



ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ \* MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ

**1,3 - DİFENİL - 4,5 - BİS (HİDROKSİİMİNO) -  
İMİDAZOLİDİN ve Ni (II), Co (II), Cu (II),  
Pd (II), UO<sub>2</sub> (VI) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ**

Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
«DOKTOR»  
Ünvanının verilmesi için kabul edilen tezdır.

**Kimya Yük. Müh. Vefa AHSEN**

Tezin Fen Bilimleri Enstitüsüne Verildiği Tarih : 9-5-1984  
Tezin Savunulduğu Tarih : 11-7-1984

Doktorayı Yöneten Öğretim Üyesi : Prof. Dr. Üzer BEKAROĞLU  
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. İbrahim ÜZDEMİR  
: Prof. Dr. Ahmet İSFENDİYAROĞLU

1984

Uludağ Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Dokümantasyon Merkezi



---

**ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ YAYINLARI**  
**YAYIN No. : 4-018-0114**

---

Bu çalışmanın bir b6lümü,

Vefa Ahsen and 6.Bekâroğlu,

"Synthesis of 1,3-diphenyl-4,5-bis(hydroxyimino)-  
imidazolidine and its complexes with nickel(II),  
cobalt(II), copper(II), palladium(II) and uranyl(VI)"

Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-  
Organic Chemistry, U.S.A.

journalince kabul edilmiş olup, baskıdadır.

I.	İ Ç İ N D E K İ L E R	
II.	ÖZET.....	II
III.	SUMMARY.....	IV
1.	GİRİŞ.....	1
1.1.	Çalışmanın amacı ve kapsamı.....	12
2.	KULLANILAN MADDE ve ALETLER.....	13
3.	DENEL BÖLÜM.....	14
3.1.	N,N' difenil-metandiamin (DMD) sentezi.....	14
3.2.	1,3 difenil-4,5-bis(hidroksiimino)-imidazolidin.. (LH <sub>2</sub> ) Sentezi.....	15
3.3.	(LH) <sub>2</sub> Ni kompleksinin sentezi.....	16
3.4.	(LH) <sub>2</sub> Co.H <sub>2</sub> O kompleksinin sentezi.....	17
3.5.	(LH) <sub>2</sub> Cu kompleksinin sentezi.....	17
3.6.	(LH) <sub>2</sub> Pd kompleksinin sentezi.....	18
3.7.	(LH) <sub>2</sub> UO <sub>2</sub> kompleksinin sentezi.....	18
4.	SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	20
4.1.	1,3 Difenil-4,5-bis(hidroksiimino)..... imidazolidin (LH <sub>2</sub> ).....	20
4.2.	(LH) <sub>2</sub> 'nin geçiş metalleri ile kompleksleri.....	23
5.	EKLER.....	29
6.	REFERANSLAR.....	33
7.	ÖZGEÇMİŞ.....	38

## II. ÖZET

Antitümör etkileri incelenmekte olan vic-dioksimlerle, terapötik etkilerden ötürü kullanım alanı bulan imidazolidin türevleri ayrı ayrı birçok çalışmaya konu olmuştur. Bu iki fonksiyonel gurubun bir arada bulunması halinde, her ikisinin özelliklerini ortak olarak bulundurabilecek yeni bir ligandın sentezi ve geçiş metalleriyle oluşturduğu komplekslerin incelenmesi bu çalışmanın esasını oluşturmaktadır.

Bir sekonder amin olan N,N'-difenilmetandiamin ile dikloroglioksim, aşırı NaHCO<sub>3</sub> ihtiva eden etanol çözeltilisinde reaksiyona sokulup 5-üyel heterosiklik imidazolidin halkasının vic-dioksim türevi elde edilmiştir. 1,3-difenil-4,5-bis(hidroksiimino)imidazolidin (LH<sub>2</sub>) ligandının elementel analizi C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> kapalı formülüne çok iyi uymaktadır. Kütle spektrumunda 282 de çıkan moleküler iyonun ait pik, ligandın molekül ağırlığını kesin olarak belirlemektedir. <sup>1</sup>H-n.m.r. spektrumunda nispeten zayıf olana (10.7 ppm) kaymış olan oksim OH protonlarına ait geniş singlet ve i.r. spektrumunda 3340 ve 2800-2600 cm<sup>-1</sup> de çıkan bandlar LH<sub>2</sub>'de oksim protonları ile halkadaki N atomları arasında bir H köprüsünün (O-H...N) mevcudiyetini göstermektedir. Anti-formundaki ligandın bu H-köprülerinin yapıya kazandırdığı kararlılıktan ötürü amphi-formuna dönüşümü mümkün olamamaktadır.

LH<sub>2</sub>'nin Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) ve UO<sub>2</sub>(VI) metal iyonları ile vermiş olduğu kompleksler izole edilmiş, hepsinde de metal/ligand oranının 1:2 olduğu elementel analiz sonuçlarından anlaşılmıştır. Beşli imida-

### III

zolidin halkasından ileri gelen gerginlik nedeniyle, vic-dioksim gurubunda N...N mesafesi arttığından, nikel(II) kompleksi, beklenen kare-düzlemsel yapıdaki kırmızı bileşik olmayıp, magnetik susseptibilite ölçümlerinden de anlaşıldığı gibi, tetrahedral N,O-şelatı halindedir. Co(II) kompleksinde iki vic-dioksim gurubu N,N'-şelatı yaparak bir kare düzlem oluşturmakta, i.r. spektrumuyla da belirlenen H<sub>2</sub>O molekulu kare-piramidin tepesinde yer almaktadır. Magnetik momentinin 3.72 BM olması da bu yapıyı doğrular.

LH<sub>2</sub>'nin Cu(II), Pd(II) ve UO<sub>2</sub>(VI) kompleksleri ise kare düzlemsel yapıdadır. N,N-şelatı oluşumu yanında O-H...O köprülerinin de meydana geldiği i.r. spektrumlarında 1760 cm<sup>-1</sup> de görülen zayıf bending titreşimlerinden anlaşılmıştır.

Sonuç olarak, beşli imidazolidin halkasından ötürü 1,3-difenil-4,5-bis(hidroksiimino)imidazolidin'in gergin bir yapıya sahip olup, bu özellik nikel(II) ile diğer vic-dioksimlerde olduğu gibi kare-düzlemsel değil, tetrahedral bir kompleks vermesine yol açmıştır. İmidazolidin ve vic-dioksimlerin son yıllarda ilgi çeken terapötik etkileri nedeniyle LH<sub>2</sub>'nin bu yönden de araştırılması uygun olacaktır.

## III. SUMMARY

anti-Dichloroglyoxime and cyanogen-di-N-oxide, which is prepared by treating anti-dichloroglyoxime with alkali, have been used frequently in order to prepare vic-dioxime derivatives. When diamino compounds react with these two reactants heterocyclic or macro-heterocyclic dioximes are obtained. The first five-membered heterocyclic vic-dioxime, 1,3-diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)-imidazoline, was synthesized by the reaction of diphenylthiourea with cyanogen-di-N-oxide. 1,4-diphenyl-2,3-bis(hydroxyimino)-piperazine was obtained similarly through the addition reaction of cyanogen-di-N-oxide with N,N'-diphenyl-ethylenediamine.

The square-planar complexes of vic-dioximes with various transition metal ions have been definitely determined. Two hydrogen bridges also adds to the stability of the molecule. In the case of some strained vic-dioximes, the ligand is unable to coordinate through both of the N atoms of the oximes as in the case of  $\beta$ -camphorquinonedioxime.

Special features of the transition metal complexes of diaminoglyoxime derivatives attract attentions since Co(II) and Co(III) complexes of the parent compound have been reported. The anti and amphi isomers of vic-dioximes have been also studied since they form N,N or N,O chelates according to the structure of the ligand.

In the present work, we describe the synthesis of a new five-membered heterocyclic vic-dioxime and its complexes with various transition metal ions.

1,3-Disubstituted derivatives of imidazolidines are

essentially prepared when a suitably  $N,N'$ -disubstituted ethylene diamine is treated with an aldehyde in an inert solvent. The only reported vic-dioxime derivative of imidazolidine, namely 1,3-diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)-imidazoline, could have been prepared from diphenylthiourea with cyanogen-di-N-oxide. Although the rapid hydrolysis of the imidazolidines even in cold, dilute mineral acids brings special limitations, the synthesis of 1,3-diphenyl-4,5-bis(hydroxyimino)-imidazolidine ( $LH_2$ ) is accomplished under various conditions. Both anti-dichloroglyoxime and cyanogen-di-N-oxide is suitable for this reaction, but the highest yield is obtained when anti-dichloroglyoxime and  $N,N'$ -diphenylmethylenediamine react at room temperature in ethanol with excess  $NaHCO_3$  as a buffer.

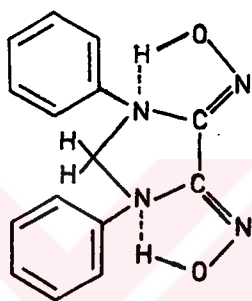
In the  $^1H$ -n.m.r. spectrum of  $LH_2$ , the chemical shift of OH protons appears as a broad single band at relatively low field (10.7 ppm) implying an anti-structure for the vic-dioximes. In the case of amphi-dioximes, the proton of the OH group which is directed towards the N-atom of the other hydroxyimino function participates in an intramolecular H-bonding (O-H...N), so two signals are observed for OH protons.

Methylene protons have been also shifted to  $\delta=5.3$  ppm as a result of the cyclization. In the i.r. spectrum of  $LH_2$ , (OH), (C=N) and (N-O) stretches are observed at 3180, 1675 and 960  $cm^{-1}$  respectively. Other than these characteristic vibrations, a broad band about 2800-2600  $cm^{-1}$  and a narrow band at 3340  $cm^{-1}$  imply the presence of N-H and  $\geq N^+ - H$  groups. Similar i.r. spectra have been also obtained with 1,3-diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)-



## VI

imidazoline and 1,4-diphenyl-2,3-bis(hydroxyimino)-piperazine. Consequently, the i.r. spectra can be interpreted as the formation of O-H...N bridges between O-H groups of oximes and N-atoms of the ring. The non-planar structure of the saturated ring enables this H-bridges. The mass spectrum of  $LH_2$  shows molecular ion peak at 282.

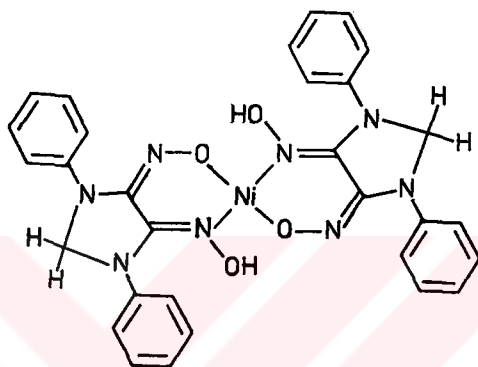


$Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Cu(II)$ ,  $Pd(II)$ , and  $UO_2(VI)$  complexes of  $LH_2$  have been isolated; in all these complexes metal/ligand ratio is 1:2.

$LH_2$  does not give characteristic red anti-dioxime complex with  $Ni(II)$ . The pale-yellow color of  $(LH)_2Ni$  indicates N,O chelation as seen in many amphi-dioximes. The strained imidazolidine ring probably prevents the formation of 5-membered NN-chelates with  $Ni(II)$ . In the case of anti-camphorquinonedioxime( $Hcqd$ ), the failure to obtain  $Ni(II)$  complex has been explained as due to the strained camphor skeleton. The rigid bicyclic skeleton of  $Hcqd$  is thus responsible for larger N...N distance ( $3.0A^\circ$ ). Consequently, if the N-Ni-N angle is taken as  $80^\circ$  as in  $[Ni(dmg)_2]$ , the Ni-N distance is expected to be  $2.3A^\circ$  which is larger than that the value ( $1.85A^\circ$ ) reported for  $[Ni(dmg)_2]$ .  $(LH)_2Ni$  complex has a magnetic moment of

## VII

3.14 B.M. so the complex is not planar as the various diamagnetic NN-chelated vic-dioximes. In  $(LH)_2Ni$ , the tetrahedral distortion is accomplished by the 6-membered chelate ring.



The  $^1H$ -n.m.r. spectra of Ni(II) and Co(II), complexes of  $LH_2$ , are heavily broadened due to the paramagnetism, so the chemical shift values can not be strictly identified.

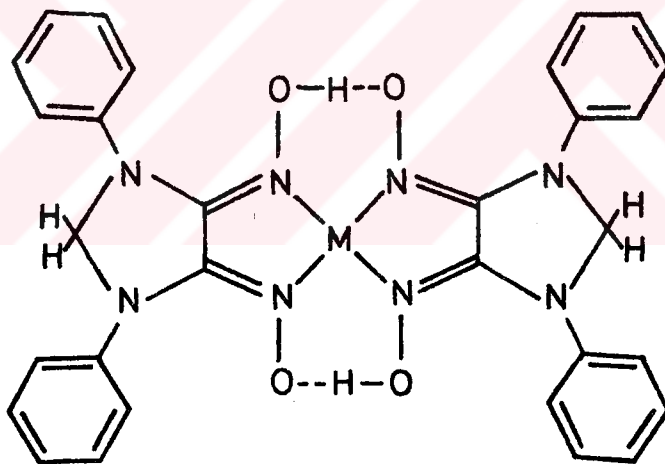
In the brown Co(II) complex of  $LH_2$ , the presence of a coordinated water molecule is shown by the broad absorption at  $3250\text{ cm}^{-1}$  and the elemental analysis agrees with this composition. The magnetic moment of  $Co(LH)_2 \cdot H_2O$  at  $19^\circ C$  is 3.72 B.M. suggesting a square-pyramidal structure.

As is the case for most anti-dioximes,  $LH_2$  forms square-planar complexes with Cu(II), Pd(II), and  $UO_2(VI)$ .  $(LH)_2Cu$  is paramagnetic ( $\mu_{eff} = 1.85$ ) and  $(LH)_2Pd$  is diamagnetic. In all these three complexes, C=N stretching vibrations are not very much effected from N-metal bond formations. The weak bands at  $1760\text{ cm}^{-1}$  are due to (O-H..O)bridges. The characteristic  $\nu(O=U=O)$  vibrations are observed at  $900\text{ cm}^{-1}$  in the i.r. spectrum of  $(LH)_2UO_2$ .

### VIII

In the  $^1\text{H}$ -n.m.r. spectra of  $(\text{LH})_2\text{Pd}$  and  $(\text{LH})_2\text{UO}_2$  in  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , aromatic (6.8-6 ppm, m) and methylene (4.9 ppm, s) protons have been shifted to lower field.

As a result of this work, it may be concluded that 1,3-diphenyl-4,5-bis(hydroxyimino)-imidazolidine has a strained structure because of the five-membered ring. Therefore, a tetrahedral complex is obtained with nickel(II) instead of the usual square-planar vic-dioxime complexes. The therapeutical effects of the ligand should be also investigated since both imidazolidine and vic-dioxime groups are hopeful from this point of view.



## 1. GİRİŞ

Anorganik Kimyanın önemli bir bölümü olan Koordinasyon Kimyası yüzyılımızın hızlı gelişen ve çok sayıda araştırma ve uygulama yapılan bir bilim dalıdır.

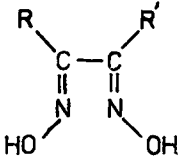
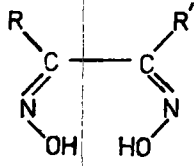
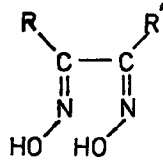
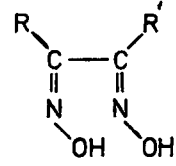
Bir geçiş metal iyonu ile ligand adı verilen elektron verici bir gruptan meydana gelen koordinasyon bileşikler, biyolojik sistemlerin mekanizmalarının öğrenilmesi ve bu sayede gerektiğinde yönlendirici müdahalelerde bulunulması için her geçen gün daha çok önem kazanmaktadır.

Bunun yanı sıra, teknolojiye tekstil boyaları, ilaç sanayi, flotasyon aracı olarak cevher zenginleştirme, suların sertliğinin giderilmesi, antioksidan, dezenfektan ve stabilizatör maddelerin sentezi gibi alanlarda koordinasyon bileşiklerinden yararlanılmaktadır. Ayrıca laboratuvarlarda kalitatif ve kantitatif metal tayinlerinde kompleks yapıcı çeşitli maddeler kullanılmaktadır(1).

Geçiş metalleri ile oluşturdukları komplekslerin ilginç yapıları nedeniyle oksimler ve özellikle vic-dioksimler son yıllarda büyük önem kazanmışlardır.

Mayer tarafından  $\text{>C=N-OH}$  grubu taşıyan maddelere oksi-imin kelimelerinin kısaltılmasıyla "oksim" adı verilmiştir. Oksimler aldehit ve ketonların karakterize ve izole edilmelerinde türevleri olarak kullanılmışlardır(2).

Vic-dioksim adını alan organik ligandlarda ise dört izomerik yapı mümkündür. Bu izomerlerin adlandırılmaları aşağıda görüldüğü şekilde yapılır:

Anti ( $\beta$ )Syn ( $\gamma$ )Amfi ( $\alpha$ )amfi ( $\delta$ )

Ayrıca üç ve dört adet oksim gurubunu aynı molekül üzerinde görmek de mümkün olmaktadır. Fakat bu sonuçların sayısı dioksimlere nazaran oldukça azdır.

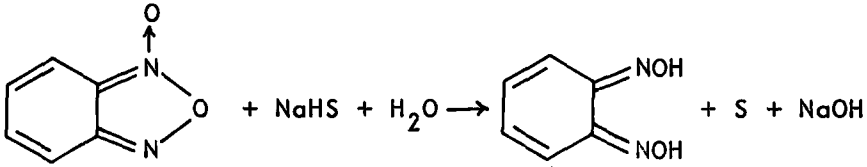
Genellikle renksiz veya açık renkli olan oksimler OH gurupları nedeniyle zayıf asidik  $\text{>C=N}$  gurubu nedeniyle de zayıf bazik karakter gösterirler. Bu amfoter özellikteki maddeler hem mineral asitlerde hem de kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde çözümlenirler.

Vic-dioksim gurupları bir halka üzerinde buldukları zaman, halkanın yapısına bağlı olarak sterik bazı değişmelere maruz kaldıklarından düz zincir yapılarındakilerden ayrı ele alınmalıdır. Hetero atom ihtiva etmeyen halkaların vic-dioksim türevleri genel olarak  $\alpha$ -dikarbonyllerin hidroksilamin ile reaksiyonundan elde edilirken, vic-dioksim gurubuna komşu hetero atom taşıyan bileşikler bu yöntemle hazırlanamazlar(3).

Altılı halka üzerinde vic-dioksim gurubu bulunduran vic-dioksimlerden, üzerinde en çok çalışma yapılanı sikloheksandiondioksimdir. Sikloheksandionun hidroksilaminle reaksiyona sokulmasıyla kolayca ele geçen bu oksimin anti yapıda olduğu da  $^1\text{H-n.m.r.}$  spektrumunda oksim gurubu protonuna ait kimyasal kaymanın 10,02 ppm de tek bir singlet olmasından ve i.r. spektrumunda hidrojen köprüsünün gözlenmemesinden anlaşılmaktadır(4).

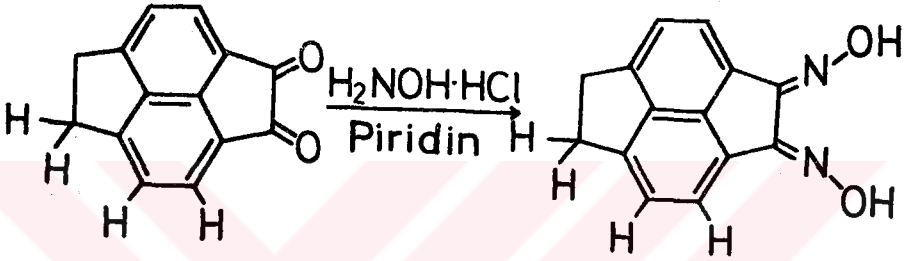
Bilindiği gibi vic-dioksimler eğer amphi yapısında iseler, oksim gruplarından birine ait proton, komşu oksimin azotu ile hidrojen köprüsü oluşturur ve (OH) gruplarının çevreleri farklı olur. Böylece iki ayrı yerde pik gözlenir. Literatürde nioksim olarak da adlandırılan sikloheksandiondioksimin nikel(II)kompleksi, kırmızı renkli, diamagnetik özellik gösteren kare düzlem yapıdadır. Metal ligand oranı 1:2 olup, nikel iyonu azot atomları üzerinden liganda bağlanır . Ligand ve kompleksin i.r. bandları karşılaştırıldığında ligandda  $3380 \text{ cm}^{-1}$  deki  $\nu(\text{O-H})$  komplekste  $1775 \text{ cm}^{-1}$  de, ligandda  $1640 \text{ cm}^{-1}$  deki  $\nu(\text{C=N})$  komplekste  $1575 \text{ cm}^{-1}$  de ve yine ligandda  $960 \text{ cm}^{-1}$  deki  $\nu(\text{N-O})$  bandı komplekste  $1066 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir.  $1775 \text{ cm}^{-1}$  deki absorpsiyon, kompleks teşekkül ettiğinde metal ile dört azot atomunun oluşturduğu kare düzlemde iki adet hidrojen köprüsünün teşekkül ettiğini gösterir(5).

Değişik bir yolla sentezi gerçekleştiren altılı halka üzerindeki vic-dioksimlerden birisi de benzokinondioksimdir. Bu ligand aşağıdaki reaksiyon denklemi gereğince, indirgeme yoluyla elde edilmiştir(6).



Bu oksimin Ni(II), Pd(II) ve Pt(II) kompleksleri yapılabildiği incelenmiştir. Kare düzlemsel komplekslerin elementel iyod ile yükseltgenmesiyle oktahedral Ni(IV),Pt(IV) Pd(IV) kompleksleri elde edilmiş ve bunların kristal oluşumunda kolon yapısında olduğu tespit edilmiştir.

Yine hidroksilamin hidroklorür ile sentez edilen ve yapısında iki tane beşli halka bir de naftalin halkası ihtiva eden bir vic-dioksim 5,6-dihidrosiklopent [f,g]asenaftilen-1,2-diondioksimidir.



Bu ligand güç reaksiyon veren karbonil bileşiklerinin oksimlenmesinde uygulanan bir yönteme göre, çözücü olarak piridin kullanmak suretiyle hidroksilamin ve 5,6-dihidrosiklopent[f,g]asenaftilen-1,2-diondan elde edilmiştir.  $^1\text{H-n.m.r.}$ 'ında 12,1 ppm de tek bir singlet bulunması anti yapısında olduğunu gösterir. Ayrıca i.r. spektrumunda  $3290\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen  $\nu(\text{OH})$  vibrasyonu bu yapıyı doğrular. Çeşitli geçiş metalleri ile kompleks oluşturabildiğinden syn- yapısında bulunması söz konusu değildir.  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Pd(II)}$ ,  $\text{Pt(II)}$  ve  $\text{Cd(II)}$  tuzları ile metal-ligand oranı 1:2 olan kare düzlemsel kompleksler vermiştir. Oktahedral kobalt(III) komplekslerinde ise 1. ve 6. koordinasyonlarda piridin, trietilamin ve trifenilfosfin gibi bir baz ile, bir klorür iyonu yer almıştır. Uranil kompleksinde 1:1 olan metal-ligand oranı, kompleksin (OH) köprüleri ile birbirine

bağlanmış dimerik bir yapıda olabileceğini göstermiştir(7).

5,6-Dihidrosiklopent [f,g]asenaftilen-1,2-dionun aksine asenaftilen-1,2-dion hidroksilamin ile kolay reaksiyon verir ve etanol içerisinde oksim türevi elde edilebilir. Bu vic-dioksimin çeşitli geçiş metalleri ile verdiği komplekslerin yanısıra, kobalt kompleksleri üzerinde yoğun bir çalışma yapılmış, daha önce Schrauzer'in (8) hazırlamış olduğu bis(dimetilglioksimato)kobalt kompleksleri ile benzerlikleri araştırılmıştır. Co-Co bağı ihtiva eden dimer Co(II) komplekslerinin, Schrauzer tarafından hazırlanan dimetilglioksim komplekslerinden daha da kararlı oldukları gözlenmiştir. Co-C bağının stabilitesi açısından süstitüe alkil gurupları ihtiva eden ve reaksiyon ortamının pH'ına bağlı olarak  $\alpha$ - ve  $\beta$ -siyanoetil-bis(1,2-asenaftilendiondioksimato) kobalt (III) kompleksleri elde edilmiştir. Diğer taraftan, 1,2-asenaftilendiondioksim Pt(IV) ile verdiği oktahedral yapıda ve Pt(II), Pd(II) ile oluşturduğu kare düzlemsel yapıdaki kompleksleri de izole edilmiştir(9).

$\alpha, \beta, \gamma$  ve  $\delta$ -Hcqđ olarak gösterilen kamforkinondioksimin dört geometrik izomeri rekristalizasyon ile birbirinden ayrılabilmiştir. Kamfor iskeletindeki beşli ve altılı halkalar molekülün gerilimli bir yapıda olmasına sebep olur ve oksimlerin stereokimyasal yapısını etkiler. Molekül içi hidrojen bağı nedeniyle(OH) stretching titreşimleri  $\alpha$ -Hcqđ de  $3060 \text{ cm}^{-1}$  de  $\delta$ -Hcqđ'de ise  $3120 \text{ cm}^{-1}$  de görülür.  $\beta$ -izomerinde ise (OH) absorpsiyonu daha yüksek frekansa kayar  $3200$  ve  $3390 \text{ cm}^{-1}$ (10).  $\beta$ -Hcqđ'in  $^1\text{H-n.m.r.}$  spektrumunda  $10,5 \text{ ppm}$ 'de (OH) protonu için tek bir singlet tespit edilmişken, molekül içi hidrojen bağından ötürü,  $\alpha$  izomerinde  $11,1$  ve  $11,2 \text{ ppm}$ 'de ve  $\delta$  izomerinde ise,



10,9 ve 11,1 ppm de iki ayrı pik olarak görülmüştür(11). Kırmızı bis-(dimetilglioksimato)nikel(II) kompleksinin çok iyi bilinen kararlı yapısına karşılık  $\beta$ -Hcq'd'nin Ni(II) kompleksi hazırlanmak istendiğinde sarı amorf bir ürün ele geçmiştir. Yapısı tam olarak aydınlatılmamış olan bu bileşiğin oluşum nedeni, kamfor iskeletinin beşli halkasındaki gerginlikten ötürü vic-dioksim gurubundaki (N=C-C=N) açılarındaki meydana gelen artıştır. Dimetil glioksim kompleksinde N...N mesafesi 2,4 Å iken, Hcq'd'de 3,0 Å kadardır. Bu büyük değer esnek dimetilglioksimin aksine,  $\beta$ -Hcq'd'de daha zayıf bir koordinasyonun oluşacağını gösterir. Öte yandan  $\beta$ -Hcq Pd(II), Co(II) ve Fe(II) ile N,N-şelatı oluşturmuştur.  $\alpha$  ve  $\delta$ -Hcq ise beklenildiği gibi, aynı metallere N,O şelatları meydana getirmiştir(10). L- $\beta$ -pinen'den çıkılarak hazırlanan nopinondioksimin anti( $\beta$ )- ve amphi( $\delta$ )- türevlerinde vic-dioksim gurupları altılı halka üzerinde yer almıştır.  $\beta$ -Hcq'd'de olduğu gibi, bir gerginlik söz konusu olmadığından  $\beta$ -izomeri N,N,  $\delta$ -izomeri ise, N,O-şelatları meydana getirmiştir.

vic-Dioksim gurubuna komşu heteroatom ihtiva eden heterosiklik bileşikler, bu tür  $\alpha$ -dikarbonillerin hidrosilamin ile reaksiyonundan elde edilememektedir. Örneğin; difeniltioparabanikasidin bilinen oksimleme yöntemleriyle karbonil guruplarının yerine oksim gurupları sokulamamış ve iki hetero atomlu bu beşli halkanın vic-dioksim türevini elde etmek mümkün olamamıştır. İşte bu tip dioksimlerin sentezi için 1911 de Steinkopf(12) tarafından hazırlanmış olan disiyan-di-N-oksit reaktif olarak kullanılmıştır. Bu yöntem ilk defa Grundmann tarafından 1965 de bazı alifatik ve aromatik aminlere uygulanmıştır. Böy-

lece etilendiaminden 2,3-bis(hidroksiimino)-piperazin, o-fenilendiaminden 2,3-bis(hidroksiimino)-1,2,3,4-tetrahidrokinoksalin elde edilmiştir(13). Daha sonra bu yolla Alexandrau ve arkadaşları(14) O ve S atomları da ihtiva eden altılı halkalar teşkil ederek vic-dioksimler sentez etmiştir. Örnek olarak, o-aminofenolden 2,3-bishidroksiimino-2,3 dihidro-4H benzoksazin ve o-fenilenditiol'den de 2,3-bis hidroksiimino-1,4-benzotian sayılabilir. Bu çalışmalardan disiyan-di-N-oksitin katılma kolaylığı  $NH_2 > SH > OH$  sırasını izlediği anlaşılmıştır. Ele geçen Ürünlerin i.r. spektrumlarında  $3150-3400\text{ cm}^{-1}$  de  $\nu(OH)$   $1635-1655\text{ cm}^{-1}$   $\nu(C=N)$  ve  $955-970\text{ cm}^{-1}$  aralığında da  $\nu(N-O)$  titreşimlerine ait pikler gözlenmiştir(14).

Bu son iki çalışmada elde edilen vic-dioksimlerin tranzisyon metal kompleksleri adı geçen araştırmacılar tarafından incelenmemiştir.

Son yıllarda disiyan-di-N-oksit katılma reaksiyonu sekonder aminlere de uygulanmıştır. Bunun sonucunda N,N'-difeniletiletilendiaminden 1,4-difenil-2,3-bis(hidroksiimino) piperazin ele geçmiştir. Anti formunda olan bu oksimin i.r. spektrumundan  $3250\text{ cm}^{-1}$  de  $\nu(OH)$ ,  $1640\text{ cm}^{-1}$   $\nu(C=N)$  ve  $980\text{ cm}^{-1}$  de  $\nu(N-O)$  titreşimleri gözlenmiştir. Cu(II), Ni(II), Co(II), Co(III) ile oluşturdukları komplekslerde anti-1,4-difenil-2,3-bis(hidroksiimino)piperazin oksim azotları üzerinden koordinasyona girmiş, amphi-türevinde ise, N,O-şelatları oluşmuştur. Hetero atomlu ve vic-dioksim gurubunu ihtiva eden beşli halka sistemi ilk defa difenil tio ürenin disiyan-di-N-oksit ile reaksiyonundan ele geçmiştir.  $^1H$ -n.m.r. spektrumunda (OH) protonuna ait 11,4 ppm'de tek bir pik oluşu ve i.r. spektrumunda da  $3250\text{ cm}^{-1}$  de  $\nu(OH)$  ait absorpsiyon, yapının anti-formunda

olduğuna işaret eder. Bu ligandın anti-formu etilalkolde beş saat kaynatılmakla amphi-formunu vermiştir. Bu sonuncunun  $^1\text{H}$ -n.m.r. da (OH) protonuna ait iki ayrı pik 13,05 ve 11,25 ppm'de gözlenmiştir. Ayrıca i.r. spektrumunda'da amphi yapısına özgü, (O-H) titreşim  $3200\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Ligandın anti-formundan sentez edilen Ni(II) kompleksi kırmızı renkli olup, kare düzlem yapıdadır. Amphi-dioksimde ise, nikel iyonu N ile O atomlarından bağlanır ve sarı-yeşil renkli bir kompleks verir. Bu sonuncunun i.r. spektrumunda anti-Ni(II) kompleksinde  $1700\text{ cm}^{-1}$ 'deki hidrojen köprüsüne ait bending titreşimi gözlenmemekte buna karşılık serbest (OH)lara ait  $3200\text{ cm}^{-1}$  de bir pik gözlenmektedir. Cu(II), Co(II), Co(III)'ün anti-formdaki kompleksleri kahverenkli olup, benzer renkte olan amphi-izomerleri de hazırlanmıştır. Oktahedral kobalt komplekslerinde 1. ve 6. koordinasyonlara piridin, trifenil fosfin ve klorür bağlanmıştır. Bunların içinde sadece trifenil fosfin ve klorürün koordine olduğu kobalt(III) kompleksi yeşil siyah renkte olup, diğerleri kahverenđinin değişik tonlarındadır(15).

vic-Dioksim gurubuna komşu hetero atom ihtiva eden oksimlerin elde edilmelerinde değişik bir yöntem de aminlerin, diklorglioksim ile etanol gibi organik bir çözücüde katı  $\text{NaHCO}_3$  ın aşırısının mevcudiyetinde gerçekleştirilen reaksiyondur. Bu yolla çeşitli sayıda donör atomlara sahip yeni makrosiklik vic-dioksimlerin sentezini yapmak ve bunların geçiş metalleriyle komplekslerini incelemek mümkün olmuştur.

2,3-Bis(hidroksiimino)-1,4-diaza-7,10,13,16,19-pentaksa-(5,6)-(20,21)-dibenzo-sikloheneikoza-5,20-dien ligandı oksim guruplarının azotları üzerinden kare düzlemsel yapı-

da metal/ligand oranı 1:2 olan Cu(II), Ni(II), Co(II), kompleksleri yapmıştır. Bu komplekslerin i.r. spektrumlarında oluşan hidrojen köprülerine ait bandlar  $1725-1720 \text{ cm}^{-1}$  civarında görülmüştür. Ligandın  $^1\text{H-n.m.r.}$ 'ında (OH)'a ait proton  $10,3 \text{ ppm}$ 'de gözlenmiş, komplekslerin ise çözünürlüklerinin azlığı nedeniyle spektrumları alınamamıştır. Aynı ligandla 1:1 oranında Cd(II) ve Zn(II) kompleksleri de sentez edilmiştir. Bu kompleksler taktirinde ligandın iki azotu ve iki hidroksil iyonu metal iyonuna koordine olmuştur. Bu komplekslerde, liganda  $1640 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $\nu(\text{C}=\text{N})$  titreşimi  $1620 \text{ cm}^{-1}$ 'lere kaymakta ve ligandın  $\nu(\text{OH})$  titreşimine ait absorpsiyonlar kaybolmamaktadır. Ayrıca iki hidroksil köprüsüne sahip dimerik yapıda bir de Uranil(VI) kompleksi sentez edilmiş olup, i.r. spektrumunda  $905 \text{ cm}^{-1}$  de  $\nu(\text{O}=\text{U}=\text{O})$ ya ait pik gözlenmiştir. Bu ligandın halka boşluğuna hiç bir tranzisyon metal iyonu girerek kompleks vermemiştir(16).

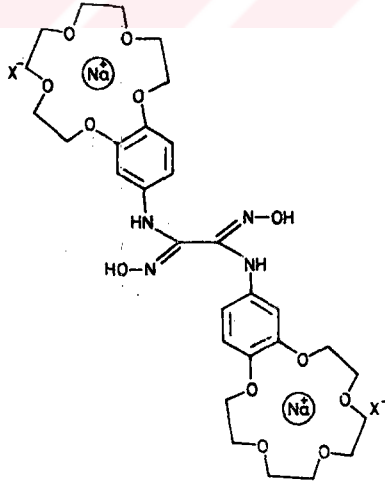
Son bir çalışmada ise, poliaza makrosiklik yapı üzerinde vic-dioksim gurubu taşıyan yeni bir ligandın sentezi gerçekleştirilmiştir. 1,2-bis(o-aminofenilamino) etan ile diklorglioksimden ele geçen bu ligandın adı : 2,3-bis(hidroksiimino)-1,4,7,10-tetraaza-(5,6)-(11,12) dibenzo-siklododeka-5,11-dien'dir.

Bu ligandın önemli bir farkı oksim guruplarından ve makrosiklik halkada bulunan dört adet azot atomu nedeniyle buradan da kompleks teşkil etmesi, böylece metal/ligand oranı 3:2 olan trinükleer kompleksler vermesidir. Ligandın  $^1\text{H-n.m.r.}$  spektrumunda  $12,1 \text{ ppm}$ 'de geniş bir band vic-dioksim gurubunun anti-yapısında olduğunu belirtir. I.r. spektrumunda  $3320 \text{ cm}^{-1}$  de (OH)'a  $1645 \text{ cm}^{-1}$  de (C=N)'e ve  $1015 \text{ cm}^{-1}$  de (N-O) ya ait karakteristik pikler gözlen-

miştir. Bu ligand ile Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II), UO<sub>2</sub>(VI) ile trinükleer kompleksler elde edilmiş, çözünür- lüklerinin azlığı nedeniyle <sup>1</sup>H-n.m.r. spektrumları alı- namadığından yapılar, i.r. spektrumları yardımıyla açık- lanmıştır(17).

Bu tetraaza-makrosiklik vic-dioksimin diğer bir özelliği dimetil sülfoksit içerisinde kaynatıldığı zaman oksim guruplarının indirgenip, sekonder amin guruplarının da yükseltgenmesi ile, tamamen konjüge 12 üyeli bir halka olan dibenzo[b,h]tetraazasiklododesin vermesidir(18).

Vic-dioksime komşu taç eter gurubu taşıyan N,N'-bis (4'-benzo[15-crown-5])diaminogliksim bileşiği sodyum klorür kompleksi halinde elde edilmiştir. Taç eter gurubu molekülün çözünürlüğünü arttırdığından, bu ligandın çe- şitli geçiş metalleri ile oluşturduğu komplekslerin yapısı <sup>1</sup>H-n.m.r spektrumlarından da yararlanılarak aydınlatıl- mıştır(19).



İki azot atomu ihtiva eden tamamen doymuş beşli halkadan oluşan imidazolidin ve türevleri genellikle 1,2 diaminlerin aldehitlerle kondansasyonundan elde edilmiştir. Örneğin; 1,3 difenil imidazolidin ilk defa 1887 de Moss tarafından sentez edilmiştir(20). Daha sonra Wanzlick(21) ve Jaunin(22) aldehitlerin tanınmalarına yarayan 1,2 diamin reaktifleriyle çok sayıda imidazolidin türevi elde etmişlerdir.

Ayrıca imidazolidinler terapötik maksatlarla birçok kere kullanılmışlardır. Gerçekten asidik ortamda(örneğin kanserli hücrelerde) kolay bozunarak aldehit ve aminleri açığa çıkarmaları organizmada aktif maddelerin taşınmaları işinde araç olarak kullanılmalarını sağlamıştır. Streptomisin ve N,N' di-isopropil etilen diamin bu suretle kullanılmıştır(23).

Ayrıca imidazolidin türevlerinden 1,3 difenil imidazolidin tekstilde(Gelled dispersion) baskı boya pastasında (% 0,2 oranında) ve fotoğrafçılıkta süper sensitized maddesi olarak kullanılmıştır.

Bunların dışında bu maddeyle ilgili bazı yeni araştırmalar da mevcuttur olup, madde hakkında spektroskopik veriler elde etmek mümkün olmuştur. Buna göre literatürde alınan NMR spektrumunda fenil protonları 7,4-6,4 ppm arasında  $(\text{>N-CH}_2\text{-N<})$ deki  $(\text{CH}_2)$  protonları 4,6 ppm de diğer  $(\text{CH}_2)$ ler de 3,5 ppm de (singlet) gözlenir(24).

### 1.1. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Antitümör etkileri incelenmekte olan vic-dioksimlerle, terapötik, etkilerden ötürü kullanım alanları bulan imidazolidin türevlerini bir arada taşıyan 1,3-difenil-4,5-bis(hidroksiimino)-imidazolidinin sentez edilmesi ve bazı geçiş metalleri ile oluşturacakları komplekslerin hazırlanması bu çalışmanın amacını teşkil eder.

N,N'-difenilmetandiamin ve anti-dikloroglioksimin, aşırı miktarda sodyum bikarbonat mevcudiyetinde, etanol içerisindeki reaksiyonundan, 1,3-difenil-4,5-bis(hidroksiimino)imidazolidin elde edilmiştir. Bu ligand, Ni(II), Cu(II), Co(II), Pd(II) ve UO<sub>2</sub>(VI) ile metal ligand oranı 1:2 olan kompleksler vermiştir. Ligand ve komplekslerin yapıları elementel analiz, kütle, nükleer magnetik rezonans, infrared, ultraviyole-görünür bölge spektrumları ve magnetik ölçümler yardımıyla aydınlatılmaya çalışılmıştır.

## 2. KULLANILAN ALET VE MADDELER

### 2.1. Maddeler

Bu çalışmada kullanılan maddeler Merck ve Fluka firmalarından temin edilmiştir. Anti-diklorogliksim literatüre göre hazırlanmıştır(12).

### 2.2. Aletler

- Infrared Spektrofotometresi: Perkin-Elmer 598 Model
- U.v.-visible Spektrofotometresi: Varian Techtron 635
- <sup>1</sup>H-n.m.r. Spektrofotometresi: Varian T60-A
- Mass Spektrofotometresi: Varian Mat-711
- pH metre : Metrohm Herisau E 520
- Magnetik Suseptibilite: "Magnet power Supplytype" D-104
- Elementel Analizler: Basel Üniversitesi, İsviçre

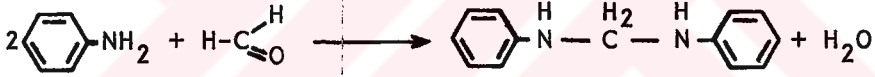


### 3. DENEL BÖLÜM

Bu bölümde ligand ve komplekslerin sentez şekilleri, reaksiyon verimleri, çözümlülükleri, erime noktaları ve komplekslerin Guy metoduna göre manyetik süseptibilite ile U.V. değerleri verilmiştir. Eklerin bulunduğu bölümde de elementel analiz sonuçları tablo I'de, infrared spektrumlarının karakteristik bandları tablo II'de, alınabilen <sup>1</sup>H-n.m.r.spektrumlarına ait bilgiler tablo III'de verilmiştir.

#### 3.1. N,N' Difenil-metan diamin sentezi (DMD)

Dianilino metan adıyla da bilinen bu bileşik, literatürde verilene benzer bir yolla aşağıdaki reaksiyon denklemi uyarınca sentez edilmiştir(25,26).



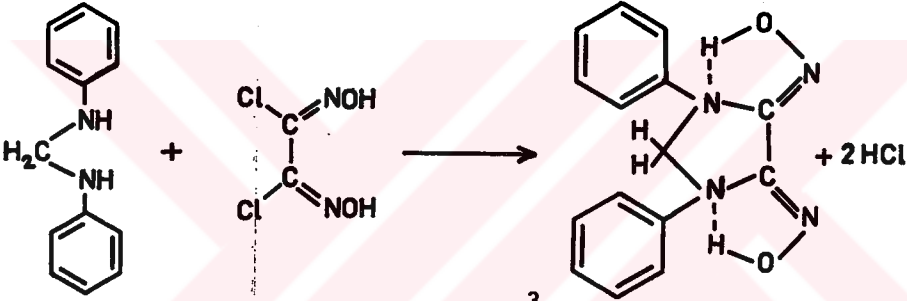
Dibi düz litrelik bir balondaki 186 g (2 mol) anilin içine 50 g (0,9 mol) ince öğütülmüş KOH ve 50 cm<sup>3</sup> etanol katılır. Bu karışım önce 80°C'ye kadar ısıtılır ve kuvvetli bir karıştırma ile içersine % 39 luk formaldehit çözeltisinden 77 g (1 mol) yavaş yavaş eklenir. Balona geri soğutucu takılıp, iki saat 80°C de ısıtma ve karıştırma işlemine devam edilir. Bu sürenin sonunda karışım litrelik bir ayırma hunisine konur. Yağ görünümünde olan üst faz bir behere alınıp, kendi haline bırakılır. Bir gece ile bir haftaya kadar değişen sürelerde bu fazın içersinde cam gibi, renksiz, beş köşeli iri kristaller oluşur. Bir süre de buzdolabında bekletildik-

ten sonra süzülür, az soğuk alkolle yıkanır. Vakumda kurutulduktan sonra kapalı bir kapta saklanır. E.n. 64°C olan DMD nin eldesinde verim kristallenme süresine bağlı olarak % 65-90 arasında değişmektedir.

Dietileter, etanol, kloroform ve benzende çözünür. Etanolde çekilen UV spektrum verileri şöyledir:

$\lambda_{\max}$  : 209( $\epsilon=15049$ ), 240( $\epsilon=18415$ ), 288( $\epsilon=3168$ ) nm.

### 3.2. 1,3 Difenil-4,5 bis(hidroksiimino)-imidazolidin(LH<sub>2</sub>)



7,92 g (40 mmol) DMD 200 cm<sup>3</sup> etanolde, oda sıcaklığında 500 cm<sup>3</sup> lük bir erlenmayerde karıştırılarak çözülür. Reaksiyondan açığa çıkması beklenen klorür asidini nötralleştirebilecek olan NaHCO<sub>3</sub> miktarının yaklaşık iki katına tekabül eden 12 g NaHCO<sub>3</sub>, ince toz edilmiş halde ilâve edilir. Karıştırılan bu süspansiyona oda sıcaklığında 6,28 g (40 mmol) anti-diklorogliksimin 70 cm<sup>3</sup> etanoldeki çözeltisi damla damla yaklaşık beş saatlik bir sürede katılır ve iki saat daha karıştırma işlemine devam edilir. Çözelti süzülerek, süzuntu buharlaştırıldığında 0,1 g krem renkli bir bakiye kalır. Çökeltideki LH<sub>2</sub> ise, NaHCO<sub>3</sub> fazlasından ve oluşan NaCl den, karışımı 500 cm<sup>3</sup> saf suyla 10 dakika karıştırmak ve süzmekle ele geçer. Bol suyla tekrar tekrar yıkanan

LH<sub>2</sub> son olarak soğuk alkolle yıkanır ve kurutulur. Verim 6 g (% 53) olup, madde krem rengindedir. Etanolden kristallendirildiğinde 5,14 g (% 45) LH<sub>2</sub> ele geçer. Erime noktası: 194°C (bozunma).

U.V. spektrumu:  $\lambda_{\max}$  (etanol): 203 ( $\epsilon=33000$ ), 239 ( $\epsilon=26250$ ), 285 ( $\epsilon=15500$ ) nm.

LH<sub>2</sub>, dimetilsülfoksit, dimetil formamid, trifluorasetik asitte çözünür. Dioksan, etanol ve piridinde de az çözünmektedir.

### 3.3. (LH)<sub>2</sub>Ni Kompleksinin Sentezi

0,564 g (2 mmol) LH<sub>2</sub>, 200 cm<sup>3</sup> etanolde karıştırılarak ve ısıtılarak çözülür. pH'ı 8 civarında olan bu çözeltiye yavaş yavaş 400 ml 75-80°C sıcaklığındaki saf su ilâve edilir. Bu karışımın pH'sı 6,5 olup, herhangi bir çökme olmaz. Bu sıcak çözeltiye 0,237 g (1 mmol) NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O nun 20 ml etanoldeki çözeltisi ilâve edilince pH 4,5'a düşer. Karıştırılan çözeltiye 0,1 N KOH'in alkollü çözeltisi ilâve edilir ve pH 5,5 civarında açık sarı-yeşil renkli bir çökelti oluşmaya başlar. Baz çözeltisinden 20 ml ilâve edilip (pH=8,5), 10 dakika daha karıştırma ve ısıtma işlemine devam edilir. Ortamda reaksiyona girmeden kalmış muhtemel ligand fazlasının çökmesini önlemek için karışım sıcak sıcak süzülür ve sıcak alkol su (1:2 oranında) karışımıyla tekrar tekrar yıkanır ve kurutulur. Verim: 0,40 g (% 64) olup, ürün 196°C de bozunur.  $\mu_{\text{eff}}=3,12$  B.M.

$\lambda_{\max}$  (etanol): 205 ( $\epsilon=7000$ ), 247 ( $\epsilon=44000$ ), 285 ( $\epsilon=38000$ ) nm.

Madde trifluorasetik asit, asetik asit, dimetilsülfoksit, dimetil formamid dioxan, piridinde çok, metanol, etanol ve aseton da çözünür diğer organik çözümlerde ve

suda çözünmez.

### 3.4. (LH)<sub>2</sub>Co.H<sub>2</sub>O Kompleksinin Sentezi

0,564 g (2 mmol) LH<sub>2</sub> nin 200 cm<sup>3</sup> sıcak etanoldeki çözeltisine 0,238 g (1 mmol) CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O nun 20 ml etanoldeki çözeltisi karıştırılarak ilâve edilir. pH 8 den 4,5'e düşer ve renksiz çözelti kahverengi olur. Bu sıcak çözeltiye karıştırılarak 0,1 N KOH'in etanoldeki çözeltisi damla damla ilâve edilir. pH 7'ye yaklaştığında kahverengi kompleks çöker. Fazla baz ilâvesi yapılırsa çöken kompleks tekrar çözünür. Bunu önlemek için pH=7 nin üzerine çıkılmamalıdır. Böylece ele geçen kompleks süzülüp, az soğuk alkol ve eterle yıkanarak kurutulur. Verimi: 0,190 g (% 30) olan bu kompleks 310°C ye kadar bir değişikliğe uğramaz.  $\mu_{\text{eff}} = 3.72$  B.M.

U.V.  $\lambda_{\text{max}}$  (d.m.f.): 265( $\epsilon=30530$ ), 273( $\epsilon=26520$ ) nm.

Madde trifluorasetik asid, asetik asid, dimetilformamid, dioxan, piridinde çok, alkol ve asetonunda az çözünür, diğer organik çözücülerde ve suda çözünmez.

### 3.5. (LH)<sub>2</sub>Cu Kompleksinin Sentezi

0,564 g (2 mmol) LH<sub>2</sub> 200 ml sıcak etanolde karıştırılarak çözülür. Bu renksiz çözeltiye yavaş yavaş 0,170 g CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O nun 20 ml alkoldeki çözeltisi ilâve edildiğinde renk koyu kahveye döner. pH'ı 3,2 olan bu çözelti karıştırılarak ısıtılır ve 0,1 N KOH'in alkoldeki çözeltisinden damla damla 20 cm<sup>3</sup> ilâve edilince pH 9 olur ve kompleks tamamen çöker. Bu çökelti süzülür, sıcak alkol aseton ve eterle yıkanır. Süzüntü renksizdir. Verim: 0,520 g (% 83) olup, madde 205°C de bozunur.

$\mu_{\text{eff}} = 1,85 \text{ B.M.}$

U.V.:  $\lambda_{\text{max}}$  (piridin): 295( $\epsilon=25120$ ), 310( $\epsilon=17430$ ) nm.

Kompleks sadece piridinde çözünür.

### 3.6. $(\text{LH})_2\text{Pd}$ Komplekslerinin Sentezi

0,177 g (1 mmol)  $\text{PdCl}_2$  ve 0,118 g (2 mmol) NaCl karıştırılıp iyice öğütüldükten sonra 100  $\text{cm}^3$  etanolde hafifçe ısıtılarak çözülür. Çözünmemiş kısım varsa süzülür. Bu şekilde ele geçen  $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$  çözeltisi 0,564 g (2 mmol)  $\text{LH}_2$ 'nin 200  $\text{cm}^3$  etanoldeki çözeltisine yavaş,yavaş katılır. pH'ı 2,5 olan berrak turuncu renkli bu çözeltiye karıştırılarak 0,1 N alkollü KOH çözeltisi ilâve edilir. pH 5'te sarı turuncu kompleks çökmeye başlar. Toplam 20  $\text{cm}^3$  KOH çözeltisi katıldığında pH 7 olur ve kompleks tamamen çöker.

Madde süzülerek, alkol ve asetonla yıkanıp, dietil eterle kurutulur.

Verim: 0,41 g (% 61) dir. E.N.:205°C(bozunma),

$\mu_{\text{eff}}$ : diamagnetik.

U.V.:  $\lambda_{\text{max}}$  (asetik asid): 247( $\epsilon=49330$ ), 283( $\epsilon=39290$ ), 312( $\epsilon=35950$ ) nm.

Trifluor asetik asid ve asetik asid dışında hiçbir çözücüde çözünmez.

### 3.7. $(\text{LH})_2\text{UO}_2$ Kompleksinin Sentezi

0,564 g (2 mmol)  $\text{LH}_2$ 'nin 200  $\text{cm}^3$  etanoldeki sıcak (70°C) çözeltisine 0,424 g (1 mmol)  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nun 20  $\text{cm}^3$  etanoldeki çözeltisi damla damla ve karıştırılarak ilâve edilir. Kanarya sarısı kompleks hemen çöker. Süzülür, süzüntü renksizdir. Alkole, asetonla ve

dietileterle yıkanıp, kurutulur. Verim: 0,605 g (% 72) olup, kompleks 236°C de bozunur.

U.V.  $\lambda_{\max}$  (asetik asid): 248( $\epsilon=24130$ ), 270( $\epsilon=48660$ ), 283( $\epsilon=54560$ ) nm.

Trifluorasetik asid ve asetik asid dışında hiçbir çözücüde çözünmez.

#### 4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

##### 4.1. 1,3-Difenil-4,5-bis(hidroksiimino)-imidazolidin(LH<sub>2</sub>)

N,N'-Difenilmetandiamin(DMD) ilk defa 1894 de Eberhardt(25) tarafından anilin ile formaldehidin bazik ortamda kondenzasyonundan sentez edilmiş, daha sonra birçok araştırmalarda kullanılmış olmasına karşılık ancak 1974 deki bir çalışmada maddenin <sup>1</sup>H-n.m.r. spektrumuyla ilgili bilgi verilmiştir. DMD'deki metilen protonları için bildirilen değer δ=4,45 ppm'dir.

N,N'-Difenilmetandiaminden çıkarak imidazolidin halkası ihtiva eden vic-dioksimin sentezi ancak siyanojen-di-N-oksit katılma reaksiyonu ile mümkün olabilmiştir(15). Zira amid yapısındaki NH gurupları anti-dikloroglioksim ile doğrudan reaksiyon verememektedir. Bu çalışmada sekonder bir amin olan N,N'-difenilmetandan çıkılarak LH<sub>2</sub>'nin sentezi hem siyanojen-di-N-oksit, hem de anti-dikloroglioksim ile gerçekleştirilmiştir. Ancak anti-dikloroglioksim ile hem reaksiyon şartlarının kolaylığı, hem de verimin yüksek olması LH<sub>2</sub>'nin bu yöntemle sentezine ağırlık verilmesine sebep olmuştur. Elementel analiz sonuçlarına göre C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> kapalı formülüne çok iyi uyum gösterdiği belirlenen ligandın yapısı spektral yöntemler yardımıyla açıklığa kavuşmuştur.

Kütle spektrumunda moleküler iyon (M<sup>+</sup>/e) tekabül eden 282'deki pik, organik bileşiğin polimerik bir yapıda olmadığını ve N,N'-difenil-metandiamin ile anti-dikloroglioksimin 1:1 oranında reaksiyona girdiğini göstermektedir.

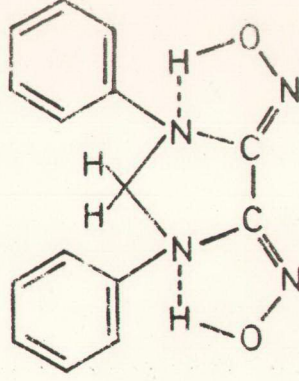
LH<sub>2</sub>'nin <sup>1</sup>H-n.m.r. spektrumunda metilen gurubuna ait pik 5.3 ppm'e kaymaktadır. Bu kaymanın sebebi teşekkül

eden halkadaki iki hidroksiimino gurubudur. Bu guruplar halkada sadece metilen gurubu üzerinde kalan iki protonun önemli ölçüde zayıf alana kaymalarına sebep olmaktadır. Spektrumda oksim protonlarına ait 10.7 ppm'de geniş bir singlet ve aromatik protonlara ait 7.5-6.9 ppm'de bir multipllet mevcuttur. D<sub>2</sub>O ilâvesinden sonra alınan spektrumda 10.7 ppm'deki pik kaybolmaktadır. (OH) protonlarının değişebilir proton özelliğinde olduğu bilindiğinden, bu beklenen bir sonuçtur. Ayrıca (OH) protonuna ait tek bir singletin görülmesi oksimlerin anti-formunda olduğuna işaret eder(7,11,15).

DMD'nin i.r. spektrumunda 3400 ve 3360 cm<sup>-1</sup> de gözlenen (NH) gurubuna ait simetrik ve asimetrik stretching titreşimleri halka oluşumu neticesinde kaybolmuştur. Öte yandan LH<sub>2</sub>'nin i.r. spektrumunda 2800-2600 cm<sup>-1</sup> deki geniş band ve 3340 cm<sup>-1</sup> deki keskin band ( $\text{>N}^+\text{-H}$ ) ve (N-H) guruplarının bulunduğunu gösterir. LH<sub>2</sub> için böyle bir yapı ancak (O-H) protonları ile düzlem yapıda olmayan halkadaki azot atomu arasında bir H-köprüsü oluşumu (O-H...N) şeklinde izah edilebilir. Zaten <sup>1</sup>H-n.m.r. spektrumunda (O-H) protonlarının oldukça zayıf alanda görülmesi de böyle bir yapıyı doğrular. Doymuş heterosiklik halkalar üzerinde vic-dioksim gurupları taşıyan 1,3-difenil-2-tiokso-4,5-bis(hidroksiimino)imidazolin(15) ve 1,4-difenil-2,3-bis(hidroksiimino)-piperazin'in(3) i.r. spektrumlarında da benzer absorpsiyonlar görülmüştür. Bu verilere dayanarak LH<sub>2</sub>'nin yapısı (Şekil 4.1)'de ve Kalotten model fotoğrafı da (Şekil 4.2)'de verilmiştir.

I.r. spektrumunda vic-dioksim gurubuna ait karakteristik absorpsiyonlar  $\nu(\text{O-H})$ ,  $\nu(\text{C=N})$  ve  $\nu(\text{N-O})$  titreşimleri sırayla; 3180, 1675 ve 960 cm<sup>-1</sup> de gözlenmiştir ve





Şekil 4.1. 1,3 difenil-4,5-bis(hidroksiimino)-imidazolidin ( $LH_2$ )



Şekil 4.2.  $LH_2$ 'nin Kalotten Model Fotoğrafı

C: Siyah, H: Sarı, O: Kırmızı,  
N: Kahverengi

bu değerler literatürde verilenlere uyar(3,7,15-17,19).

Anti-formunda elde edilen  $LH_2$ 'nin amphi-formuna dönüştürülmesi amacıyla ligand uzun süre etanol içerisinde geri soğutucu altında kaynatılmış, fakat herhangi bir dönüşümün olduğu tesbit edilememiştir. Bunun sebebi (Şekil 4.1 de) görülen (O-H...N) köprülerinin anti-formunu daha fazla kararlı kılmasıdır.

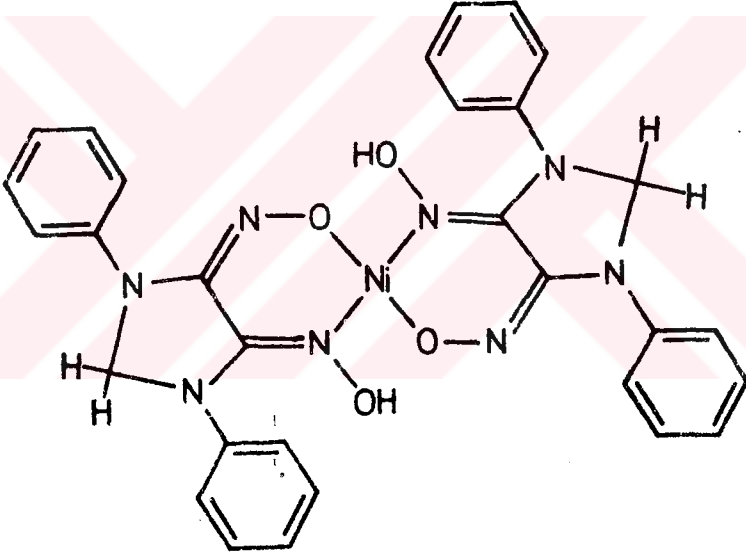
#### 4.2. $LH_2$ 'nin Geçiş Metalleri ile Kompleksleri

$LH_2$ 'nin Ni(II), Co(II), Cu(II), Pd(II) ve  $UO_2$ (VI) metal iyonları ile vermiş olduğu kompleksler izole edilmiş, bu komplekslerin hepsinde de metal-ligand oranının 1:2 olduğu elementel analiz sonuçlarından anlaşılmıştır.

Ni(II) iyonu  $LH_2$  ile anti-dioksimler için karakteristik olan kırmızı renkli kompleks vermemiştir(2).  $(LH)_2Ni$  kompleksinin açık sarı rengi, amphi-dioksimlerde görüldüğü gibi, N,O-şelatı oluştuğuna işaret eder. Bundan ötürü, gergin imidazolidin halkasının 5-üyelı N,N-şelatı oluşumunu engellediği sonucuna varılır. Benzer bir durumda, anti-kamforkinondioksim(Hcqd) ile Ni(II) kompleksinin elde edilememesi vic-dioksim gurubunun bağlı bulunduğu kamfor iskeletindeki beşli halkanın gergin yapısına atfedilmiştir(10). Hcqd'deki esnek olmayan iki halkalı iskelet oksimlerdeki(N...N) mesafesinin( $3.0 \text{ \AA}$ ) daha büyük olmasına yol açar. Bis(dimetilglioksimato) nikel(II)  $[Ni(dmg)_2]$  kompleksinde olduğu gibi, (N-Ni-N) açısı  $80^\circ$  alınırsa, Ni-N uzaklığının  $2.3 \text{ \AA}$  olması beklenir ki bu değer  $[Ni(dmg)_2]$  için verilen  $1,85 \text{ \AA}$  ve bis(diaminoglioksimato)kobalt(II)diaminoglioksim için verilen  $1,885 \text{ \AA}$ 'luk mesafelerden çok büyüktür(27-30). Bundan ötürü Ni(II) takdirinde N,N'-şelatı oluşması müm-

kUn olmamaktadır.

Öte yandan  $(LH)_2Ni$  kompleksi magnetik momentinin ( $\mu_{eff}$ ) 3.14 B.M. olması,  $d^8$ -konfigürasyonundaki nikelin kare-düzlemsel bir kompleks oluşturmadığını ve çiftleşmemiş iki elektronu bulunan tetrahedral bir kompleksin meydana geldiğini göstermektedir. Beşli şelât halkası ile mümkün olmayan tetrahedral distorsiyon, 6-üyelî N,O şelâti ile başarılmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3.  $(LH)_2Ni$  Kompleksi

I.r. spektrumu da,  $3180\text{ cm}^{-1}$  de gösterdiği stretching titreşim bandı ile bu komplekste (O-H) gurubunun mevcut olduğunu ve  $1700\text{ cm}^{-1}$  civarında herhangi bir absorpsiyon bulunmamasıyla de (O-H...O) köprüsünün oluşmadığını ispatlamaktadır.

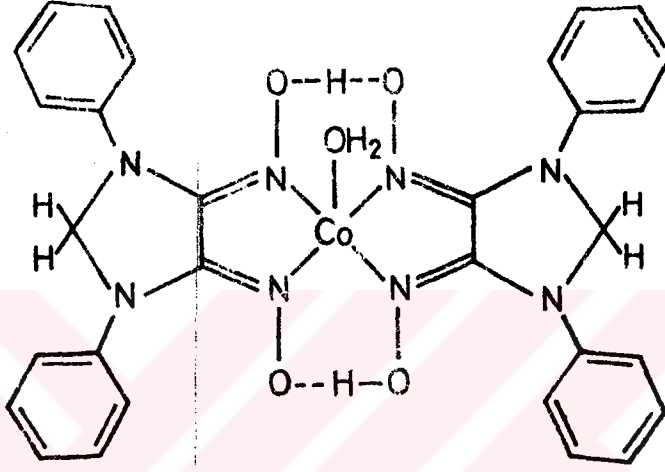
Ni(II) ve kobalt(II) komplekslerinin trifluoroasetik

asit içerisinde alınabilen  $^1\text{H}$ -n.m.r. spektrumlarında, bileşiklerin paramagnetik olması nedeniyle bandlar geniş olup, aromatik ve metilen protonları beklenen kimyasal kayma değerlerini vermiştir. 11,0-10,5 ppm arasında çözücüye ait geniş banddan ötürü, (N-OH) protonlarını ise tesbit etmek mümkün değildir. Ligandın i.r. spektrumunda 2800-2600  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen ve molekül içi ( $\geq\text{N}\dots\text{O}-\text{H}$ ) köprüsüne atfedilen geniş bandın, komplekslerin spektrumlarında ortaya çıkmaması, söz konusu köprüünün metal iyonu ile etkileşim sonucunda bozulduğunu göstermektedir.

Metal-ligand oranı 1:2 olan kahve renkli Co(II) kompleksinin i.r. spektrumunda 1760  $\text{cm}^{-1}$  de (O-H...O) köprüsünün bending titreşimleri mevcuttur. Ayrıca 3250  $\text{cm}^{-1}$ 'de metal iyonu ile koordinasyona girmiş ( $\text{H}_2\text{O}$ ) molekülünün stretching titreşimleri görülmektedir. Gouy yöntemine göre ölçülen magnetik momentinin 3.72 B.M. olması, bazı diğer Co(II) komplekslerinde olduğu gibi, kare-piramidal bir yapıyı akla getirmektedir(10). İki  $\text{LH}_2$  molekülü Co(II) ile N-atamları üzerinden koordinasyona girerek kare düzlemsel bir yapı oluşturmakta, ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ise piramidin tepe noktasında yer almaktadır(Şekil 4.4).

Pekçok anti-dioksim gibi  $\text{LH}_2$  de Cu(II), Pd(II) ve  $\text{UO}_2(\text{VI})$  ile kare-düzlemsel kompleksler oluşturmaktadır. Bu komplekslerin yapısı konusunda en kesin bilgiyi magnetik ölçümler sağlamaktadır. Molekülün geometrisine bağlı olarak d-elektronları farklı yarımalar göstermekte ve çiftleşmemiş elektron sayısı da buna göre değişmektedir. Örneğin;  $d^8$ -konfigurasyonundaki Pd(II) iyonunun oktahedral ve tetrahedral alanlarda çiftleşmemiş iki elektronu bulunmakta, kare-düzlemsel alanda ise,  $d_{x^2-y^2}$  dışında bütün d-orbitallerinin herbirinde çiftleşmiş iki elektron yer

almaktadır.



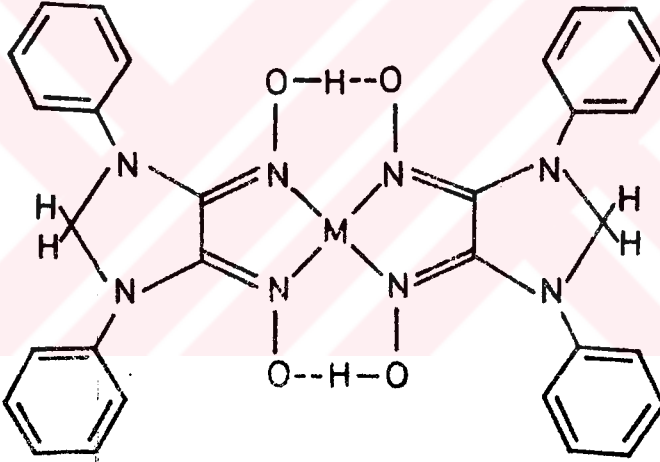
Şekil 4.4.  $(LH)_2Co.H_2O$  Kompleksi

Molekülde çiftleşmemiş paralel spinli elektronların sayısı ( $n$ ) ile, magnetik moment arasındaki bağıntıyı veren "spin-only" formülüne göre  $\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)}$  dir. Buna göre, Pd(II) kompleksi tetrahedral veya oktahedral olduğu takdirde  $\mu_{eff} = \sqrt{2(2+2)} = 2.83$  BM civarında olacak, kare düzlemsel yapıda ise diamagnetik özellik gösterecektir. Magnetik susseptibilite ölçümleri kare-düzlemsel yapıya uygun olarak  $(LH)_2Pd$ 'un diamagnetik olduğunu,  $(LH)_2Cu$ 'ın ise,  $d^9$ -konfigurasyonunda tek elektronu bulunan molekül için  $\mu_{eff} = 1.85$  BM değerini verdiğini göstermiştir.

N,N-şelatı yapan bu komplekslerin i.r. spektrumlarında N-Metal bağı oluşumundan ötürü (C=N) stretching

titreşimlerinde önemli bir değişme olmamış, yalnız 1760  $\text{cm}^{-1}$ 'de (O-H...O) köprüsüne ait zayıf bending titreşimleri görülmüştür.  $(\text{LH})_2\text{UO}_2$ 'de ise karakteristik (O=U=O) stretching absorpsiyonu 900  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkmıştır(31).

$\text{CF}_3\text{COOH}$  içersinde alınan  $^1\text{H}$ -n.m.r. spektrumlarında aromatik (6.8-6 ppm, m) ve metilen (4.9 ppm, s) protonlarının kimyasal kayma değerleri beklenen yerlerde çıkmıştır(Şekil 4.5).



Şekil 4.5.  $(\text{LH})_2\text{M}$  Kompleksleri [ $\text{M} = \text{Cu}(\text{II}), \text{Pd}(\text{II}), \text{UO}_2(\text{VI})$ ]

Bu çalışmalardan 1,3-difenil-4,5-bis(hidroksiimino) imidazolidin'in beşli imidazolidin halkasından ötürü gergin bir yapıya sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Ligandın bu özelliğinden dolayı, nikel(II) ile diğer vic-dioksimlerde olduğu gibi kare-düzlemsel değil, tetra-

hedral bir kompleks vermiştir. İmidazolidin ve vic-dioksimlerin son yıllarda ilgi çeken terapötik etkileri nedeniyle LH<sub>2</sub>'nin bu yönden de araştırılması uygun olacağı düşünülerek NCI'ye gönderilecektir.



## 5. EKLER

Tablo I :  $LH_2$  ve komplekslerinin elementel analiz sonuçları ve komplekslerin manyetik süseptibiliteleri.

Tablo II : DMD,  $LH_2$  ve komplekslerinin karakteristik I.r. bandları (KBr tablet).

Tablo III :  $LH_2$  ve komplekslerinin  $^1H$ -n.m.r. spektrumlarının verileri.



Tablo I  
LH<sub>2</sub> ve Komplekslerinin Elementel Analiz Sonuçları ve Komplekslerin Manyetik Suszeptibiliteleri

Bileşik	$\mu_{\text{eff}}$	%C	Hesaplanan(Bulunan)		
			%H	%N	%M
LH <sub>2</sub>	-	63,82 (63,47)	4,96 (5,03)	19,86 (19,90)	-
(LH) <sub>2</sub> Ni	3,14	57,99 (57,80)	4,18 (4,15)	18,04 (17,90)	9,45 (9,24)
(LH) <sub>2</sub> Co.H <sub>2</sub> O	3,72	56,34 (56,20)	4,30 (4,22)	17,53 (17,40)	9,22 (9,02)
(LH) <sub>2</sub> Cu	1,85	57,50 (57,38)	4,15 (4,03)	17,90 (17,78)	10,15 (10,01)
(LH) <sub>2</sub> Pd	diamanyetik	53,86 (53,70)	3,88 (3,86)	16,75 (16,70)	15,91 (15,83)
(LH) <sub>2</sub> UO <sub>2</sub>	-	43,26 (43,55)	3,13 (3,16)	13,46 (13,58)	28,60 (28,35)

Tablo II

DMD, LH<sub>2</sub> ve Komplekslerinin Karakteristik I.r. Bandları(cm<sup>-1</sup>)(KBr tablet)

Bileşik	OH ν	CH Arom ν	C-H Alif ν	O-H...O δ	C=N ν	N-O ν	Diğer
DMD	-	-	2910-2840	-	-	-	3400 ve 3360 ν(N-H) 1595 δ(N-H) 3340 ν(N-H) 2800-2600(≥N <sup>+</sup> -H)
LH <sub>2</sub>	3180	3060	2940	-	1675	960	
(LH) <sub>2</sub> Ni	3180	3050	2920	-	1640	950	-
(LH) <sub>2</sub> Co.H <sub>2</sub> O	-	3050	2920	1760	1630	960	3250
(LH) <sub>2</sub> Cu	-	3050	2920	1760	1635	940	-
(LH) <sub>2</sub> Pd	-	3050	2920	1760	1650	960	-
(LH) <sub>2</sub> (UO) <sub>2</sub>	-	3045	2910	1760	1635	990	900 ν(O=U=O)

Tablo III  
 $\text{LH}_2$  ve Komplekslerinin  $^1\text{H-n.m.r.}$  Spektrumlarının Verileri

Bileşik	OH	H-Aromatik	$\text{CH}_2$
$\text{LH}_2^a$	10,7 s (2H)	7,5-6,9 m (10H)	5,3 s (2H)
$(\text{LH})_2\text{Ni}^b$	c	6,8-6,0 m (20H)	4,5 s (4H)
$(\text{LH})_2\text{Co}\cdot\text{H}_2\text{O}^b$	c	6,7-6,0 m (20H)	4,6 s (4H)
$(\text{LH})_2\text{Pd}^b$	c	6,8-6,0 m (20H)	4,9 s (4H)
$(\text{LH})_2\text{UO}_2^b$	c	7,2-6,5 m (20H)	5 s (4H)

a : Dimetilsülfoksitde çekilmiştir.

b : Trifluorasetik asitte çekilmiştir.

c : Çözünün absorpsiyonu nedeniyle OH protonları gözlenmemiştir.

s : singlet

m : multipllet

## 6. REFERANSLAR

1. Bekâroğlu, Ö., "Koordinasyon Kimyası", İstanbul, İ.Ü. Yayınları 1972, p.537.
2. Smith, P.A.S., "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds", Vol.II., New York, Benjamin, p.29-68(1966).
3. Gök, Y. and Bekâroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of some New  $\alpha$ -Dioximes, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 11, (1981), 621-631.
4. Kleinspehn, G.G., Jung, J.A. and Studniarz, S.A., The Chemical Shift of the Hydroxyl Proton of Oximes in Dimethyl Sulfoxide, Journal of Organic Chemistry, 32, (1966), 460-462.
5. "Gmelins Handbuch Der Anorganischen Chemie Nickel, Teil C, Lieferung 2", Weinheim, Verlag Chemie, 1969, p.869.
6. Bélombé, M.M., Bis(1,2-Benzochinondioximato)komplexe mit gemischter wertigkeit, Heidelberg Üniversitesi, (Batı Almanya), Doktora tezi, 1974.
7. GÜL, A., Bekâroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of 5,6-Dihidrocyclopent[f,g]acenaphtylene-1,2-dionedioxime, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 12, (1982), 889.
8. Schrauzer, G.N., Kohnle, J., Coenzyme B<sub>12</sub>-Modelle, Chemische Berichte, 97, (1964), 3056-3064.
9. Tan, N., Bekâroğlu, Ö., Synthesis of some Organometallic Compounds of 1,2-Acenaphtylene-dione dioxime and Comparison with B<sub>12</sub> Model Compounds, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 13, (1983), 667.

10. Nakamura, A., Konishi, A., and Otsuka, S., Chiral Metal Complexes. Part 5. Co(II) and Some Other Transition-Metal Complexes of Chiral vic-Dioximate Ligands derived from D-Camphor and L- $\beta$ -Pinene, Journal of the Chemical Society-Dalton (1979), 488.
11. Pedersen, S.B. and Larsen, E., anti-amphi and cis-trans Isomerisms in Some Bis(dioximato) nickel(II) Complexes, Acta Chemica Scandinavica, 27, (1973), 3291.
12. Steinkopf, W. und Jürgens, B., Aliphatic Nitro Compounds. X. Hydroxamyl Chlorides, Journal für praktische Chemie, 83, (1911), 468.
13. Grundman, C., Mini, V., Dean, J.M. and Frommeld, H.D., Über Nitriloxide, IV-Dicyan-di-N-oxyd, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 687, (1965), 191-214.
14. Alexandrou, E.N. and Nicolaidis, N.N., Addition Reactions of Cyanogen Di-N-oxide, Journal of the Chemical Society(C), (1969), 2319-2322.
15. Serin, S. and Bekâroğlu, Ö., The Synthesis and Complex Formation of Stereoisomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxo-4,5-bis(hydroxyimino)imidazoline, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 496, (1983), 197-204.
16. Karadeniz, K. and Bekâroğlu, Ö., The Syntheses and Complex Formation of Four New Macrocyclic vic-Dioximes, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 13, (1983), 1029.
17. Bank, C. and Bekâroğlu, Ö., The Syntheses and Complex Formation of Dibenzo[e,k]-2,3-bis(hydroximino)-1,4,7,10-tetraaza-2,3,8,9-tetrahydrocyclododecine,

Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 13, (1983), 1047.

18. Bank, C., Trefzer, K., Gül, A., and Bekâroğlu, Ö., Synthesis of Dibenzo[b,h][1,4,7,10]tetraaza-cyclododecine, Journal of Chemical Research, baskıda.
19. Gül, A., and Bekâroğlu, Ö., Syntheses of N,N'-Bis(4'-Benzo[15-Crown-5])diaminoglyoxime and its Complexes with Copper(II), Nickel(II), Cobalt(III), Palladium(II) and Uranyl(VI), Journal of The Chemical Society, Dalton Transactions, (1983), 2537.
20. Moss, F., Ueber einige Condensationsproducte von Aethylenanilin mit Aldehyden, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 20, (1887), 732-734.
21. Wanzlick, H., W. and Löchel, W., 1,2-Dianilinoäthan als Aldehydreagens, Chemische Berichte, 86, (1953), 1463.
22. Jaunin, R., Action des aldéhydes formique et acétique sur les d, l- et méso-dianilino-1,2-diphényl-1,2-éthanes, Helvetica Chimica Acta, 63, (1960), 561-565.
23. Chapuis, C., Gauvreau, A., Klæbe, A., Lattes, A. et Perie, J.J., Condensation de diamines-1,2 sur les composés carbonylés. Synthèses d'imidazolidines: mecanisme de la reaction, Bulletin de La Société Chimique de France, Deuxieme Partie, (1973), 977-985.
24. Tuszynski, P.G. and Kallen, G.R., Tetrahydrofolic Acid Model Studies. I. Equilibrium and Kinetic Studies of the Reactions of Symmetrically Substituted N,N'-Diphenylethylenediamines with Formaldehyde. Carbinolamine and Imidazolidine Formation, Journal of The American Chemical Society, 97, (1975), 2860-2875.
25. Eberhardt, C. und Welter, A., Ueber Einige Condensationsproducte aromatischer Amine mit Formaldehyd

- in alkalischer Lösung, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 27, (1894), 1804-1810.
26. Wakae, M. and Konishi, K., Catalytic Reduction of aniline-formaldehyde condensates, Osaka Furitsu Kogyo-Shoreikan Hokoku, 29, (1963), 47-50.
27. Bekâroğlu, Ö., Sarisaban, S., Koray, A.R., and Ziegler, M.L., Molekul-und Kristallstruktur von Bis(diaminoglyoximato)kobalt(II)diaminoglyoxime,  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2) \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ , Zeitschrift für Naturforschung, 32 b, 387-392.
28. Bekâroğlu, Ö., Sarisaban, S., Koray, A.R., Nuber, B., Weindenhammer, K., Weiss, J., and Ziegler, M.L., The Crystal Structure of Tris(oxamide oxime)cobalt (III) trichloride  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2)_3\text{Cl}_3$ , Acta Crystallographica, B.34, (1978), 3591-3593.
29. Sarisaban, S., Bekâroğlu, Ö., The Preparation and Thermal Decomposition of Two Diaminoglyoxime Complexes, Thermochemica Acta, 25, 349(1978).
30. Chakravorty, A., Structural Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coordination Chemistry Reviews, 13, (1974), 1-46.
31. Casellato, U., Vidali, M. and Vigato, P.A., Actinide Complexes with Chelating Ligands Containing Sulfur and Amidic Nitrogen Donor Atoms. Coordination Chemistry Reviews, 28, (1979), 238.

Doktora çalışmam boyunca, değerli bilgileriyle yol gösteren, karşılaştığım sorunları çözmemde yardımcı olan, kıymetli tecrübesiyle her türlü yardım ve himayesini esirgemeyen, gerekli her imkânı sağlayan doktora yöneticisi, Sayın hocam Prof.Dr. Özer BEKAROĞLU'na en derin saygı ve şükranlarımı arz ederim.

Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde çalışmalarına destek olan Sayın hocam Prof.Dr. Rasim BÜYÜKTÜR'e, Prof. Mustafa KÖSEOĞLU'na ve Mühendislik Fakültesi Dekanı Prof. Orhan BOLAK'a N.M.R. spektrumları almama yardımcı olan Boğaziçi Üniversitesinden Doç.Dr. Hadi ÖZBAL'a saygılarımla teşekkür ederim.

Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesinden yardımlarını gördüğüm çalışma arkadaşlarım Yard.Doç.Dr. Abdülhâlik İSKENDER ve Kim.Yük.Müh. Cengiz BANK'a teşekkür ederim.

Aynı zamanda İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesindeki değerli çalışma arkadaşlarım Yard.Doç.Dr. Ali İhsan OKUR ve Dr. Ahmet GÜL ve Birim arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Yurt içinde bulamadığım bazı kimyasal maddelerin temininde ve bazı analizlerin yaptırılmasında yardımlarını esirgemeyen Institut für Ökologische Chemie(Münih)de doktora öğrencisi olan Kim.Yük.Müh. Hayrunnisa GÜLOĞLU'na müteşekkirim.

Doktora çalışmama maddi yönden destek olan Türk Petrol Vakfı'na da ayrıca teşekkürlerimi arz ederim.

Tezi büyük bir titizlikle daktilo eden Sayın Ayşe ÇEVİKER'e teşekkür ederim.



## 7. ÖZGEÇMİŞ

1953 yılında Karacabey'de doğdum. İlk, orta ve liseyi Galatasaray Lisesinde bitirdikten sonra 1978 Haziran Döneminde İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesinden Kimya Yüksek Mühendisi olarak mezun oldum.

1979 Mayıs'ından itibaren Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım. Evli ve bir çocuk babasıyım.

T. C.  
Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi