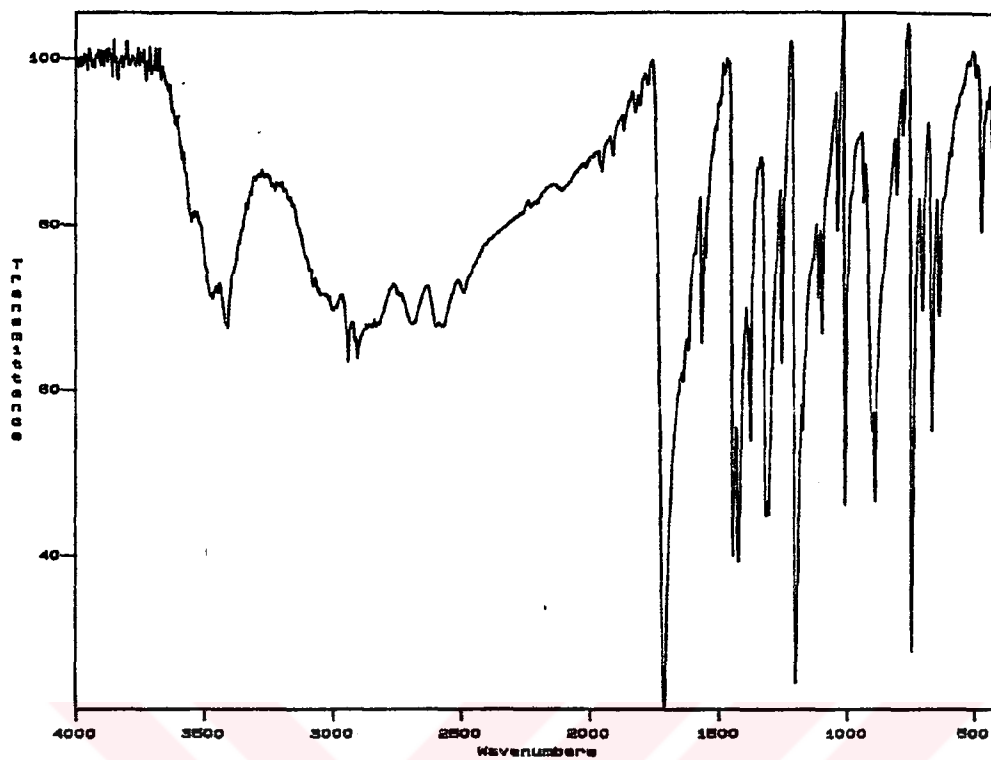
Şekil 4.6.3. o-Bromofenilselenoglikolik asitin ^1H -NMR spektrumu



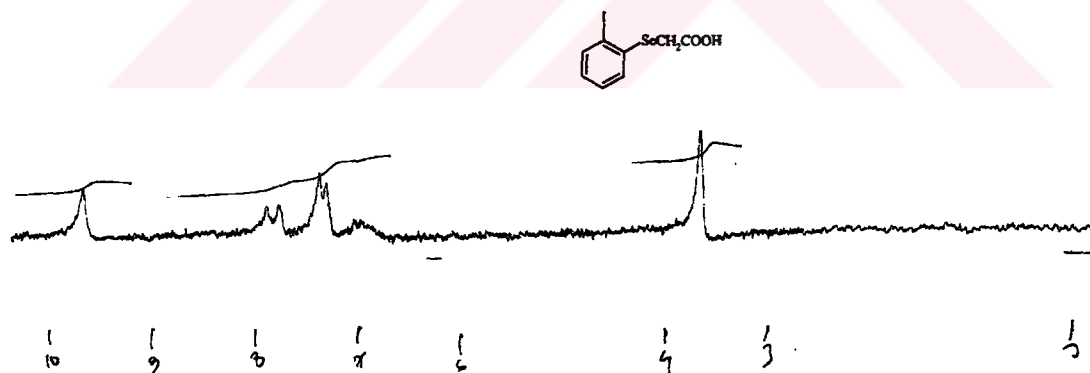
Şekil 4.7.2. p-Bromofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu



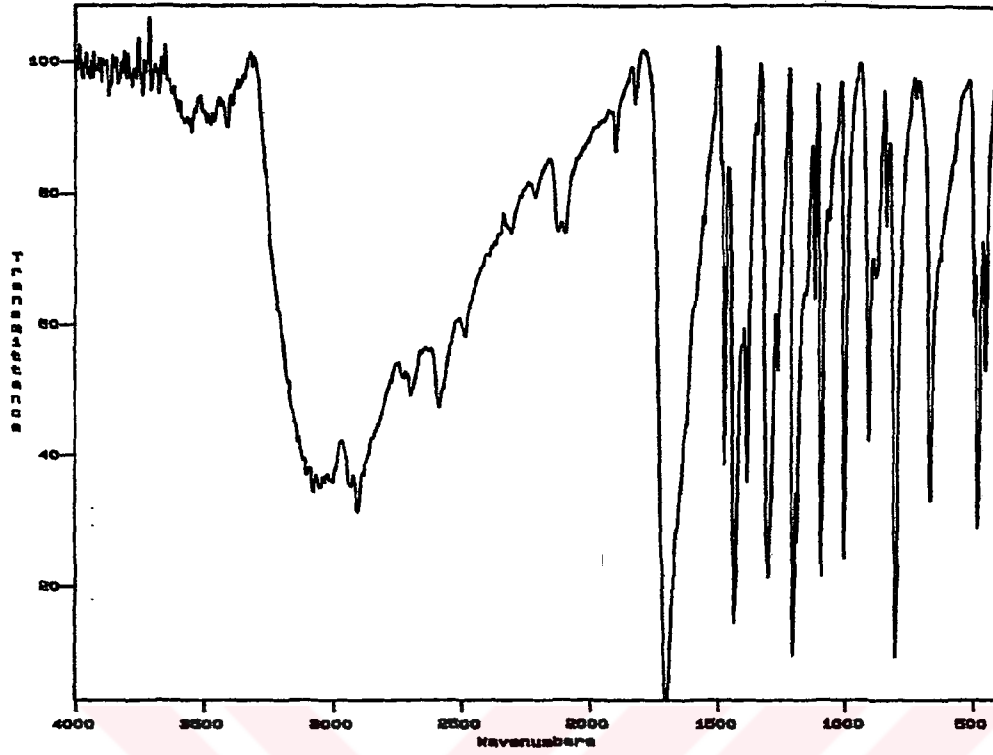
Şekil 4.7.3. p-Bromofenilselenoglikolik asitin ^1H -NMR spektrumu



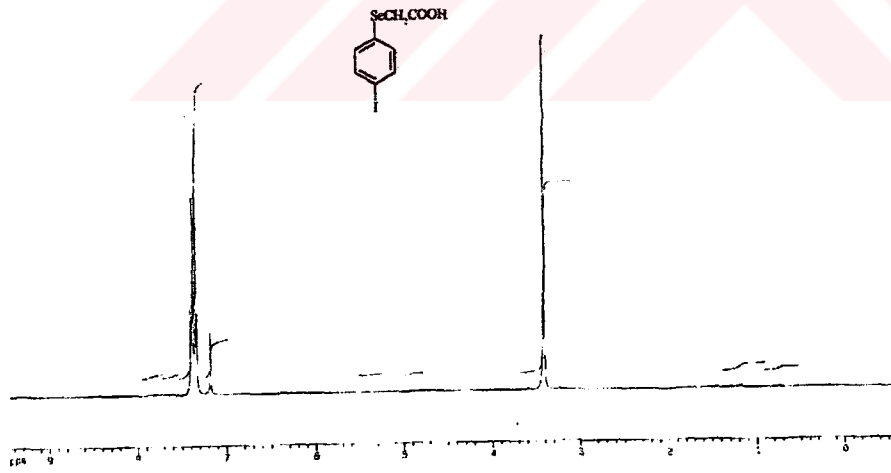
Şekil 4.8.2. o-İyodofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu



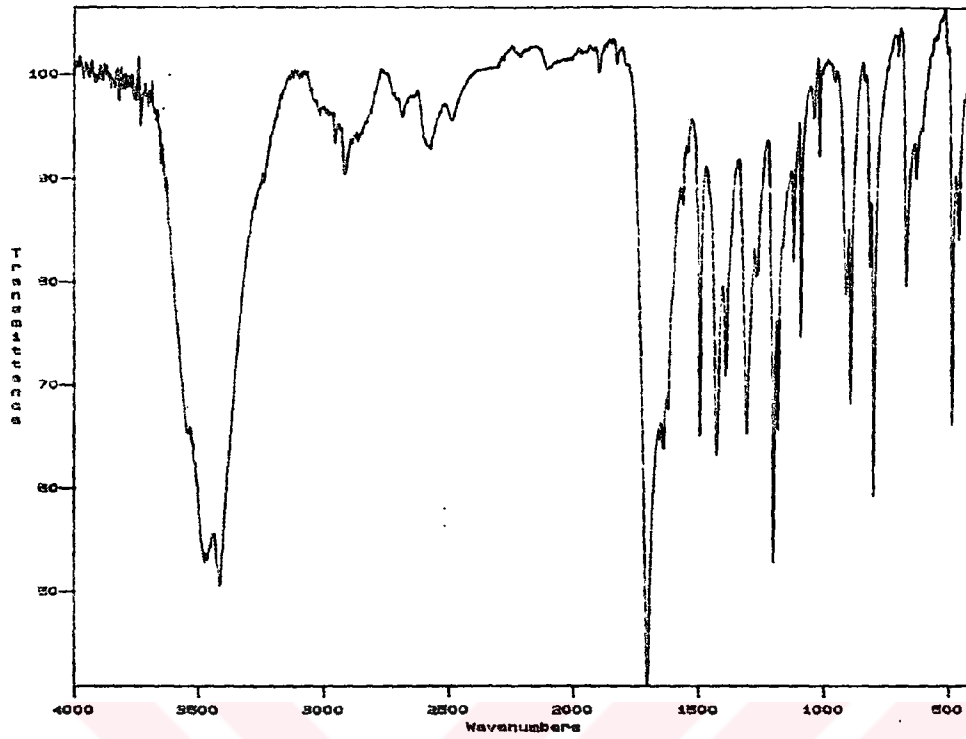
Şekil 4.8.3. o-İyodofenilselenoglikolik asitin ^1H -NMR spektrumu



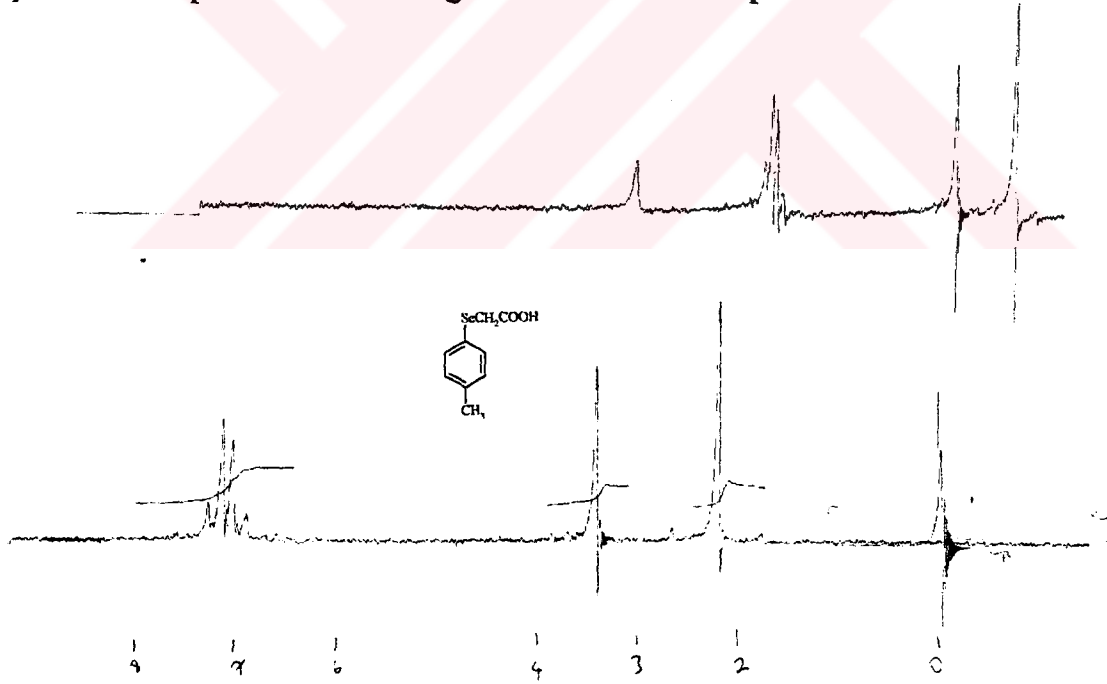
Şekil 4.9.2. p-İyodofenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu



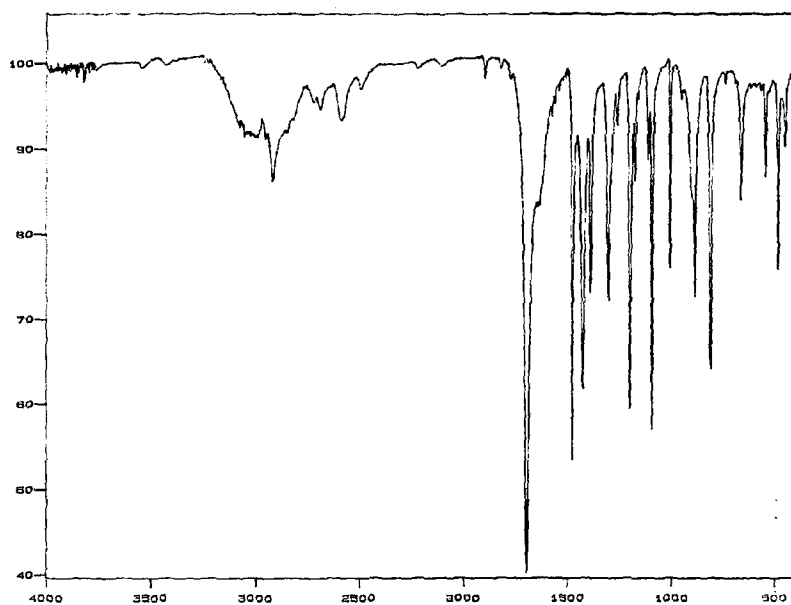
Şekil 4.9.3. p-İyodofenilselenoglikolik asitin ^1H -NMR spektrumu



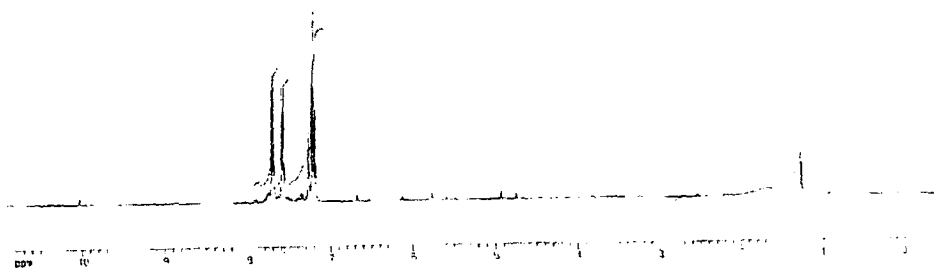
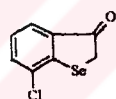
Şekil 4.10.2. p-Metilfenilselenoglikolik asitin FTIR spektrumu



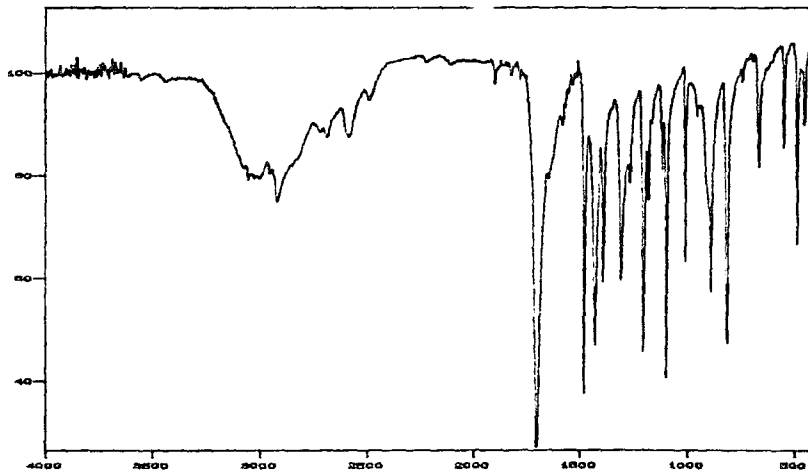
Şekil 4.10.3. p-Metilfenilselenoglikolik asitin ^1H -NMR spektrumu



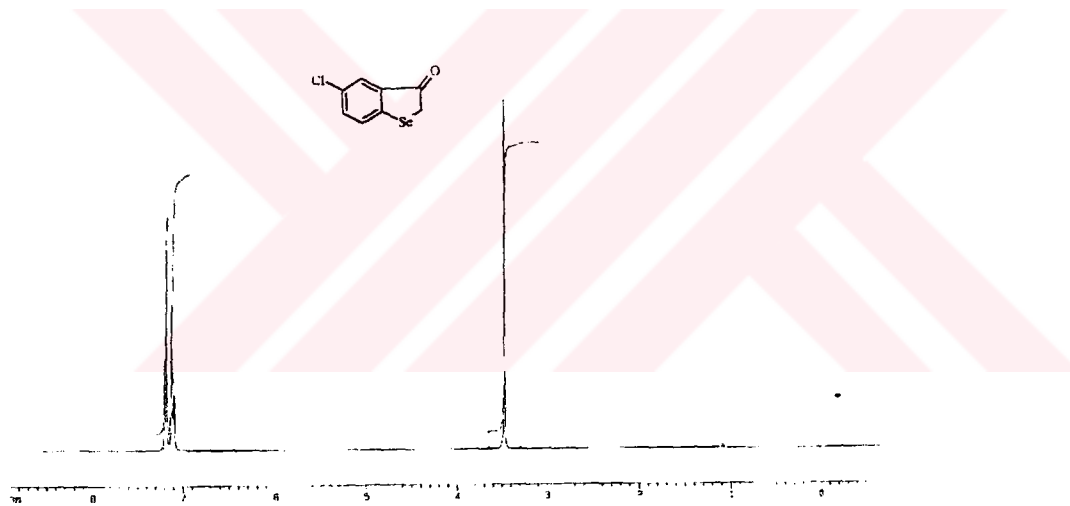
Şekil 4.11.2. o-Kloroselenoindoksilin FTIR spektrumu



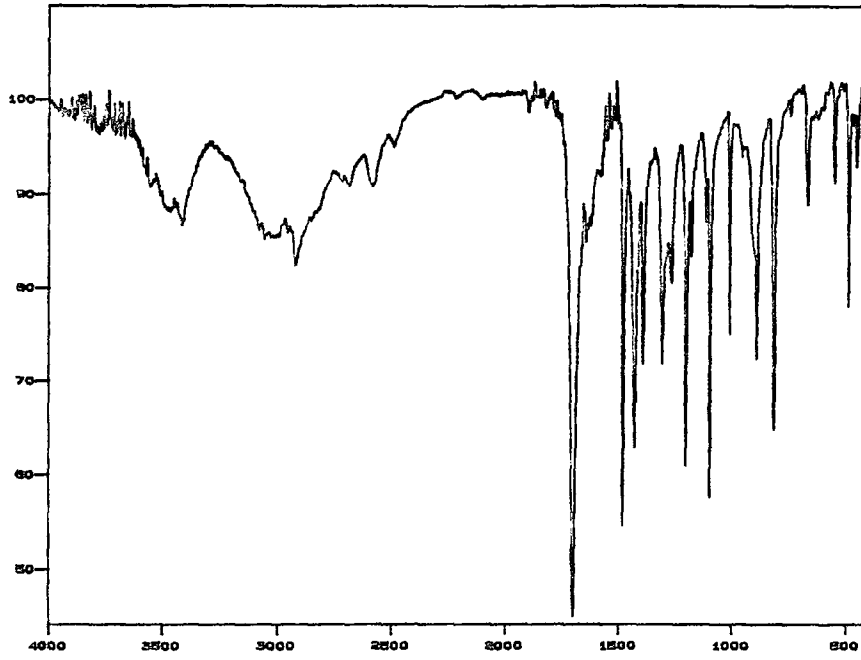
Şekil 4.11.3. o-Kloroselenoindoksilin ¹H-NMR spektrumu



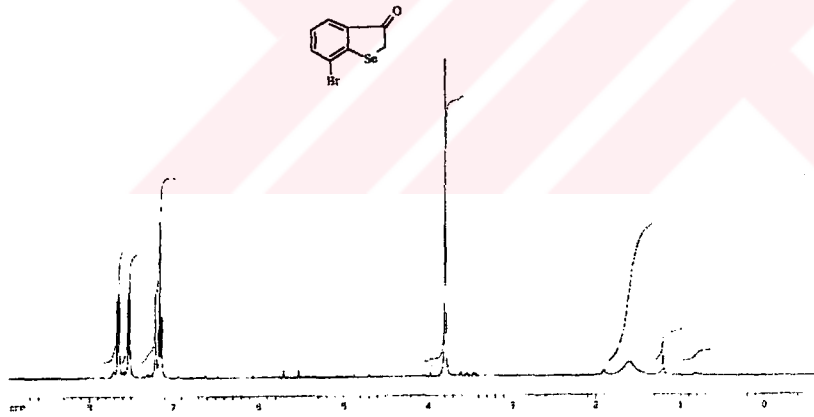
Şekil 4.12.2. p-Kloroselenoindoksilin FTIR spektrumu



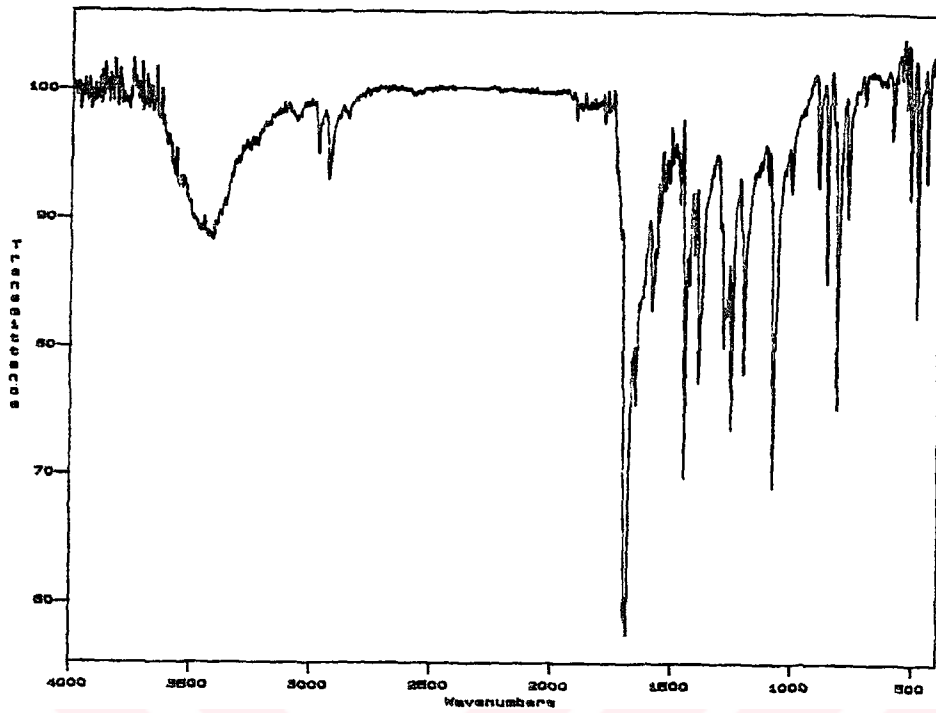
Şekil 4.12.3. p-Kloroselenoindoksilin ^1H -NMR spektrumu



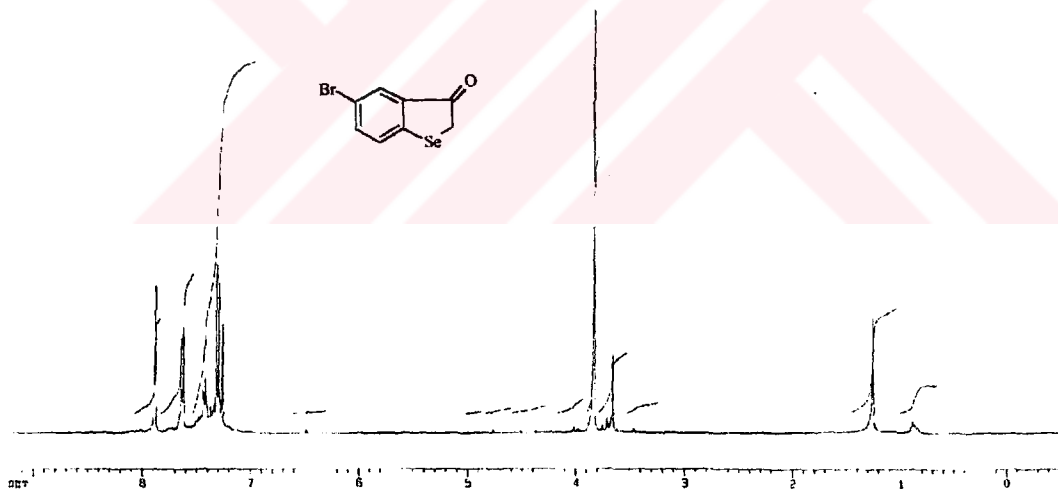
Şekil 4.13.2. o-Bromoselenoindoksilin FTIR spektrumu



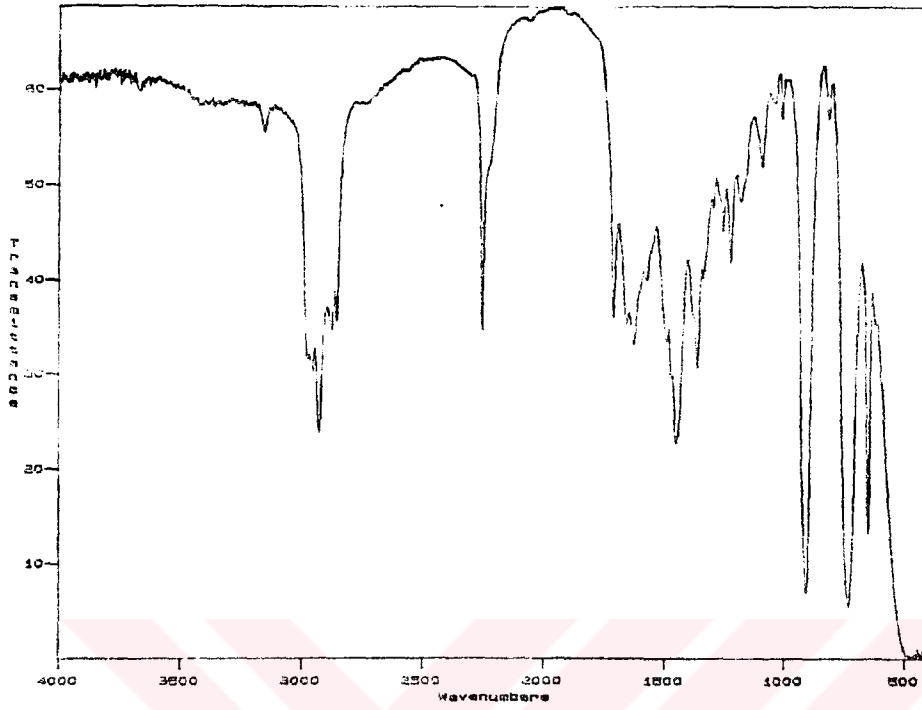
Şekil 4.13.3. o-Bromoselenoindoksilin ^1H -NMR spektrumu



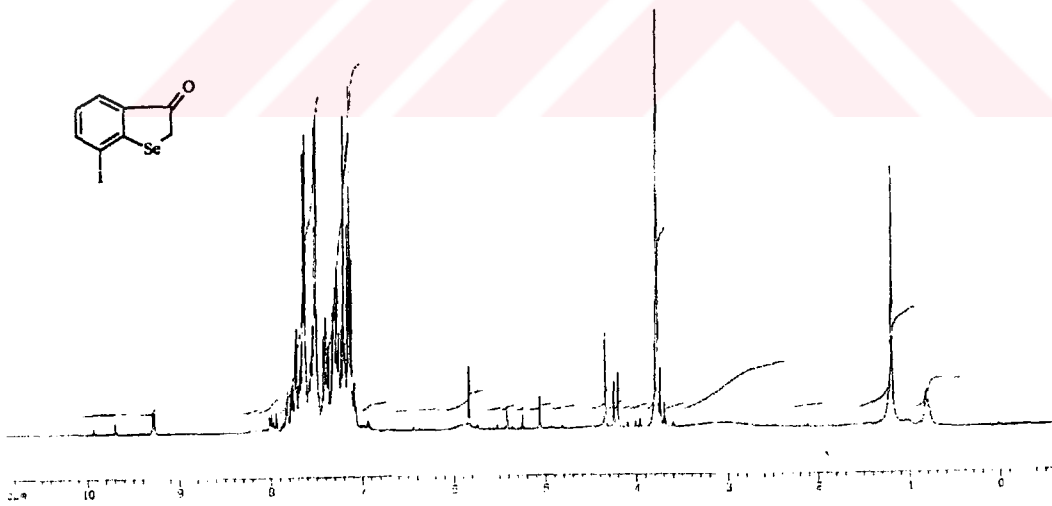
Şekil 4.14.2. p-Bromoselenoindoksilin FTIR spektrumu



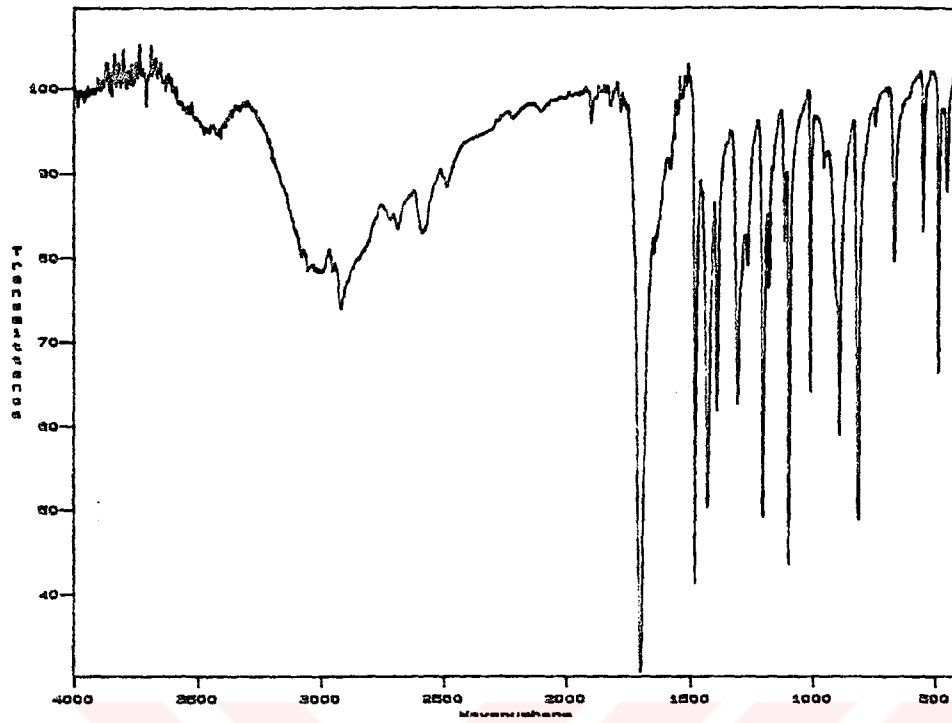
Şekil 4.14.3. p-Bromoselenoindoksilin ^1H -NMR spektrumu



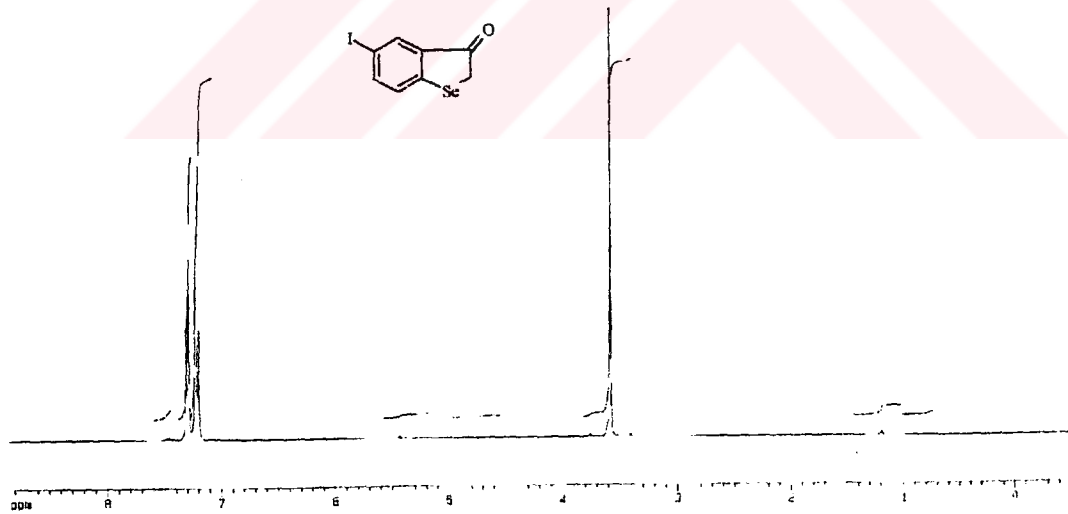
Şekil 4.15.2. o-İyodoselenoindoksilin FTIR spektrumu



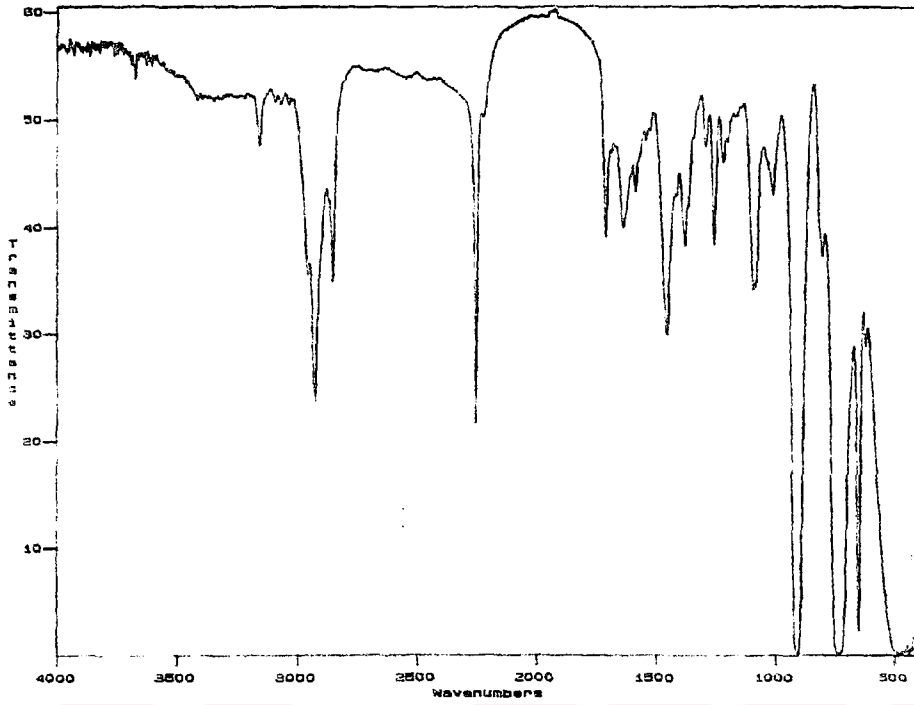
Şekil 4.15.3. o-İyodoselenoindoksilin ^1H -NMR spektrumu



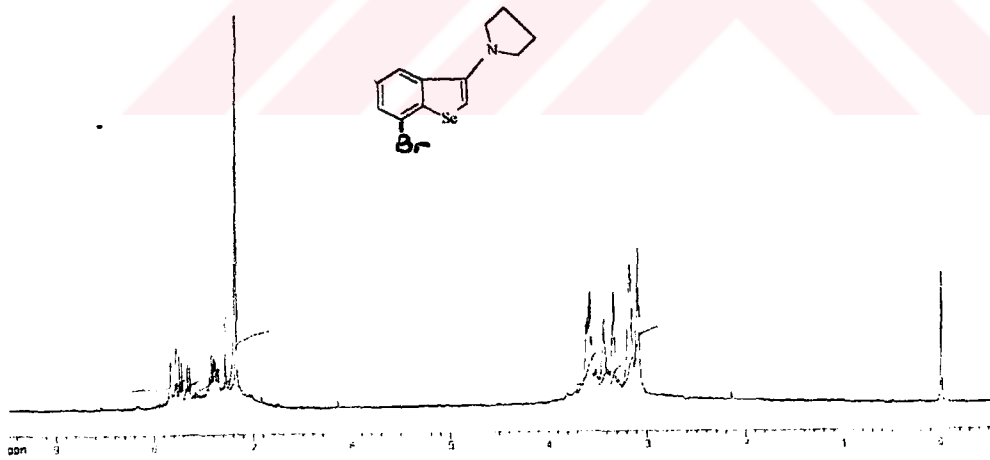
Şekil 4.16.2. p-İyodoselenoindoksilin FTIR spektrumu



Şekil 4.16.3. p-İyodoselenoindoksilin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.17.1. 7-Bromo-3-(1-pirolidini)benzo[b]selenofenin FTIR spektrumu



Şekil 4.17.2. 7-Bromo-3-(1-pirolidini)benzo[b]selenofenin ^1H -NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

1972 yılında Aksaray'da doğdu. İlkokul, ortaokul ve lise öğrenimini Ankara'da tamamladı. 1989 yılında Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümünü (Almanca) kazandı. 1994 yılında aynı bölümü birincilikle bitirdi. 2,5 yıl Milli Eğitim Bakanlığı kadrosunda Siirt ve Ankara illerinde kimya öğretmeni olarak görev yaptı. 1996 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans programına kayıt oldu. 1997 yılında Kırıkkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne araştırma görevlisi olarak atandı. 1999 yılında Gazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne araştırma görevlisi olarak atandı. Halen bu bölümde görevine devam etmektedir.

