

Pikolil Sübstitüye Tetraaminoalken Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Beyhan Yiğit^{1*}, Yetkin Gök², Engin Çetinkaya³

¹Adiyaman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adiyaman
byigit@adiyaman.edu.tr

²İnönü Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Malatya

³Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Bornova-İzmir

Özet

1,3-Dipikolilimidazolinyum heksaflorofosfat ve potasyum *ter*-bütoksitin tetrahidrofuran içerisinde karıştırılmasıyla tetraaminoalkenler elde edildi. Tetraaminoalkenlerin toluen içerisinde selenyum ve kükürt ile etkileştirilmesiyle selenoüre ve tiyoüre bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR gibi spektroskopik teknikler ve element analizi ile belirlendi.

Anahtar kelimeler: 1,3-Dialkilimidazolinyum tuzu, Tetraaminoalkenler, Üre türevleri.

The Synthesis and characterization of Picolyl Substituted Tetraaminoalkene Derivatives

Abstract

Tetraaminoalkenes were obtained by the reaction of 1,2-dipicolylimidazolium hexafluorophosphate with potassium *tert*-butoxide in tetrahydrofuran. Selenourea and thiourea compounds were synthesized by the reaction of tetraaminoalkenes with selenium or sulfur in toluene. The structure of all compounds synthesized were determined by using spectroscopic techniques such as ¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR and elemental analyses.

Keywords: 1,3-Dialkylimidazolium salt, Tetraaminoalkenes, Urea derivatives.

Giriş

Selenyum bileşiklerinin tıp, gıda ve yeni materyallerin geliştirilmesindeki uygulamalarından dolayı son yıllarda selenyum kimyasına karşı ilgi artmıştır [1-3]. Selenoüre ve türevleri radikal süpürücü ve enzim inhibitörü olarak farmakolojik öneme sahiptir [4].

Ayrıca bu bileşikler selenyum nanopartiküllerin sentezinde kullanılmaktadır [5]. Tiyöüre grubu içeren bileşikler antifungal ve antibakteriyal özellik gösteren birçok ilaç içerisinde bulunur ve ayrıca korozyon önleyici özellik gösterirler [6, 7]. Selenoüre ve tiyöüreler multidentat ligantlardır ve azot yada selenyum, kükürt, oksijen atomları üzerinden metale koordine olabilirler [8]. Koordine selenoüre ve tiyöüreleri içeren palladyum ve platin komplekslerinin çoğu nötral veya monoanyonik ligant içerir [9, 10]. Tiyöürelerin dianyonik kompleksleride vardır ancak yaygın değildir [11]. Potasyum ile tiyöürelerin indirgenmesi diaminokarbonlar ve entetraaminlerin sentezi için uygun bir yöntemdir [12-18]. Ancak hacimli süstitüent taşıyan tiyöürelerin düşük verimler ile elde edilmesi, bu yöntemin bir dezavantajıdır [19]. Selenoürelerin indirgen deselenasyonu, analogları olan tiyöürelerin indirgenmesinden daha ılımlı tepkime şartlarında gerçekleşir. Ayrıca selenoüreler daha kolay elde edilir [1-3].

Selenoürelerin sentez yöntemleri genellikle tiyöürelerin sentez yöntemlerine benzer. Bununla beraber hidrojen selenit, karbon diselenit, izoselenosiyanat gibi selenyum reaktifleri önemli derecede toksik ve de sülfür analoglarına göre daha az termal kararlılığa sahiptir [20-22]. Metalik selenyum kolay bulunabilirlik ve düşük uçuculuğundan dolayı selenyum bileşiklerinin sentezinde kullanılan en az problemlili başlangıç maddesidir. Selenoüreler, diaminokarbonlar veya entetraaminlerin selenyum ile etkileştirilmesiyle elde edilebilir. Verimler yüksektir. Ancak diaminokarbonlar veya entetraaminler kolaylıkla elde edilemez ve birçok sentez basamağını gerektirirler [23, 24].

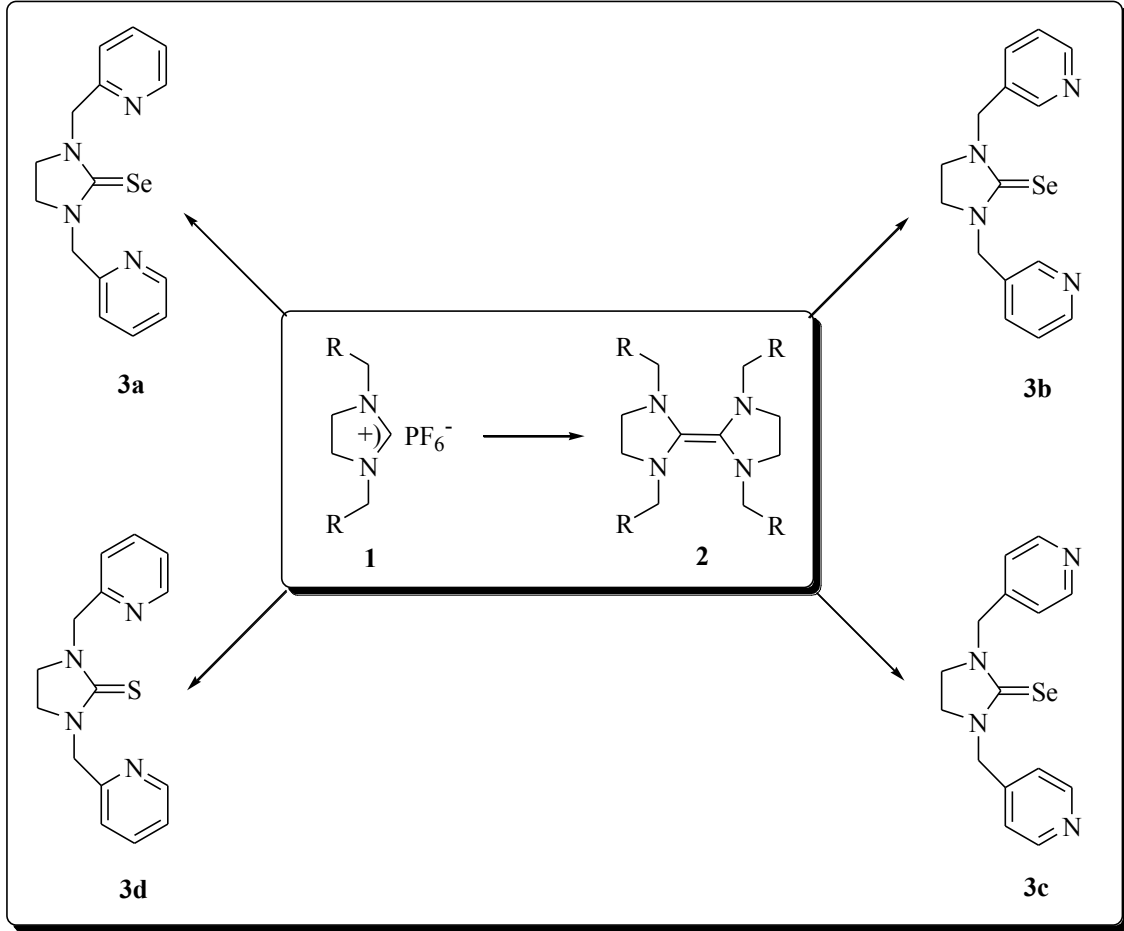
Selenoüreler metalik selenyum, trietilortoformat ve bir primer veya sekonder aminden oluşan üç bileşenli bir kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenebilir. Bu reaksiyon inert gaz altında 180-190 °C'de 8 saatte çözücüsüz ortamda tek basamakta gerçekleşir. Bu yöntem ile halkalı ve açık zincirli selenoüre bileşikleri hazırlanabilir. Ancak açık zincirli ve azot atomu üzerinde hacimli süstitüentlerin bulunduğu durumlarda verimler çok düşüktür [25].

Önceki çalışmalarda 1,3-dipikolilimidazolinyum heksaflorofosfat tuzlarının ve süstitüye benzil grubu içeren tetraaminoalken türevlerinin sentezi yayınlandı [26, 27]. Bu çalışmada ise azot atomu üzerinde pikolil grubu bulunan tetraaminoalkenlerin tiyöüre ve selenoüre türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Sonuçlar ve Tartışma

1,2-Dipikolilaminoetanların toluen içerisinde 100 °C'de N,N-dimetilformamid dimetilasetal ile etkileştirildiğinde çevrilme ürünü [28] verdiğiinden tetraaminoalkenlerin sentezi tuz yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. 1,3-Dipikolilimidazolinyum heksaflorofosfat

ve KOBu^t 'in THF içerisinde karıştırılmasıyla tetraaminoalkenler (**2**) hazırlandı. Toluen içerisinde tetraaminoalkenlerin (**2**) selenyum ile ısıtılması sonucu selenoüre **3a**, **3b** ve **3c** bileşikleri, kükürt ile ısıtılması sonucu tiyoüre **3d** bileşiği sentezlendi (şekil 1). 1,3-Dipikolilimidazolinyum heksaflorofosfat, selenoüre ve tiyoüre bileşikleri çözelti halinde ve katı halde oksijen ve neme karşı kararlı olmalarına rağmen tetraaminoalkenler kararsızdır.



Şekil 1. Selenoüre ve tiyoüre bileşiklerinin sentezi

Sentezlenen bileşiklerin (**3a-d**) yapıları spektroskopik veriler ve element analizi kullanılarak aydınlatıldı (materyal ve metot). Bileşiklerin **3a-d** ^{13}C -NMR spektrumlarında, karakteristik C-2 karbon pikleri 184.0 (**3a**), 182.8 (**3b**), 183.8 (**3c**) ve 183.3 (**3d**) ppm'de; imidazolidin halka karbonları 47.7 (**3a**), 46.7 (**3b**), 46.9 (**3c**) ve 46.4 (**3d**) ppm'de; pikolil grubunun metilen karbonları 55.7 (**3a**), 51.2 (**3b**), 52.9 (**3c**) ve 53.6 (**3d**) ppm'de; piridin grubuna ait karbonlar 123.1; 123.2; 137.3; 149.7; 156.7 (**3a**), 123.9; 131.8; 136.2; 149.5; 149.7 (**3b**), 122.9; 145.1; 150.5 (**3c**) ve 122.6; 136.9; 156.7 (**3d**) ppm'de gelmektedir. ^1H -NMR spektrumlarında ise imidazolidin halkasının metilen hidrojenleri $\delta = 3.65$ ppm (**3a**), 3.43 ppm (**3b**), 3.51 ppm (**3c**) ve 3.62 ppm (**3d**) de singlet; pikolil grubunun metilen hidrojenleri $\delta =$

5.11 ppm (**3a**), 4.97 ppm (**3b**), 5.02 ppm (**3c**) ve 5.00 ppm (**3d**) de singlet; piridin grubundaki hidrojenler $\delta = 7.22$ ve 7.68 ppm'de triplet; 7.51 ve 8.54 ppm'de dublet (**3a**), 7.25 ve 7.76 ppm'de multipler; 8.50 ppm'de kuartet; 8.52 ppm'de dublet (**3b**), 7.27 ve 8.59 ppm'de dublet (**3c**); 7.19 ve 8.54 ppm'de multipler (**3d**) olarak gelmektedir. **3a** ve **3d** bileşiklerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ verileri birbiri ile karşılaştırıldığında imidazolidin halka protonları ve pikolil grubunun metilen protonları; imidazolidin halka karbonları ve pikolil grubunun metilen karbonları kimyasal kayma değerlerinin kükürtten selenyuma doğru gidildikçe düzenli olarak düşük alana doğru kaydığı gözlenmiştir. Bu veriler, beklenen yapıyı doğrulamakta ve literatürdeki değerler ile uyum içindedir [29, 30].

Sonuç olarak, bu çalışmada üç tane selenoüre ve bir tane tiyoüre bileşiği sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı.

Materyal ve Metot

Bütün deneyler inert atmosfer altında kurutulmuş ve damıtılmış çözücüler kullanılarak yapılmıştır. Bu amaçla özel kaplar kullanılmış ve kullanılmadan önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldıktan sonra kuru argon gazı ile doldurulmuştur. Bütün bileşiklerin ^1H (300 MHz) ve ^{13}C NMR (75 MHz) spektrumları Bruker marka spektrometre kullanılarak alındı. Çözücü olarak CDCl_3 ve iç standart olarak TMS kullanıldı. IR spektrumları MATSON 1000 FTIR spektrofotometresinde ölçüldü. Element analizleri TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarlarında yapıldı. Erime noktaları elektrotermal-9200 erime noktası tayin cihazı ile belirlendi.

Tetraaminoalkenlerin sentezi, 2

1,3-dipikolilimidazolinyum heksaflorofosfatın (1.40 g, 3.52 mmol) kurutulmuş THF deki (25 mL) çözeltisine KO^tBu (0.51 g, 4.55 mmol) ilave edildi. 1 gece oda sıcaklığında karıştırıldı. THF vakumda uzaklaştırıldı. Kurutulmuş toluen (25 mL) ilave edildikten sonra çözünen kısım süzülerek ayrıldı. Toluene hacmi 10 mL kalıncaya kadar değiştirildi ve üzerine heksan eklenerek kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek ayrıldı ve vakumda kurutuldu.

1,3-Bis(2-pikolilimidazolidin)-2-selenon sentezi, 3a

1,3-Bis(2-pikolilimidazolidin-2-iliden) (0.30 g, 0.59 mmol) kurutulmuş toluende (20 mL) çözüldü ve üzerine selenyum (0.09 g, 1.19 mmol) ilave edildi. 4 saat kaynatılan çözelti oda sıcaklığına getirildi. Selenyumun fazlası süzülerek uzaklaştırıldı. Heksan katılarak -20°C de kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek ayrıldı ve havada kurutuldu.

Verim: 0.15 g, %38, e.n: 115-117^oC, IR $\nu_{(\text{NCN})}$: 1502.4 cm⁻¹, C₁₅H₁₆N₄Se için element analizi, hesaplanan: C, 54.38; H, 4.83; N, 16.91. Bulunan: C, 53.90; H 4.29; N 16.93 %. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.65 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 5.11 (s, 4H, CH₂C₅H₄N-2); 7.22 (t, 2H, *J* = 12.2 Hz, C₅H₄N-2); 7.51 (d, 2H, *J* = 7.8 Hz, C₅H₄N-2); 7.68 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz, C₅H₄N-2); 8.54 (d, 2H, *J* = 4.5 Hz, C₅H₄N-2). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 47.7 (NCH₂CH₂N); 55.7 (CH₂C₅H₄N-2); 123.1, 123.2, 137.3, 149.7, 156.7 (C₅H₄N-2); 184.0 (C-2).

1,3-Bis(3-pikolilimidazolidin)-2-selenon sentezi, 3b

1,3-Bis(3-pikolilimidazolidin-2-iliden) (0.18 g, 0.36 mmol) kurutulmuş toluende (20 mL) çözüldü ve üzerine selenyum (0.06 g, 0.71 mmol) ilave edildi. 4 saat kaynatılan çözelti oda sıcaklığına getirildi. Selenyumun fazlası süzülerek uzaklaştırıldı. Heksan katılarak -20 ^oC de kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek ayrıldı ve havada kurutuldu.

Verim: 0.15 g, %62, e.n: 120-121 ^oC, IR $\nu_{(\text{NCN})}$: 1504.3 cm⁻¹, C₁₅H₁₆N₄Se için element analizi, hesaplanan: C, 54.38; H, 4.83; N, 16.91. Bulunan: C, 53.92; H 4.79; N, 16.22 %. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.43 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 4.97 (s, 4H, CH₂C₅H₄N-3); 7.25 (m, 2HC₅H₄N-3); 7.76 (m, 2H, C₅H₄N-3); 8.50 (ku, 2H, *J* = 3.2 Hz, C₅H₄N-3); 8.52 (d, 2H, *J* = 2.0 Hz, C₅H₄N-3). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 46.7 (NCH₂CH₂N); 51.2 (CH₂C₅H₄N-3); 123.9, 131.8, 136.2, 149.5, 149.7 (C₅H₄N-3); 182.8 (C-2).

1,3-Bis(4-pikolilimidazolidin)-2-selenon sentezi, 3c

1,3-Bis(4-pikolilimidazolidin-2-iliden) (0.13 g, 0.25 mmol) kurutulmuş toluende (20 mL) çözüldü ve üzerine selenyum (0.04 g, 0.50 mmol) ilave edildi. 4 saat kaynatılan çözelti oda sıcaklığına getirildi. Selenyumun fazlası süzülerek uzaklaştırıldı. Heksan katılarak -20 ^oC de kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek ayrıldı ve havada kurutuldu.

Verim: 0.06 g, %35, e.n: 189-190 ^oC, IR $\nu_{(\text{NCN})}$: 1500.4 cm⁻¹, C₁₅H₁₆N₄Se için element analizi, hesaplanan: C, 54.38; H, 4.83; N, 16.91. Bulunan: C, 53.68; H 4.78; N 16.17 %. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.51 (s, 4H, NCH₂CH₂N); 5.02 (s, 4H, CH₂C₅H₄N-4); 7.27 (d, 4H, *J* = 5.2 Hz, C₅H₄N-4); 8.59 (d, 4H, *J* = 5.6 Hz, C₅H₄N-4). ¹³C-NMR (CDCl₃): δ 46.9 (NCH₂CH₂N); 52.9 (CH₂C₅H₄N-4); 122.9, 145.1, 150.5 (C₅H₄N-4); 183.8 (C-2).

1,3-Bis(2-pikolilimidazolidin)-2-tiyon sentezi, 3d

1,3-Bis(2-pikolilimidazolidin-2-iliden) (0.30 g, 0.59 mmol) kurutulmuş toluende (20 mL) çözüldü ve üzerine kükürt (0.038 g, 1.19 mmol) ilave edildi. 4 saat kaynatılan çözelti oda

sıcaklığına getirildi. Kükürdün fazlası süzülerek uzaklaştırıldı. Heksan katılarak -20 °C de kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek ayrıldı ve havada kurutuldu.

Verim: 0.10 g, %30, e.n: 97-99 °C, IR $\nu_{(\text{NCN})}$: 1487.0 cm^{-1} , $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}$ için element analizi, hesaplanan: C, 63.36; H, 5.68; N, 19.69; S, 11.25. Bulunan: C, 63.11; H 5.87; N 19.69; S, 11.10 %. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.62 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 5.00 (s, 4H, $\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2}$); 7.19 (m, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2}$); 8.54 (m, 4H, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ 46.4 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 53.6 ($\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2}$); 122.6, 136.9, 156.7 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N-2}$); 183.3 (C-2).

Kaynaklar

- [1] P. Brenneisen, H. Steinbrenner, H. Sies, *Mol. Aspects Med.*, 2005, **26**, 256.
- [2] A. Bock, Selenium proteins containing selenocysteine. In: Bruce-King, R. (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, vol. 7. Wiley, New York, 1994, pp. 3700.
- [3] K. C. Nicolaou, N. A. Petasis, *Selenium in Natural Products Synthesis*, CIS, Philadelphia, 1984.
- [4] H. Takahashia, A. Nishinaa, R. Fukumotoa, H. Kimurab, M. Koketsuc, H. Ishiharad, *Life Sci.*, 2005, **76**, 2185.
- [5] L. Yang-Wei, L. Chi-Wei, C. Huan-Tsung, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2006, **6**, 1092.
- [6] T. Phuong, T. Khac-Minh, N .T. Van Ha, H. T. N. Phuong, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2004, **14**, 653.
- [7] M. Özcan, I. Dehri, M. Erbil, *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **236**, 155.
- [8] S. E. Livingstone, in: G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, vol. 2, Pergamon Press, New York, 1987.
- [9] D. Fregona, R. Graziani, G. Faraglia, U. Caselato, S. Sitran, *Polyhedron*, 1996, **15**, 2523.
- [10] T. Tarantelli, C. Furlani, *J. Chem. Soc.*, 1968, 1717.
- [11] W. Henderson, R.D.W. Kemmitt, S. Mason, M.R. Moore, J. Fawcett, D.R. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1992, 59.
- [12] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis*, 1993, 561.
- [13] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Blaser, *Chem. Eur. J.*, 1999, **5**, 1931.
- [14] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew.Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, **36**, 2162.
- [15] A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.*, 1999, **32**, 913.
- [16] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1968, **7**, 754.
- [17] N. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1968, **7**, 766.
- [18] J. Hocker, R. Merten, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1972, **11**, 964.

- [19] M. K. Denk, S. Gupta, J. Brownie, S. Tajammul, A. Lough, *J. Chem. Eur. J.*, 2001, **20**, 4477.
- [20] H. G. Grimm, H. Metzger, *Chem. Ber.*, 1936, **69**, 1356.
- [21] J. S. Warner, *J. Org. Chem.* 1963, **28**, 1642.
- [22] Y. Takikawa, H. Watanabe, R. Sasaki, K. Shimada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1994, **67**, 876.
- [23] N. Kuhn, G. Henkel, T. Z. Kratz, *Naturforsch. B.*, 1993, **48**, 973.
- [24] B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, J. A. Chamizo, P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, H. Küçükbay, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1998, 2047.
- [25] Y. Zhou, M. K. Denk, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 1295.
- [26] B. Yiğit, M. Yiğit, İ. Özdemir, E. Çetinkaya, *Turk. J. Chem.*, 2010, **34**, 327.
- [27] B. Yiğit, B. Çetinkaya, *Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 2012, **2(1)**, 10.
- [28] B. Yiğit, M. Yiğit, İ. Özdemir, B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, *Molbank*, 2010, M649.
- [29] B. Alıcı, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, D. Ülkü, M. N. Tahir, *J. Chem. Research*, 1996, 516.
- [30] B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, H. Küçükbay, R. Durmaz, *Arzneim. Forsch. / Drug. Res.*, 1996, **46**, 1154.