



## Süstitüye Benzil Grubu İçeren Tetraaminoalkenlerin Üre, Tiyöüre ve Selenöüre Türevlerinin Sentezi

Beyhan Yiğit<sup>1\*</sup>, Bekir Çetinkaya<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Adiyaman Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Adiyaman

<sup>2</sup>Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Bornova-İzmir  
byigit@adiyaman.edu.tr

### Özet

1,2-Dialkilaminoetanların N,N-dimetilformamit dimetilasetal ile reaksiyonu sonucu tetraaminoalkenler elde edildi. Tetraaminoalkenlerin toluen içerisinde oksijen, kükürt veya selenyum ile etkileştirilmesiyle üre, tiyöüre ve selenöüre bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bütün bileşiklerin yapıları <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR gibi spektroskopik teknikler ve element analizi ile belirlendi.

*Anahtar kelimeler:* Tetraaminoalkenler, üre türevleri, N-heterosiklik karben

### The Synthesis of Urea, Thiourea and Selenourea Derivatives of Tetraaminoalkenes Bearing Substituted Benzyl Group

### Abstract

Tetraaminoalkenes were obtained by the reaction of 1,2-dialkylaminoethanes with N,N-dimethylformamide dimethylacetal. Urea, thiourea and selenourea compounds were synthesized by the reaction of tetraaminoalkenes with oxygen, sulfur or selenium in toluene. The structure of all compounds synthesized were determined by using spectroscopic techniques such as <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, IR and elemental analyses.

*Keywords:* Tetraaminoalkenes, urea derivatives, N-heterocyclic carbene

## Giriş

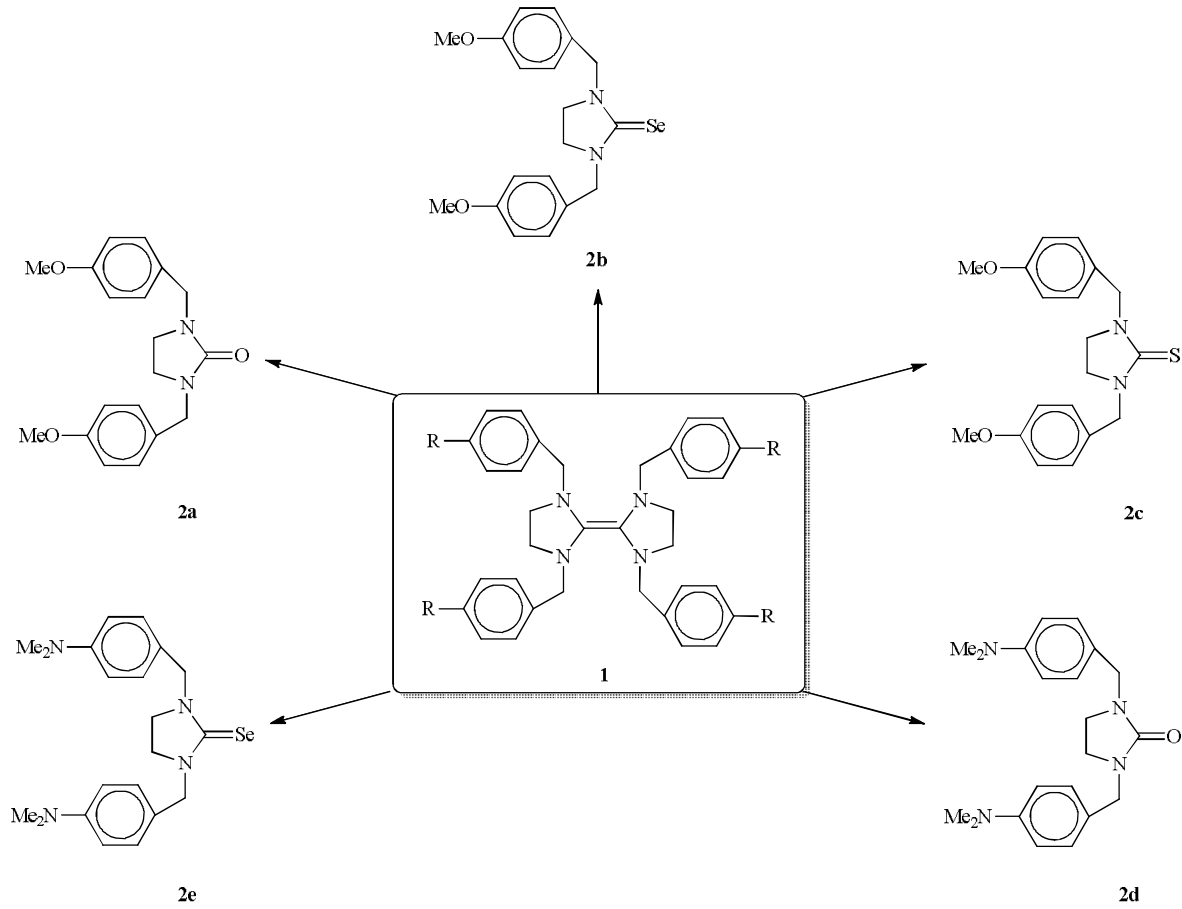
Alkenlerdeki C=C bağının niteliğini bu karbonlara bağlı olan süstitüyentlerin elektron çekici veya elektron verici olması çok etkiler. Örneğin etilen molekülündeki dört hidrojen yerine elektron çekici siyano grubu bağlı ise olefin elektrofilik özellik gösterir. Buna karşın eğer etilen molekülündeki hidrojenler yerine NMe<sub>2</sub>, OMe ve SR gibi elektron verici gruplar bağlı ise çift bağ nükleofilik özellik sergiler. Nükleofilik özellik gösteren olefinlere genel olarak elektronca zengin olefin (ezo) denir [1-3]. Elektronca zengin olefinlerin sentezinde genel olarak iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Winberg ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu yöntemde N,N-dimetilformamit dimetilasetalin uygun bir ikincil amin ile kondenzasyonu sonucu tetraaminoetilen oluşmaktadır. Bu yöntem ile genellikle simetrik alkenler sentezlenmektedir [4, 5]. İkinci olarak imidazol iskeleti içeren elektronca zengin olefinlerin sentezinde kullanılan yöntem 1,3-disüstitüye imidazolinyum tuzlarının bir baz yardımı ile susuz ortamda etkileştirilmesini kapsar. Bu yöntem özellikle simetrik olmayan ekzobisiklik ve endotrisiklik alkenlerin sentezinde büyük bir kolaylık sağlamıştır [6]. Elektronca zengin olefinler, proton aktif bileşikler formilleyici, benzoin kondenzasyon katalizörü, kuvvetli indirgen, kloro-alkan ya da organometalik klorürlerden klor sökücü, kemilüminesans özellik göstermekte ve geçiş metalleri ile karben komplekslerinin sentezinde karben kaynağı olarak kullanılmaktadır [7-13]. Tetraaminoalkenlerde C=C bağı çok tepkin olduğu için birçok elektrophil veya elektrophil özelliği taşıyabilen bileşikler ile olan tepkimeleri incelenmiştir. Örneğin, tetraaminoalkenler 6A grubu elementleriyle tepkimeye girerek 2-on türevlerini oluşturmaktadır [14, 15]. Bu tepkimeler C=C bağının kopmasına neden olur. Oluşan bileşikler nükleofilik karbenlerin araya katılması (insertion) ürünü olarak görülebilir.

Bu çalışmada azot atomu üzerinde *p*-süstitüye benzil grubu bulunan tetraaminoalkenlerin üre, tiyoüre ve selenoüre türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

## Sonuçlar ve Tartışma

Tetraaminoalkenler asetal yöntemi kullanılarak ikincil diaminlerin toluen içerisinde N,N-dimetilformamit dimetilasetal ile ısıtılması sonucu sentezlendi. Azot atomu üzerinde *p*-süstitüye benzil grubu bulunan tetraaminoalkenlerin toluendeki çözeltisi içerisinde 30 dakika oksijen gazı geçirilerek **2a** ve **2d** bileşikler elde edildi. Toluene içerisinde tetraaminoalkenlerin kükürt veya selenyum ile ısıtılması sonucu tiyoüre **2c** ve selenoüre (**2b** ve **2e**) bileşikler sentezlendi (Şekil 1). Tetraaminoalkenlerin oksijen ve neme karşı duyarlı

olmalarına rağmen üre, tiyüre ve selenüre bileşikleri çözelti halinde ve katı halde oksijen ve neme karşı kararlıdır.



**Şekil 1.** Üre, tiyüre ve selenüre bileşiklerinin sentezi

Sentezlenen bileşiklerin **2a-e** yapıları spektroskopik veriler ve element analizi kullanılarak aydınlatıldı (materyal ve metot). Bileşiklerin **2a-e** <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarında, karakteristik C-2 karbon pikleri 167.3 (**2a**), 181.5 (**2b**), 181.5 (**2c**), 161.0 (**2d**) ve 182.4 (**2e**) ppm'de; imidazolidin halka karbonları 42.0 (**2a**), 46.6 (**2b**), 44.2 (**2c**), 41.9 (**2d**) ve 46.6 (**2e**) ppm'de; benzilik konumundaki karbonlar 47.9 (**2a**), 55.7 (**2b**), 54.3 (**2c**), 47.9 (**2d**) ve 53.4 (**2e**) ppm'de gelmektedir. <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında ise imidazolidin halkasının metilen hidrojenleri  $\delta = 3.10$  ppm (**2a**), 3.34 ppm (**2b**), 3.31 ppm (**2c**), 3.06 ppm (**2d**) ve 3.31 ppm (**2e**) de singlet; benzilik hidrojenler  $\delta = 4.33$  ppm (**2a**), 4.89 ppm (**2b**), 4.80 ppm (**2c**), 4.28 ppm (**2d**) ve 4.85 ppm (**2e**) de singlet; aromatik hidrojenler  $\delta = 6.85$  ve 7.20 ppm (**2a**), 6.84 ve 7.28 ppm (**2b**), 6.83 ve 7.25 ppm (**2c**), 6.67 ve 7.14 ppm (**2d**) ve 6.66 ve 7.22 ppm (**2e**) de dublet; aromatik halkaya bağlı metoksi grubunun hidrojenleri  $\delta = 3.77$  ppm (**2a**), 3.74 ppm

(2b), 3.76 ppm (2c) de singlet; dimetilamino grubunun hidrojenleri  $\delta = 2.90$  ppm (2d) ve 2.91 ppm (2e) de singlet olarak gelmektedir. 2a-e bileşiklerinin <sup>1</sup>H-NMR verileri birbiri ile karşılaştırıldığında imidazolidin halka protonları ve benzilik protonların kimyasal kayma değerlerinin oksijen-kükürt-selenyuma doğru gidildikçe düzenli olarak düşük alana doğru kaydığı gözlenmiştir. *p*-Konumundaki süstitüentlerin kimyasal kayma değerlerinde ise önemli bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu veriler, beklenen yapıyı doğrulamakta ve literatürdeki değerler ile uyum içindedir [14, 15].

Sonuç olarak, bu çalışmada beş tane üre, tiyoüre ve selenoüre bileşiği sentezlendi ve 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 <sup>1</sup>H (300 MHz) ve <sup>13</sup>C NMR (75 MHz) spektrumları Bruker marka spektrometre kullanılarak alındı. Çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> 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.

### Bis(1,3-di-*p*-metoksibenzilimidazolidin)-2-on sentezi, 2a

Bis(1,3-di-*p*-metoksibenzilimidazolidin-2-iliden)'nin (0,35 g; 0,56 mmol) kurutulmuş toluendeki (10 mL) çözeltisinden 30 dakika oksijen gazı geçirildi. Daha sonra çözeltiye heksan katılarak -20 °C de kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek ayrıldı ve havada kurutuldu.

Verim: 0.32 g, %88, e.n: 115-117 °C, IR  $\nu_{(NCN)}$ : 1695.1 cm<sup>-1</sup>, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> için % element analizi, hesaplanan: C, 69.90; H, 6.80; N, 8.59. Bulunan: C, 69.95; H 6.32; N 8.52. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  3.77 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); 3.10 (s, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 4.33 (s, 4H, CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4); 6.85-7.20 (d, 8H, *J* = 8,6 Hz, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  55.2 (OCH<sub>3</sub>); 42.0 (NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N); 47.9 (CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4); 114.0, 129.4, 129.5, 159.0 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 167.3 (C-2).

### Bis(1,3-di-*p*-metoksibenzilimidazolidin)-2-selenon sentezi, 2b

Bis(1,3-di-*p*-metoksibenzilimidazolidin-2-iliden) (0,68 g; 1,09 mmol) kurutulmuş toluende (10 mL) çözüldü ve üzerine selenyum (0,17 g; 2,19 mmol) ilave edildi. 3 saat kaynatılan çözelti oda sıcaklığına getirildi. Selenyumun fazlası süzülerek uzaklaştırıldı. Heksan katılarak -20 °C de kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek ayrıldı ve havada kurutuldu.

Verim: 0.70 g, %82, e.n: 155-156 °C, IR  $\nu_{(\text{NCN})}$ : 1510.1  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{Se}$  için % element analizi, hesaplanan: C, 58.60; H, 5.66; N, 7.19. Bulunan: C, 59.10; H 5.40; N 7.10.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.74 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.34 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 4.89 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ ); 6.84-7.28 (d, 8H,  $J = 8,7$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  53.3 ( $\text{OCH}_3$ ); 46.6 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 55.7 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ ); 114.5, 128.5, 130.1, 159.7 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 181.5 ( $\text{C-2}$ ).

### **Bis(1,3-di-*p*-metoksibenzilimidazolidin)-2-tiyon sentezi, 2c**

Bis(1,3-di-*p*-metoksibenzilimidazolidin-2-iliden) (0,53 g; 0,86 mmol) kurutulmuş toluende (10 mL) çözüldü ve üzerine kükürt (0,027 g; 0,84 mmol) ilave edildi. 3 saat kaynatılan çözelti oda sıcaklığına getirildi. Heksan katılarak -20 °C de kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek ayrıldı ve havada kurutuldu.

Verim: 0.58 g, %99, e.n: 136-137 °C, IR  $\nu_{(\text{NCN})}$ : 1510.1  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$  için % element analizi, hesaplanan: C, 66.64; H, 6.48; N, 8.19. Bulunan: C, 67.21; H 6.02; N 8.45.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.76 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ); 3.31 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 4.80 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ ); 6.83-7.25 (d, 8H,  $J = 8,7$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  50.1 ( $\text{OCH}_3$ ); 44.2 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 54.3 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$ ); 113.0, 127.5, 128.6, 158.1 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 181.5 ( $\text{C-2}$ ).

### **Bis(1,3-di-*p*-dimetilaminobenzilimidazolidin)-2-on sentezi, 2d**

Bis(1,3-di-*p*-dimetilaminobenzilimidazolidin-2-iliden)'nin (0,74 g; 1,10 mmol) kurutulmuş toluendeki (10 mL) çözeltisinden 30 dakika oksijen gazı geçirildi. Daha sonra çözeltiye heksan katılarak -20 °C de kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek ayrıldı ve havada kurutuldu.

Verim: 0.52 g, %68, e.n: 103-105 °C, IR  $\nu_{(\text{NCN})}$ : 1979.6  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}$  için % element analizi, hesaplanan: C, 71.54; H, 8.01; N, 15.90. Bulunan: C, 70.25; H 8.57; N 15.65.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.90 (s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.06 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 4.28 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4}$ ); 6.67-7.14 (d, 8H,  $J = 8,6$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  40.6 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 41.9 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 47.9 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-4}$ ); 112.6, 125.1, 129.3, 150.0 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 161.0 ( $\text{C-2}$ ).

## Bis(1,3-di-*p*-dimetilaminobenzilimidazolidin)-2-selenon sentezi, 2e

Bis(1,3-di-*p*-dimetilaminobenzilimidazolidin-2-iliden) (0,44 g; 0,65 mmol) kurutulmuş toluende (10 mL) çözüldü ve üzerine selenyum (0,103 g; 1,31 mmol) ilave edildi. 3 saat kaynatılan çözelti oda sıcaklığına getirildi. Selenyumun fazlası süzülerek uzaklaştırıldı. Heksan katılarak -20 °C de kristallendirildi. Oluşan kristaller süzülerek ayrıldı ve havada kurutuldu.

Verim: 0.41 g, %75, e.n: 160-161 °C, IR  $\nu_{(\text{NCN})}$ : 1521.4  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{Se}$  için % element analizi, hesaplanan: C, 60.70; H, 6.75; N, 13.50. Bulunan: C, 61.41; H 6.70; N 13.30.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  2.91 (s, 12H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 3.31 (s, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 4.85 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ ); 6.66-7.22 (d, 8H,  $J = 8.7$  Hz,  $\text{C}_6\text{H}_4$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  40.6 ( $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 46.6 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ); 53.4 ( $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ ); 113.0, 124.2, 129.9, 150.7 ( $\text{C}_6\text{H}_4$ ); 182.4 (C2).

## Kaynaklar

- [1] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1968, **7**, 754.
- [2] N. Wiberg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1968, **7**, 766.
- [3] E. Çetinkaya, *Doğa Türk Kimya Dergisi*, 1988, **12**, 31.
- [4] H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman, M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 2055.
- [5] M. D. Lemal, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 1761.
- [6] E. Çetinkaya, P. B. Hitchcock, H. A. Jasim, M. F. Lappert, K. Syropoulos, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1992, **1**, 561.
- [7] J. Hocker, R. Merten, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1972, **11**, 964.
- [8] H. W. Wanzlick, A. Ahrens, *Chem. Ber.*, 1964, **97**, 2447.
- [9] M. F. Lappert, R. K. Maskell, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 580.
- [10] D. M. Lemal, A. R. Lovald, K. I. Kawano, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **86**, 2518.
- [11] F. Roeterdink, J. W. Scheeren, W. H. Laarhoven, *Tetrahedron Lett.*, 1983, **24**, 2307.
- [12] B. Çetinkaya, A. Hudson, M. F. Lappert, H. Goldwhite, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1982, 609.
- [13] M. F. Lappert, R. K. Maskell, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **264**, 217.
- [14] B. Alıcı, E. Çetinkaya, B. Çetinkaya, D. Ülkü, M. N. Tahir, *J. Chem. Research*, 1996, 516.
- [15] B. Çetinkaya, E. Çetinkaya, H. Küçükbay, R. Durmaz, *Arzneim. Forsch. / Drug. Res.*, 1996, **46**, 1154.