

118

İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İMİDAZOLİN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİ

İsmail ÖZDEMİR

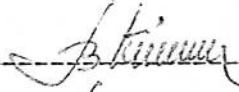
~~YÜKSEK LİSANS TEZİ~~
KİMYA ANABİLİM DALI

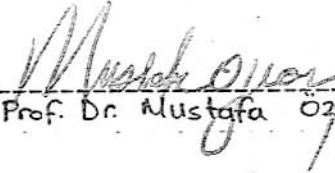
MALATYA


1989

"Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne"

İş bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya
Anabilim Dalında BİLİM UZMANLIĞI TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Başkan 
Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA

Üye 
Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN

Üye 
Yrd. Doç. Dr. Adem KILIÇ

Onay

Yukardaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine
ait olduğunu onaylarım.

3../11/1989


Prof. Dr. A. Nihat BOZCUK

Enstitü Müdürü



Ö Z E T

Bu çalışmada, bu güne kadar üzerinde fazla araştırma yapılmayan 2-imidazolin türevlerinin birinci, ikinci ve üçüncü seri geçiş metalleri ile oluşturduğu kompleksler incelenmiştir. Üç bölümden oluşan bu tezin; birinci bölümünde, imidazolin'ler ve başka araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen imidazolin kompleksleri üzerinde bilgi verilmiştir. İkinci bölüm; deneysel ayrıntıyı, üçüncü bölüm; bulunan sonuçları içermektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda 1-benzil-2-imidazolintriethylfosfindikloro-platin(II), 1-etil-2-imidazolintriethylfosfindikloroplatin(II), bis(1-benzil-2-imidazolin)bis(trifenilfosfin)diklororutenyum(II), bis(1-etil-2-imidazolin)bis(trifenilfosfin)diklororutenyum(II), 1-benzil-2-imidazolinbis(trifenilfosfin)klororodyum(I), 1-etil-2-imidazolinbis(trifenilfosfin)klororodyum(I), 1,2-bis(2-imidazolin-1-il)etankobalt(II) klorür dihidrat ve 1,2-bis(2-imidazolin-1-il)etannikel(II) klorür dihidrat bileşikleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları ^1H -nmr ve ^{13}C -nmr spektrumları ile element analizleri sonuçlarından faydalanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Komplekslerin kesin yapılarını aydınlatmak için x-ışını kırınım yöntemi gerekmektedir. Bu amaçla bazı araştırmacılarla işbirliğine gidilecektir.

A B S T R A C T

In this project, the lesser-known complexes which 2-imidazoline derivatives form with the first to third row transition metals have been investigated. In the first part of the thesis preparation of methods of imidazolines and their complexes which are synthesized by other research workers are reviewed. The second part comprises experimental details and the third part is devoted to results and discussion.

Compounds; 1-benzyl-2-imidazolinetriethylphospinedichloroplatinum(II) 1-ethyl-2-imidazolinetriethylphospinedichloroplatinum(II), bis(1-benzyl-2-imidazoline)bis(triphenylphospine)dichlororuthenium(II), bis(1-ethyl-2-imidazoline)bis(triphenylphospine)ruthenium(II), 1-benzyl-2-imidazolinebis(triphenylphospine)chlororhodium(I), 1-ethyl-2-imidazolinebis(triphenylphospine)chlororhodium(I), 1,2-bis(2-imidazoline-1-yl)ethanecobalt(II) chloride dihydrate and 1,2-bis(2-imidazoline-1-yl)ethanenickel(II) chloride dihydrate have been synthesized as a result of this work.

Elucidation of the structures of these compounds have been attempted with the aid of the results of elemental analyses and ^1H -nmr and ^{13}C -nmr spectrums.

Exact elucidation of the structures of the complexes requires the use of x-ray diffraction techniques. For this purpose co-work with researchers equipped with this technique is being planned.

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca yakın ilgi ve desteğini bir an bile esirgemeyen, yerinde ve zamanında yaptığı uyarılarla yol göstererek bana güç ve moral veren değerli hocalarım; Prof. Dr. Bekir ÇETİNKAYA ve Prof. Dr. Engin ÇETİNKAYA'ya en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmam sırasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm hocam Yrd.Doç. Dr. Ahmet METE'ye, hocam Yrd. Doç. Dr. Engin ŞENER'e, çalışmam ve tezin yazımında yardımını esirgemeyen araştırma görevlisi arkadaşım Hikmet SAYILIKAN'a, ayrıca yardımlarını gördüğüm bölümümüz elemanlarından Arş. Grv. Turgay SEÇKİN'e, Arş. Grv. Şadiye ŞENER'e, Arş. Grv. Türkan ESEN'e, arkadaşım İsmet YILMAZ'a, fizik bölümü elemanlarından arkadaşım Arş. Grv. İbrahim ADIGÜZEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin analizinde olanak sağlayan ODTÜ Kimya Bölümü'nden Doç. Dr. Ayhan S. Demir'e teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca manevi desteğini gördüğüm sevgili aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
I. GİRİŞ	1
I.1. Giriş	1
I.2. İmidazolin'lerin Sentezi	2
I.3. İmidazolin Kompleksleri	3
I.4. Çalışmanın Amacı	13
2 DENEYSEL BÖLÜM	14
2.1. Tris(trifenilfosfin)klororodyum(I) ve di- n -diklorobis [trietil fosfin]kloroplatin(II) 'nin Sentezi	15
2.2. 1-Benzil-2-imidazolin'in Sentezi	15
2.3. 1-Etil-2-imidazolin'in Sentezi	16
2.4. 1,2-Bis(2-imidazolin-1-il)etan'ın Sentezi	16
2.5. 1-Benzil-2-imidazolintrietilfosfindikloroplatin(II)'nin Sentezi	19
2.6. 1-Etil-2-imidazolintrietilfosfindikloroplatin(II)'nin Sentezi	20
2.7. Bis(1-benzil-2-imidazolin)bis(trifenilfosfin)diklororutenyum(II)'nin Sentezi	22
2.8. Bis(1-benzil-2-imidazolin)bis(trifenilfosfin)diklororutenyum(II)'nin Sentezi	23
2.9. 1-Benzil-2-imidazolinbis(trifenilfosfin)klororodyum(I)'in Sentezi	25
2.10. 1-Etil-2-imidazolinbis(trifenilfosfin)klororodyum(I)'in Sentezi	27
2.11. 1,2-Bis(2-imidazolin-1-il)etankobalt(II) klorür dihidrat'ın Sentezi	28
2.12. 1,2-Bis(2-imidazolin-1-il)etannikel(II) klorür dihidrat'ın Sentezi	29

3. SONUÇ VE TARTIŞMA	31
4. KAYNAKLAR	38

Sayfa

31

38

KISALTMALAR

R: Alkil

Et: Etil

Bz: Benzil

Me: Metil

BMBE: 1,2-Bis(2-imidazolin-5'-metil)etan

LP: 1,2-Bis(2'-imidazolin-2-il)benzen

OBT: 1,2-Bis(2-benzotiyazolil)benzen

LE: 1,2-Bis(2'-imidazolin-2-il)etan

BBT: 1,2-Bis(2-benzotiyazolil)etan

en: Etilendiamin

DMSO: Dimetilsülfoksit

MeOH: Metanol

EtOH: Etanol

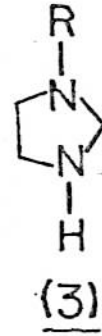
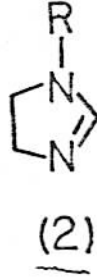
Et₂O: Dietil eter

TMS: Tetrametilsilan

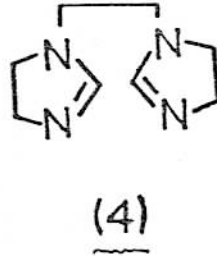
1. GİRİŞ

1.1 Giriş

İmidazoller (1), imidazolinler (4,5-dihidroimidazoller) (2) ve imidazolidinler (3) arasında yakın bir ilişki vardır. İmidazoller ve imidazolidinler çok ayrıntılı araştırıldığı halde imidazolinler ve türevleri beklenen ölçüde incelenmemiştir.

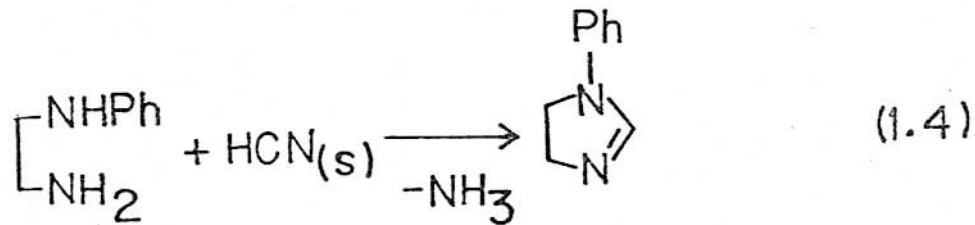
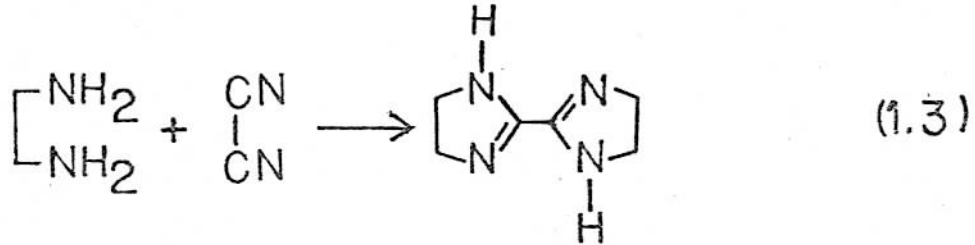
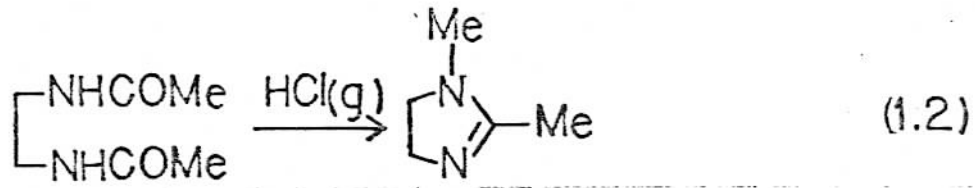
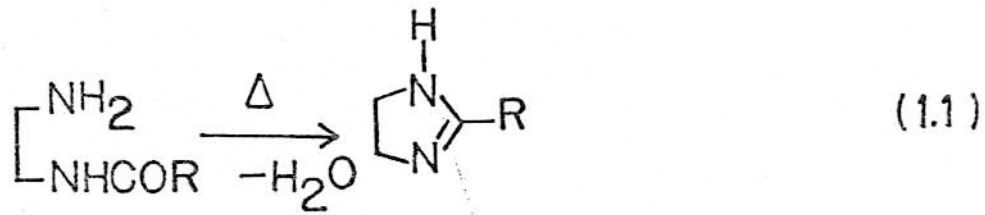


Bu çalışma (2: R= Et veya CH₂Ph) ve (4) tipi imidazolinlerin metal (M= Co, Ni, Rh, Ru ve Pt) kompleksleriyle ilişkilidir.

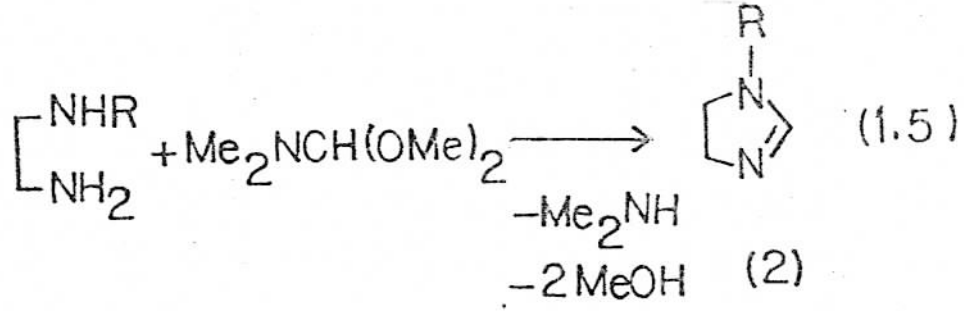


1.2. İmidazolinlerin Sentezi

İmidazolinler, imidazoller ve imidazolidinler kadar ilgi çekmemiştir. Çünkü; daha önceleri bunların senteziyle ilgili genel bir yöntem yoktu. Her bileşiğin sentezi özel bir yöntem gerektirmekteydi. (1.4) Tepkimeleri bu yöntemlerden bazılarını örnek olarak verilmektedir.

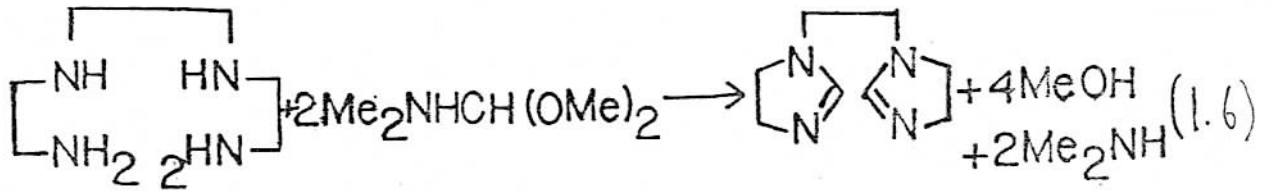


Bu tepkimelerde verim genellikle düşüktür veya çıkış maddeleri ($\text{HCN}_{(s)}$, $(\text{CN})_2$ gibi) toksiktir. Oysa son zamanlarda (5) gerçekleştirilen asetal yöntemi 1-substituye imidazolinlerin (2) sentezinde önemli bir kolaylık sağlamaktadır (1.5) tepkimesi .



R= H, Me, Et, Ph, CH_2Ph

Bu yöntemde monosubstituye etilendiamin N,N-dimetilformamit dimetil asetalin biraz fazlası ile ısıtılır. Me_2NH ve MeOH kolayca uzaklaştığı için geride saf sayılabilecek ürün kalır. Ürün sıvı ise damıtılarak; katı ise kristallendirilerek saflaştırılır. Bu yöntemle, trietilentetraamin gibi substituye aminler de imidazolinler vermektedir (1.6. tepkimesi).



1.3. İmidazolin Kompleksleri

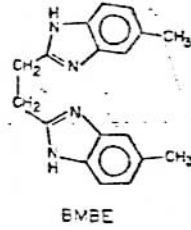
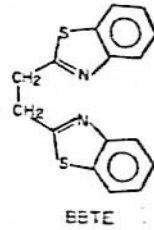
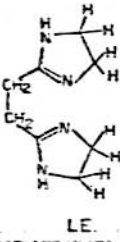
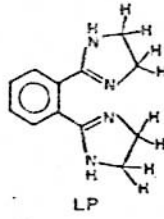
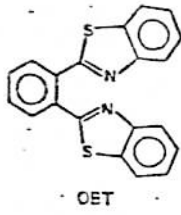
1970 yılında, tetrahedral ve oktahedral kobalt (II) ile kare ve oktahedral nikel (II)'nin 1,2-bis(2'-imidazolin-2'-il)-benzen (LP), 1,2-bis(2'-imidazolin-2'-il)etan ve imidazolin halkasını içeren metil substituyeli ligantlar ile oluşturdukları kompleksler üzerinde çalışılmış ve bunların x-ışınları yapı analizi, magnetizma ve uzak IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır (6).

İmidazol'un koordinasyon kimyası ve türevleri kapsamlı olarak incelenmesine rağmen 2,2'-bis(imidazolin) sınırlı olarak incelenmiştir. 1,2-bis(2'imidazolinil)etan (LE) ve onun metil süstitüveli türevleri sentezlenmiştir. Bu ligantların kobalt ve nikel tuzlarının alkollü ortamda kare, tetrahedral ve oktahedral kompleksleri sentezlenmiştir ve yapıları IR, elektronik spektroskopi, x-ışınları ve magnetizma ile aydınlatılmıştır.

Çalışmaların sonucunda , nikel(II)'nin birkaç kompleksi sentezlenmiştir; bu komplekslerin karedüzlem veya oktahedral yapıda, kobalt(II)'nin kompleksleri ise oktahedral veya tetrahedral yapıda olduğu anlaşılmıştır. Nikel komplekslerinin çoğunun paramanyetik olduğu kabul edilmektedir. Çünkü, a-) Nikel(II)'de kristal alan kuvveti iki dişli ligantlarda, imidazol'a nazaran daha büyüktür. b-) Sterokimyasal olarak sterik engeller mevcuttur; imidazol ve türevlerinde kristal alan kuvveti 1080 cm^{-1} (Dq) iken $(\text{LP})_2\text{Ni}(\text{NCS})_2$ ve $(\text{LE})_2\text{Ni}(\text{NCS})_2$ 'nin oktahedral komplekslerinde kristal alan kuvveti sırasıyla, 1095 ve 975 cm^{-1} 'dir. Bu yüzden diğer nikel komplekslerindeki diyamanyetiklik tamamen elektronik faktörlerden dolayı değildir. Her iki molekül modelinde de bu durum açıktır ve ligant molekül düzleminin altında ve üstünde önemli bir kalabalık oluşturur. Eğer merkez atomun etrafını saran ligantların ikisi de küçük ve kuvvetli koordine olabilen tiyosiyanat gibi ligantlar ise, o zaman nikel(II) oktahedral yapı oluşturmaktadır(6).

1983 yılında Thompson ve çalışma arkadaşları tarafından yayınlanan bir makalelerinde kobalt(II), bakır(II) ve çinko(II)'nin iki dişli ligantlarla oluşturduğu komplekslerin pseudo imidazol ve benzimidazol ve benzotiyazol

gruplarıyla ilgisini açıklamışlardır. Dört koordine anyonlu kobalt kompleksle ri tetrahedral yapıya sahiptir. İmidazolin halkasını içeren ligantlar çok güçlü ligantlardır. İki verici grup arasındaki köprü, ligant gücünü etkileyici özelliindedir. (Dq: $BBT \ll BMBE < LP$)



BBTE ve BMBE ligant alan kuvveti açısından birbirinden çok farklı değildir. Benzotiyazol ligantlarının (BBTE) ve benzimidazol ligantlarının (BMBE) ligant kuvvetleri karşılaştırılabilir. Oysa diğer iki dişli pseudo imidazol ligant sistemiyle (OBT, LP, LE) karşılaştırılması iki açıdan önemlidir:

- 1.) İmidazolin grupları benzimidazolden daha güçlü liganttır.
- 2.) İki donör grup arasındaki köprüleşme etkisi ligant alan kuvvetinin bulunmasında önemli bir niceliktir. Örneğin; Co-L-Br kompleksindeki 10 Dq değerlerine göre sıralanma aşağıdaki gibidir:

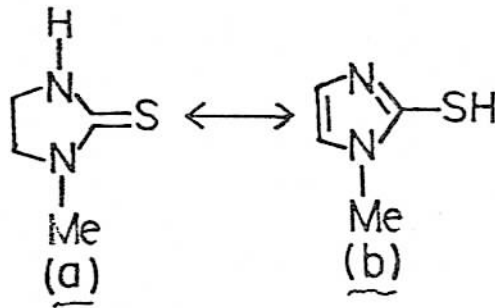


Ligant alan kuvvetinin, o-fenilen köprüsünün, etilen köprüsüyle değiştirilerek güçlendirilmesi, etilen köprüsünün büyüklüğünün artması ve esneklik getirerek daha fazla ligant bölgelerini kobalt(II) için oluşturmasıyla gözlenir (7).

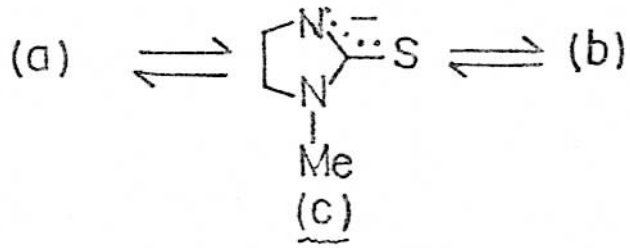
1-metilimidazol sisteminin MeHg(II) ' a bağlanma niteliği incelenmiş ve de 1-metilimidazol sistemindeki C_2 ' ye kükürdün bağlanmasıyla 1-metilimidazolin-2-tiyon oluşmuştur. Oluşan bu bileşik methimazol olarak adlandırılmış ve MeImSH formülüyle gösterilmiştir. (1-metilimidazol' deki $\text{C}_2\text{-H}$, -SH ile yer değiştirmiştir.) Methimazol' un çeşitli kemoterapik uygulamaları bilinmektedir ve özellikle tiroid rahatsızlığında kullanılmaktadır. Methimazol ve diğer kükürt içeren tiroid hormon inhibitörlerinin laboratuvar hayvanlarında dimetilciva ve zehirlenmelerine karşı koruyuculuk derecesi ölçülmüştür (8).

Methimazol' deki C_2 ' ye kükürt bağlandığında MeHg(II) ' nin direkt olarak C_2 ' ye bağlanmasını önler. Kükürt yumuşak elektron verici olduğu için (yumuşak baz) MeHg(II) , azottan çok kükürt üzerine bağlanacaktır.

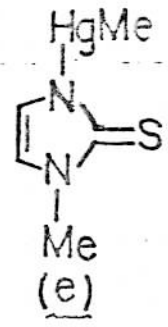
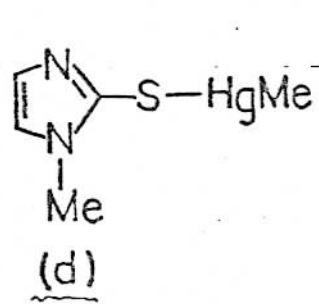
Methimazol' de şu tautomerik denge vardır:



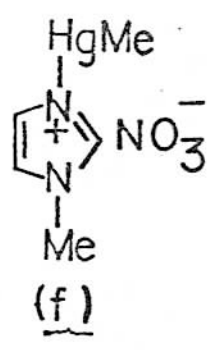
Methimazol sisteminde ilgilenilen tautomerizimde (a) ve (b)'nin deprotonasyonu (c) ile gösterilen delokalizasyonu üzerinde olur.



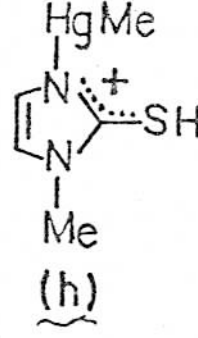
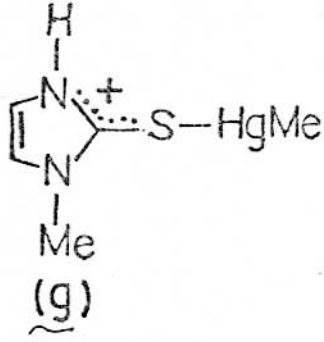
Methimazol'un MeHg(II) ile oluşturduğu kompleksin yapısı (d) ve (e) ile gösterilir.



1-metilimidazol'da MeHg(II) ile N₃-üzerinde koordinasyon bileşiği verir.

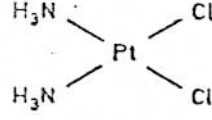


Asidik şartlarda methimazol' de bağlanma aşağıdaki şekildedir:



1964' lü yıllarda Rosenberg ve çalışma arkadaşları tarafından, sıvı ortamda platin elektrodlar aracılığı ile oluşturulan elektriksel alanın E.coli'nin çoğalması üzerindeki etkisini incelemek üzere yapılan deneyler sırasında elektrottan sıvıya geçen platin türevlerinin antibakteriyel ve antineoplastik etki yaptıkları tesadüfen fark edilmiş ve bu gözlem sayesinde cisplatin bulunmuştur (9).

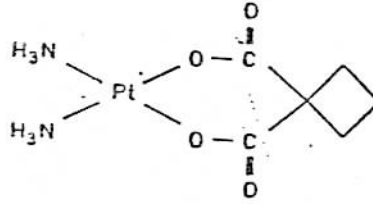
1968' lı yıllarda tespit edilmiş en etkili platin bileşikleri şunlardır: cis-Pt(NH₃)₂Cl₄, cis-Pt(NH₃)₂Cl₂, Pt(en)₂Cl₂ ve Pt(en)Cl₄'dir. Platin bileşikleri farelerin sarkoma 180 ve lösemi L 1210' larını inhibe etmektedir (10). Bu yıllara kadar anorganik kimyada bu özellikleri gösteren bileşikler keşfedilmemiştir, dolayısıyla bunlar antitümör aktivite gösteren ilk bileşikler sınıfına girmektedir. Cisplatin bugün tümör tedavisinde klinik amaçla önemli ölçüde kullanılmaktadır. Yeni, tümör inhibe edebilecek metal komplekslerinin sentezi bu nedenle gerekmiştir.



(a)

cis-Diamindikloroplatin(II)

(INN: cisplatin)



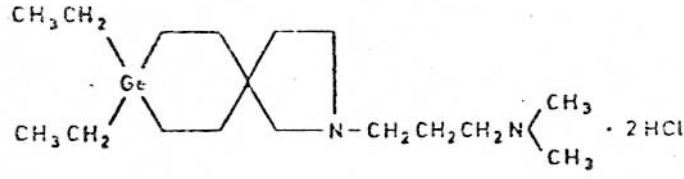
(b)

cis-Diamin-1,1-siklobutandikarboksilatplatin(II)

(Karboplatin)

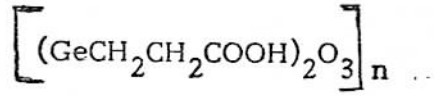
Çizelge 1.1. Cisplatin ve karboplatin' in yapıları.

Cisplatin' in türevlerinden en önemlisi karboplatin (b) olup birçok ülkede klinik çalışmalarında kullanılmaktadır. Ancak cisplatin'in türevleri değişik tipteki tümörler için etkin olmamasına rağmen, yan etkileri de önemli ölçüde düşürülmüştür. Cisplatin' in etkili olmadığı tümörler için platin içermeyen bileşikler sentez edilmek istenmiştir. Çizelge 1.2.' de cisplatin ve türevleri yanında klinik amaçla kullanılan fakat platin içermeyen yeni kompleksler verilmiştir.



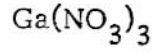
Spirogermanyum

N-(3-Dimetilaminopropil)-2-aza-8,8-Germa-spiro-(4,5)dekanhidroklorür.

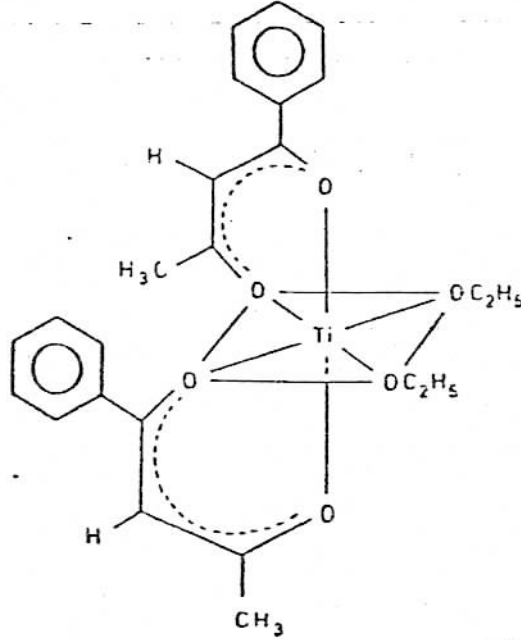


Germanyum-132

Karboksietilgermanyumseskioksit



Galyum nitrat

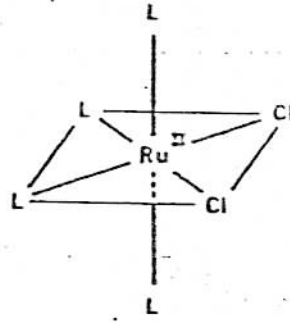


Budotitan

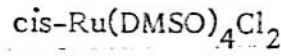
Dietoksibis(1-fenilbutan-1,3-dionato)titan(IV)

Çizelge 1.2. Cisplatin içermeyen, klinik amaçla kullanılan metal kompleksleri.

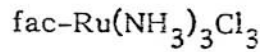
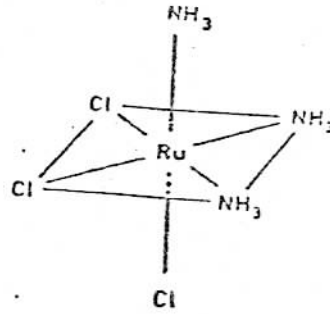
Germanyum bileşiklerinden spirogermanyum ve germanyum-132 ve galyum nitrat klinik çalışmalarında ikinci basamağına ulaşılmış olmasına rağmen etkinliği henüz bulunamamıştır. Rutenyum kompleksleri üzerinde önemli ölçüde çalışmalar yapılmış fakat ön kliniksel çalışmalar için her nedense kullanılmamıştır. Bu amaç için değişik rutenyum kompleksleri tümör modelleri için denenmiştir. Tümör inhibesinde kullanılan bazı rutenyum bileşikleri çizelge 1.3.' de gösterilmiştir (II).



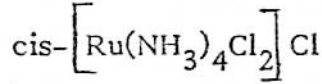
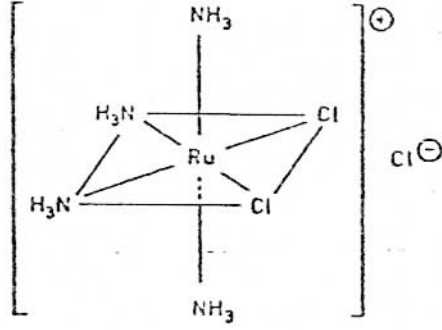
L=DMSO



cis-Diklorotetrakis(dimetilsulfoksit)rutenyum(II)



fac-Triamintriklororutenyum(III)



cis-Tetraamindiklororutenyum(III) klorür

Çizelge 1.3. Antitümör aktivitesi bilinen rutenyum bileşikleri.

1986 yılında, Keppler ve çalışma arkadaşları yayınlanan çalışmalarında antitümör aktiviteye sahip yeni rutenyum bileşiklerini sentezlemişlerdir. Bunlar imidazolyum trans-bis(imidazol)tetraklororutenat(III) ve metil substitüvelyü türevi ve de ayrıca bis(imidazolyum) imidazolpentaklororutenat(II)'dir. Bu bileşiklerin x-ışınları yapı analizi tekniği ile molekül yapıları aydınlatılmış ve antitümör aktiviteleri incelenmiştir. İmidazol ligantının metale azotlar üzerinden koordine olduğu gözlenmiştir (12,13).

1.4. Çalışmanın Amacı

Yapılan literatür araştırmalarının sonucunda İmidazolⁱⁿlerin metal kompleksleri üzerinde yeterli bir çalışma yapılmadığı gözlenmiştir. Yalnız birinci seri geçiş metallerinin iki dişli bis(imidazolin)'lerle yaptığı kompleksler incelenmiştir. İmidazolinler'in ikinci ve üçüncü seri geçiş metaller ile oluşturduğu kompleksler incelenmemiştir. Çalışmanın asıl amacı, imidazolinlerin ikinci ve üçüncü seri geçiş metalleriyle oluşturduğu kompleksleri sentezlemek; fiziksel ve kimyasal özelliklerini saptamaktır.

Sentezi güç olduğundan yüksek bir verimle imidazolⁱⁿ sentezini gerçekleştirebilecek bir yöntem son yıllara kadar geliştirilememiştir. Fakat asetallerden yararlanılarak geliştirilen yeni bir yöntem ile imidazolⁱⁿ ve türevleri kolayca sentezlenebilmektedir.

Metallerle oluşturduğu kompleksler açısından imidazolⁱⁿ'lerin de imidazol türevleri gibi, antitümör aktiviteye sahip olması beklenebilir. Bu nedenle antitümör aktivite potansiyeline sahip imidazolⁱⁿ komplekslerini sentezlemek çalışmaya başka bir önem kazandırmaktadır.

2. DENEYSEL BÖLÜM

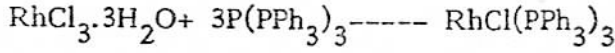
Yapılan çalışmalarda çıkış maddesi olarak kullanılan $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, N -lidyumetilendiamin, N -benziletilediamin, $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_2$, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, ve imidazolin gibi maddeler laboratuvarında literatür yöntemleriyle sentezlenmiştir. Bu maddelerin saflığı kaynama ve erime noktalarına bakılarak ^1H -nmr spektrumları alınarak kontrol edilmiştir.

N , N -dimetilformamit dimetilasetal ve trietilortoformat Aldrich Co'dan sağlanmıştır. Li , CH_2Cl_2 , Et_2O , EtOH , MeOH , heksan, heptan, toluen, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Merk firmasında temin edilmiştir. Heksan, heptan, eter, toluen, diklormetan gibi çözücüler kurutulmuş ve kullanılmıştır. Bütün çalışmalar argon gazı altında inert atmosferde yapılmıştır.

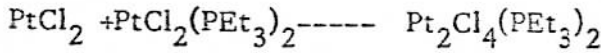
Çalışma sonunda sentezlenen bileşikler spektroskopik yöntemlerle incelenmiştir. Ayrıca iki bileşiğin e.s.r spektrumları alınmıştır.

^1H -nmr spektrumları Varian EM-360L ve Bruker marka 80 MHz'lık Fourier transformlu ^1H -nmr spektrofotometresi ile alınmıştır. ^{13}C -nmr spektrumları yine Bruker marka 20 MHz'lık Fourier transformlu ^{13}C -nmr spektrofotometresi ile alınmıştır. İç standart olarak TMS (tetrametilsilan), çözücü olarak CDCl_3 , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ kullanılmıştır. Element analizleri Hewlett Packard model 185 C,H,N analizörü ile yapılmıştır. Erime noktaları asit tabancası ile tayin edilmiştir.

2.1. Tris(trifenilfosfin)klororodyum(I) ve di- μ -diklorobis(trietilfosfin)kloro- platin(II) 'nin Sentezi

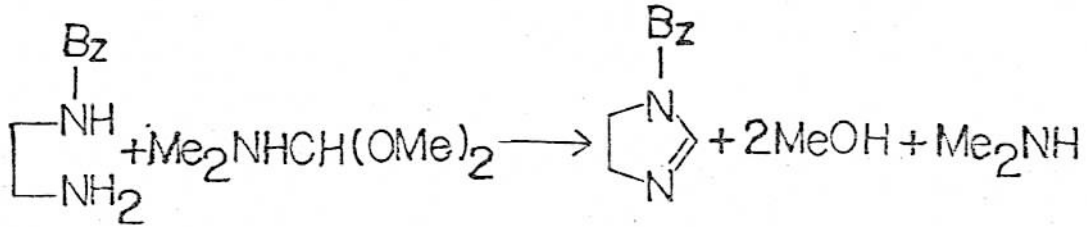


Yavaş kaynayan EtOH (80ml) çözeltisindeki PPh_3 'e (3.0g 11.4mmol) 0.5g $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (20ml sıcak EtOH içerisinde) damlatılır. Gerisoğutucu altında 30 dak. kaynatılır ve ılık iken süzülür. Kırmızı kristaller Et_2O ile yıkandıktan sonra vakumda kurutulur. Verim %90 .



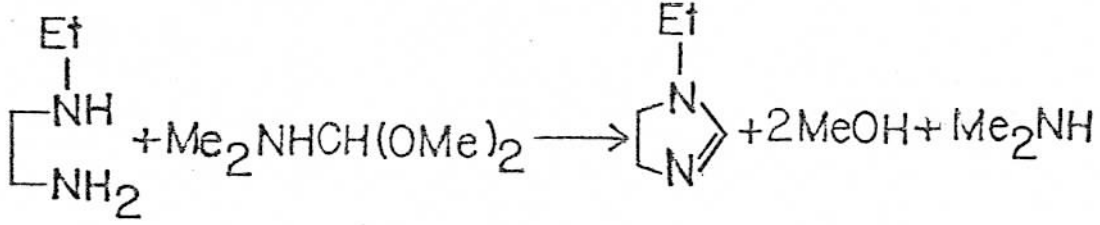
Dikloroplatin(II) ile bis(trietilfosfin)dikloroplatin(II) muamele edilerek elde edilmiştir. Tepkime sonunda elde edilen ürün kurutularak kullanılır.

2.2. 1-Benzil-2-İmidazolin'in Sentezi



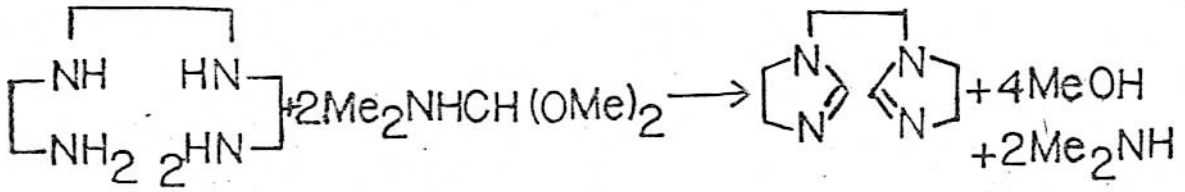
7.96 g (52.99mmol) N-benziletildiamin ve 7.85 g (52.96 mmol, 18.8ml) trietilortoformat " $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ " karışımı bütün etanol uzaklaşana kadar ısıtılır. Uçabilen kalıntılar vakumda çekilir ve geride kalan katımsı kısım toluen/heksan çözücü sisteminde kristallendirilir. Bu yöntemle verimin düşük olduğu görülmüştür. Trietilortoformat yerine asetal kullanılırsa verim daha yüksektir. Tepkime sonunda krem renkli kristaller elde edilir. N,N-di metilformamid dimetilasetal'e göre verim %75 .

2.3. 1-Etil-2-İmidazolin'in Sentezi



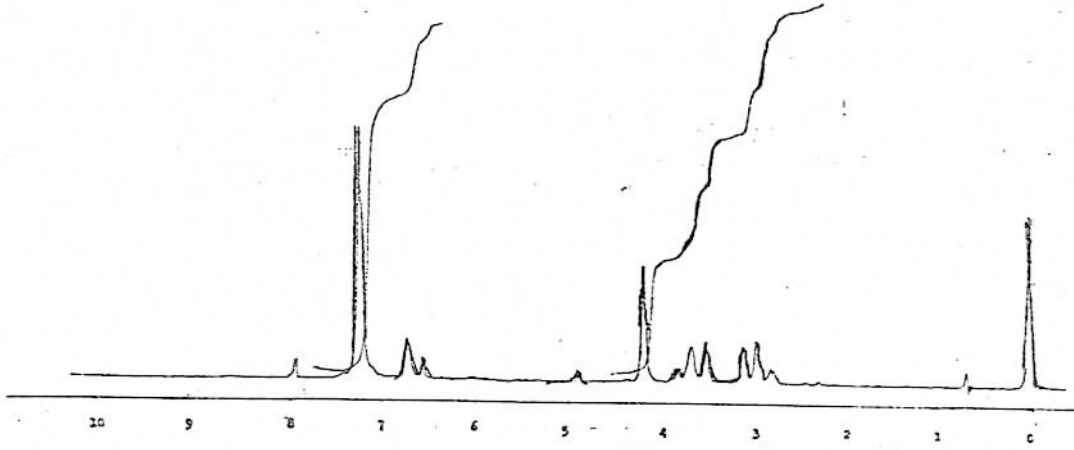
6.25 g (71.2 mmol, 7.5 ml) N-etilendiamin ve 9.5 g (80 mmol, 10.8 ml) NN'-dimetilformamid dimetilasetal karışımında bütün Me_2NH ve MeOH uzaklaşana kadar yaklaşık 90°C 'de ısıtılarak damıtılır. Geride kalan koyu kahverenkli kalıntı, renksiz sıvı elde edene kadar vakumda damıtılır ($0.3\text{ mbar } 35\text{--}36^\circ\text{C}$). Elde edilen ürün sıvı, verim %80.

2.4. 1,2-bis(2-imidazolin-1-il)etan'ın Sentezi



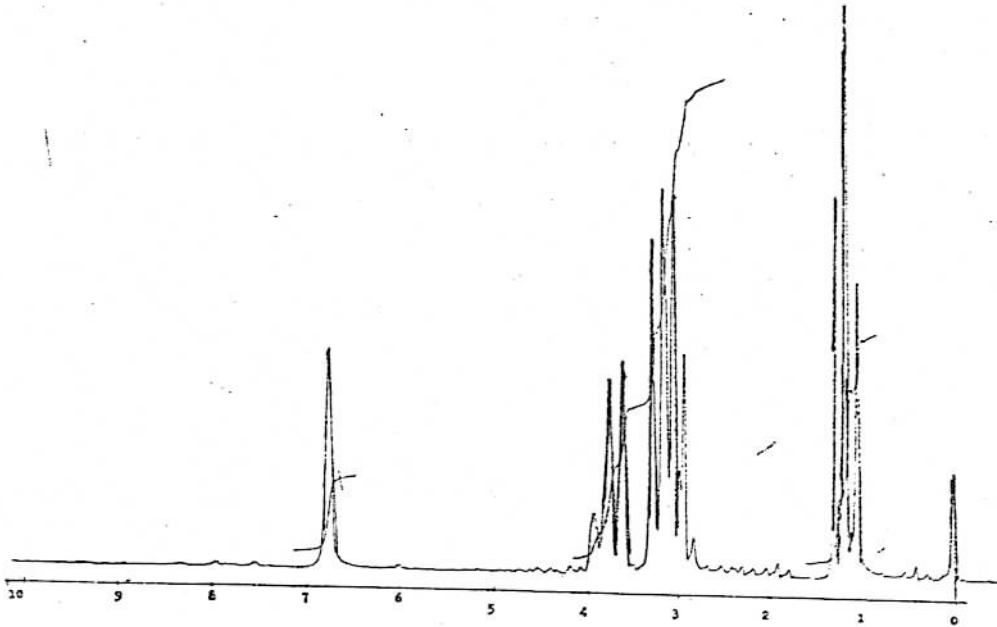
9.84 g (72 mmol, 10 ml) trietilentetramin ve 22.3 ml (167,5 mmol) asetal karışımı yaklaşık 100°C 'da 120 dak. destilasyon şartlarında, tepkime sonunda bütün MeOH ve Me_2NH uzaklaşana kadar damıtılır. İndirgenmiş basınçta bütün uçabilen maddeler uzaklaştırılır ve geride turuncu yağimsi kalıntı kalır. Kalıntı toluen/heksan çözücü sisteminde kristallendirilir. Krem renkli kristaller elde edilir, verim %60.

2-İmidazolinlere ait spekturumlar şekil: 2.1, 2.2 ve 2.3'de verilmiştir.



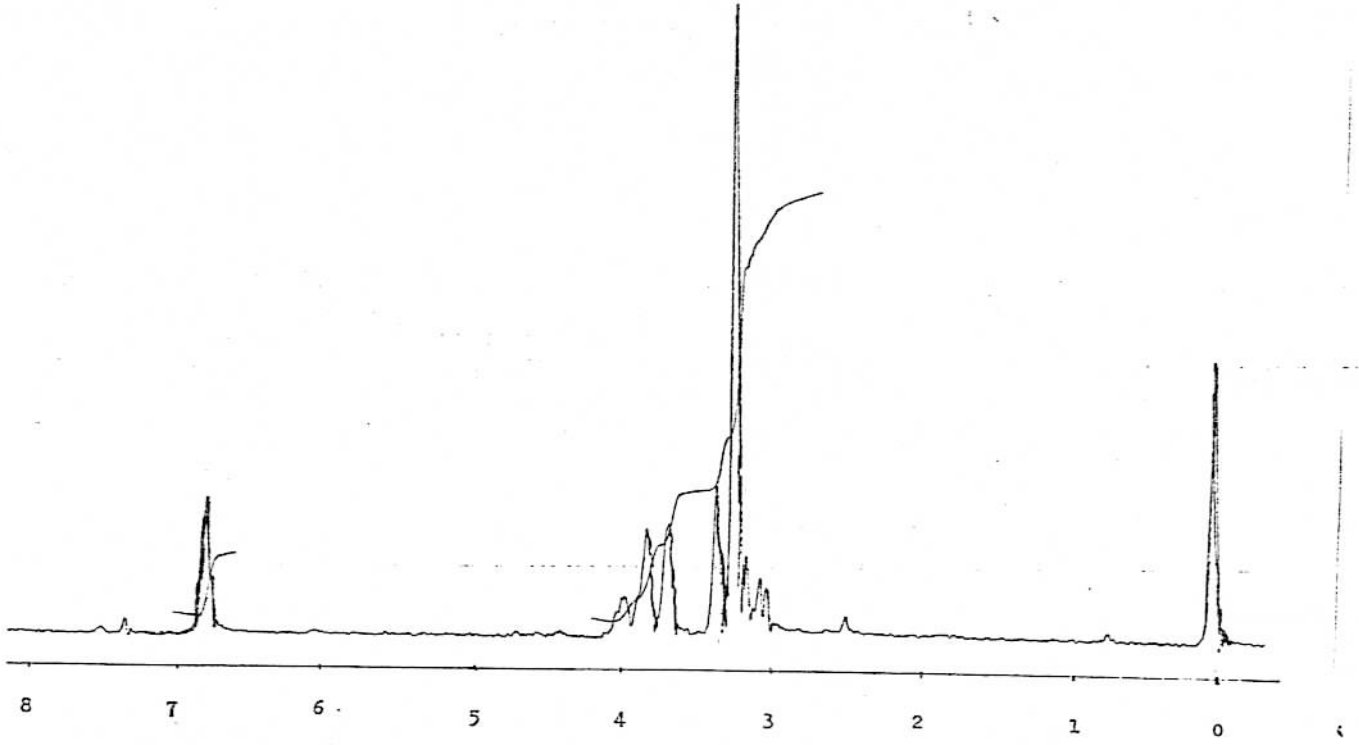
Şekil:2.1. 1-Benzil-2-imidazolin'in ^1H -nmr spekturumu, çözücü: CDCl_3 .

İç satndart: TMS



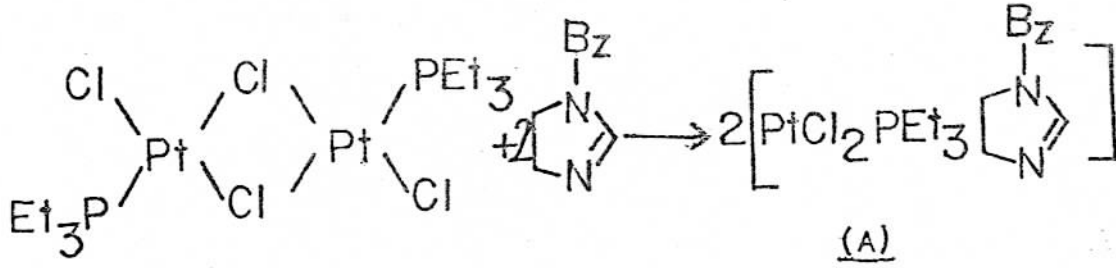
Şekil:2.2. 1-Etil-2-imidazolin'in ^1H -nmr spekturumu, çözücü: CDCl_3 .

İç standart: TMS.



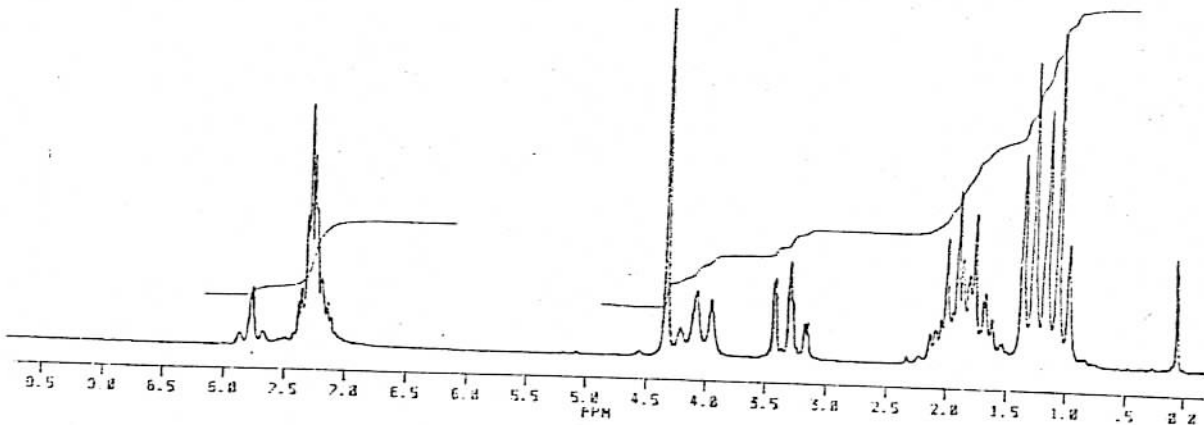
Şekil 2.3. 1,2-Bis(2-İmidazolil)etan'ın ¹H-nmr Spektrumu. İç standart: TMS. Çözücü: CDCl₃.

2.5. 1-Benzil-2-imidazolintriethylfosfindikloroplatin(II)'nin Sentezi

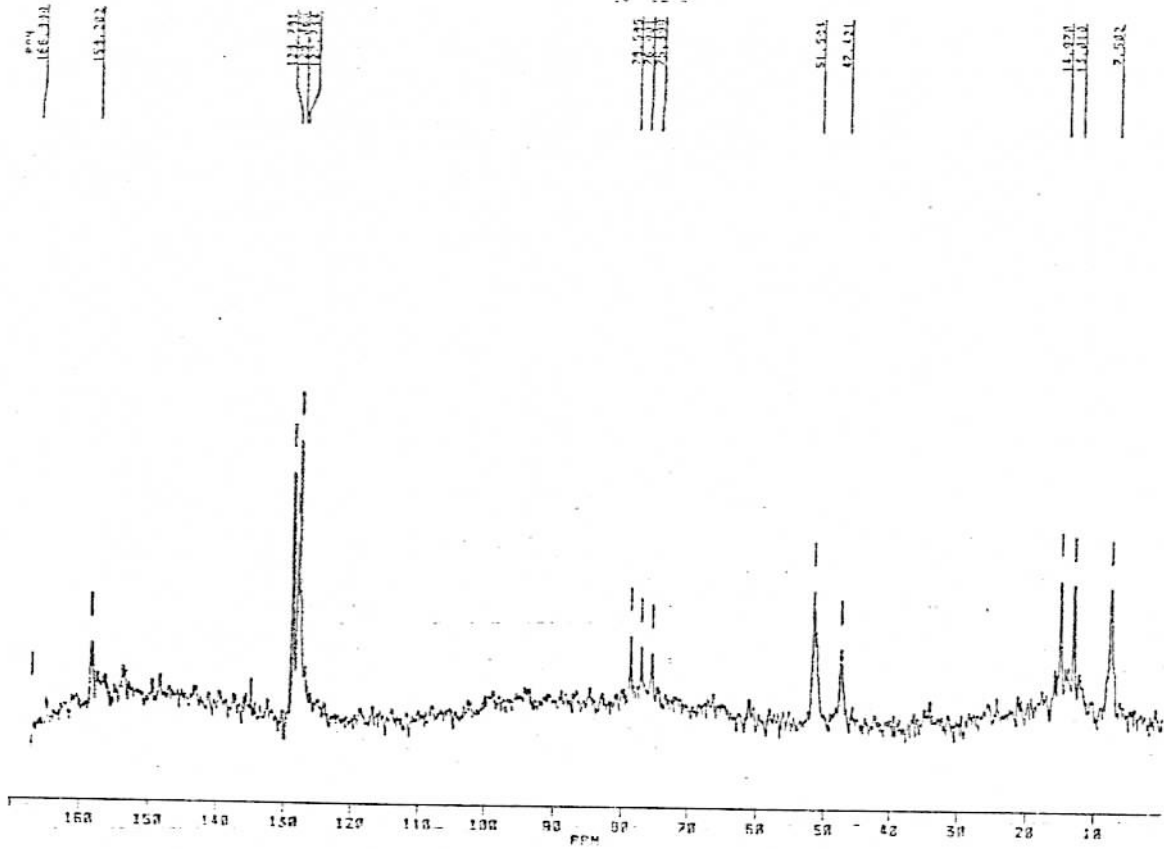


0.20 g (1.25 mmol) 1-benzil-2-imidazolin, 5 ml kurutulmuş toluen'de çözüldü. Bunun üzerine 0.65 g (10.84 mmol) $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_2$ ilave edildi. Çözeltinin rengi sarı bir görünüm aldı. Toluene sıcaklığında 165 dak. ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu, ancak kristallenme gözlenmedi. Oda sıcaklığında bir gece bekletildi, çöken sarı katı tekrar ısıtılarak sıcak iken 6 ml kurutulmuş hekzan ilave edildi. Oda sıcaklığında kendi haline bırakıldı ve sarı kristaller oluştu. Dekante edilerek, vakumda (0,06 mbar) kurutuldu. Verim: %88.

Sentezlenen bu bileşiğin, ^1H -nmr ve ^{13}C - spektrumları şekil 2.4. ve 2.5.'de verilmiştir.

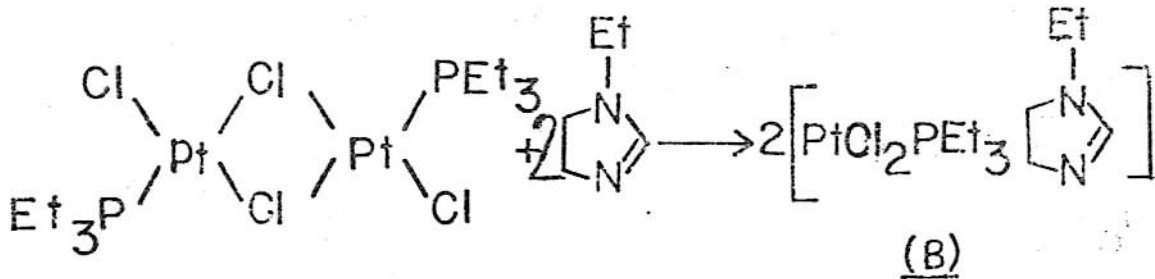


Şekil 2.4. 1-Benzil-2-imidazolintriethylfosfindikloroplatin(II)'nin ^1H -nmr spektrumu. İç standart: TMS. Çözücü: CDCl_3 .



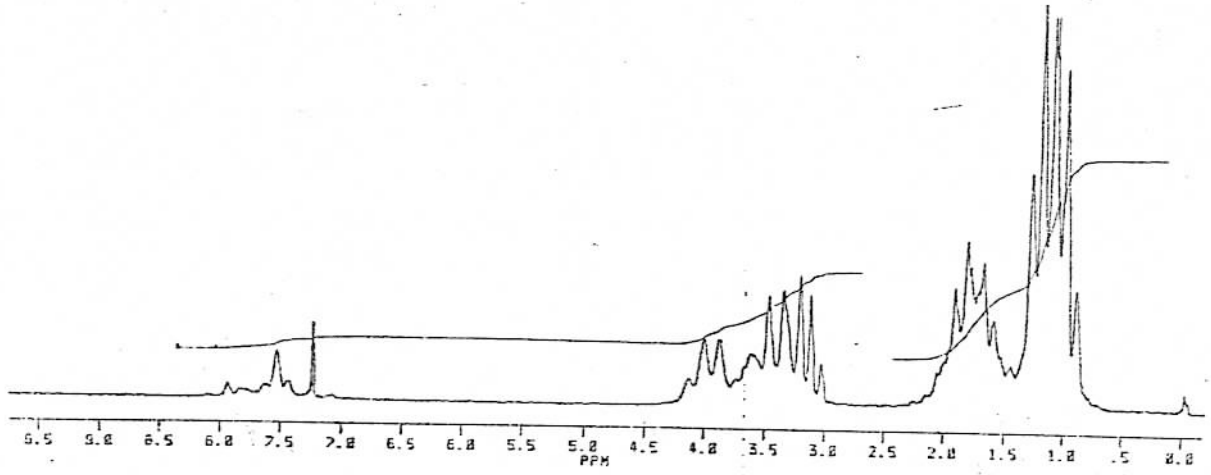
Şekil 2.5. 1-Benzil-2-imidazolinetrietilfosfındikloroplatin(II)'nin ^{13}C -nmr spektrumu. İç standart: TMS. Çözücü: CDCl_3

2.6. 1-Etil-2-imidazolinetrietilfosfındikloroplatin(II)'nin Sentezi.

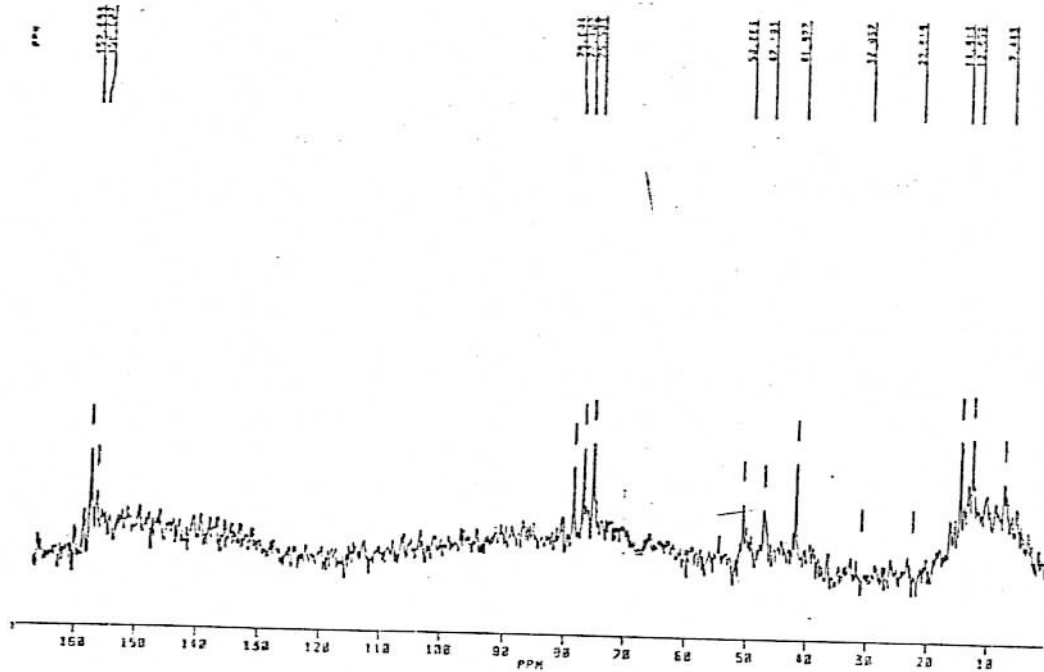


0.14 g (1.42 mmol) 1-etilimidazolin, kurutulmuş tolunde çözülür ve üzerine 0.56 g (0.73 mmol) $\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{PEt}_3)_2$ ilave edilir. Çözeltinin başlangıç rengi sarı iken; toluen sıcaklığında yaklaşık 110 dak. ısıtıldığında, rengin, hafifçe koyulaştığı görülür. Karışım bir gece bekletildiğinde sarı renkli kristallerin çöktüğü gözlenir. Eterde yıkanarak, vakumda kurutulur. Verim: %62.

Sentezlenen bileşğin ^1H -nmr ve ^{13}C -nmr spektrumları şekil 2.6. ve 2.7.'de verilmiştir.

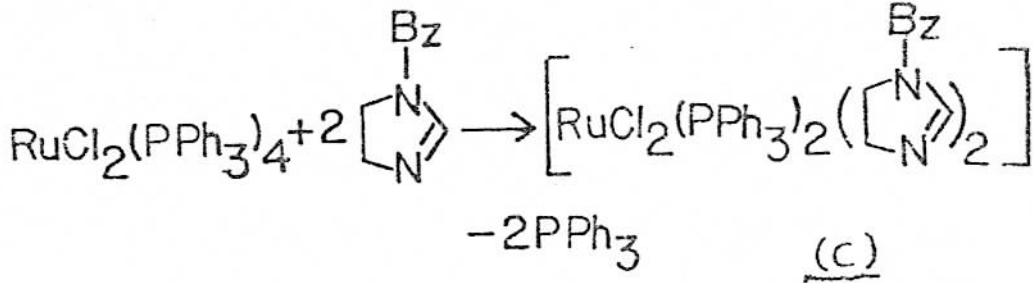


Şekil 2.6. 1-Etil-2-imidazolintrietylfosfindikloroplatin(II)'nin ^1H -nmr spektrumu. İç standart: TMS. Çözücü: CDCl_3 .



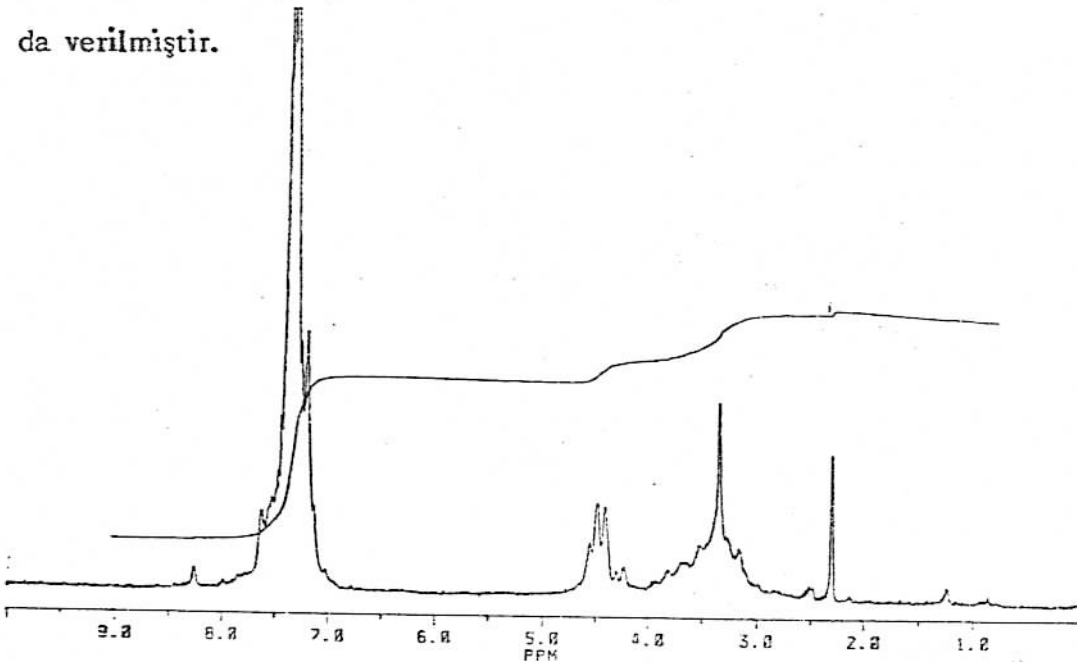
Şekil 2.7. 1-Etil-2-imidazolintrietylfosfindikloroplatin(II)'nin ^{13}C -nmr spektrumu. Çözücü: CDCl_3 .

2.7. Bis(1-benzil-2-imidazolín)bis(trifenilfosfín)diklororutenyum(II)'nin Sentezi

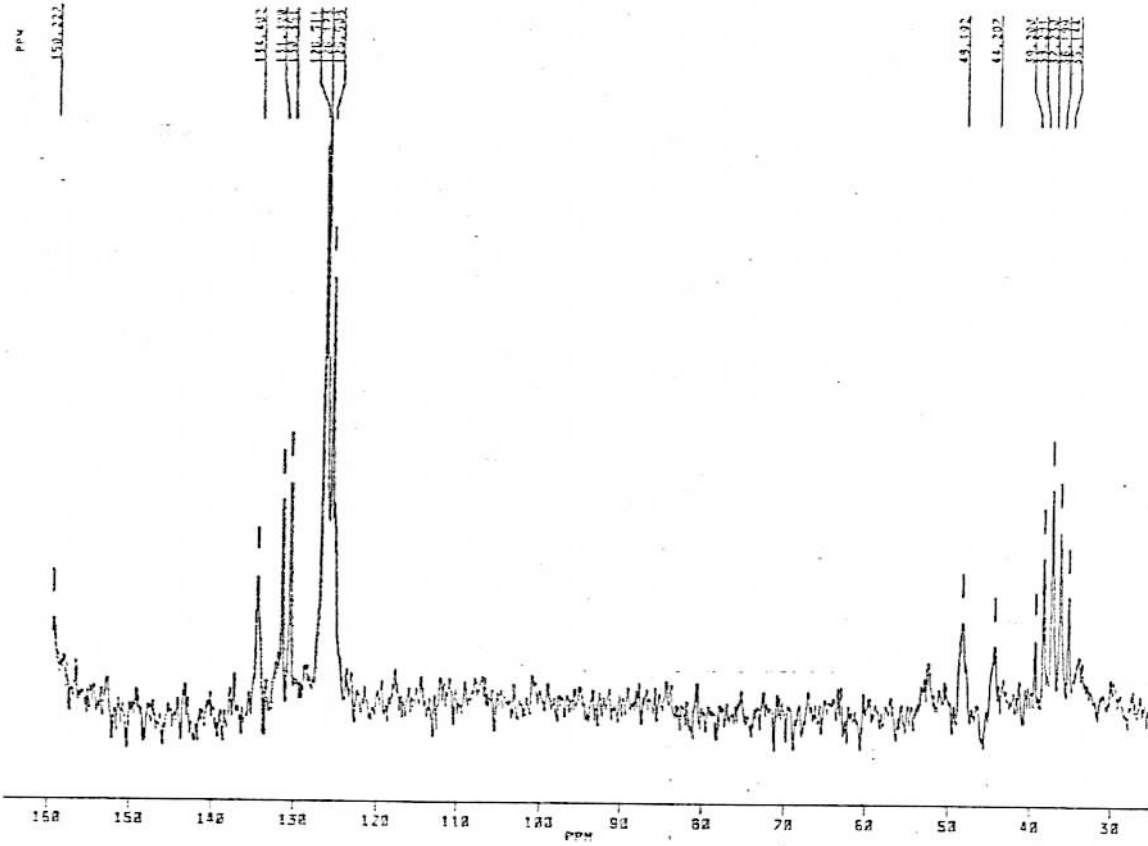


0.4 g (2.5 mmol) 1-benzil-2-imidazolín 8 ml toluende çözülür ve üzerine 0.8 g (0.69 mmol) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ ilave edilir. Çözeltinin başlangıç rengi koyu kahverengi iken, ısıtıldığında zamanla rengin vişne rengine döndüğü gözlenir. Toplam olarak toluen sıcaklığında yaklaşık olarak 110 dak. ısıtılır; sıcak iken üzerine 4 ml heptan ilave edilir. Bir gece bekletildiğinde turuncu katı çöktüğü görülür, dekante edilerek tekrar heptanla yıkanır ve vakumda kurutulur. Verim: %65.

Sentezlenen bileşiğin ^1H -nmr ve ^{13}C -nmr spektrumları şekil 2.8. ve 2.9.'da verilmiştir.

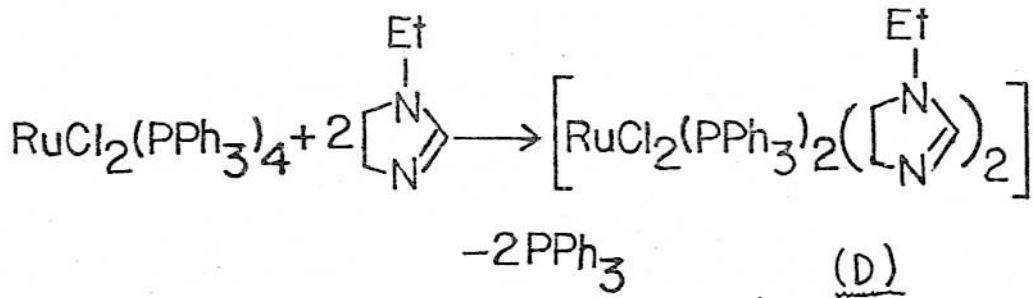


Şekil 2.8. Bis(1-benzil-2-imidazolín)bis(trifenilfosfín)diklororutenyum(II)'nin ^1H -nmr spektrumu. İç standart: TMS. Çözücü: $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$



Şekil 2.9. Bis(1-benzil-2-imidazolin)bis(triphenilfosfin)diklororutenyum(II)'nin ^{13}C -nmr spektrumu. Çözücü: $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

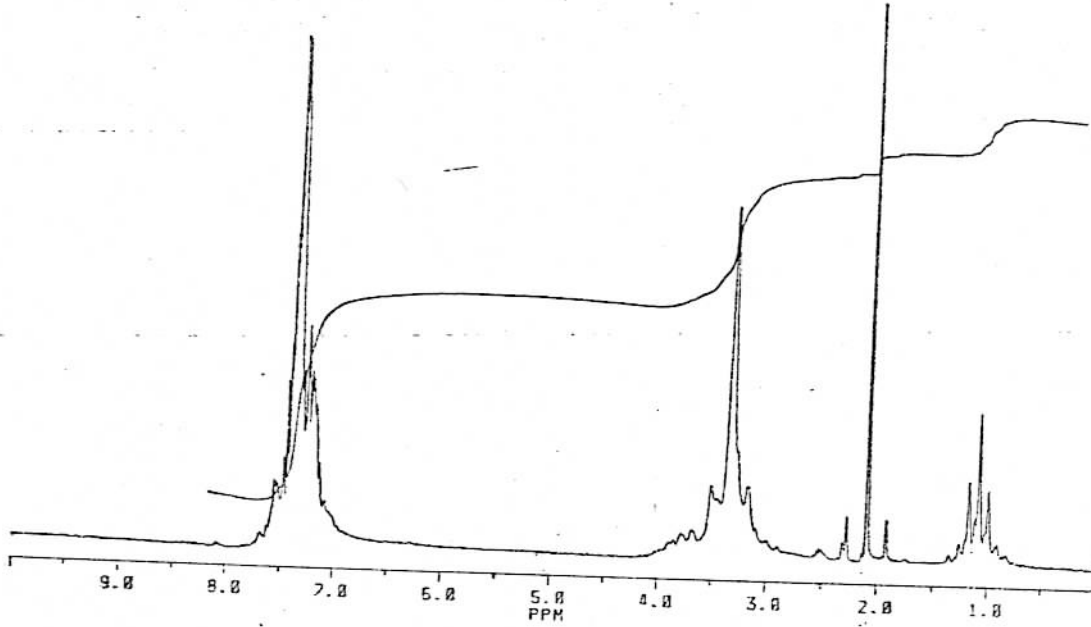
2.8. Bis(1-etil-2-imidazolin)bis(triphenilfosfin)diklororutenyum(II)'nin Sentezi



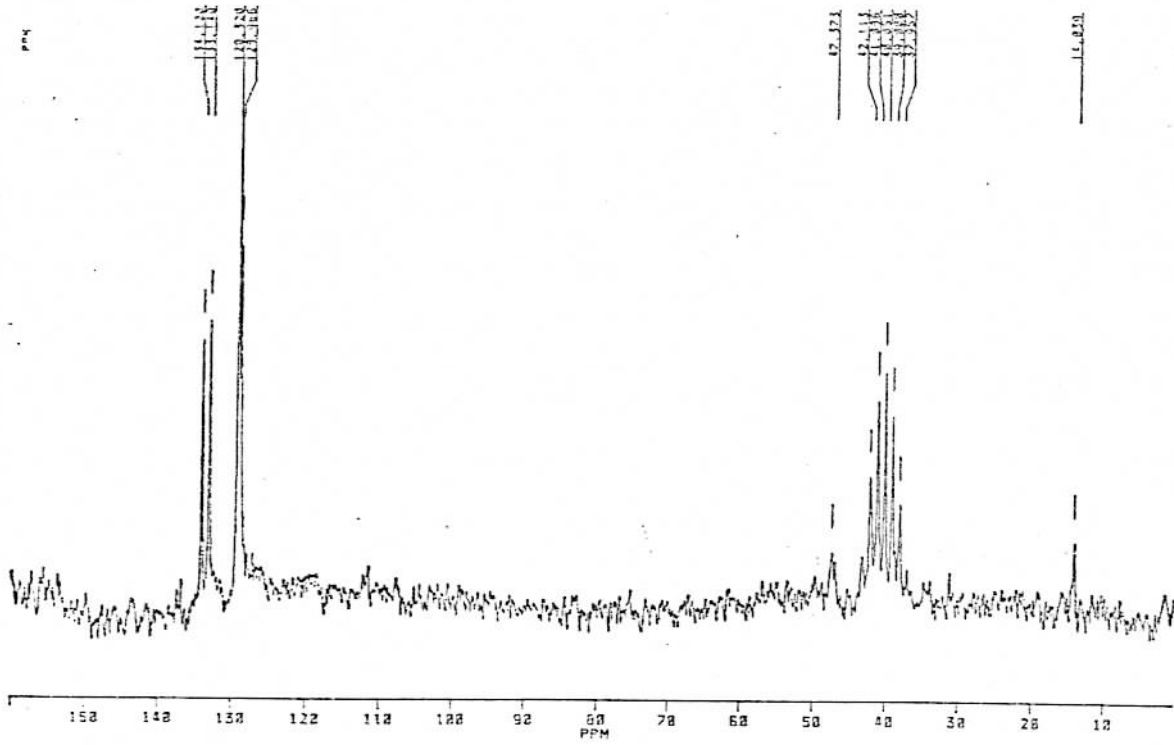
0.28 g (2.85 mmol) 1-etil-2-imidazolin 9 ml kurutulmuş toluende çözülür ve üzerine 1 g (0.82 mmol) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ ilave edilir. Başlangıçta çözeltinin rengi kahverengi iken yaklaşık 1 dak. sonra şiddetle rengin koyu kırmızılaştığı görülür. Isıtılmadan 40 dak. karıştırıldığında koyu kırmızı rengin değişme

diği gözlenmiştir. Isıtıldıktan 15 dak. sonra ise, renkte hafif açılma görülür. Toplam 110 dak. ısıtıldıktan sonra renk açık kırmızı bir ton alır. Ve zaman la toluende çözülmeyen turuncu katı oluşur. Bekletilince turuncu katı derhal çöker. Sıcak iken 3.5 ml heptan ilave edilir. Soğuduktan sonra dekante edilerek vakumda kurutulur. Verim: %70.

Sentezlenen bileşiğe ait ^1H -nır ve ^{13}C -nır spektrumları şekil 2.10. ve 2.11.' de verilmiştir.

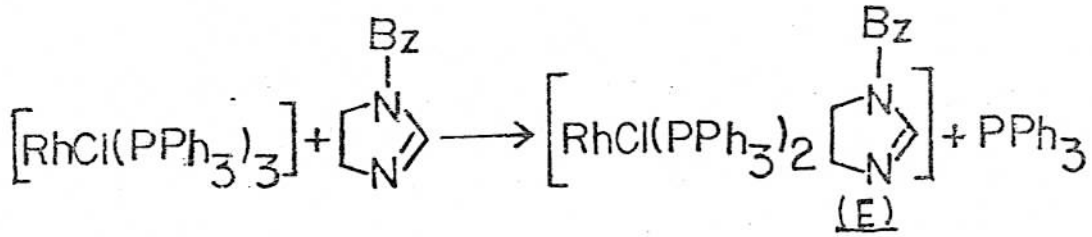


Şekil 2.10. Bis(1-etil-2-imidazolin)bis(trifenilfosfin)diklororutenyum(II)'nin ^1H -nır spektrumu. İç standart: TMS. Çözücü: $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.



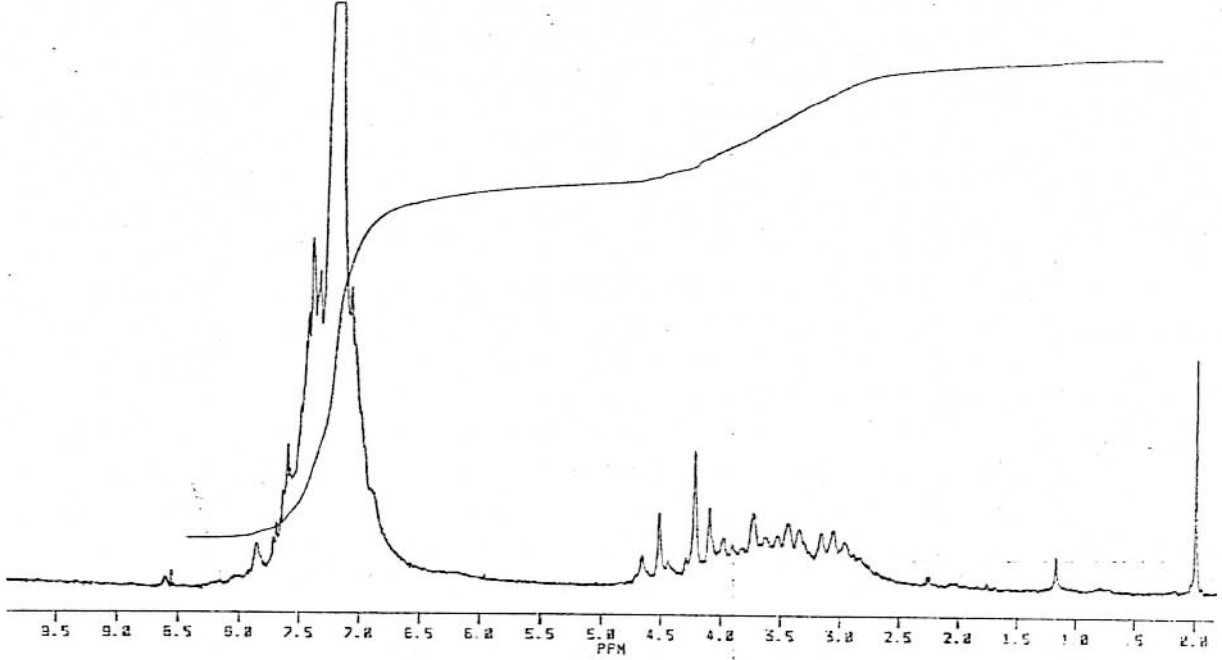
Şekil 2.11. Bis(1-etil-2-imidazolin)bis(trifenilfosfin)diklororutenyum(II)'nin ^{13}C -nmr spektrumu. Çözücü: $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$.

2.9. 1-Benzil-2-imidazolinbis(trifenilfosfin)klororodyum(I)'in Sentezi

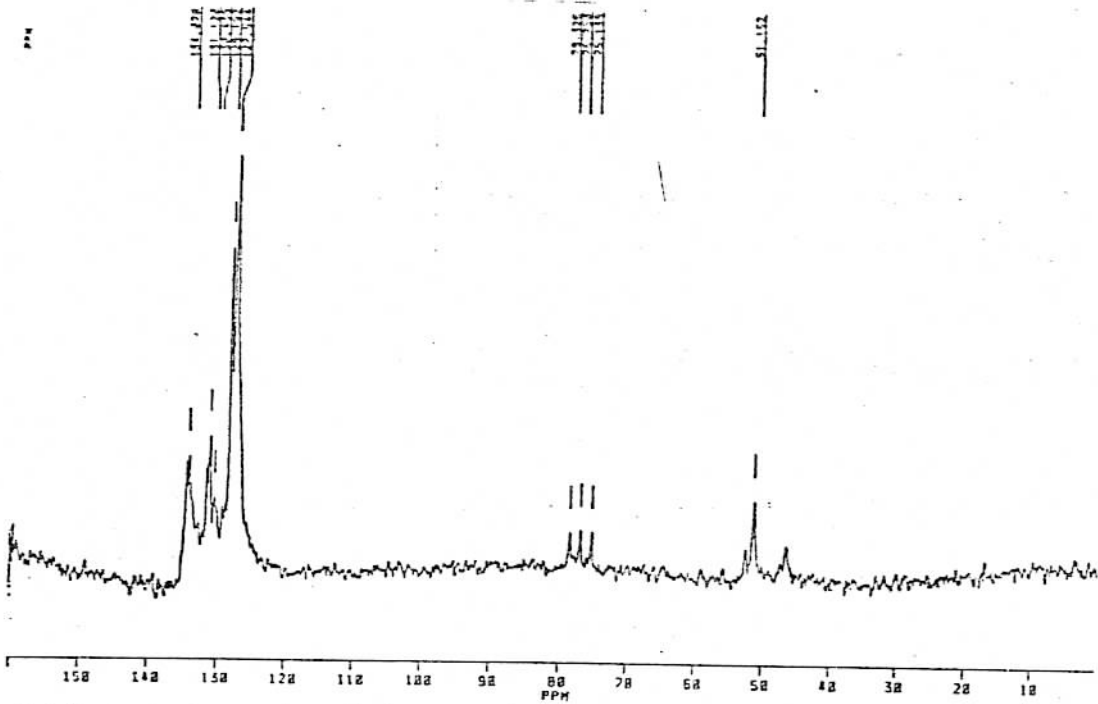


0.25 g (1.56 mmol) 1-benzil-2-imidazolin, 6 ml toluen içerisinde çözülür ve üzerine 0.7 g (0.77 mmol) $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ilave edilir. Isıtılmadan tepkime başlatıldıktan 3 dak. sonra renk, kahverenginden sarıya döner. Isıtılmadan toplam 45 dak. karıştırılır. Daha sonra kum banyosunda 40 dak. ısıtılır ve sarı renkli ürün oluşur. Eterle yıkanarak vakumda kurutulur. Verim: %85.

Sentezlenen bileşğin ^1H -nmr ve ^{13}C -nmr spektrumları şekil 2.12. ve 2.13.'de verilmiştir.

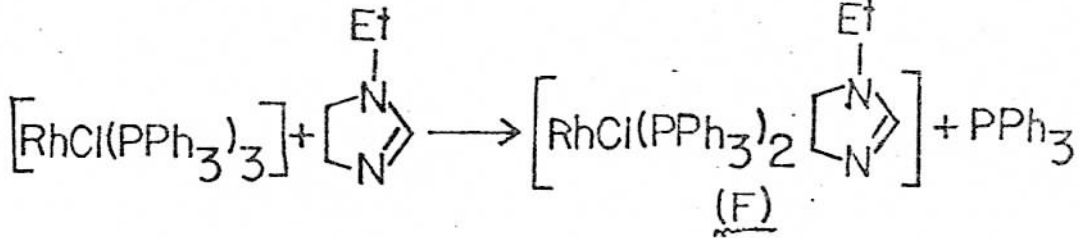


Şekil 2.12. 1-Benzil-2-imidazolinbis(trifenilfosfin)klororodyum(I)'in ^1H -nmr spektrumu. İç standart: TMS. Çözücü: CDCl_3 .



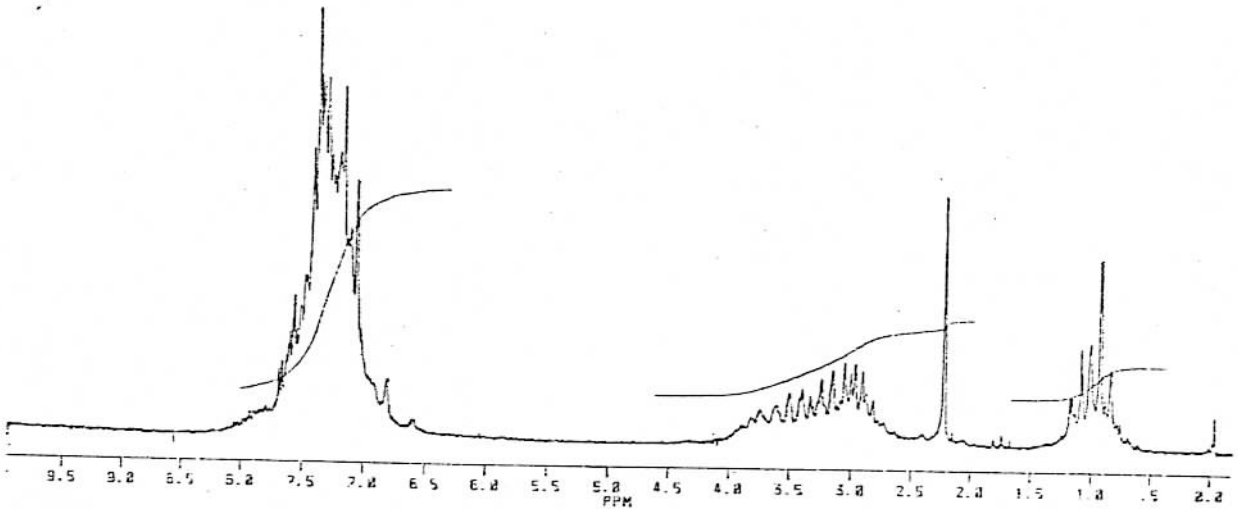
Şekil 2.13. 1-Benzil-2-imidazolinbis(trifenilfosfin)klororodyum(I)'in ^{13}C -nmr spektrumu. Çözücü: CDCl_3 .

2.10. 1-Etil-2-imidazolínbis(trifenilfosfín)klororodyum(I)'in Sentezi.



0.16 g (1.63 mmol) 1-etil-2-imidazolín, toluende çözülür ve 0.75 g (0.81 mmol) $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ile etkileştirilir. Isıtılmadan oda sıcaklığında 20 dak. karıştırılır ve değişimin olmadığı gözlenir. Daha sonra toluen sıcaklığında iki saat ısıtılır; vakumda yaklaşık 5 ml toluen kalana kadar çekilir. Soğuktan iki saat sonra siyah-kahverengi yağimsı katı oluşur. Yağimsı madde süzülür, süzüntüye 3 ml heptan ilave edilir. Yaklaşık -20°C da bir gece bekletilir. Ve sarı kristallerin oluştuğu görülür. Oluşan kristaller dekante edilerek eterle yıkanır ve vakumda kurutulur. Verim: %46.

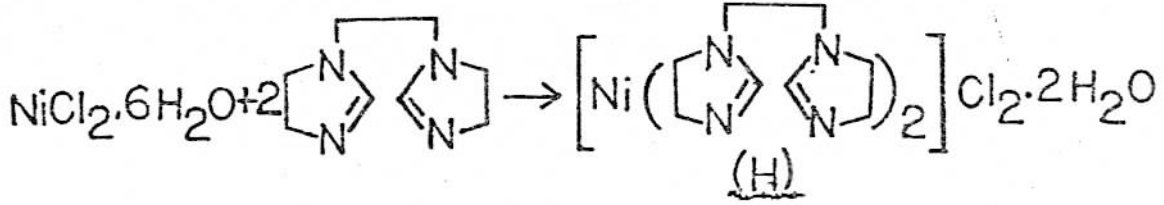
Sentezlenen bileşiğin ^1H -nmr ve ^{13}C -nmr spektrumları şekil 2.14. ve 2.15.'de verilmiştir.



Şekil 2.14. 1-Etil-2-imidazolínbis(trifenilfosfín)klororodyum(I)'in ^1H -nmr spektrumu. İç standart: TMS. Çözücü: CDCl_3 .

1-il)etan ayrı ayrı sıcak etanolde çözülür. Hazırlanan çözeltiler sıcak sıcak birbirine ilave edilir. İlave işleminden sonra rengin bulandığı gözlenir. Yaklaşık 90 dak. ısıtılır. Etanolde çözünmeyen mavî katı oluşur. Dekante edilerek bir miktar metanolle yıkanır; tekrar dekande edilerek vakumda kurutulur. Verim: %60.

2.12. 1,2-bis(2-imidazolin-1-il)etannikel(II) klorür dihidrat'ın Sentezi



0.65 g (3.91 mmol) 1,2-bis(2-imidazolin-1-il)etan ve 0.46 g (1.93 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ayrı ayrı sıcak alkolde çözülür ve sıcak sıcak birbirine ilave edilir. Çözelti renginin mavileştiğinde ısıtmaya başlanır. Isıtmadan 10 dak. sonra çözelti rengi açılarak, açık mavî renk aldığı görülür. Yaklaşık 30 dak. sonra, renk kahverengi olur, bu sırada bütün maddenin çözüldüğü görülür. Yaklaşık 45 dak. sonra renk hafif yeşilimsi bir hal alır. Toplam olarak 80 dak. ısıtma yapılır. Soğutulduktan sonra açık mavî renkli bir katının çöktüğü görülür. Alkol dekante edilerek, eterle yıkanır ve vakumda kurutulur. Verim: %71.4.

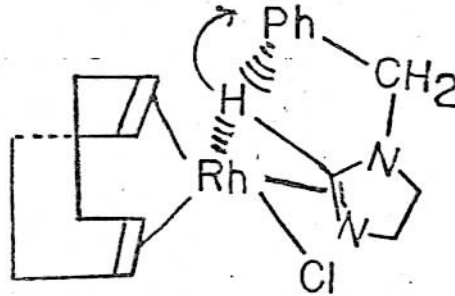
ELEMENT YÜZDELERİ									
BİLEŞİK	VERİM (%)	e.n. °C	RENK	BULUNAN KARBON	HESAP. KARBON	BULUNAN HİDROJEN	HESAP. HİDROJEN	BULUNAN AZOT	HESAP. AZOT
A	88	103	SARI	35.29	34.85	4.96	4.81	5.14	5.68
B	62	92	AÇIK SARI	27.38	26.89	5.18	5.24	5.81	6.14
C	65	166	TURUNCU	66.14	66.4	5.31	5.87	5.51	9.24
D	70	116-117	TURUNCU	61.88	62.73	5.61	5.9	6.28	7.03
E	85	169-170	AÇIK SARI	67.11	67.41	5.11	5.39	3.4	5.89
F	46	180-183	TURUNCU	64.69	64.7	5.26	5.83	3.68	5.97
G	60	152-153	KOYU MAVİ	28.93	29.28	5.42	5.13	16.87	17.48
H	71.4	116-117	AÇIK MAVİ	38.57	37.29	8.03	7.84	22.5	22.16

Çizelge 2.1. Platin, Rutenyum, Kobalt ve Nikelin 2-imidazolin'lerle yaptığı komplekslerin analitik ve fiziksel özellikleri.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

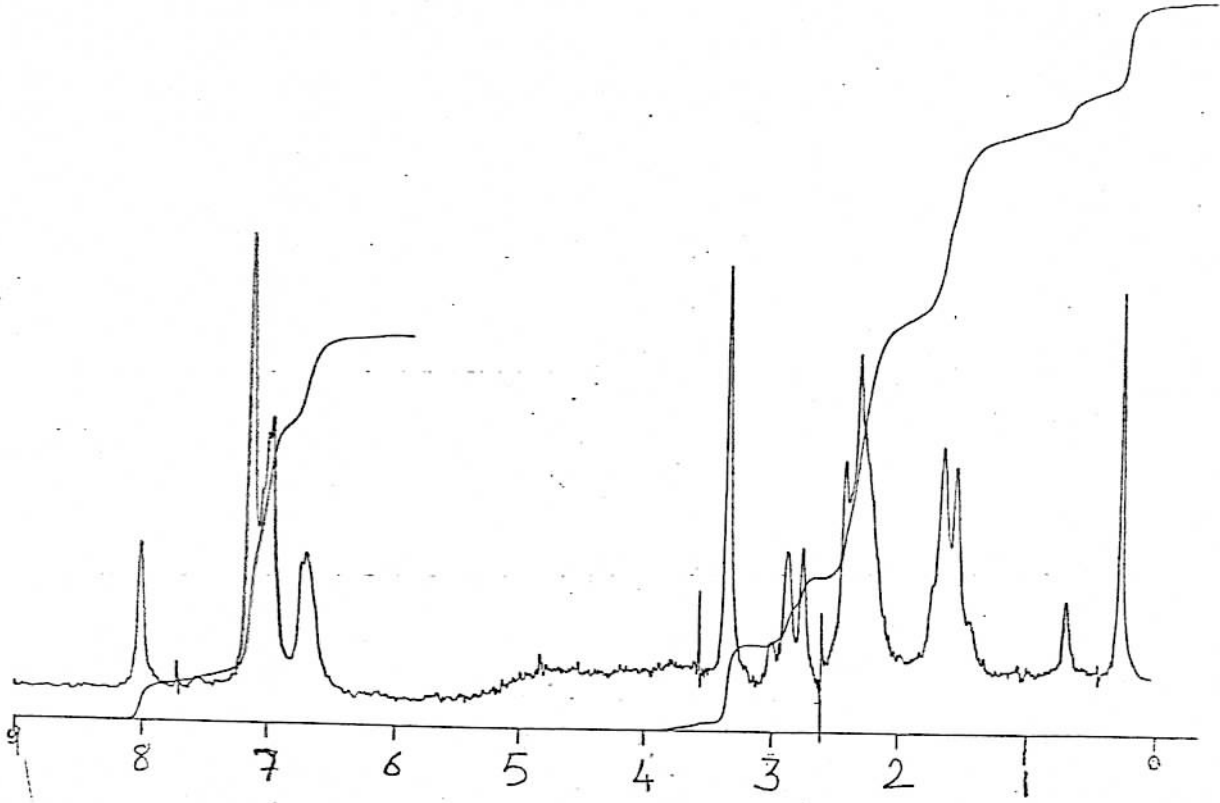
İmidazolin'lerin, metallerle oluşturduğu kompleksler yeterince incelenmemiştir. Bu güne kadar 2-imidazolin'in metallerle yaptığı komplekslerden sadece bir tanesi üzerinde çalışılmıştır. Nispeten kararlı olan bu kompleks; 1-benzil-2-imidazolinsiklooktadienklororodyum(I)'dir (14).

^1H -nmr spektrumunda imidazolin sistemine ait $-\text{CH}_2-$ bantları siklooktadien'deki $-\text{CH}_2-$ protonlarına ait bantlarla üst üste çıkışarak yaklaşık 1.25 ppm ile 3.05 ppm arasında ortaya çıkmaktadır. Benzil grubuna ait $-\text{CH}_2-$ protonları singulet olarak 3.3 ppm'de gözlenmektedir; 8.05 ppm'de 2-imidazolin sisteminin C_2-H konumundaki proton ortaya çıkmaktadır.

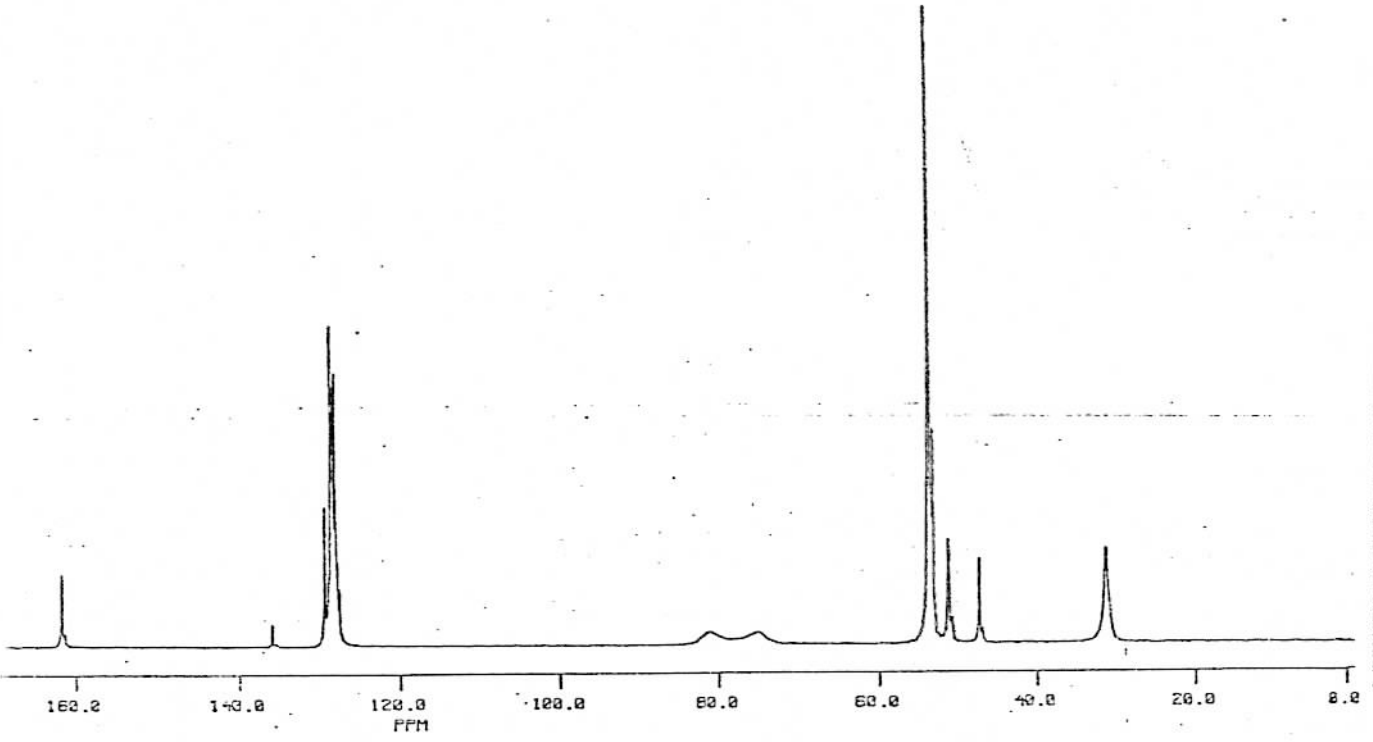


Komplekste imidazolin'in 2- konumundaki proton muhtemelen hareket halindedir ve adeta dalgalanmaktadır. Bu dalgalanma etkisi siklooktadien'e ait $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ bölgesinde açıkça görülmektedir. Normalde bu $-\text{CH}=\text{CH}-$ 'daki protonlara ait pikin keskin çıkması beklenirken çok geniş bir pik şeklinde 4-5 ppm arasında ortaya çıkmaktadır.

1-Benzil-2-imidazolinsiklooktadienklororodyum(I)'in ^1H -nmr, ^{13}C -nmr spektrumları şekil 3.1. ve 3.2.'de verilmiştir.



Şekil 3.1. 1-Benzil-2-imidazolinsiklooktadienklororodyum(I)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 3.2. 1-Benzil-2-imidazolinsiklooktadienklororodyum(I)'in ^{13}C -nmr spektrumu. Çözücü: $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_6\text{D}_6$.

Tepkime 2.5.'de elde edilen ve şekil 2.4.'de ^1H -nır spektrumu verilen 1-benzil-2-imidazolintriethylfosfindikloroplatin(II) bileşiginde 1-benzil-2-imidazolinmetale koordine olduğunda C_2 - protonunun konumunda büyük farklılık gözlenmiştir. Bu proton; ligant metale koordine olmadan önce 6.82 ppm'de gelirken, metale koordine olduktan sonra 7.82 ppm' de triplet bir pik gözlenmektedir. Platin uydularından dolayı, C_2 -H triplet olarak gözlenmiştir. 4.47 ppm'de gözlenen singulet pik, benzil grubuna ait $-\text{CH}_2-$ 'den kaynaklanmaktadır. İmidazolin halkasına ait $-\text{CH}_2-$ protonları bozulmuş halde 3.08-4.47 ppm arasında gelmektedir. Fosfine bağlı etil grupları kompleks multipler bir şekilde 0.9-2.4 ppm arasında gözlenmektedir.

Tepkime 2.6.'da elde edilen ve şekil 2.6.'da ^1H -nır'ı verilen 1-etil-2-imidazolintriethylfosfindikloroplatin(II) bileşigine ait C_2 -H protonu 7.55 ppm'de triplet olarak gelmektedir. 1-Etil-2-imidazolin metale koordine olmadan önce 6.76 ppm'de singulet olarak görülmektedir. 1-Etil-2-imidazolin'in metilen grupları kompleks multipler olarak 3-4.20 ppm arasında gelmektedir. Fosfine ait protonlar kompleks multipler olarak ortaya çıkmaktadır.

Tepkime 2.7.'de elde edilen ve şekil 2.8.'de ^1H -nır spektrumu verilen bis(1-benzil-2-imidazolin)bis(trifenilfosfin)diklororutenyum(II)'de imidazol'in metale koordine olduğunda serbest 1-benzil-2-imidazolin'de gördüğümüz pikler farklı kimyasal kaymalar göstermektedir. Serbest imidazolin'de C_2 - konumundaki protona ait pik 6.8 ppm'de görüldüğü halde, bu ligantın rutenyum'a koordine olması durumunda bunu gözleyemiyoruz. Bu pik 6.95-8.1 ppm arasında ortaya çıkan fenil gruplarına ait piklerin altında kaldığı tahmin edilmektedir. 2.5-4.7 ppm arasında kompleks multipler

let pikler görülmektedir. Sonuç olarak; şekil 2.1., 2.2. ve 2.3.'de ^1H -nmr spektrumları verilen serbest imidazollere ait piklerin kimyasal kaymaları, imidazolin metale koordine olduktan sonra aynı değerde gözlenememektedir.

Tepkime 2.8.'de elde edilen ve şekil 2.10.'da ^1H -nmr spektrumu verilen bis(1-etil-2-imidazolin)bis(trifenilfosfin)diklororutenyum(II)'de ligant metale koordine olduğu zaman 1-etil-2-imidazolin ligantının serbest hale göre kimyasal kaymalarında oldukça büyük bir değişme görülmektedir. 0.8-1.4 ppm'de metil grubuna ait pik gözlenmektedir. 2.9-4 ppm arasında imidazolin halkasına ait protonlar ile etil grubuna ait metilen protonlarının birbirleriyle etkileşerek yayvan şekilde kompleks multipler pikler görülmektedir. 6.95-7.65 ppm arasında fenil'e ait kompleks multipler pikler görülmektedir.

Tepkime 2.9.'da elde edilen ve şekil 2.12.'de ^1H -nmr spektrumu verilen 1-benzil-2-imidazolinbis(trifenilfosfin)klororodyum(I)'de, 1-benzil-2-imidazolin, rodyum'a koordine olduğu zaman C_2 - konumundaki proton muhtemelen hareket halindedir ve bu protona ait pik spektrumda gözlenmemiştir. Bu pikin 6.4-8.1 ppm arasında ortaya çıkan fenillere ait kompleks multipler pik alanı altında kaldığı tahmin edilmektedir. Bu yüzden bu piki spektrumda görememekteyiz. 2.2-4.8 ppm'de kompleks multipler pikler görülmektedir. Ve bu pikler imidazolin halkasındaki $-\text{CH}_2-$ protonları ile benzil'e ait $-\text{CH}_2-$ protonlarının etkileşmesinden kaynaklanmaktadır.

Tepkime 2.10.'da elde edilen ve şekil 2.14.'de ^1H -nmr spektrumu verilen 1-etil-2-imidazolinbis(trifenilfosfin)klororodyum(I)'de, 1-etil-2-imidazolin rodyuma koordine olduğunda 0.5-1.4 ppm arasında multipler gözlen-

mektedir. 2.5-4.05 ppm arasındaki kompleks multipler pikler, muhtemelen imidazolin'in C₄- ve C₅- konumlarındaki proton ile etilenin, metilen protonlarından kaynaklanmaktadır. 6.8-8.1 arasında kompleks multipler pikler fenillere ait protonlar olabilir. Serbest 1-etil-2-imidazolin'deki C₂-H konumundaki proton 6.76 ppm'de görüldüğü halde; 1-etil-2-imidazolin rodyum'a koordine olduğu zaman ¹H-nmr spektrumunda bu C₂-H protonu tahminen fenil piklerine ait alan altında kaldığından gözlenmemektedir.

Bis(1-etil-2-imidazolin)bis(trifenilfosfin)diklororutenyum(II)'de 2.1 ppm'de, bis(1-benzil-2-imidazolin)bis(trifenilfosfin)diklororutenyum(II)'de 2.2 ppm'de ortaya çıkan keskin piklere ve de, 1-etil-2-imidazolinbis(trifenilfosfin)klororodyum(I)'de 2.2 ppm'de piklere anlam verilememiştir. Birkaç kristallendirmeden sonra bile bu pikler yok edilememiştir. Muhtemelen bu pikler safsızlıktan ileri gelmektedir.

¹³C-nmr spektrumlarına bakıldığında platin ve rodyum'da bağlanma şekli birbirine benzediği halde rutenyum'da bağlanma şekli muhtemelen daha farklıdır. 1-Benzil-2-imidazolintriethylfosfindikloroplatin(II)'de 78.585, 76.991 ve 75.390'da gözlenen üç pik; 1-etil-2-imidazolintriethylfosfindikloroplatin(II)'de 78.694, 77.102, 75.503'de gözlenen üç pik; 1-benzil-2-imidazolinbis(trifenilfosfin)klororodyum(I)'de bu değerler 78.326, 76.758 ve 75.138'de; 1-etil-2-imidazolinbis(trifenilfosfin)klororodyum(I)'de 78.400, 76.601 ve 75.105'de üç pik gözlemediği halde, rutenyum'da bunları gözleyemiyoruz. Bundan dolayı rutenyum'da liganın bağlanmasının farklı olduğunu söyleyebiliriz.

1-Etil-2-imidazolintriethylfosfindikloroplatin(II) ve 1-etil-2-imidazolinbis(trifenilfosfin)klororodyum(I) kompleksleri sentezlendiğinde ortamda kahverengimsi yağ oluşmakta idi. Burada Rh(I)'in, Rh(0)'a; Pt(II)'nin, Pt(0)'a

İndirgendiği söylenebilir. Sonuç olarak, 1-etil-2-imidazolin'in, 1-benzil-2-imidazolin'den daha güçlü indirgen olduğu ortaya çıkmaktadır.

Tepkime 2.11'de elde edilen 1,2-bis(2-imidazolin-1-il)etankobalt(II) klorür dihidrat ve tepkime 2.12'de elde edilen 1,2-bis(2-imidazolin-1-il)etan nikel(II) klorür dihidrat için uygun bir çözücü bulunamadığından e.s.r. spektrumları katı olarak alınmıştır. Sonuçta her iki bileşiğinde diamanyetik olduğu gözlenmesine rağmen; Co^{+2} 'nin paramanyetik olması beklenir. Ni^{+2} için bu sonuç doğaldır. Çünkü, imidazolin halkasını içeren ligantlar güçlü ligantlardır.

Sentezlenen bileşiklerin, saflaştırma esnasında kısa sürede bozulmalarından dolayı, analiz sonuçları istenen düzeyde olmamıştır. Azot oranları genellikle daha yüksektir. Eldeki verilerle imidazolin'in metale hangi konumda bağlandığını açıklamak mümkün değildir. Bağlanma ya imidazolin'in üç konumundaki N üzerinden, ya da, C_2-N_1 arasındaki olefinik karakterdeki çift bağ üzerinden olduğu söylenebilir.³

Sentezlenecek yeni komplekslerin, daha önceden sentezlenmiş olan komplekslerden daha etkin olabileceği veya onların etkiyemediği tümörlere karşı aktivite gösterebileceği ilerde yapılması düşünülen bir çalışma olarak not edilebilir. Sentezlenen bu bileşiklerin farmakolojik testlerinin yapılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- 1.) Arthur J. H. and Samuel, R. A., "The Preparation and Cyclization of Monoacylethylenediamines." J. Amer. Chem. Soc. 61, 822, (1939).
- 2.) Edge, P. J., Marshall, D. R. and Mulligan, L. A., "2-Imidazoline." Chemistry and Industry. 203, (1969).
- 3.) Woodburn, H. M. and O'Gee, R. C., "The Reaction of Cyanogen with Organic Compound. VI. Ethylenediamine and Its Alkyl Derivatives." J. Org. Chem. 1235, (1952).
- 4.) Reggel, L., Henry, J. P. and Wender, I. "The Lithium-Ethylenediamine System. III. Formation of Imidazol Derivatives and Cleavage of Certain Carbon-Carbon Bonds." J. Amer. Chem. 1837, (1961).
- 5.) Çetinkaya, E., "Versatile Reaktivty of N,N-Dimethylformamide Dimethyl Acetal With Chelated Amines; A Convenient Route to 2-Imidazolines and Their Reaction With Alkyl Halides." Yayınlanacak
- 6.) A. B. P. Lever, B. S. Ramaswamy, S. H. Simonsen, and L. K. Thomson "Cobalt and nikel(II) complexes of some bidentate imidazoline ligands. Stereochemically dependent delocalization in the imidazoline rings." Canadian Chem. 48,3077, (1970).
- 7.) Wellon, G. C., Bautista, D. V., Thompson, L. K. and Hartstock, F. W., "Cobalt(II), Copper(II) and Zinc(II) Complexes of Some Bidentate Imidazoline, Benzimidazole and Benzothiazole Ligands." Inorganica Chimica Acta, 75,271, (1983).
- 8.) Buncel, E., Norris, A. R., and Taylor, S. E., "Metalion-Bimolecule Interactions. IV. Methylmercury(II) Complexes of 1-Methylimidazoline-2-thione(methimazole), a Potentially Useful Propective Agent in Organomercurial Intoxication." Canadian J. Chem. 60,3033, (1982).

- 9.) Rosenberg, B., Camp, L. V. and Krigas, T., "Inhibition of Cell Division In Escherichia Coli By Electrolysis Products From Platinum Electrode." Nature, 13, 698, (1965).
- 10.) Rosenberg, B., Camp, L. V., Trosko, J. E., Mansour, V. H., "Platinum Compounds; a New Class of Potent Antitumor Agents." Nature, 222, 385, (1969).
- 11.) Keepler, B. K., Heen, M., Juhl, U. M., Berger, M. R., Niebl, R. and Wagner, F. E., "New Ruthenium Complexes For The Treatment of Cancer." Progress. In Bioinorg. Chem. and Med. 10, (1989'da yayınlanacak).
- 12.) Keepler, B. K., Wehe, D., Endres, H. and Rupp, W., "Synthesis, Antitumor Activity, and x-ray Structure of Bis(Imidazolium) (Imidazole)pentachlororuthenate(II), $(ImH)_2(RuImCl_5)$." Inorg. Chem. 26, 84, (1987).
- 13.) Keepler, B. K., Rupp, W., Juhl, U. M., Endres, H., Niebl, R. and Balzer, W., "Synthesis, Molecular Structure, and Tumor-Inhibiting Properties of Imidazolium trans-Bis(imidazole)tetrachlororuthenate(II) and Its Methyl-Substituted Derivatives." Inorg. Chem. 4366, (1987).
- 14.) Çetinkaya, B. Yayınlanacak

ÖZGEÇMİŞ

5.5.1965 tarihinde Malatya'nın Hekimhan ilçesinde doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Malatya'da tamamladım. 1983 yılında İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Lisansı'nda eğitim yapmaya hak kazandım. 1987 yılında bu üniversiteden mezun oldum. Aynı yıl, bu üniversitenin Kimya Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisansa başladım. Yüksek Lisans'ı tamamladıktan sonra, aynı üniversitede doktora çalışması yapmayı düşünüyorum.