

**TRİPODAL SCHİFF BAZLI LİGANDLARIN
SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
İNCELENMESİ**

ZİYA ERDEM KOÇ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Konya, 2006

**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TRİPODAL SCHİFF BAZLI LİGANDLARIN
SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
İNCELENMESİ**

ZİYA ERDEM KOÇ

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN

Prof. Dr. HALİL İSMET UÇAN

Konya, 2006

**T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TRİPODAL SCHİFF BAZLI LİGANDLARIN
SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
İNCELENMESİ**

ZİYA ERDEM KOÇ

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez.....tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. H. İsmet UÇAN
(Danışman)

Prof. Dr. Mehmet KAYA
(Üye)

Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
(Üye)

Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK
(Üye)

Yrd. Doç. Dr. Fatma KARİPÇİN
(Üye)

ÖZET
Doktora Tezi

**TRİPODAL SCHİFF BAZLI LİGANDLARIN
SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN
İNCELENMESİ**

Ziya Erdem KOÇ

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
2006, 196

Jüri;

Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Prof. Dr. Mehmet KAYA
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK
Yrd. Doç. Dr. Fatma KARİPCİN

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak siyanür klorür kullanıldı. Siyanür klorür sodyum karbonat ve benzenli ortamda 4-hidroksibenzaldehit ile reaksiyona girerek, 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TRİPOD) elde edildi. Bu bileşik, literatürde verilen metodlardan faydalanılarak çeşitli aminler ile kenetleme reaksiyonu yapılarak Tripodal Schiff bazları sentezlendi. Tripodal Schiff bazlarının sentezi için isonitrosofenilhidrazin, 2-aminofenol, 2-(aminometil)piridin, 4-aminobenzoik asit, 5-aminoisofthalik asit, 4-nitroanilin ve 3,4-dihidroksifeniletilamin hidroklorür (dopamin) molekülleri kullanıldı.

Metanol ve etanollü ortamda çözülmüş, 2,4,6-tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin, 2,4,6-tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin, 2,4,6-tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin ligandlarına, etanolde çözülmüş olan Ni(II), Co(II), Cu(II) Zn(II), Pd(II) ve Cd(II) asetat tuzları ilave edilerek renkli kompleksler elde edildi. Bunun yanında, 2,4,6-tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin, 2,4,6-tris(4-karboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin, 2,4,6-tris(4-nitrofenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin ve 2,4,6-tris(3,4-dihidroksifeniletilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin ligandlarının, $[Fe(salen)_2O]$, $[Fe(saloph)_2O]$, $[Cr(salen)_2O]$ ve $[Cr(saloph)_2O]$ kompleksleriyle köprü reaksiyonları gerçekleştirildi.

Sonuç olarak, yedi farklı ligand ve kompleksleri izole edilerek, elementel analizleri, FT-IR, ^1H -NMR, manyetik susseptibilite ve TGA/DTA spektrumları alınarak yapıları aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Tripod, Schiff baz, Triazinler, Salen, Saloph

ABSTRACT

Phd Thesis

SYNTHESIS OF TRIPODAL SCHIFF BASE LIGANDS AND INVESTIGATION OF THEIR METAL COMPLEXES.

Ziya Erdem KOÇ

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
2006, 196

Jury;

Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Prof. Dr. Mehmet KAYA
Prof. Dr. İbrahim KARATAŞ
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK
Yrd. Doç. Dr. Fatma KARİPCİN

In this study, cyanuric chloride was used as a starting material. 2,4,6-Tris(p-formylphenoxy)-1,3,5-triazine (TRIPOD) was obtained from the reaction of cyanuric chloride with p-hydroxybenzaldehyde in the presence of sodium carbonate of benzene. Then, Tripodal Schiff's bases were synthesized by the coupling reaction of TRIPOD with various amines according to the literature. The amines used in the synthesis of tripodal Schiff's bases are isonitrosophenylhydrazine, 2-aminophenol, 2-(aminomethyl)pyridin, 4-aminobenzoic acid, 5-aminoisophthalic acid, 4-nitroanilin and 3,4-dihydroxyphenylethylamine hydrochloride (dopamine).

The colored complexes were precipitated by the addition of acetate salts of Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) and Cd(II) to the solution of 2,4,6-tris(isonitrosophenylazino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(2-pyridilimino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazine and 2,4,6-tris(2-hydroxyphenylimino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazine dissolved in methanol and ethanol. In addition to this, complexes of $[\{Fe(salen)\}_2O]$, $[\{Fe(saloph)\}_2O]$, $[\{Cr(salen)\}_2O]$ and $[\{Cr(saloph)\}_2O]$ with bridging 2,4,6-tris(2,5-dicarboxyphenylimino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(4-carboxyphenylimino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazine, 2,4,6-tris(4-nitro-phenylimino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazine and 2,4,6-tris(3,4-dihydroxyphenyl-ethyl-imino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazine.

In conclusion, seven different ligands and their complexes were isolated and their structures were characterized by FT-IR and ^1H NMR spectra, elementary analysis, magnetic susceptibility and TGA/DTA spectra.

Key words: Tripod, Schiff base, Triazines, Salen, Salophe

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof.Dr. H. İsmet UÇAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora tezi olarak sunulmuştur.

Doktora tezimi yöneten ve çalışmalarımın her safhasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm ve bana her zaman destek olan değerli hocam Prof.Dr. H. İsmet UÇAN'a saygı ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim. Tez süresince çalışmalarımı izleyen ve yönlendiren Tez İzleme Komite Üyeleri Prof.Dr. İbrahim KARATAŞ ve Yrd.Doç.Dr. Fatma KARİPCİN'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, Kimya Bölüm Başkanı Prof.Dr. Mehmet SEZGİN'e, Anorganik Kimya Anabilim Dalı çalışma arkadaşlarıma ve Kimya Bölümü Öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Yine tez çalışmama maddi desteğini esirgemeyen S.Ü. Bilimsel Araştırma Projesi Daire Başkanlığına teşekkürü bir borç bilirim.

Tahsil hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek olan aileme, evlilik hayatım boyunca bu zorlu dönemi geçirmem de bana sabırla ve özenle yardımcı olan eşime ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZET	iii
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
KISALTMALAR	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Schiff Bazlar	1
1.1.1. Schiff Bazların Özellikleri	1
1.1.2. Schiff Baz Sentezleri	4
1.1.2.1. Aldehit ve ketonların, hidrazinler ile reaksiyonları	4
1.1.2.2. Aldehit ve ketonların semikarbazitler ile reaksiyonları	6
1.1.3. Schiff Baz Ligandları	7
1.1.4. Karbonil Gruplarının Amin Grupları ile Reaksiyonları.....	11
1.1.5. Schiff Baz Reaksiyonları	15
1.1.5.1. Schiff bazlarında hidrojen ayrılması.....	15
1.1.5.2. Katalizin genel özellikleri.....	16
1.1.6. Molekül İçi Hidrojen Bağları.....	19
1.1.7. Schiff Bazların Yapı-Reaktivite İlişkisi.....	20
1.1.8. Bazı Schiff Bazların Metal Kompleksleri.....	20
1.1.8.1. Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri	21
1.1.8.2. Bazı Schiff bazlarının köprülü kompleksleri	21
1.1.8.3. Bazı Schiff bazlarının dimerik kompleksleri	22
1.1.8.4. Ligand gibi davranan Schiff baz metal kompleksleri	24
1.2. s-Triazinler ve Tripodal Yapılar	25
1.2.1. s-Triazin Yapıları ve Özellikleri	26
1.2.2. s-Triazin Bileşiklerinin Fonksiyonel Grupları	27
1.2.3. s-Triazin Bileşiklerinin Oluşum Reaksiyonları	29
1.2.4. s-Triazin Bileşiklerinin Sınıflandırılması	31
1.2.5. Kloro-s-Triazinlerin Reaksiyonları.....	33
1.2.6. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin 1, 2 ve 3 Yönlü Reaksiyonları.....	45
1.2.6.1. Kloro-s-triazinlerin bir ve iki yönlü amin reaksiyonları.....	47
1.2.6.2. Kloro-s-triazinlerin bir ve iki yönlü hidroksil reaksiyonları.....	53

1.2.6.3. Kloro-s-triazinlerin üç yönlü (TRİPODAL) amin reaksiyonları	55
1.2.6.4. Kloro-s-triazinlerin üç yönlü (TRİPODAL) hidroksil reaksiyonları ..	57
1.2.7. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Polimerik Yapıları.....	61
1.2.8. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Metal Kompleksleri	66
1.2.9. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Silika ve Glass Beads Yüzeylerdeki Reaksiyonları.....	70
1.2.10. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Kaliksaren Yapıları	76
1.2.11. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Grafit Yapıları	78
1.2.12. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Sıvı Kristal (Diskotik)Yapıları.....	80
1.3. Termal Yöntemler.....	83
1.3.1. Termogravimetri (TG)	84
1.3.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	86
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	88
2.1. Literatür Özeti.....	88
2.2. Çalışmanın Amacı.....	93
3. MATERYAL ve METOT	96
3.1. Kullanılan Maddeler	96
3.2. Kullanılan Aletler	96
4. DENEYSEL BÖLÜM.....	97
4.1. 2,4,6-Tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (Tripod) sentezi	97
4.2. Ligand ve Geçiş Metalleri ile Komplekslerin Elde Edilmesi	98
4.2.1. 2,4,6-Tris(isonitrosfenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in sentezi	99
4.2.1.1. 2,4,6-Tris(isonitrosfenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II) komplekslerinin sentezi.....	101
4.2.2. 2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in sentezi...103	
4.2.2.1. 2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II) komplekslerinin sentezi.....	105
4.2.3. 2,4,6-Tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in sentezi	107
4.2.3.1. 2,4,6-Tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II) Komplekslerinin sentezi.....	108

4.2.4. 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in sentezi.....	110
4.2.4.1. 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in [$\{Fe(salen)\}_2O$] ve [$\{Cr(salen)\}_2O$] komplekslerinin sentezi.....	112
4.2.4.2. 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in [$\{Fe(saloph)\}_2O$] ve [$\{Cr(saloph)\}_2O$] komplekslerinin sentezi ...	114
4.2.5. 2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazinin sentezi	116
4.2.5.1. 2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in [$\{Fe(salen)\}_2O$] ve [$\{Cr(salen)\}_2O$] komplekslerinin sentezi.....	118
4.2.5.2. 2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in [$\{Fe(saloph)\}_2O$] ve [$\{Cr(saloph)\}_2O$] komplekslerinin sentezi.....	120
4.2.6. 2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in sentezi	122
4.2.6.1. 2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in [$\{Fe(salen)\}_2O$] ve [$\{Cr(salen)\}_2O$] komplekslerinin sentezi	124
4.2.6.2. 2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in [$\{Fe(saloph)\}_2O$] ve [$\{Cr(saloph)\}_2O$] komplekslerinin sentezi.....	126
4.2.7. 2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in sentezi.....	128
4.2.7.1 2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in [$\{Fe(salen)\}_2O$] ve [$\{Cr(salen)\}_2O$] komplekslerinin sentezi.....	130
4.2.7.2. 2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in [$\{Fe(saloph)\}_2O$] ve [$\{Cr(saloph)\}_2O$] komplekslerinin sentezi ...	132
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	134
6. KAYNAKLAR	147
7. EKLER	155
7.1. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri.....	156
7.2. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Karakteristik FT-IR Spektrumları.....	159
7.3. Ligandların ^1H NMR Spektrumları.....	180
7.4. Metal Komplekslerinin TGA/DTA Diyagramları	184

KISALTMALAR

AcO	Asetat iyonu
APS	(3-Aminopropil)trietoksisilan
APTSI	3-aminopropiletoksisilan
BM	Bohr Manyetosu
Bpca	bis(2-piridilkarbonil)amid
Bpy	Bipridin
CDMT	Siyanürük klorürün dimetoksi analog
DCT	diklorotriazin
DIPEA	N,N-Diisopropylethylamine
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	dimetilsülfoksit
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
¹ H NMR	Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance
HOPBN	α -fenil-N-[(1-hidroksi-2-metil)-2-propil]nitron
LC	Liquid Crystals
MF	melamin-formaldehit
MS	Mass Spectrometry
NLO	New Nonlinear Optical
PI	Polyimid
POE	poli(oksietilen)
poli-PBN	poly[α -(N-tert-butilnitro)]stiren
POP	poli(oksipropilen)
Siyanür klorür	2,4,6-trikloro-s-triazin
TCPI-TRIPOD	2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
TDCPI-TRIPOD	2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
TDHPI-TRIPOD	2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
TGA	Termal Gravimetrik Analiz

THF	Tetrahidrofuran
THPI-TRIPOD	2,4,6-Tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
TIPA-TRIPOD	2,4,6-Tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
TLC	Thin-Layer Chromatography
TNPI-TRIPOD	2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
TPI-TRIPOD	2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
Tptz	2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazin
TRIPOD	2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-Triazin
UV	Ultra Violet

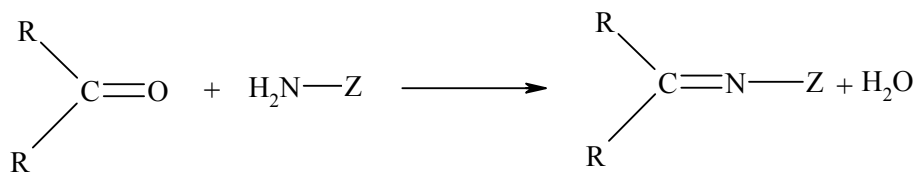
1.GİRİŞ

s-Triazin türevlerinden, siyanür klorür kullanarak trialdehitler sentezlenmiştir. Bu aldehitler ve amin gruplu moleküllerin kondensasyonu ile farklı donör gruba sahip üç yönlü Oksi-Schiff baz bileşikleri sentezlenmiştir. Bu tür üç yönlü yapılar TRIPODAL moleküller olarak adlandırılmıştır (Sasaki ve Tahmassebi 1994). Tripodal Oksi-Schiff bazlar, geçiş metalleri ile kompleks yapıları sentezlenerek yapı tayinleri yapılmıştır. s-Triazin türevleri koordinasyon kimyası, biyokimya, boyar maddeler, plastik sanayiinde, ilaç kimyası, elektronik sanayinde ve ziraat alanında pestisit olarak pek çok sahada önem kazanmaktadır. s-Triazinler bir çok kullanım alanlarının olmasından dolayı bu konuda araştırmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir. Bu yapıların geçiş metalleri ile kompleks vermesi koordinasyon kimyasının yanı sıra biyoinorganik kimya açısından da ayrı bir öneme sahiptir. Son yıllarda s-triazin türevlerinin antitümör, antiviral etkilerinin ortaya çıkması ile farmokolojik alanda önemli bir yere sahip oldukları belirlenmiştir. Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi dolayısıyla elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini mümkün kılmıştır. Ayrıca, bazılarının da sıvı kristal özelliğe sahip olması, bu konular üzerinde çalışmaların artmasına neden olmuştur (Tan ve Bekaroğlu 1983; Candlin ve ark. 1968).

1.1. Schiff Bazlar

1.1.1. Bazı Schiff Bazların Özellikleri

Schiff bazlar, aldehit veya ketonların bir primer aminle verdiği kondensasyon ürünleridir. Aşağıdaki gibi genel olarak gösterilen kondensasyon sonucu meydana gelen Karbon-azot çifte bağına ($C=N$) azometin veya imin bağı adı verilir (Schiff 1869).



(R: alkil veya aril, Z: Alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller)

Schiff bazlar ilk defa 1860'da Alman kimyacı Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff 1869). Ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer tarafından kullanılmıştır (Pfeiffer 1932). Günümüzde Schiff bazların koordinasyon bileşikler kimyacılar tarafından çok çalışılan bir konu olmuştur.

Aldehit ve aminler çok çeşitli olduğundan çok sayıda Schiff bazı elde edilebileceği açıktır. Ancak her Schiff bazının da iyi bir ligand olduğu düşünülmemelidir. Örneğin Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu ihtiva eden Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna orta durumunda -OH, -NH₂, -SH, -OCH₃ gibi gruplar ihtiva edenlerdir.

Schiff Bazlarındaki imin azotunun bazlığı üzerine aldehit ve amin bileşeninde bulunan çeşitli süstitüentlerin etkisinin olduğu bilinmekte olup bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Kılıç ve Gündüz 1986; Gündüz ve ark. 1989). Süstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığını değiştirmesi sonucu ligand özelliği de süstitüentlere bağlı olarak değişir. Bundan dolayı Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılıkları da yapılarındaki süstitüentlerden az veya çok etkilenir. Schiff bazlarının ve komplekslerinin kararlılıklarının ayrıntılı olarak incelenmesi, onların kullanılma alanlarını daha da genişletecektir.

Schiff Bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal aktiviteleri yüzünden büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların öneminin daha da artırmıştır (Marck 1980). Bunların kullanımı ile ilgili literatürde ki çalışmalardan birkaçı şöyle özetlenebilir.

Bazı aromatik diaminlerle 2-klorobenzotiazol'un verdiği Schiff bazlarının sarıdan siyaha kadar değişen çeşitli plastik pigmentlerin yapımında kullanılmasıyla ilgili patentli bir çalışma bulunmaktadır (Bader 1975). Schiff bazları ile sentetik

polimerlerin vulkanize edilerek dayanıklılığının değişiminin incelenmesi. Nitro grubu bulunduran on tane Schiff bazının biyolojik aktivitesinin incelenmesi (Sul'dın 1976). Çeşitli azometin metal komplekslerinin pigment olarak kullanılmasıyla ilgili bir çalışma (Rothkopf 1978). Selüloz triasetat flimlerinin ışığa karşı dayanıklılığını poliazometinlerin artırdığının gösterildiği bir diğer çalışma (Studzinski 1984). Sülfonamidli bazı Schiff bazlarının antibakteriyal aktivitelerinin incelenmesi (Csaszor ve ark. 1987).

Yedi veya daha yüksek koordinasyon sayılı metal kompleksleri çoğu zaman daha az ilgi bulmuşlardır. Metal iyonları ve üçlü azot atomları arasında tris-(2-aminoetil)amin (trien) bağlı tripodal aminlerden türetilen Schiff bazlarının farklı geçiş metalleri için zayıf olduğu bulunmuştur (Wilson 1968; Kirchner ve ark. 1987). İlgili trien esaslı Schiff bazları ile lantanitlerin çalışmasın da belirtilmiştir ki, Yb(III) lantanit ile koordinasyon yapan bir tripodal Schiff bazın azot atomu ile kompleks yaptığı zaman oldukça kararsız ve daha hassas metal-iyon bağı oluşturarak imin C=N bağlarının hidrolizi artmaktadır (Li-Wei Yong ve ark. 1994).

Bimetalik kompleksler biyolojik sistemlerde önemli bir katalitik rol oynamakta ve enzimlerin aktifleşmesini sağlamaktadır. Bu tür komplekslerde oksijen atomunun köprü oluşturmaları, iki metal merkezi arasında ilişkiyi sağlamıştır. Alkoksit veya fenoksit köprüleri, kompleksler de avantajlıdır ve bu köprüler büyük, çok dişli ligandlarla birleşebilmesi ile iki metal merkezinin çözünürlüğünü engellemektedir. Rabson, Schiff Baz ligandlarının bir tür fenol-köprülü sınıfında olduğunu ve çok dişli ligandların, makrosiklik olmayan formları da her bir metal için, üç şelatlaşmış koordinasyon pozisyonunu vermekte olduğunu açıklamıştır (Pilkington ve ark. 1970; Hopkins ve ark. 1976; Edwards ve ark. 1989; Krautl ve ark. 1980).

$\text{Ar}-\text{CH}=\text{N}-\text{Ar}$ tipindeki bileşiklere son zamanlarda ilgi artmıştır. Moleküller incelendiğinde $1637-1626 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde frekans verir. Clougherty, Sousa ve Wyman, on iki anilin bileşiğini incelendiğinde, frekans sıklığını $1631-1613 \text{ cm}^{-1}$ bulmuşlardır (Pataı 1970) (**Tablo 1.1.1.**).

Tablo: 1.1.1. Bazı Aromatik Schiff Bazlarının C=N, IR Spektrumları (cm⁻¹).

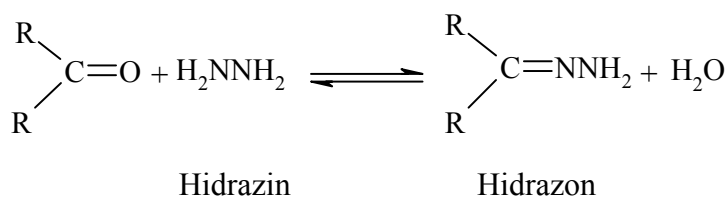
BİLEŞİKLER	(cm ⁻¹)
N-benzilidinanilin	1631
N-(2-hidroksi)benzildinanilin	1622
N-(4-hidroksi)benzildinanilin	1629
N-(4-metoksi)benzildinanilin	1630
N-(2-nitro)benzildinanilin	1621
N-(4-asetilamino)benzildinanilin	1629
N-(4-dimetilamino)benzildinanilin	1626
N-benzildinanilin-2-aminofenol	1629
N-benzildin-N ¹ -dimetil-4-fenildiamin	1627
N-(2-hidroksi)benzildin-2-aminofenol	1624
N-(4-dimetilamino)benzildin-2-aminofenol	1613
N-N ¹ -dibenzildin-4-fenildiamin	1628

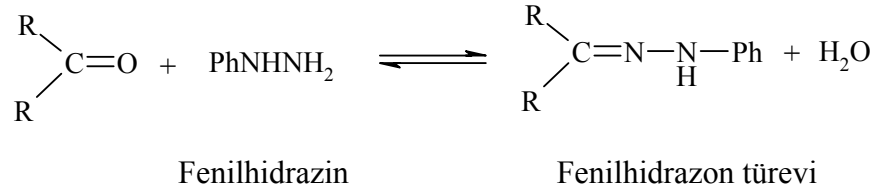
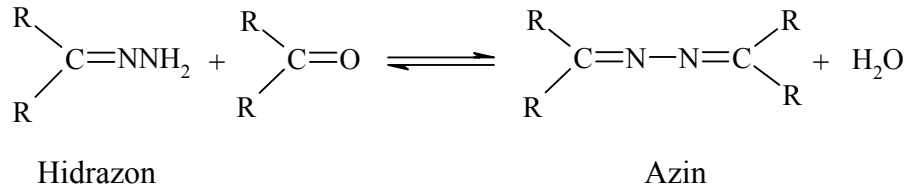
1.1.2. Schiff Baz Sentezleri

1.1.2.1. Aldehit ve ketonların, hidrazinler ile reaksiyonları

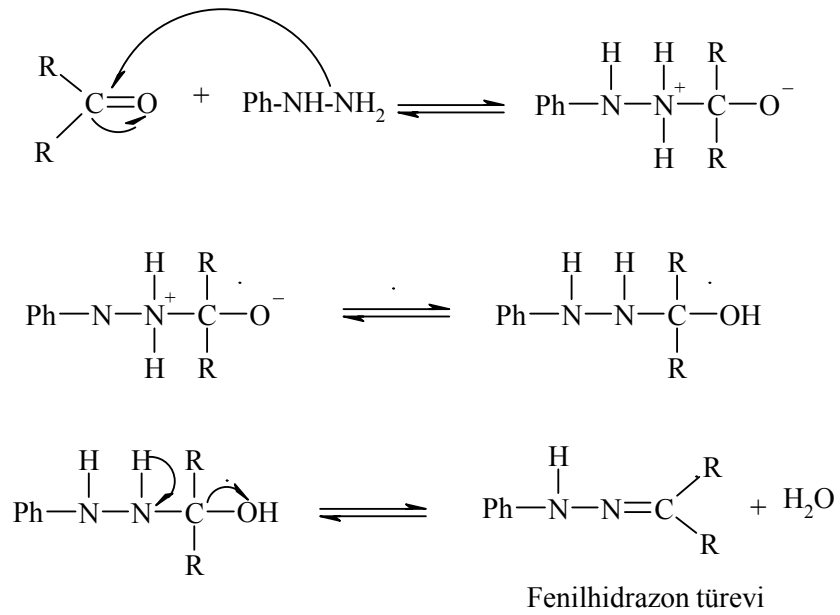
Aldehit ve ketonlar, aminlerle katılma ve eliminasyon (kondensasyon) reaksiyonlarına girerler (Oskay 1983).

Genel reaksiyonlar;



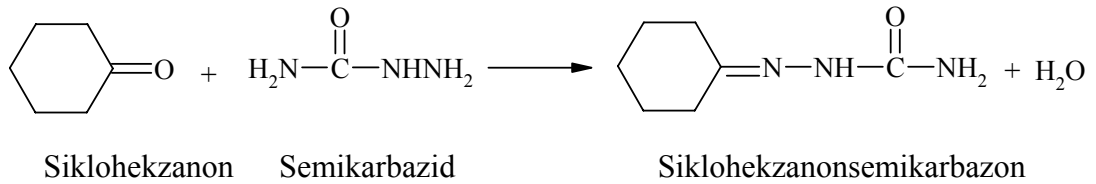
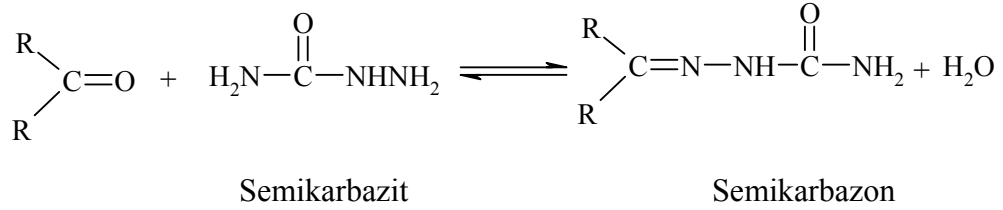


Bu türevler katı olduğundan, aldehit ve ketonların tanınmasında yararlıdır. Bütün mekanizmalar aynı olduğundan dolayı sadece fenilhidrazon türevi oluşumu mekanizması gösterilmiştir (Oskay 1983).

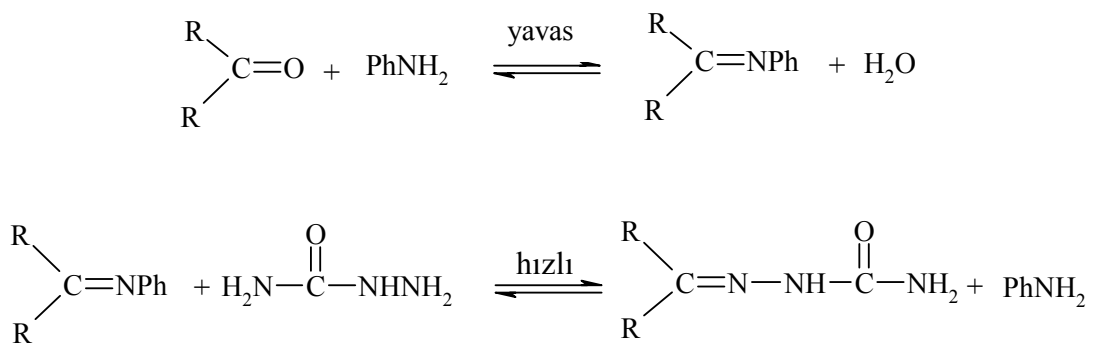


1.1.2.2. Aldehit ve ketonların semikarbazitler ile reaksiyonları:

Semikarbazit ve tiyosemikarbazitler ayrıca karbonil bileşikleri ile yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Semikarbazonlar genellikle oksimler veya hidrazonlara karşılık gelenlerden daha kolay hidroliz olurlar.



Ketonlar ve semikarbazitlerden semikarbazonların oluşumu anilin ile katalizlenmiştir. Bu yüzden mekanizma semikarbazonların normal genel asit katalizi ile oluşan mekanizmadan farklıdır. Bir anilin semikarbazit ile karşılıklı değişiminden sonra oluşmuştur.



Schiff bazlar ile semikarbazitlerin reaksiyon hızı, semikarbazitlerin serbest karbonil grupları ile reaksiyonlarından daha hızlıdır. Büyük ihtimalle bunun sebebi azometin gruplarının türediği ana karbonil gruplarından daha bazik olmasıdır.

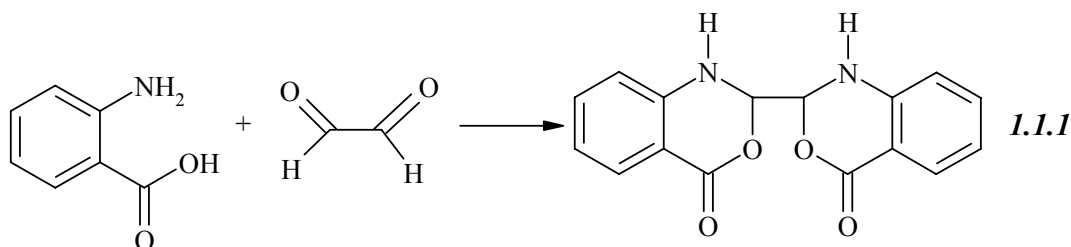
Aldehit ve ketonların, 2,4-dinitrofenilhidrazin, semikarbazit, ve hidroksilamin ile reaksiyonları genelde aldehit ve ketonların tanınmasında kullanılmıştır. Bunların bileşikleri olan 2,4-dinitrofenilhidrazonlar, semikarbazonlar, ve oksimler keskin karakteristik erime noktaları gösteren katılardır. Aşağıdaki tabloda bunlara örnekler verilmiştir (Graham 1988) (*Tablo 1.1.2*).

Tablo: 1.1.2. Bazı Aldehit ve Ketonların Karakteristik Erime Noktaları

Aldehit veya Keton	2,4-dinitrofenil hidrazon (°C)	Semikarbozon (°C)	Oksim (°C)
Asetaldehit	168,5	162	46,5
Aseton	128	187 (dec.)	61
Benzaldehit	237	222	35
o-tolualdehit	195	208	49
m-tolualdehit	211	204	60
p-tolualdehit	233	234	79
fenilasetaldehit	121	156	103

1.1.3. Schiff Bazı Ligandları

Bu ligandlar genelde N ve O donör atomlarını ihtiva ederler Schiff bazları içinde en iyi ligandlar, imin grubuna orto- durumunda $-OH$, $-NH_2$, $-SH$ ve $-OCH_3$ gibi gruplar bulunduranlardır (Jonathan 1970). Bunların reaksiyonları sonunda halkalar meydana gelir (*Reaksiyon 1.1.1*).

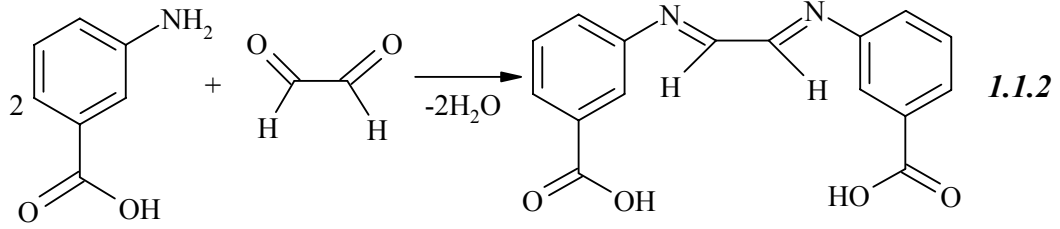


o-aminobenzoik asit

diketon

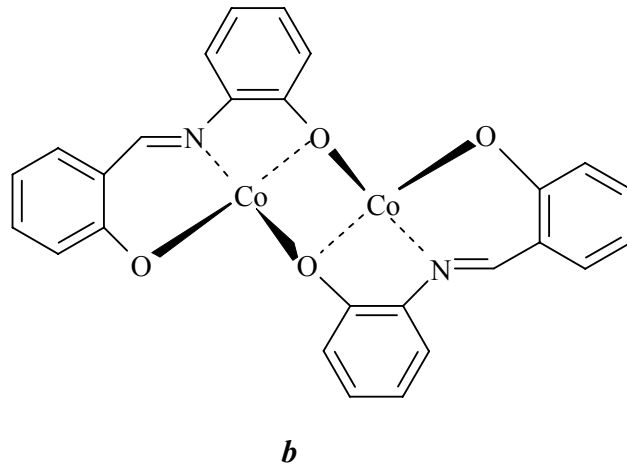
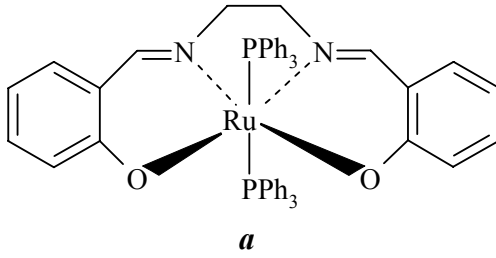
2,2-bis(1,2-dihidro-4-okso-3,1 benzoksazin)

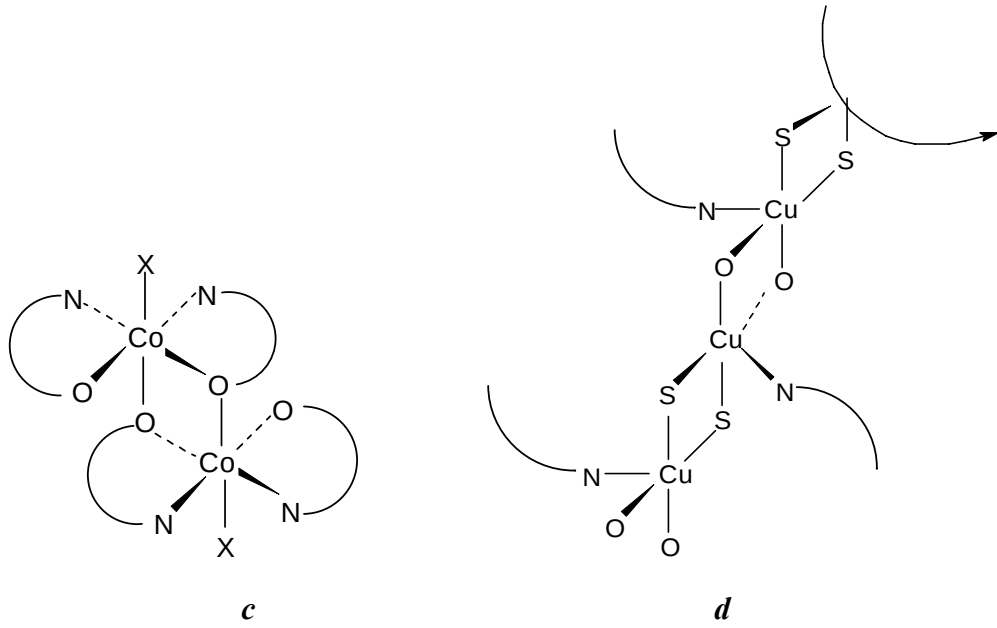
OH, -NH₂, -SH ve -OCH₃ gibi gruplar meta- durumunda ise yukarıda görüldüğü gibi halka oluşumu mümkün değildir (*Reaksiyon 1.1.2*).



En iyi bilinen Schiff bazlarından bir tanesi bis(salisilaldehit)etilendiamin'dir. Bu bir asidik (iki OH grubu) ve dört dişli (2N, 2O) bir ligandtır. Diğer Schiff bazları mono-, di-, veya tetra- fonksiyonlu olabilir. Altı veya daha fazla dişli çeşitli donör atomlarının kombinasyonlarına sahip olabilir (Cotton 1988).

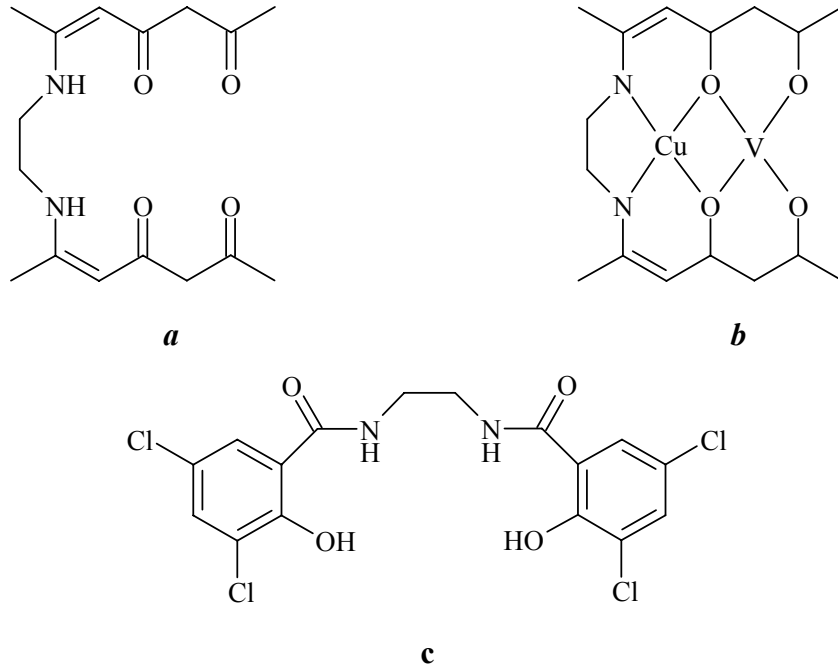
Hem mononükleer hem de dinükleer ve polimerik türlerin oluşumunu kompleks çeşitlerine örnek verebiliriz (*Şekil 1.1.1.a,b,c,d*).





Şekil 1.1.1.a,b,c,d. Mononükleer, binükleer ve polimerik kompleks çeşitleri.

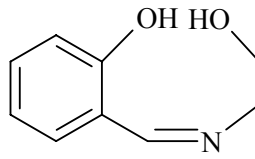
Ayrıca Schiff baz ligandları Mn(II), Mn(II) ya da Mn(II), Mn(III) metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çeşitleri “Compartmental” olarak adlandırılır. Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların α,ω -etilendiaminlerle kondensasyon elde edilebilir (*Şekil 1.1.2.a,b,c*).



Şekil 1.1.2.a,b,c. Metalleri yan yana tutabilen “Compartmental” ligand çeşitleri.

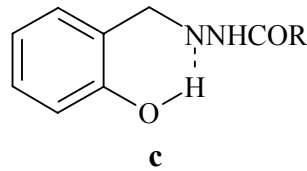
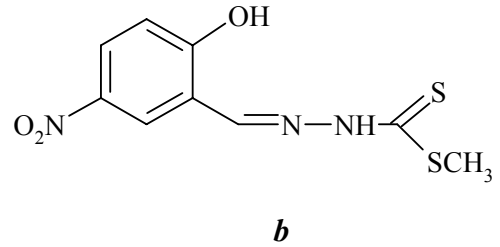
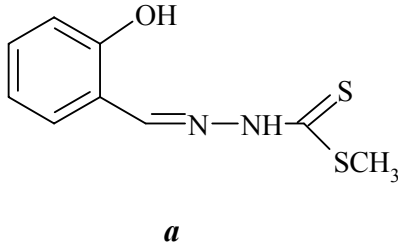
Oksidasyona oldukça dayanıklı ve dolayısıyla yüksek oksidasyon basamaklı metallere (Ru(VI) gibi) komplekslerinin yapılmasında oldukça kullanışlı olan bir ligand türü de aşağıda verilmiştir.

Binükleer Schiff baz komplekslerinin birçoğu, ONO ya da ONS donör atomları içeren üç dişli schiff bazları tarafından hazırlanmaktadır. Bu schiff bazları; salisilaldehit ya da asetilketon ile o-aminofenoller, aminoalkiller, aminoasitler, o-aminotiyofenoller ve aminotiyoller'in kondensasyonundan elde edilirler. (*Şekil 1.1.3*).



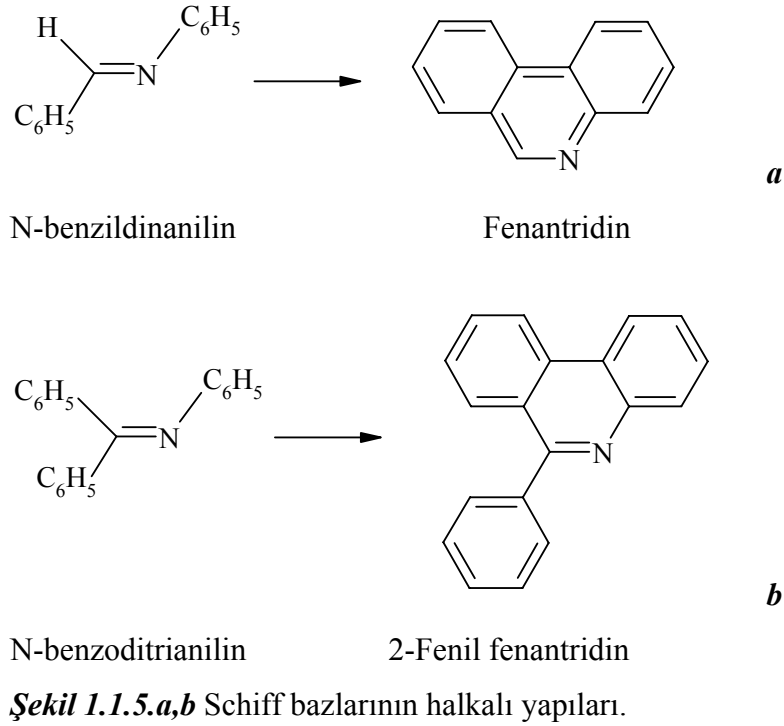
Şekil 1.1.3. ONO donör atomları içeren üç dişli Schiff bazı.

Salisilaldehit ile S-metilditiyokarbazit'in ve mutlak etanolde arilhidrazon'un kondensasyonu görülmektedir (Pataı 1970). (*Şekil 1.1.4.a,b,c*)



Şekil 1.1.4.a,b,c Çeşitli Schiff baz ligandlarına örnekler.

Schiff bazlarının triazin yapılarına örnek vermek gerekirse (*Şekil 1.1.5.a,b*).



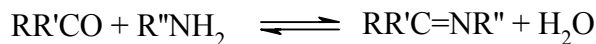
1.1.4. Karbonil Gruplarının Amin Grupları ile Reaksiyonları

Aminlerin aldehit ve ketonlarla reaksiyonunun birçok uygulamaları vardır. Heterosiklik bileşiklerin elde edilmesi, aldehit ve ketonların belirlenmesi ve aydınlatılması, karbonil ve amino bileşiklerinin saflaştırılması veya bu grupların kompleks veya hassas reaksiyonlarla korunması bu uygulamalara bazı örneklerdir.

Bu bölümde, azometinlerin diğer aminler ve karbonil bileşikleriyle değişim reaksiyonlarında ve normal reaksiyonlarda ana bileşiği veren karbonil grubu türevlerinin kondensasyon reaksiyonlarından bahsetmek gerekirse;

Primer aminlerin karbonil grupları ile kondensasyonu, ilk olarak Alman kimyacı H. Schiff tarafından rapor edilmiştir. Bu yüzden kondensasyon ürünleri Schiff bazları olarak adlandırılır.

Deney şartları aminin yapısına ve özellikle dengenin yönünü belirleyen karbonil bileşiğinin yapısına bağlıdır (*Reaksiyon 1.1.3*).

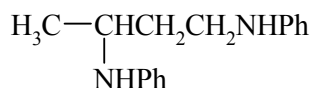


1.1.3

Genellikle, oluşan suyun destilasyon veya azeotropik çözücüler kullanılarak uzaklaştırılması tavsiye edilir. Fakat aldehitler ve dialkil ketonlar, aminlerle suyu uzaklaştırmadan da kondensasyon reaksiyonu verirler. Aromatik aldehitler normal şartlarda ve düşük sıcaklıklarda uygun çözücü ile verimi yüksek reaksiyon verirler. Aromatik aminlerin, aromatik aldehitlerle kondensasyonlarında, amini para pozisyonundaki elektron çeken gruplar reaksiyonun hızını yavaşlatır. Buna karşılık aldehitlerin, para pozisyonunda ise reaksiyon hızını artırır. Ketonlarla özellikle aromatik ketonlarla yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve bir katalizör gereklidir. Ayrıca oluşan suyun uzaklaştırılması gerekir.

Reaksiyon asit katalizlidir. Buna karşılık normal asidik şartlarda aldolize olmayan keton ve aldehitler, aminler ile kuvvetli asit katalizlerin (konsantre protonik asit $BF_3 \cdot ZnCl_2$ veya $POCl_3$ gibi) varlığında kondensasyon verebilirler. Metil ketonlar için ise sadece zayıf asitler kullanılmalıdır. Buna karşılık aldol reaksiyonlarında asit katalizlerine daha az duyarlı olan metilen ketonları için kuvvetli asitler katalizör olarak kullanılabilirler.

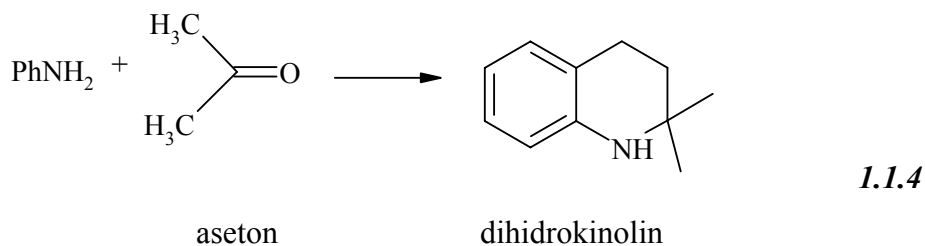
Aromatik aldehitler, alifatik veya aromatik ketonlar, aminlerle oldukça kararlı azometinleri verirler. Buna karşılık $-CH_2CH=N-$ grubu içeren primer aldehit azometinleri kolaylıkla aldol tipi kondensasyon reaksiyonları verirler. Bu yüzden bu gibi aldehitlerin aminlerle reaksiyonlarında genellikle polimerleşme görülür. Kondensasyon dimer veya trimer safhasında durdurulabilir. Örneğin, asetaldehit anilin ile iki izomerik dimer karışımı verir. Bunlara “Eckstein Bases” denir ve aşağıdaki yapıya sahiptirler (*Şekil 1.1.6.a,b*).

***a******b***

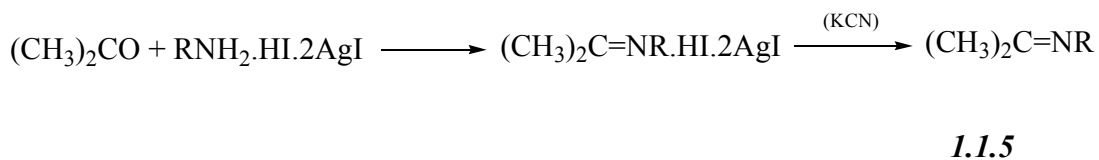
Şekil 1.1.6.a,b Aldol tipi kondensasyon ile polimerleşebilen ligandlar “Eckstein Bases”.

Anilinin aldol ile reaksiyonunda da aynı ürünler elde edilir. Diğer aldehitlerde benzer dimerler verirler. Azometinleri oluşmayan sekonder aldehitler, polimerleşmeyle sonuçlanan α - β -doymamış iminler, monomerik iminleri verirler. Eğer reaksiyon 0 °C'de yapılır ve ürün KOH'den destile edilirse primer alifatik aldehitler çeşitli aminlerle azometinleri verebilirler.

Aseton ve 2-bütanon aromatik aminlerle substitüe dihidrokinolinleri vermek üzere reaksiyona girerler (*Reaksiyon 1.1.4*).

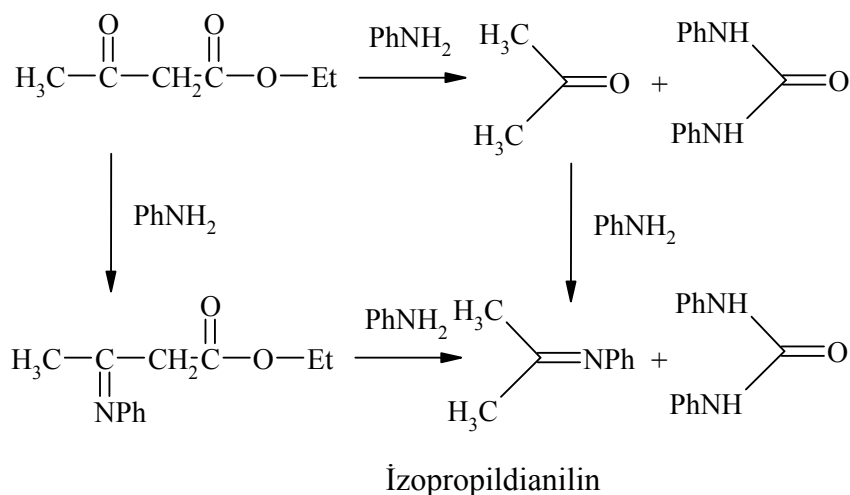


Öte yandan izopropildien aminler Kuhn metodu ile kolaylıkla elde edilebilirler. Bu yöntemde, amin hidroiyodin gümüş iyonu ile DMF'de çözünen kompleksi kullanılır. Bu da aseton ile azometinin AgI ile çözünmeyen kompleksini meydana getirir. Serbest baz KCN veya trietilenamin ilavesiyle kompleksten izole edilebilir (*Reaksiyon 1.1.5*).



R alifatik veya aromatik bir grup olabilir.

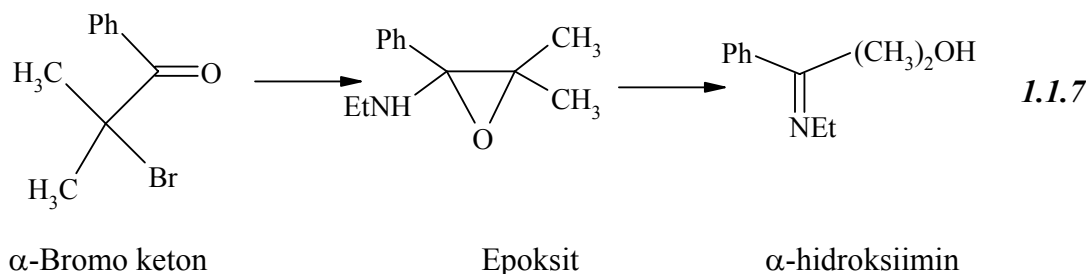
İzopropilenanilin ayrıca anilinin asetoasetik asit ile ester reaksiyonundan elde edilir (*Reaksiyon 1.1.6*).



1.1.6

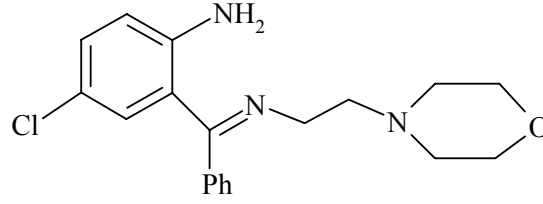
α - β -doymamış ketonlar, aminler veya amonyum ile kondenze olmazlar. Fakat β -amino ketonları elde etmek için çifte bağa katılırlar.

α -Bromo ketonlar, akil aminlerle α -hidroksiiminleri vermek üzere reaksiyona girerler. Epoksitler ara ürün olarak oluşur (*Reaksiyon 1.1.7*).



α -Aminoasitlerin Schiff bazları kararlı olmayıp, izole edilemezler. Bununla beraber o-hidroksibenzaldehit ve benzer aldehitlerden türeyen halkalaşma ile kararlı hale gelerek izole edilebilirler.

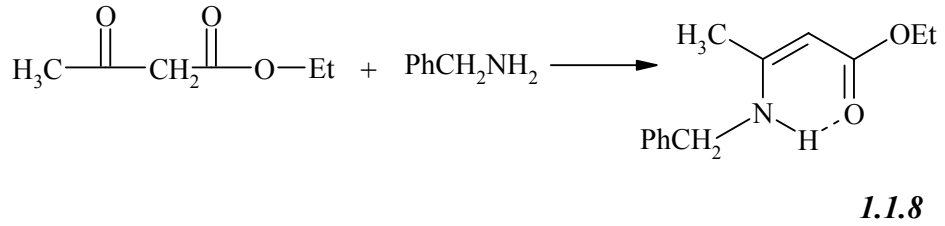
Azometinlerin oluşumunda, hem anti hem de syn-izomerleri oluşabilir. Buna karşılık kural olarak eğer iki izomer arasındaki enerji bariyeri düşük ise, saf izomerin eldesi mümkün değildir. Bu kuralın bazen birkaç istisnası vardır. Aşağıdaki örnekte olduğu gibi (*Şekil 1.1.7*).



Şekil 1.1.7 Azometinlerin saf izomerine bir örnek.

Burada iki izomerin yapısı UV, IR ve ^1H NMR spektrumları ile açıklanmıştır ve izomerler saf olarak elde edilmiştir.

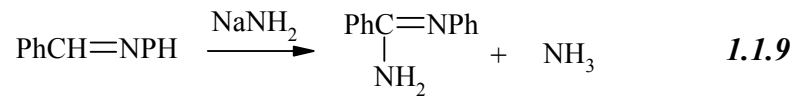
Bir azometin genellikle bir aminin bir aldehitte veya keton ile kondensasyonundan elde edilmesine rağmen, bir kaç durumda tautomerik enolik aminler daha kararlı ve sadece birinin tercihli olarak elde edileceği unutulmamalıdır. Örneğin, enolik yapılu aminler moleküller arası halkalaşma ile kararlı hale gelirler. (Pataı 1970) (*Reaksiyon 1.1.8*).



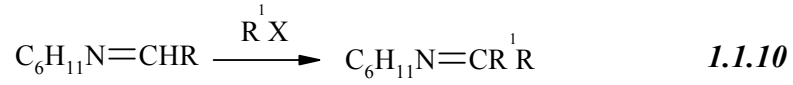
1.1.5. Schiff Baz Reaksiyonları

1.1.5.1. Schiff bazlarından hidrojen ayrılması

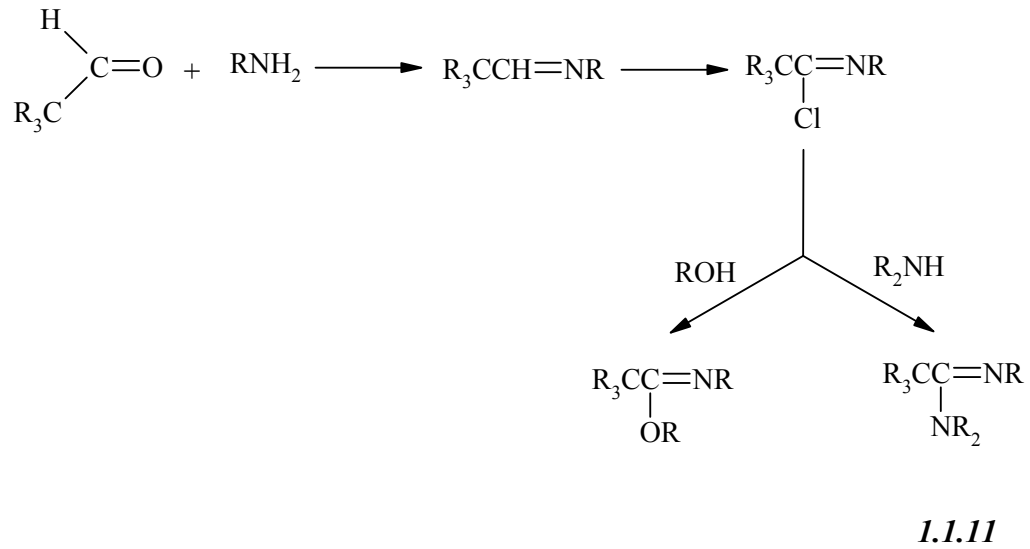
Azometinlerin karbonundan $120\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kuru toluen ve sodyum amid ile hidrojen çıkarılır. N-fenilbenzamidin ve amonyak ile N-benzilidianilin ürünü meydana gelir (*Reaksiyon 1.1.9*).



N-alkil dienin bir alkil grubu ile hidrojeni çıkarılabilir (*Reaksiyon 1.1.10*).



ter-Bütilhipoklorit, trimetil asetaldehit veya benzaldehit ve aminlerden Schiff bazı hazırlanmasında hidrojen bir klor ile yer değiştirebilir. Ortada imidil kloritler alkoller ile N-süstitüe imitler veya süstitüe amit yapısındaki aminler ile reaksiyon verir (Pataı 1970) (*Reaksiyon 1.1.11*).



1.1.5.2. Katalizin genel özellikleri

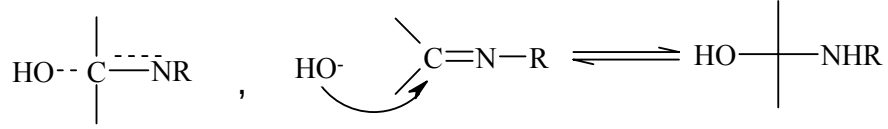
İminlerin hidrolizinde genel katalizini çalışan bilim adamları C=N grubunun yapısına ilaveten kataliz mekanizmaları arasındaki fark önerilen adımlara göre ve aminin bazikliğine göre üçe ayırmışlardır.

a) Protanlanmamış imin gruplarında OH iyonlarını belirleyici reaksiyonlar

Zayıf aminlerden türeyen Schiff bazlarının hidrolizi baz katalizlidir. Tersine olan reaksiyon ise negatif karbonil amin iyonunun dehidratasyonudur.

Benzildinanilinlerin alkali hidrolizi, 2-hidroksipiperidin hidratasyonu ve

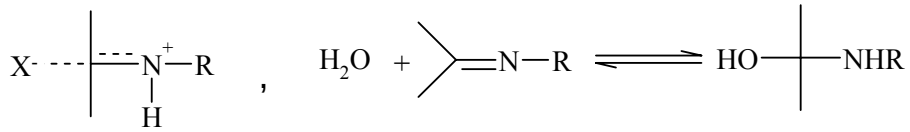
semikarbazonların ve hidrazonların oksim oluşum basamağındaki dehidratasyonlarda aşağıdaki denge reaksiyonu görülüyor (*Reaksiyon 1.1.12*).



1.1.12

b) Protonlanmış imin grubundaki genel bazik kataliz olmadan hidroksil iyonunun etkisi

Bu durum Schiff bazlarının pH'a bağlı olmayan hızları için kullanılır. Bu çeşit mekanizmada, özellikli veya genel bir bazik katalize rastlanmamıştır (*Reaksiyon 1.1.13*).

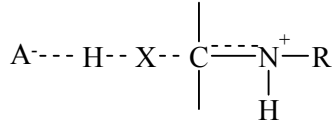


1.1.13

Bu örnek kuvvetli bazik amin türevleri için benzildien ter-bütilaminin hidrolizi, amonyak ve bütil aminden türeyen Schiff bazlarının oluşumu ve oldukça zayıf bazik amin türevleri için benzildien anilinlerin hidrolizi ve oluşumu için örnek gösterilmiştir.

c) Protonlanmış imin grubundaki hidroksil iyonunun ve su molekülünün genel asit baz katalizli reaksiyonu

Su katılma mekanizmasının önemli olduğu nötre yakın pH değerindeki Schiff bazları, oksimler, semikarbazonlar ve fenilhidrazonlar oluşumunda genel bir asit baz katalizörü gözlenir (*Şekil 1.1.8*).



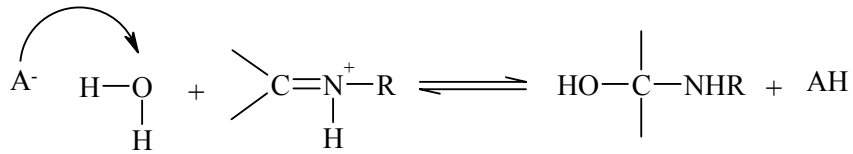
Şekil 1.1.8

Karbinolamin dehidrasyonunun hız belirlediği tersi reaksiyonlarda (imin oluşumu gibi) asit katalizleri gözlenir. Metanollü ortamda benzildienanilin oluşumunda ve fenilhidrazonların oluşumunda olduğu gibi örneklendirilebilir.

Hidroliz reaksiyonunda bazı kinetik belirsizlikler ortaya çıkar. Çünkü genel asit katalizleri serbest Schiff bazları bakımından genel baz katalizlerine eşittir.

Bununla beraber Schiff bazlarının tam olarak protonlandığı şartlar altında meydana gelen genel baz katalizli reaksiyon mekanizmaları kolaylıkla görülebilir.

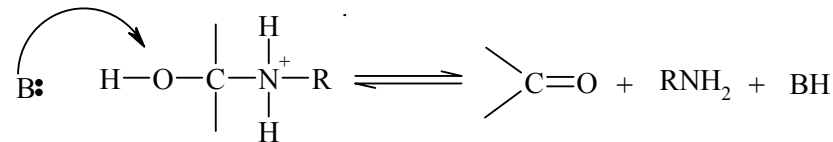
Eğer iki proses (protonlanma ve nükleofilik saldırı) peş peşe meydana gelirse reaksiyon genel asit katalizlidir. Eğer nükleofilik saldırıda önce proton transferi meydana gelirse protonun kaynağı çok fazla önemli değildir (*Reaksiyon 1.1.14*).



1.1.14

d) Karbinolamin ara ürününün bozulma reaksiyonu

Bu reaksiyon zayıf bazik aminlerden bazik katalizli şartlarda meydana gelen Schiff bazlarının hidrolizi için gösterilmiştir (*Reaksiyon 1.1.15*).

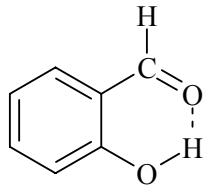


1.1.15

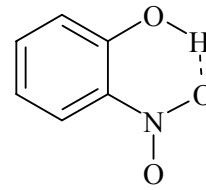
Yüksek bazik aminlerden türeyen Schiff bazlarında genel bir kataliz söz konusu değildir (Pataı 1970).

1.1.6. Molekül İçi Hidrojen Bağları

Hidrojen bağları, moleküller arası olabildiği gibi aynı molekülün atomları arasında da olabilir. Örneğin salisilaldehit ve o-nitrofenolde molekül içi hidrojen bağı oluşumu gözlenir (*Şekil 1.1.9*).



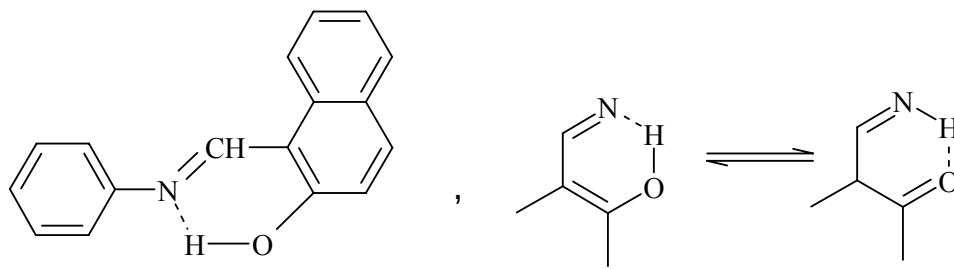
Salisilaldehit



o-nitrofenol

Şekil 1.1.9

Molekül içi hidrojen bağları hakkında Chearetti, polar çözücülerde molekül içi hidrojen bağı oluşmasının ve molekül içi hidrojen bağı açılmasının mümkün olduğunu açıklamıştır. Burada temel olarak naftalin ve fenantrolin türevleri örneklendirilmiştir. Bu moleküllerin özellikle sıcaklık ve çözücü değişiminde NH/OH tautometrik dengesi önemli oranda çevrenin etkisi olduğu yorumlanmıştır (Pataı 1970) (*Şekil 1.1.10*).



Şekil 1.1.10 Bazı Schiff bazlarında görülen molekül içi hidrojen bağları

NH formunda, cis-trans izomeri, yüksek ve geniş dalga boylarının görünmesi çözücü etkisine işaret edebilir.

Hidroksi grubu, çözücü değişimi oluşmaması üzerine metoksi grubu tarafından tekrar yer değiştirilebilir. Diğer taraftan böyle değişimler p-hidroksi türevlerini gösterirken, m-hidroksi türevlerini göstermez. Bunların tautometrik formlarını tekrar incelemek gerekir.

1.1.7. Schiff Bazların Yapı-Reaktivite İlişkisi

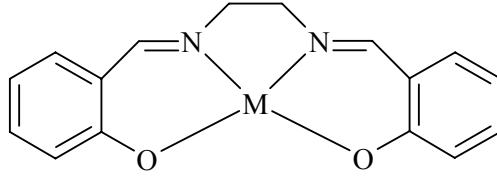
Yapı reaktivite ilişkisi hususunda, imin bileşiğinin hidrolizi ve yapının denge eşitliğine değinilebilir. Fakat nükleofilin özelliği azdır. İlave edilen oran nükleofilin etkisinin temel özelliklerine oldukça bağlıdır. İlave edilen OH iyonunun oranı Schiff bazının hidrolizindeki su moleküllerinden daha büyük olduğu tahmin edilmektedir.

Gerçekte Schiff bazının hidrolizinde, C=N grubunun reaksiyonları bunların Schiff bazının yapısı içindeki C=O grubundan, sübstitüentlerinin polar etkisine daha az duyarlıdır. (Azot, oksijenden daha az elektronegatif olduğundan). Her ne kadar protonlanmış adım içeren reaksiyonun C=N⁺ yapısında bulunan grup daha elektrofiliktir.

1.1.8. Bazı Schiff Bazların Metal Kompleksleri

Schiff bazlarının metal kompleksleri, 19.yüzyılın ortalarından beri bilinmektedir. Buna ilk örnek N,N'-etilenbis(salisilideniminato) (Salen) verilebilir

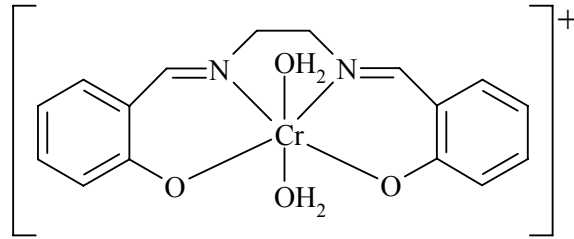
(Şekil 1.1.11).



Şekil 1.1.11 Dört dişli salen kompleksi.

1.1.8.1. Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri

Bu tip komplekslere en iyi örneklerden birisi $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksini verebiliriz (Şekil 1.1.12).

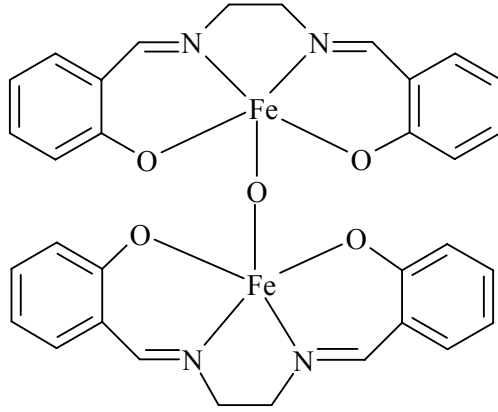


Şekil 1.1.12 Dört dişli salen katyonik kompleksi.

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksindeki su molekülleri hafifçe oktahedral geometriyi bozmaktadır. Bu durum kristalografik verilerden tespit edilmiştir.

1.1.8.2. Bazı Schiff bazlarının köprülü kompleksleri

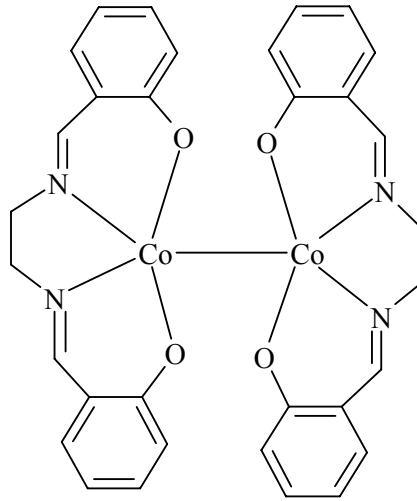
$[\{\text{Fe}(\text{Salen})\}_2\text{O}]$ bu komplekste oksijen atomuyla köprü oluşturulmuştur (Şekil 1.1.13).



Şekil 1.1.13 Dört dişli salen köprülü kompleksi.

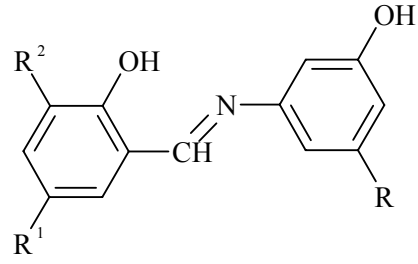
1.1.8.3. Bazı Schiff bazlarının dimerik kompleksleri

$[\text{Co}(\text{Salen})]_2$ monomerik yapıdan ziyade dimerik yapıyı tercih ettiği gözlenmiştir (Tümer ve ark., 1999) (*Şekil 1.1.14*).



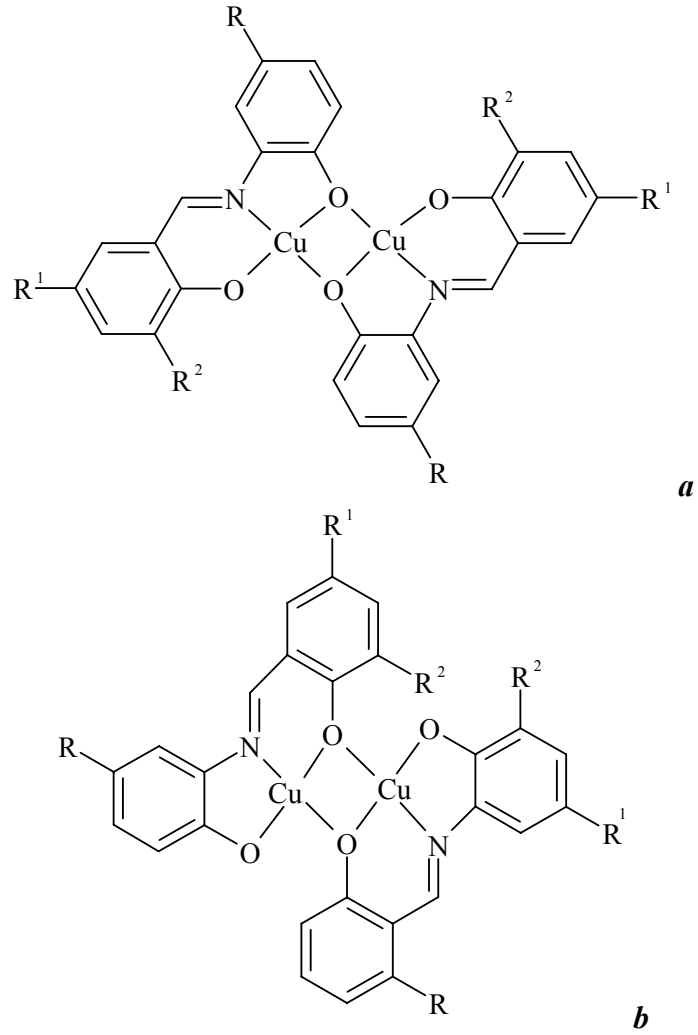
Şekil 1.1.14 $[\text{Co}(\text{Salen})]_2$ dimerik metal kompleksi.

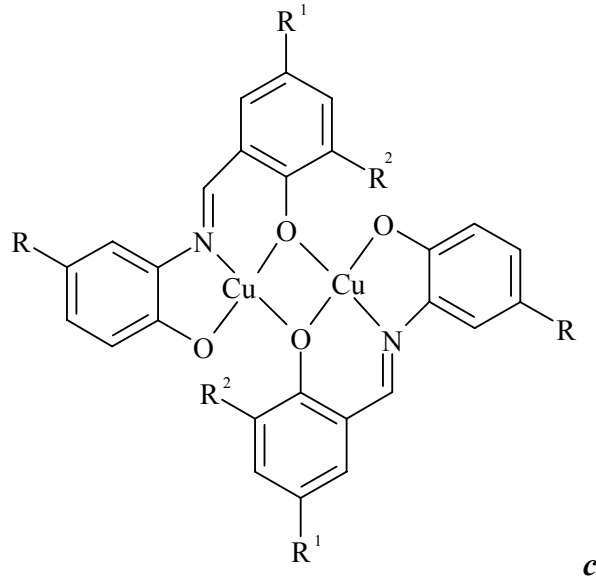
Salisilaldehit ve o-aminofenol'ün etkileşimiyle elde edilen Schiff bazı (*Şekil 1.1.15*).



Şekil 1.1.15 Salisilaldehit ve o-aminofenol reaksiyonu sonucu meydana gelen Schiff bazı.

Geçiş metalleri ile üç izomer yapısında binükleer kompleksler oluşur (*Şekil 1.1.16.a.b.c*).

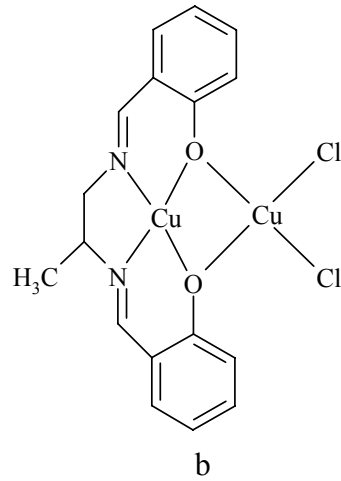
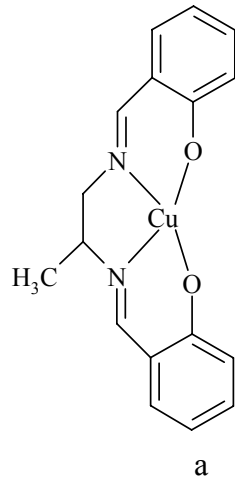


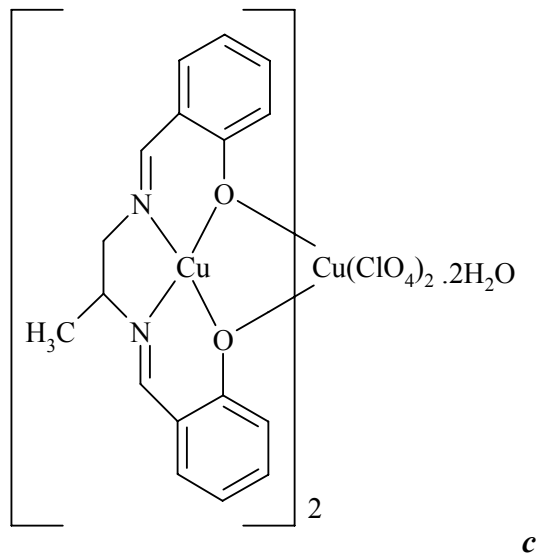


Şekil 1.1.16.a,b,c Geçiş metalleri ile üç izomer yapısında binükleer kompleksler oluşumu.

1.1.8.4. Ligand gibi davranan Schiff baz metal kompleksleri

Salisildiaminler gibi dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri, koordinasyon boyunca iki ve üç çekirdekli metal kompleks formları için, oksijen atomları ile iki dişli şelat olarak rol oynayabilirler. Örneğin *Şekil 1.1.17.a*'daki bakır klorür ile reaksiyonundan, (*Şekil 1.1.17.b*)'deki binükleer kompleksinden ya da bakır perklorat ile reaksiyonundan trinükleer kompleksinden (*Şekil 1.1.17.c*) elde edilmiştir (*Şekil 1.1.17.a,b,c*).





Şekil 1.1.17. a,b,c Dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri.

Kompleks (a), iki oksijen atomunun donör atomları olarak rol oynamasıyla basit bir çift dişli ligand olarak düşünülebilir. Kompleks (b) ve (c) kompleks (a)'ın mono ve bis şelat türevleridir.

1.2. s-Triazinler ve Tripodal Yapılar

Doğal bileşikler ve ilaçların çoğu heterosiklik halkalar içerir, bunun için organik ve anorganik kimya alanlarında yapılan bilimsel çalışmaların önemli bir bölümünü heterosiklik bileşiklerle ilgili olanlar teşkil eder. Heterosiklik bileşiklerde oksijen, azot ve kükürt gibi hetero atomlardan biri veya bir kaç halkadaki karbon ile yer değiştirmiş olarak bulunur. s-Triazinler de bu gruba dahildir.(Fessenden ve Fessenden 1990).

Triazinler bir benzen halkasındaki üç karbonla, azot atomlarının yer değiştirmesi sonucu oluşan heterosiklik bileşiklerdir. Aromatik halka adlandırması göz önüne alındığında bu bileşik için 1,3,5-triazin de denilir. Bazı adlandırmalar yapılırken karşımıza siyanürik kelimesi çıkar. Bunun sebebi bu maddenin ürik asitten yola çıkılarak elde edilmesidir ve bünyesinde bulunan siyano gruplarından dolayı Diels ve Licthe 1926 yılında ilk kez siyanürik adlandırmayı kullanmıştır.

1,3,5-Triazin, diğer bir adıyla s-triazin hakkında uzun yıllardır pek çok çalışmalar yapılmıştır ve bu çalışmalar günümüzde giderek artan bir ilgi ile devam etmektedir. Çalışmalar sonucunda çok çeşitli 1,3,5-triazin türevlerinin elde edildiği ve elde edilen türevlerin endüstride geniş bir kullanım alanına sahip oldukları literatürlerde belirtilmektedir. Ayrıca son yıllarda s-triazin türevlerinin antitümör, antiviral etkilerinin ortaya çıkmasıyla farmakolojik alanında da önemli bir yere sahip oldukları belirlenmiştir.

Literatür bilgilerine baktığımız zaman s-triazin türevleri sıcaklık kontrolünde klor atomlarının yer değiştirebilmesinden dolayı genellikle 2,4,6-trikloro-s-triazinden yola çıkılarak elde edilir. 2,4,6-trikloro-s-triazin aromatik, primer ve sekonder aminlerle de substitüsyon reaksiyonları vererek çeşitli s-triazin türevlerinin oluşmasını sağlar.

1.2.1. s-Triazin Yapıları ve Özellikleri

1,3,5-Triazin, diğer bir adıyla s-triazin türevleri günümüzde ilaç sanayinden plastik sanayisine kadar bir çok alanda kullanılmaktadır. s-Triazin türevlerinden melamin, endüstride önemli bir hammaddedir. s-Triazinlerin bir çok kullanım alanlarının olmasından dolayı bu konuda araştırmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir. s-Triazin türevleri geçiş metalleri ile kompleks vermesinden dolayı koordinasyon kimyasında ve biyoinorganik kimya da ayrı bir konuma sahiptir (*Tablo 1.2.1*).

Tablo: 1.2.1. s-Triazin Molekülünün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.

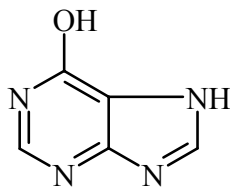
Adı	Siyanür klorür, 2,4,6-trikloro-s-triazin, (C ₃ N ₃ Cl ₃)
MA	184,41 g/mol
Çıkış Maddesi	Siyanürik Asit, Siyano klorür
EN	145-147°C
Bozunma Sıcaklığı	192°C
Özgül Ağırlığı	1,32g/ml

Triazin HCN'nin trimerizasyonundan meydana gelmiştir. Fonksiyonel grupları olarak genellikle klor, amin ve hidroksil grupları içermektedir. Triazin bileşiklerinin büyük çoğunluğu hafif bazik özellik göstermektedir. Ayrıca mükemmel termal ve elektriksel özelliklere sahiptir.

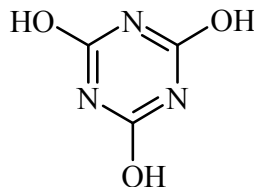
Heterosiklik bileşiklerde, oksijen, azot ve kükürt gibi heteroatomlardan biri veya bir kaç, halkadaki karbon ile yer değiştirmiş olarak bulunur. s-Triazinler bir benzen halkasındaki üç karbonla, azot atomlarının yer değiştirmesi sonucu oluşan heterosiklik bileşiklerdir.

Aromatik halka adlandırması göz önüne alındığında bu molekül 1,3,5-triazin olarak adlandırılır. Bu bileşikler simetrik yapıda oldukları için kısaca s-triazin denilmektedir. Tabi ki triazinler'de sadece 1,3,5 türevi değil 1,2,3 veya 1,2,4 türevi gibi değişik türevleri de karşımıza çıkar. Fakat biz triazin bileşiklerinin 1,3,5-triazin çeşitleriyle ilgilenmekteyiz.

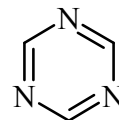
Buna bağlı olarak bazı formüller aşağıda gösterilmiştir. Bazen siyanürik kelimesi karşımıza çıkar ki bunun sebebi bu maddenin ürik asitten yola çıkılarak elde edilmesidir. Siyano gruplarından dolayı Diels ve Licthe bu şekilde ilk kez kullanmıştır (*Şekil 1.2.1*).



Ürik Asit



2,4,6-trihidroksi-s-triazin

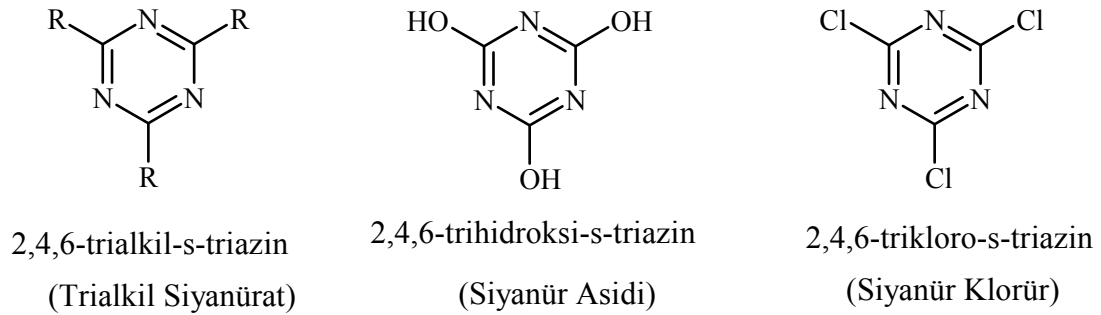


s-Triazin Halkası
1,3,5-triazin

Şekil 1.2.1 Değişik s-triazin örnekleri.

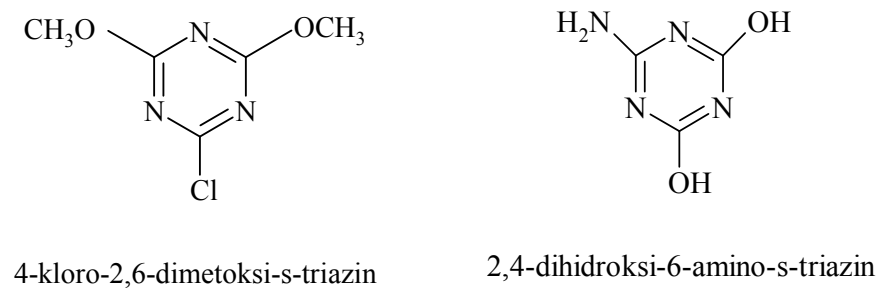
1.2.2. s-Triazin Bileşiklerinin Fonksiyonel Grupları

Siyanürik adlandırmaya örnek olarak; Siyanürik halojenür, Siyanür Asidi, trialkil siyanürat gösterilebilir (*Şekil 1.2.2*).



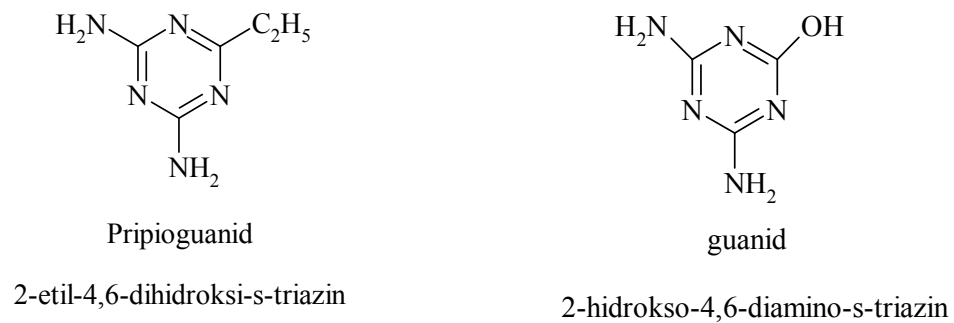
Şekil 1.2.2 Siyanürik adlandırmaya örnekler.

Fakat her bileşik adlandırılırken siyanürik adlandırma yapılamaz. Bunun sebebiyse; Bu bileşiklerin farklı fonksiyonel grup içermesinden kaynaklanmaktadır. Tek bir grup farklı olabileceği gibi bütün gruplarda birbirinden farklı olabilir. Bunlara örnek olarak (Şekil 1.2.3).



Şekil 1.2.3 Farklı fonksiyonel gruplu s-triazin molekülleri.

s-Triazin bileşiklerinin diğer önemli bir grubu da 2-substitüe-4,6-diamino-s-triazin'dir. Burada fonksiyonel grup olarak; hidrojen, alkil veya aril grupları olabilir. Genel isimlendirme olarak "Guanamin" denilmektedir (Şekil 1.2.4).

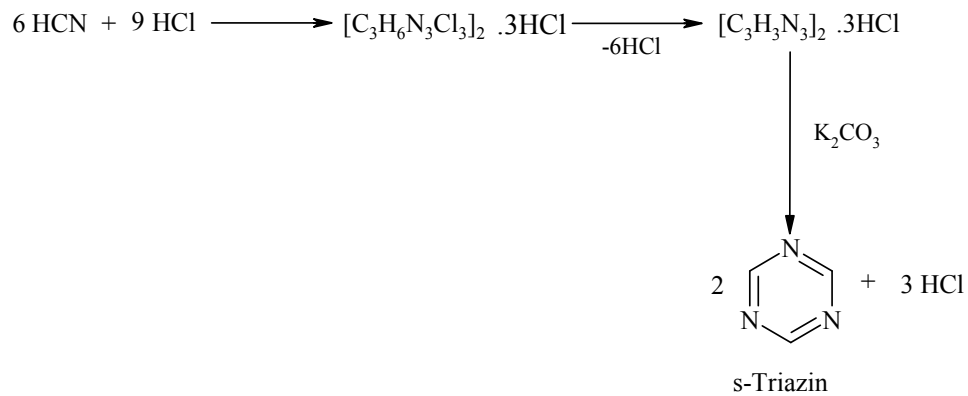


Şekil 1.2.4 s-Triazin moleküllerinin Guanamin yapıları.

1.2.3. s-Triazinin Bileşiklerin Oluşum Reaksiyonları

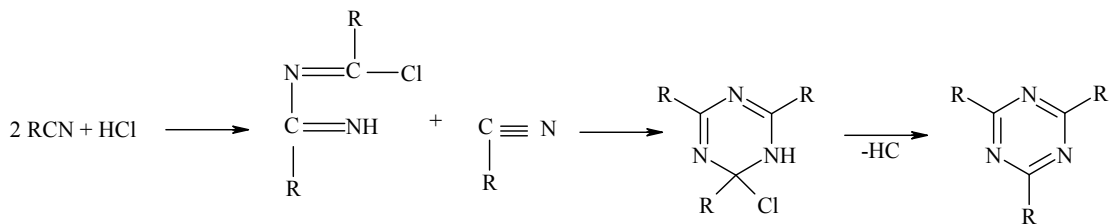
s-Triazinler genel olarak HCN ‘ün trimerizasyonundan meydana gelmişlerdir. Triazinlerin elde edilmesinde değişik yöntemler vardır. Bunlardan birisi;

HCN ve 1,5 katı kadar HCl asitlerinin etkileşmesi sonucu hazırlanabilir. %55-60 verimle elde edilir (*Reaksiyon 1.2.1*).



1.2.1

Diğer bir yöntemdeyse; 1954’de Grundman nitrillerin asit katalizörlüğünde oluşturduğu polimerik maddenin mekanizmasını bir çeşit Diels-Alder reaksiyonu olarak belirtmiştir. 2:1 oranda nitril ve HCl asit arasındaki reaksiyon sonucu; Trialkil Siyanürat elde etmiştir (*Reaksiyon 1.2.2*).



1.2.2

Triazin türevlerinin kimyasından bahsedecek olursak Pauling yaptığı çalışmalar neticesinde bu türevlerin benzen türevleriyle karşılaştırılamayacağını göstermiştir. Pauling triazin çekirdeğinin kararlılığını $82,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ rezonans

enerjisi olarak hesapladığı halde benzen için bu değer sadece 36 kcal.mol⁻¹ bulmuştur. Karbonla yer değiştirmiş olan azot, halka elektronlarının sayısının artmasına sebep olur ki muhtemelen yüksek rezonans enerjisinin sonucudur. Böylece her azot atomu 2 fazla elektronu sahip s-triazin halkasına sunar. 6 bağ yapmamış elektron ile 3 π -elektrona sahip olur. s-Triazinin azot atomlarından dolayı elektron yoğunluğu benzene göre daha fazladır ve buda kararlılıkta büyük rol oynar.

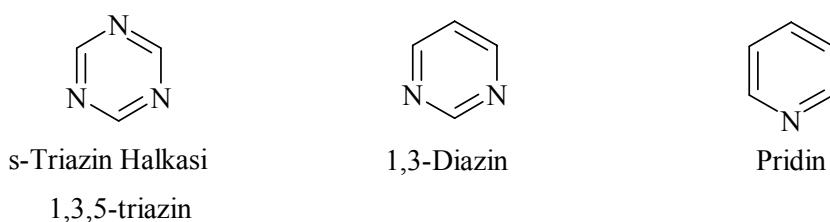
Kimyasal olarak melamin gibi primer amin triazin grupları, diazonyum tuzları oluşturmazlar. Siyanürik asidin –OH grubu, fenol ve naftol’ün –OH grubuna benzemez ve açillenmesi çok zordur. Manyetik süsseptibilite çalışmalarında s-triazinin bazı aromatik özellikler gösterdiği belirlenmiştir.

Rombohedral kristal yapıda olan yüksek oranda ışığı yansıtan, s-triazinin erime noktası 86 °C, kaynama noktası 114 °C olduğu, aynı zamanda son derece uçucu özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum ile yüksek simetrik yapıli diğer organik bileşiklere benzerliği ispat edilmiştir. Karşılaştırma tablo da açıklanmaktadır (Tablo 1.2.2).

Tablo: 1.2.2 Azot Atomunun Erime ve Kaynama Noktalarındaki Değişim.

Madde	K.N	E.N
1,3,5-Triazin	114	86
1,3-Diazin	123	22
Pridin	116	-42

Pridin molekülüne 1 ya da 2 azotun m-pozisyonuna bağlanması sonucu kaynama noktası çok küçük değiştiği halde erime noktası kesin olarak yükselmektedir (Şekil 1.2.5).

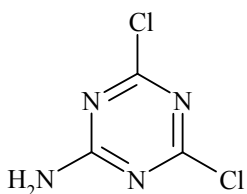


Şekil 1.2.5 Azot atomlu halkalı moleküller arasındaki farklar.

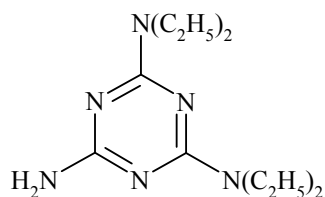
1.2.4. s-Triazin Bileşiklerinin Sınıflandırılması

s-Triazinlerin elementel analiz, IR ve ^1H NMR spektrum sonuçlarına göre dört seri oluşturulabilir. Bunları şu şekilde gruplandırabiliriz (*Şekil 1.2.6*).

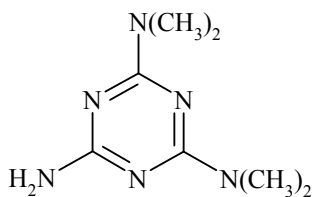
I.Seri: Monoamino-substitue-s-triazinler:



2-amino-4,6-dikloro-s-triazin

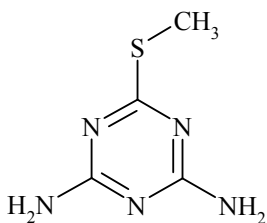


2-amino-4,6-tetraetilamino-s-triazin

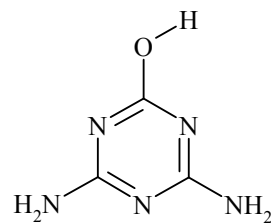


2-amino-4,6-bis(dimetilamino)-s-triazin

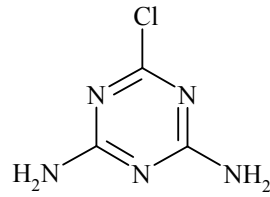
II.Seri: Diamino-substitue-s-triazinler:



6-tiyometoksi-2,4-diamino-s-triazin

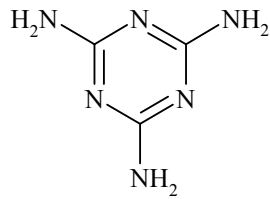


6-hidroks-2,4-diamino-s-triazin

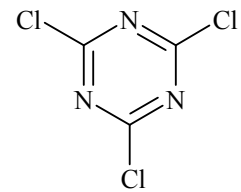


6-kloro-2,4-diamino-s-triazin

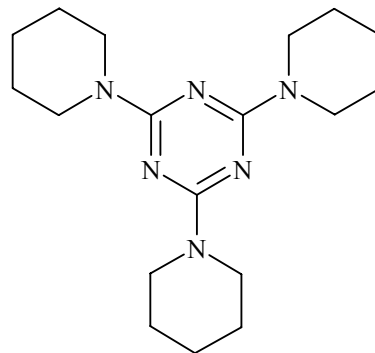
III. Seri: Simetrik-substitue-s-triazinler:



Melamin
2,4,6-triamino-s-triazin

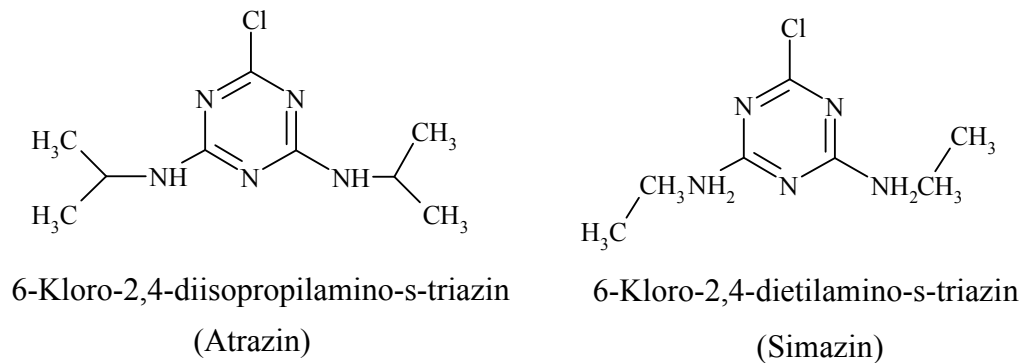


Siyanür Klorür
2,4,6-trikloro-s-triazin



2,4,6-Tripiperidin-[1,3,5]triazin

IV.Seri: Asimetrik-substitue-s-triazinler:



Şekil 1.2.6 s-Triazin moleküllerinin sınıflandırmaları.

1.2.5. Kloro-s-Triazin Reaksiyonları

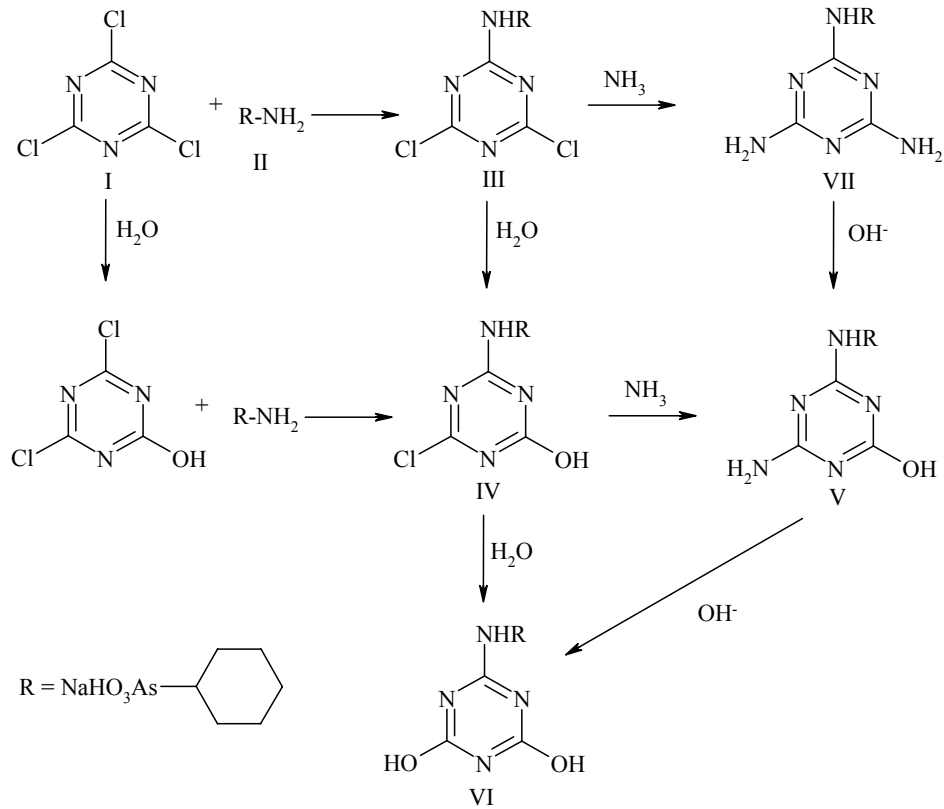
Kloro-s-triazinler; supramoleküler, makrosiklik ve kafes yapılar gibi birçok bileşikte temel bileşen olarak kullanımı yaygındır. Bu konuda yapılan çalışmaları aşağıdaki kısaca özetleyebiliriz.

Banks ve arkadaşları tarafından ilk cesaret verici deneysel ve klinik çalışmalar 2-(4-arsenoanilino)-4,6-diamino-s-triazine (VII) ve türevleri ile yapılmıştır. Bu bileşiklerin antimikrobial çalışmaları çok olumlu sonuçlar vermiştir. Aşağıdaki şemada verilen orijinal reaksiyon, yüksek sıcaklık, basınç altında ve bazik ortamda, sulu amonyak, siyanür klorür ve aminobenzenarsenik asitin reaksiyonlarını içermektedir. Bu prosedür de elde edilen azami ürün 15 g. civarında saf olarak elde edilmiştir. Daha yüksek oranlarda madde kullanımı safsızlıklar ve reaksiyon oluşmamasına neden olmuştur. Bu başarısızlığın en önemli sebeplerinden biri de yeni kristallenmiş taze siyanür klorür kullanılmamasıdır. Siyanür klorür (I) P-arsanil asit (II) ile 2-(4-arsenoanilino)-4,6-dikloro-s-triazine (III) elde edilmiştir. Buna uygun olarak su ile 4-kloro-6-hidroksi bileşiği sentezlenmiştir. Buna ilaveten amonyak ile basınç altında (V) ve (VI) hidrolitik ürünleri sentezlenmiştir. Bu ürünlerin fiziksel özellikleri birbirlerine çok benzemesine rağmen gerçekte kimyasal olarak çok farklı ürünlerdir.

Bu reaksiyonların yanında başka ürünlerden de bahsedilebilir. p-arsanilik asitin benzer türevleri olan siklik siyano ve guanidin ile p-bromobenzenarsenik asitin

disiyanamidit, guanidin, biguanidin, siyanojen halojenürler ve siyanamid bileşikleri 2-kloro-4,6-diamino-s-triazine ile p-arsenilik asitin kondensasyon reaksiyonu gibi alkali ortamda sentezlenebilmektedir.

İlk olarak 2-kloro-4,6-diamino-s-triazine Liebeg tarafından sentezlenmiştir. Lemout tarafından ise su ile tekrar kristallendirilerek safsızlıklarından kurtarılmıştır. Fakat bu bozunmalara da sebep olduğu için su ile sıcak yıkama yapılmıştır. Bu yöntemle rağmen analitik saflık elde edilememiştir (Tillitson ve ark. 1994) (*Reaksiyon 1.2.3*).

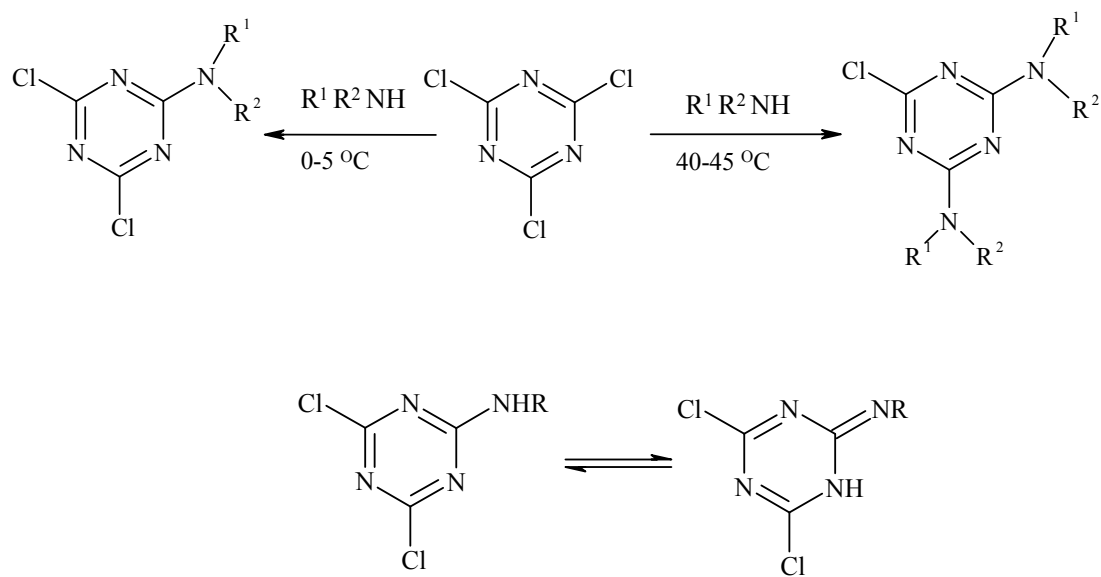


1.2.3.

Bu çalışmalar sonucunda Dudley ve arkadaşları bir dizi reaksiyonla siyanür klorür türevlerine ait zincirleme yayınlar ortaya koymuştur. 2-amino-4,6-dikloro-s-triazine Diels metoduyla değişik şartlarda hazırlanmıştır. Dudley, susuz şartlar altında aminler ve amonyağın siyanür klorür ile reaksiyonlarını başarmak için zaruri bir şart olmadığını ileri sürmüştür. Eğer siyanür klorür saf değilse, sadece su olması yeterli bir şart değildir. Fakat bunun gerçekleştirilmesi çok zor değildir. Buzlu su içine dioxan veya aseton çözeltisi ile siyanür klorürü saflaştırmışlardır. Böylece sulu

sistemler kullanarak yüksek verimde kolayca saf ürünler elde etmeyi başarmışlardır. Bu tür reaksiyonlarda asıl önemli olan hususlardan biri de ortamda meydana gelen HCl asitin nötralizasyonu için NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ gibi bazların kullanılması gerekmektedir.

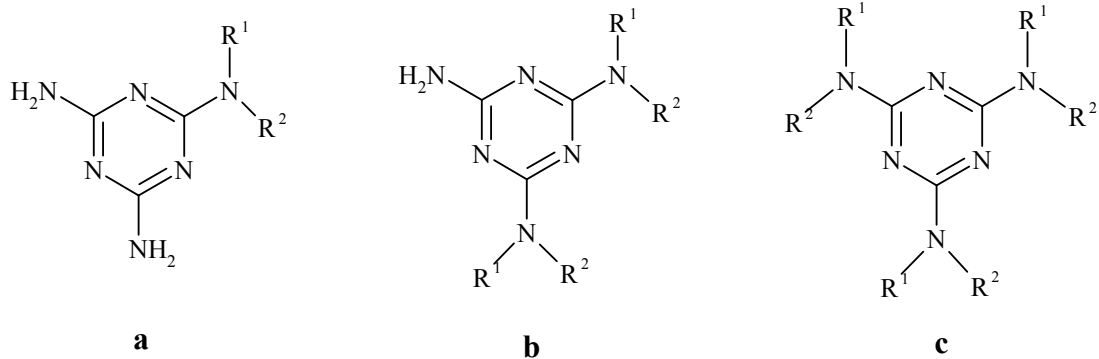
2-amino-4,6-dikloro-s-triazine aminlerle reaksiyonlarında tek yönlü düşünüldüğü için düşük sıcaklıklar yeterli olmaktadır. Fakat 2,4-diamino-6-kloro-s-triazine gibi çift yönlü amin ile reaksiyonlarında daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır (Dudley ve ark., 1951) (*Reaksiyon 1.2.4*).



1.2.4

Dudley ve arkadaşları ek olarak siyanürik klorürün amonyak ve aminlerle bir ve iki yönlü yer değiştirebileceği gibi tüm klor atomlarının da yüksek sıcaklıklarda yer değiştirebileceğini ileri sürmüştür. Böylece basit alifatik ve aromatik melaminleri (a,b,c) sulu ortamda yüksek verimle elde etmeyi başarmıştır. Reaksiyon ortamı olarak suyun kullanımı klorotriazinlerin hidrolizi için önemli bir sebep değildir ve ürünün elde edilmesi için büyük kolaylık sağlar. Genellikle süstitüe melaminlerin oluşumu 80-100 °C de gerçekleşmiştir. Uçucu sıvı aminler reaksiyon ortamında kullanıyorsa bu işlemlerin basınç altında gerçekleşmesi gerekmektedir. Diğer taraftan üç yönlü süstitüe reaksiyonlar 100 °C ve uzun reaksiyon periyotlarına ihtiyaç vardır. Alkil melaminler zayıf bazik oldukları için reaksiyon sonucunda meydana gelen HCl

asidi nötrale etmek için ya daha fazla amin ilave etmek gerekir ya da NaOH gibi bir baz kullanılması gerekmektedir (Dudley ve ark. 1950) (*Şekil 1.2.7*).



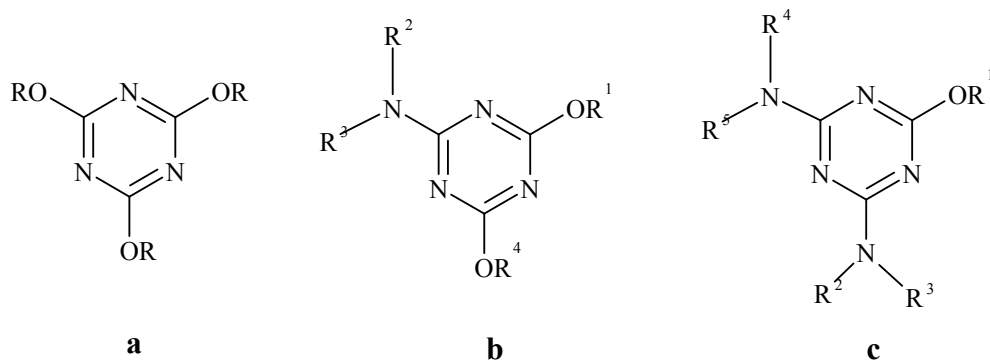
Şekil 1.2.7. Siyanürik klorürün amonyak ve aminlerle bir ve iki yönlü yer değiştirmesi.

Dudley ve arkadaşları tarafından yapılan diğer çalışmalarda Alkoksi-s-triazinler, ariloksi-s-triazinler ve vinilamino-s-triazinler elde edilmiştir.

2-alkoksi-4,6-diamino-s-triazinler geniş bir seri olarak Banks ve arkadaşları tarafından ilk kez sentezlenmiştir. Hofmann tarafından da benzer çalışmalar yapılmıştır. Kloro-s-triazinlerin alkollü ortamda sodyum alkoksit ile reaksiyonu gerçekleşmiştir. Alkolle kloro-s-triazinlerin reaksiyonunda sıvılaştırılmış olarak kuru HCl yada Na₂CO₃ kullanımından bahsetmişlerdir. Fakat bu metotlar ikinci derecede önemlidir. Dudley ve arkadaşlarının ilk çalışmalarında 2,4-dimetoksi-6-anilin-s-triazin ve 2-amino-4,6-dimetoksi-s-triazin bileşikler Hofmann metodu ile çalışılarak s-triazin türevleri sentezlenmiştir. 2-alkoksi-4,6-diamino-s-triazin ise Banks ve arkadaşları tarafından belirlenen yöntemle sentezlenmiştir ve aynı sonuçlara ulaşılmıştır. Ancak yapılan çalışmalarda verimi artırmak için sodyum hidroksit a, b, c yapılarının büyük numaralı olanlarının hazırlanmasında daha az pratik olan sodyum alkoksit yerine kullanılmıştır. Asit akseptörü olarak sodyum karbonat veya üçüncül aminlerin kullanımı da yeterlidir. Sodyum karbonat siyanurik klorür hızlı reaksiyonunu yavaşlatmak için düşük trialkilsianuratların hazırlanmasında tercih edilmiştir. Fakat sodyum hidroksit büyük esterlerin hazırlanmasında daha etkilidir. Ancak etkisinin II ve III yani alkoksiamino-s-triazinlerin hazırlanmasında daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

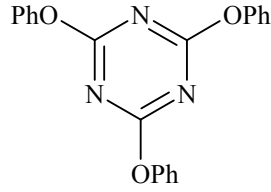
Bunun yanında 2-amino-4,6-dikloro-s-triazine ve onun mono-N-süstitüe türevleri göz ve burun için tahriş edici özelliği tespit edilmiştir. Fakat 2,4-dialkoksi-6-amino-s-triazinlerde fark edilebilir zararlı bir etkiye rastlanmamıştır.

Kloro-s-triazinlerdeki klor atomların yer değıştirmesi iki faktöre dayalıdır. Bunlar uygun sıcaklık ve baz kullanımıdır. Alkoksi atomlarıyla klor atomlarının yer değıştirmesi basamaklar halinde gerçekleşmektedir. 2,4-dikloro-6-metoksi-s-triazin ve 2-kloro-4,6-dimetoksi-s-triazin uygun sıcaklıkta sodyum bikarbonatın alkoldeki çözeltisi ile siyanürük klorürün reaksiyonu iyi verimle sağlanabilmiştir. Ayrıca 2-alkoksi-4-amino-6-kloro-s-triazine sodyum karbonatın allil alkoldeki karışımı ile 2-amino-4,6-dikloro-s-triazinden hazırlanmıştır (Dudley ve ark. 1950) (Şekil 1.2.8).



Şekil 1.2.8. Alkoksi atomlarıyla klor atomlarının basamaklar halinde yer değıştirmesi.

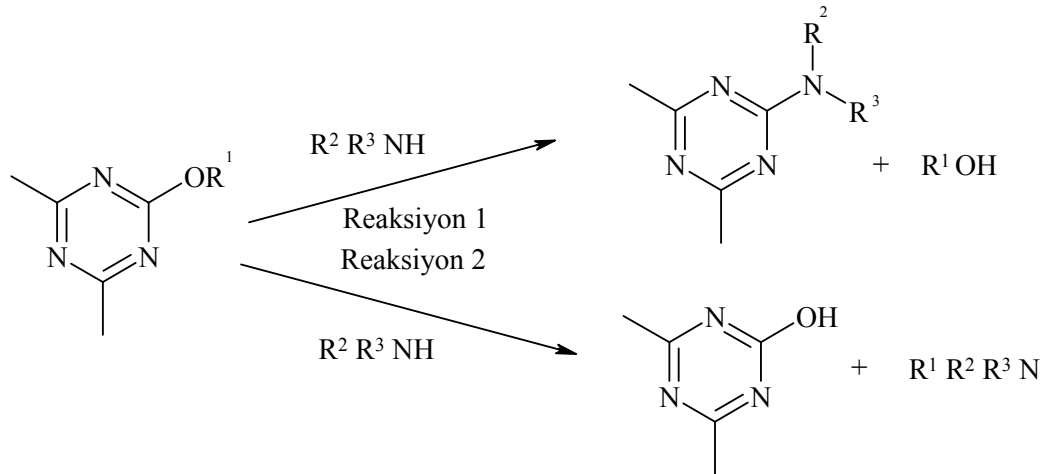
İlk olarak ariloksi-s-triazin Hofmann tarafından rapor edilmiştir. Hofmann, siyanür klorürün fenol içindeki sodyum fenoksit ile reaksiyonunu meydana getirmiştir. Otto ise α - ve β - naftol ve alkil fenollerden triaril siyanurat serisi hazırlamıştır. Otto, ekivalent miktar da sodyum fenoksit kullanarak siyanür klorürden elde edilen 2,4-diamino-6-kloro-s-triazin ile 2,4-diamino-6-fenoksi-s-triazine oluşturmuştur. Klason, siyanür klorürün alkol ve fenolle olan reaksiyonlarını sınıflandırmıştır. Siyanür klorürün çözücü olmadan α -naftol reaksiyonu 140 °C’de ya da katalizör ile 2,4,6-tris(4-hidroksi-1-naftil)-s-triazin elde edilmiştir. -5 °C ile 15 °C arasında karbondisülfid ile 2-kloro-4,6-bis(4-hidroksi-1-naftil)-s-triazine elde etmiştir (Thurston^{a,b} ve ark. 1950) (Şekil 1.2.9).



Şekil 1.2.9. Siyanür klorürün fenol içindeki sodyum fenoksit ile reaksiyonu.

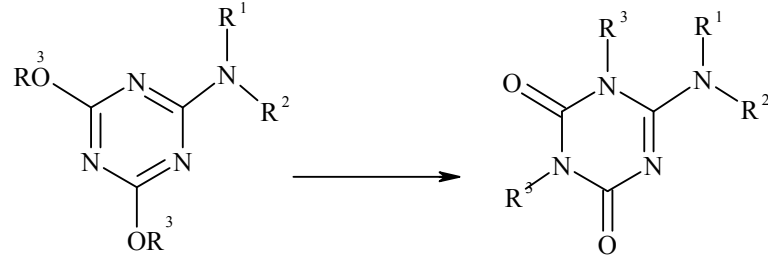
Trietil siyanüratın etoksi grupları 170-180 °C'de sulu amonyak ile yer değiştirilebilir. Trialkil siyanüratlar ve alkil eterler ya da esterler siyanür klorürden de elde edilebilir. Fakat bu ürünün bu yolla elde edilmesi zor ve etkisizdir.

Alkoks-s-triazinlerin N-sübstitüe amino-s-triazin aminlerle temiz bir reaksiyonu gerçekleştirilememiştir (reaksiyon 1). Bir yan reaksiyon olarak (reaksiyon 2) hidroksi-s-triazinler meydana gelmiştir (*Reaksiyon 1.2.5*).



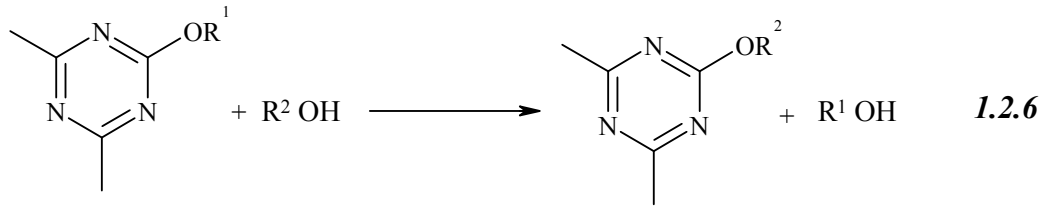
1.2.5

s-Triazin türevlerinin diğer çalışmalarına bağlı olarak 2-amino-4,6-dialkoks-s-triazin termal kararlılığı incelenmiştir. Bütün bu çalışmalar yeniden düzenlenmiş ve bu çalışmalar, trialkil ve dialkil siyanüratların sıcaklık yükselmesiyle yapılarının yeniden aydınlatılması mümkün olmuştur (Dudley ve ark. 1950) (*Şekil 1.2.10*).

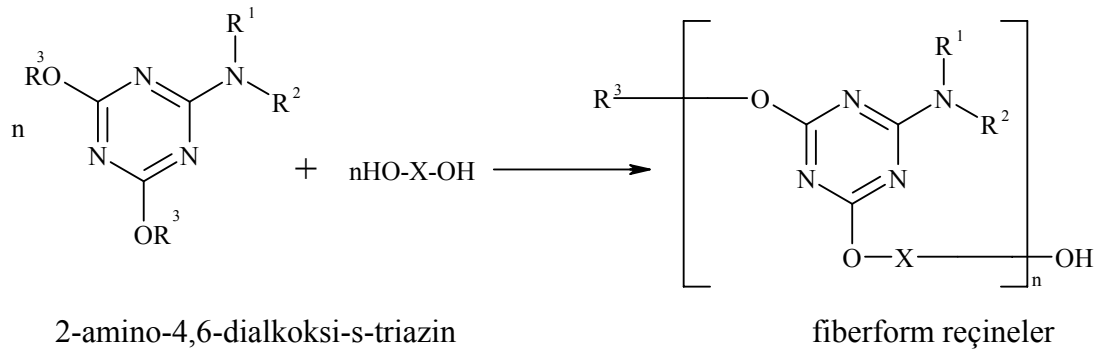


Şekil 1.2.10. Trialkil ve dialkil siyanüratlarda sıcaklık yükselmesiyle yapı değişimi.

Aşağıdaki reaksiyonda ester olarak bilinen alkoksi-s-triazinler, genel reaksiyonlar takip edilerek transesterifikasyon anlatılmıştır. Bu reaksiyon monomerik materyallerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir metottür. Fakat reçine olarak meydana gelen maddeler çeşitli endüstriyel alanlarda kullanışsızdır. Gerekli şartları elde etmek için katalizörler kullanılmıştır. Hofmann, mutlak etanol içinde sodyum etoksitin ekivalent miktarı ile ısıtıldığında trimetil siyanürattan trietil siyanürat elde etmiştir. Yeni yapılan çalışmalarda bir alkoksitin sadece katalitik miktarının reaksiyon şartları için yeterli olduğunu ispatlamıştır ve bu 2-amino-4,6-dialkoksi-s-triazinden 2-alkoksi-4,6-diamino-s-triazin alkolü ortamda elde edilmesi denenmiştir (Dudley ve ark. 1950) (*Reaksiyon 1.2.6*).

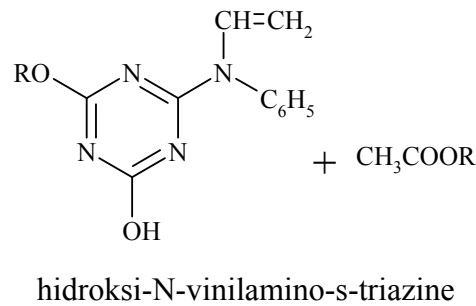


Büyük moleküllü termoplastik polyamid eter ve esterlerin, glikollerle 2-amino-4,6-dialkoksi-s-triazin transesterifikasyonu ile hazırlanmıştır. Triazin polimerler fiberform reçineler yada dayanıklı ürünler yüksek dereceli kondensasyonlarla başarılamamıştır. Genellikle reaksiyon derecesi % 85-90 da kalmıştır. Buna karşın polimerizasyon derecesi ortalama $n = 3-5$ 'de kalmıştır. Bu yüzden elde edilen reçineler genellikle yumuşak bir yapıya sahip olmuştur (Schaefer^a ve ark. 1950) (*Reaksiyon 1.2.7*).



1.2.7

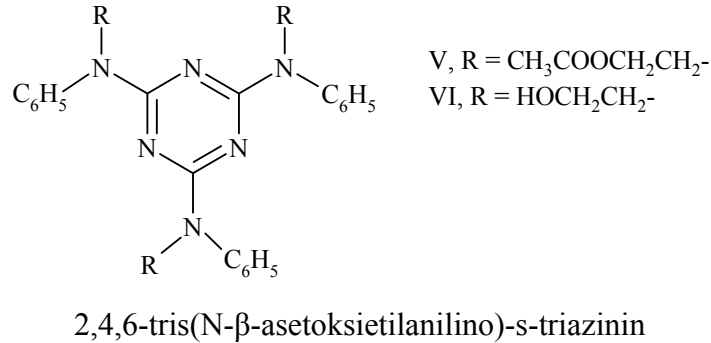
N-süstitüe alifatik aminlerin ve amidlerin N-vinil türevleri ilk olarak Hanford ve Steven tarafından rapor edilmiştir. Vinil veya vinilidin bileşikleri ile kopolimerizasyon veya sadece polimerizasyon oluşturarak kullanışlı ürünler elde edilmiştir. Bu bileşikler N-β-asetoksietilamidlerin karşılıklı prolizi ile hazırlanmıştır. Bir alkoksi-s-triazin grubu basit bir molekül olmazsa N-β-asetoksietilamino-s-triazinin prolizi ile N-vinilamino-s-triazin hazırlanabilmesi mümkün değildir. Çünkü N-β-asetoksietil grubu çok kararludur. Bu yüzden beklenen reaksiyonları vermeyebilir. Yerine bir alkil asetat yerleştirilerek, ürün olarak hidroksi-N-vinilamino-s-triazine elde edilmiştir (Schaefer^{b,c} ve ark. 1950) (*Şekil 1.2.11*).



Şekil 1.2.11. N-süstitüe alifatik aminlerin ve amidlerin N-vinil türevleri.

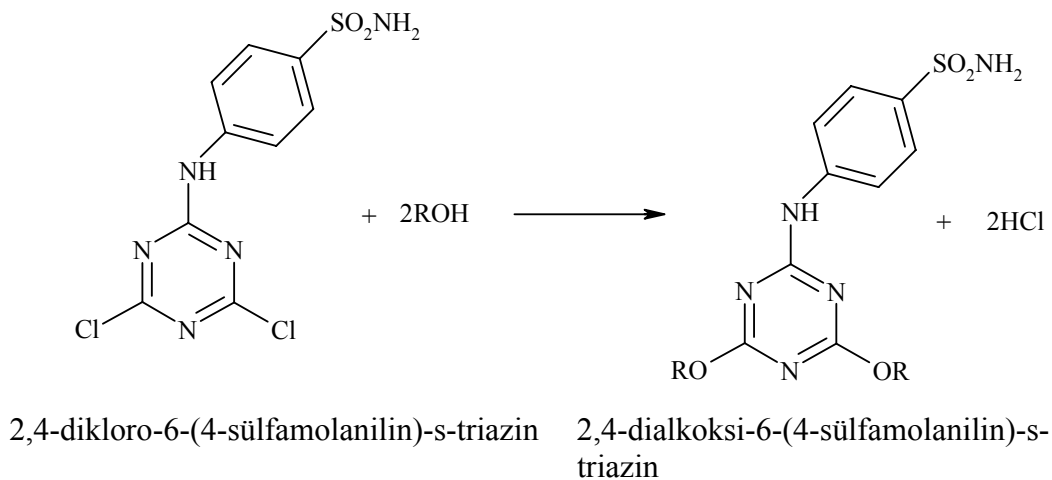
Vinil türevlerinin verdiği β-asetoksietilamino grubunun prolizi zor gerçekleşen bir reaksiyon değildir. Dikkat edildiği takdirde 2,4,6-tris(N-β-asetoksietilamino)-s-triazinin prolizide mümkündür (V). Bu reaksiyonlar yüksek verimle meydana gelebilmektedir. Şaşırtıcı olarak bu üç yönlü yapıların çok daha

kararlı olduğu gözlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda bozunma sıcaklığının 350 °C 'ye kadar çıktığı gözlenmiştir (*Şekil 1.2.12*).



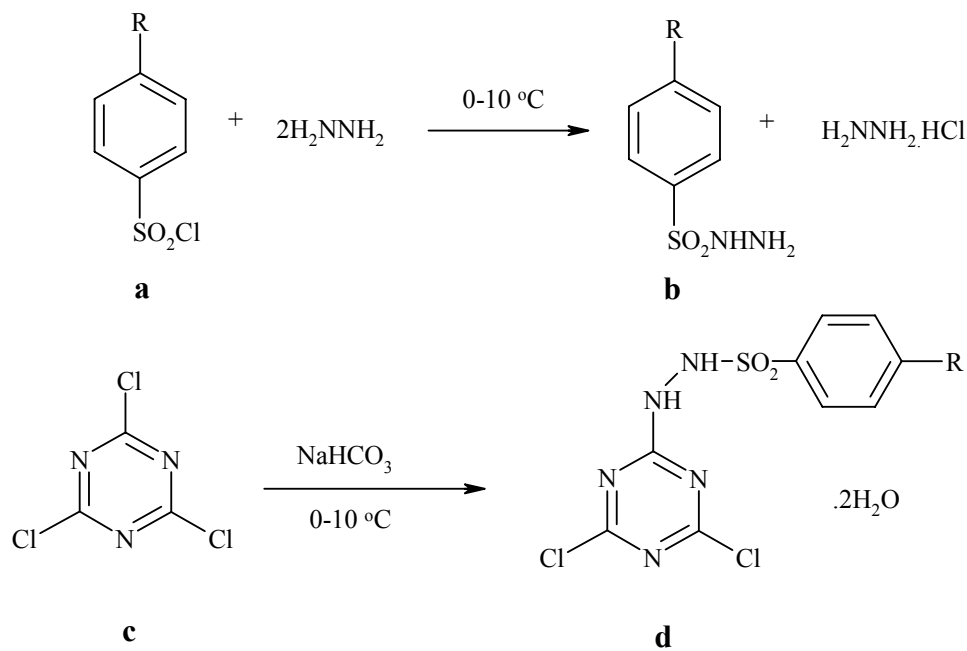
Şekil 1.2.12. Vinil türevlerinin verdiği β-asetoksietilamino grubunun prolizi.

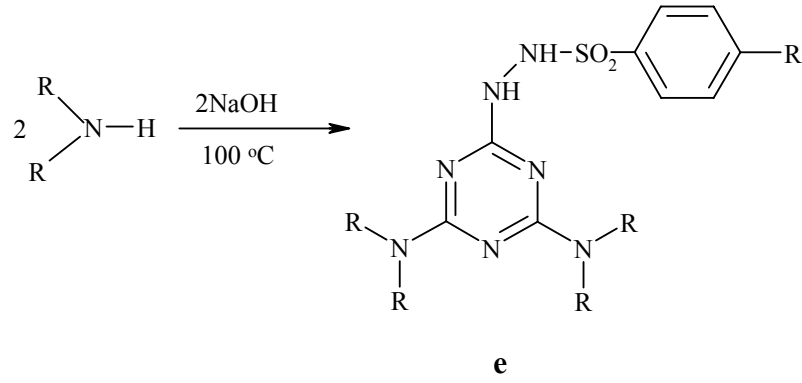
Dalelio tarafından iyi bilinen alifatik ve aromatik, siyanürik klorürür reaksiyonları gerçekleştirmiştir. Thursten ise bir yönlü amino-kloro-s-triazin sentezlemiştir. Ancak bu siyanür klorür ve sülfonilamid reaksiyonları ilk önce gerekli ilgiyi görmemiştir. Daha sonra bu sülfonamid türevlerinin ilaç özellikleri kullanılmaya başlanmıştır. Kloro-s-triazin sülfonilamid ile 0 ile 5 °C'de aseton çözucüsünde sodyum hidroksitli ortamda 2,4-dikloro-6-(4-sülfamolanilin)-s-triazin elde edilmiştir. Daha sonra bu üründen amin ve alkol ortamda 100 °C'de 2,4-dialkoksi ve 2,4-diamin-6-(4-sülfamolanilin)-s-triazin sentezlenmiştir (D'alelio ve White 1958) (*Reaksiyon 1.2.8*).



1.2.8

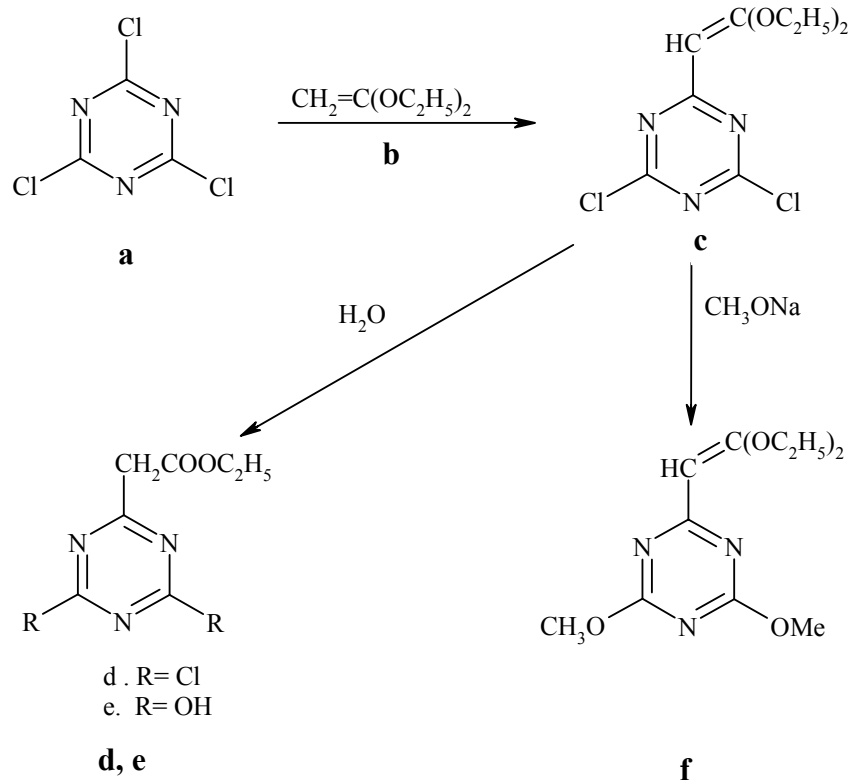
Dalelio tarafından s-triazinlerin N-sülfonamid türevlerinden farmakolojik özellikteki arilsülfonilhidrazit türevleri başka bir seri olarak sentezlenmiştir. Arilsülfonilhidrazin (b) bir molü ile siyanür klorür (c) 0 ile 10 °C'de dioksan çözücüsünde sodyumbikarbonat ile 2,4-dikloro-6-(arilsülfonilhidrazit)-s-triazin (d) elde edilmiştir. Bu bileşikler sulu dioksandan iyi verimle elde edilmiştir. Triazin merkezli klor atomlarının ortamda kalması yüzünden safsızlıklar meydana gelmektedir. Bu dikloro-s-triazinin saflaştırılması zor olmasına rağmen su ve toluen ile yıkandığı zaman ürünün saflaştırılması mümkün olmuştur. Bunun yanında bu saflaştırma sırasında madde kaybı da çok olmaktadır. Elde edilen saf ürün analiz için yeterli sonuçları vermektedir, fakat hidratlar sonuçları etkilemektedir. Bu yüzden ürünün 50 ile 100 °C'de vakum altında kurutulması gerekmektedir. Daha sonra 2,4-dikloro-6-(arilsülfonilhidrazit)-s-triazin (d) sekonder aminler ile 100 °C (geri soğutucu sıcaklığı) hidroklorür asit akseptörü olarak sulu sodyum hidroksit kullanarak de 2,4-diamin-6-(arilsülfonilhidrazit)-s-triazin (e) sentezlenmiştir. Fakat sulu dikloro-s-triazin dietilamin reaksiyon ürünü ya çok az ya da hiç sonuç vermemiştir. Bu sorunu bertaraf etmek için ortamda çözücü olarak toluen ve hidroklorik asit akseptörü olarak dietilaminin fazlası kullanıldığı zaman arzu edilen miktarda ve temiz ürün elde edilmiştir (Dalelio ve ark. 1959) (*Reaksiyon 1.2.9*).





1.2.9

Kober, siyanür klorür (a) ve dietilasetalketon (b) ile susuz eterli ortamda oda sıcaklığında 2,4-dikloro-s-triazin-6-ke-ton (c) sentezlemiştir. Klor atomları 2 ve 4 pozisyonunda ketendietilasetat'a etkili değildir. Bu yüzden dietilasetalketon (b) fazlası kullanılarak uzun süre geri soğutucuda reaksiyona sokulmuştur. 2,4-dikloro-s-triazin-6-ke-ton (c) atmosfer neminden uzak tutulursa havada uzun süre muhafaza edilebilir. Eğer 2,4-dikloro-s-triazin-6-ke-ton (c) neme maruz bırakılırsa etil-2,4-dikloro-s-triazin-6-asetat'a (d) dönüştüğü gözlenmiştir. Fakat bu bileşik saf olarak elde edilememiştir. Çünkü normal şartlar altında, kalan klor atomlarının bir kısmı hidroliz olmuştur. 2,4-dikloro-s-triazin-6-ke-ton (c) etanolle biraz ısıtıldığında etil-2,4-dihidroksi-s-triazin-6-asetat'a (e) dönüştürülmüştür. Daha sonra bu üründen etanol ve sodyum etoksit ile geri soğutucu altında 2,4-dihidroksi-s-triazin-6-etilasetat ve 2,4-dimetoksi-s-triazin-6-ke-ton (f) elde edilmiştir (Kober 1961) (*Reaksiyon 1.2.10*).



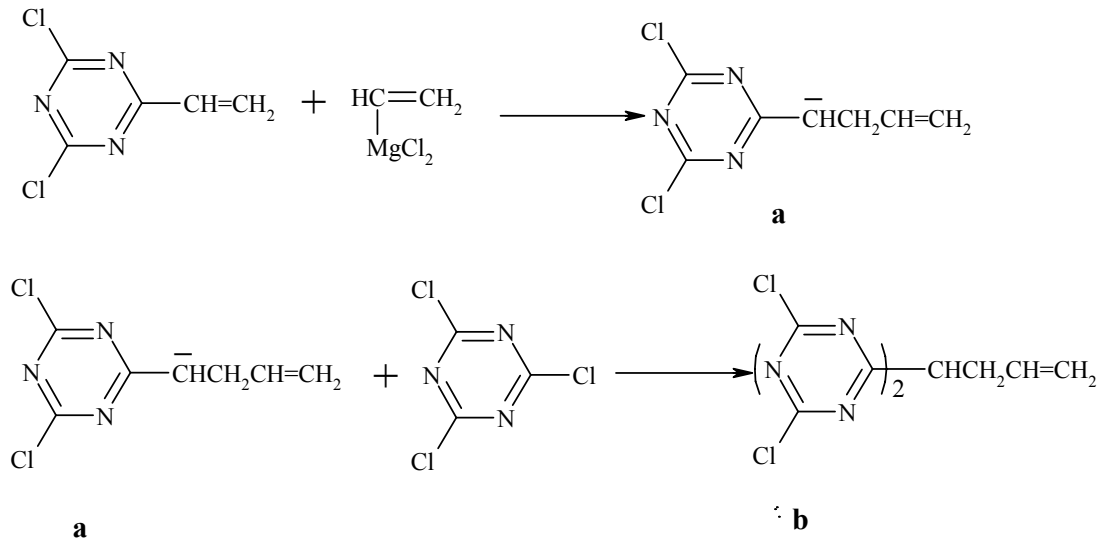
1.2.10

Bader ve Smith çalışmalarında kloro-s-triazin ile alkil magnezyum halojenürlerin kondensasyonu ile 2-alkil-4,6-dikloro-s-triazinler elde etmiştir. Daha sonra vinilmagnezyum klorür ile $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2,4-dikloro-6-vinil-s-triazine (I) dönüştürülmüştür. Reaksiyon ürününün erime noktası $198\text{ }^\circ\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. Fakat bu beklenenden yüksek bir değerdir. IR bandları ise;

925 ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1648 ($\text{C}=\text{C}$), 980 ($\text{C}=\text{CH}$), 1520-848 (triazin halkası)

Değerlerinde gözlenmiştir.

Siyanür klorür 2,4-dikloro-6-vinil-s-triazine (a) bileşiğiyle 2-pozisyonundaki vinil karbonuna çok hızlı bir şekilde atak yapar ve (b) numaralı ürün oluşmuştur (Bader ve Smyth 1963) (*Reaksiyon 1.2.11*).

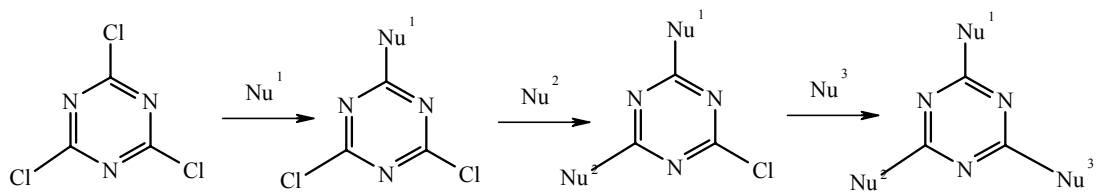


1.2.11.

1.2.6. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin 1,2 ve 3 Yönlü Bağlanmaları

Siyanürik Klorür, aminlerle üç basamakta reaksiyon vermektedir. Birinci klor atomu, 0 °C'de, ikinci klor atomu, 30-50 °C'de, son klor atomu ise 90-100 °C sıcaklıkta aminlerle yer değiştirmektedir. Bu sıcaklık aralığı reaksiyona giren maddelerin özelliklerine göre değişmektedir. Bazı aminler 25 °C'de üç klor atomuyla reaksiyona girebildiği halde bazıları 100 °C'de bir klor atomuyla bile reaksiyona giremezler (Cloeze ve Cannizzaro, 1851).

Basamak kontrollü olarak, kloro-s-triazinler çeşitli nükleofillerle yer değiştirme reaksiyonunu zincirleme olarak rahatlıkla verebilmiştir (Massllorens ve ark. 2004) (*Şekil 1.2.13*).



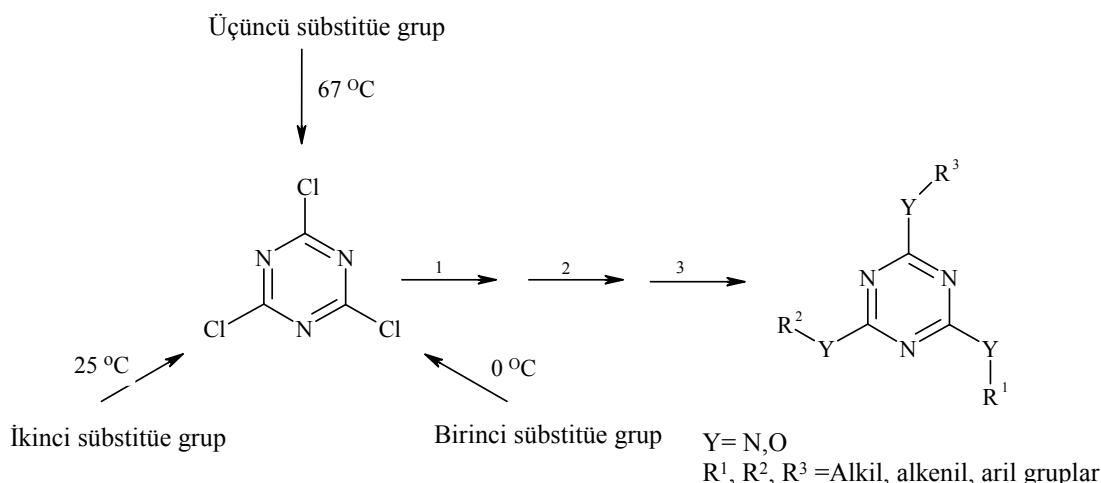
Şekil 1.2.13. Siyanürik klorürün aminlerle değişik sıcaklıklarda üç basamakta reaksiyonu.

Klor ile yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirecek olan amino grubunun bazık karakteri çok zayıfsa üçüncü klor atomu ile değiştirmesi çok zordur. Siyanürik klorürle aminlerin reaksiyonunda sterik etki önemli bir rol üstlenir. Engellenmiş aminler zor reaksiyona girerken, engellenmemiş aminler daha hızlı reaksiyon gerçekleştirirler.

Triazin halkasının üzerindeki klorların aktifliği, sbstitsyonun artmasıyla gittikçe azalır. Asimetrik di ve triamino-s-triazinleri hazırlarken ilk önce aktifliği az olan aminle çalışılır. Reaksiyon sırasında meydana gelen hidrojen klorür, ortama fazla amin veya sodyum hidrok sit, sodyum karbonat gibi maddeler katılarak bertaraf edilir(Boztepe, 1986).

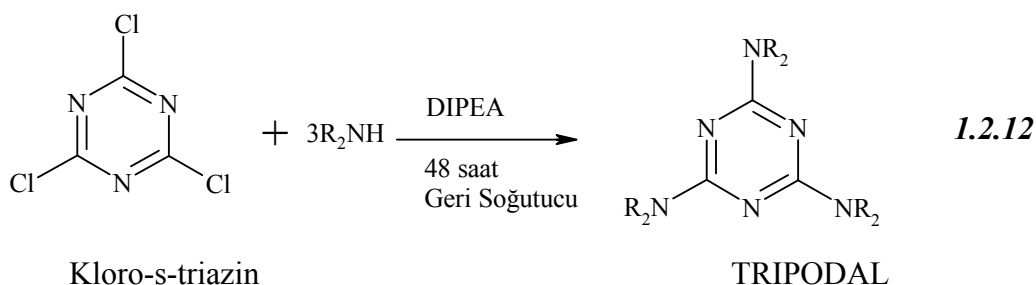
s-Triazinler siyanürik klorürün primer ve sekonder aminlerle reaksiyonları sonucu elde edilmektedir. Bununla birlikte polihalkalı bileşikleri de ısıtma yöntemi ile sentezlenebilmektedir. Sentezlenen yeni bileşikler ilaç sektörlerinden, plastik ve polimer sanayine kadar bir çok alanda kullanılmaktadır.

1980'lerden beri supramoleküler polinükleer metal kompleksleri başlıca ilgi odağı olmuştur. Metal merkezi ile molekül içi elektron alışverişi manyetik, redoks ve spektroskopik etkisi kuvvetlidir. s-Triazin bileşikleri herbisit olarak yaygın bir kullanıma sahiptir. Melamin-formaldehit polimerleri de termal ve elektriksel özellikler gösterir. 1,3,5-triazin içeren simetrik bileşiklerin sıcaklık kontrolü ile aminlerle ve diğer nükleofilik moleküllerle zincirleme reaksiyonları %95'e varan verimlerle elde edilebilmektedir. Bu üç yönlü reaksiyonlar one-pot, two-pot ve tri-pot olarak adlandırılabilir.  yönlü s-triazin reaksiyonları tek basamakta gerekleştirilebilmelerine rağmen basamaklar halinde de yapılan uygulamaları vardır. Aşağıdaki reaksiyonda 0 C'de birinci klordan bağlanma gerçekleşirken 25 C'de ikinci ve 67 C'de üçüncü klordan bağlanma gerçekleşmiştir (Gamez 2002) (*şekil 1.2.14*).



Şekil 1.2.14 s-Triazinlerin üç yönlü reaksiyonları.

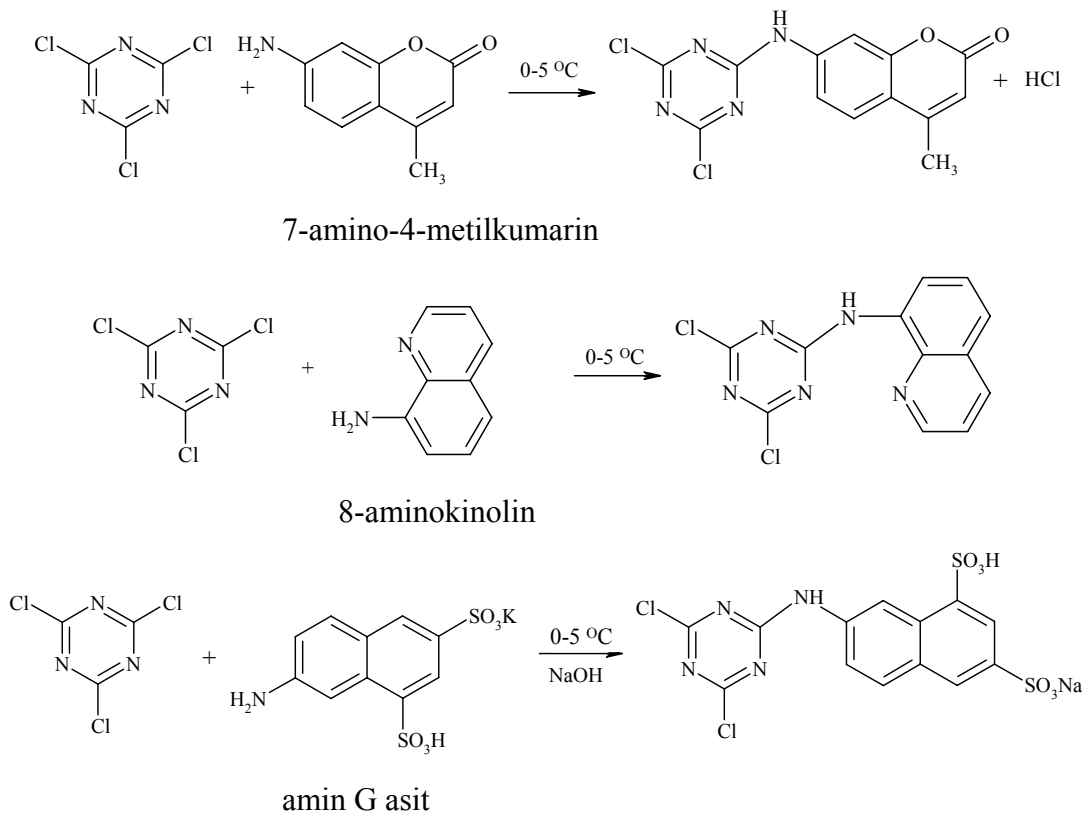
Kloro-s-triazinler tripodal bağlamak için bir mol s-triazin, 3 mol sübstitüe gruptan kullanarak meydana gelen HCl asidi ise klasik yöntemle kullanılan K_2CO_3 gibi tuzlar yerine DIPEA (Hunig baz) ile tuzaklayarak geri soğutucu altında THF çözücüsünde 48 saat içinde reaksiyon meydana getirilmiştir. (Gamez 2002) (*Reaksiyon 1.2.12*).



1.2.6.1. Kloro-s-triazinlerin bir ve iki yönlü amin reaksiyonları

Bir yönlü bağlanmalar daha önceden bahsettiğimiz gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Buna örnek bir çok literatür çalışması bulunmaktadır. Bunlardan kloro-s-triazinle 1:1 oranında aminlerle onepot (bir yönlü) reaksiyonları rahatlıkla gerçekleşmektedir. Reaksiyon soğukta aseton çözcüsünde sulu Na_2CO_3 'lu ortamda Siyanür klorür ile 7-amino-4-metilkumarin yavaş yavaş karıştırılmasıyla bir saat içinde gerçekleşmiştir. Saflaştırma işleminde buzlu su ile çöktürdükten sonra soğuk aseton ve su ile yıkanmıştır. Ürün verimi %86 ve erime noktası 210 °C olarak

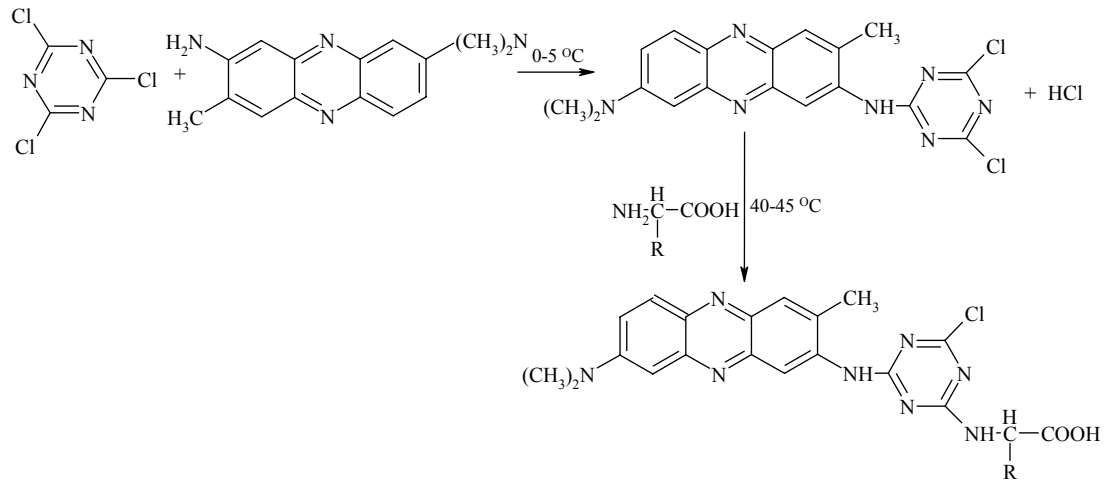
gözlenmiştir. IR spektrumları incelendiğinde 3440(br,NH), 3250(m), 3100(m), 2960(m,CH₃), 2910(w), 2480(w), 1700(s, C=O), 1600-1420(C=C, C=N) 1380, 1300, 1020(C-N, C-O, C-Cl), 860(s, C-H), 850(s, C-Cl), 780(m) cm⁻¹, ¹H-NMR δ(ppm) 7,68-7,88(m, 3H, ArH); 6,25(s, 1H=CHCO); 3,05(s, 1H, NH); 2,48(s, 3H, CH₃) FAB-MS(m/z): 323(M⁺H), Elementel Analiz., C₁₃H₈O₂N₄Cl₂ hesaplanan C, 48,33; H, 2,49; N, 17,35; Cl, 21,95 %, bulunan C, 47,24; H, 2,38; N, 16,96; Cl, 21,85 % değerleri elde edilmiştir. Yine Hui Min Ma ve arkadaşları tarafından aynı yöntemlerle 8-aminokinolin ve amin G asit ile tek yönlü siyanür klorür reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Ma ve ark. 2000; Wang ve ark. 2000; Gu ve ark. 2001) (*Reaksiyon 1.2.13*).



1.2.13

Yine yukarıdaki çalışmaya benzer olarak Hui-Min Ma arkadaşları NaOH ortamında (pH 8-9) 0-5 °C'de kloro-s-triazine ile tek yönlü amin reaksiyonlarını gerçekleştirdikten sonra aminoasitlerle 1M'lık Na₂CO₃ ile 40-45 °C'de ikinci klor

atomuyla yer değiştirme reaksiyonunu gerçekleştirmeyi başarmışlardır (Ma ve ark. 2002) (*Reaksiyon 1.2.14*).

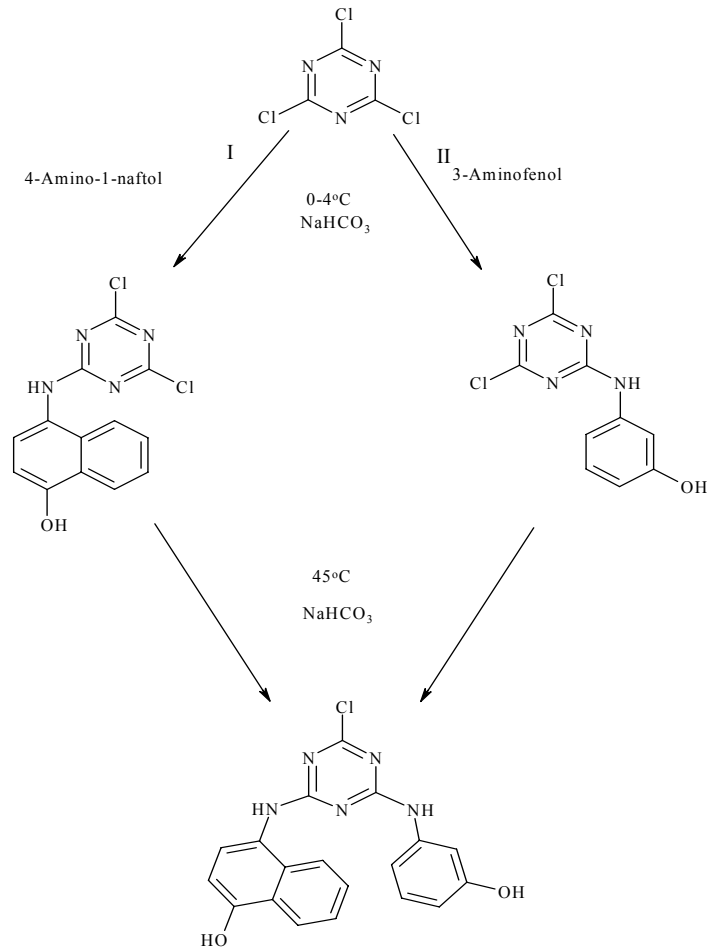


1.2.14

Lowe ve arkadaşları biyolojik aktivitesi yüksek olan bir ve iki yönlü kloro-s-triazinler üzerine iki yöntemle çalışmalar yapmışlardır. Buna göre aseton içerisinde çözölmüş olan 4-amino-1-naftol hidroklorür suyla süspanse edilmiş siyanür klorür üzerine 1:1 oranında soğuk ortamda damla damla ilave edilmiştir. Karışıma su ile çözölmüş NaHCO₃ pH 6-7 oluncaya kadar ilave edilerek 1,5 saat karıştırılmıştır. Daha sonra TLC ile (hekzan/etil asetat, 2:3, v/v) reaksiyon oluşumu kontrol edilmiştir. Elde edilen çözeltiden aseton vakum altında ayrılmıştır. Ham ürün 2-(4-amino-1-naftol)-4,6-dikloro-s-triazin flash kromatografisinde (hekzan/etil asetat, 1:4 v/v) saflaştırılmıştır. Elde edilen kahverengi toz 360 °C'de bozunmuştur. Verim %50 olarak hesaplanmış ve R_f değeri (hekzan-etil asetat, 2:3, v/v) 0,65 olarak tespit edilmiştir. ¹H NMR (400 MHz, DMSO): 6,88 (1H, d, J 7,6 Hz), 7,3 (1H, d, J 8,8 Hz), 7,47-7,50 (2H, m), 7,78 (1H, d, J 6,8 Hz), 8,16 (1H, d, J 4,8 Hz), 10,41 (1H, s), 10,88 (1H, s), ppm. (Lowe ve ark. 2000).

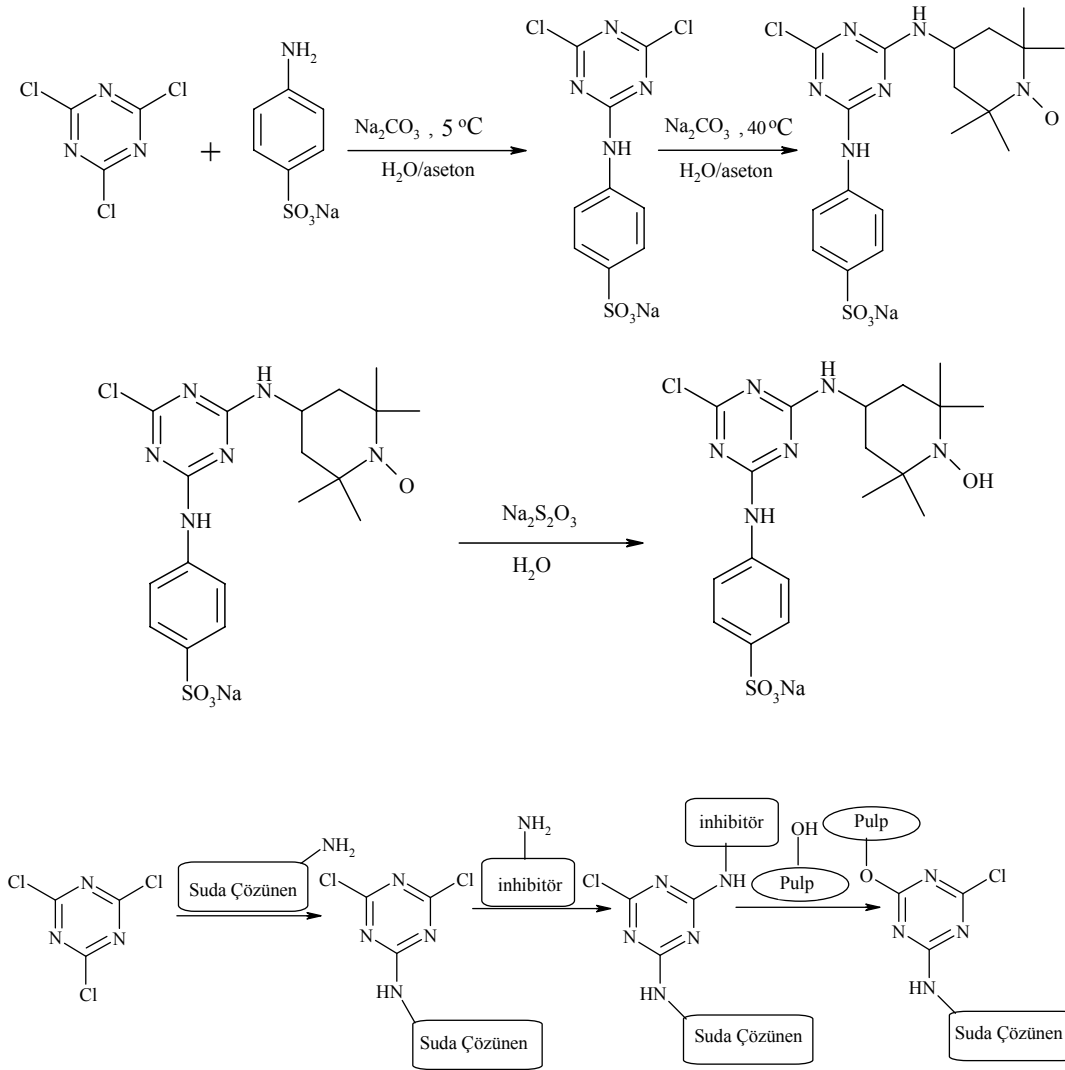
Daha sonra saf olarak elde edilen 2-(4-amino-1-naftol)-4,6-dikloro-s-triazin asetonunda çözölerek üzerine 1:1 oranında 3-aminofenol 45 °C'de ilave edilmiştir. Karışımın üzerine su ile çözölmüş NaHCO₃ damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 25 saat karıştırılmış ve TLC'de (hekzan-etil asetat, 3:2, v/v) (4-amino-1-naftol)-4,6-dikloro-s-triazin belirlenememiştir. Elde edilen çözelti evaporatörde

kurutularak flash kromatografisinde (hekzan/etil asetat, 3:2 v/v) saflaştırılmıştır. Elde edilen kahverengi tozun verimi %50 olarak hesaplanmış ve R_f değeri (hekzan-etil asetat, 2:3, v/v) 0,23 olarak tespit edilmiştir. ^1H NMR (400MHz, DMSO): 6,41 (1H, d, J 6,1 Hz), 6,84-6,98 (4H, m, J 8,8 Hz), 7,34 (1H, d, J 8,0), 7,42-7,50 (2H, m), 7,85 (1H, d, J 5,1 Hz), 8,21 (1H, d, J 4,8) ppm. (Lowe ve ark. 2000) (*Reaksiyon 1.2.15*).



1.2.15

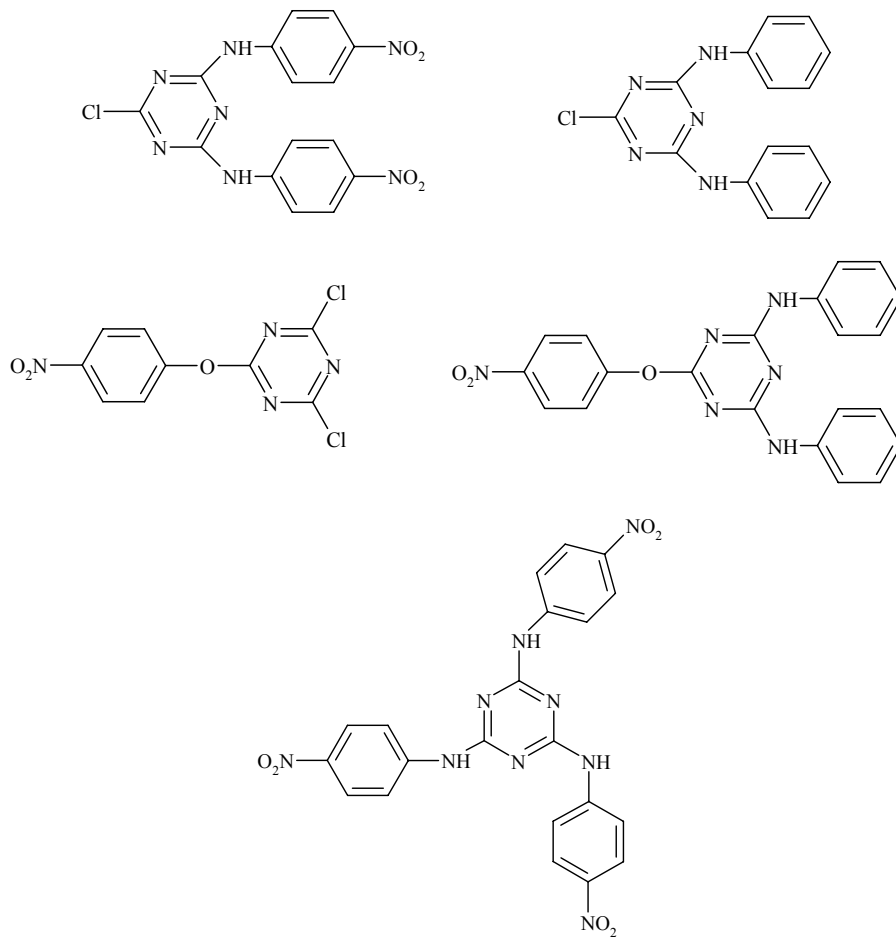
Kloro-s-triazinler kâğıt sanayinde büyük sorun teşkil eden kâğıdın sarı rengini uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bunu iki kategoriye ayırmak gerekirse, birisi lignin fonksiyonel gruplarının kimyasal modifikasyonla ya da UV absorbanlarla yapmak gerekmektedir. Fakat ikinci yöntemin sağlıksız olduğu ortaya çıkmıştır. Sarı inhibitörler yerine bir ve iki yönlü s-triazinler tercih edilmiştir (Hu ve ark. 2004) (*Reaksiyon 1.2.16*).



1.2.16

Dentrik polimerler yapay olarak üretilen nano yapılar olarak dikkat çekmiştir. Bu moleküller mimari yapıları, molekül genişlikleri ve fiziksel özellikleri ile çok umut verici yapılardır. Fakat bu tür polimerlerin klasik lineer ve rastgele brach polimerler gibi tayini kolay değildir. Çünkü bu yapılar gelişmiş orjinal materyaller olarak makromoleküler özellikler taşırlar. Dentrimer sentezlerinde Divergent ve Convergent metotları kullanılmıştır. Bu yapılar çok geniş ve tekrarlanan yapılardır. Esnek dendrimerlerin üç boyutlu yapıları hala tartışılan bir konudur. Çünkü kimyasal ve fiziksel özellikleri çevre fonksiyonel grupları ve iç düzenlemeleri çok geniş bir alana dayanmaktadır. Ancak sağlam yapılı dendrimerler yapısal özellikleri tam ve fonksiyonel grupları arzu edildiği gibi belirli bölgelerde sabit bulunmaktadır. Moore

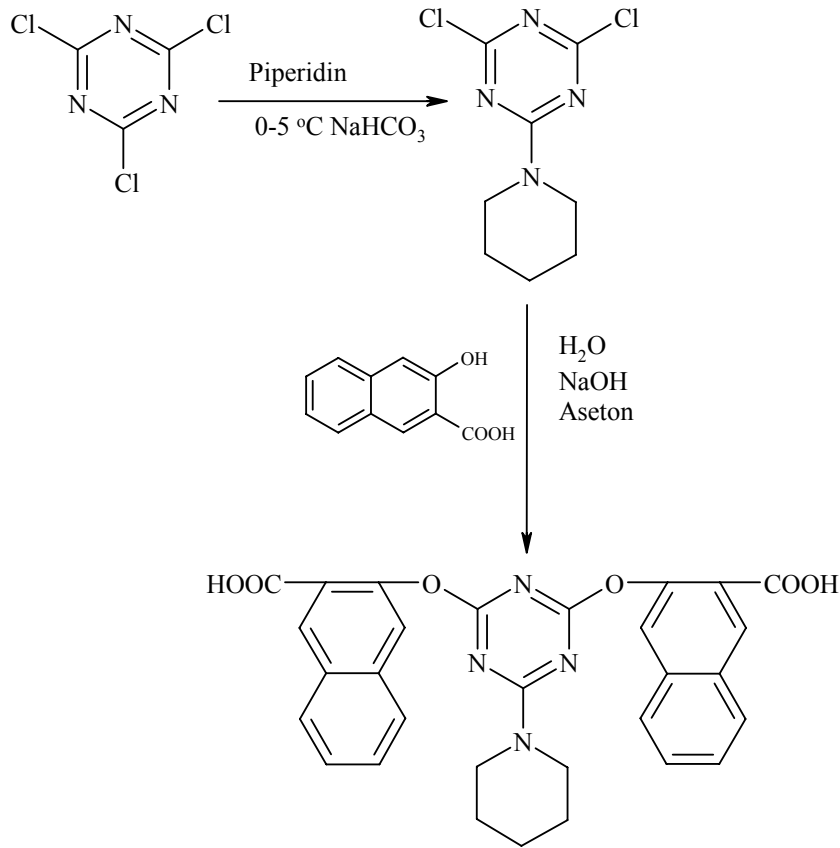
ve arkadaşları ilk olarak perilen-terminate rigid-rod fenilasetilen monodendron yapısını elde etmeyi başarmıştır. Takagi ve arkadaşları kolayca nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu veren siyanürik klorürden yola çıkarak Convergent ve Divergent metotları ile triazin dentrimerler (Branch Point) allil rigid dentrimer yapıları sentezlemeye çalışmışlardır ve diğer heterosiklik dentrimerler olan tiyofen, oksodiazol, bipiridin, terpiridin, ve crown eterler ile sentezlerini geçekleştirmişlerdir. Bunların organik çözücülerle kompleks yapıları, fosforesans özellikleri, redoks aktiviteleri incelenmiştir. Yapı aydınlatılmasında ise ^1H NMR, jel Kromotografisi (GPC), ultrivole (UV) ve TGA kullanılmıştır. Triazin dendrimer yapılar da bir ve iki yönlü monomer çalışmaları önemlidir. Bu uçları açık monomer yapılar dendrimer polimer ve diskotik yapıların oluşumunda büyük önem taşımaktadır (Takagi ve ark. 2000) (Şekil 1.2.15).



Şekil 1.2.15. Triazin dendrimer yapılar da bir ve iki yönlü monomer yapıları

1.2.6.2. Bir ve iki yönlü kloro-s-triazinlerin hidroksil reaksiyonları

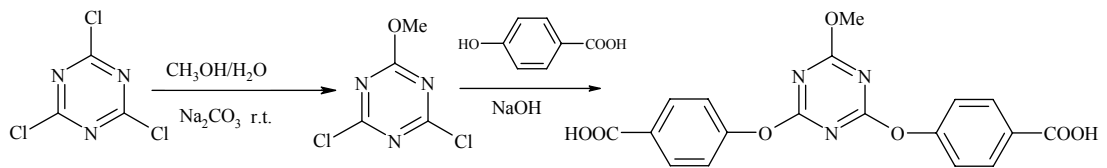
1950'den beri yapılan çalışmalarda s-triazin türevleri ve bunların termal kararlılıkları hakkında geniş çalışmalar yapılmıştır. Bu tür bileşiklerin omurgasını s-triazinler oluşturmaktadır. Lineer esterler olarak bilinen sentetik fiberler yüksek ve sağlam molekül ağırlıklarıyla mükemmel özelliktedirler. Diasitklorürlerin diollerle kondensasyonundan lineer esterlere yol açan birçok sentez rapor edilmiştir. Kloro-s-triazinlerin hidroksil reaksiyonları genelde alkol ve hidroksi asit ve hidroksi aldehytlerden meydana gelmektedir. Patel ve arkadaşları aromatik ve alifatik diollerle NaOH ile oda sıcaklığında bu reaksiyonları gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra bu yapılar SOCl_2 ile klorlanarak aminlerle polimerik yapılara dönüştürülmektedir (Patel ve ark. 2000) (*Reaksiyon 1.2.17*).



1.2.17

Bu çalışmalara benzer olarak Salunkhe ve arkadaşları Tiyollerle ve alkollerle benzer çalışmalar yapmışlardır. Son yıllarda nükleik asit yapılarının, sentetik olarak yer değiştirmesi çok büyük gelişmeler göstermiştir. Bu bileşikler gen yapılarının teşhis edilmesinde ve potansiyel tedavi özellikleri vardır. DNA ve RNA yapıları sentetik değişikliğinde biyolojik ortamlarda ömür uzatma gibi özellikleri ile kullanılmıştır. Bu yapıların özellikleri oligonükleotid yapıların çatılarını kullanarak ispatlamaya çalışılmıştır. Bunun için aşağıdaki oligonükleotid yapıları sentezlenmiştir. Bu yapıların oluşumunda benzene benzeyen elektronik konfigürasyonu ile olağanüstü kararlılığa sahip s-triazine halkaları kullanılmıştır. Benzenin rezonans enerjisi 36 kcal/mol iken s-triazin halkasının ki 82.5 kcal/mol olarak tespit edilmiştir. Halka sisteminin kararlılığı altı halka atomunun π -elektronlarının delokalizasyonu ile açıklanmıştır. Bu özellik termal kararlılık ve yüksek aromatik karakter meydana gelmesini sağlamıştır. Benzen ve s-triazin arasındaki var olan temel fark, karbon atomlarının yüksek elektronegativiteye sahip azot atomlarına benzememesi sonucu meydana gelmiştir (Salunkhe ve ark. 1997).

Bu yapının meydana gelmesinde, 2,4-dikloro-6-metoksi-s-triazinin aseton içerisindeki çözeltisine, -5°C 'de distile su içerisinde çözülmüş p-hidroksi benzaldehitin, sodyum hidroksitli ortamda ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen 2,4-bis(4-karboksifenoksi)-6-metoksi-s-triazinin erime noktası 270°C ve verimi %95 olarak tespit edilmiştir (Salunkhe ve ark. 1997) (*Reaksiyon 1.2.18*).

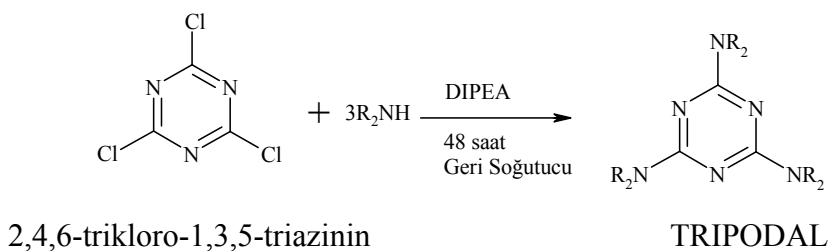


2,4-bis(4-karboksifenoksi)-6-metoksi-s-triazin

1.2.18

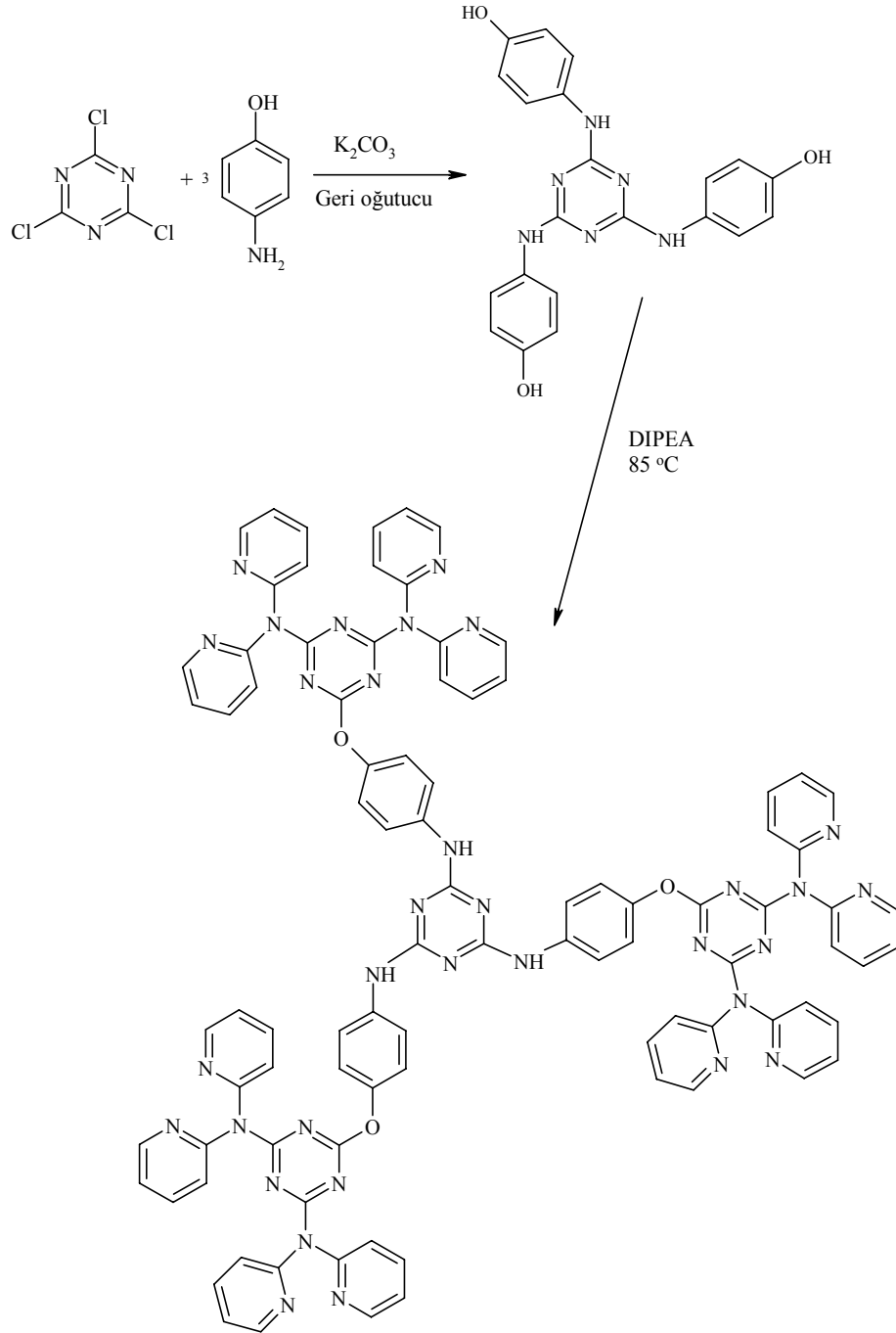
1.2.6.3. Kloro-s-triazinlerin üç yönlü (TRIPODAL) amin reaksiyonları

Reaksiyonlar genelde 3 eşdeğer-gram amin, tiol veya alkolle 1 eşdeğer-gram 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin'in DIPEA (N,N-Diisopropylethylamine) veya Na_2CO_3 gibi bazlarla geri soğutucu altında ki reaksiyonuyla meydana gelmiştir (Gamez ve ark. 2002; Takagi ve ark. 2000) (*Reaksiyon 1.2.19-20*).



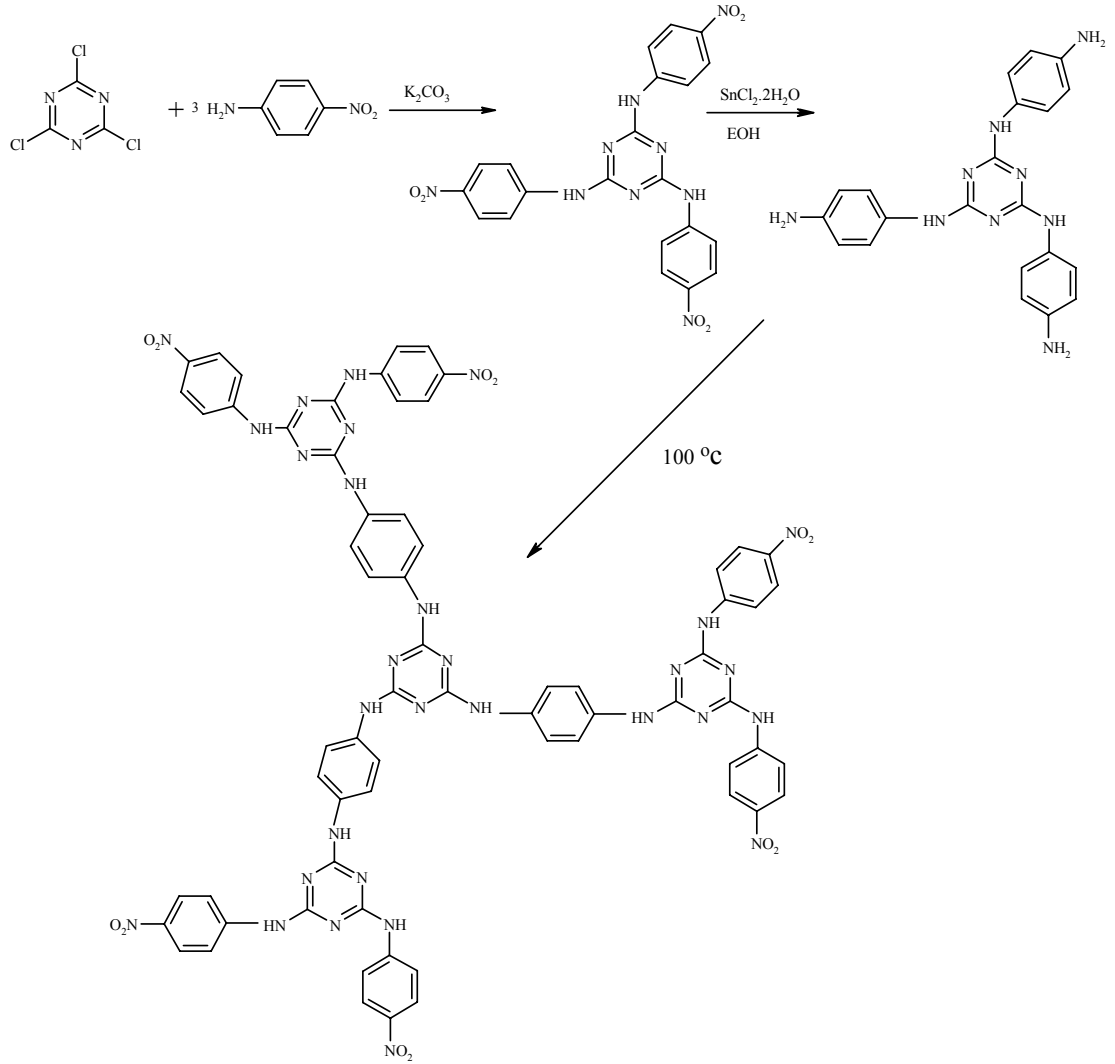
1.2.19

Aşağıda belirtilen reaksiyon da tripodal bileşik, 4-aminofenol ile 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin'in sıcaklık kontrollü reaksiyonundan elde edilmiştir. Substitütasyonların kimyasal seçiciliği alkol ve amin arasında ki nükleofililiğin büyük farklılığından meydana gelmektedir. Bu tripodal bileşik 2,4,6-tri(4-aminofenol)-1,3,5-triazin aseton çözücüsünde geri soğutucu altında iki gün sonra %89 verimle elde edilmiştir. Hidroksil ve fenol grubu, K_2CO_3 ve DIPEA ile karşılaştığında daha zayıf bir bazdır. Bu nedenle deprotonasyonunda kullanılması kaçınılmazdır (Gamez ve ark. 2002).



1.2.20

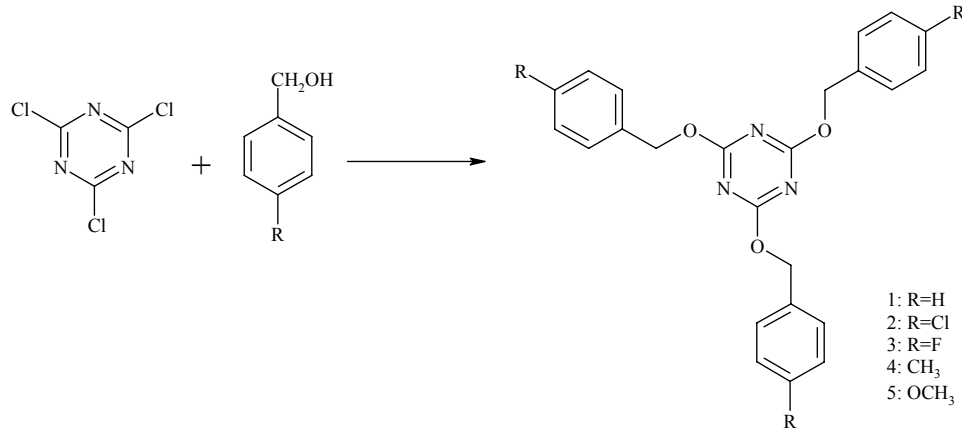
Burada ise kolaylıkla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu veren siyanürik klorür, ayrılma ve birleşme metodu ile dallanmış sağlam triazin dendrimerler elde edilmiştir. Nitrojen bulunan bir imin (p-nitroanilin) ile siyanürik klorürden tri fonksiyonel triazin dendrimer molekülü sentezlenmiştir (Takagı ve ark. 2000) (*Reaksiyon 1.2.21*).



1.2.21

1.2.6.4. Kloro-s-triazinlerin üç yönlü (TRIPODAL) hidroksil reaksiyonları

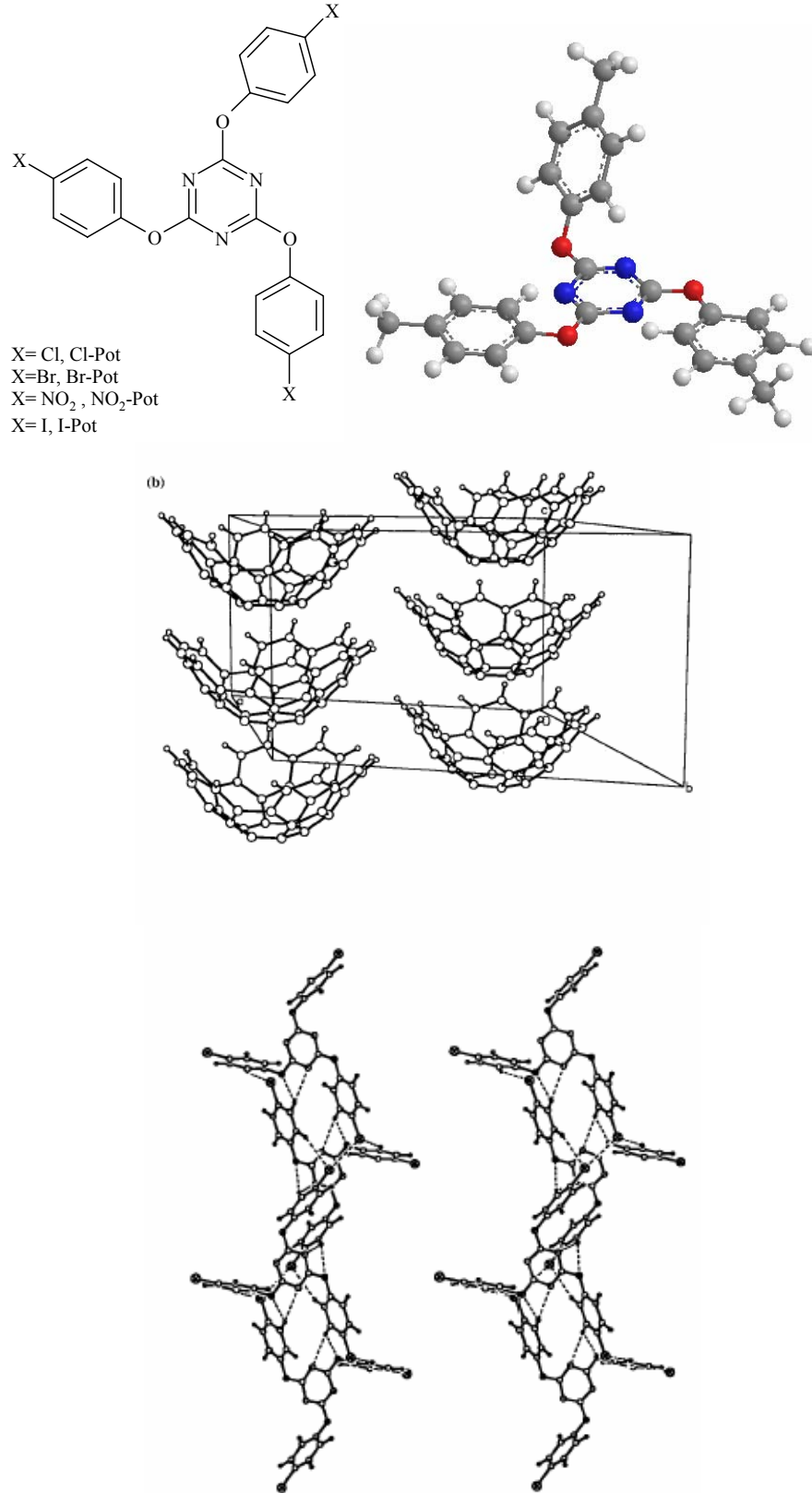
Bu tür tripodal yapıların türevleri tıbbi alanda kullanımının yaygın olması, önemini daha da artırmaktadır. Aşağıda görülen kloro-s-triazinin bazik ortamda benzil alkolle reaksiyonu sonucunda meydana gelen tripodal yapı antikanser, antitümör, antiviral, antifungal aktivitesinin yanında depresyon tedavisinde kullanılmıştır. Ziraat da ise herbisit yapılarında köprü ajan olarak yaygın kullanıma sahiptir (Sirinivas ve ark. 2005) (*Reaksiyon 1.2.22*).



1.2.22

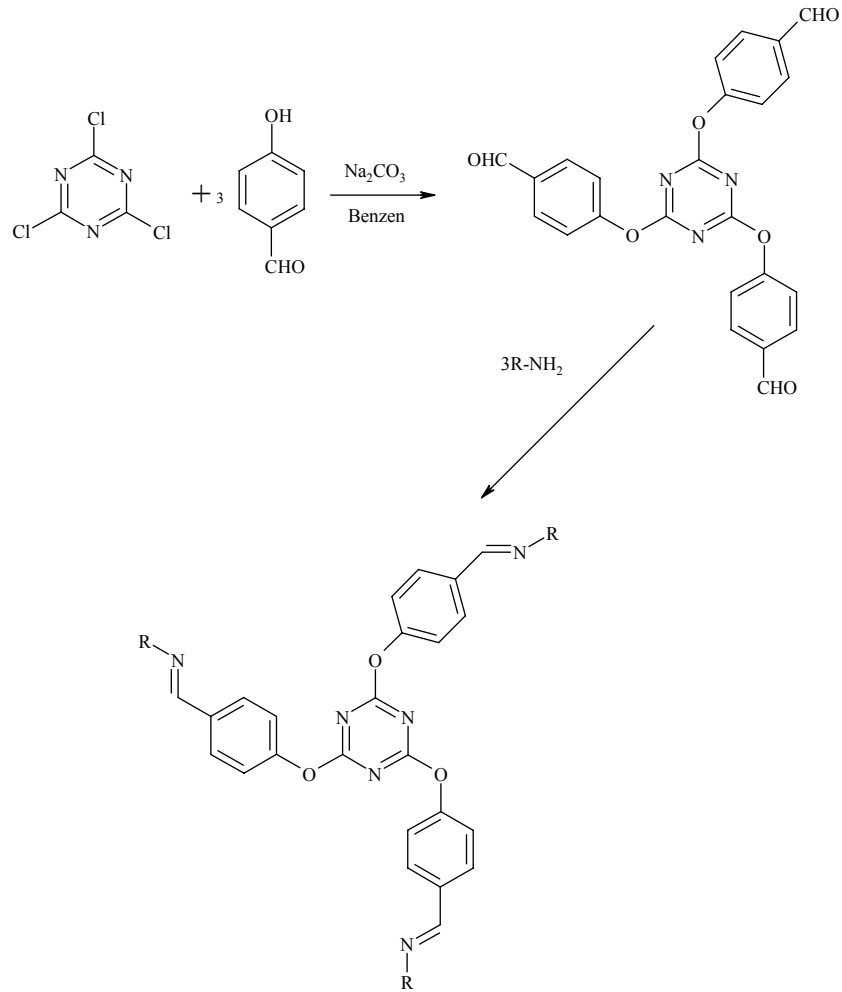
Porous (gözenekli), materyallerin içerisinde delikler bulunan küçük moleküllerden meydana gelen kristal ya da amorf katılar olarak tanımlanmıştır. Jeti ve arkadaşları tarafından yapılan seri çalışmalar da bu içi boş halo-fenoksi yapılarının önemini göstermektedir. 2,4,6-Tris(4-halofenoksi)-1,3,5-triazine merkezli yapıları bir çatı olarak kabul etmişler ve halojen gruplarına çeşitli gruplar takarak üç boyutlu hekzagonal ve kafes yapılar elde etmişlerdir. Bu yapılar gözenekli yani geçirken yapılar olduğu için “porous materyal” olarak adlandırılmaktadır. Bu çok küçük moleküller içindeki holler sayesinde ($<15 \text{ Å}^0$), bu kristal veya amorf katılar kimyasal ayırmalar, optik kararlılık, asimetrik sentezler ve kataliz olarak yaygın kullanım alanına sahiptir. Asıl ilginç olan gelişmiş teknolojiye özellikle mühendislik alanların da; depolama, telekomünikasyon, laser ve ferromanyetizma da kullanımı gittikçe gelişmektedir (Nangia ve ark. 2000).

Kanıtlanmış ikili ev sahibi kafes bir kristalin ürünün porous (gözenekli) yapısının içine ziyaretçi moleküller nüfuz edebilir. Bu kimyasal sistemler hakemler tarafından farklı isimlerle adlandırılmıştır. Mesela kontekstlerde “host-guest” olarak adlandırılmaktadır. İlave olarak clathrates, moleküler komplekler, solvates, gibi adlandırılmalarda bulunmaktadır. Son yıllardaki yayınlarda “pseudopolymorphism” olarak tanımlanmıştır. Bu host-guest yapılar hem materyal bilimlerinde hem de ilaç-enzim sistemlerinde önemli kullanım alanlarına sahiptir (Nangia ve ark. 2000) (*Şekil 1.2.16*).



Şekil 1.2.16. Ev sahibi kafes bir kristalin porous (gözenekli) yapısı (host-guest).

Bizim çalışmalarımızın temelini oluşturan tripodal fenoksi-schiff bazları benzen içindeki Na_2CO_3 süspansiyonuna, kloro-s-triazin ve p-hidroksibenzaldehitin üç molü ilave edilerek bazik ortamda geri soğutucu altında reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonucunda ekstraksiyon ile madde saflaştırılır ve kristallendirilir. Verim %61 ve erime noktası 172°C olarak tespit edilmiştir. Spesifik enstrümental değerleri ise IR(KBr) 2833, 1702, 1567, 1361, 1211, 841 cm^{-1} , ^1H NMR δ 7,32 (d, 6H, $J=8,6$ Hz), 7,92 (d, 6H, $J=8,6$ Hz), 10,00 (s, 3H); ^{13}C NMR δ 122,2, 131,3, 134,5, 155,7, 173,2, 190,6; MS(FAB) $m/e=442$ (M^++1) Elementel analiz $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$; C, 65,31; H, 3,43; N, 9,52; Bulunan C, 65,00; H, 3,43; N, 9,49. Meydana gelen 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TRIPOD) yani trialdehit oda sıcaklığında aminlerle moleküler sieves kullanarak kolaylıkla reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Tahmassebi ve Sasaki 1994) (*Reaksiyon 1.2.23*).



2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TRIPOD)

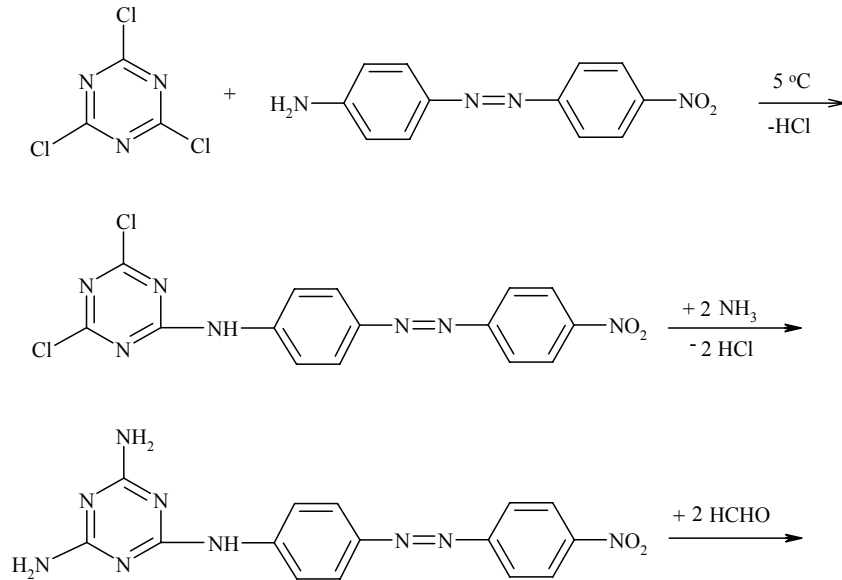
1.2.23

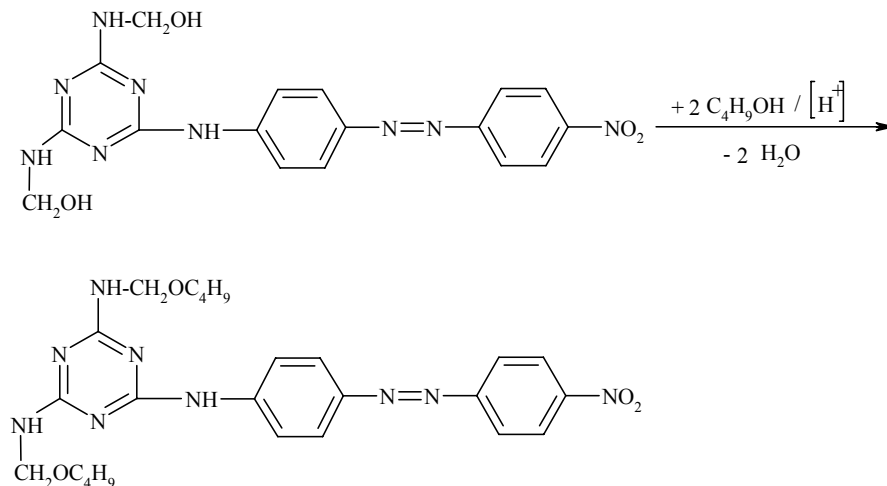
1.2.7. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Polimerik Yapıları

s-Triazinlerin polimerik yapıları genel kullanım olarak çok çeşitlilik arz etmektedir. Kloro-s-triazinlerden polimerik yapıları elde etmek için daha önce bahsettiğimiz, tek ve iki yönlü bağlanmalar önem kazanmıştır. Çünkü polimerik zincirleri elde etmek için bir yönlü ve iki yönlü kapatma yaparak özellikle diaminlerle bu yapılar elde edilmiştir.

Mahler tarafından monomer reçine çalışmalarında basamak basamak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Siyanür klorür ile amin grupları sıcaklık 5 °C'nin altında tek yönlü reaksiyona girmiştir. Bir sonraki aşamada klorlarla amonyağın yer değişimi için 100 °C'de ve birkaç saatlik reaksiyon ortamında gerçekleştirilmiştir.

Bir sonraki aşamada melamin-kromofor bir monomer aldehit ilave edilerek, reaksiyon karışımının pH'ı monomerlerin polikondensasyonundan kaçınmak için 8-9 arasında tutulmuştur. Dördüncü aşamada ise metil veya n-bütül alkol kullanılarak monomerlerin sabitliği ve çözünürlüğü sağlanmıştır (Mahler ve Rafler 1999) (*Reaksiyon 1.2.24*).





1.2.24

Patel ve arkadaşları yüksek performanslı polimerleri sentezlemeye teşebbüs etmişlerdir. Polyimidler (PI), furan bileşikleri ve furan reçineleri gibi materyaller zirai atıkların uzaklaştırılmasında kullanılmış. Polyimidler (PI), bismaleimid ve bisfuranların arasındaki Diels-Alders reaksiyonu ile elde edilmiştir. Patel PI'in termoplast özelliği ile düşük sıcaklıklarda (150 °C) glass-fiber yapılarının sağlamlaştırılmasında kullanmıştır. Sentezlenen PI hava içerisindeki termal kararlılığı 300-350 °C olarak tespit edilmiştir. Bundan faydalanarak bir s-triazin halkası ile PI sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucu olarak s-triazin halkalı-polimerler elde edilmiştir. Bunu sonucunda s-triazin-PI içerikli ticari öneme sahip melamin-formaldehit (MF) reçineleri oluşturulmuştur. İlk olarak sodyum karbonat ve alkol süspansiyonu hazırlanmış ve üzerine 20-25 °C'de karıştırılarak siyanürik klorür ilave edilmiştir. Kongo kırmızısı ile reaksiyon karışımı doğrulanmış ve buzlu su ile sıcaklık 0-5 °C'ye kadar düşürülmüş elde edilen ürün süzülerek buzlu su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Burada bir seri olarak metanol, etanol, n-propanol, n-bütanol, iso-propanol ve metil propanol gibi alkoller kullanılmıştır. İkinci aşamada ise hazırlanan 2,6-dikloro-4-alkoksi-s-triazine sodyum karbonat ile THF çözücüsü içerisinde üzerine damla damla 2-furanmetilamin ilave edilmiştir. Reaksiyon 2 saat içerisinde 70 °C'de gerçekleşmiştir. Daha sonra buzlu su ile soğutularak elde edilen 2,6-bis(2-furanilmetilimino)-4-alkoksi-s-triazin süzülerek ayrılmıştır.

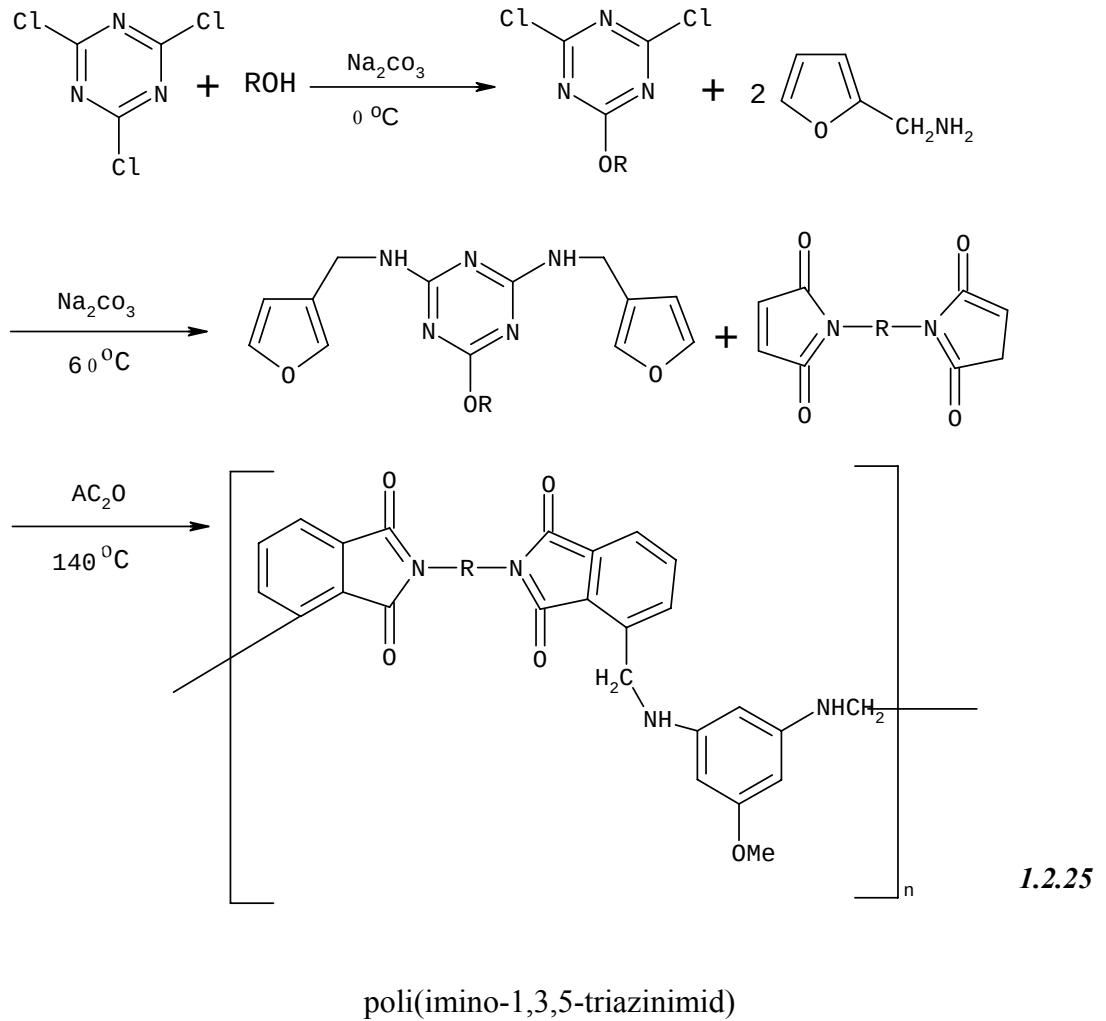
IR sonuçları s-triazin halkası; 1510, 1250, 870; -CH₂- 2950, 2870 cm⁻¹; furan halkası; 1620, 1380 cm⁻¹; sekonder amin; 3360 cm⁻¹, ¹H NMR δ sonuçları 3,8 (s, -

OCH₃, 3H); 4,5-4,6 (d, NH-CH₂-, 4H); 5,8 (m, -NH, 2H); 6,2 (s, =CH-CH=, 4H); 7,3 (s, =CH-O-, 2H) (Patel ve Patel 2000).

Patel tarafından elde edilen monomer (2,6-bis(2-furanilmetilimino)-4-alkoksi-s-triazin) iki tür polimerizasyon ile elde edilmiştir.

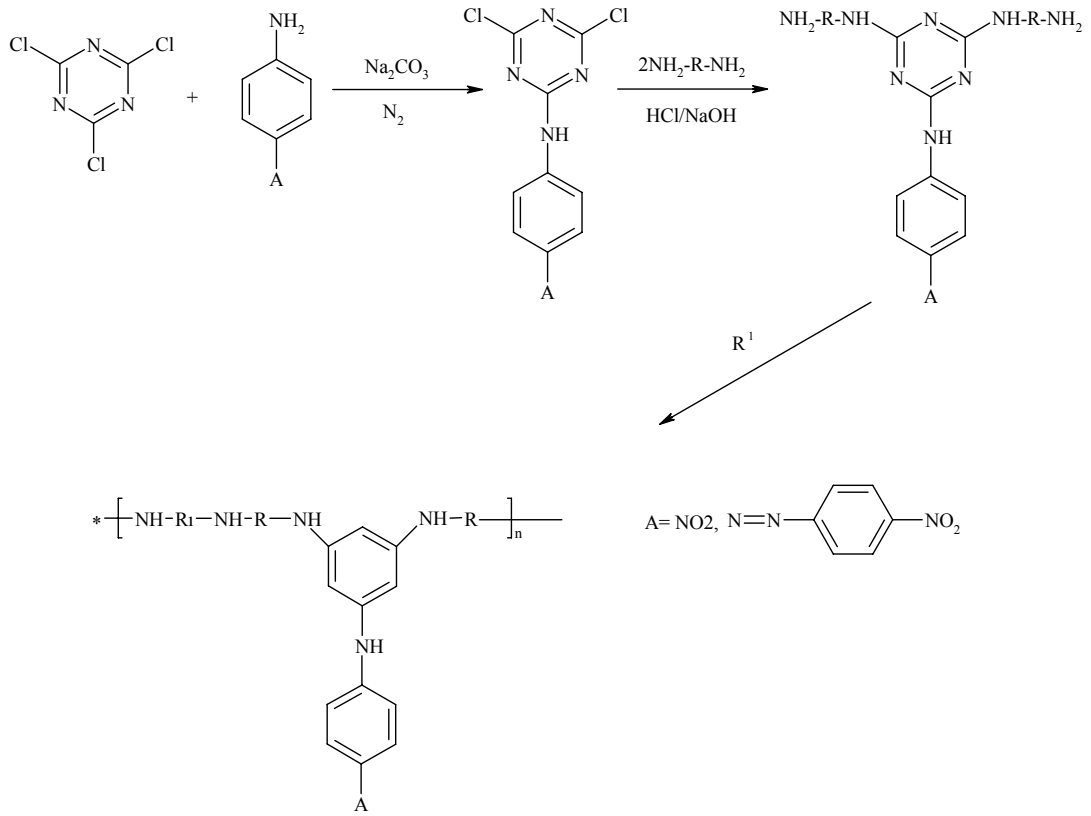
Solusyon polimerizasyonu; 2,6-bis(2-furanilmetilimino)-4-alkoksi-s-triazin ve bis(maleimit) bileşikleri 70 °C’de ve 8 saat geri soğutucu altında kaynatılmış ve elde edilen ürün soğutulduktan sonra çok miktarda su dökülerek ürün çöktürülmüştür ve süzülerek ayrılmıştır. Daha sonra elde edilen poli(imino-1,3,5-triazinimid) DMF ile saflaştırılmıştır.

Bulk polimerizasyonu; Bu reaksiyonda monomer, bis(maleimit) ve asetik anhidrit karışımının 125-135 °C’de 10 saat şiddetli çalkalayarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı poli(imino-1,3,5-triazinimid) süzülerek ayrılmıştır (Patel. ve Patel 2000) (*Reaksiyon 1.2.25*).



Organik kutuplu polimerler esnekliği, düşük dielektrik sabiti ve büyük elektro-optik katsayısı yüzünden optik aletlerin fabrikasyon üretiminde umut verici sonuçlar vermiştir. Ancak ticari değerinden önce tam olarak bahsedilmesi gereken, bu yapıların üç önemli konusuna açıklık getirmek gereklidir. Bunlar 1. dipol yönlendirmenin yüksek geçici kararlılık 2. lineer olmayan optiklik 3. minimum optik kayıp olarak sıralanmıştır. Lineer olmayan optik side-chain poliimidler üzerine yapılan son çalışmalarda dipol yönlendirmenin kararlılık etkisi için cesaret verici gelişmeler olmuştur. Miller ve ark.ve diğer bazı gruplar “New Nonlinear Optical” (NLO) poliimid sistemleri üzerine bir çok çalışmalar yapmıştır. Bütün bu çalışmalar sonucunda side-chain poliimidler mükemmel özellikler sergilemişlerdir. Özellikle yüksek sıcaklıkta yönlendirme kararlılığı önem kazanmıştır (Wang ve ark. 1999).

Sui ve arkadaşları siyanürik klorür ile p-nitroanilin’i -5 °C’de susuz etanol de sodyum karbonat çözeltisi ile reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir ve tek yönlü kapatma yapılmıştır. Elde edilen karışım üzerine etilendiamin ilave edilmiştir. Daha sonra 100 °C’ye kadar ısıtılmıştır. Elde edilen katı [2,4-di(2-aminoetilamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino veya [2,4-di(2-4-aminofenilamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino ayrılmış ve suyla yıkanmıştır. Ürün verimi %71 olarak tespit edilmiştir. ¹H NMR (DMSO) δ; 7,90 (d, 4 H); 3,55 (s, 1H); 3,20-3,40 (m, 10H); 1,25 (t, 4H); IR (KBr); 3376, 3303 (NH₂); 1502, 1326 (N=O); 1418, 809 (triazin) cm⁻¹ (Wang ve ark. 1999) (*Reaksiyon 1.2.26*).



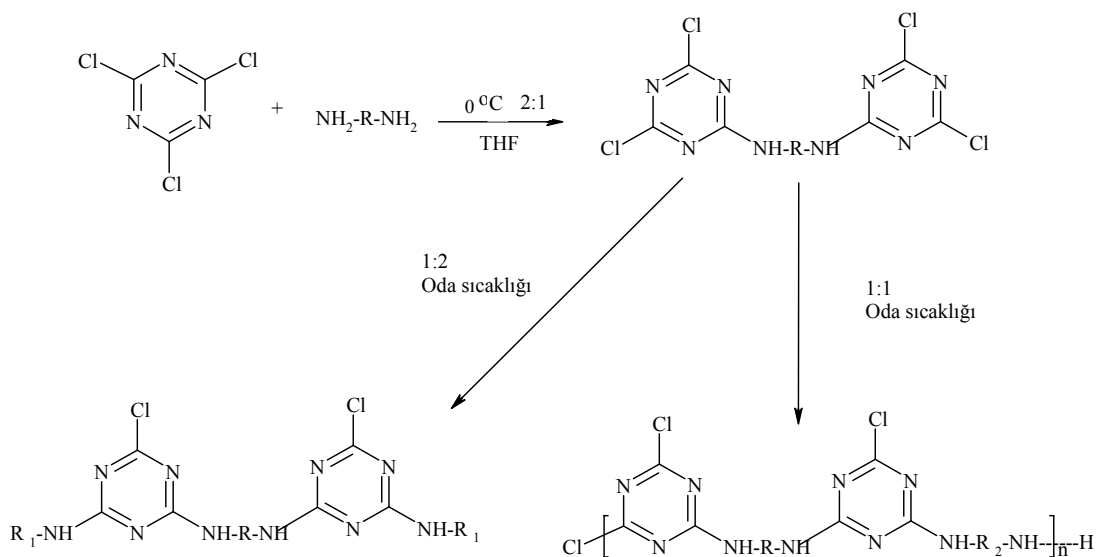
[2,4-di(2-p-aminofenilamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino

1.2.26

Amfilik kopolimerler içeren poli(oksietilen) (POE) ve poli(oksipropilen) (POP) blokları hem akademik hem de endüstriyel araştırmalarda çok yönlü özellikleri yüzünden geniş uygulama alanlarına sahip olduğu için önem kazanmıştır. Özellikle kopolimer POE metal şelat; hidrofilik, kristalizasyon, yüzey aktif madde, gibi çok yönlü özellikleriyle öne çıkmaktadır. Pratik uygulamalarda POE kopolimer bölümleri ilaç taşıyıcısı, emülsiyonlaştırıcı, dağıtıcı olarak geniş bir uygulama alanına sahiptir.

Lin ve arkadaşları tarafından ise 2 mol kloro-s-triazin ve 1 mol daimin ile oda sıcaklığında reaksiyona sokulduğu zaman aşağıdaki yapıyı rahatlıkla elde etmişlerdir. Bu elde edilen yapı hidrofobik multiblok kopolimerler olarak adlandırılmıştır. Bu özelliğinden dolayı suda çözünmez fakat tetrahidrofur, toluen, kloroform ve etanol gibi organik çözücülerde çözünmektedir.

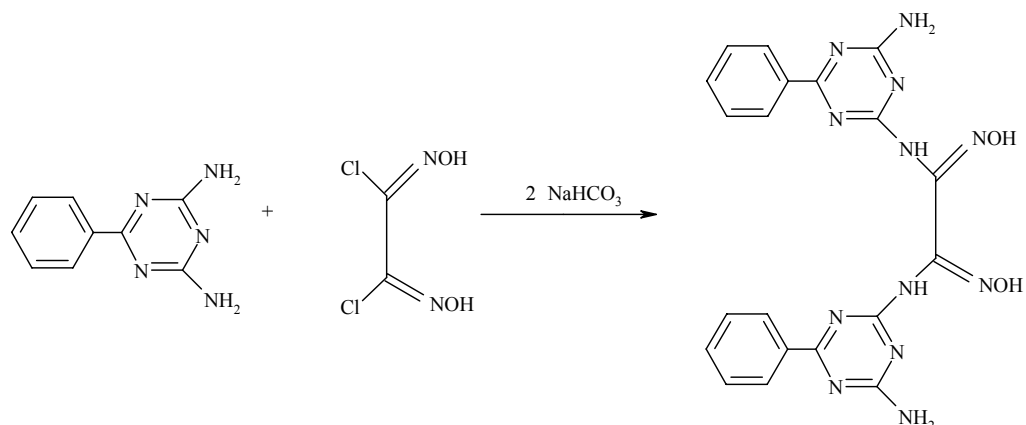
Bu tür kopolimerlerde, reaksiyon da kullanılan bileşiklerin mol oranları çok önemlidir. Siyanurik klorür ile POP-diamin 1:2 oranında kullanılırsa düşük sıcaklıklarda (0 °C) birinci klor atomlarıyla seçici olarak reaksiyona girer. Sonuçta di-triazin-POP türevi elde edilir. Bu di-triazin-POP türevi üzerine tekrar POP-diaminler oda sıcaklığında 1:2 oranında ilave edilirse tri-blok kopolimer elde edilir. Eğer di-triazin-POP türevi üzerine 1:1 oranında POP-diamin ilave edilirse aşağıdaki polimerler elde edilir (Jan ve ark. 2003) (*Reaksiyon 1.2.27*).



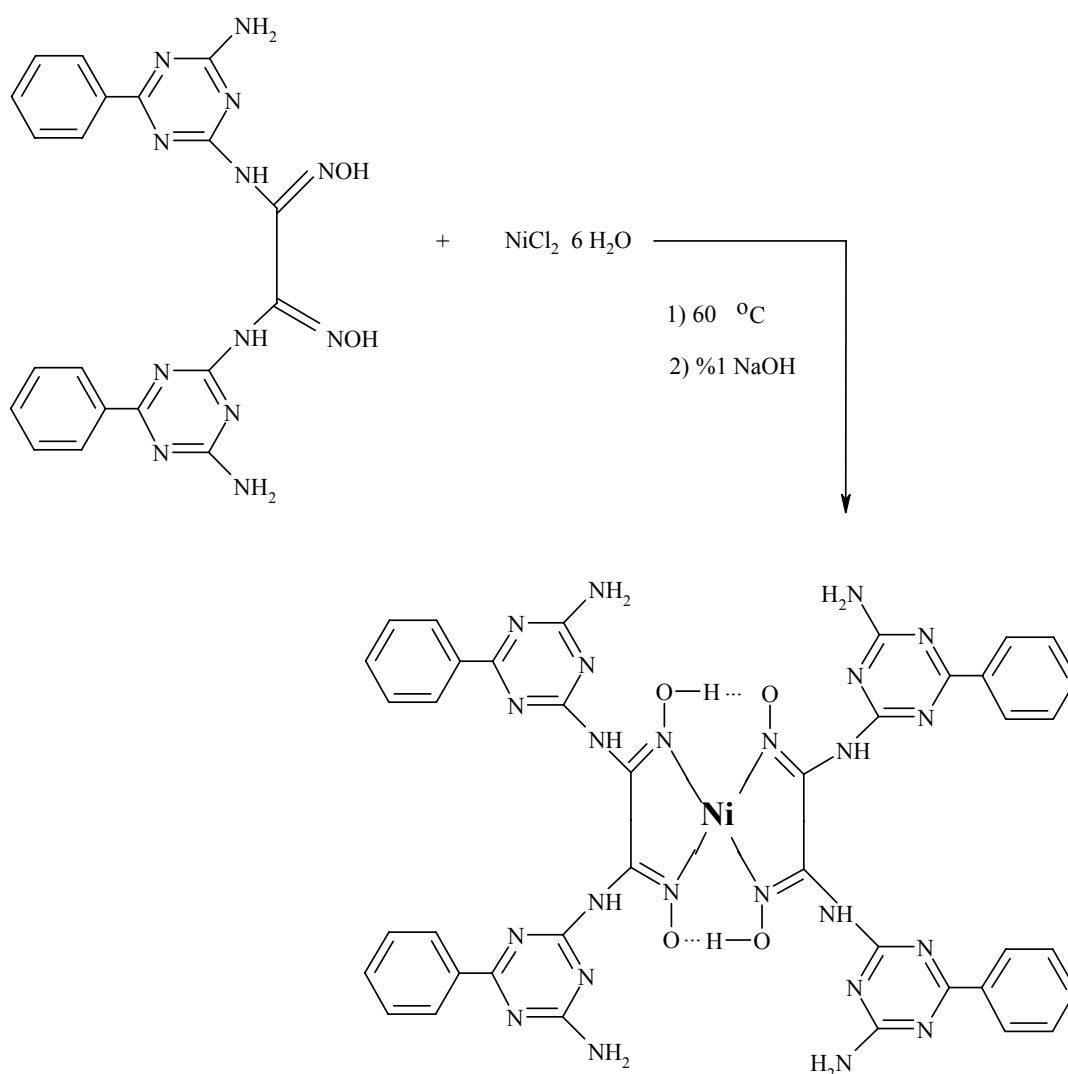
1.2.27

1.2.8. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Metal Kompleksleri

2,3-Bis(hidroksimino)-1,4-diaza-aminofenil-s-triazin sentezi, 2,4-diamino-6-fenil-s-triazin'in etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında geri soğutucu altında dikloroanti-gliksimin etanolde ki çözeltisi ilave edilerek elde edilmiştir. Daha sonra $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi 60°C sıcaklıkta karıştırılarak ilave edilmiştir (Bozoğlan 2000) (*Reaksiyon 1.2.28*).



2,3-Bis(hidroksimino)-1,4-diaza-aminofenil-s-triazin reaksiyonu

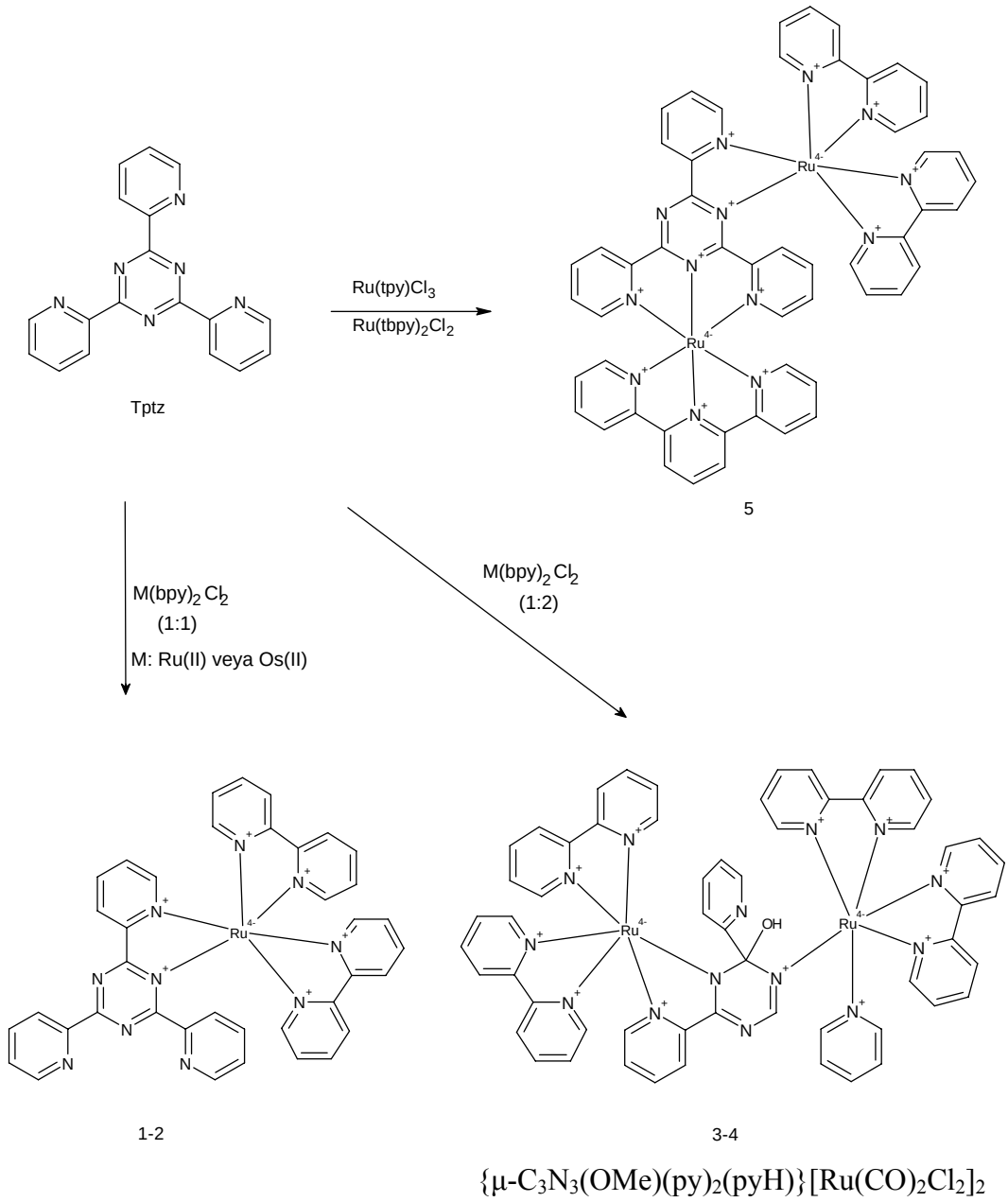


2,3-Bis(hidroksimino)-1,4-diaza-aminofenil-s-triazin-Ni(II) Kompleksi

1.2.28

Son yıllarda multielektron prosesler içeren fotoredoks uygulamalarının çok çeşitli faydalarından dolayı supramoleküler Ru(II) ve Os(II) polipiridil kompleksleriyle ilgili olağanüstü gelişmeler meydana gelmiştir. Bu kompleksler oluşturulurken $[M(bpy)_2]^{+2}$ (bpy= 2,2'-bipiridin) gibi moleküler iki veya çok dişe sahip köprülü (spacer) ligandları ile birleştirmek tercih edilmiştir. Ligand olarak potansiyel boşluklu 2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazin (**tptz**) kullanılmıştır. Bu ligand bis-bidenta veya benzer şekilde tridenta ve bidenta ligand olarak dikobalt, diciva, dirutenyum kompleksleri hazırlanmıştır.

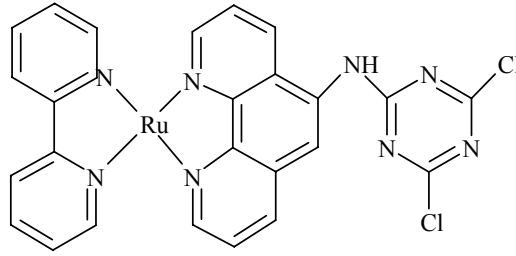
Tptz genellikle hidrolize karşı kararlı bir yapıya sahiptir. Bu yüzden çeşitli metal iyonları için analitik belirteç olarak kullanılmıştır. Ancak Lerner ve Lippard ilk kez sulu ortamda tptz'nin Cu(II) komplekslerinin hidrolize olarak bis(2-piridilkarbonil)amid (**bpca**) dönüştüğü kristalografik karakterizasyonlarla ispatlanmıştır. Daha sonra Thomas ve ark. metanol içindeki tptz ile $[Ru(CO_2)Cl_2]$ reaksiyonu ile s-triazin halkasının metoksilasyonu gerçekleşmiştir. Reaksiyon sonucunda $\{\mu-C_3N_3(OMe)(py)_2(pyH)\}[Ru(CO)_2Cl_2]_2$ elde edilmiştir. Son zamanlarda tptz ligandının rodyum kompleksleri rapor edilmiştir. Fakat metanol-su karışımında tptz-bpca'ya hidrolize olmasına rağmen doğru çözücü seçimi ile tam tptz Rh(III) kompleksleri hazırlanmıştır. Aşağıdaki reaksiyonda **tptz** ile $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ etanol-su ile 1:1 oranında (1-2) elde edilmiştir. Aynı ortamda reaksiyon miktarlarını 1:2 oranında karıştırıldığında (3-4) elde edilmiştir. Son olarak $[Ru(tpy)Cl_3]$ ve $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ kompleks karışımı ile merkez **tptz** kullanarak (5) kompleks birleştirilmesi, yani kapatması gerçekleşmiştir (Paul ve ark. 2000) (*Reaksiyon 1.2.29*).



1.2.29

Görünür bölgede bulunan yarı iletken boş geniş bandların iletkenlik bandı içine boyar moleküllerin elektron enjeksiyonu sonucunda fotosensitasyon olarak bilinen olay meydana gelmiştir. Burada Ford ve arkadaşları tarafından fotosensitör olarak Ru(II) polipiridin kompleksleri ve yarıiletken olarak bilinen SnO₂ ile kullanılmıştır. Deneysel olarak aseton içerisinde [(H₂Nphen)Ru(bpy)₂](PF₆)₂.H₂O ve siyanürik klorür ilave edilmiştir. 22 °C’de sızdırmaz bir tüpte muhafaza edilir. (3-

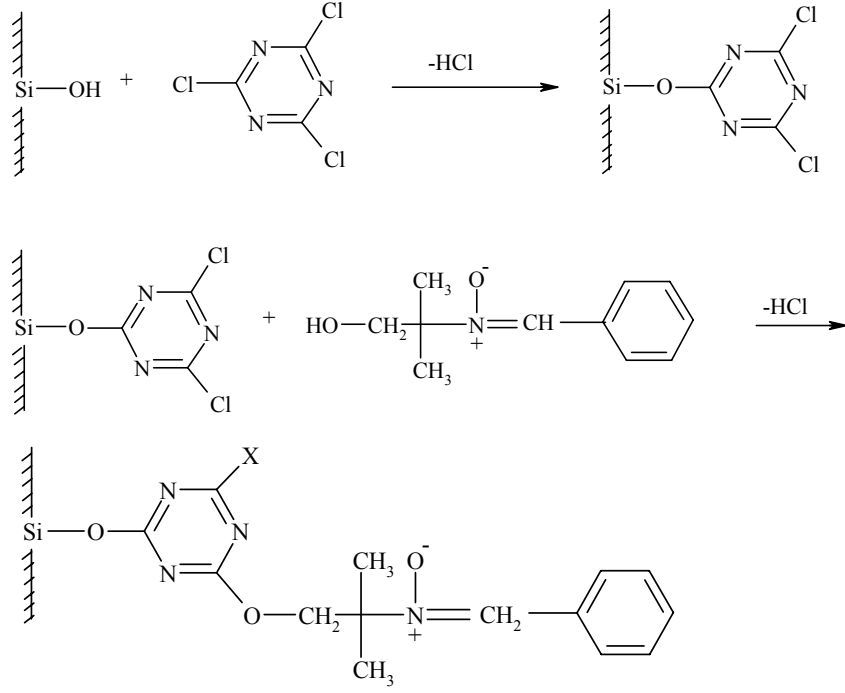
Aminopropil)trietoksisilan (**APS**), 23 saat sonra üzerine ilave edilir. Ortam sıcaklığı 55 °C'ye çıkarılır ve metanol ilave edilerek hızla karıştırılır. Bunun sonucunda tek yönlü meydana gelen liganda Ru(II) kompleksini kapatma yaparak yeni bileşikler sentezlenmiştir (Ford ve Rodgers 1994) (*Şekil 1.2.17*).



Şekil 1.2.17. Tek yönlü bağlanarak meydana gelen ligandın Ru(II) kompleksi ile kapatması.

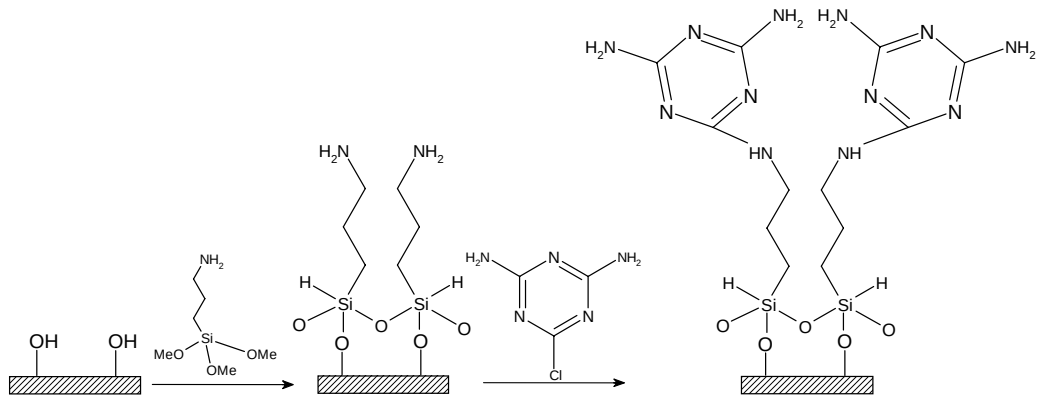
1.2.9. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Silika ve Glass Beads Yüzeylerdeki Reaksiyonları

Jansen ve Wang deneyleri tuzaklama için, bir nitron durdurucu kullanılarak yapılabileceğini kanıtlamışlardır. Bir film halindeki çalışma poly[α -(N-tert-butilnitro)]stiren (poli-PBN) sulu çözeltisi ile çözülerek ESR çalışmaları yapılmaktadır. Son zamanlarda bir bağlama ajanı olarak siyanürik klorür ile birlikte α -fenil-N-[(1-hidroksi-2-metil)-2-propil]nitron (**HOPBN**) kullanılmıştır. Silika yüzeylerine siyanürik klorür ile kovalent bağlı olarak reaksiyonu başarılmıştır. Kontrol edilen gözenekli glass-bisler yüzeydeki hidroksil grubunu artırmak için konsantre HCl ile muamele edilmiştir. Daha sonra α -fenil-N-[[1-hidroksi-2-metil]-2-propil]nitron (**HOPBN**) ile reaksiyonu elde edilmiştir. (Janzen ve ark. 1979) (*Reaksiyon 1.2.30*).



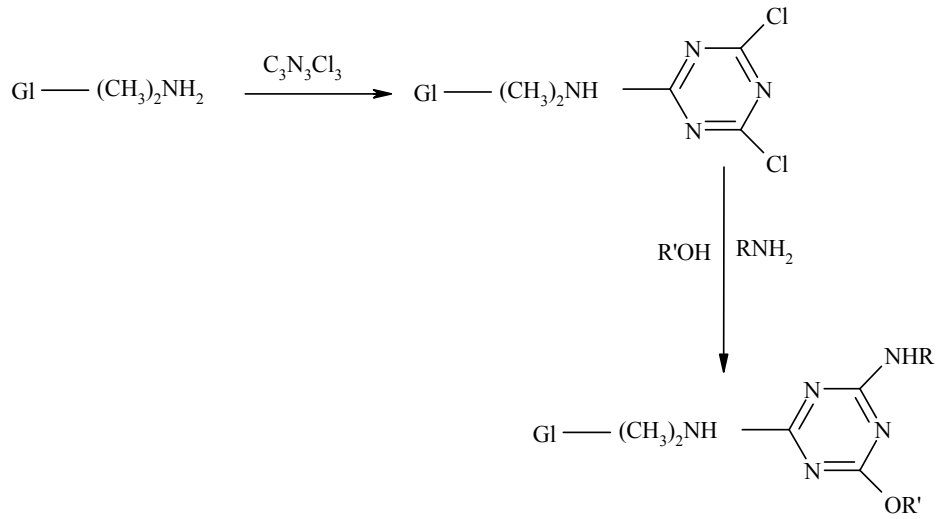
1.2.30

Marks ve arkadaşları tarafından iki basamakta gerçekleştirilen reaksiyon da ilk basamakta temizlenmiş cam veya Si(100) katı substrat yüzeyi, silanlama vasıtasıyla 3-aminopropiltrimetoksisilan ile silanlanmış ve ikinci basamakta iki yönü amonyakla kapatılmış siyanür klorür ile klor ucundan bu gruba bağlanarak monolayer yapının büyümesi sağlanmıştır (Marks ve ark. 2003) (*Şekil 1.2.18*).



Şekil 1.2.18. 3-Aminopropiltrimetoksisilan ile silanlanmış, iki yönü amonyakla kapatılmış siyanür klorür ile meydana gelen monolayer yapı.

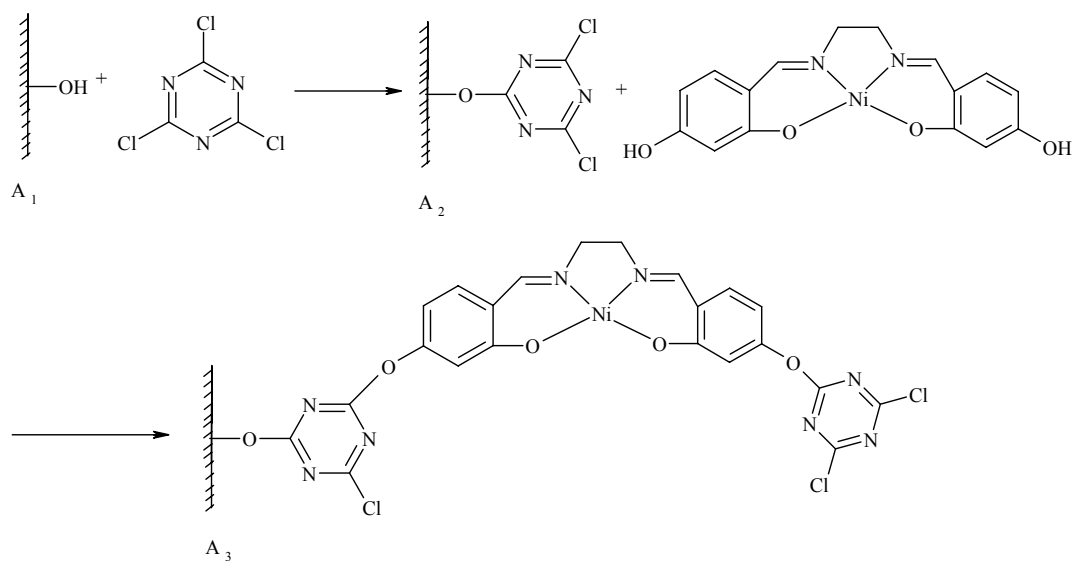
“Coning Cam” Weetall tarafından, yüksek çözünürlüğe sahip cam yüzeylere enzim immobilizasyonu çalışması yapılmıştır. Deneylerinde, yüzeyleri silanlama vasıtası olarak 3-aminopropiletoksisilan (**APTSI**) kullanmıştır. Elde ettiği alkilamin gözenekli cam üzerine, kloroform çözücü ortamında geri soğutucu altında siyanür klorür bileşiğini immobilize ederek monolayer yapıyı elde etmiştir. Daha sonra meydana gelen halo-s-triazin monolayer yapı amino, fenol veya alkollerle reaksiyona gerçekleştirilmiştir (Harper 1975) (*Reaksiyon 1.2.31*).



1.2.31

Schiff baz ligandlarının geçiş metal kompleksleri, yüksek aktivite ve seçiciliğinden dolayı homojen katalizleme de yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Ancak bu sınırlı metal komplekslerin katalitik ayrılması genellikle zordur. Bu yüzden gözenekli katı yüzeylere immobilize edilmiştir. Bu yapılar, homojen-heterojen kataliz sistemlerin avantajları ile birleştirilmiştir. Özellikle seçicilik ve reaksiyon ortamından kolay ayrılması çok önemlidir. Schiff baz Ni(II) komplekslerinin literatürde oksidasyon/redüksiyon reaksiyonlarının katalitik aktivitesi tanımlanmıştır. İlk olarak standart metodla metanol içerisinde 4-hidroksisalisilaldehit ve etilendiamin geri soğutucu altında kaynatıldı ve elde edilen N,N-etilen-bis-(4-hidroksisalisilimin) ($\text{H}_2(4\text{-HOsalen})$), Ni(II)-asetat ile $[\text{Ni}(4\text{-HOsalen})]$ kompleksleri hazırlanmıştır.

Saf olan aktif karbon N_2 ve O_2 karışımı ile 298 °K’de okside edilmiştir. Daha sonra okside edilen aktif karbon NaOH çözeltisinde Soxlet aparatı ile 1 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır (A_1). Elde edilen ürün 140 °C’de fırında kurutulmuş ve sonuç materyali saf siyanürik klorürle Soxlet cihazı ile toluen ortamında 24 saat kaynatılmış ve 120 °C’de fırında kurutulmuştur (A_2). Siyanürik klorür-fonksiyonel aktif karbon ve $[Ni(4-HOsalen)]$ kompleksi, N,N-dimetilforamit içerisinde karıştırılarak geri soğutucu altında 100 °C’de 16 saat kaynatılmıştır (A_3) (Figueiredo ve ark. 2001) (*Reaksiyon 1.2.32*).



1.2.32

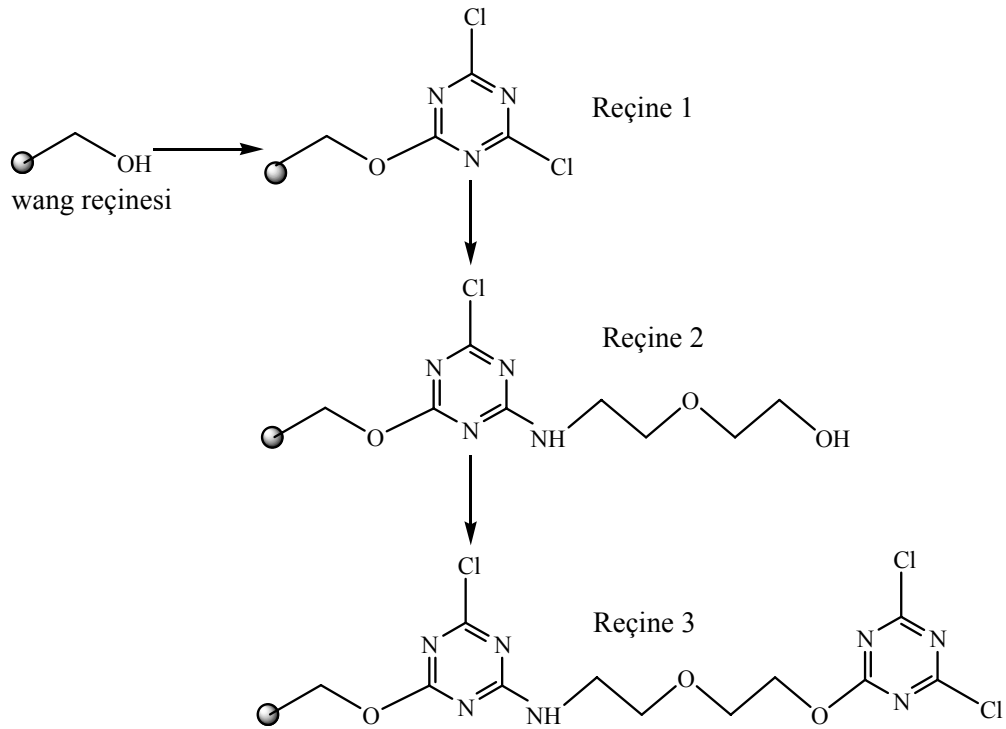
Siyanür klorürler (2,4,6-trikloro-1,3,5-triazine), nitrillerle amidlerin dehidrasyonu, sülfoksitlerin deoksijenasyonu, alkollerin oksidasyonu, açıl klorürlere asitlerin dönüştürülmesi gibi farklı organik transformasyonlarda uzun süre kullanılmıştır. Siyanürik klorürün bazı türevleri özellikle dimetoksi analog (CDMT). Ortamdaki susuz karışımlarla, amidlerin sentezi ile “coupling reagent” olarak çalışılmıştır.

Geçen on yıldır, polimer destek reagentları geleneksel organik sentezin çok basamaklı veya paralel olarak birleştirilmiş olarak uygulanmasının arttığı gözlenmiştir. Robotik protokollere uygun olarak basit saflaştırma prosedürleri ile solusyon fazı sentezleri yeni katı-faz reagentlarının gelişmesinde büyük kolaylık sağlamıştır. Son zamanlarda bir amino reçine-destek diklorotriazin grubu (DCT)

amid ürünlerine aminler ve karboksilik asitler arasında iyi bir çift reagent olarak vazife yapmıştır. Susuz ortam içindeki bir karboksilik asidi aktive eden bir polimer-destek siyanürik klorürün ilk örneğidir.

Ticari değeri ve yüksek taşıma kapasitesinden dolayı ilk olarak DCT'nin hidroksil grubuna bağlanması için Wang benzil alkol reçinesi denemiştir. Kloroform içinde Et_3N ve siyanürik klorür fazlası ile yumuşak bir şekilde çalkalanarak siyanürik klorür taşıyıcısı oluşturulması sağlanmıştır. Süzükten sonra reçine-1 bileşiği uygun olan çözücülerle saflaştırılır. Meydana gelen reçine-1 bileşiği $3200\text{-}3770\text{ cm}^{-1}$ 'de hidroksilin IR gerilme titreşimlerinin gözden kaybolması sonucunda oluştuğuna karar verilmiştir.

Wang reçinesindeki boşlukların geniş olması kullanılabilirliğini artırmaktadır. Fakat reçine-1 bileşiği iyi bir elektrofil olmasından dolayı kendisi iyi bir başlangıç noktasına sahiptir. Bunun sonucunda reçine-2 bileşiği, 2-(2-aminoetoksi)etanol fazlası ile çalkalayarak hazırlanmıştır. Analizlerde $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ 'de hidroksil grubu spesifik IR bantları gözlenmiştir. Reçine-2 bileşiği oda sıcaklığında depolanabilen ve neme karşı inert ve kararlı bir yapıya sahiptir. Reçine-2 bileşiği kloroform içerisinde Et_3N ile birlikte siyanürik klorürün fazlası ile çalkalanarak reçine-3 bileşiğine dönüştürülmüştür. Reçine-3 bileşiğinin oluşmasıyla ilgili olarak karakteristik hidroksil grubu IR ($3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) bantlarının gözden kaybolması ile açıklanmıştır (Sakairi ve ark. 2002; Luo ve ark. 2002) (*Reaksiyon 1.2.33*).



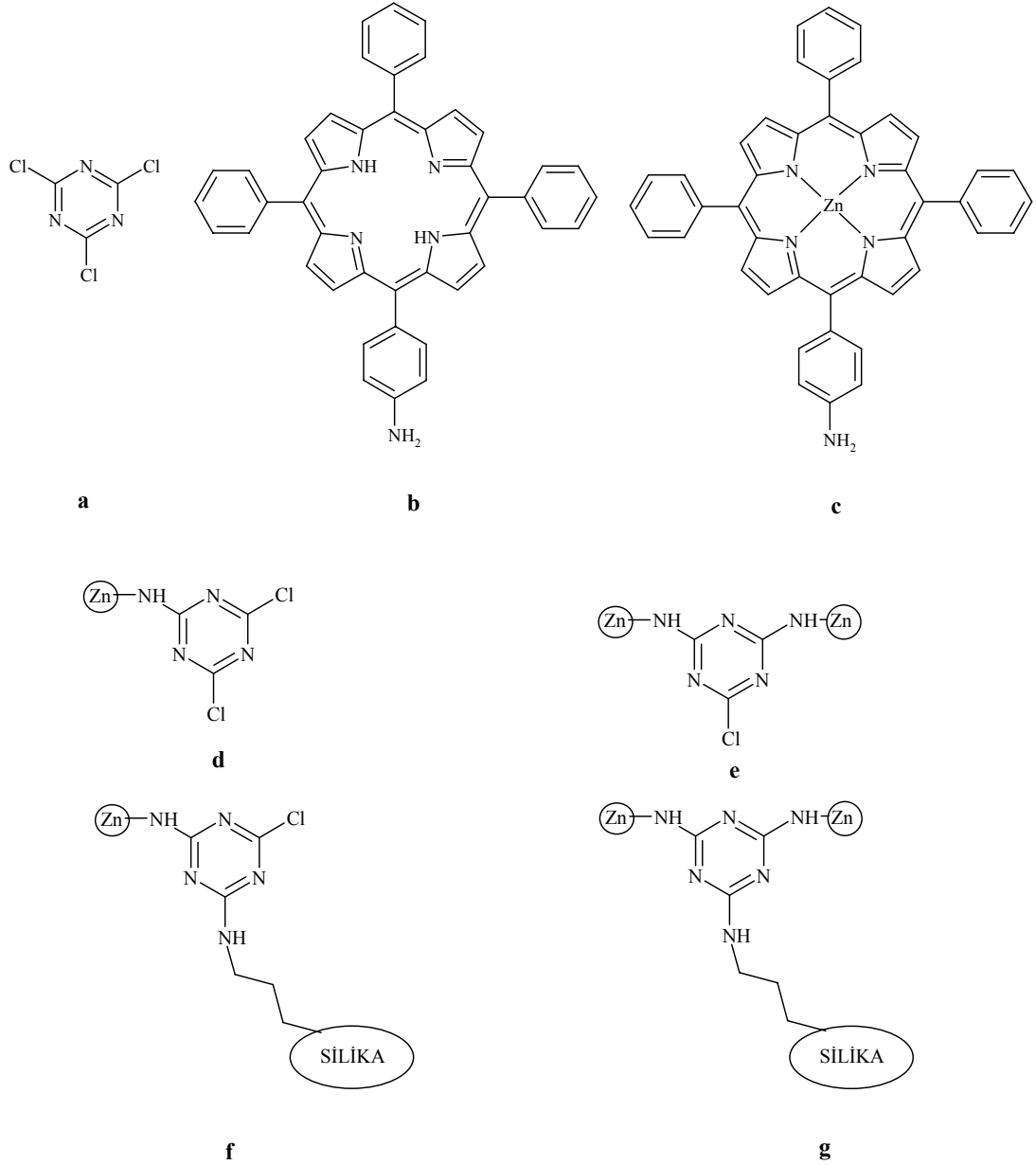
1.2.33

Carofiglio ve arkadaşları tarafından Metalloporfirinler ve porfirinler kovalent bağlı çeşitli tiplerinin özellikleri incelenmiştir. Araştırmacıların amacı doğal fotosentetik sistemlerin temel özelliklerini, seçiciliğini, enzimlerin reaktivite performanslarını ve bunların yanında optielektronikler için moleküler-baz materyaller, Fotovoltaj enerji dönüşümünü, katalizini, optik duyarlılığını açıklamak olmuştur.

Porfirin-porfirin çiftleri tanımlanmıştır. Buna dayanarak siyanürik korür ile temel yapılar meydana getirilmiştir. Bunlar ya 5-(4-aminofenil)-10-15-20-trifenilporfirin serbest ligand (b) olarak ya da çinko kompleksi (c) yapı iskeleti olarak kullanılmıştır.

Siyanürik klorür (a), dendrimerler ve makrosikliklerin çözücü-faz sistemlerinde kalıp olarak kullanılmıştır. Siyanürik klorürün farklı nükleofillerle, üç klor atomunun sıcaklık değişimine dayalı olarak basamak basamak süstitüsyon reaksiyonu vermesi önemli bir avantajdır. Siyanürik klorür tek porfirin grubu ile THF çözücüsünde 0 °C'de 1:1 oranında diisopropiletilamin (**DIPEA**) ile birkaç dakika da reaksiyon gerçekleştirilmiştir (b). TLC analizlerinde (b)'nin gözden kaybolması ve tek yönlü yapının oluşması şahit olarak gösterilmiştir. Aynı şartlar da oda sıcaklığında porfirin halkasının Zn kompleksi siyanür klorüre 1:2 oranında ilave

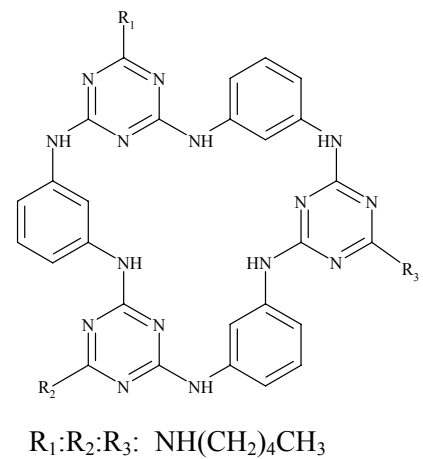
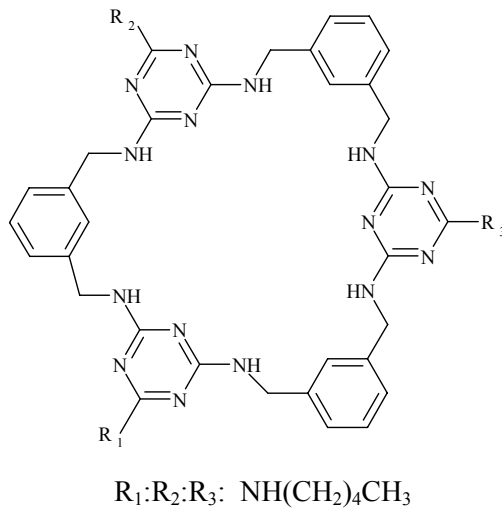
edilirse (e) yapısı meydana gelmektedir. Elde edile onepot ve twopot porfirin halkalarının Zn kompleksleri (d) veya (e) bileşikleri amino-silika yüzeylere oda sıcaklığında ekivalent miktarda DIPEA ve THF çözeltisi üzerine (d) veya (e) bileşikleri ilave edilmiş ve yaklaşık 2 dk. şiddetli karıştırılır meydana gelen çözelti süzölmüştür (Carofigliove ark. 2004) (Şekil 1.2.19).



Şekil 1.2.19. Onepot ve twopot porfirin halkalarının Zn kompleksleri

1.2.10. s-Triazin Bileşiklerinin Kaliksaren Yapıları

Kase şeklinde boşluklar bulunan supramoleküler yapı blokları etkileyici bir özelliğe sahiptir. Metilen köprülü rezorsinarenler türevleri olan karserantlar, hemikarserantlar ve kaliksarenler gibi bileşiklerin önemi host bileşikleridir. Kaliks(4)arenler tamamlayıcı genişliği ile nötral guest moleküllerine host potansiyeli olan, içerisinde boşluklar bulunan basit koni koformasyonlu supramolekül yapılarıdır. Kaliks(4)arenlerin yeteneklerini tanınmasında ve kararlı bir yapıya sahip olmasında koni konformasyonunun etkisi olduğu konusunda birleşmiştir. Son yıllarda bulunanlar göstermiştir ki kararlı Kaliks(4)arenlerin hostları farklı stratejilerde kullanılmıştır. Melaminler ile biyolojik moleküllerin tanımlanmasında diğer yaklaşımlarda incelenmiştir. Melaminler urasil, timin ve karbonhidratlar gibi biyolojik moleküllerin tanınması için akseptör ve donör hidrojen bağlarının her ikisi de elementlerin tanınmasında iyi sonuçlar vermiştir. Son yıllarda yeni triaminotriazin yapı iskeletli temel reseptörler Cu(I)'in hazırlanmasında substratın bağlayıcılığını durdurucu etkisi gözlenmiştir. Bu sebeple yüzeydeki hidrojen bağlarının bozularak triazin yönünde iki kuvvetli ekzosiklik CN bağlarının oluşması ve urasil için melamin reseptörünün çekiminin yükseltgeyici etkisi bir metal ligand koordinasyon bileşiğinin oluşmasına Cu(I) ile koordine olan iki bipyridin molekülünün reseptör davranışı etkili olmuştur. Son zamanlarda çalışma gruplarının yaptığı çalışmalarda diammin bağlı ve triazin halkalı yapı bloklarından oluşmuş bazı moleküller sentezlenmiştir. Bu çalışmalar göstermiştir ki triazin-ksilendiamin makrosiklik yapılarının siyanürük asit ve glikositlerin bağlayıcı özellikleri ile ilgili umut verici sonuçlar vermiştir (Lowe ve Yang 2003) (Şekil 1.2.20 a,b).



a**b**

Şekil 1.2.20 a,b. s-Triazin bileşiklerinin kaliksaren yapıları.

1.2.11. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Grafit Yapıları

Grafitler sitokiyometrik oranda C_3N_4 ve karbon nitrit ile oluşabileceği teorik olarak düşünülmüştür ve aşırı derecede sert materyaller hakkında umut verici sonuçlar elde edilmiştir. Karbon nitrit katıları çeşitli moleküllerin öncülüğünde hazırlanmıştır. Örneğin Miller ve arkadaşları trikloromelamin $[(C_3N_3)(NHCl)_3]$ molekülünden yaklaşık $600\text{ }^{\circ}C$ 'de zengin karbon nitrit-amorf nitrojen karışımından oluşan hacimli ürünlerden hızlı bir bozunma prosesi tanımlamıştır. Komatsu ve arkadaşları ise $600-700\text{ }^{\circ}C$ 'de $ZnCl_2$, Lewis asiti ile melaminin de amonyazyonundan melamin-karbon nitrit yapısı rapor edilmiştir. Bu tür grafit yapılar tri-s-triazin türevlerinin prolizi (ısıl bozunma) ve polikondensasyonu ile oluştuğu ortaya konmuştur. Montigaud ve arkadaşları 3 Gpa basınçta $800-850\text{ }^{\circ}C$ 'de hidrazinlerle melaminin prolizi ve benzer şekilde $250\text{ }^{\circ}C$ 'de 130 Mpa basınç altında siyanürik klorürü ile melaminin solvotermal kondesasyonu C_3N_4 'ün grafit yapıları elde edilmiştir. Amorf karbon nitrit tozları ise lityum nitrit ve siyanürik klorid arasında katı-faz reaksiyonundan hazırlanmıştır.

Aşağıda $500-550\text{ }^{\circ}C$ 'de 10 saat kalsiyum siyanamid ile siyanürik klorür'ün içinde kaplanmış cam bulunan paslanmaz otoklavda reaksiyonundan stokiyometrik oranda C_3N_4 sentezlenmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve ürün $CaCl_2$ ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak için distile su ve mutlak etanol ile yıkanmıştır. Elde edilen saf ürün vakumda $60\text{ }^{\circ}C$ 'de 12 saat kurutulmuştur (Qian, Y. ve ark, 2003) (*Reaksiyon 1.2.34*).

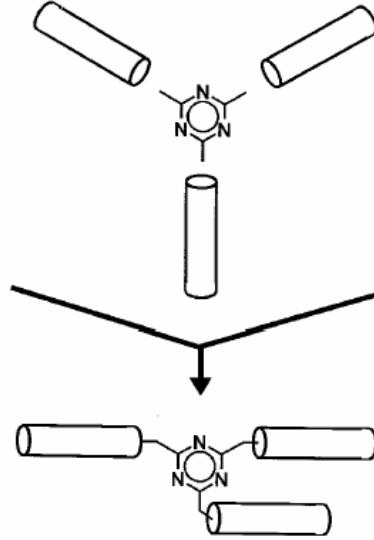
Şekil 1.2.21. s-Triazin grafit yapısının TGA/DTA ölçümleri
1.2.12. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Sıvı Kristal (Diskotik)Yapıları

Hemen hemen bütün maddeler molekül yapılarına göre farklılıklar göstermektedirler, yani yapıları ısıya bağlı olarak katıdan sıvıya veya gaza değişir. Mesela su 100 °C buharlaşır, 0 °C de ise katı duruma gelir, bu iki ısı değeri arasında bu farklılığı göstermektedir. Bazı istisnai durumlar vardır, onun için bir gruba dâhil etmek zordur. Yapı olarak katı özellikleri taşırlar fakat görünüş olarak sıvıdırlar. Yukarıda açıklanmış olan karakterdeki materyaller "Kristal Sıvı" olarak adlandırılırlar (LC, Liquid Crystal). Kristal Sıvılar Avusturyalı botanikçi Rheinitzer tarafından 1888'de keşfedilmişlerdir. 1963'de Williams, kristal sıvıdan geçen ışığın değiştiğini ve bir elektrik gücüne dönüştüğünü keşfeder. Beş yıl sonra, bir başka araştırmacı Heilmeyer birkaç meslektaşı ile birlikte bu buluşlardan yararlanarak bir prototip ekran gerçekleştirirler. Bu prototipin başarısı sıvı kristalli ekranların modern teknolojisi ile yeni bir çığır açmıştır. Başlangıçta kristal sıvılar bir ekran oluşturulması için, gerektiği kadar sabit değillerdi, İngilterede'ki Hull Üniversitesi'nde görevli bir profesör kristal sıvı özellikli bir sabit madde keşfedene kadar ("bifenile"). Kristal sıvının oluşumu için belirli bir ısı veya sabit ısı aralıklarına ihtiyaç vardır, bu özellik ekranın gerçekleştirilmesinde önemli bir rol oynamıştır.

Düşük molekül ağırlıklı termotropik sıvı kristaller sert bir merkezde molekülleri birleştirmekle meydana gelmiştir. Halbu ki sıvı kristal polimerleri ya bir polimer iskelete mesojenik grupların bağlanması ya da bir polimer içindeki zincirlerin birleştirilmesi sonucunda meydana gelmiştir. Termotropik sıvı kristaller içeren uygun yapıda ki 1,3,5-triazin halkaları tanımlanmıştır. Böylece aromatik esterler içeren 1,3,5-triazin yapıların kalamitik mezofazları bulunmuştur. Bunun yanında oligomerlerin yeni tipleri ya penta-alkin ya da disk-like trifenilen içeren gruplar ana zincir içerisinde bulunan amino süstitüe 1,3,5-triazine birimlerine bağlanarak gerçekleştirilmiştir. Son zamanlarda, enantiyotropik sütunlu mezofazlardan oluşan altı uzun çevresel alkoksi zincirli yeni 2,4,6-triarilamino-1,3,5-triazinler hazırlanmıştır.

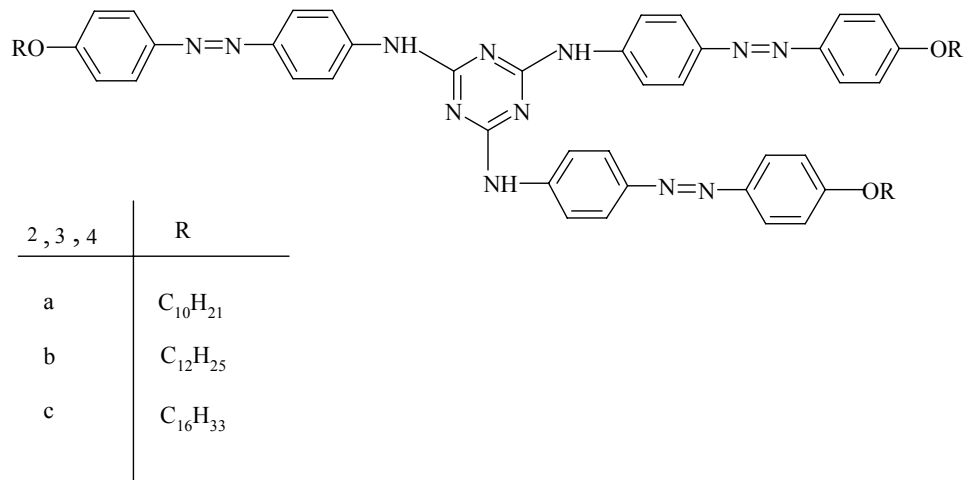
Ortaya çıkan sorular 1,3,5-triazin halkalarının düzeninin substitüsyonla nasıl değiştiğidir. Sonuçta sıvı kristal bileşikler bu yolla meydana gelmektedir. Merkezde

ki triazinin 2,4,6 pozisyonlarına “sub-unit” moleküller üç “rod-like” (değnek gibi) bağlanmasıyla açıklanmıştır (Janietz ve ark. 1998) (*Şekil 1.2.22*).



Şekil 1.2.22. 1,3,5-Sıvı kristalinin “rod-like” yapısı

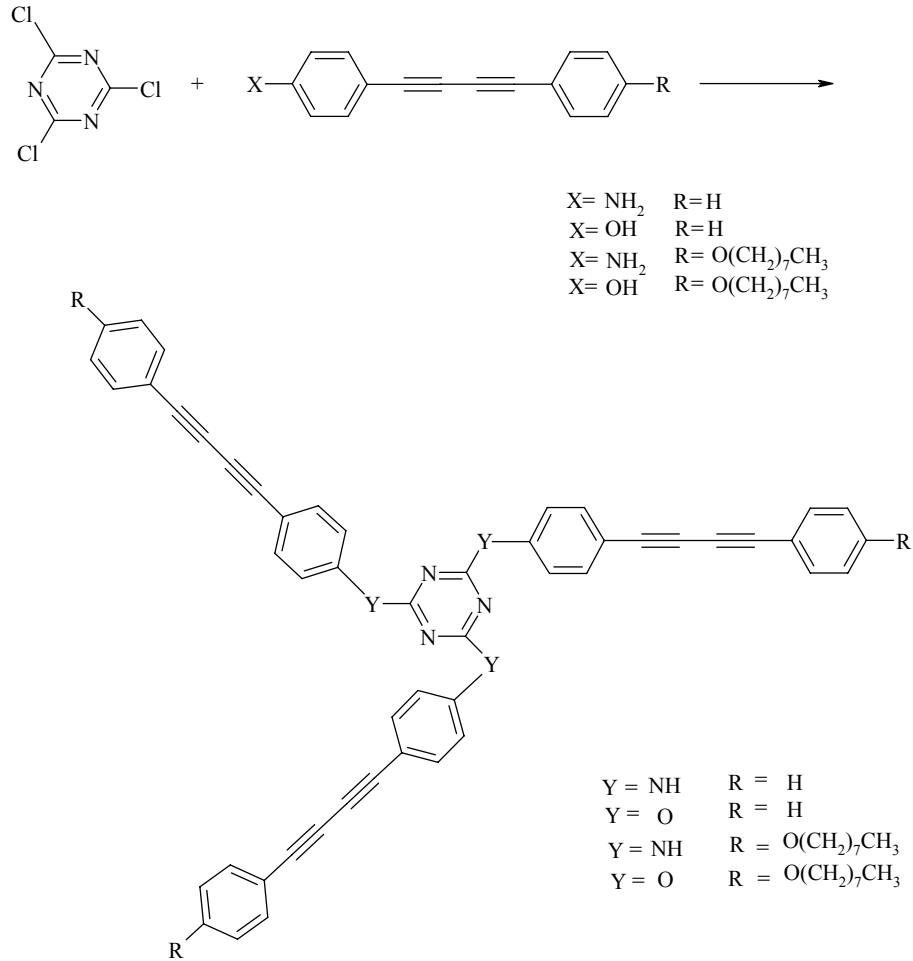
Aşağıda, azobenzen sub-unitler rod-like yapılı amino grupları ile üç yönlü substitüe yeni sıvı kristal melaminler oluşturulmuştur. Bu bileşikler bir triazin merkezli kalamitik homotrimer olarak düşünülmüştür (Janietz ve ark. 1998) (*Şekil 1.2.23*).



Şekil 1.2.23. Amino grupları ile üç yönlü substitüe yeni sıvı kristal melaminler oluşturulması.

Polimerize sıvı kristal (LC) moleküller anisotropik materyallerin hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu tür diskotik yapılar da benzen halkası gibi üst üste istiflenme sağlanmıştır. Bu istiflenmiş yapıları tek merkezli bir disk yığını olarak düşünebiliriz. Yapı polyaromatik veya makrosiklik olması halinde bile merkez her zaman 1,3,5-triazindir.

Aşağıdaki bileşikler özel şartlarda trimetilsilasetilen ile paladyum katalizliğinde, sırasıyla 4-trimetilsililetinilfenol ve 4-trimetoksililetinilanilin, 4-iodofenol ve 4-iodoanilin'in çiftleşme reaksiyonu ile hazırlanmıştır (Lee ve ark. 2002) (*Reaksiyon 1.2.35*).



1.2.35

1.3. Termal Yöntemler

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belirli bir sıcaklık altında fiziksel özelliklerinde (ağırlık, enerji, manyetik özellik v.s.) meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısıнын ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine **termal analiz metotları** (TA) denir. Son yıllarda, mazisi eskilere dayanan bu yöntemler çok hızlı bir şekilde ilerlemiştir. Örneğin, endüstride, eczalıkta, inorganik, organik, plastik, metalik, polimerik, seramik ve cam gibi her çeşit maddelerin incelenmesinde kullanılmıştır.

Isı etkisi, numunenin birçok özelliğinin değişmesine sebep olabilir. Termal analizde ağırlık değişmesi Termogravimetri'nin (**TG**) temelini teşkil eder. Enerji değişmesi ise Diferansiyel Termal Analiz (**DTA**) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre'nin (**DSC**) temelini oluşturur. Bunlar termal analiz metodlarının en önemlileridir. TG numunenin ağırlık kaybına uğrayıp uğramadığını ve bu kaybın miktarını gösterirken, DTA ve DSC reaksiyonun endotermik mi yoksa ekzotermik mi olduğunu, aktarılan ısı miktarının ölçülmesine imkan verir. Bu önemli teknikler hemen hemen bütün maddelerin incelenmesine imkan verir.

Endotermik ve ekzotermik etkiler numunede enerji değişmelerine sebep olur. Bu şekilde numuneyi eritebilmek için numuneyi katı halde bir arada tutan kuvvetlerin yenilmesi gerekmektedir. Numunenin dışarıdan ısı alarak değişikliğe uğraması endotermik bir olaydır. Kaynama ve buharlaşma hal değişikliğine neden olur. Her ikisi de endotermik bir olaydır. Donma ise tam tersine ekzotermik bir olaydır. Termal analizler sabit bir basınç altında gerçekleştirildikleri için geçerli olan termodinamik eşitliği Gibbs-Helmholtz eşitliğidir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

G = Sistemin serbest enerjisi

H = Sistemin entalpisi

S = Sistemin entropisi

T = Sıcaklık (K)

$aA + bB \rightarrow cC + dD$ şeklinde ki bir tepkimede $\Delta G = 0$ ise sistem dengededir. ΔG negatif ise reaksiyon kendiliğinden oluşur. ΔG pozitif ise tepkime gerçekleşmeyecektir.

Sıcaklığın bağımsız olduğu yöntemlerde Gibbs-Helmholtz eşitliğinin türevi alınır;

$$d(\Delta G)/dT = - \Delta S \text{ denklemi elde edilir.}$$

Bu durumda ΔS negatif ise sıcaklığın artması ile ΔG negatif olacaktır, eğer ΔS pozitif ise sıcaklığın azaltılması ile ΔG negatif olacaktır. Sonuçta ΔG sıcaklık ayarlaması ile negatif hale getirilip reaksiyonun kendiliğinden oluşması sağlanacaktır (Dood ve ark. 1997).

1.3.1. Termogravimetri (TG)

Bu yöntemde programlı olarak arttırılan veya azaltılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlesinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle kayıpları genel olarak su gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır.

Termogravimetri cihazı hassas bir terazi, iyi bir fırın, kütle ve sıcaklık değişimini otomatik olarak kaydeden bir sistem, inert gazlı bir temizleyici ve analiz sırasında gaz kesebilen veya değiştirebilen parçalardan oluşmuştur.

Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. Terazi kolları elektromıknatısın kolları arasına yerleştirilmiş bir kola tutturulur. Elektromıknatıstan geçen akım elektrik sinyali olarak kaydedilir.

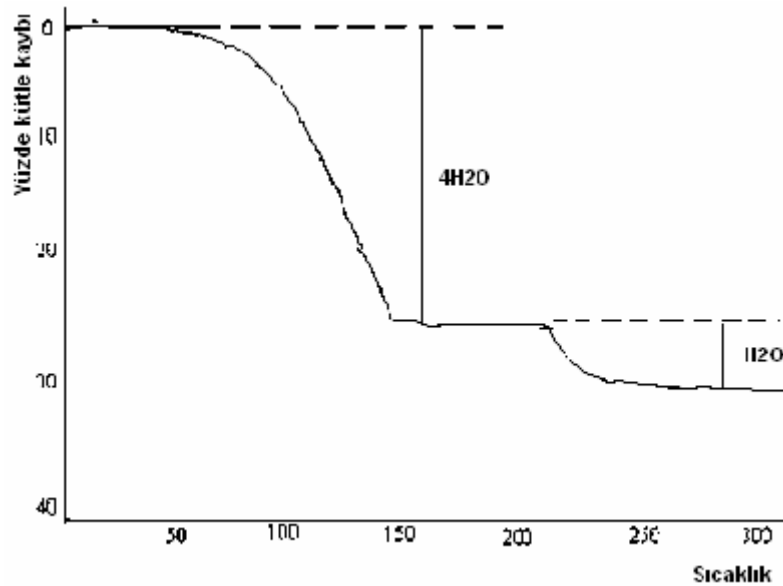
Sistemdeki fırın 25-1600 °C arasında, sıcaklığın istenilen sürelerde istenildiği kadar arttırılabilecek şekilde programlanabilir.

Örneğin, oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilmelidir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle de sistemden sürekli inert gaz

geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter.

Bu yöntemin kullanım alanı diğer yöntemlere göre daha sınırlıdır. Sıcaklık artışı ile kütle kaybı tespit edilebilir. Bu nedenle sadece örnekte meydana gelebilecek oksitlenme, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi reaksiyonları inceleyebilir. Polimer maddeler için uygun bir yöntemdir. Polimerin parçalanma mekanizması hakkında bilgi verebilir.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ molekülünün termogramını inceleyecek olursak hızlı bir ısıtma yapıldığı takdirde alınan sonuç aşağıdaki gibidir (*Şekil 1.3.1*).

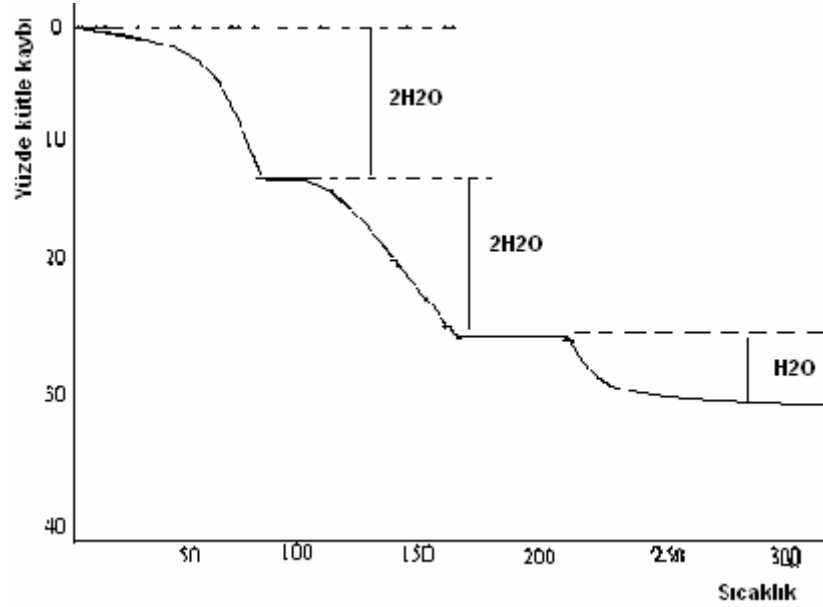


Şekil 1.3.1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ molekülünün hızlı ısıtılması ile elde edilen termogramı.

Burada şekilden de anlaşılacağı gibi termogramda ki ilk omuz oluşan ikinci omuzun dört katıdır. Grafikten okunan kütle kaybı hesabı da ilk etapta $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ molekülünden dört su molekülünün ayrıldığını daha sonra ki sıcaklıkta ise tek su molekülünün ayrıldığını göstermektedir. Bu da bize sonuçta dört H_2O molekülü ile bir H_2O molekülünün CuSO_4 'dan farklı bir şekilde bağlandığını göstermektedir.

Aynı örneğe daha yavaş bir sıcaklık arttırılması uygulandığında termogramda ciddi değişiklikler gözlenmektedir. Yapıdan önce iki H_2O molekülü, daha sonra tekrar iki H_2O molekülü ve son olarakda bir H_2O molekülünün ayrıldığını

göstermiştir.. Buda bize ısıtma hızının termogravimetrik analizdeki önemini göstermektedir. Çünkü bilinen bakırın koordinasyon sayısı 4'tür ve her birinin birbirine eşit olması gerekmektedir (Şekil 1.3.2).



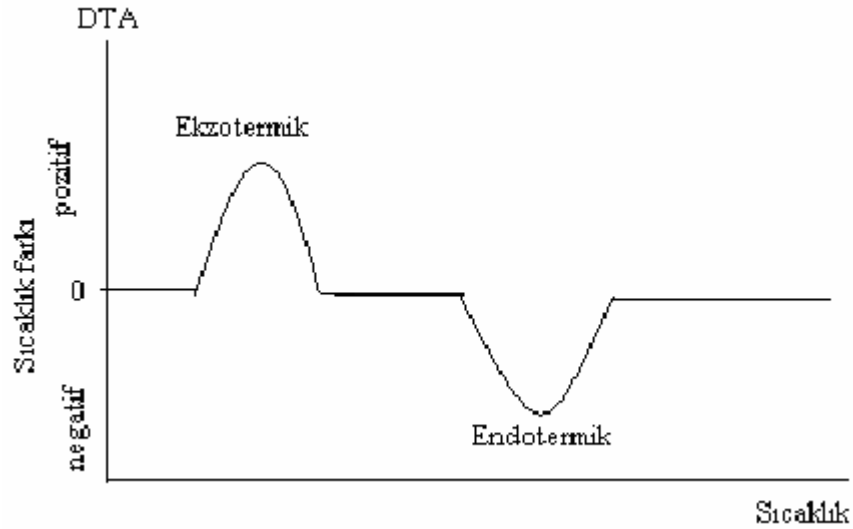
Şekil 1.3.2. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ molekülünün yavaş ısıtılması ile elde edilen termogramı.

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ örneğinin termogramı alınırsa 150-200 °C arasında yapıdan su molekülü ayrılır. Sıcaklık 400-500 °C arasına getirildiği zaman yapıdaki CO_2 ayrılarak geriye CaCO_3 kalır ve sıcaklık son olarak 700-850 °C dereceye getirildiğinde tekrar yapıdan CO_2 ayrılır ve geriye sadece CaO kalır. Burada örneğin % kütle kaybı ve başlangıç miktarı dikkate alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda yapıdan ayrılan molekülün ne olduğuna dair bir fikir öne sürmemiz mümkün olacaktır.

1.3.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu yöntemde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde arttırılır. TG'deki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır.

Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorpsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorpsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise ekzotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir (*Şekil 1.3.3*).



Şekil 1.3.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) bozunma diyagramı.

Örnekteki kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal bir bozunma sonucunda örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı oluşur.

Fırında numune ve referans koymak için birbirinden izole edilmiş iki kap bulunur. Kapların çok yakın bir yerine iki adet termal çift yerleştirilir. Numunenin termal çiftinin çıkışı mikrobilgisayara bağlanır. Bilgisayar numune sıcaklığını arttırırken diğer taraftan fırına giren akım şiddetini kontrol eder. Numune ve referans termal çiftleri arasında meydana gelen DE potansiyel farkı yükselttilerek DT sıcaklık farkına dönüştürülür ve böylelikle termogram elde edilir.

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Literatür Özetleri

Banks ve arkadaşları (1771) tarafından ilk deneysel çalışmalar 2-(4-arsenoanilino)-4-6-diamino-s-triazine ve türevleri ile yapılmıştır. Bu bileşiklerin antimikrobial çalışmaları çok olumlu sonuçlar vermiştir. Orjinal reaksiyon yüksek sıcaklık ve basınç altında bazik ortamda, sulu amonyak siyanür klorür ve aminobenzenarsonik asitin reaksiyonlarını içermektedir. Bu prosedür de kullanılan azami ürün 15 g. civarında saf olarak elde edilmiştir. Daha yüksek oranlarda madde kullanımı safsızlıklar ve reaksiyon oluşmamasına neden olmuştur. Bu başarısızlığın en önemli sebeplerinden biri de yeni kristallenmiş taze siyanür klorür kullanılmamasıdır. Siyanür klorür, P-arsanil asit ile 2-(4-arsenoanilino)-4-6-dikloro-s-triazine elde edilmiştir. Buna uygun olarak su ile 4-kloro-6-hidroksi bileşiği sentezlenmiştir. Buna ilaveten amonyak ile basınç altında hidrolitik ürünleri sentezlenmiştir. Bu ürünlerin fiziksel özellikleri birbirlerine çok benzemesine rağmen gerçekte kimyasal olarak çok farklı ürünlerdir.

Tillitson ve arkadaşları (1994) tarafından ilk olarak 2-kloro-4,6-diamino-s-triazine sentezlenmiştir. Lemout tarafından ise su ile tekrar kristallendirilerek safsızlıklarında kurtarılmıştır. Fakat bu bozunmalara da sebep olduğu için su ile sıcak yıkama yapılmıştır. Bu yöntemle rağmen analitik saflık elde edilememiştir.

Dudley ve arkadaşları (1951) bir dizi reaksiyonla siyanür klorür türevlerine ait zincirleme yayınlar ortaya koymuştur. 2-amino-4,6-dikloro-s-triazine Diels metoduyla değişik şartlarda hazırlanmıştır. Susuz şartların, aminler ve amonyağın siyanür klorür ile reaksiyonlarını başarmak için zaruri bir şart olmadığını ileri sürmüştür. Susuz şartlarda Diels Metodu ile siyanür klorür'ün NH_3 ve aminlerle bir çok reaksiyonunu incelemişlerdir. Buzlu su içine dioxan veya aseton çözeltisi ile siyanür klorürü saflaştırmışlardır. Böylece sulu sistemler kullanarak yüksek verimde kolayca saf ürünler elde etmeyi başarmışlardır. Bu tür reaksiyonlarda asıl önemli olan hususlardan biri de ortamda meydana gelen HCl asitin nötralizasyonu için NaOH, Na_2CO_3 , NaHCO_3 gibi bazların kullanılması gerekmektedir. 2-amino-4,6-

dikloro-s-triazine aminlerle reaksiyonlarında tek yönlü düşünüldüğü için düşük sıcaklıklar yeterli olmaktadır. Fakat 2,4-diamino-6-kloro-s-triazine gibi çift yönlü amin ile reaksiyonlarında daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır.

Thurston ve arkadaşları (1950) ekivalent miktar sodyum fenoksit kullanarak siyanür klorürden elde edilen 2,4-diamino-6-kloro-s-triazin ile 2,4-diamino-6-fenoksi-s-triazine oluşturmuştur. Klason, siyanür klorürün alkol ve fenolle olan reaksiyonlarını sınıflandırmıştır. Siyanür klorürün çözücü olmadan α -naftol reaksiyonu 140 °C de ya da katalizör ile 2,4,6-tris(4-hidroksi-1-naftil)-s-triazine elde edilmiştir. -5 °C ile 15 °C arasında karbon disülfid ile 2-kloro-4,6-bis(4-hidroksi-1-naftil)-s-triazine elde etmiştir.

White ve arkadaşları (1958) tarafından iyi bilinen alifatik ve aromatik, siyanürik klorürür reaksiyonları gerçekleştirmiştir. Thursten ise bir yönlü amino-kloro-s-triazin sentezlemiştir. kloro-s-triazin Sülfonilamid ile 0-5 °C'de aseton çözücüsünde sodyum hidroksitli ortamda 2,4-dikloro-6-(4-sülfamolanilin)-s-triazin elde edilmiştir. Daha sonra bu ürün amin ve alkol ortamda 100 °C de 2,4-dialkoksi ve 2,4-diamin-6-(4-sülfamolanilin)-s-triazin sentezlenmiştir.

Dalelio tarafından (1959) s-triazinlerin N-sülfonamid türevlerinden farmakolojik özellikteki arilsülfonilhidrazit türevleri başka bir seri olarak sentezlenmiştir. Arilsülfonilhidrazinin bir molü ile siyanür klorür 0 ile 10 °C arasında dioksan çözücüsünde sodyumbikarbonat ile 2,4-dikloro-6-(arilsülfonilhidrazit)-s-triazin elde edilmiştir. Bu bileşikler sulu dioksandan iyi verimle elde edilmiştir. Triazin merkezli klor atomlarının ortamda kalması yüzünden safsızlıklar meydana gelmektedir. Bu yüzden ürünün 50 ile 100 °C arasında vakum altında kurutulması gerekmektedir. Daha sonra 2,4-dikloro-6-arilsülfonilhidrazit-s-triazin sekonder aminler ile 100 °C (geri soğutucu sıcaklığı) hidroklorür asit akseptörü olarak sulu sodyum hidroksit kullanarak de 2,4-diamin-6-(arilsülfonilhidrazit)-s-triazin sentezlenmiştir. Fakat sulu dikloro-s-triazin dietilamin reaksiyon ürünü ya çok az ya da hiç sonuç vermemiştir. Bu sorunu bertaraf etmek için ortamda çözücü olarak toluen ve hidroklorik asit akseptörü olarak dietilaminin fazlası kullanıldığı zaman arzu edilen miktarda ve temiz ürün elde edilmiştir.

Kober (1961) siyanür klorür dietilasetalketon ile susuz eterli ortamda oda sıcaklığında 2,4-dikloro-s-triazin-6-keeton sentezlemiştir. 2 ve 4 pozisyonunda klor atomları ketendietilasetat ile etkili olmadığını ispatlamıştır. Bu yüzden dietilasetalketon fazlası kullanılarak uzun süre geri soğutucuda reaksiyona sokulmuştur. 2,4-dikloro-s-triazin-6-keeton atmosfer neminden uzak tutulmuş ve havada uzun süre muhafaza edilebimiştir. Eğer 2,4-dikloro-s-triazin-6-keeton nemli ortama maruz bırakılırsa etil 2,4-dikloro-s-triazin-6-asetata dönüştüğü gözlenmiştir. Fakat bu bileşik saf olarak elde edilememiştir. Çünkü normal şartlar altında, kalan klor atomlarının bir kısmı hidrolize olmuştur. 2,4-dikloro-s-triazin-6-keeton etanolle biraz ısıtıldığında 2,4-dihidroksi-s-triazin-6-asetata dönüştürülmüştür. Daha sonra bu ürün alkol ve sodyum etoksit ile geri soğutucu altında 2,4-dihidroksi-s-triazin-6-etilasetat ve 2,4-dimetoksi-s-triazin-6-keeton elde edilmiştir.

Bader ve Smith (1963) çalışmalarında kloro-s-triazin ile alkil magnezyum halojenürlerin kondensasyonu ile 2-alkil-4,6-dikloro-s-triazinler elde etmiştir. Daha sonra vinilmagnezyum klorür ile -15°C 'de 2,4-dikloro-6-vinil-s-triazine dönüştürmüştür. Reaksiyon ürününün erime noktası 198°C olarak tespit edilmiştir.

Cloez ve Cannizzaro (1851) ise siyanür klorür, aminlerle üç basamakta reaksiyon verdiğini ispatlamıştır. Birinci klor atomu, 0°C 'de, ikinci klor atomu, 30 ile 50°C arasında son klor atomu ise 90 ile 100°C sıcaklıkta aminlerle yer değiştirmiştir. Bu sıcaklık aralığı reaksiyona giren maddelerin özelliklerine göre değişmektedir. Bazı aminler 25°C 'de üç klor atomuyla reaksiyona girebildiği halde bazıları 100°C 'de bir klor atomuyla bile reaksiyona giremezler.

Gamez (2002) kloro-s-triazinleri tripodal bağlamak için bir mol s-triazin, 3 mol süstitüe grubu kullanmıştır. Meydana gelen HCl asidi ise klasik yöntemle kullanılan K_2CO_3 gibi tuzlar yerine DIPEA (Hunig baz) ile tuzaklayarak geri soğutucu altında THF çözücüsünde 48 saat içinde reaksiyon meydana getirmiştir.

Ma (2000) Bir yönlü bağlanmalar daha önceden bahsettiğimiz gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Buna örnek bir çok literatür çalışması bulunmaktadır. Bunlardan kloro-s-triazinle 1:1 oranında aminlerle onepot reaksiyonları rahatlıkla gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon soğukta aseton çözcüsünde sulu Na_2CO_3 'lı ortamda Siyanür klorür ile 7-amino-4-metilkumarin yavaş yavaş

karıştırılmasıyla bir saat içinde gerçekleşmiştir. Saflaştırma işleminde buzlu su ile çöktürdükten sonra soğuk aseton ve su ile yıkanmıştır. Ürün verimi %86 ve erime noktası 210 °C olarak gözlenmiştir. Yine Hui Min Ma ve arkadaşları tarafından aynı yöntemlerle 8-aminokinolin ve amin G asit ile tek yönlü siyanür klorür reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Lowe ve arkadaşları (2000) biyolojik aktivitesi yüksek olan bir ve iki yönlü kloro-s-triazinler üzerine iki yollu çalışmalar yapmışlardır. Buna göre aseton içerisinde çözülmüş olan 4-amino-1-naftol hidroklorür suyla süspansiyeye edilmiş siyanür klorür üzerine 1:1 oranında soğuk ortamda damla damla ilave edilmiştir. Karışıma su ile çözülmüş NaHCO_3 pH 6-7 oluncaya kadar ilave edilerek 1,5 saat karıştırılmıştır. Daha sonra TLC ile (hekzan/etil asetat, 2:3, v/v) reaksiyon oluşumu kontrol edilmiştir. Elde edilen çözeltiden aseton vakum altında ayrılmıştır. Ham ürün 2-(4-amino-1-naftol)-4,6-dikloro-s-triazin flash kromatografisinde (hekzan/etil asetat, 1:4 v/v) saflaştırılmıştır. Elde edilen kahverengi toz 360 °C 'de bozunmuştur.

Salunkhe ve arkadaşları (1997) 2,4-dikloro-6-metoksi-s-triazinin aseton içerisindeki çözeltisine, -5 °C'de distile su içerisinde çözülmüş p-hidroksi benzaldehitin sodyum hidroksitli ortamda ilavesi ile reaksiyonu gerçekleştirmiştir. Elde edilen 2,4-bis(4-karboksifenoksi)-6-metoksi-s-triazinin erime noktası 270 °C ve verimi %95 olarak tespit edilmiştir.

Sasaki ve Tahmassebi (1994) tripodal fenoksi-schiff bazları benzen içindeki Na_2CO_3 süspansiyonuna kloro-s-triazin ve p-hidroksibenzaldehitin üç molü ilave edilerek bazik ortamda geri soğutucu altında reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sonucunda ekstraksiyon ile madde saflaştırılır ve kristallendirilir. Verim %61 ve erime noktası 172 °C olarak tespit edilmiştir. Meydana gelen 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TRIPOD) yani trialdehit oda sıcaklığında aminlerle moleküler sieves kullanarak kolaylıkla reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Patel ve Patel (2000) tarafından elde edilen monomer (2,6-bis(2-furanilmetilimino)-4-alkoksi-s-triazin) iki tür polimerizasyona tabii tutulmuştur. Solusyon polimerizasyonu; 2,6-bis(2-furanilmetilimino)-4-alkoksi-s-triazin ve bis(maleimit) bileşikleri 70 °C'de ve 8 saat geri soğutucu altında kaynatılmış ve elde edilen ürün soğutulduktan sonra çok miktarda su dökülerek ürün çöktürülmüştür ve

süzülerek ayrılmıştır. Daha sonra elde edilen poli(imino-1,3,5-triazin imid) DMF ile saflaştırılmıştır. Bulk polimerizasyonu; Bu reaksiyonda monomer, bis(maleimit) ve asetik anhidrit karışımının 125-135 °C’de 10 saat şiddetli çalkalayarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı poli(imino-1,3,5-triazinimid) süzülerek ayrılmıştır

Wang ve arkadaşları (1999) siyanürik klorür ile -5 °C’de susuz etanolde p-nitroanilini sodyum karbonat çözeltisi ile reaksiyona sokmuştur ve tek yönlü kapatma yapılmıştır. Elde edilen karışım üzerine etilendiamin ilave edilmiştir. Daha sonra 100 °C’ye kadar ısıtılmıştır. Elde edilen katı [2,4-di(2-aminoetilamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino veya [2,4-di(2-p-aminofenilamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino ayrılmış ve suyla yıkanmıştır. Ürün verimi %71,2 olarak tespit edilmiştir.

Janzen ve arkadaşları (1979) deneyleri durdurmak için, bir nitron durdurucu kullanılarak yapılabileceğini kanıtlamışlardır. Bir film halindeki çalışma poly[α -(N-tert-butilnitro)]stiren (poli-PBN) sulu çözeltisi ile çözülerek ESR çalışmaları yapılmaktadır. Son zamanlarda bir bağlama ajanı olarak siyanürik klorür, ile birlikte α -fenil-N-[(1-hidroksi-2-metil)-2-propil]nitron (HOPBN) kullanılmıştır. Silika yüzeylerine siyanürik klorür ile kovalent bağlı olarak başarılmıştır. Kontrol edilen gözenekli glass-bisler yüzeydeki hidroksil grubunu artırmak için konsantre HCl ile muamele edilmiştir. Daha sonra α -fenil-N-[(1-hidroksi-2-metil)-2-propil] nitron HOPBN ile reaksiyona sokulmuştur.

Marks ve arkadaşları (2003) tarafından iki basamakta gerçekleştirilen reaksiyon da ilk basamakta temizlenmiş cam veya Si(100) katı substrat yüzeyi, silanlama vasıtasıyla 3-aminopropiltrimetoksisilan ile silanlanmış ve ikinci basamakta iki yönü amonyakla kapatılmış siyanür klorür ile klor ucundan bu gruba bağlanarak monolayer yapının büyümesi sağlanmıştır.

Schiff baz ligandlarının geçiş metal kompleksleri yüksek aktivite ve seçiciliğinden dolayı homojen katalizleme de yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Ancak bu sınırlı metal komplekslerin katalitik ayrılması genellikle zordur. Bu yüzden gözenekli katı yüzeylere immobilize edilmiştir. Özellikle seçicilik ve reaksiyon ortamından kolay ayrılması çok önemlidir. Schiff baz Ni(II) komplekslerinin literatürde oksidasyon/redüksiyon reaksiyonlarının katalitik aktivitesi tanımlanmıştır.

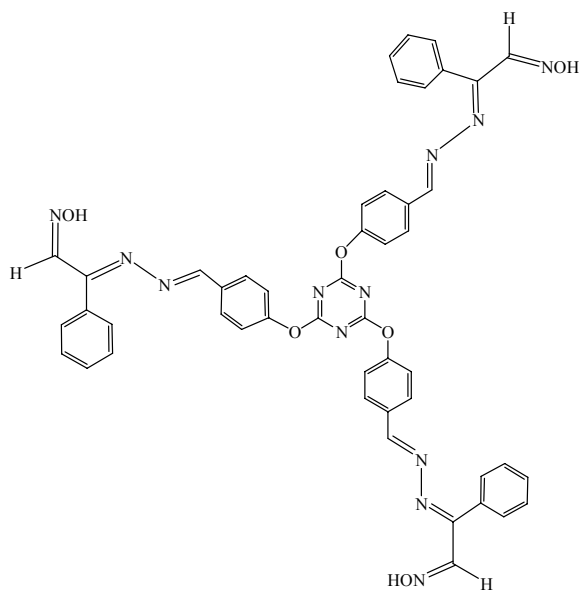
İlk olarak standart metodla metanol içerisinde 4-hidroksisalisialdehit ve etilendiamin geri soğutucu altında kaynatıldı Elde edile N,N-etilen-bis-(4-hidroksisalisilimin) ($H_2(4-HOsalen)$), Ni(II)-asetat ile $[Ni(4-HOsalen)]$ kompleksleri hazırlanmış.

Figueiredo ve arkadaşları (2001) saf olan aktif karbona N_2 ve O_2 karışımı ile $298\text{ }^{\circ}K$ 'de okside etmişlerdir. Daha sonra okside edilen aktif karbon NaOH çözeltisinde Soxlet aparatı ile 1 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Elde edilen ürün $140\text{ }^{\circ}C$ 'de fırında kurutulmuş ve sonuç materyali saf siyanürik klorürle Soxlet cihazı ile toluen ortamında 24 saat kaynatılmıştır. Fırında $120\text{ }^{\circ}C$ 'de kurutulmuştur. Siyanürik klorür fonksiyonel aktive karbon $[Ni(4-HOsalen)]$ kompleksinin N,N-dimetilformamit içerisinde karıştırarak geri soğutucu altında $100\text{ }^{\circ}C$ 'de 16 saat kaynatılmıştır ve silan-salen kompleksleri elde edilmiştir.

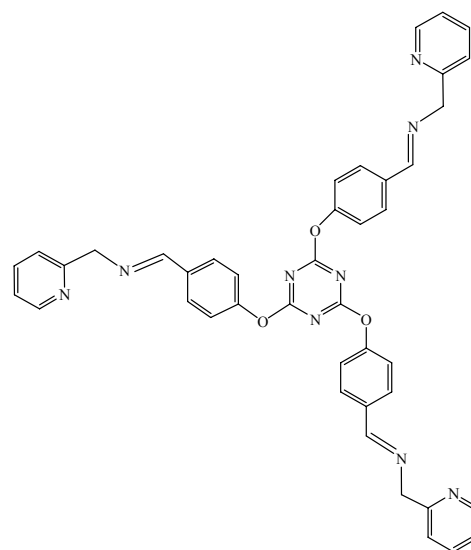
2.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı özellikle organik, anorganik, analitik ve biyokimyada büyük öneme sahip olan ve her geçen gün üzerinde daha çok çalışılan s-triazinlerden bazılarının özelliklerini araştırmak ve yeni s-triazin türevleri sentezlemektir. Bu amaçla siyanür klorürden çıkılarak p-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonu literatüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu üç yönlü trialdehit, çeşitli aminler ile kondensasyon reaksiyonu vermiş ve oks-schiff bazları elde edilmiştir. Bu sentezlenen ligandlar literatürde rastlanmamıştır ve benzer literatürlerden faydalanarak orijinal olarak sentezlenmiştir. Elde edilen bu TRIPODAL oks-schiff baz ligandlardan daha sonra Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Pd(II) ve Cd(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Bunun yanında literatüre uygun olarak elde edilen salen ve saloph Schiff bazları ile $[Fe(salen)_2O]$, $[Fe(saloph)_2O]$, $[Cr(salen)_2O]$ ve $[Cr(saloph)_2O]$ köprülü kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen maddelerin yapıları FT-IR, ^1H NMR spektrumları, elementel analiz, TGA/DTA ve manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

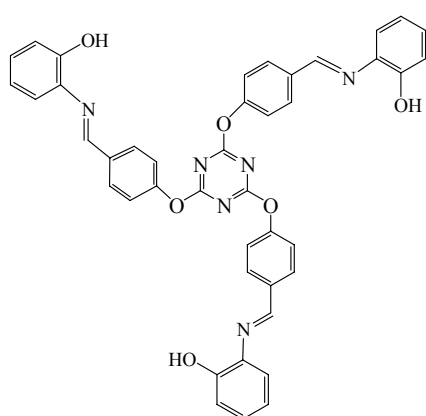
Elde edilen tripodal ligandların amin türevlerinin isimleri, açık formülleri ve kapalı formülleri aşağıda verilmiştir.



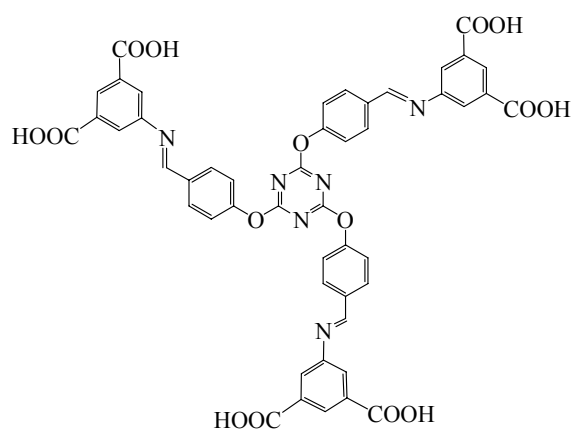
C₄₈H₃₆N₁₂O₆ (TIPA-TRIPOD)



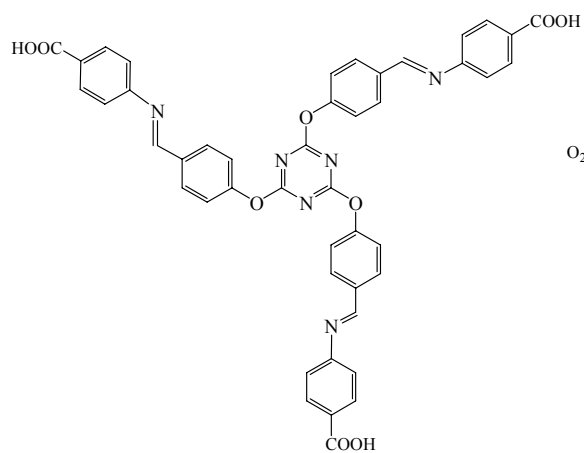
C₄₂H₃₃N₉O₃ (TPI-TRIPOD)



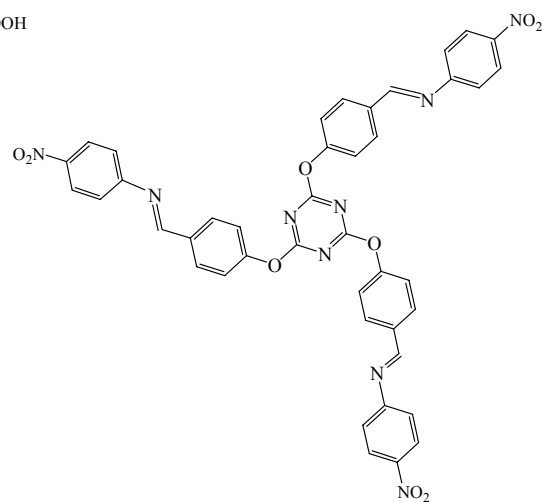
C₄₂H₃₀N₆O₆ (THPI-TRIPOD)



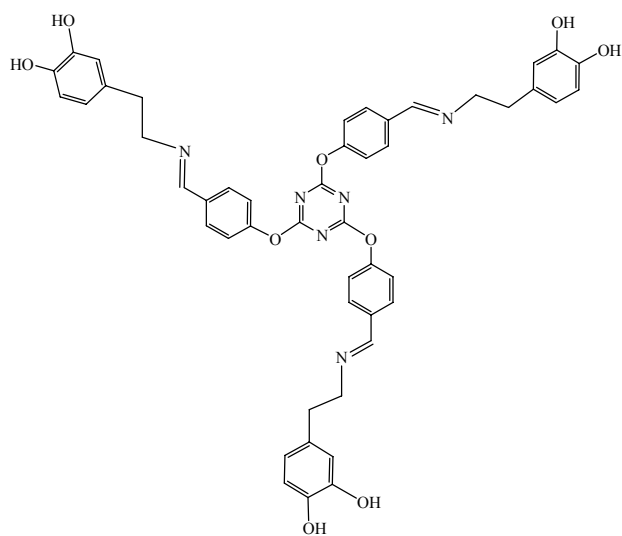
C₄₈H₃₀N₆O₁₅ (TDCPI-TRIPOD)



$C_{45}H_{30}N_6O_9$ (TCPI-TRIPOD)



$C_{42}H_{27}N_9O_9$ (TNPI-TRIPOD)



$C_{48}H_{42}N_6O_9$ (TDHPI-TRIPOD)

3.MATERYAL ve METOT

3.1.Kullanılan Maddeler

Çalışmada kullanılan maddeler Merck, Fluka ve Aldrich'ten temin edilmiştir. Etil alkol, metil alkol, toluen, etilasetat, benzen, salisilaldehit, etilendiamin, 1,2-difenilamin, susuz FeCl_3 , CrCl_3 , p-hidroksibenzaldehit, 2-aminofenol, 2-amino-metilpridin, 5-aminoisoftalik asit, 4-aminobenzoik asit, 4-nitroanilin, 3,4-dihidroksifenilettilamin hidroklorür, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NaOH , K_2CO_3 , Na_2CO_3 ve susuz Na_2SO_4 , kullanılmıştır. Kullanılan bazı reaktifler de laboratuvar şartlarında sentezlendi.

3.2.Kullanılan Aletler

-IR-Spektrofotometresi: PERKIN ELMER 1600 SERIES FTIR, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

- ^1H NMR Spektrometresi: Bruker 200-MHz spectrometer, TÜBİTAK, Enstrümental Analiz Laboratuvarı Beşevler-ANKARA.

-Elementel Analiz: TÜBİTAK- Enstrümental Analiz Laboratuvarı Beşevler-ANKARA.

-PH metre: Orion Expondoble Ion Analyzer EA 940, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

-Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi Melting Point, B-540, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

-Manyetik Süseptibilite Sheerwood Scientific MX1 Gouy Magnetic Süssebtibility, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

-Flash Kromatografisi: Combi Flash Companion, Isco Inc., Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

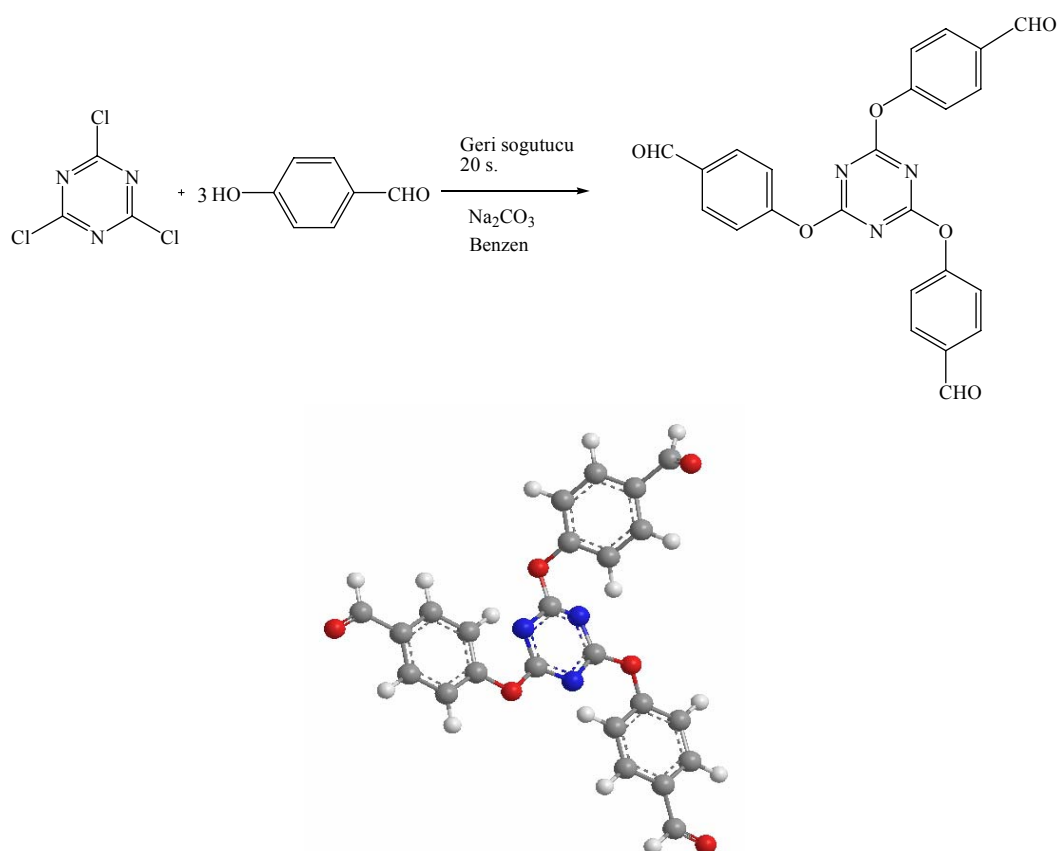
- TGA/DTA: Shimadsu TA60, Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, ANKARA

4. DENEYSEL BÖLÜM

Bu çalışmada, sentezi yapılan ligand ve komplekslere ait ^1H NMR, FT-IR spektrum değerleri, elementel analizler, Manyetik süseptibilite ve TGA/DTA, değerleri ve bazı fiziksel özelliklerin sonuçları, ilgili tablolar ve deneyler kısmında verilmiştir.

4.1. 2,4,6-Tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TRIPOD) Sentezi:

p-Hidroksibenzaldehit (1.6 g., 1.31×10^{-2} mol, %30 fazlasıyla) ve siyanürik klorür (0.6 g., 3.25×10^{-3} mol), 50 mL benzen içerisinde bulunan 10 g. Na_2CO_3 süspansiyonu üzerine ilave edilir. Karışım 20 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Karışım soğutulur ve katı süzülerek ayrılır, sıcak etil asetat ile iki kere yıkanır. Süzüntü, %10'luk Na_2CO_3 ile iki defa ve su ile bir defa ekstrakte edilir. Organik faz, susuz Na_2SO_4 ile kurutulur, elde edilen susuz organik faz ısıtılarak koyulaştırılır. Oluşan beyaz çökelek 20 mL etil asetat ile kristallendirilir (Lit: E.n. : 174°C ; %85) (Sasaki ve Tahmassebi 1994).



2,4,6-Tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in ball-and-stick gösterimi.

4.2. Ligand ve Geçiş Metalleri ile Komplekslerin Elde Edilmesi

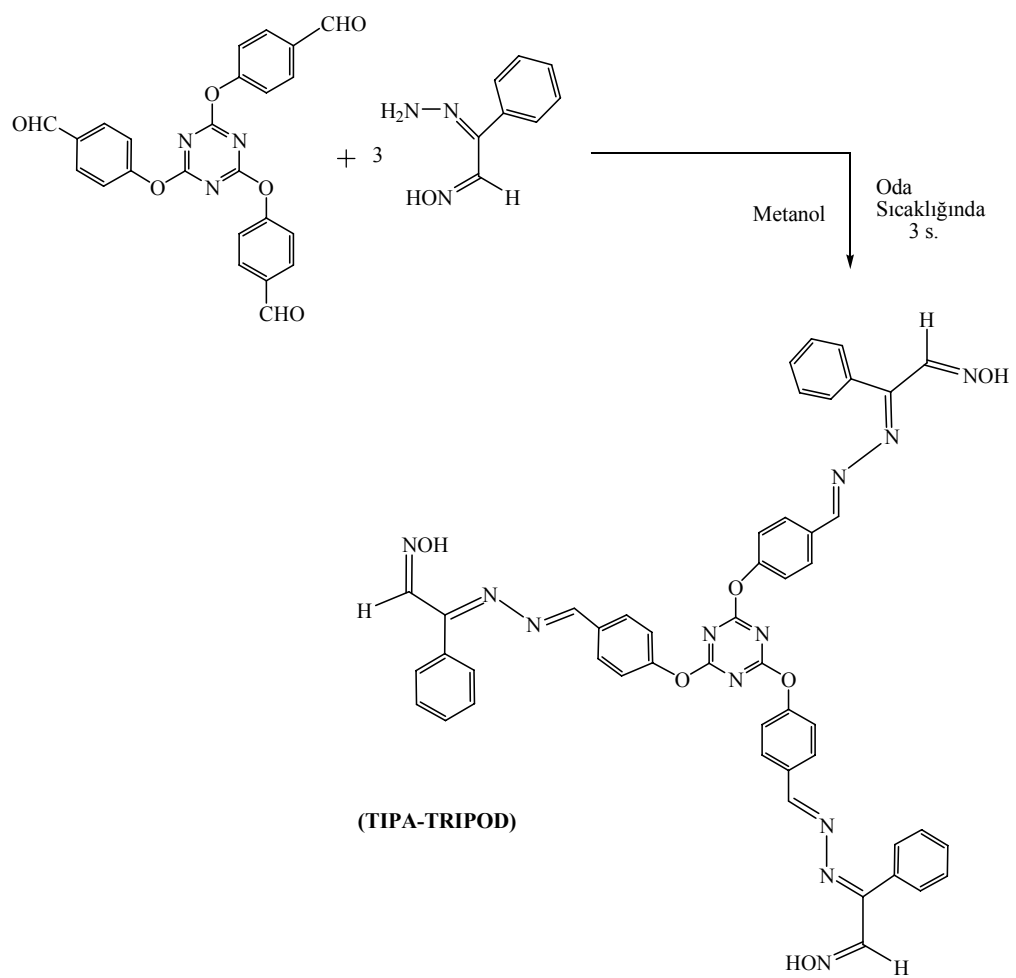
Elde Edilen Ligandlar:

- a) 2,4,6-Tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
(TIPA-TRIPOD)
- b) 2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
(TPI-TRIPOD)
- c) 2,4,6-Tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
(THPI-TRIPOD)
- d) 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
(TDCPI-TRIPOD)
- e) 2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
(TCPI-TRIPOD)
- f) 2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
(TNPI-TRIPOD)
- g) 2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifenilettilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
(TDHPI-TRIPOD)

Sentezlenen bu ligandların Ni(II), Cu(II), Co(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II), $[\{Fe(salen)\}_2O]$, $[\{Fe(saloph)\}_2O]$, $[\{Cr(salen)\}_2O]$ ve $[\{Cr(saloph)\}_2O]$ kompleksleri elde edilerek yapılan FT-IR, ^1H NMR, Elementel Analiz ve TGA/DTA, çalışmaları ile aydınlatılmıştır.

4.2.1.: 2,4,6-Tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TIPA-TRIPOD) sentezi

10 mL metanol üzerine pipet ile 5 damla 1M'lik HCl asit ve su tutucu olarak bir miktar 3 Å moleküler sieves ilave edildi. Hazırlanan bu metanol çözeltisi içerisinde (3 mmol 0.5 g.) isonitrosofenilhidrazin (Koçak, N. 1998) çözüldü. Elde edilen karışım üzerine 10 mL metanolde süspansiyonu hazırlanan (1 mmol, 0.44 g.) 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin yavaş yavaş damlatıldı. Oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldıktan sonra meydana gelen sarı ince çamurumsu ham ürün, vakumda süzülerek ayrıldı. Daha sonra 20 mL aseton/etil asetat (1:1) karışımında tekrar kristallendirildi. Elde edilen ürün etanolde ve sıcak etil asetatla yıkanarak etüvde 70 °C'de kurutuldu. E.n. : >300 °C ; %75, FT-IR (cm⁻¹): 3213 (OH), 1698 (CH=N), 1571 (C=N triazin), 3071(asim.)/1500(sim.) (CH), 1364 (COC), 1084 (N-N), 990 (NO). ¹H NMR (CDCl₃)δ 10.00 (s, 3H), 7.21(m, 9H)-8.62 (m, 6H), 7.97 (d, 6H, *J* = 8.41 Hz), 7.37 (d, 6H, *J* = 8.41 Hz), 6.80 (s, 3H), 8.60 (s, 3H). Elementel Analiz C₄₈H₃₆N₁₂O₆ Hesaplanan (Bulunan): C 65.75 (65.70), H 4.11 (4.08), N 10.96 (10.92).



4.2.1.1.: 2,4,6-Tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TIPA-TRIPOD) Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II) komplekslerinin sentezi

2,4,6-Tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (1 mmol 0,87 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlandı, üzerine sırasıyla 3 mmol metal tuzunun ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,75 g.), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,60 g.), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,75 g.), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.65 g.), $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.13 g.) ve $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.80 g.)) 20 mL etanolde ki çözeltisi ilave edildi. 80 °C civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak, soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Daha sonra yarısı kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzöldü su ile yıkanarak 105 °C'de etüvde kurutuldu.

$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Co}_3$ E.n. : >300 °C ; %66, FT-IR (cm^{-1}): 3410 (OH), 1710 (CH=N), 1568 (C=N triazin), 2930(asim.)/1503(sim.) (CH), 1364 (COC), 1084 (N-N), 1010 (NO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 50.60 (50.65), H 3.77 (3.79), N 13.11 (13.15), Co 13.79 (13.75).

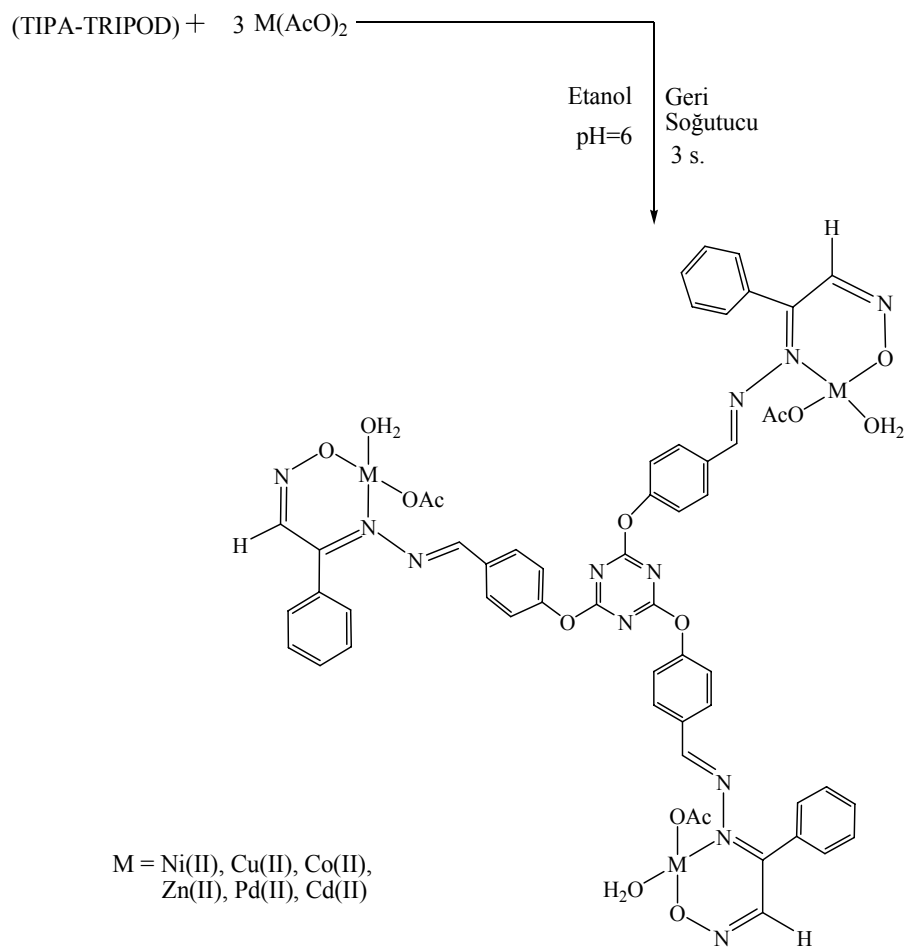
$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Cu}_3$ E.n. : 240 °C ; %70, FT-IR (cm^{-1}): 3425 (OH), 1715 (CH=N), 1570 (C=N triazin), 2928(asim.)/1502(sim.) (CH), 1363 (COC), 1084 (N-N), 1014 (NO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 50.06 (50.04), H 3.73 (3.77), N 12.97 (12.85), Cu 14.71 (14.70).

$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Ni}_3$ E.n. : 225 °C ; %62, FT-IR (cm^{-1}): 3421 (OH), 1718 (CH=N), 1564 (C=N triazin), 2955(asim.)/1496(sim.) (CH), 1361 (COC), 1080 (N-N), 1021 (NO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 50.63 (50.58), H 3.78 (3.75), N 13.12 (13.15), Ni 13.74 (13.70).

$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Zn}_3$ E.n. : 221 °C ; %50, FT-IR (cm^{-1}): 3420 (OH), 1705 (CH=N), 1570 (C=N triazin), 2930(asim.)/1505(sim.) (CH), 1364 (COC), 1085 (N-N), 995 (NO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 49.84 (49.80), H 3.72 (3.74), N 12.92 (12.88), Zn 15.08 (15.10).

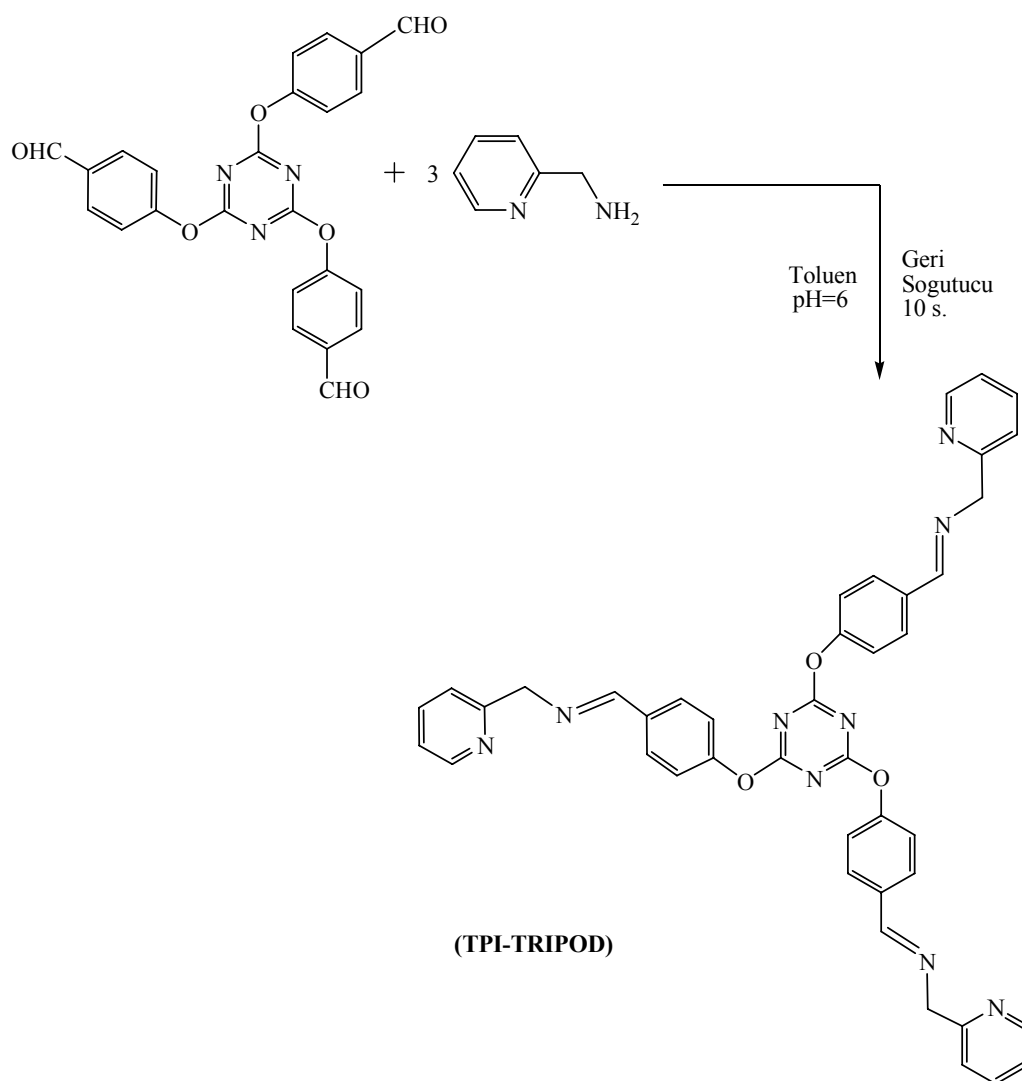
$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Pd}_3$ E.n. : >300 °C; %68, FT-IR (cm^{-1}): 3447 (OH), 1708 (CH=N), 1570 (C=N triazin), 2930(asim.)/1505(sim.) (CH), 1363 (COC), 1083 (N-N), 1005 (NO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 45.54 (45.50), H 3.40 (3.45), N 11.80 (11.75), Pd 22.42 (22.38).

C₅₄H₄₈N₁₂O₁₅Cd₃ E.n. : >300 °C; %70, FT-IR (cm⁻¹): 3420 (OH), 1713 (CH=N), 1570 (C=N triazin), 2938(asim.)/1505(sim.) (CH), 1363 (COC), 1084 (N-N),1010 (NO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 44.97 (44.92), H 3.35 (3.34), N 11.65 (11.60), Cd 23.38 (23.34).



4.2.2.: 2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'ın (TPI-TRIPOD) sentezi

Toluen içerisinde çözölen (1 mmol, 0.44 g.) 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin özerine 20 mL toluen de seyreltilmiş 0.4 mL, 3 mmol 2-(aminometil)-piridin damla damla 30 dk. karıştırılarak ilave edildi. Daha sonra (1 g.) katalitik miktarda K_2CO_3 ve moleköler sieves ilave edildi. Geri soğutucu altında 10 saat kaynatıldıktan sonra K_2CO_3 ortamdan süzölerek ayrıldı. Çözelti pH = 9'dan 0.5 M'lık HCl asit ile pH = 6'ya indirildi. Elde edilen süzöntüden 48 saat sonra elde edilen ham çökelek süzölerek ayrıldı. Daha sonra 20 mL n-heksan/etil asetat (1:2) karışımında tekrar kristallendirildi. Etanol ve sıcak etil asetatla yıkandı. Vakum altında kurutuldu. E.n. : 200 °C ; %65, FT-IR (cm^{-1}): 1690 (CH=N), 1575 (C=N triazin), 1685 (C=N py), 2851(asim.)/1507(sim) (CH),1360 (COC). ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 8.50 (s, 3H), 3.34 (s, 6H), 7.97 (d, 6H, J = 9.00 Hz), 7.37 (d, 6H, J = 9.00 Hz), 7.13 (m, 9H)-7.79 (m,3H) . Elementel Analiz $C_{48}H_{36}N_{12}O_6$ Hesaplanan (Bulunan): C 70.89 (70.86), H 4.64 (4.60), N 17.72 (17.68).



4.2.2.1.: 2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TPI-TRIPOD) Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II) komplekslerinin sentezi

2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (1 mmol 0,71 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlandı, üzerine sırasıyla 3 mmol ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (0,75 g.), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,60 g.), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,75 g.), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.65 g.), $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.13 g.) ve $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.80 g.) 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılırken ilave edildi. 80 °C civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Daha sonra yarısı kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzüldü. Su ve etanol ile yıkanarak 105 °C'de etüvde kurutuldu.

$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Co}_3$ E.n. : >300 °C ; %75, FT-IR (cm^{-1}): 3448 (OH), 1708 (CH=N), 1568 (C=N triazin), 1535 (C=N py), 3020(asim.)/1502(sim.) (CH), 1372 (COC), 1361 (AcO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 52.19 (52.15), H 4.14 (4.10), N 10.14 (10.10), Co 14.23 (14.20).

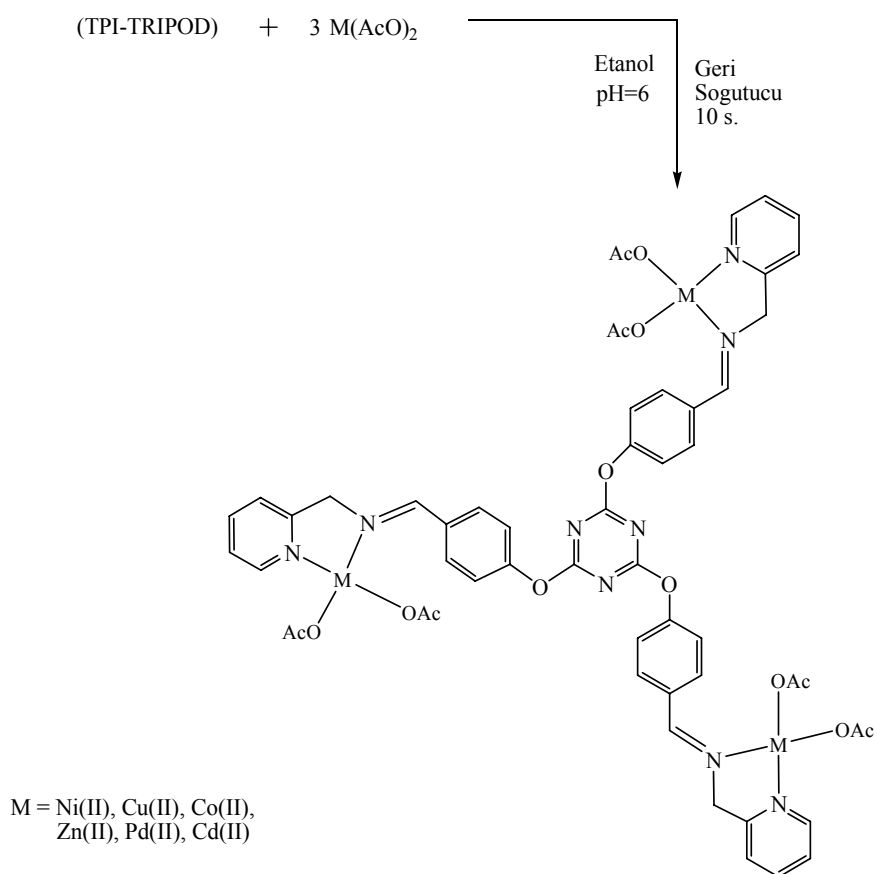
$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Cu}_3$ E.n. : 210 °C ; %67, FT-IR (cm^{-1}): 3445 (OH), 1710 (CH=N), 1570 (C=N triazin), 1540 (C=N py), 3025(asim.)/1503(sim.) (CH), 1414 (COC), 1363 (AcO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 51.61 (51.60), H 4.09 (4.05), N 10.03 (10.05), Cu 15.17 (15.13).

$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Ni}_3$ E.n. : 235 °C ; %72, FT-IR (cm^{-1}): 3420 (OH), 1705 (CH=N), 1570 (C=N triazin), 1538 (C=N py), 3028(asim.)/1508(sim.) (CH), 1381 (COC), 1338 (AcO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 52.22 (52.18), H 4.14 (4.10), N 10.15 (10.10), Ni 14.18 (14.15).

$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Zn}_3$ E.n. : 225 °C ; %68, FT-IR (cm^{-1}): 3446 (OH), 1706 (CH=N), 1591 (C=N triazin), 1534 (C=N py), 3026(asim.)/1505(sim.) (CH), 1435 (COC), 1364 (AcO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 51.38 (51.35), H 4.07 (4.05), N 9.99 (9.95), Zn 15.54 (15.50).

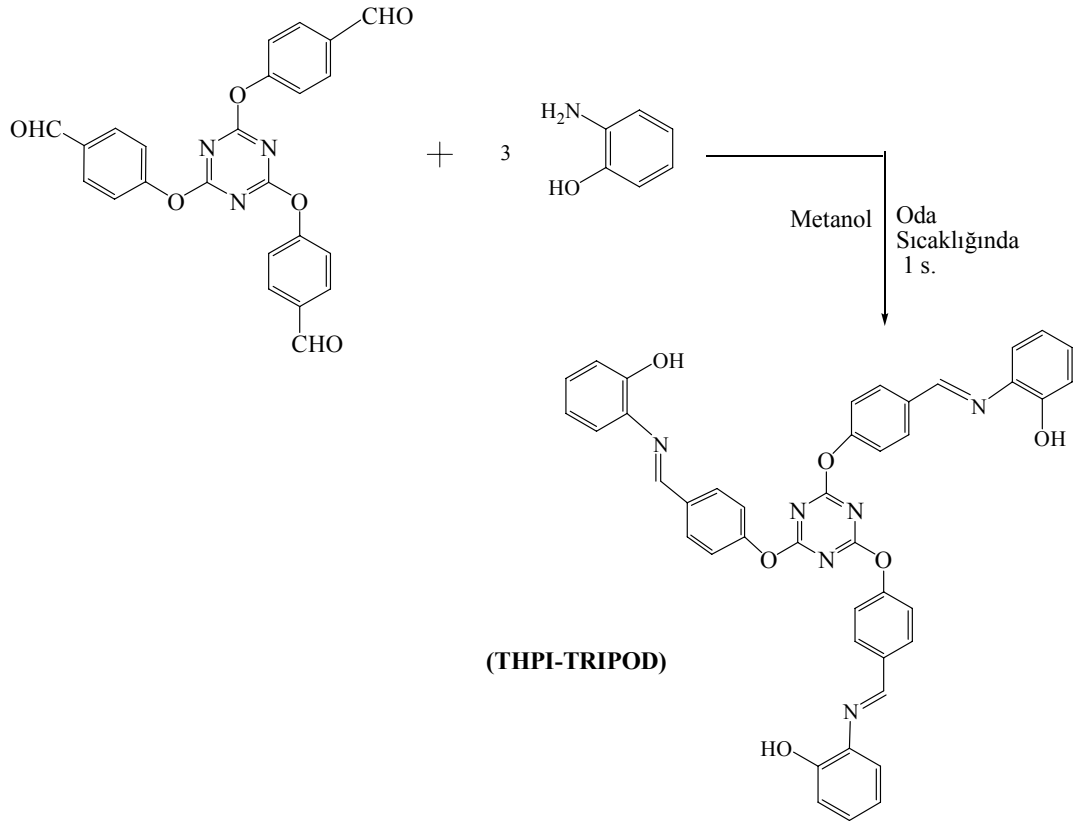
$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Pd}_3$ E.n. : >300 °C; %86, FT-IR (cm^{-1}): 3418 (OH), 1702 (CH=N), 1591 (C=N triazin), 1540 (C=N py), 3018(asim.)/1505(sim.) (CH), 1435 (COC), 1366 (AcO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 46.82 (46.80), H 3.71 (3.68), N 9.10 (9.05), Pd 23.05 (23.00).

C₅₄H₅₁N₉O₁₅Cd₃ E.n. : >300 °C; %84, FT-IR (cm⁻¹): 3420 (OH), 1705 (CH=N), 1570 (C=N triazin), 1540 (C=N py), 3005(asim.)/1505(sim.) (CH), 1410 (COC), 1365 (AcO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 46.22 (46.18), H 4.20 (4.15), N 8.98 (8.94), Cd 24.03 (24.00).



4.2.3.: 2,4,6-Tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'ın (THPI-TRIPOD) sentezi

10 mL metanol üzerine pipet ile 5 damla 1M'lık HCl asit ve su tutucu olarak bir miktar 3-A° moleküler sieves ilave edildi. Hazırlanan bu metanol çözeltisi içerisinde (3 mmol 0.33 g.) 2-aminofenol çözüldü. Elde edilen karışım üzerine 10 mL metanolde süspansiyonu hazırlanan (1 mmol, 0.44 g.) 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin yavaş yavaş damlatıldı. Oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldıktan sonra meydana gelen kahverengi ince ham çamurumsu ürün, vakumda süzülerek ayrıldı. Daha sonra 20 mL metanol/kloroform (1:1) karışımında tekrar kristallendirildi. Elde edilen ürün etanolde ve sıcak etil asetatla yıkanarak etüvde 70 °C'de kurutuldu. E.n. : 195 °C ; %75. FT-IR(cm^{-1}): 3405 (OH), 1690 (CH=N), 1505 (C=N triazin), 2922(asim.)/1500(sim.) (CH), 1361 (COC). ^1H NMR (CDCl_3) δ 9.30 (s, 3H), 8.84 (s, 3H), 7.68 (d, 6H, $J = 9.00$ Hz)-8.26 (d, 6H, $J = 9.00$ Hz), 7.33-6.70 (m, 12H.). Elementel Analiz $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_6$ Hesaplanan (Bulunan): C 70.58 (70.55), H 4.20 (4.17), N 11.76 (11.73).



4.2.3.1.: 2,4,6-Tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'ın (THPI-TRIPOD) Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II), Cd(II) Komplekslerinin sentezi

2,4,6-Tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'ın (1 mmol 0,72 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlandı, üzerine sırasıyla 3 mmol ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,75 g.), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,60 g.), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,75 g.), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.65 g.), $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.13 g.) ve $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.80 g.)) 20 mL etanolde ki çözeltisi ilave edildi. 80 °C civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak, soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Daha sonra yarıya kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzüldü ve su ile yıkanarak 105 °C'de etüvde kurutuldu.

$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_{15}\text{Co}_3$ E.n. : 270 °C ; %80, FT-IR (cm^{-1}): 3425 (OH), 1700 (CH=N), 1567 (C=N triazin), 2940(asim.)/1506(sim.) (CH), 1418 (COC), 1374 (AcO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 51.49 (51.44), H 3.78 (3.75), N 7.51 (7.48), Co 15.79 (15.75).

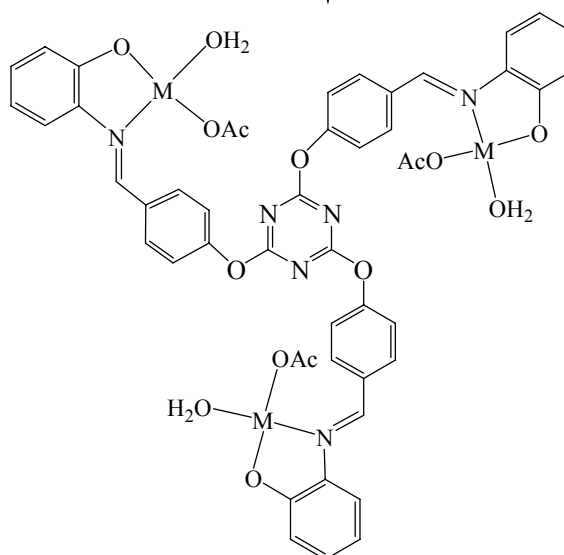
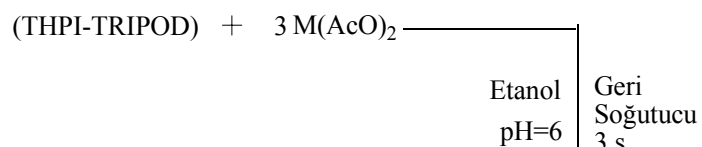
$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_{15}\text{Cu}_3$ E.n. : 160 °C ; %75, FT-IR (cm^{-1}): 3493 (OH), 1705 (CH=N), 1566 (C=N triazin), 3018(asim.)/1505(sim.) (CH), 1410 (COC), 1362 (AcO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 50.86 (50.82), H 3.73 (3.68), N 7.47 (7.45), Cu 16.82 (16.80).

$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_{15}\text{Ni}_3$ E.n. : 140 °C ; %80, FT-IR (cm^{-1}): 3424 (OH), 1703 (CH=N), 1564 (C=N triazin), 3066(asim.)/1496(sim.) (CH), 1462 (COC), 1361 (AcO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 51.52 (51.48), H 3.78 (3.75), N 7.51 (7.45), Ni 15.74 (15.68).

$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_{15}\text{Zn}_3$ E.n. : 180 °C ; %65, FT-IR (cm^{-1}): 3438 (OH), 1708 (CH=N), 1564 (C=N triazin), 3040(asim.)/1446(sim.) (CH), 1446 (COC), 1370 (AcO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 50.61 (50.57), H 3.72 (3.68), N 7.38 (7.33), Zn 17.22 (17.18).

$\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{N}_6\text{O}_{15}\text{Pd}_3$ E.n. : 185 °C; %60, FT-IR (cm^{-1}): 3491 (OH), 1710 (CH=N), 1570 (C=N triazin), 3059(asim.)/1506(sim.) (CH), 1418 (COC), 1376 (AcO). elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 45.68 (45.60), H 3.35 (3.25), N 6.66 (6.62), Pd 25.30 (25.26).

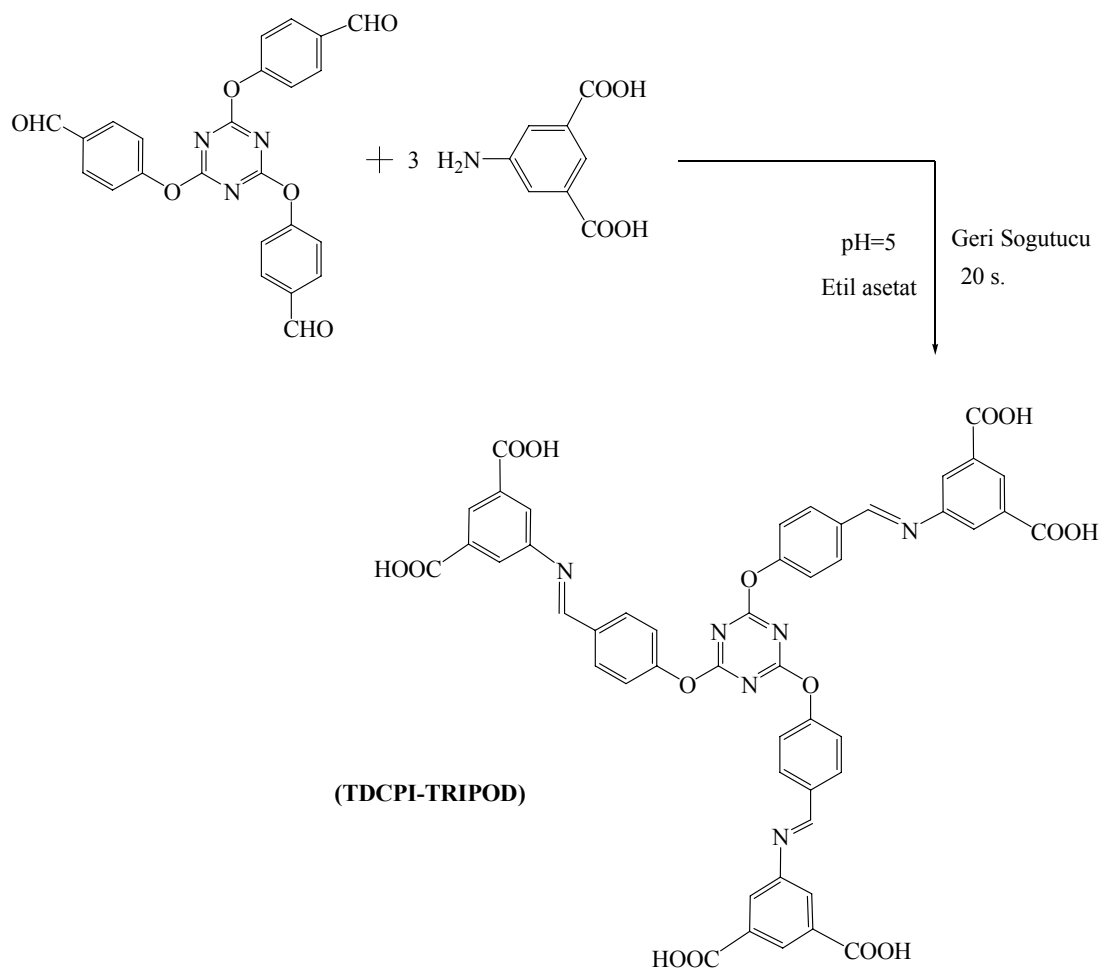
C₄₈H₄₂N₆O₁₅Cd₃ E.n. : 200 °C; %65, FT-IR (cm⁻¹): 3421 (OH), 1702 (CH=N), 1570 (C=N triazin), 3049(asim.)/1506(sim.) (CH), 1418 (COC), 1362 (AcO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 45.04 (45.00), H 3.31 (3.27), N 6.57 (6.52), Cd 26.34 (26.28).



M = Ni(II), Cu(II), Co(II),
Zn(II), Pd(II), Cd(II)

4.2.4.: 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'ın (TDCPI-TRIPOD) sentezi

50 mL etilasetat içerisinde (3 mmol 0,68 g., %25 fazlası alınarak) 5-aminoisofthalik asit süspansiyonu hazırlanarak elde edilen çözelti içerisine (6 mmol, 1.05 g. %25 fazlasıyla) K_2CO_3 ilave edildi. Bu karışımın üzerine etil asetat içerisinde çözülen (1 mmol, 0.44 g.) 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin damla damla ilave edildi. Daha sonra geri soğutucu altında 20 saat kaynatıldı. Elde edilen tuz çökeltisi suda çözülerek, 1 M'lık HCl asit ile çökelek meydana gelene kadar ($pH = 5$) asit ilavesine devam edildi. Sarı çökelek vakumda süzülüp su, etanol ve sıcak etilasetat ile yıkandı. Daha sonra reaksiyona girmemiş aldehiti uzaklaştırmak için sodyum bisülfid çözeltisi ile yıkandı ve elde edilen ürün sıcak metanolde kristallendirildi. Vakumda kurutuldu. E.n. : $>300\text{ }^{\circ}C$; %65, FT-IR(cm^{-1}) 3424 (OH), 1692 (C=O), 1608 (CH=N), 1567 (C=N triazin), 3040(asim.)/1500(sim.) (CH), 1359 (COC). ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 13.92 (s, 3H), 10.08 (s, 3H), 8.13, (m, 6H, $J = 6.00$ Hz) 7.56 (m, 6H, $J = 6.00$ Hz), 7.72 (t, 3H), 5.79 (s, 6H). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 61.94 (61.90), H 3.22 (3.25), N 9.33 (9.30).

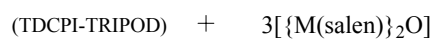


4.2.4.1.: 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TDCPI-TRIPOD) [$\{Fe(salen)\}_2O$] ve [$\{Cr(salen)\}_2O$] komplekslerinin sentezi

2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (1 mmol 0,93 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. 100 mL'lik balonda üzerine [$\{Fe(salen)\}_2O$] veya [$\{Cr(salen)\}_2O$] (3 mmol 1,98 g. ve 1.65 g.) 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılarak ilave edildi. 80 °C civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Daha sonra yarısı kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu.

$C_{144}H_{120}N_{18}O_{27}Fe_6$ E.n. : >300 °C ; %80, FT-IR (cm^{-1}): 3426 (OH), 1607 (CH=N), 1580 (C=N triazin), 3057(asim.)/1463(sim.) (CH), 1534 (COC), 1380 (COO⁻). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 60.27 (60.23), H 4.21 (4.17), N 8.79 (8.75), Fe 11.71 (11.67).

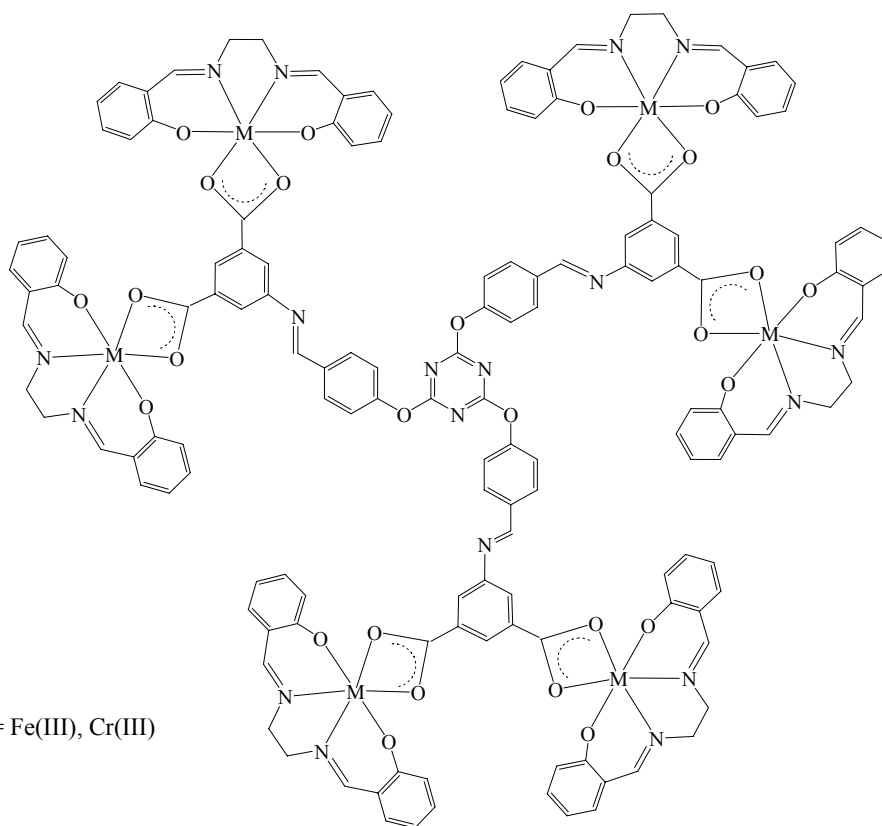
$C_{144}H_{120}N_{18}O_{27}Cr_6$ E.n. : >300 °C ; %70, FT-IR (cm^{-1}): 3120 (OH), 1604 (CH=N), 1558 (C=N triazin), 3020(asim.)/1475(sim.) (CH), 1517 (COC), 1380 (COC), 1386 (COO⁻). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 60.76 (60.72), H 4.22 (4.20), N 8.86 (8.83), Cr 10.97 (10.94).



Etanol

Geri
Sogutucu
3s.

M = Fe(III), Cr(III)

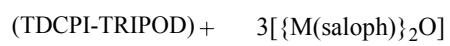


4.2.4.2.: 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TDCPI-TRIPOD) [$\{Fe(saloph)\}_2O$] ve [$\{Cr(saloph)\}_2O$] komplekslerinin sentezi

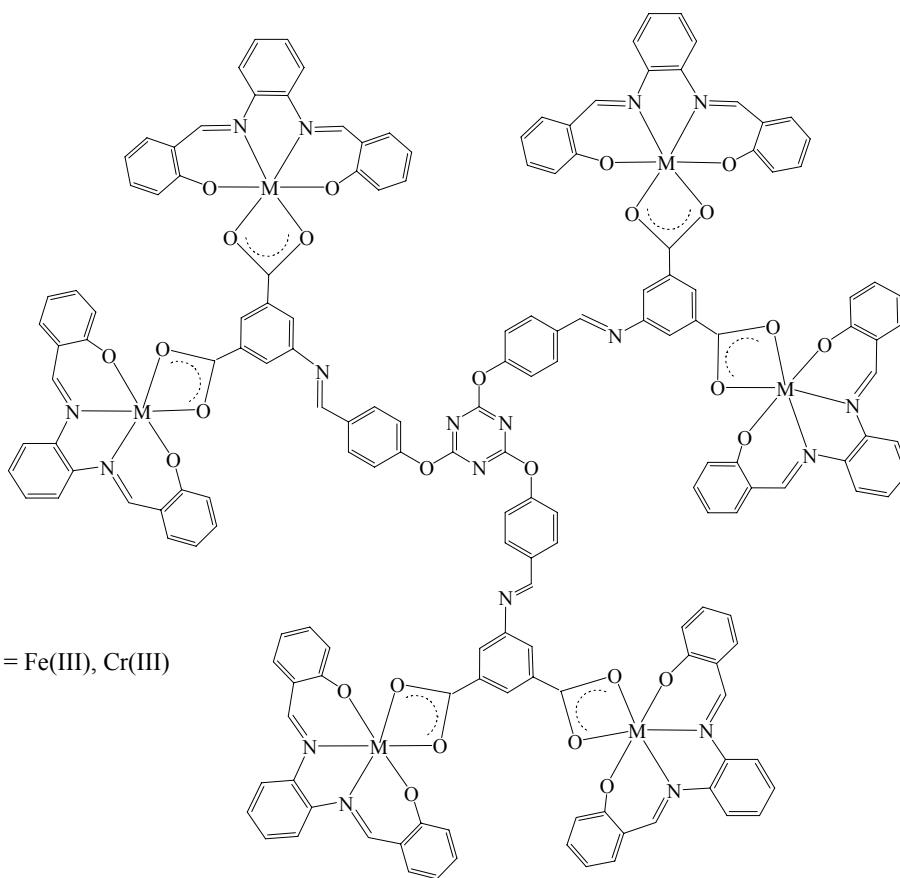
2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (1 mmol 0,93 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. 100 mL'lik balonda üzerine [$\{Fe(saloph)\}_2O$] veya [$\{Cr(saloph)\}_2O$] (3 mmol 2,27 g. ve 2.25 g.) 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılırken ilave edildi. 80 °C civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Daha sonra yarısı kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu.

$C_{168}H_{120}N_{18}O_{27}Fe_6$ E.n. : >300 °C ; %85, FT-IR (cm^{-1}): 3421 (OH), 1606 (CH=N), 1576 (C=N triazin), 1533 (COC), 1461 (CH), 1376 (COO⁻). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 63.90 (63.86), H 3.83 (3.86), N 7.98 (7.93), Fe 10.64 (10.60).

$C_{168}H_{120}N_{18}O_{27}Cr_6$ E.n. : >300 °C ; %65, FT-IR (cm^{-1}): 3462 (OH), 1622 (CH=N), 1599 (C=N triazin), 3223(asim.)/1471(sim.) (CH), 1545 (COC) 1388 (COO⁻). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 64.36 (64.30), H 3.83 (3.85), N 8.04 (8.00), Cr 9.96 (9.88).



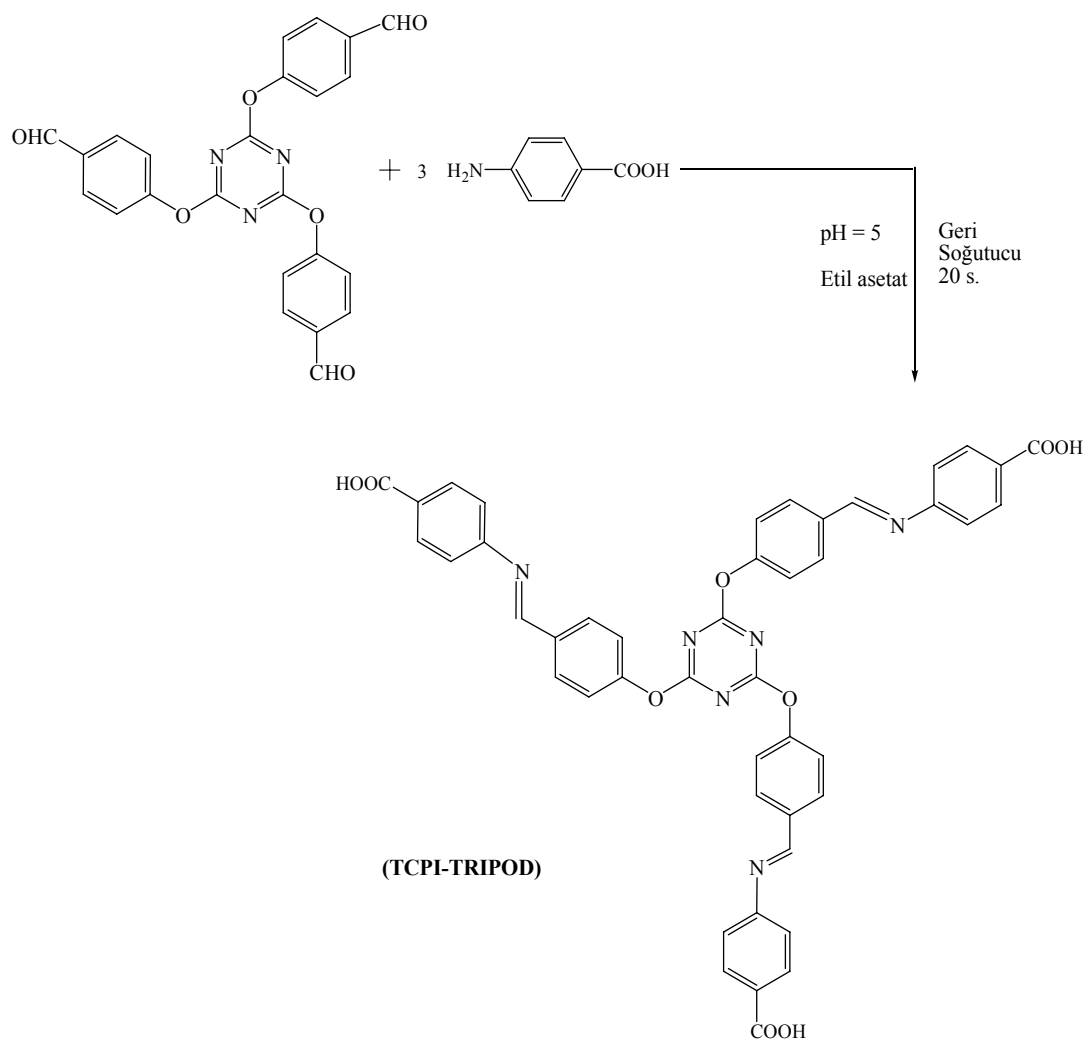
Etanol

Geri Soğutucu
3 s.

M = Fe(III), Cr(III)

4.2.5.: 2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'ın (TCPI-TRIPOD) sentezi

50 mL etilasetat içerisinde (3 mmol 0,51 g., %25 fazlası alınarak) 4-aminobenzoik asit süspansiyonu hazırlanarak elde edilen çözelti içerisinde (6 mmol, 1,04 g. %25 fazlasıyla) K_2CO_3 ilave edildi. Bu karışımın üzerine etil asetat içerisinde çözülen (1 mmol, 0.44 g.) 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin damla damla ilave edildi. Daha sonra geri soğutucu altında 20 saat kaynatıldı. Elde edilen tuz çökeltisi suda çözülerek, 1 M'lık HCl asit ile çökelek meydana gelene kadar (pH = 5) asit ilavesine devam edildi. Koyu sarı çökelek vakumda süzülde su, etanol ve sıcak etilasetat ile yıkandı. Daha sonra reaksiyona girmemiş aldehiti uzaklaştırmak için sodyum bisülfite çözeltisi ile yıkandı ve elde edilen ürün sıcak metanolde kristallendirildi. Vakumda kurutuldu. E.n. : 280 °C ; %75, FT-IR(cm^{-1}) 3388 (OH), 1692 (C=O), 1631 (CH=N), 1567 (C=N triazin), 2853(asim.)/1501(sim.) (CH), 1366 (COC). ^1H NMR ($CDCl_3$) δ 12.49 (OH), 10.02 (CH alif.), 8.64, 8.00 (m, 12H.), 7.72, 5.79 (m, 12H.). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 67.67 (67.62), H 3.76 (3.70), N 10.53 (10.50).

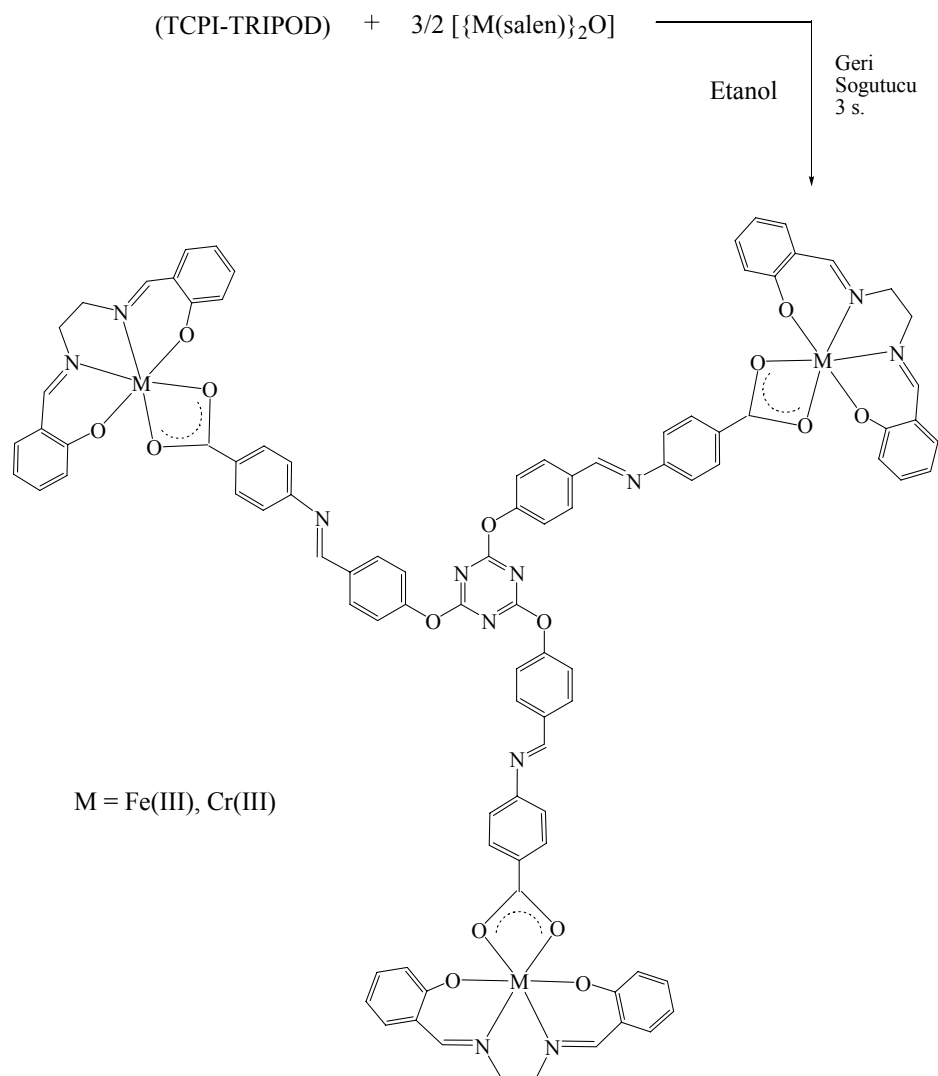


4.2.5.1.: 2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TCPI-TRIPOD) [$\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\text{O}$] ve [$\{\text{Cr}(\text{salen})\}_2\text{O}$] komplekslerinin sentezi

2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (1 mmol 0,80 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. 100 mL'lik balonda üzerine [$\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\text{O}$] veya [$\{\text{Cr}(\text{salen})\}_2\text{O}$] (1.5 mmol 0.99 g. ve 0.83 g.) 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılırken ilave edildi. 80 °C civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Daha sonra yarısı kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu.

$\text{C}_{96}\text{H}_{84}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Fe}_3$ E.n. : 165 °C ; %80, FT-IR (cm^{-1}): 3384 (OH), 1702 (CH=N), 1569 (C=N triazin), 1569 (CO), 2830(asim.)/1502(sim.) (CH), 1362 (COO^-). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 63.79 (63.74), H 4.67 (4.65), N 9.20 (9.15), Fe 9.24 (9.20).

$\text{C}_{96}\text{H}_{84}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Cr}_3$ E.n. : 255 °C ; %65, FT-IR (cm^{-1}): 3355 (OH), 1618 (CH=N), 1569 (C=N triazin), 1541 (COC), 2904(asim.)/1467(sim.) (CH), 1384 (COO^-). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 63.54 (63.50), H 4.63 (4.60), N 9.26 (9.20), Cr 8.60 (8.55).

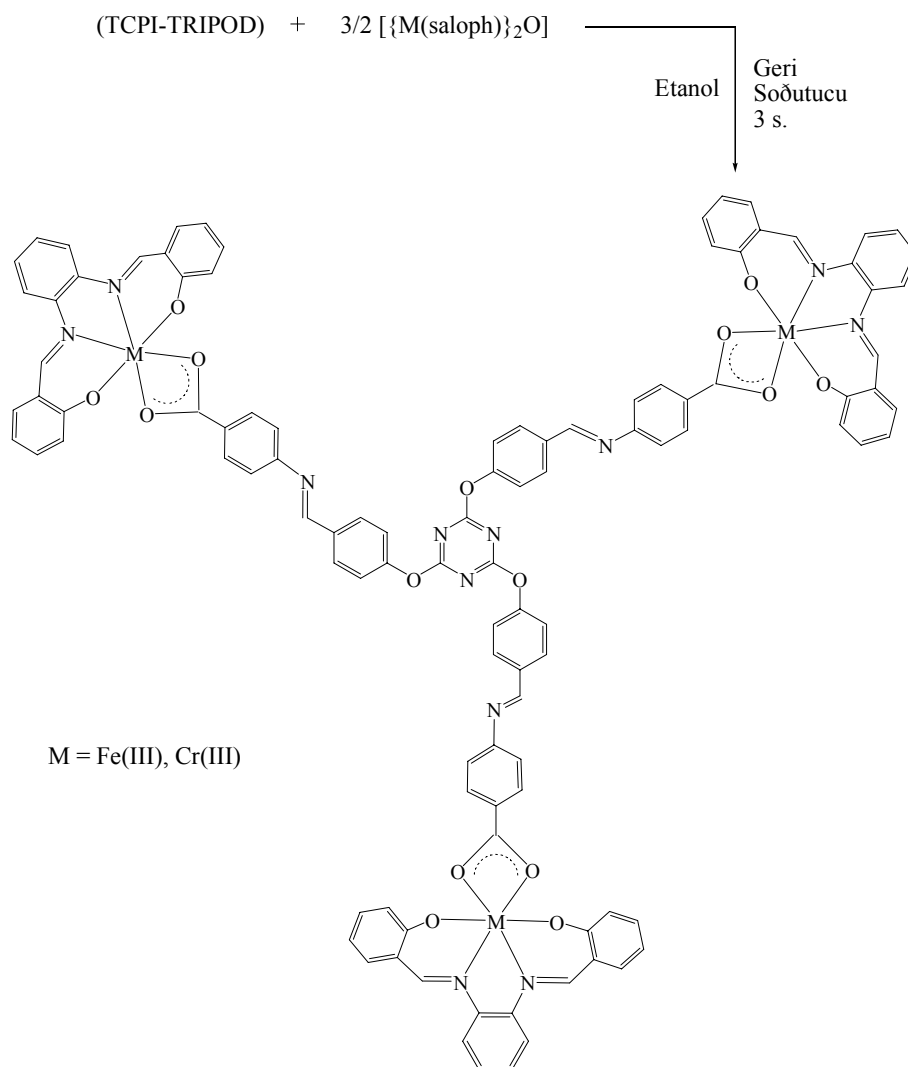


4.2.5.2.: 2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TCPI-TRIPOD) [$\{\text{Fe}(\text{saloph})\}_2\text{O}$] ve [$\{\text{Cr}(\text{saloph})\}_2\text{O}$] komplekslerinin sentezi

2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (1 mmol 0,80 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. 100 mL'lik balonda üzerine [$\{\text{Fe}(\text{saloph})\}_2\text{O}$] veya [$\{\text{Cr}(\text{saloph})\}_2\text{O}$] (1.5 mmol 1.14 g. ve 1.13 g.) 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılırken ilave edildi. 80 °C civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Daha sonra yarısı kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu.

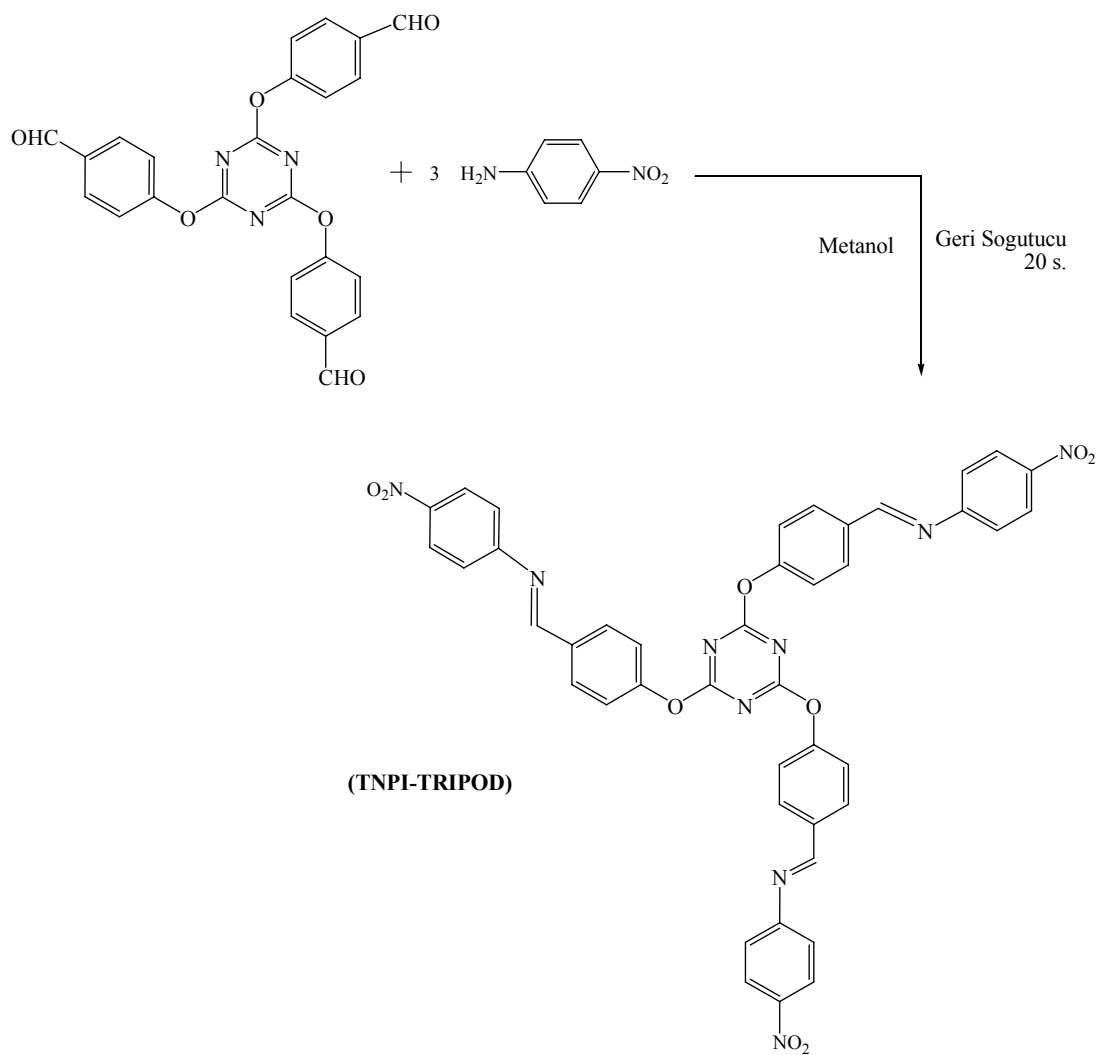
$\text{C}_{108}\text{H}_{84}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Fe}_3$ E.n. : 230 °C ; %70, FT-IR (cm^{-1}): 3417 (OH), 1623 (CH=N), 1599 (C=N triazin), 1544 (COC), 2921(asim.)/1507(sim.) (CH), 1381 (COO⁻). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 66.27 (66.23), H 4.33 (4.35), N 8.59 (8.55), Fe 8.56 (8.50).

$\text{C}_{108}\text{H}_{84}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Cr}_3$ E.n. : 270 °C ; %75, FT-IR (cm^{-1}): 3456 (OH), 1626 (CH=N), 1598 (C=N triazin), 1540 (COC), 2857(asim.)/1466(sim.) (CH), 1385 (COO⁻). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 66.22 (66.18), H 4.29 (4.33), N 8.58 (8.54), Cr 7.97 (7.93).



4.2.6.: 2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'ın (TNPI-TRIPOD) sentezi

10 mL metanol üzerine 5 damla 1M'lik HCl asit ve su tutucu olarak bir miktar 3-A° moleküler sieves ilave edildi. Hazırlanan metanol çözeltisi içerisinde (3 mmol 0.42 g.) 4-nitroanilin çözüldü. Elde edilen karışım üzerine 10 mL metanolde süspansiyonu hazırlanan (1 mmol, 0.44 g.) 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin yavaş yavaş damlatıldı. Geri soğutucu altında 20 saat karıştırıldıktan sonra meydana gelen sarı ince ham çamurumsu ürün vakumda süzülerek ayrıldı. Daha sonra 20 mL benzende tekrar kristallendirildi. Elde edilen ürün etanolde ve sıcak etil asetatla yıkanarak etüvde 70 °C'de vakumda kurutuldu. E.n. : 155 °C ; %70. FT-IR(cm^{-1}) 1705 (C=N), 1506 (C=N triazin), 1573 (NO_2), 2831 (CH), 1382 (COC). ^1H NMR (CDCl_3) δ 8.00 (CH alif.), 8.13, 7.72 (CH arom), 7.72, 5.79 (CH arom.). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 62.92 (62.90), H 3.37 (3.33), N 15.33 (15.30).

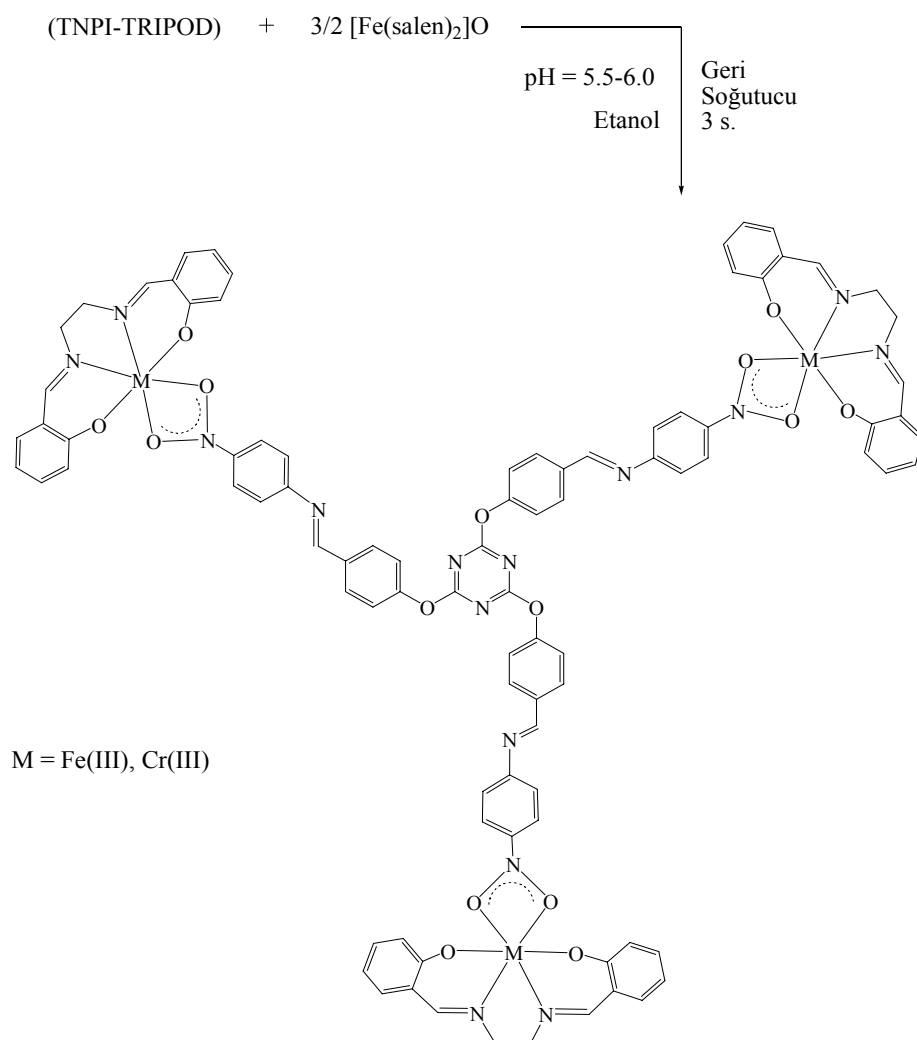


4.2.6.1.: 2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TNPI-TRIPOD) [$\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\text{O}$] ve [$\{\text{Cr}(\text{salen})\}_2\text{O}$] komplekslerinin sentezi

2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (1 mmol 0,80 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. 100 mL'lik balonda üzerine [$\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\text{O}$] veya [$\{\text{Cr}(\text{salen})\}_2\text{O}$] (1.5 mmol 0.99 g. ve 0.83 g.) 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılırken ilave edildi. Üzerine katalitik miktarda K_2CO_3 ilave edildi. 80 °C civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra 1 M'lik HCl ile pH = 5.5-6.0 civarına getirilerek kompleks çöktürüldü. Yarısı kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzülde, su ve etanol ile yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu.

$\text{C}_{90}\text{H}_{72}\text{N}_{15}\text{O}_{15}\text{Fe}_3$ E.n. : 190 °C ; %80, FT-IR (cm^{-1}): 3445 (OH), 1703 (CH=N), 1598 (C=N triazin), 1583 (NO_2), 2927(asim.)/1502(sim.) (CH), 1384 (COC). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 61.03 (61.01), H 4.10 (4.08), N 11.86 (11.82), Fe 9.49 (9.45).

$\text{C}_{90}\text{H}_{72}\text{N}_{15}\text{O}_{15}\text{Cr}_3$ E.n. : 245 °C ; %75, FT-IR (cm^{-1}): 3420 (OH), 1710 (CH=N), 1653 (C=N triazin), 1598 (NO_2), 2933(asim.)/1500(sim.) (CH), 1399 (COC). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 61.43 (61.39), H 4.09 (4.05), N 11.94 (11.88), Cr 8.87 (8.83).

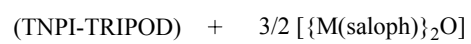


4.2.6.2.: 2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TNPI-TRIPOD) [$\{\text{Fe}(\text{saloph})\}_2\text{O}$] ve [$\{\text{Cr}(\text{saloph})\}_2\text{O}$] komplekslerinin sentezi

2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (1 mmol 0,80 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. 100 mL'lik balonda üzerine [$\{\text{Fe}(\text{saloph})\}_2\text{O}$] veya [$\{\text{Cr}(\text{saloph})\}_2\text{O}$] (1.5 mmol 1.13 g. ve 1.14 g.) 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılırken ilave edildi. Üzerine katalitik miktarda K_2CO_3 ilave edildi. 80 °C civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra 0.5 M'lik HCl ile pH = 5.5-6.0 civarına getirilerek kompleks çöktürüldü. Yarıya kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzülde ve su ve etanol ile yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu.

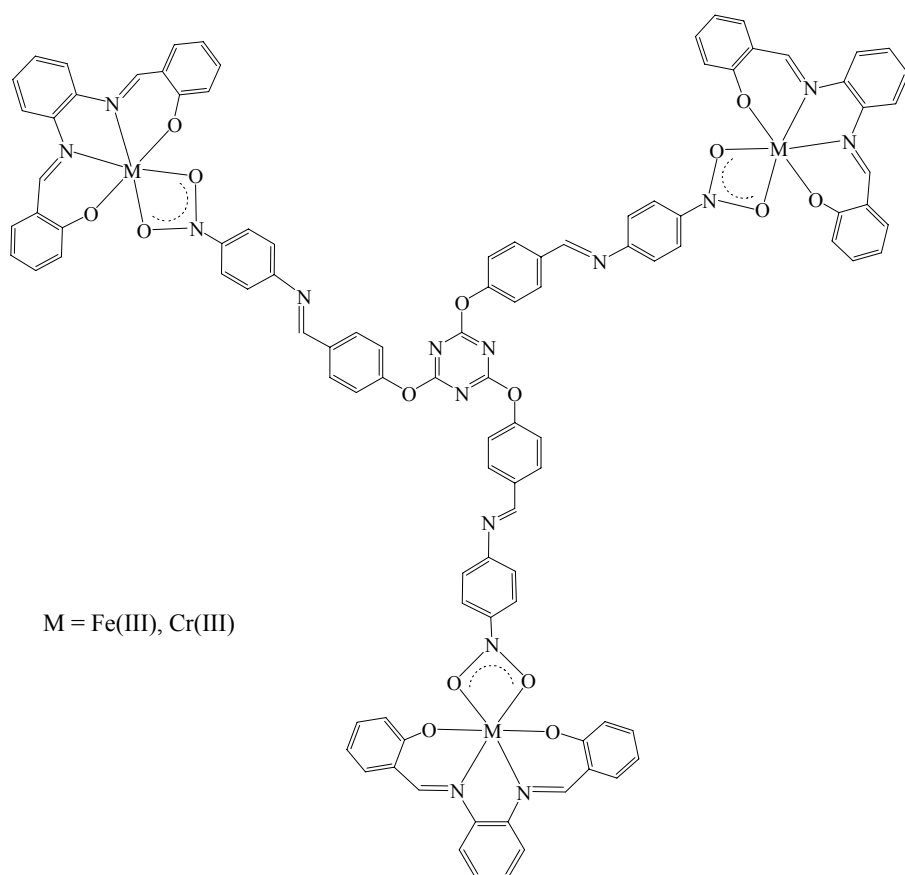
$\text{C}_{102}\text{H}_{72}\text{N}_{15}\text{O}_{15}\text{Fe}_3$ E.n. : 235 °C ; %80, FT-IR (cm^{-1}): 3419 (OH), 1704 (C=N), 1607 (C=N triazin), 1578 (NO_2), 2927(asim.)/1508(sim.) (CH), 1378 (COCO). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 63.95 (63.90), H 3.76 (3.72), N 10.97 (10.93), Fe 8.78 (8.75).

$\text{C}_{102}\text{H}_{72}\text{N}_{15}\text{O}_{15}\text{Cr}_3$ E.n. : 230 °C ; %75, FT-IR (cm^{-1}): 3412 (OH), 1694 (C=N), 1598 (C=N triazin), 1598 (NO_2), 2897(asim.)/1446(sim.) (CH), 1385 (COC). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 64.35 (64.30), H 3.78 (3.74), N 11.04 (10.98), Cr 8.20 (8.15).



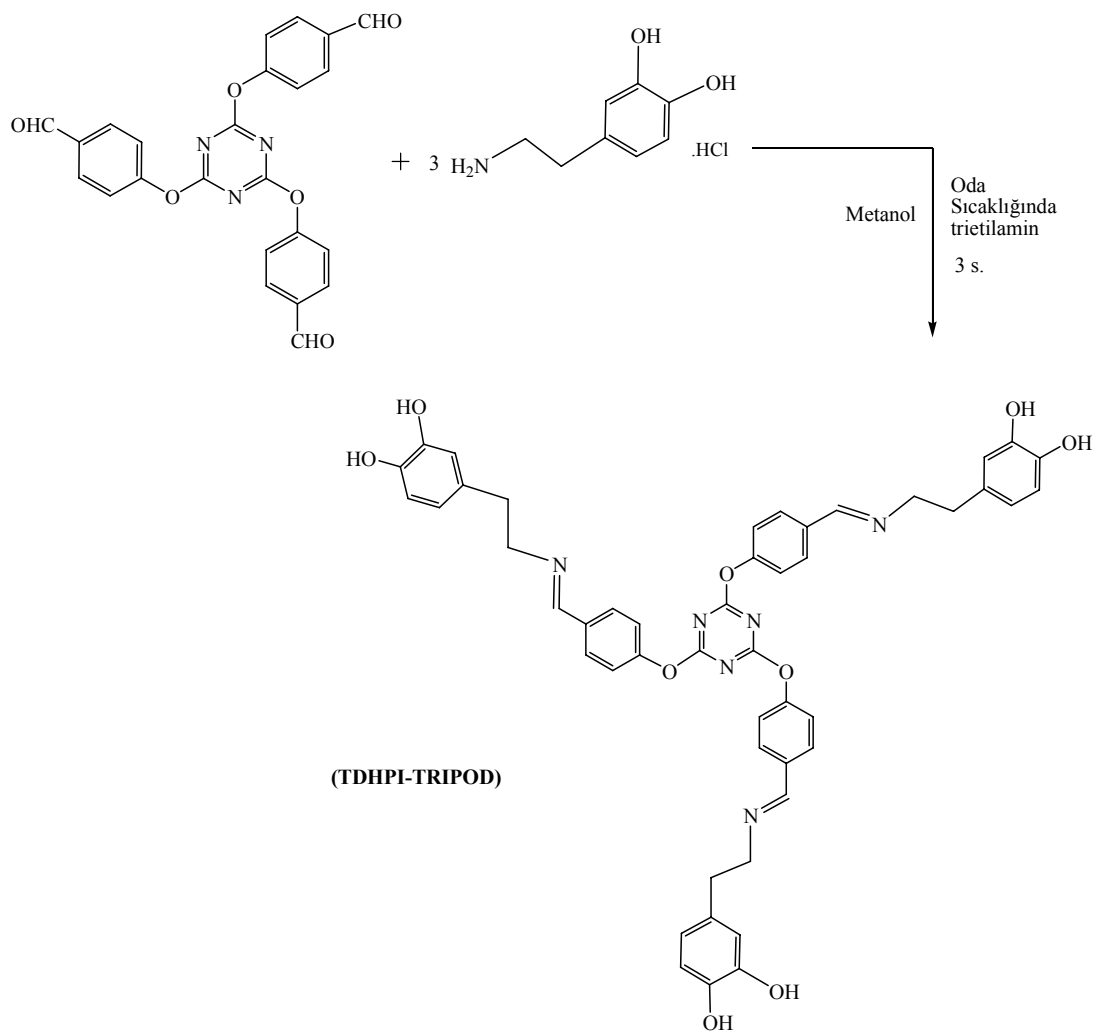
pH = 5.5-6.0
Etanol

Geri
Soğutucu
3 s.



4.2.7.: 2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletimin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'ın (TDHPI-TRIPOD) sentezi

10 mL metanol üzerine 1 mL trietilamin ilave edildi. Metanol çözeltisinde (3 mmol 0.60 g.) 3,4-dihidroksifeniletimin hidroklorür (Dopamin) çözüldü. Elde edilen çözelti üzerine 10 mL metanolde süspansiyonu hazırlanan (1 mmol, 0.44 g.) 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin yavaş yavaş damlatıldı. Oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldıktan sonra meydana gelen ince çamurumsu ham ürün vakumda süzülerek ayrıldı. Daha sonra 20 mL metanol/kloroform (1:1) karışımında tekrar kristallendirildi. Elde edilen ürün etanolde ve sıcak etil asetatla yıkanarak etüvde 70 °C'de kurutuldu. E.n. : 165 °C; %80. FT-IR(cm^{-1}) 3386 (OH), 1706 (C=N), 1574 (C=N triazin), 2930(asim.)/1505(sim.) (CH), 1370 (COC). ^1H NMR (CDCl_3) δ 5.37 (OH), 3.25 (CH_2), 7.96 (CH alif.), 7.50 (CH arom.), 7.25 (CH arom.). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 68.08 (68.04), H 5.00 (4.95), N 9.92 (9.94).

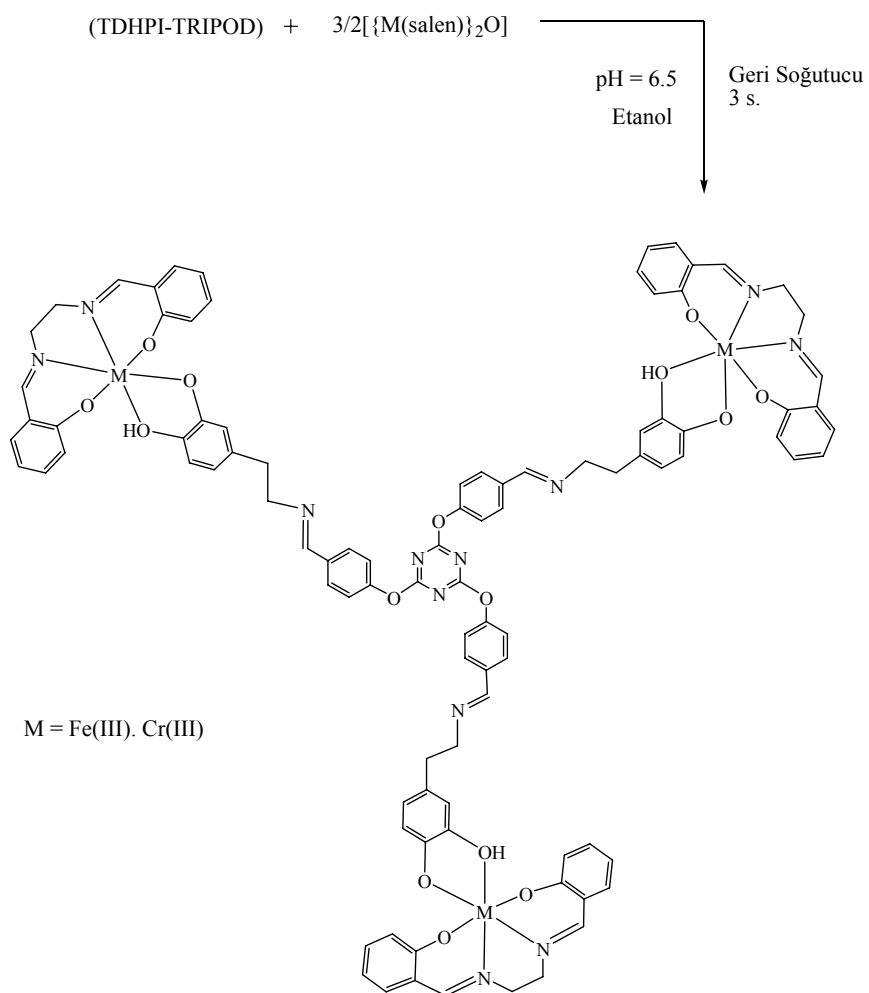


4.2.7.1.: 2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TDHPI-TRIPOD) [$\text{Fe}(\text{salen})_2\text{O}$] ve [$\text{Cr}(\text{salen})_2\text{O}$] komplekslerinin sentezi

2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (1 mmol 0,71 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. 100 mL'lik balonda üzerine [$\text{Fe}(\text{salen})_2\text{O}$] veya [$\text{Cr}(\text{salen})_2\text{O}$] (1.5 mmol 0.99 g. ve 0.83 g.) 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılırken ilave edildi. Üzerine katalitik miktarda K_2CO_3 ilave edildi. 80 °C civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra 1 N'lik HCl ile pH = 6.5 civarına getirilerek kompleks çöktürüldü. Yarısı kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzülde ve su ve etanol ile yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu.

$\text{C}_{96}\text{H}_{79}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Fe}_3$ E.n. : 260 °C ; %80, FT-IR (cm^{-1}): 3506 (OH), 1731 (C=N), 1598 (C=N triazin), 2897(asim.)/1507(sim.) (CH), 1385 (COC). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 63.79 (63.75), H 4.40 (4.35), N 9.30 (9.33), Fe 9.29 (9.24).

$\text{C}_{96}\text{H}_{79}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Cr}_3$ E.n. : 255 °C ; %80, FT-IR (cm^{-1}): 3420 (OH), 1732 (C=N), 1608 (C=N triazin), 2890(asim.)/1458(sim.) (CH), 1386 (COC). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 64.18 (64.13), H 4.40 (4.35), N 9.36 (8.38), Cr 8.69 (8.64).



4.2.7.2.: 2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TDHPI-TRIPOD) [$\{\text{Fe}(\text{saloph})\}_2\text{O}$] ve [$\{\text{Cr}(\text{saloph})\}_2\text{O}$] komplekslerinin sentezi

2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (1 mmol 0,71 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. 100 mL'lik balonda üzerine [$\{\text{Fe}(\text{saloph})\}_2\text{O}$] veya [$\{\text{Cr}(\text{saloph})\}_2\text{O}$] (1.5 mmol 1.14 g. ve 1.13 g.) 20 mL etanolde ki çözeltisi karıştırılırken ilave edildi. Üzerine katalitik miktarda K_2CO_3 ilave edildi. 80 °C civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra 0.5 N'lik HCl ile pH = 6.5 civarına getirilerek kompleks çöktürüldü. Yarısı kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzüldü ve su ve etanol ile yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu.

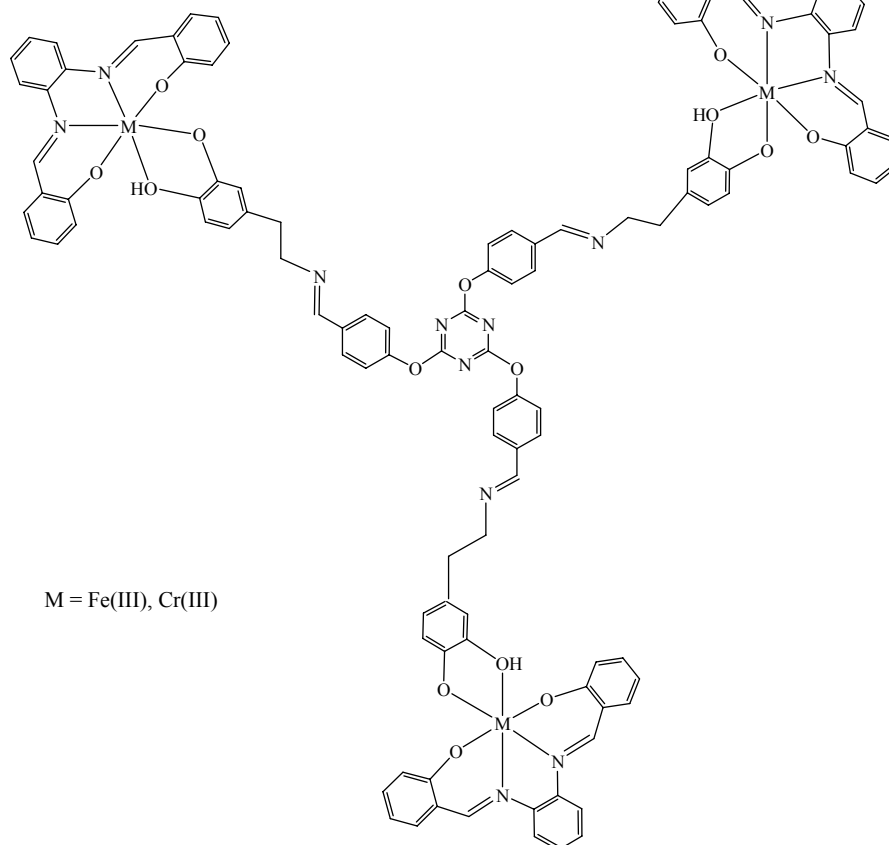
$\text{C}_{108}\text{H}_{81}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Fe}_3$ E.n. : 280 °C ; %75, FT-IR (cm^{-1}): 3822 (OH), 1707 (C=N), 1580 (C=N triazin), 2875(asim.)/1508 (CH), 1382 (COC). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 66.36 (66.30), H 4.15 (4.10), N 8.60 (8.55), Fe 8.60 (8.55).

$\text{C}_{108}\text{H}_{81}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Cr}_3$ E.n. : 270 °C ; %70, FT-IR (cm^{-1}): 3412 (OH), 1726 (C=N), 1598 (C=N triazin), 2880(asim.)/1446(sim.) (CH), 1380 (COC). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 66.77 (66.68), H 4.17 (4.13), N 8.65 (8.60), Cr 8.03 (8.00).



pH = 6.5
Etanol

Geri
Sogutucu
3 s.



M = Fe(III), Cr(III)

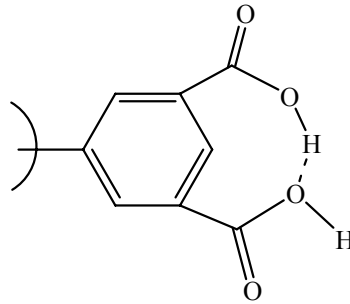
5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada esas çıkış maddesi olarak kullanılan 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-Triazin (**TRIPOD**), p-hidroksibenzaldehit ve siyanürik klorür'ün benzen içerisinde bulunan Na_2CO_3 süspansiyonu ile elde edildi. Elde edilen **TRIPOD**'un erime noktası literatürde belirtildiği gibi 174 °C olarak bulundu (Sasaki ve Tahmassebi 1994). Bu trialdehit ve amin gruplu moleküllerin kondensasyonu ile farklı donör gruba sahip üç yönlü Oksi-Schiff baz bileşikleri sentezlendi. Bu tür üç yönlü yapılar **TRIPODAL** moleküller olarak adlandırıldı (Sasaki ve Tahmassebi 1994).

2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-Triazin (**TRIPOD**) ile isonitrosopenilhidrazin, 2-aminofenol, 2-aminometilpiridin, 5-aminoisofthalik asit, 4-aminobenzoik asit, 4-nitroanilin ve 3,4-dihidroksifenilettilamin hidroklorür (**DOPAMİN**) molekülleri kullanılarak yedi farklı ligand sentezlendi.

Sentezlenen başlangıç maddesinin ve ligandların yapıları, ^1H NMR, FT-IR, Elementel Analiz ve TGA/DTA analizlerinden faydalanarak aydınlatıldı. 2,4,6-Tris(isonitrosopenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TIPA-TRIPOD**, 2,4,6-tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TPI-TRIPOD** ve 2,4,6-tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **THPI-TRIPOD** ligandlarına, etanolde çözülmüş olan Ni(II), Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II) ve Cd(II) asetat tuzları ilave edilerek renkli kompleksleri elde edildi. Bunların yanında, 2,4,6-tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDCPI-TRIPOD**, 2,4,6-tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TCPI-TRIPOD**, 2,4,6-tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TNPI-TRIPOD** ve 2,4,6-tris(3,4-dihidroksifenilettilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDHPI-TRIPOD** ligandlarının, $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\text{O}]$, $[\{\text{Fe}(\text{saloph})\}_2\text{O}]$, $[\{\text{Cr}(\text{salen})\}_2\text{O}]$ ve $[\{\text{Cr}(\text{saloph})\}_2\text{O}]$ kompleksleri ile köprü reaksiyonları gerçekleştirildi. Bu komplekslerin elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatıldı. Ayrıca bu kompleksler arasından bazı örnekler seçilerek TGA/DTA ölçümleri yapıldı.

Ligandların ^1H NMR çalışmalarına bakıldığında, 2,4,6-tris(isonitrosofenil azino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TIPA-TRIPOD** ve 2,4,6-tris(2-hidroksifenil imino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **THPI-TRIPOD**'un ^1H NMR spektrumunda OH protonları incelendiğinde, 9.30-10.00 ppm de OH protonlarına karşılık gelen bir singlet kimyasal kayma değerinin meydana geldiği gözlemlendi. 2,4,6-tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDCPI-TRIPOD** ve 2,4,6-tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TCPI-TRIPOD** ligandlarında bulunan karboksilik asit grupları, OH protonları ile molekül içi hidrojen bağları yapabileceğinden dolayı geniş bir singlet vererek (13.92-12.49) düşük alana kaydığı gözlemlenmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Muhtemel karboksil grupları arasındaki hidrojen bağları

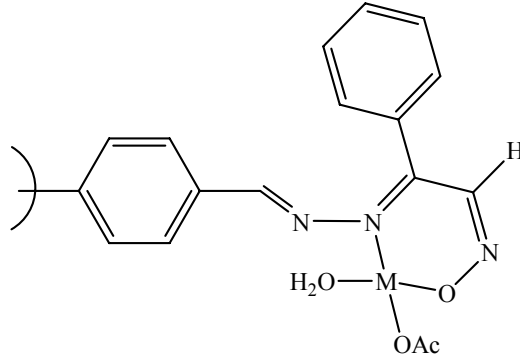
Bunlardan farklı olarak 2,4,6-tris(3,4-dihidroksifeniletlimino-4-formil fenoksi)-1,3,5-triazin **TDHPI-TRIPOD**'un fenolik OH protonlarına karşılık gelen kimyasal kayma değeri 5.37 ppm'de singlet olarak belirlenmiştir. Bu giriş maddesi olarak belirlenen 3,4-dihidroksifeniletlimin hidroklorür'de (**Dopamin**) gözlenen bir özelliktir. 2,4,6-Tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TIPA-TRIPOD** ligandında Schiff bazı ($\text{C}=\text{N}$) ve oksim grubuna komşu CH protonları 8.45-8.77 ppm'de iki ayrı band vermiştir. Bunun yanında diğer 2,4,6-tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TPI-TRIPOD**, 2,4,6-tris(2-hidroksifenil imino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **THPI-TRIPOD** ve 2,4,6-tris(3,4-dihidroksi fenil etilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDHPI-TRIPOD** bileşiklerinde CH alifatik gruplarına ait 8.84-8.00 ppm arasında kimyasal kayma değerleri gözlemlendi. 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDCPI-TRIPOD**

ve 2,4,6-tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TCPI-TRIPOD** ligandlarında ise CH alifatik protonlarında düşük alana kayma meydana gelmiştir (10.08-10.02). 2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TNPI-TRIPOD**'da ise CH alifatik bağları 8.00 ppm'de görülür, 5.37 ppm'de görülen kimyasal kayma değerleri ise iç rezonansdan dolayı safsızlık NH kimyasal kayma değeri olarak düşünüldü. Aromatik CH protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 7.13-8.26 ppm'de tüm ligandlarda multiplet olarak gözlenmiştir. 2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TPI-TRIPOD** ve 2,4,6-tris(3,4-dihidroksi feniletilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDHPI-TRIPOD** bileşiklerinde bulunan CH₂ protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 3.25-3.34 ppm'de gözlenmiştir. Sentezlenen ligandların ¹H NMR verileri incelendiğinde benzer ligandların ¹H NMR değerleri ile uyushmaktadır (Dotson 1996; Tahmassebi ve Sasaki 1998). Bu çalışmada sentezlenen ligandların doğruluğunu ispatlamaktadır. Ligandların ¹H NMR değerleri yapılan diğer analizler ile uyumlu ve birbirini desteklemektedir.

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları alındı. **TRIPODAL** ligandlar ve bunların metal komplekslerinin FT-IR spektral verileri deneysel bölümde ayrı ayrı verilmiştir. Bu değerleri incelediğimizde; 2,4,6-tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TIPA-TRIPOD** ligandının başlangıç maddelerinde (**TRIPOD**) bulunan aldehit C=O 1702 cm⁻¹ iken 1698 cm⁻¹'de C=N gerilme titreşimi olarak izlenmiştir. Bunun yanında isonitroso fenilhidrazin'den gelen 3340 cm⁻¹'de NH₂ bandı kaybolmuştur. 2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TPI-TRIPOD** ligandında, 2-aminometil-piridinden gelen NH₂ gerilme titreşimleri ve **TRIPOD**'dan gelen C=O titreşimleri kaybolarak yerine Schiff bazı C=N 1699 cm⁻¹ ve piridin C=N titreşimi 1685 cm⁻¹'de çift band olarak gözlenmiştir. Yine benzer olarak 2-aminofenol'de bulunan NH₂ gerilme titreşimleri, 2,4,6-tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **THPI-TRIPOD** ligandında kaybolarak, yerine 3405 cm⁻¹'de OH titreşimleri ve 1690 cm⁻¹'de C=N bandları gözlenmektedir. 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDCPI-TRIPOD** ve 2,4,6-tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TCPI-TRIPOD** ligandlarında ise C=O 1567 cm⁻¹ ve Schiff baz C=N bandları 1692 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Bunun yanında 5-aminoisofthalik asit ve 4-aminobenzoik asitten

gelen NH_2 gerilme titreşimleri, sentezlenen 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDCPI-TRIPOD** ve 2,4,6-tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TCPI-TRIPOD** bileşiklerinde kaybolmaktadır. 2,4,6-tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TNPI-TRIPOD**'da, diğer sentezlenen ligandlarda olduğu gibi Schiff baz $\text{C}=\text{N}$ 1705 cm^{-1} 'de ve NO_2 1573 cm^{-1} 'de gerilme titreşimleri gözlenmiştir. 2,4,6-tris(3,4-dihidroksifenilettilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDHPI-TRIPOD** bileşiğinde reaksiyon sonucunda 3,4-dihidroksifenilettilamin hidroklorür'de (**Dopamin**) bulunan NH_2 titreşim bandının kaybolduğu ve 1585 cm^{-1} 'de $\text{C}=\text{N}$ bandının ortaya çıktığı gözlenmiştir.

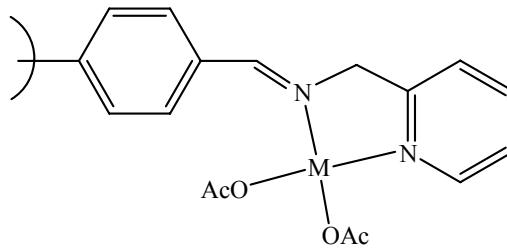
Sentezlenen ligandlardan 2,4,6-tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TIPA-TRIPOD**, 2,4,6-tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TPI-TRIPOD** ve 2,4,6-tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **THPI-TRIPOD**'un etanolde çözülmüş olan Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) , Pd(II) ve Cd(II) asetat tuzları ile elde edilen koordinasyon bileşiklerinin IR bandları alınmış ve bu yapıların meydana geldiği ortaya konmuştur. IR bandlarına bakıldığında, 2,4,6-tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TIPA-TRIPOD** ligandında 3213 cm^{-1} 'de gözlenen N-OH bandı $3447\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmesinin nedeni metallerin, N-OH 'ın hidrojenini kopararak oksijen üzerinden bağlandığını göstermektedir. $3447\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$ OH bandlarının gözlenmesi de koordinasyona giren H_2O moleküllerinin OH bandı olarak gözlenmiştir. Metal komplekslerinde ayrıca CH_3COO^- 'de bağlı olduğu düşünülerek M-O ve M-N bağlarının sırasıyla 464 cm^{-1} ve 534 cm^{-1} 'de olduğu literatürde belirtilmiştir (Çelik ve ark. 2002). M-N bağından dolayı ligandın 1698 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{N}$ bandı zayıflamış ve 1700 cm^{-1} 'in üzerine kayma göstermiştir. Bu da metalin $\text{C}=\text{N}$ 'in azotu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. (Uçan ve Mirzaoglu 1990; Karataş ve Uçan 1998) ligandda görülen belirgin 3213 cm^{-1} 'deki OH bandları, metallerle koordinasyona girmelerinden dolayı geniş bandlı ($3447\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$) H_2O 'dan gelen OH bandlarına dönüşmüştür. Kompleksin yapısı Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2: , 2,4,6-tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TIPA-TRIPOD** ligandından elde edilen koordinasyon bileşikleri.

Ligandlarda ki N-O bandlarının 975 cm^{-1} 'den $1021\text{--}990\text{ cm}^{-1}$ aralıklarına kaydığının gözlenmiş olması metallerin oksim N-OH'ındaki oksijen üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir (Nakamura ve ark. 1979; Gül ve Bekaroğlu 1983; Karataş ve Uçan 1998) (Şekil 5.2).

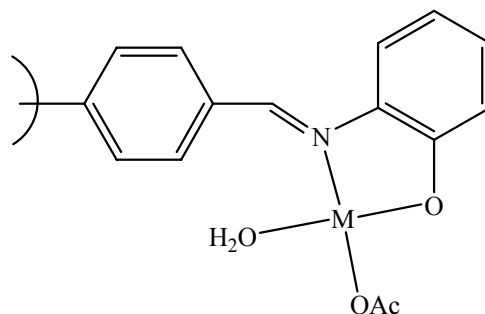
Sentezlenen ligandlardan, 2,4,6-tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TPI-TRIPOD**'un Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II) ve Cd(II) asetat tuzları ile hazırlanan koordinasyon bileşiklerinin yapıları, alınan FT-IR bandları üzerinde incelendiğinde 2,4,6-tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TIPA-TRIPOD** ligandı ve komplekslerinde olduğu gibi 1690 cm^{-1} 'deki C=N bandı 1700 cm^{-1} 'in üzerinde $1705\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmiştir. Liganddaki piridin halkası üzerindeki CH bandı 1507 cm^{-1} 'de ortaya çıkarken metal komplekslerinde $1542\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C gerilim bandı ile birlikte gözlenmektedir ki bu da kompleksin oluşumunda piridin halkasındaki azotun da koordinasyona katıldığını gösterir (Tümer ve ark. 1999) (Şekil 5.3).



Şekil 5.3: , 2,4,6-tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TPI-TRIPOD** ligandından elde edilen koordinasyon bileşikleri.

2,4,6-tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TPI-TRIPOD** ligandındaki $2926-2851\text{ cm}^{-1}$ 'deki CH_2 bandları metal komplekslerinde şiddetini azaltarak $3030-3005\text{ cm}^{-1}$ civarında görülmektedir. Bu da 2,4,6-tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TPI-TRIPOD** metal komplekslerinin pridin azotu ve $\text{C}=\text{N}$ azotu üzerinden koordinasyona katıldığını göstermektedir (Çelik, C. ve ark., 2002, Kandil, S.S. ve ark., 2004).

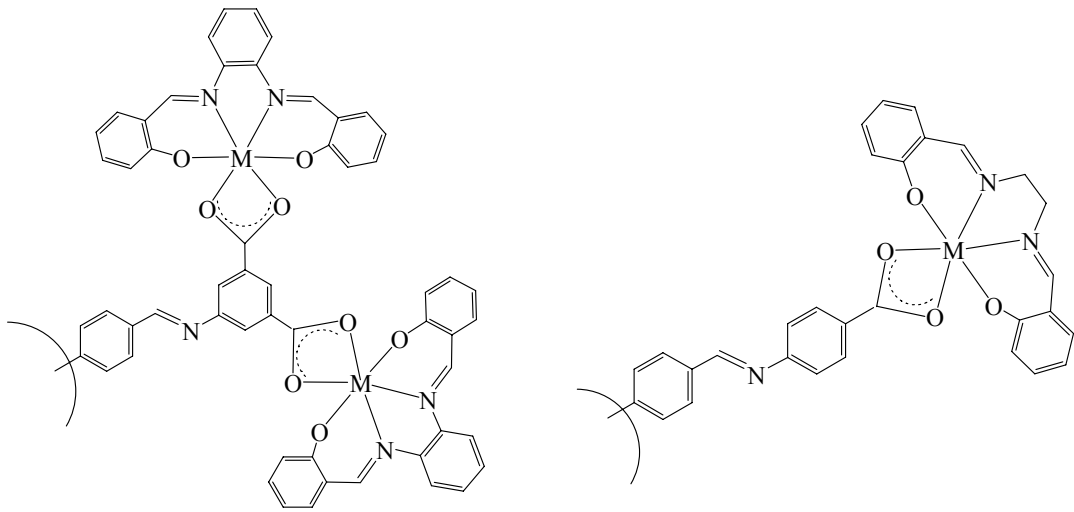
2,4,6-tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **THPI-TRIPOD** ligandının Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) , Pd(II) ve Cd(II) asetat tuzları ile hazırlanan bileşiklerinin yapıları, alınan FT-IR bandları üzerinde incelendiğinde 3405 cm^{-1} 'deki OH bandları Zn(II) ve Co(II) komplekslerinde şiddetini artırarak 3410 cm^{-1} civarında gözlenmiştir. Diğer komplekslerde 3425 cm^{-1} civarında aynı şiddette kalmıştır. Ligand ile koordinasyona giren metaller, fenolik OH oksijeni üzerinde bağlanmıştır. Diğer taraftan 1690 cm^{-1} 'deki $\text{C}=\text{N}$ bandlarının 1705 cm^{-1} 'e zayıflayarak kayma göstermesi metalin $\text{C}=\text{N}$ azotu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. (Parekh ve ark. 2005) koordinasyonu tamamlayan H_2O 'nun OH bandları da 3405 cm^{-1} 'den $3410-3425\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4. 2,4,6-tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **THPI-TRIPOD** ligandından elde edilen koordinasyon bileşikleri.

Sentezlenen 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDCPI-TRIPOD** ve 2,4,6-tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TCPI-TRIPOD** ligandlarının $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\text{O}]$, $[\{\text{Fe}(\text{saloph})\}_2\text{O}]$, $[\{\text{Cr}(\text{salen})\}_2\text{O}]$, $[\{\text{Cr}(\text{saloph})\}_2\text{O}]$ kompleksleri ile hazırlanan koordinasyon bileşiklerinin FT-IR bandları alınmış ve bu yapıların meydana geldiği ortaya konmuştur. FT-IR bandlarına bakıldığında 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-

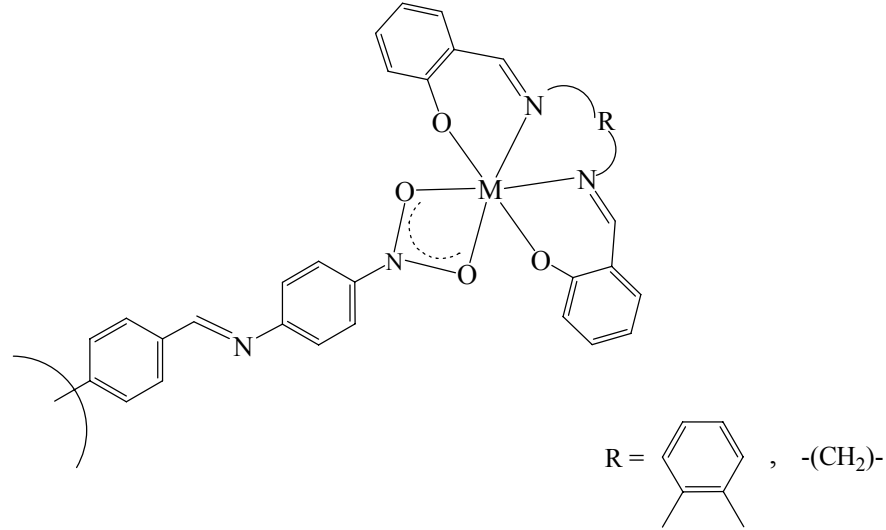
formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDCPI-TRIPOD** ve 2,4,6-tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TCPI-TRIPOD** ligandlarında sırasıyla 3400-3350 cm^{-1} 'de gözlenen keskin OH bandları [$\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\text{O}$], [$\{\text{Fe}(\text{saloph})\}_2\text{O}$], [$\{\text{Cr}(\text{salen})\}_2\text{O}$], [$\{\text{Cr}(\text{saloph})\}_2\text{O}$] köprülü koordinasyon bileşiklerinin meydana gelmesiyle yerini 3426-3456 cm^{-1} arasında koordinasyona giren H_2O moleküllerinden gelen OH bandları olarak gözlenmiştir. Schiff bazın'ın oluşmasıyla 1560-1567 cm^{-1} 'de gözlenen C=N bandları bu ligandların meydana getirdiği köprülü komplekslerde 1517-1545 cm^{-1} civarına kayma göstermiştir (Parekh ve ark. 2005). Karboksil asit grubundan gelen 1607 cm^{-1} 'deki C=O bandı köprülü bileşiklerin oluşmasıyla konjugasyon ile 1580-1558 cm^{-1} dönüşmüştür. Ancak bu bandları genelde üst üste girişim yapmış ve geniş bir band olarak gözlenmiştir. Bunun yanında diğer bir band olarak COO^- iyonları literatüre uygun olarak 1390 cm^{-1} civarında da görülmektedir. (Kopel ve ark. 1998) (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDCPI-TRIPOD** ve 2,4,6-tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TCPI-TRIPOD** ligandından elde edilen koordinasyon bileşikleri.

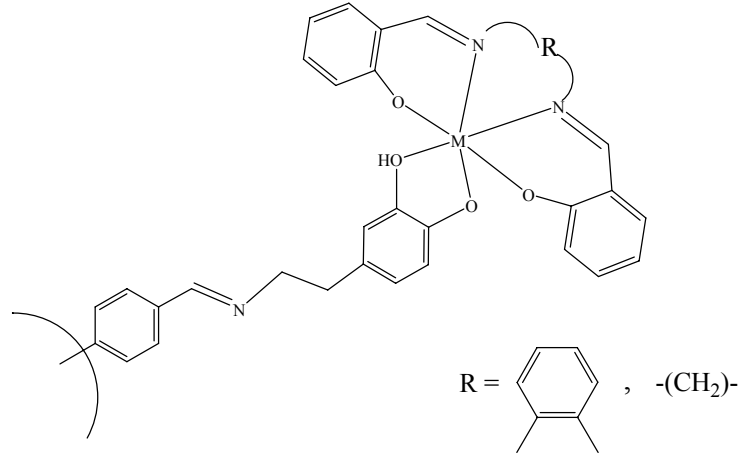
Sentezlenen 2,4,6-tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TNPI-TRIPOD** ligandında da benzer şekilde meydana gelen Schiff bazı'nın karakteristik C=N bandı 1690 cm^{-1} 'den 1700 cm^{-1} 'in üzerinde 1705-1710 cm^{-1} civarında

gözlenmiştir. Liganda gözlenen 1573 cm^{-1} 'de NO_2 bandı köprülü komplekslerde meydana gelen konjügasyondan dolayı $1554\text{-}1563\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmiştir (Şekil 5.6).



Şekil 5.6. 2,4,6-tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TNPI-TRIPOD** ligandından elde edilen koordinasyon bileşikleri.

Sentezlenen 2,4,6-tris(3,4-dihidroksifeniletlimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDHPI-TRIPOD**'un $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\text{O}]$, $[\{\text{Fe}(\text{saloph})\}_2\text{O}]$, $[\{\text{Cr}(\text{salen})\}_2\text{O}]$, $[\{\text{Cr}(\text{saloph})\}_2\text{O}]$ kompleksleri ile köprü reaksiyonları ile hazırlanan bileşiklerinin yapıları FT-IR bandları üzerinde incelendiğinde 3400 cm^{-1} 'deki OH bandları $[\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\text{O}]$, $[\{\text{Fe}(\text{saloph})\}_2\text{O}]$ komplekslerinde şiddetini artırarak $3506\text{-}3822\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmiştir. Diğer komplekslerde $3412\text{-}3420\text{ cm}^{-1}$ civarında aynı şiddette kalmıştır. Ligand ile koordinasyona giren metaller, fenolik OH oksijeni üzerinde bağlanmıştır. Diğer taraftan koordinasyon dışında bulunan H_2O 'nun OH bandları da $3412\text{-}3522\text{ cm}^{-1}$ civarında gözlenmiştir (Şekil 5.7).



Şekil 5.7. 2,4,6-tris(3,4-dihidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDHPI-TRIPOD** ligandından elde edilen koordinasyon bileşikleri.

Sentezlenen ligandlardan 2,4,6-tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TIPA-TRIPOD**, 2,4,6-tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TPI-TRIPOD** ve 2,4,6-tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **THPI-TRIPOD**'un etanolde çözülmüş olan Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pd(II) ve Cd(II) asetat tuzları ile elde edilen koordinasyon bileşiklerinin manyetik susseptibilite ve elementel analiz sonuçlarına göre Zn(II), Cd(II) ve Ni(II) kompleksleri hariç diğerleri kare düzlem yapıya sahiptir. Tablo 7.1'de gösterildiği gibi manyetik susseptibilite ölçümleri, **TRIPODAL** komplekslerin geometrik yapıları hakkında bilgi vermektedir. **TRIPODAL** yapıların Ni(II) ve Pd(II) kompleksleri kare düzlem veya tetrahedral geometri göstermektedir. Bu sonuçlar d^8 metal iyonu düzenine sahip olan Ni(II) ve Pd(II) komplekslerinin yapısını doğrulamaktadır. (Cotton and Wilkinson 1988; Deveci ve İrez 1996) paramanyetik Ni(II) kompleksi 2.85 BM manyetik susseptibilite değerine sahiptir ki, bu iki çiftleşmemiş elektrona karşılık gelen 2.83 BM değerine uymasına rağmen Pd(II) kompleksleri diyamanyetik özellik göstermesinden dolayı kare düzlem geometri oluşturduğu düşünülmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre de Ni(II)

komplekleri tetrahedral yapıya sahipken Pd(II) komplekslerinin kare düzlem yapıda olduğunu ispatlamaktadır. 2,4,6-Tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TIPA-TRIPOD**, 2,4,6-tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TPI-TRIPOD** ve 2,4,6-tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **THPI-TRIPOD** ligandlarının Co(II) ve Cu(II) kompleksleri paramanyetik ve sırasıyla 1.63-1.94-1.90 ve 1.70-1.75-1.85 BM değerlerine sahiptir. Bu sonuçlara göre **TRIPODAL** Co(II) ve Cu(II) komplekslerinin kare düzlem yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. Zn(II) ve Cd(II) kompleksleri diyamanyetik özellik göstermektedir. Zn(II) ve Cd(II) komplekslerinde geometrinin ne olduğu hakkında manyetik susseptibilite ölçümlerinden kesin bir sonuca varılamamaktadır.

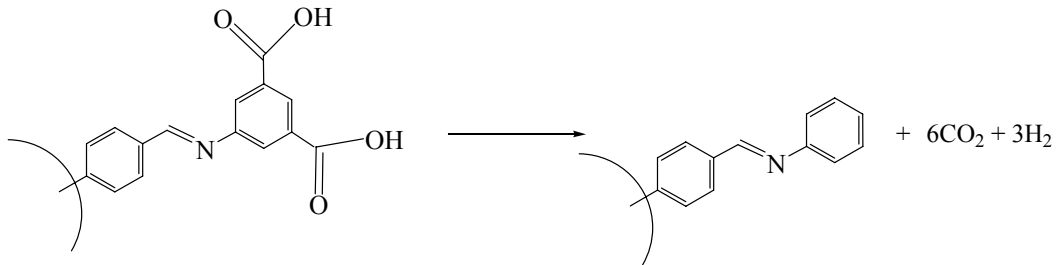
2,4,6-tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDCPI-TRIPOD**, 2,4,6-tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TCPI-TRIPOD**, 2,4,6-tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TNPI-TRIPOD**, 2,4,6-tris(3,4-dihidroksifenilettilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDHPI-TRIPOD** ligandları-nın, $[\{Fe(salen)\}_2O]$, $[\{Fe(saloph)\}_2O]$, $[\{Cr(salen)\}_2O]$, $[\{Cr(saloph)\}_2O]$ köprülü komplekslerinde ölçülen manyetik susseptibilite değerlerinde köprülü **TRIPODAL** komplekslerin geometrileri hakkında bilgi vermektedir. **TRIPODAL** ligandların d^5 metal iyonu düzenine sahip $[\{Fe(salen)\}_2O]$ ve $[\{Fe(saloph)\}_2O]$ köprülü kompleksleri paramanyetik ve sırasıyla 1.97-1.59-1.63-1.65 BM ve 1.99-1.75-1.67-1.70 BM değerlerine sahiptir. Bu sonuçlara göre **TRIPODAL** $[\{Fe(salen)\}_2O]$ ve $[\{Fe(saloph)\}_2O]$ komplekslerinin oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. **TRIPODAL** ligandların d^3 metal iyonu düzenine sahip $[\{Cr(salen)\}_2O]$ ve $[\{Cr(saloph)\}_2O]$ köprülü kompleksleri de paramanyetik ve sırasıyla 3.50-3.55-3.35-3.40 BM ve 3.35-3.40-3.45-3.55 BM değerlerine sahiptir. Bu sonuçlara göre **TRIPODAL** $[\{Fe(salen)\}_2O]$ ve $[\{Fe(saloph)\}_2O]$ komplekslerinin oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir (Kopel ve ark. 1998).

TRIPODAL ligandlar hakkında şimdiye kadar bir çok literatüre rastlanılmasına karşılık, **TRIPODAL** kompleksleri hakkında çok az çalışmaya rastlanılmıştır ve bu komplekslerin özellikleri hakkında yeterli bilgi bulunmamaktadır. Elde edilen **TRIPODAL** komplekslerin DMSO ve DMF'de çözünmektedir. Ancak kompleks oluşumu sırasında çözünme ve kompleksleşme

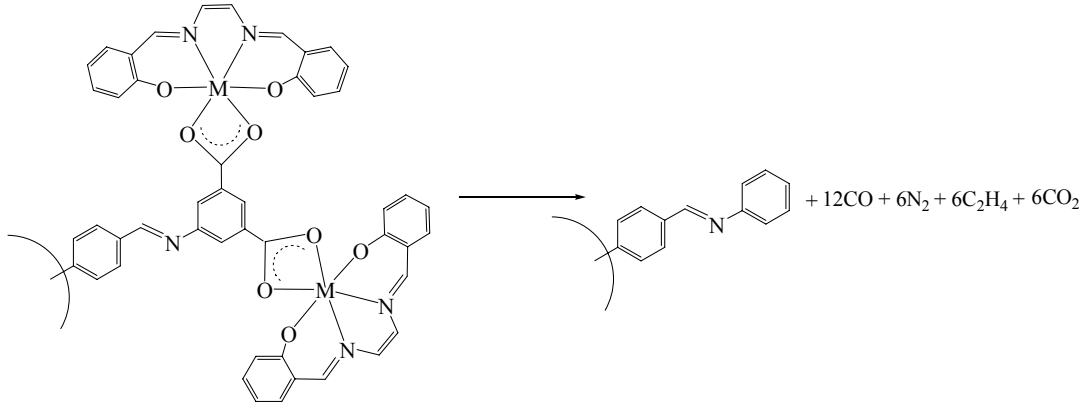
reaksiyonu ard arda gerçekleşmekte ve renk değişimi ile kompleksleşmenin tamamlandığı anlaşılmaktadır. Elde edilen kompleksler hiçbir çözücünde çözünmemektedir. Bu yüzden de kristallendirme ile saflaştırılamamış olup, sadece sıcak çözücülerle yıkanarak saflaştırılmıştır.

Sentezlenen 2,4,6-tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDCPI-TRIPOD**, 2,4,6-tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TNPI-TRIPOD**, 2,4,6-tris(3,4-dihidroksifeniletilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDHPI-TRIPOD** ligandları ve 2,4,6-tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDCPI-TRIPOD**'un [$\{Fe(salen)\}_2O$] köprülü kompleksi 0-600 °C arasında TGA/DTA ölçümleri yapıldı. Analizler sonuçlarından yapılan yorumlar şöyledir;

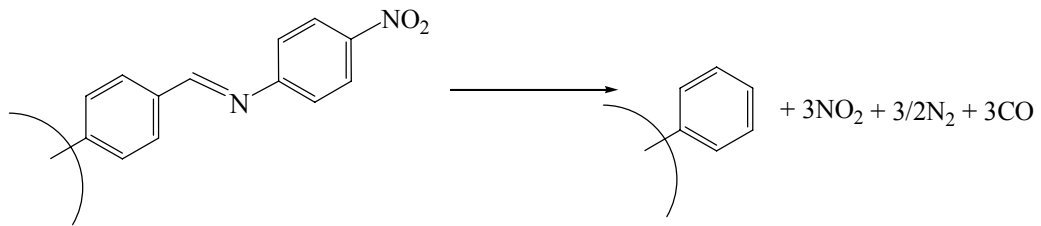
2,4,6-tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDCPI-TRIPOD** 'un TGA/DTA diyagramına göre, bileşik muhtemelen aşağıdaki reaksiyona uygun olarak bozunmaya uğrar. İlk olarak gaz halinde CO_2 ve H_2 ortamdan uzaklaşmakta ve 374 °C'de %29 kütle kaybı olduğu gözlenmektedir (Teorik: %26). Fakat 600 °C'de hala madde tükenmediği için kütle kaybı devam etmektedir.



2,4,6-tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDCPI-TRIPOD**'un [$\{Fe(salen)\}_2O$] köprülü kompleksinin TGA/DTA diyagramına göre, bileşik muhtemelen aşağıdaki reaksiyona uygun olarak bozunmaya uğrar. İlk olarak gaz halinde CO_2 , N_2 ve C_2H_4 ortamdan uzaklaşmakta ve 220 °C'de %22 kütle kaybı olduğu gözlenmektedir ve ikinci bozunmada gaz halinde CO_2 ortamdan uzaklaşmakta ve 317 °C'de kütle kaybı %28 olduğu gözlenmiştir. Toplam kütle kaybı %50.44 olarak tespit edilmiştir (Teorik: %57.51). Fakat 600 °C'de hala madde tükenmediği için kütle kaybı devam etmektedir.

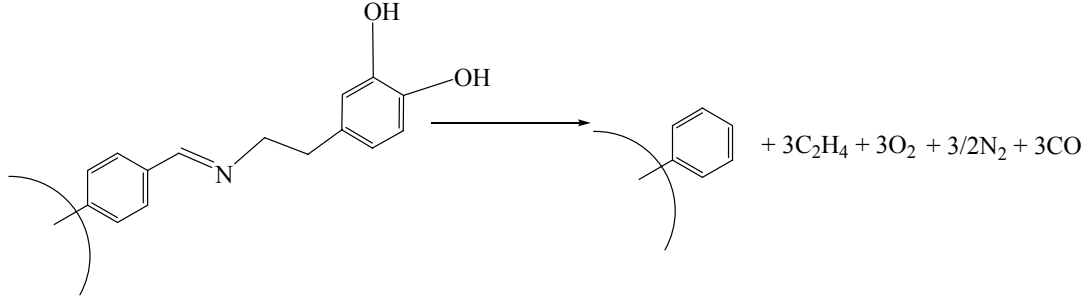


2,4,6-tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TNPI-TRIPOD'** un TGA/DTA diyagramına göre, bileşik muhtemelen aşağıdaki reaksiyona uygun olarak bozunmaya uğrar. İlk olarak gaz halinde NO₂ ortamdan uzaklaşmakta ve 157 °C'de %17.20 kütle kaybı olduğu gözlenmektedir ve ikinci bozunmada gaz halinde N₂ ve CO ortamdan uzaklaşmakta ve 229 °C'de kütle kaybı %18.97 olduğu gözlenmiştir. Toplam kütle kaybı %36.17 olarak tespit edilmiştir (Teorik: %40.68). Fakat 600 °C'de hala madde tükenmediği için kütle kaybı devam etmektedir.



2,4,6-tris(3,4-dihidroksifeniletlimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **TDHPI-TRIPOD'** un TGA/DTA diyagramına göre, bileşik muhtemelen aşağıdaki reaksiyona uygun olarak bozunmaya uğrar. İlk olarak gaz halinde C₂H₄ ve O₂ ortamdan uzaklaşmakta ve 235 °C'de %21.27 kütle kaybı olduğu gözlenmektedir ve ikinci

bozunmada gaz halinde N_2 ve CO ortamdan uzaklaşmakta ve $292\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kütle kaybı %18.91 olduğu gözlenmiştir. Toplam kütle kaybı %40.18 olarak tespit edilmiştir (Teorik: %40.53). Fakat $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de hala madde tükenmediği için kütle kaybı devam etmektedir.



Sonuç olarak bu çalışmada, literatürde rastlanmayan 7 TRIPODAL ligand ve bunların $Ni(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Pd(II)$ ve $Cd(II)$ asetat tuzları ve $[Fe(salen)_2O]$, $[Fe(saloph)_2O]$, $[Cr(salen)_2O]$ ve $[Cr(saloph)_2O]$ kompleksleri sentezlendi. Bunların yapıları ^1H NMR, FT-IR, manyetik susseptibilite, elementel analiz, TGA/DTA termal analiz yöntemleri ile aydınlatılmaya çalışıldı (Karipcin, F. 2001).

6.KAYNAKLAR

- Bader, B.A., 1975, "Heterocyclic Organic Pigments for Plastics", Chem. Abst., 83, 1810.
- Bader, H. and Smyth, M.N., 1963, "s-Triazines. I. Reactions of Vinylmagnesium Chloride with Cyanuric Chloride", Am. Cyan. Com. Org. Chem. Div., 29, 952.
- Bozoğlan, M., 2000, "Bir Alkilamino-s-Triazin Glioksim Sentezi ve Bazı Geçiş Metalleri ile Komplekslerinin Hazırlanması", Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Candlin, J.P., Taylor, K.A. and Thompson, D. T., 1968, "Reactions of Transition Metal Complexes", Elsevier, Amsterdam, 87.
- Carofiglio, T., Varotto, A. and Tonellato, U., 2004, "One Pot Synthesis of Cyanuric Acid-Bridged Porphyry-Porphyrin Dyads", J. Org. Chem., 69, 8121.
- Cotton, F.A. and Wilkinson, G., 1988, "Advanced Inorganic Chemistry", p. 725, John Wiley-Sons, New York, U.S.A.
- Csaszar, I., Marvay, I. and Hrczeg, O., 1987, "Study of 5-Nitro-2-furaldehyde Derivatives, II.", Chem. Abst., 107, 7153.
- Çelik, C., Tümer, M. and Serin, S., 2002, "Complexes of Tetradentate Schiff Base Ligands with Divalent Transition Metals", Synth. And React. İnorg. Met.-Org. Chem., 32, 1839.
- D'alelio, G.F. and Becker, R.H., 1959, "Preparation of Some Sulfonylhydrazide Derivatives of s-Triazine", Dept. Chem. Un. Notre Dame, 24, 1959.
- D'alelio, G.F. and Harry, J.W., 1958, "Preparation of Some Sulfanilamide Derivatives of s-Triazine", Dept. Chem. Un. Notre Dame, 24, 1959.
- Dotson, D.L., 1996, "Part 1. The Mesomorphic Properties of Aryloxy-s-Triazines and Their Analogs, Part 2. The Synthesis and Polymerization Behavior Aminonitriles and Related Compounds", Doktora Tezi, Virginia Polytechnic Institute, Blackburg, Virginia.

- Dudley, J.R., Thurston, J.T., Kaiser, D.W., Hechenbleikner, I., Schaefer, F.C. and Hansen, D.H., 1951, "Cyanuric Chloride Derivates. I. Aminochloro-s-triazines", J. Am. Chem. Soc., 73, 2981.
- Dudley, J.R., Thurston, J.T., Schaefer, F.C., Hull, C.J., Hansen, D.H. and Adams, P., 1950, "Cyanuric Chloride Derivates. VII. Transesterification Reactions of Alkoxy-s-triazines. Polyammelide Ethers", J. Am. Chem. Soc., 73, 2999.
- Fessenden, J.R. and Fessenden, J.S., 1990, "Organik Kimya", Tercüme, Uyar, T. Gazi Üniversitesi, Ankara.
- Figueiredo, J.L., Silva, A.R., Freire, C., Castro, B. and Freitas, M.M.A., 2001, "Anchoring of a Nickel(II) Schiff Base Complex onto Activated Carbon Mediated by Cyanuric Chloride", Microporous and Mesoporous Materials, 46, 211.
- Ford, W.E. and Rodgers, A.J., 1994, "Interfacial Electron Transfer in Colloidal SnO₂ Hydrosois Photosensitized by Electrostatically and Covalently Attached Ruthenium(II) Polypyridine Complexes", J. Phys. Chem., 98, 3822.
- Gamez, P., Hoog, D.P., Dressen, W.L. and Reedijk, J., 2002, "New Polydentate and Plynucleating N-donor Ligands from Amines and 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazine", Tetrahedron Letters, 43, 6783.
- Graham, T.W., 1988, "Solomons Organic Chemistry", U.S.A.
- Gu, H., Ma, H.M. and Liang, S.C., 2001, "A Novel Water-Soluble Fluorescent Probe for The Determination of Methylamine", J. Anal. Chem., 371, 570.
- Gül, A. and Bekaroğlu, Ö., 1983, "Synthesis of N,N'-Bis(4'-benzyl[15-Crown-5])-diaminoglyoxime and its Complex with Cu(II), Ni(II), Co(II), Pt(II), Pd(II) and UO₂(VI), J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2537.
- Gündüz, T., Kılıç, E., Atakol, O. and Köseoğlu, F., 1989, "Titrations in non-aqueous media. Part XVII. Potantionmetric Investigations of effects of several electron-donating and withdrawing substituents on basicity of azomethine group of salicylideneaniline in nitrobenzene solvent", Analyst, 114, 475.

- Harper, G.B., 1975, "Resuable Glass-Bound pH Indicators", *Analytical Chem.*, 47, 348.
- Hu, T.Q., Osmond, D.A. and Schmidt, J.A., 2004, "Design, Synthesis and Fibre-Reactivity Study of A Water, Soluble, Monochloro-s-triazinly Hindered Nitroxide on Mechanical Pulps", *Poly. Degr. Stability*, 83, 547.
- Jan, J.Z., Huang, B.H. and Lin, J.J., 2003, "Facile Preparation of Amphiphilic Oxyethylene Block Copolymers by Selective Triazine Cuopling", *Polymer*, 44, 1003.
- Janietz, D., Goldmann, D., Schmidt C. and Wendorff J.H., 1998, "Liquid Crystalline 1,3,5-Triazine Incorporating Rod-Like azobenzene Sub-Units", *Liquid Crystals*, 25, 711.
- Janzen, G.J., Bancroft, E.E. and Blount, H.N., 1979, "Spin Trpping with Covalently Immobilized α -Phenyl-N-[(1-hydroxy-2-methyl)-2-propyl] Nitron", *J. Pys. Chem.*, 84, 557.
- Kaiser, D.W., Thurston, J.T., Dudley, J.R., Schaefer, F.C., Hechenbleikner, I. and Hansen, D.H., 1950, "Cyanuric Chloride Derivates. II. Substituted Melamines", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2984.
- Kandil, S.S., El-Dissouky, A. and Ali, G.Y., 2004, "Cobalt(II) and Copper(II) Complexes of (2-Acetylpyridine)-(5,6-Diphenyl-[1,2,4]Triazin-3-yl) Hydrazone", *J. Coord. Chem.*, 57, 105-113.
- Karataş, İ. and Uçan, H.İ., 1998, "The Synthesis of Biphenylglyoxime and Bis(phenyloxime) and Their Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II)" *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28, 383.
- Karipcin, F., 2001, "Bis(fenilglioksim)metan Türevleri ve Metal Komplekslerin Sentezi", *Doktora Tezi*, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- Khalil, S.M.E. and Emara, A.A., 2002, "Asymetric Schiff Base (N_2O_3) Complexes as Ligands Towards Mn(II), Fe(III) and Co(II) Synthesis and Characterization", *J. Coord. Chem.*, 55, 17-32.

- Kılıç, E. and Gündüz, T., 1986, "Titrations in non-aqueous media. Part I. Determination of factors influencing the basicity of Schiff bases in nitrobenzene solvent" *Analyst*, III, 949
- Kober, E., 1961 "The Reactions of Ketone Diethyl acetal with Cyanuric Chloride", *Olin Mathiesson Chem. Corp.*, 26, 4705.
- Koçak, N., 1998, "İmin Oksimlerin Sentezi Ve Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Lee, C.J., Lee, J.S. and Chang, J.Y., 2002, "Synthesis of a Polymerizable Discotic Liquid Crystalline Compound with a 1,3,5-Triazine Core", *Tetrahedron Letters*, 43, 3863.
- Lowe, C.R. and Yang, X., 2003, "Synthesis of Novel Rigid Triazine-Based Calix[6]arenes", *Tetrahedron Letters*, 44, 1359.
- Lowe., C.R., Teng, S.F., Sproule, K. and Husain., A., 2000, "Affinity Chromatography on Immobilized Biomimetic Ligands Synthesis, Immobilization and Chromatographic Assessment of an Immunoglobulin G-binding Ligand", *J. Chromatography B*, 740, 1.
- Luo,G., Xu, L. And Poindexter G.S., 2002, "A Novel Solid-Phase Chlorinating Reagent for the Synthesis of Acyl Chlorides", *Tetrahedron Letters*, 43, 8909.
- Ma, H., Wang, Z. and Su, M., 2002, "New Triazine Spectroscopic Reagent for The Separation of DL-Amino Acids by Micellar Electrokinetic Chromatography", *J. Chromatography A.*, 955, 125.
- Ma, Q., Ma, H., Wang, Z., Su, M., Xiao, H. and Liang, S., 2001, "Synthesis of Novel Chemiluminescent Reagent for The Determination of Hydrogen Peroxide in Snow Waters", *Talanta*, 53, 983.
- Mahler , J. and Rafler, G., 1999, "Madified Melamine Resins for Optical Applications", *Optical Materyals*, 12, 363.
- Marck, H. F. 1980. "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3, 468.

- Marks, T.J., Zhu, P., Kang, H., Facchetti, A., Evmeneko, G. and Dutta, P., 2003, "Vapor Phase Self-Assembly of Electrooptic Thin Films via Triple Hydrogen Bonds", *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 11496.
- Massllorens, J., Roglans, A., Manas, M.M. and Parella T., 2004 "Novel Homo and Heterobimetallic Palladium(0) and Platinum(0) Complexes of Olefinic Mono-, Bis-, and Tris-Macrocyclic Ligands", *Organometallics*, 23, 2533.
- Moller, C. R. 1966. "Chemistry of Organic Compounds", 3rd Edition, Philadelphia. W. B. Saunders Company.
- Nakamura, A., Konishi, A. and Otsuka, S., 1979, "Chiral Metal Complexes Cobalt(II) and Some Other Transition-Metal Complexes of Chiral vic-Dioximate Ligands Derived from D-Camphor and L-Pinene", *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 488.
- Nangia A., Jetti, R.K.R., Thallapally, P.K., Xue, F. and Mak, T.C.W., 2000 "Hexagonal Nanoporous Hosty Structures Based on 2,4,6-Tris-4-(halophenoxy)-1,3,5-triazines (Halo = Chloro, Bromo)", *Tetrahedron*, 56, 6707.
- Nesmeyanov, A. N. and Nesmeyanov, N. A. , 1974."Fundamental Organic Chemistry" 2,166, Moskow Mir Published. (İngilizce Tecüme).
- Oskay, E., "Organik Kimya", 1998, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
- Parekh, J., Inamdhar, P., Nair, R., Baluja, S. and Chanda, S., 2005, "Synthesis and Antibacterial Activity of Some Schiff Bases Derived from 4-Aminobenzoic Acid", *J. Serb. Chem. Soc.*, 70, 1155.
- Patai, S.,1970. "The Chemistry of the Carbon-nitrogen Double Bond" London.
- Patel, H.S. and Patel, V.C., 2001, "Polyimides Containing an s-Triazine Ring", *Designed Monomers and Polymers*, 4, 369.
- Patel, P.M. and Patel, K.C., 2000 "Synthesis and Characterisation of Polyesters Based on s-Triazine", *Euro. Poly. J.*, 36, 861.
- Patel, V.C. and Patel, H.S., 2000, "New Monomers for Polyimides", *Designed Monomers and Polymers*, 3, 191.

- Paul, P., Tyagi, B., Bilakhiya, K.A., Dastidar, P. and Suresh E., 2000, "Metal-Assited Unusual Hydroxylation at the Carbon Atom of the Triazine Ring in Dinuclear Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes Bridged by 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine: Synthesis, Structural Characterization, Stereochemistry, and Electrochemical Studies", *Inorg. Chem.*, 39,14.
- Pfeifer., 1932. "Tricyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe". *Ann. Chem.* (492): 81.
- Pilkington, N.H. and Robson, R., 1970, "By reaction of 5-methylisophthalaldehyde with 1,3-diaminopropane in the presence of various metal salts the following complexes have been isolated: $\text{MCu}_2\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MCu}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MCu}_2(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MNi}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MCo}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{MFe}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{MMn}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MZn}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{MH}_2)\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ where MH_2 " *Aust. J. Chem.*, 23, 11, 2225.
- Prager, B., Jacobson, P., Schmidt, P., and Stern, D., 1925,"For Review on Phenylglyoxime" *Beilsteins Hand Buch der Organischen Chemie* 2th ed, Vol. VII, Springer Verlag, Berlin, pp. 672-673, 2nd suppl, F. Richer., Ed., 1948 pp. 601.
- Qian, Y., Gu, Y., Chen, L., Shi, L., Ma, J. and Yang, Z., 2003, "Synthesis of C_3N_4 and Graphite by Reacting Cyanuric Chloride with Calcium Cyanamide", *Letter to the Editor / Carbon*, 41, 2653.
- Rothkopf., H. W. And Woecherle, D. 1978. "Azomethine metal-komplex pigments". *Chem. Abs.* (88) 84852
- Sakairi, N., Liu, X.D., Tokura, S., Haruki, M. and Nishi, N., 2002, "Surface Modification of Nonporous Glass Beads with Chitosan and Their Adsorption for Transition Metal Ions", *Carbohydrate Polymers*, 49, 103.
- Salunkhe, M.M., Kavitate, B.P. and Patil, S.V., 1997, "Binding of Oligonucleotides by Use of Nonnucleotide Linkers", *Tetrahedron*, 53, 321.
- Sasaki, T. and Tahmassebi, D.C., 1994, "Synthesis of a New Trialdehyde Template for Molecular Imprinting", *J. Org. Chem.*, 59, 679.

- Schaefer^a, F.C., Dudley, J.R. and Thurston, J.T., 1950, "Cyanuric Chloride Derivates. VI. Rearrangement Reactions of 2,4-Dialkoxy-6-amino-s-triazines", J. Am. Chem. Soc., 73, 2996.
- Schaefer^b, F.C., Dudley, J.R. and Thurston, J.T., 1950, "Cyanuric Chloride Derivates. VIII. Vinylamino-s-triazines", J. Am. Chem. Soc., 73, 3004.
- Schaefer^c, F.C., Thurston, J.T. and Dudley, J.R., 1950, "Cyanuric Chloride Derivates. IV. Aryloxy-s-triazines", J. Am. Chem. Soc., 73, 2990.
- Schiff, H. 1869. "Untersuchungen Über Salicinderivate", Ann. Chem. 150-197.
- Serin, S. And Bekaroğlu, Ö., 1983."Synthesis and Complex Formation of Stereoizomers of 1,3-Diphenyl-2-thioxa-4,5-bis(hidroxyimino)imidazole", Z. Anorg. Allgem. Chem. , 496, 192.
- Smith, P.A.S. 1966. "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds". Vol II, New York, p. 29-68
- Srinivas, K., Srinivas, U., Jayathirtha, R., Bhanuprakash, K., Kishore, K.H. and Murty, U.S.N., 2005, "Synthesis and Antibacterial Activity of 2,4,6-tri Substituted s-Triazines", Bio. & Med.Chem. Let., 15, 1121.
- Studzinskii. O.P., Polyakov, Y.N. and Ponomerava, R.P. 1984. "Use of polyazomethines for the photostabilization of cellulose triacetate", Chem. Abst. 112..
- Su, M., Ma, H., Ma, Q., Wang, Z., Xiao, H. and Liang, S., 2001, "Fluorescent Labeling of Phenol Using 8-(4,6-Dichloro-1,3,5-triazinylamino)quinoline", Analytica Chimica Acta, 426, 51.
- Sul'din, A. V., Zalesov, v.s. and Sribnaya, L. L., 1976. "Biological activity of some complexes of nitro compounds". Chem. Abst., 88, 131040
- Tahmassebi, D.C. and Sasaki T., 1998, "Synthesis of a Three-Helix Bundle Protein by Reductive Amination", J. Org. Chem., 63, 728-731.
- Takagi, K., Hattori, T., Kunisada, H. and Yuki, Y., 2000, "Triazine Dendrimers by Divergent and Convergent Methods", J. Poly. Sci. Part A: Poly. Chem., 38, 4385.

- Tan, N. and Bekaroğlu, Ö., 1983. "Synthesis of Some Organometallic Compounds of 1,2-Acenaphthylene-Dione Dioxime and Comparison with B Model Compounds", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13, 667-682.
- Thurston, J.T., Schaefer, F.C., Dudley, J.R. and Hansen, D.H., 1950, "Cyanuric Chloride Derivates. V. Reaction of Alkoxy-s-triazines and Aryloxy-s-triazines with Amines", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2992.
- Thurston, J.T., Dudley, J.R., Schaefer, F.C., Hansen, D.H., Hull, C.J., and Adams, P., 1950, "Cyanuric Chloride Derivates. III. Alkoxy-s-triazines", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2986.
- Tillitson, E.W., Banks, K.C., Gruhzit, O.M. and Controulis, J., 1944, "Arylaminoheterocycles. III. Arsenicals of Anilinotriazines", *Contribution From The Reserch and Biological Laboratories of Parke, Davis&Company*, 1771.
- Tümer, et. all., 1999. "Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligands", *Transition Met. Chem.*, 414.
- Uçan, H.I. and Mirzaoglu, R., 1990. "Synthesis and Complex Formation of Six New Unsymmetrical vic-Dioximes", *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 20, 437.
- Wang, Z.G., Sui, Y., Liu, Y.G., Gao, J., Zhu, Z.K. and Huang, D.Y., 1999, "Study on Side-Chain Second-Order Nonlinear Optical Polyimides Based on Novel Chromophore-Containing Diamines. I. Synthesis and Characterization", *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, 37, 4330.

7.EKLER

Bu bölümde sentezlenen ligandların ve metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri, IR Spektrumları, ^1H -NMR Spektrumları ve DTA/TGA Diyagramları verilmiştir.

7.1. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri

7.2. Ligandların ve Metal Komplekslerinin Karakteristik FT-IR Spektrumları

7.3. Ligandların ^1H NMR Spektrumları

7.4. Bazı Ligandların ve Metal Komplekslerinin TGA/DTA diyagramları

Tablo 7.1.- Ligandların ve Bunların Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri.

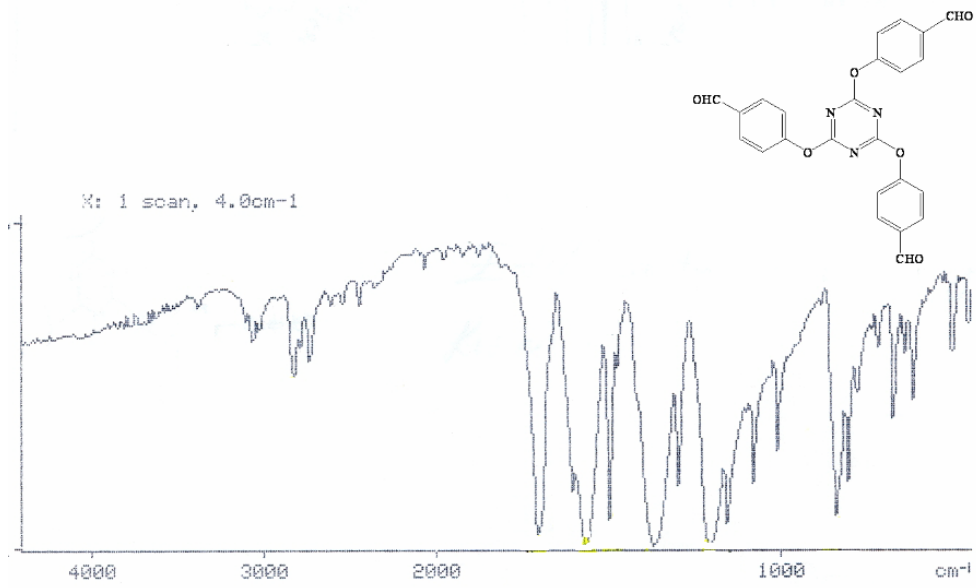
Bileşikler	Formüller	μ_{eff} B.M.	Renk	E.N. °C	Verim %
TRIPOD	$\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$	-	Beyaz	174	85
TIPA-TRIPOD	$\text{C}_{48}\text{H}_{36}\text{N}_{12}\text{O}_6$	-	Açık sarı	300>	75
[TIPA-TRIPOD Co_3]	$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Co}_3$	1.63	Açık Kahverengi	300>	66
[TIPA-TRIPOD Cu_3]	$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Cu}_3$	1.70	Yeşil	240	70
[TIPA-TRIPOD Ni_3]	$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Ni}_3$	2.75	Kahverengi	225	62
[TIPA-TRIPOD Zn_3]	$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Zn}_3$	Dia	Sarı	221	50
[TIPA-TRIPOD Pd_3]	$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Pd}_3$	Dia	Koyu kahverengi	300>	68
[TIPA-TRIPOD Cd_3]	$\text{C}_{54}\text{H}_{48}\text{N}_{12}\text{O}_{15}\text{Cd}_3$	Dia	Açık Sarı	300>	70
TPI-TRIPOD	$\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_9\text{O}_3$	-	Kahverengi	200	65
[TPI-TRIPOD Co_3]	$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Co}_3$	1.94	Açık Pembe	300>	75
[TPI-TRIPOD Cu_3]	$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Cu}_3$	1.75	Açık Yeşil	210	67
[TPI-TRIPOD Ni_3]	$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Ni}_3$	2.90	Kahverengi	235	72
[TPI-TRIPOD Zn_3]	$\text{C}_{54}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{O}_{15}\text{Zn}_3$	Dia	Sarı	225	68

Tablo 7.1.a'nın devamı.

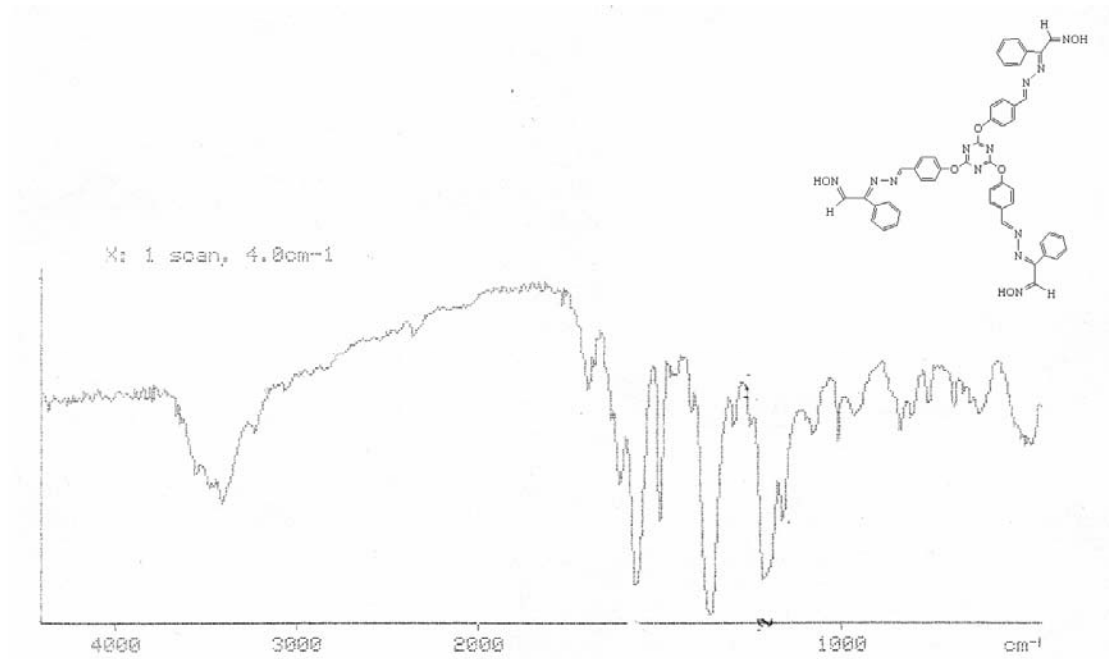
[TPI-TRIPODPd ₃]	C ₅₄ H ₅₁ N ₉ O ₁₅ Pd ₃	Dia	Açık Sarı	300>	86
[TPI-TRIPODCd ₃]	C ₅₄ H ₅₁ N ₉ O ₁₅ Cd ₃	Dia	Sarı	300>	84
THPI-TRIPOD	C ₄₂ H ₃₀ N ₆ O ₆	-	Açık Kahverengi	195	75
[THPI-TRIPODCo ₃]	C ₄₈ H ₄₂ N ₆ O ₁₅ Co ₃	1.90	Koyu Sarı	270	80
[THPI-TRIPODCu ₃]	C ₄₈ H ₄₂ N ₆ O ₁₅ Cu ₃	1.85	Yeşil	160	75
[THPI-TRIPODNi ₃]	C ₄₈ H ₄₂ N ₆ O ₁₅ Ni ₃	2.94	Açık Kahverengi	140	80
[THPI-TRIPODZn ₃]	C ₄₈ H ₄₂ N ₆ O ₁₅ Zn ₃	Dia	Sarı	180	65
[THPI-TRIPODPd ₃]	C ₄₈ H ₄₂ N ₆ O ₁₅ Pd ₃	Dia	Açık sarı	185	60
[THPI-TRIPODCd ₃]	C ₄₈ H ₄₂ N ₆ O ₁₅ Cd ₃	Dia	Koyu Sarı	200	65
TDCPI-TRIPOD	C ₄₈ H ₃₀ N ₆ O ₁₅	-	Sarı	300>	65
[TDCPI-TRIPOD SalenFe ₆]	C ₁₄₄ H ₁₂₁ N ₁₈ O ₂₈ Fe ₆	1.97	Kahverengi	300>	80
[TDCPI-TRIPODSalenCr ₆]	C ₁₄₄ H ₁₂₁ N ₁₈ O ₂₈ Cr ₆	3.50	Kırmızı	300>	70
[TDCPI-TRIPODSalophFe ₆]	C ₁₆₈ H ₁₂₁ N ₁₈ O ₂₈ Fe ₆	1.99	Turuncu	300>	85
[TDCPI-TRIPODSalophCr ₆]	C ₁₆₈ H ₁₂₁ N ₁₈ O ₂₈ Cr ₆	3.35	Koyu Kırmızı	300>	65

Tablo 7.1.b'nin devamı.

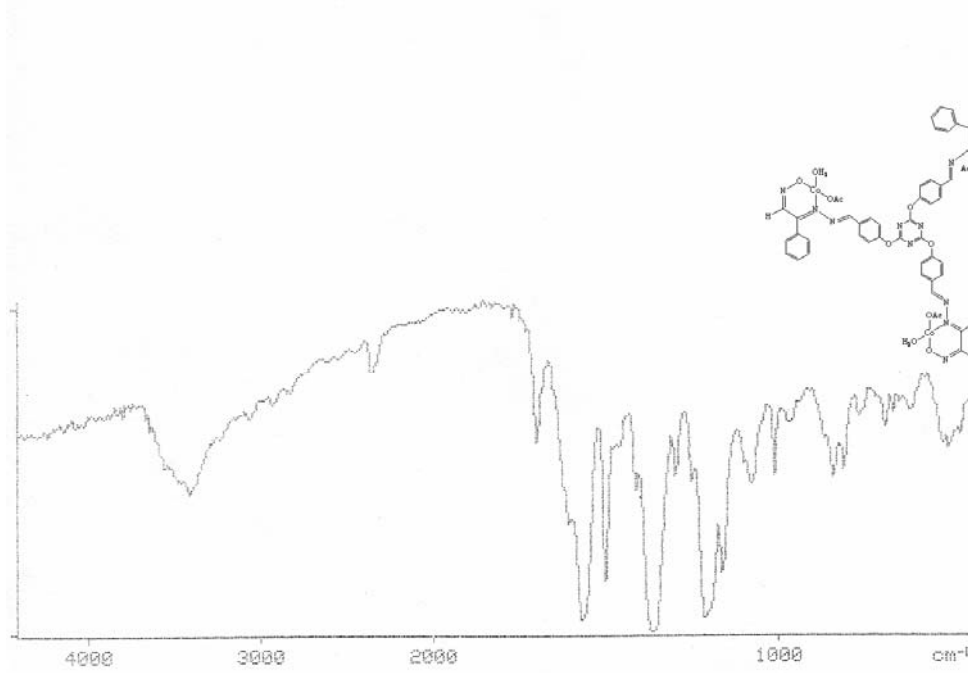
TCPI-TRIPOD	$C_{45}H_{30}N_6O_9$	-	Koyu Sarı	280	75
[TCPI- TRIPODSalenFe ₃]	$C_{96}H_{85}N_{12}O_{16}Fe_3$	1.59	Açık Kahverengi	165	80
[TCPI- TRIPODSalenCr ₃]	$C_{96}H_{85}N_{12}O_{16}Cr_3$	3.55	Kırmızı	255	65
[TCPI- TRIPODSalophFe ₃]	$C_{108}H_{85}N_{12}O_{16}Fe_3$	1.75	Turuncu	230	70
[TCPI- TRIPODSalophCr ₃]	$C_{108}H_{85}N_{12}O_{16}Cr_3$	3.40	Koyu Kırmızı	270	75
TNPI-TRIPOD	$C_{42}H_{27}N_9O_9$	-	Açık Sarı	155	70
[TNPI- TRIPODSalenFe ₃]	$C_{90}H_{73}N_{15}O_{16}Fe_3$	1.63	Açık Kahverengi	190	80
[TNPI- TRIPODSalenCr ₃]	$C_{90}H_{73}N_{15}O_{16}Cr_3$	3.35	Kırmızı	245	75
[TNPI- TRIPODSalophFe ₃]	$C_{102}H_{73}N_{15}O_{16}Fe_3$	1.67	Koyu Kırmızı	235	80
[TNPI- TRIPODSalophCr ₃]	$C_{102}H_{73}N_{15}O_{16}Cr_3$	3.45	Kahverengi	230	75
TDHPI-TRIPOD	$C_{48}H_{42}N_6O_9$	-	Beyaz	165	80
[TDHPI- TRIPODSalenFe ₃]	$C_{96}H_{80}N_{12}O_{16}Fe_3$	1.65	Kırmızı	260	80
[TDHPI- TRIPODSalenCr ₃]	$C_{96}H_{80}N_{12}O_{16}Cr_3$	3.40	Sarı	255	80
[TDHPI- TRIPODSalophFe ₃]	$C_{108}H_{82}N_{12}O_{16}Fe_3$	1.70	Açık Sarı	280	75
[TDHPI- TRIPODSalophCr ₃]	$C_{108}H_{82}N_{12}O_{16}Cr_3$	3.55	Kahverengi	270	70



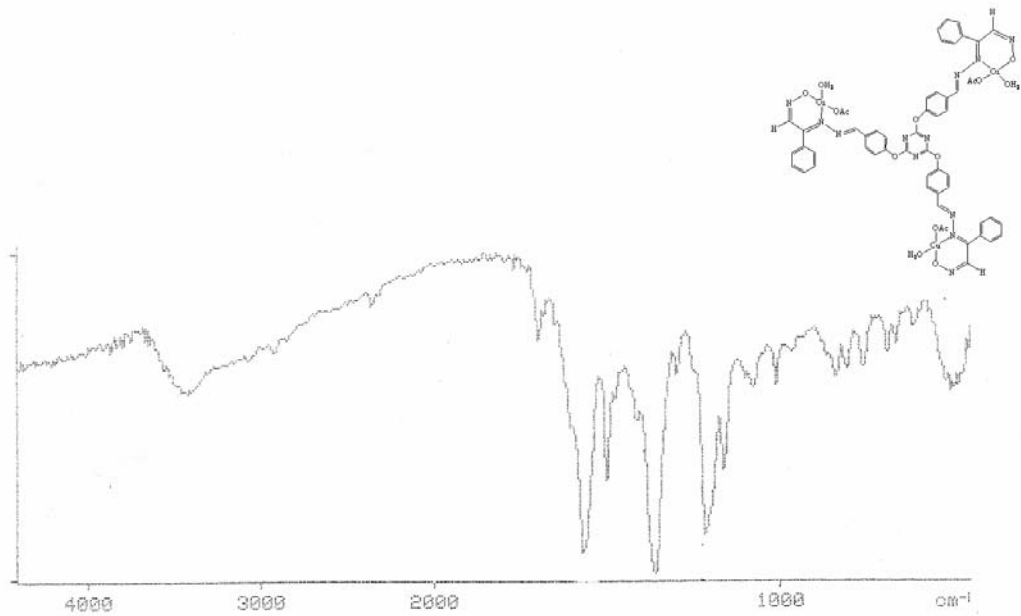
Şekil 7.2.1- 2,4,6-Tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TRIPOD)'un FT-IR Spektrumu.



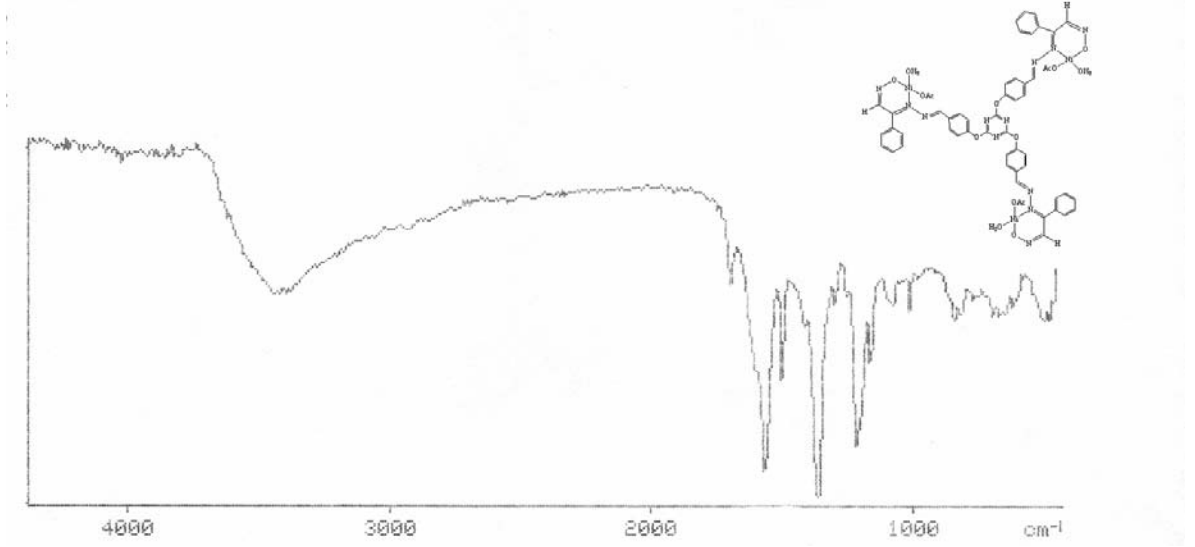
Şekil 7.2.2- 2,4,6-Tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TIPA-TRIPOD)'un FT-IR Spektrumu.



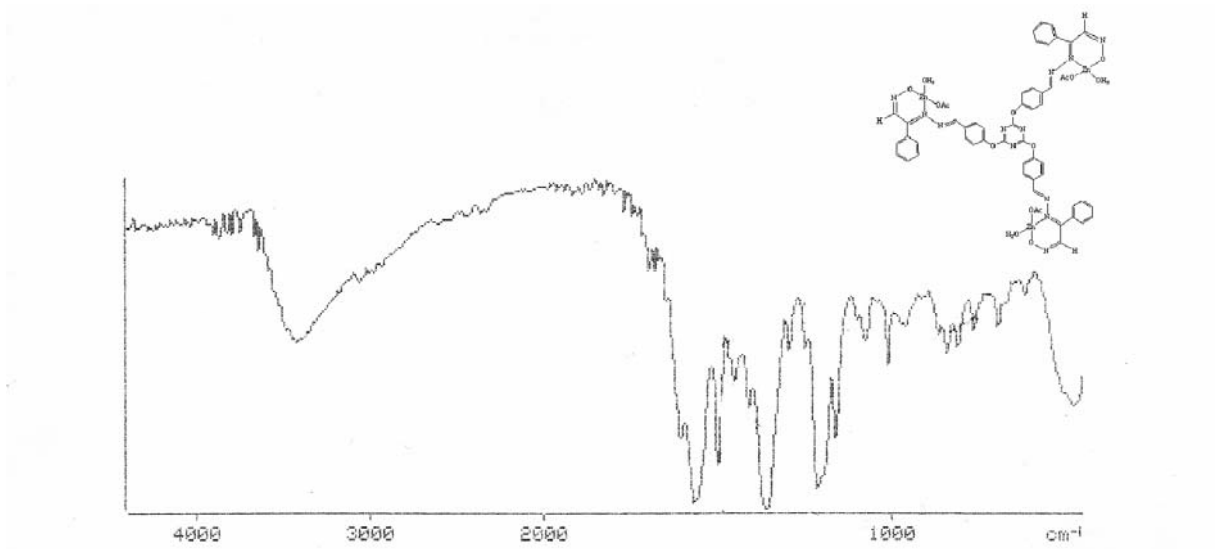
Şekil 7.2.3- 2,4,6-Tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TIPA-TRIPOD)'un Co(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



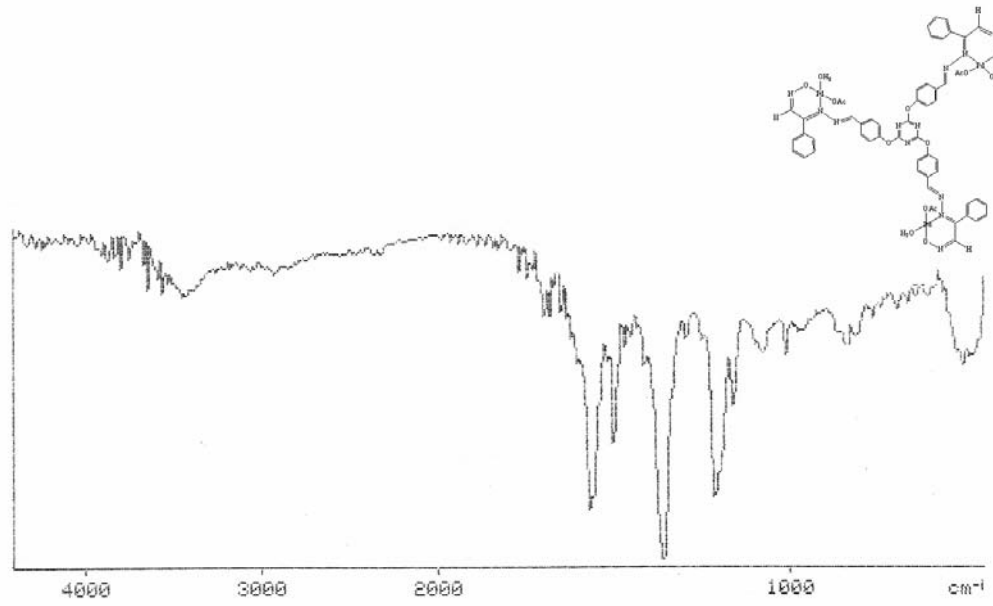
Şekil 7.2.4- 2,4,6-Tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TIPA-TRIPOD)'un Cu(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



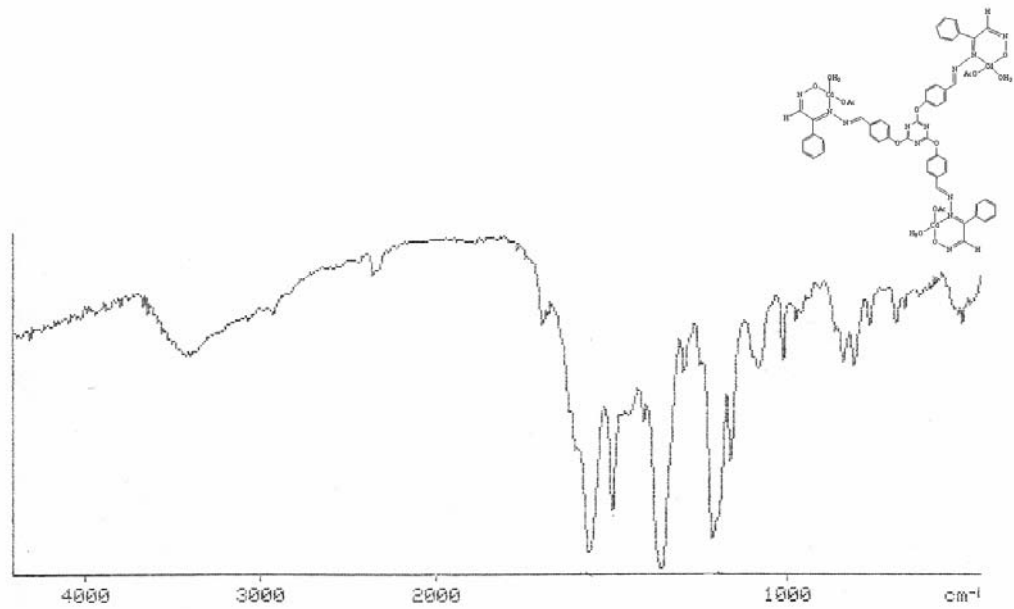
Şekil 7.2.5- 2,4,6-Tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TIPA-TRIPOD)'un Ni(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



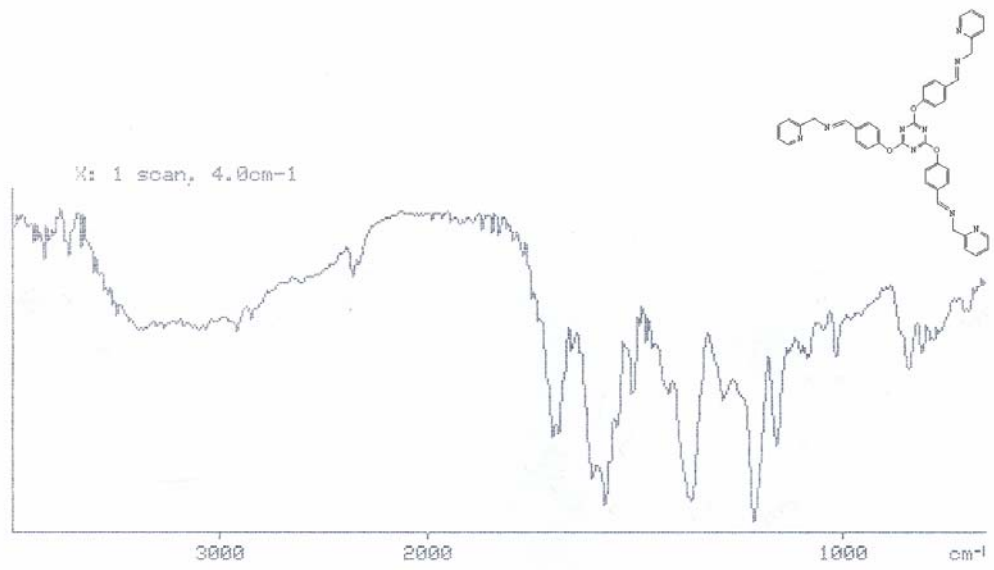
Şekil 7.2.6- 2,4,6-Tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TIPA-TRIPOD) 'un Zn(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



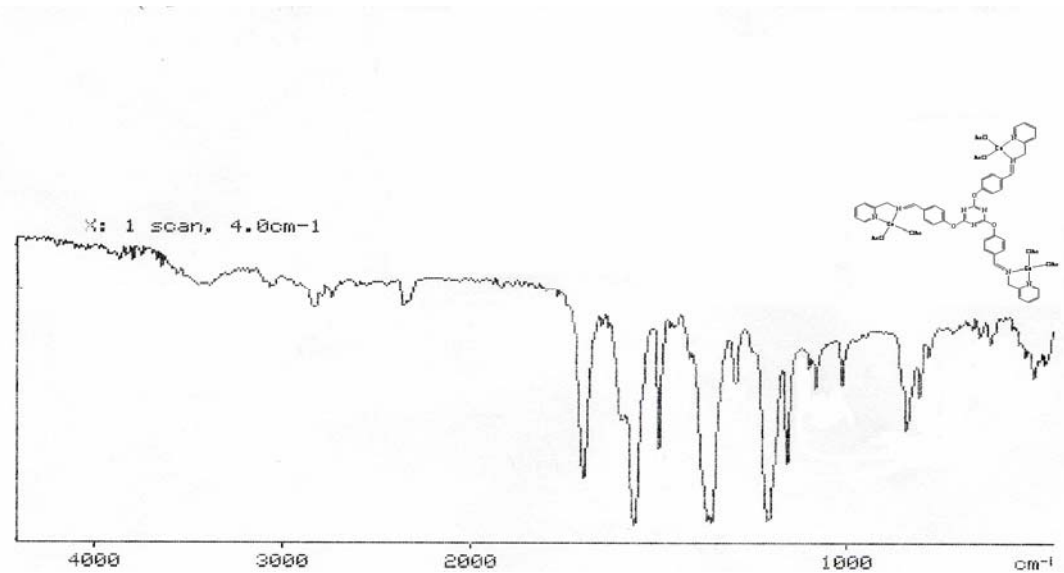
Şekil 7.2.7- 2,4,6-Tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TIPA-TRIPOD)'un Pd(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



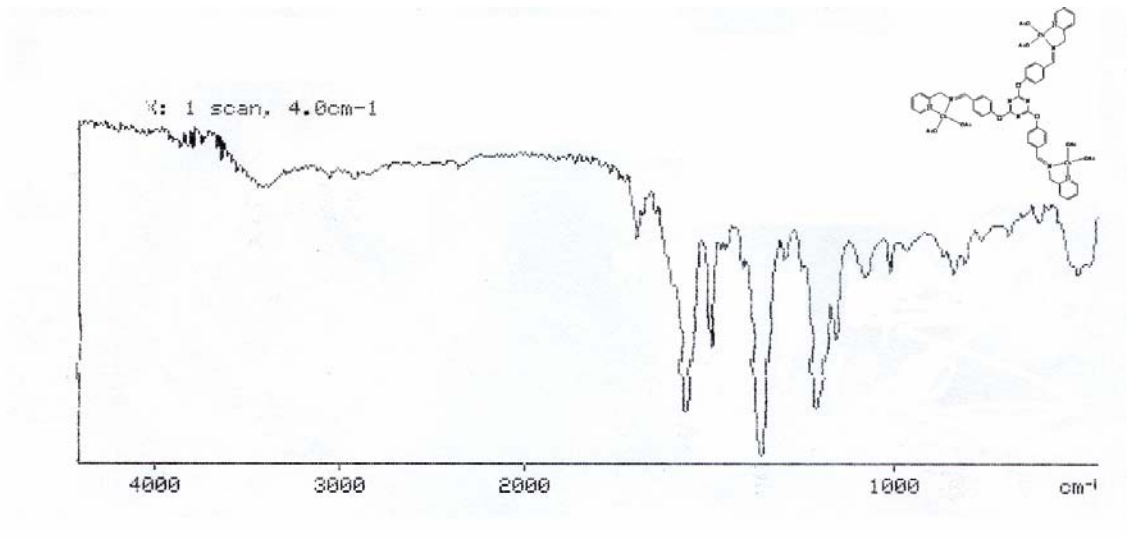
Şekil 7.2.8- 2,4,6-Tris(isonitrosofenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TIPA-TRIPOD)'un Cd(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



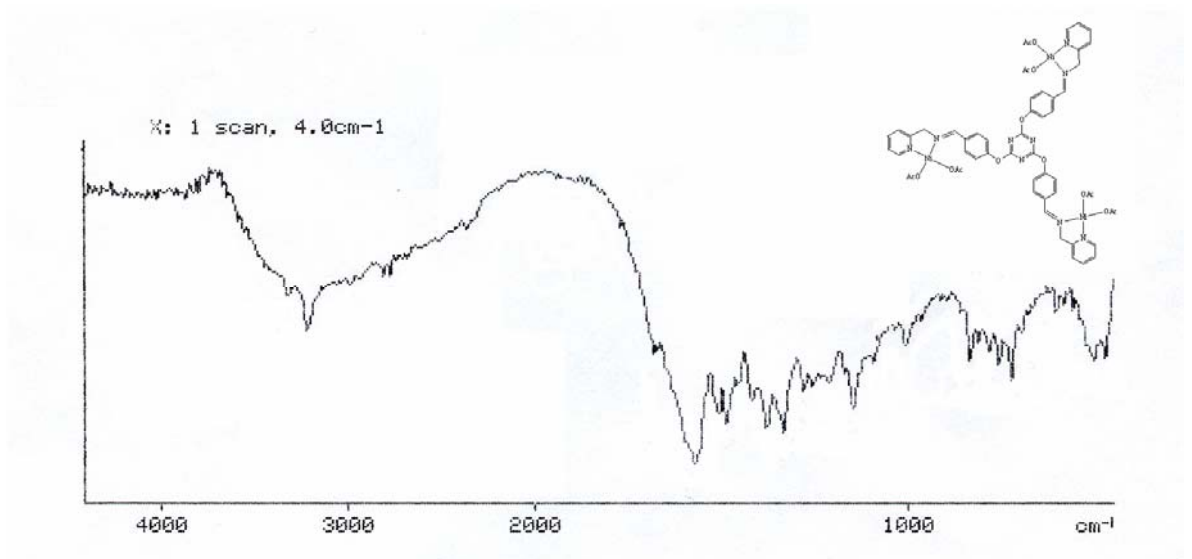
Şekil 7.2.9- 2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TPI-TRIPOD)'un FT-IR Spektrumu.



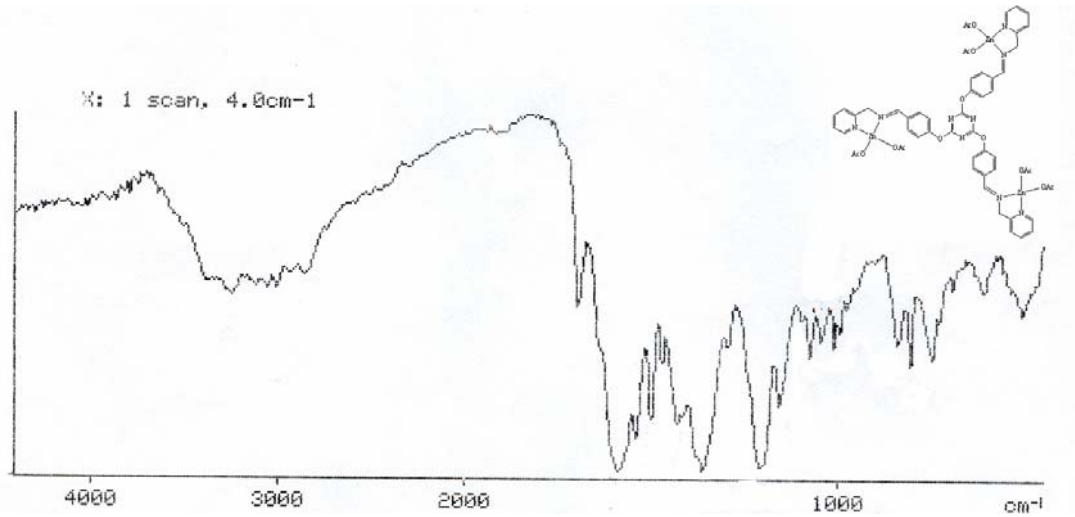
Şekil 7.2.10- 2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TPI-TRIPOD)'un Co (II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



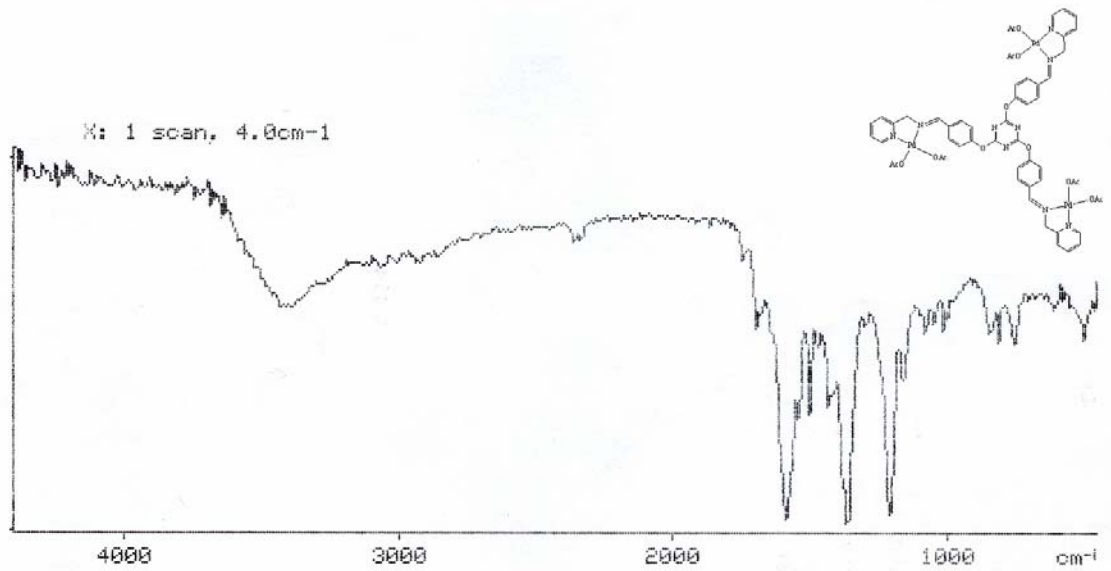
Şekil 7.2.11- 2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TPI-TRIPOD)'un Cu (II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



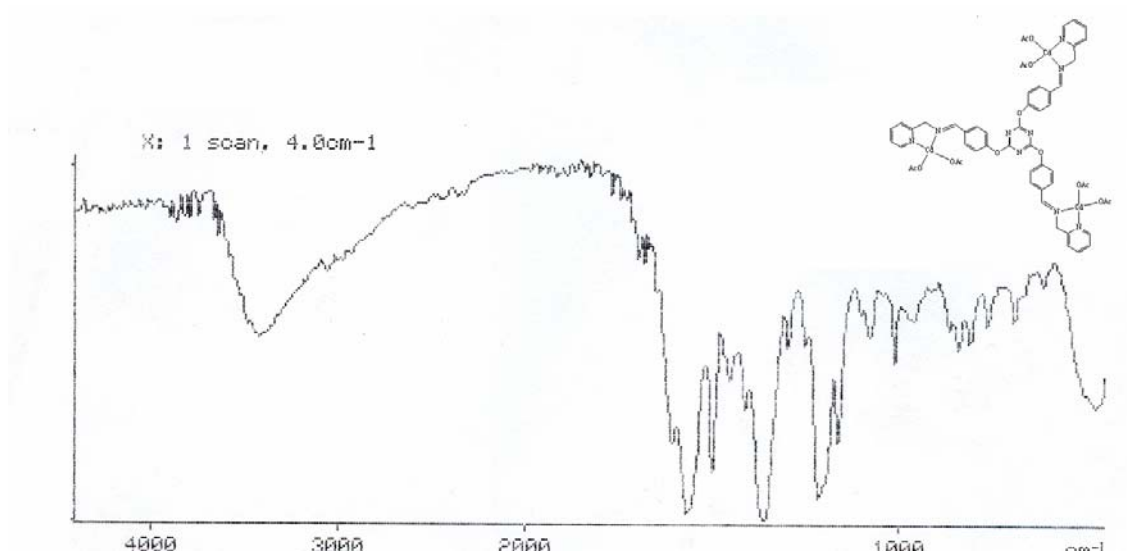
Şekil 7.2.12- 2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TPI-TRIPOD)'un Ni(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



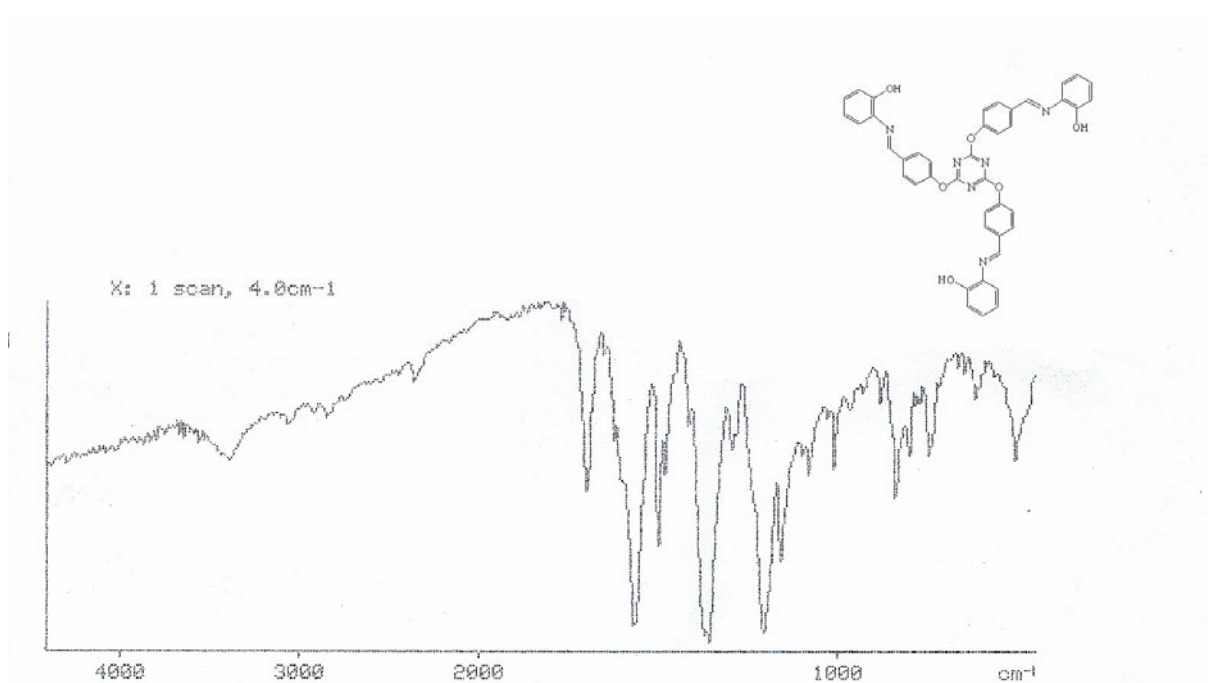
Şekil 7.2.13- 2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TPI-TRIPOD)'un Zn(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



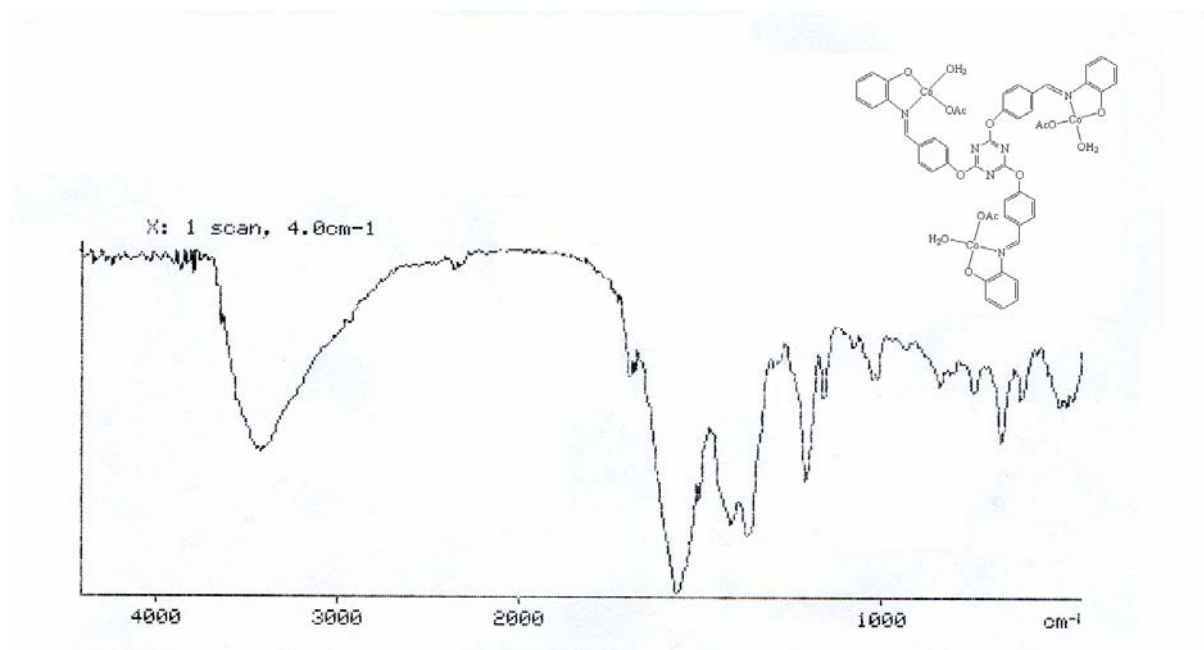
Şekil 7.2.14- 2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TPI-TRIPOD)'un Pd(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



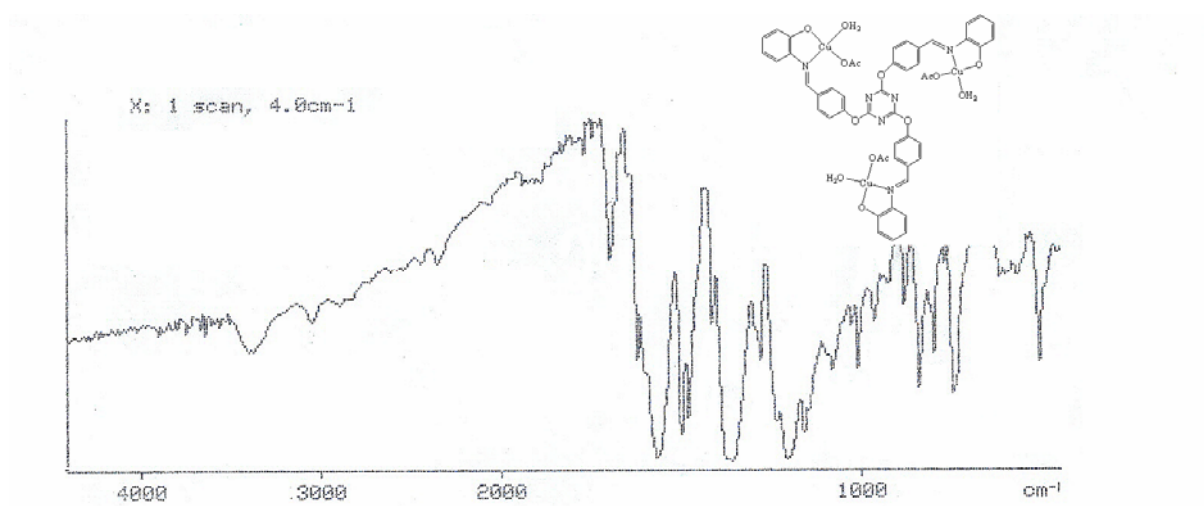
Şekil 7.2.15- 2,4,6-Tris(2-piridilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TPI-TRIPOD)'un Cd(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



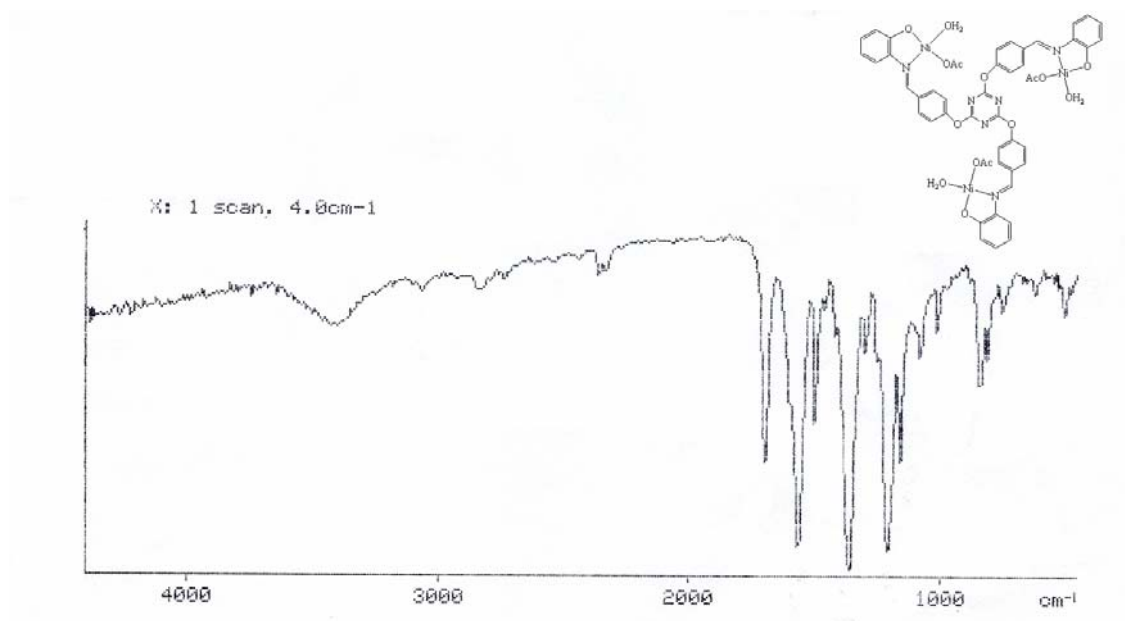
Şekil 7.2.16- 2,4,6-Tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (THPI-TRIPOD)'un FT-IR Spektrumu



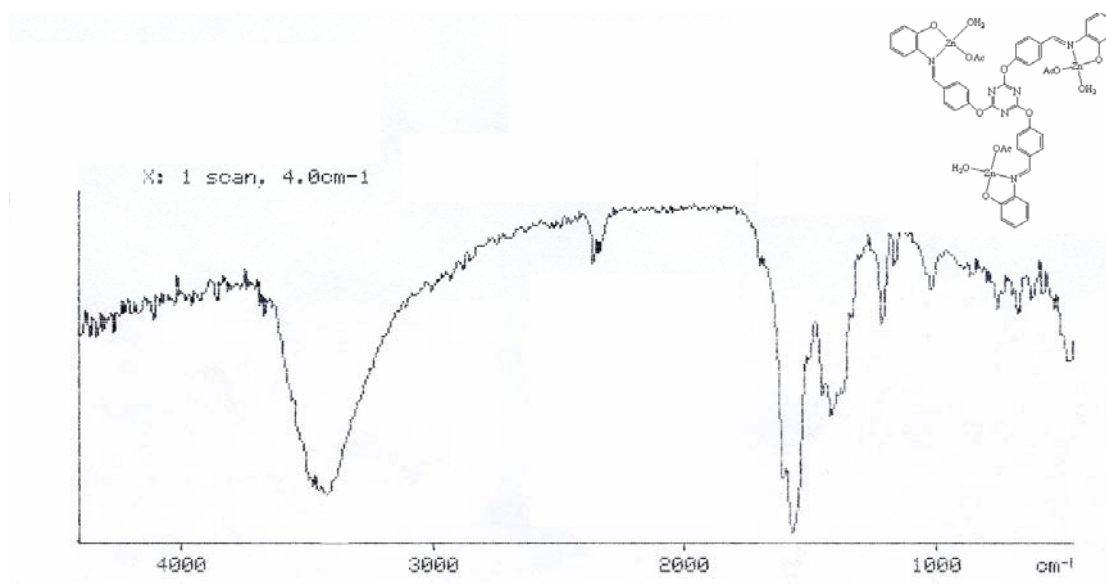
Şekil 7.2.17- 2,4,6-Tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (THPI-TRIPOD)'un Co(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



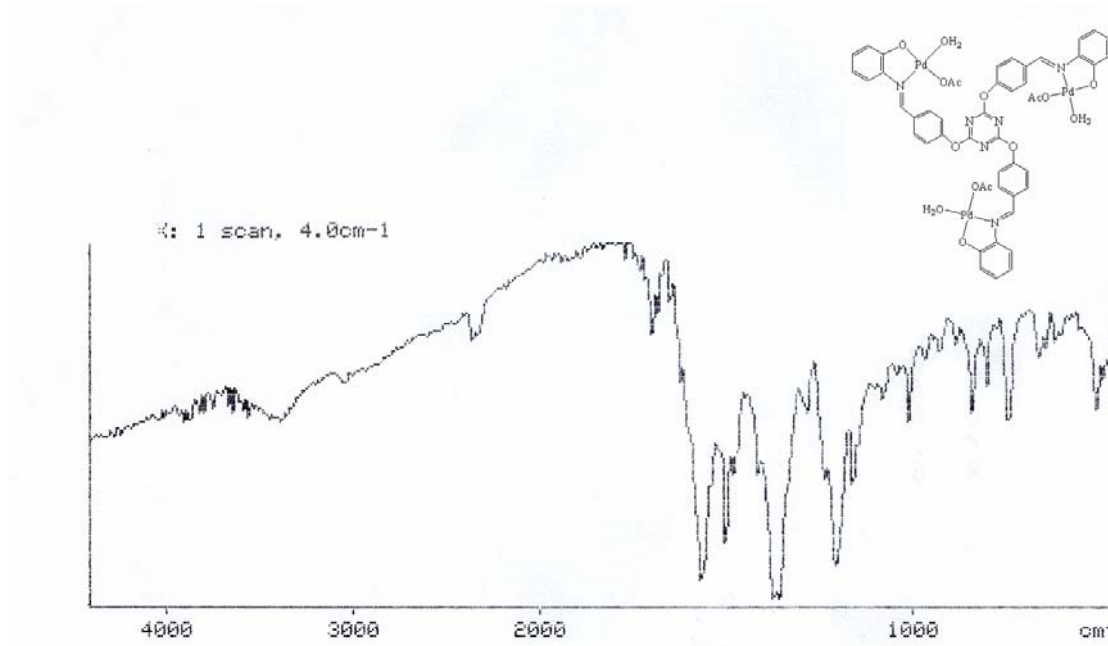
Şekil 7.2.18- 2,4,6-Tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (THPI-TRIPOD)'un Cu(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



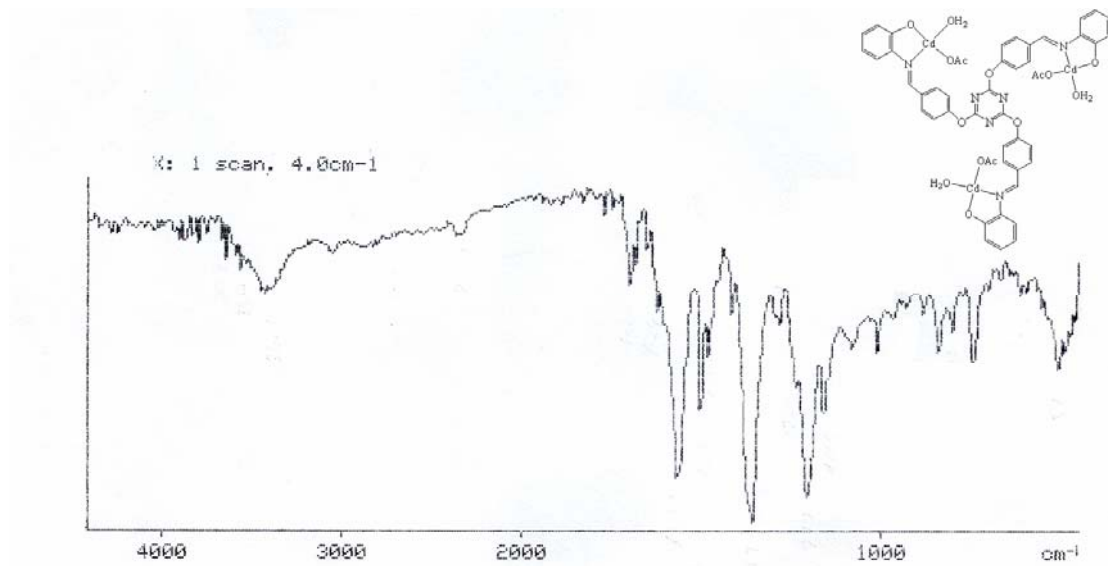
Şekil 7.2.19- 2,4,6-Tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (THPI-TRIPOD)'un Ni(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



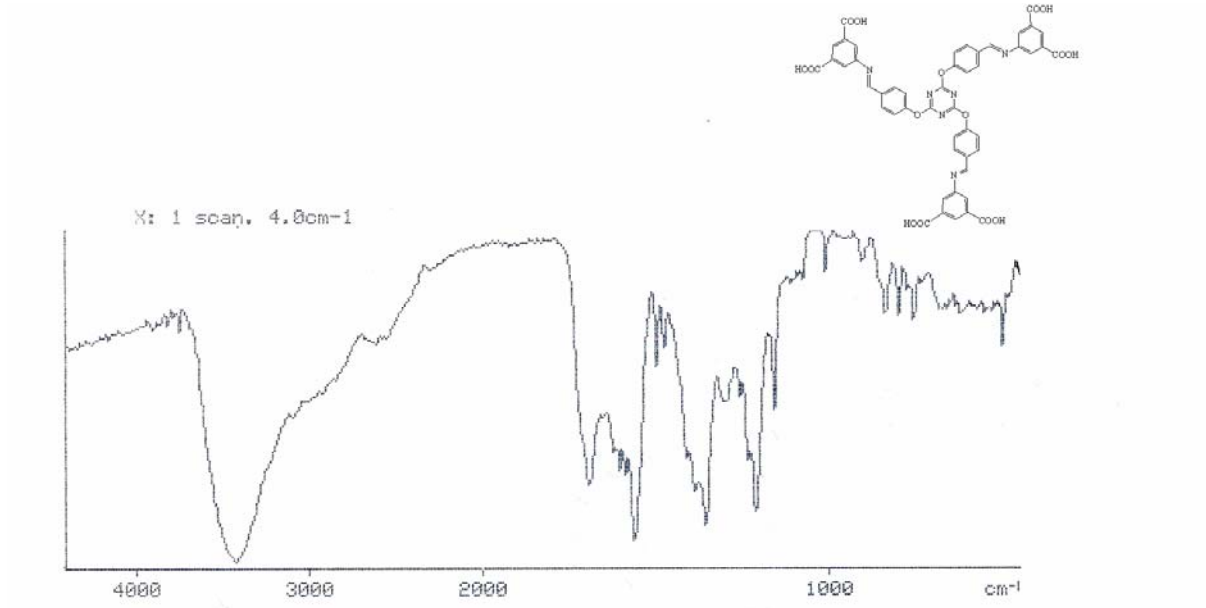
Şekil 7.2.20- 2,4,6-Tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (THPI-TRIPOD)'un Zn(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



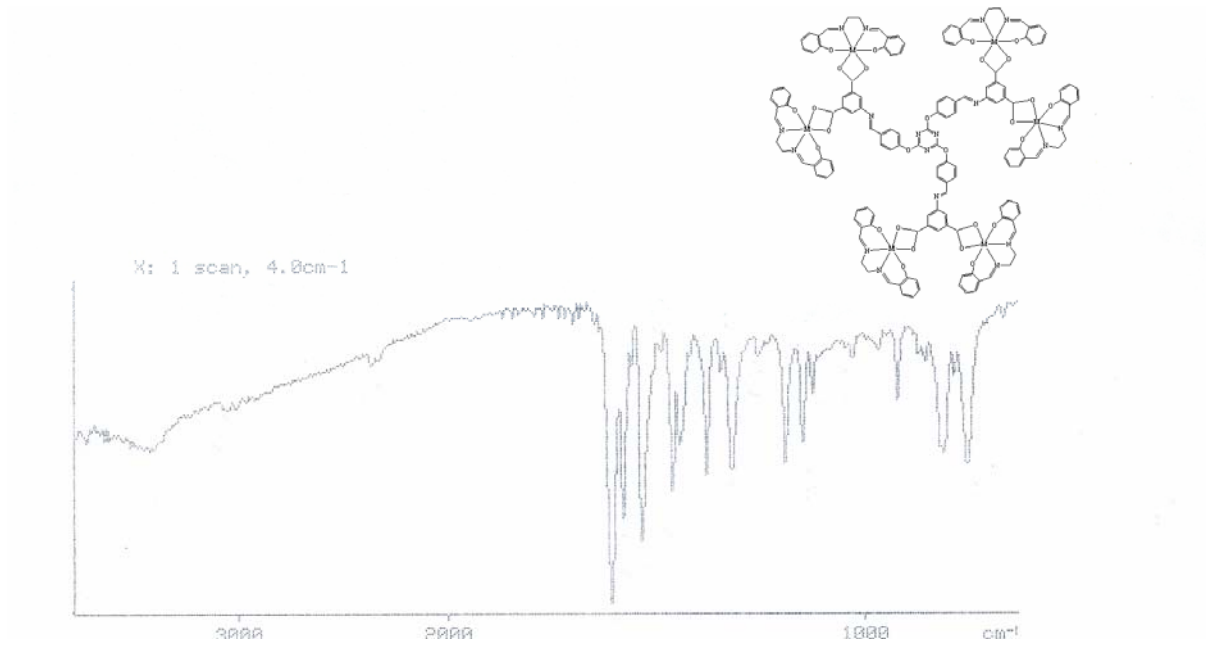
Şekil 7.2.21- 2,4,6-Tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (THPI-TRIPOD)'un Pd(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



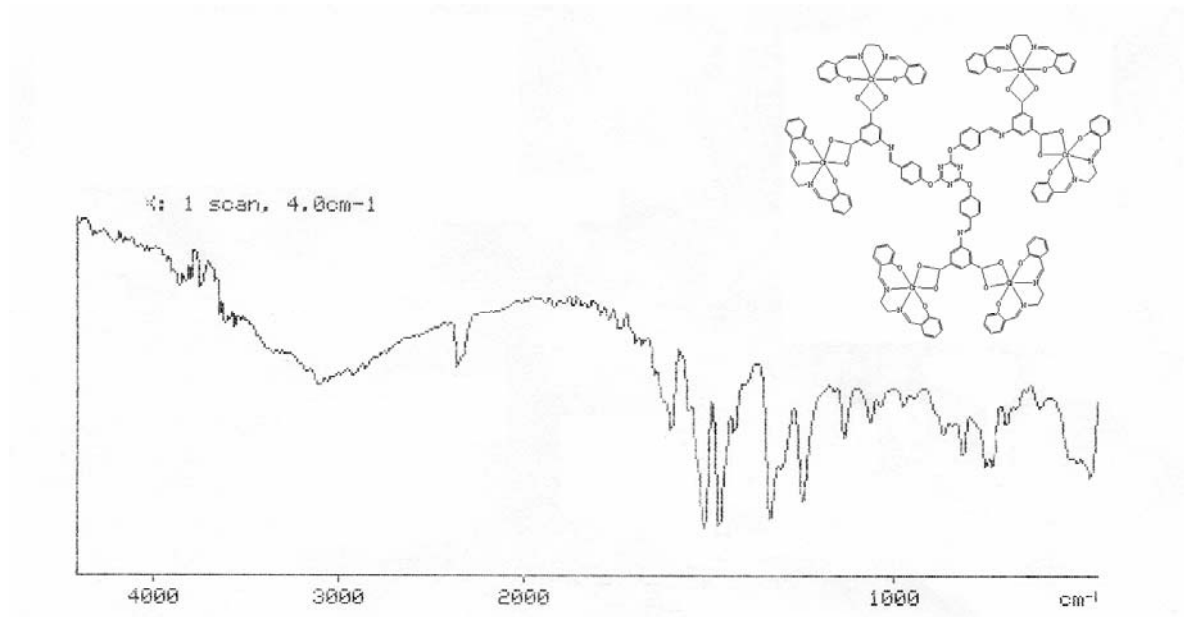
Şekil 7.2.22- 2,4,6-Tris(2-hidroksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (THPI-TRIPOD)'un Cd(II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



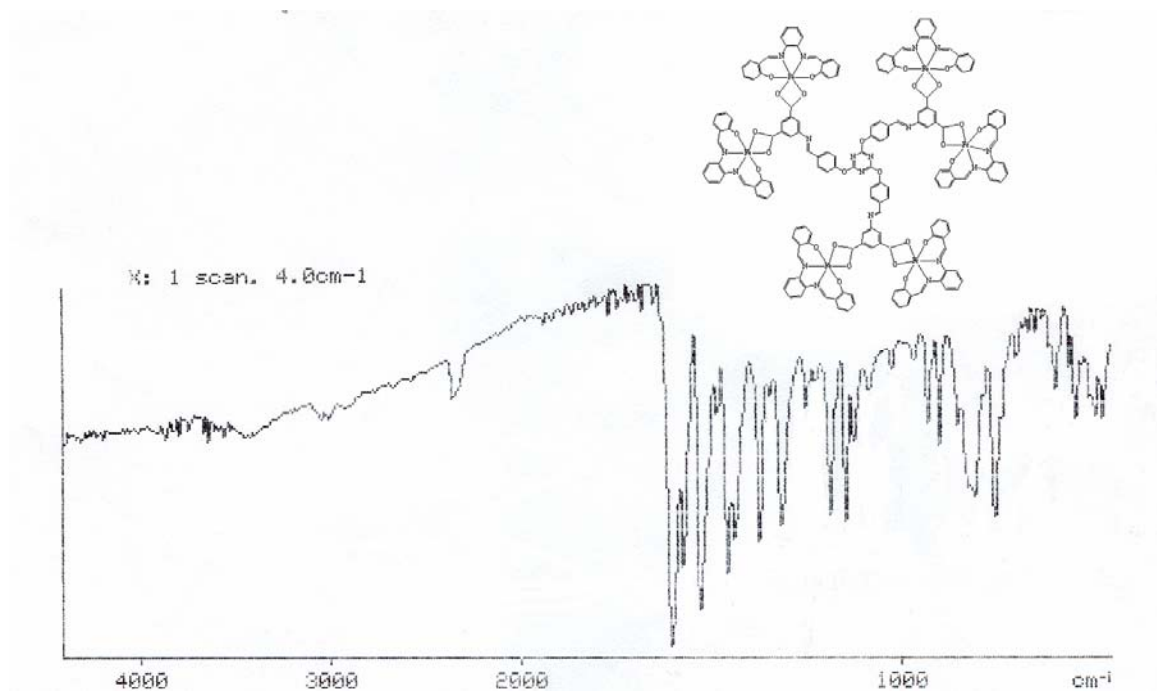
Şekil 7.2.23- 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TDCPI-TRIPOD)'un FT-IR Spektrumu



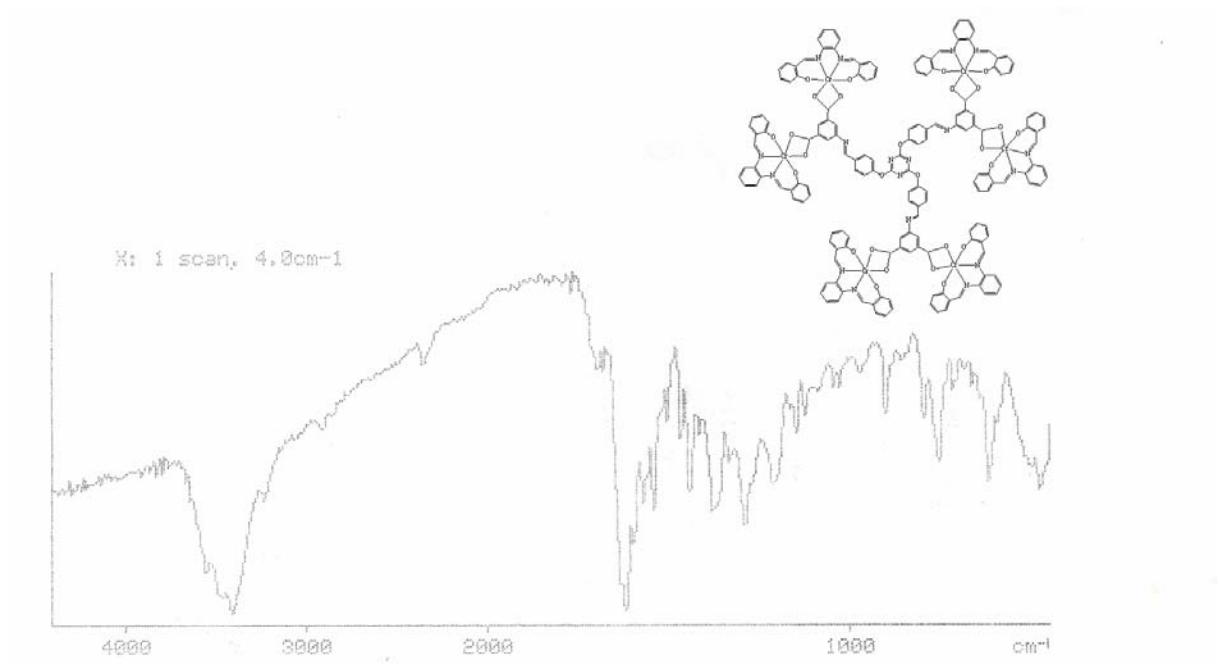
Şekil 7.2.24- 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TDCPI-TRIPOD)'un [$\text{Fe}(\text{salen})_2\text{O}$] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



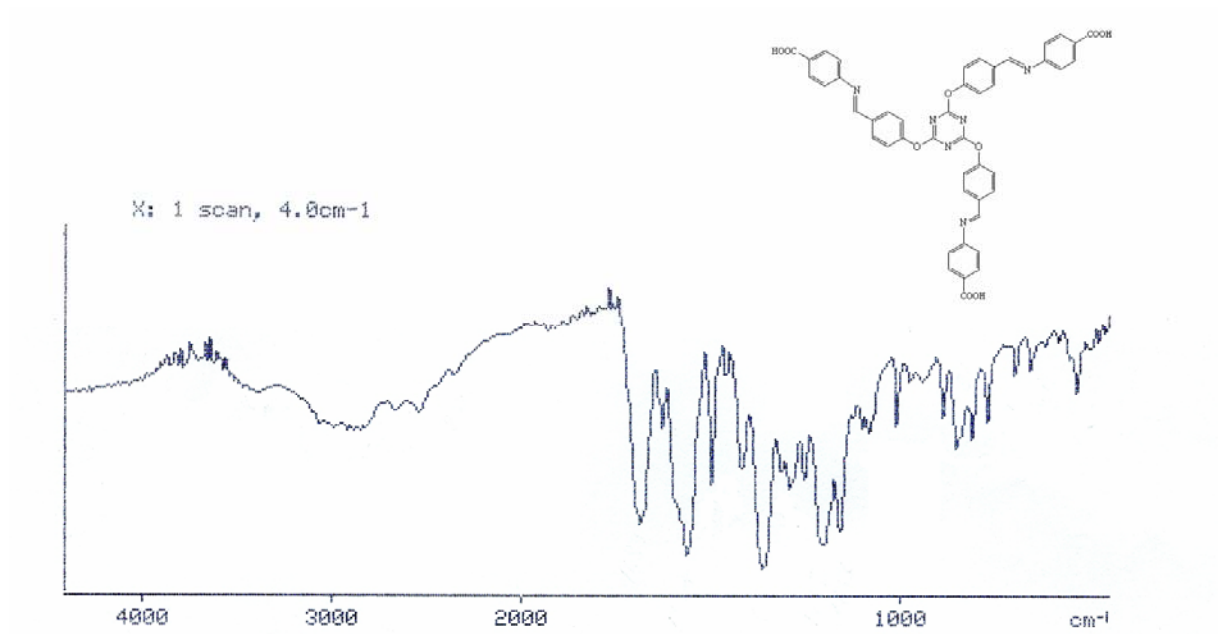
Şekil 7.2.25- 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TDCPI-TRIPOD)'un $[Cr(salen)_2O]$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



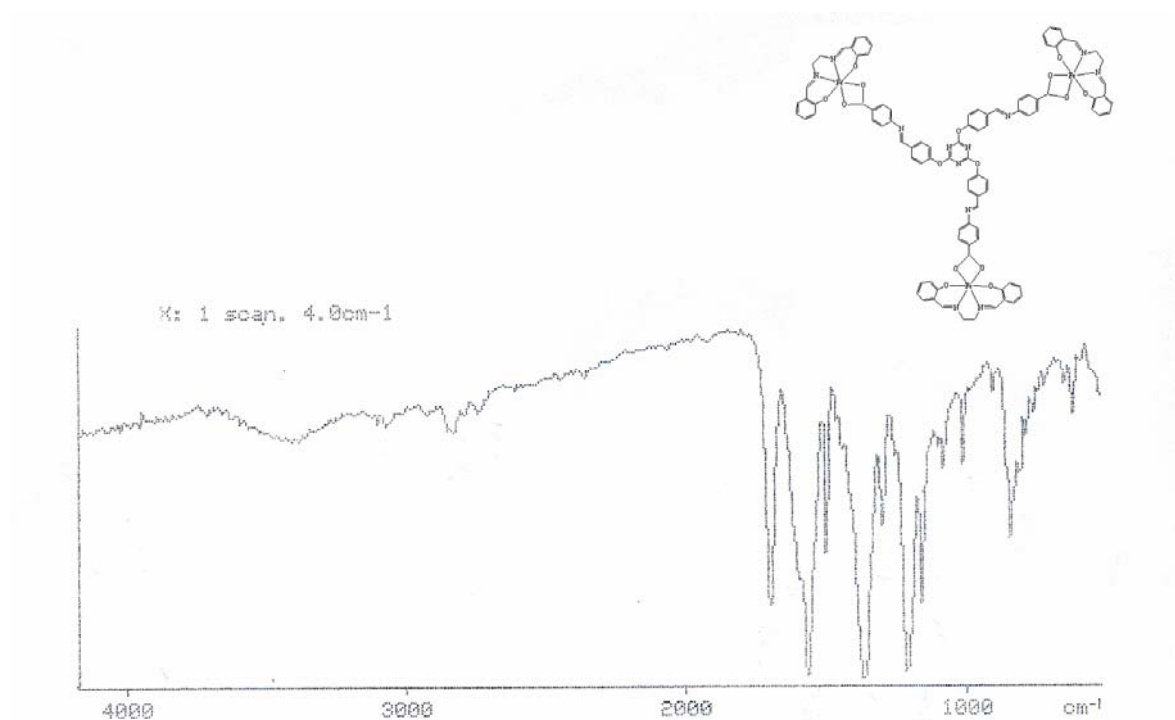
Şekil 7.2.26- 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TDCPI-TRIPOD)'un $[Fe(saloph)_2O]$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



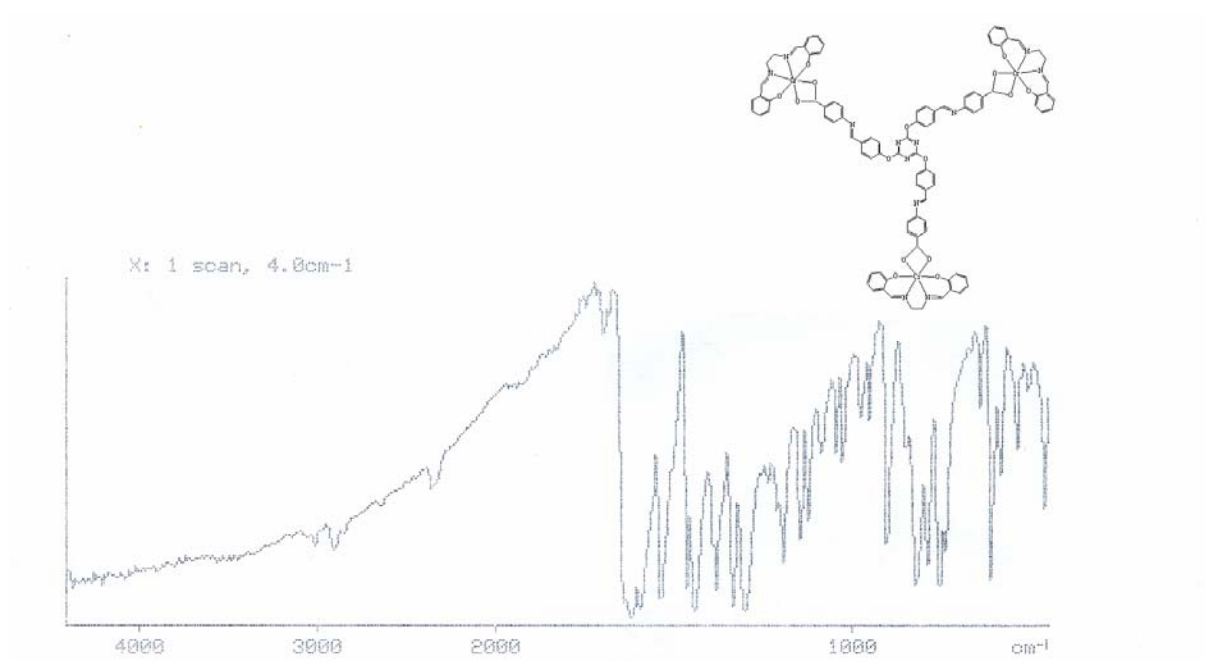
Şekil 7.2.27- 2,4,6-Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TDCPI-TRIPOD)'un $[Cr(saloph)_2O]$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



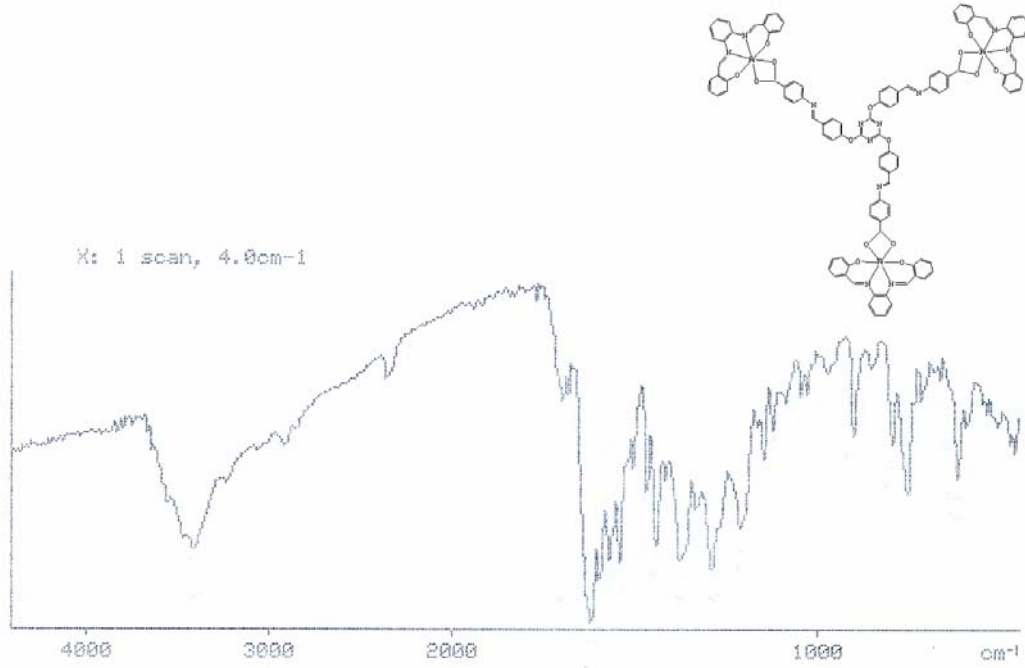
Şekil 7.2.28- 2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TCPI-TRIPOD)'un FT-IR Spektrumu



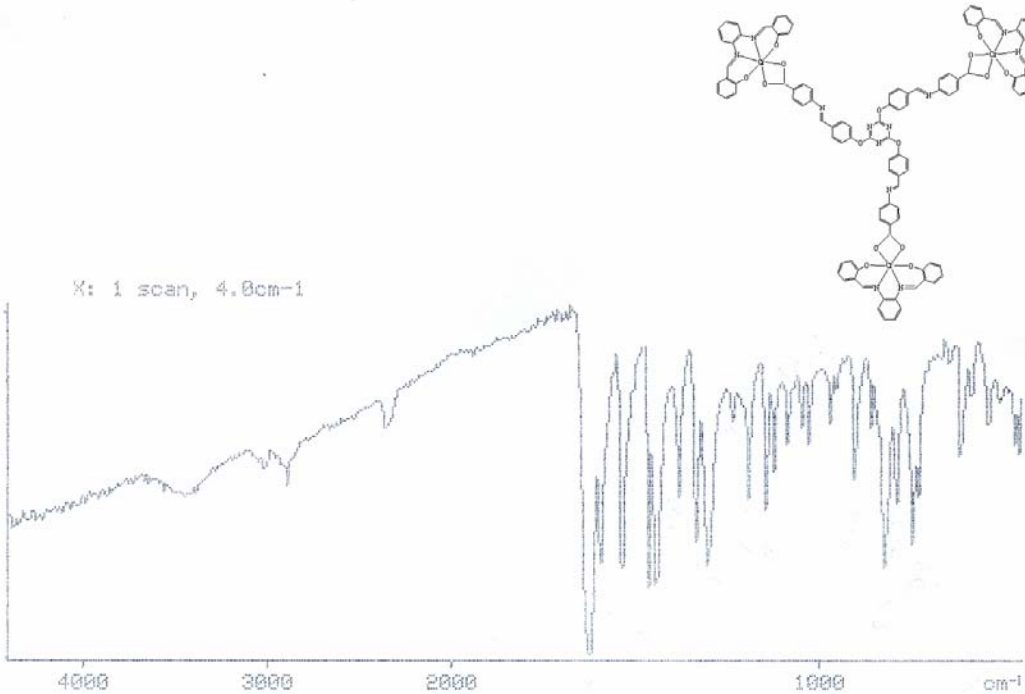
Şekil 7.2.29- 2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TCPI-TRIPOD)'un [$\{\text{Fe}(\text{salen})\}_2\text{O}$] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



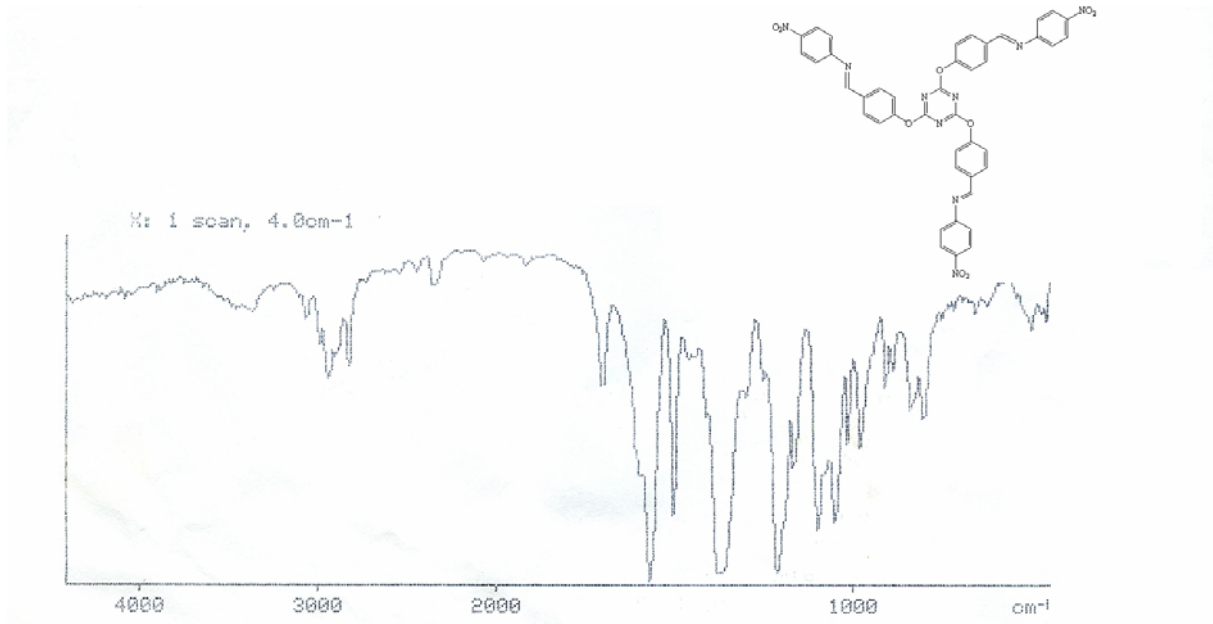
Şekil 7.2.30- 2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TCPI-TRIPOD)'un [$\{\text{Cr}(\text{salen})\}_2\text{O}$] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



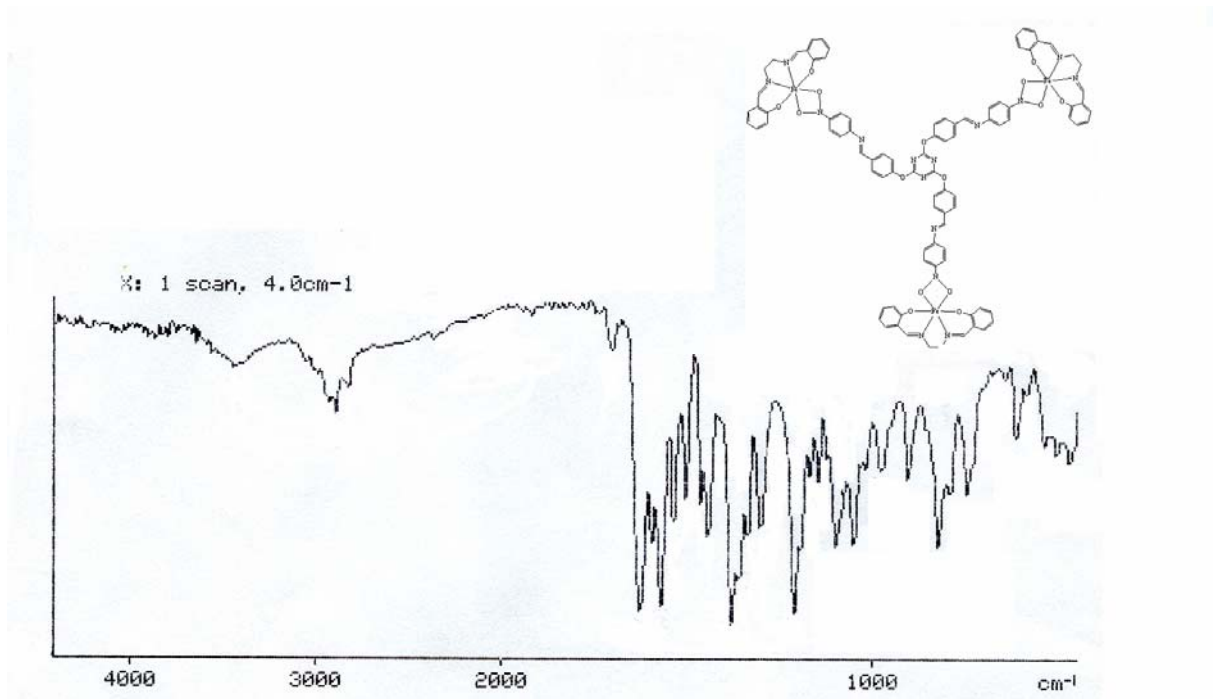
Şekil 7.2.31- 2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TCPI-TRIPOD)'un [$\text{Fe}(\text{saloph})_2\text{O}$] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



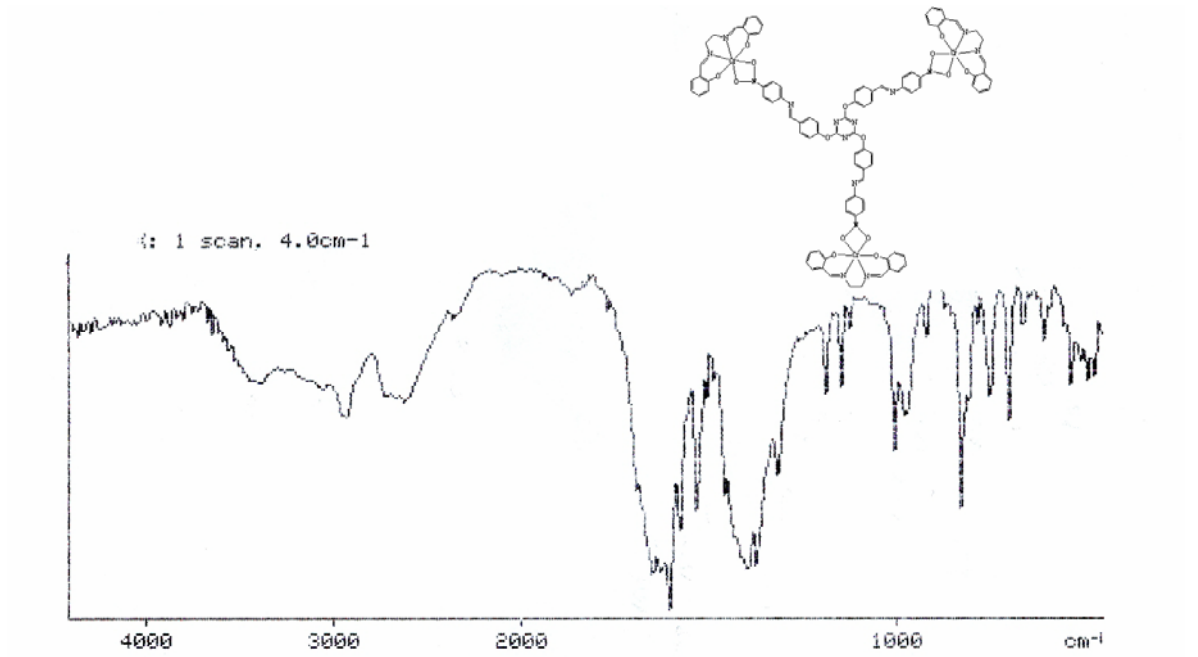
Şekil 7.2.32- 2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TCPI-TRIPOD)'un [$\text{Cr}(\text{saloph})_2\text{O}$] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



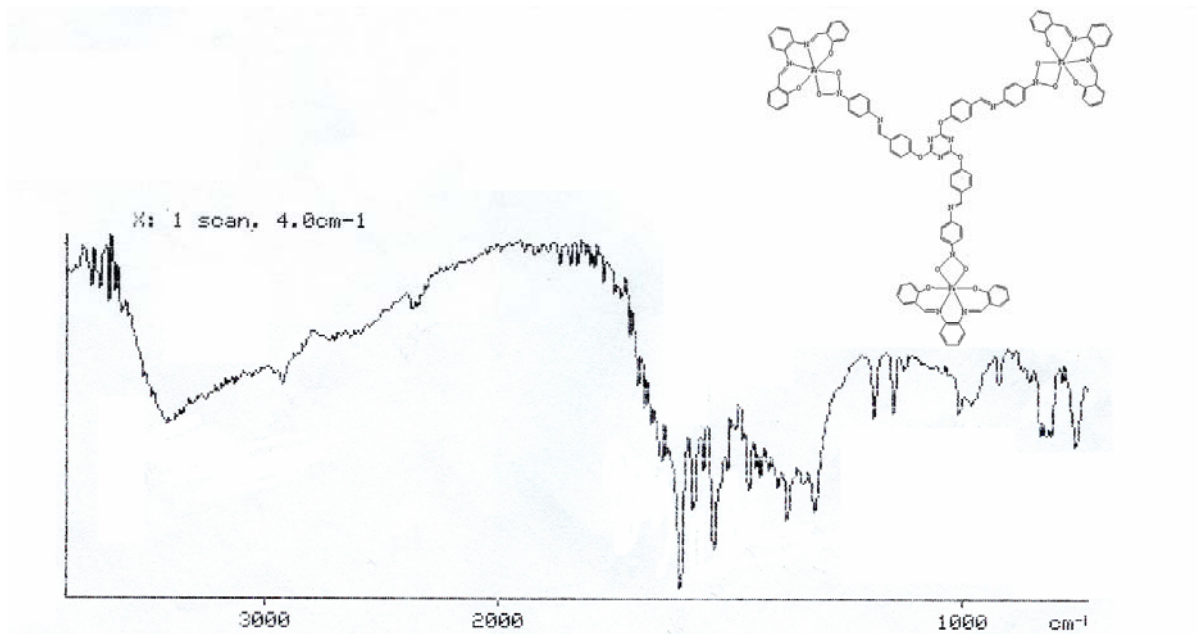
Şekil 7.2.33- 2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TNPI-TRIPOD)'un FT-IR Spektrumu



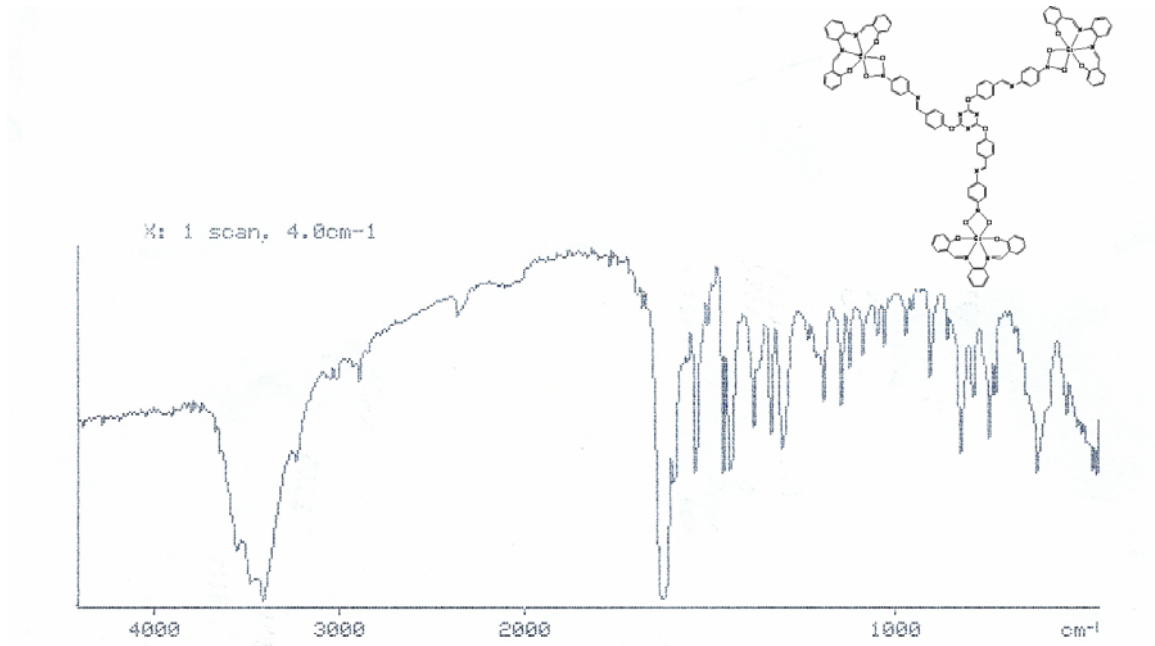
Şekil 7.2.34- 2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TNPI-TRIPOD)'un [$\text{Fe(salen)}_2\text{O}$] Kompleksinin FT-IR Spektrumu



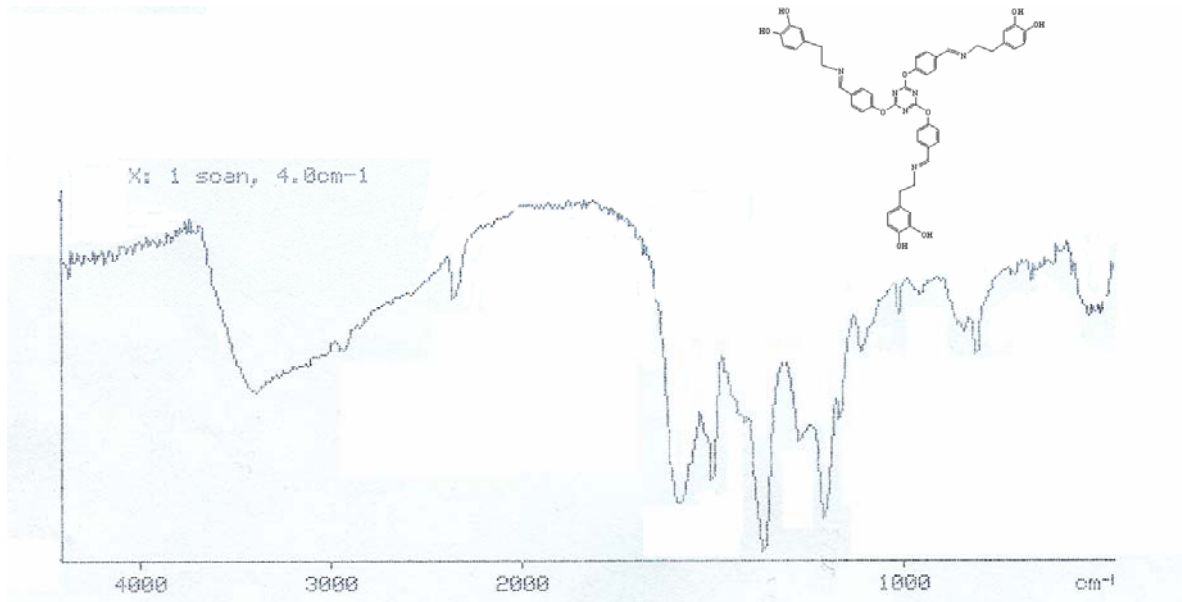
Şekil 7.2.35- 2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TNPI-TRIPOD)'un [Cr(salen)]₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



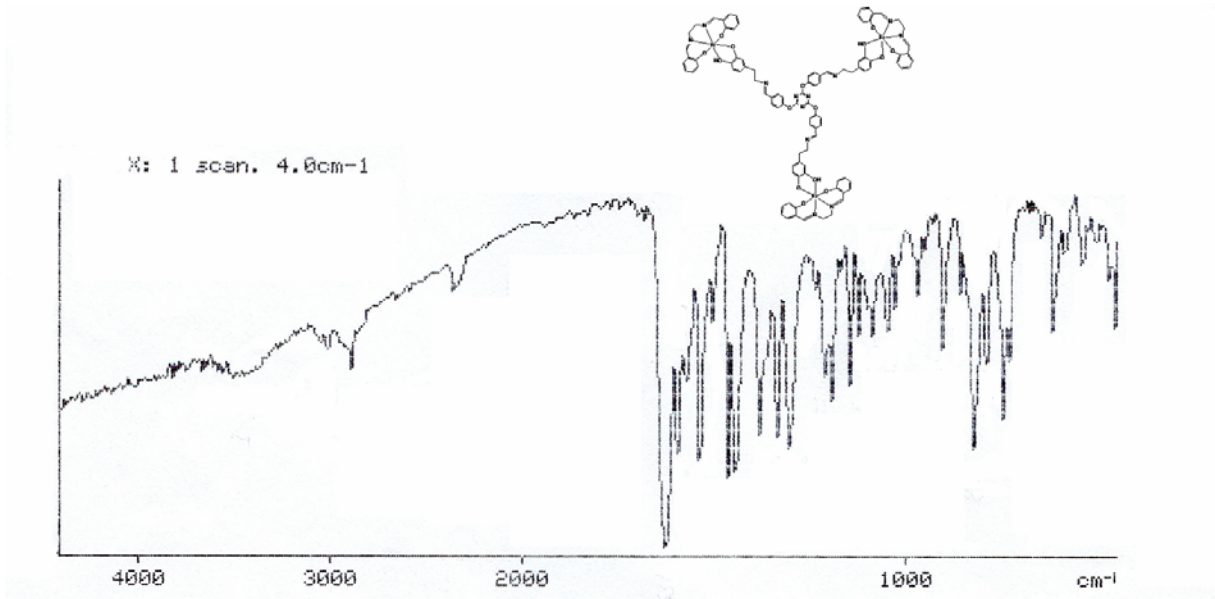
Şekil 7.2.36- 2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TNPI-TRIPOD)'un [Fe(saloph)]₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu



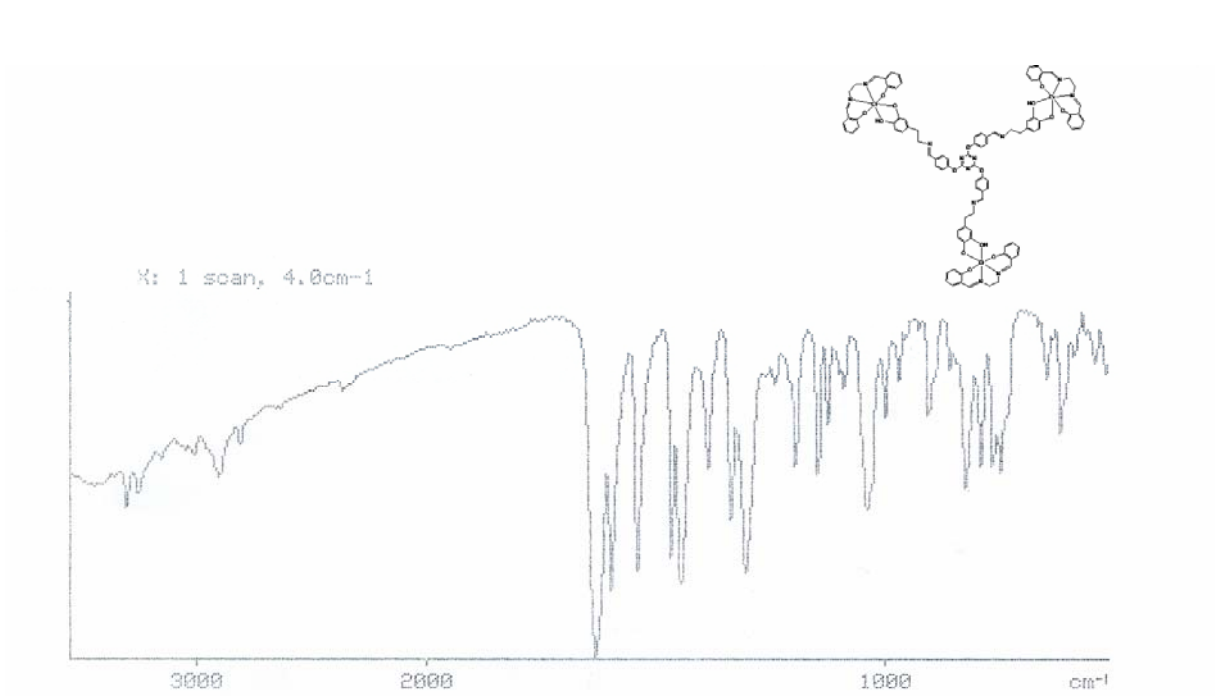
Şekil 7.2.37- 2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TNPI-TRIPOD)'un $[Cr(saloph)_2O]$ Kompleksinin FT-IR Spektrumu



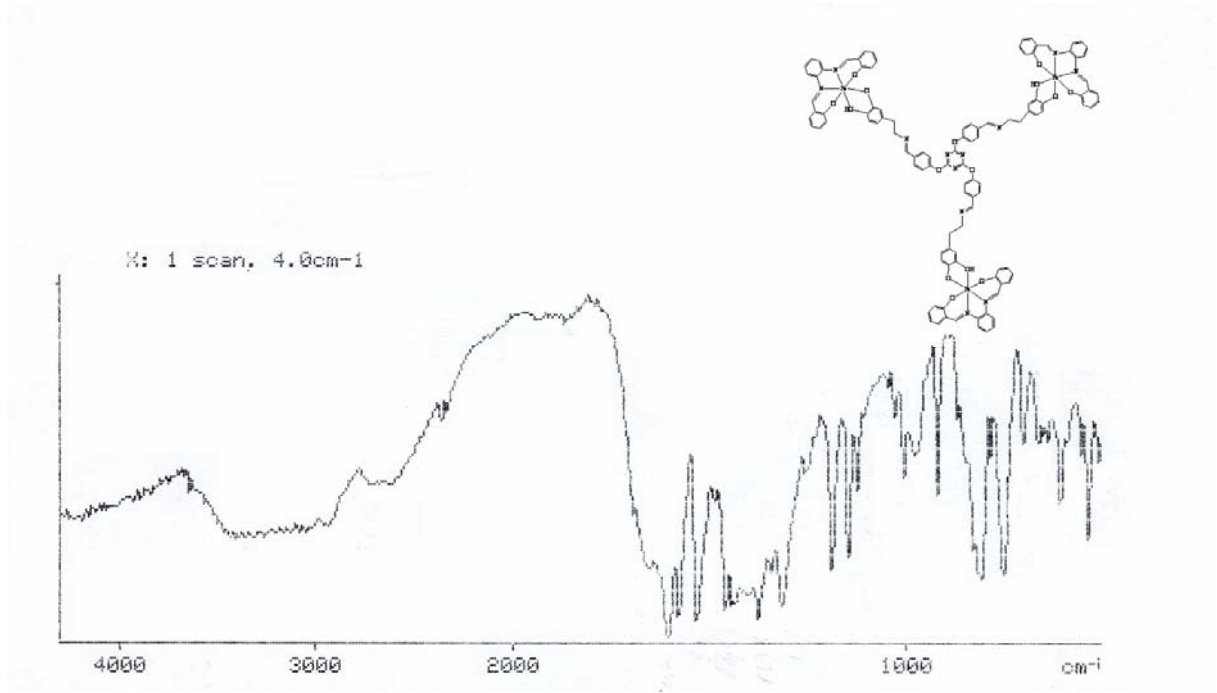
Şekil 7.2.38- 2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TDHPI-TRIPOD)'un FT-IR Spektrumu.



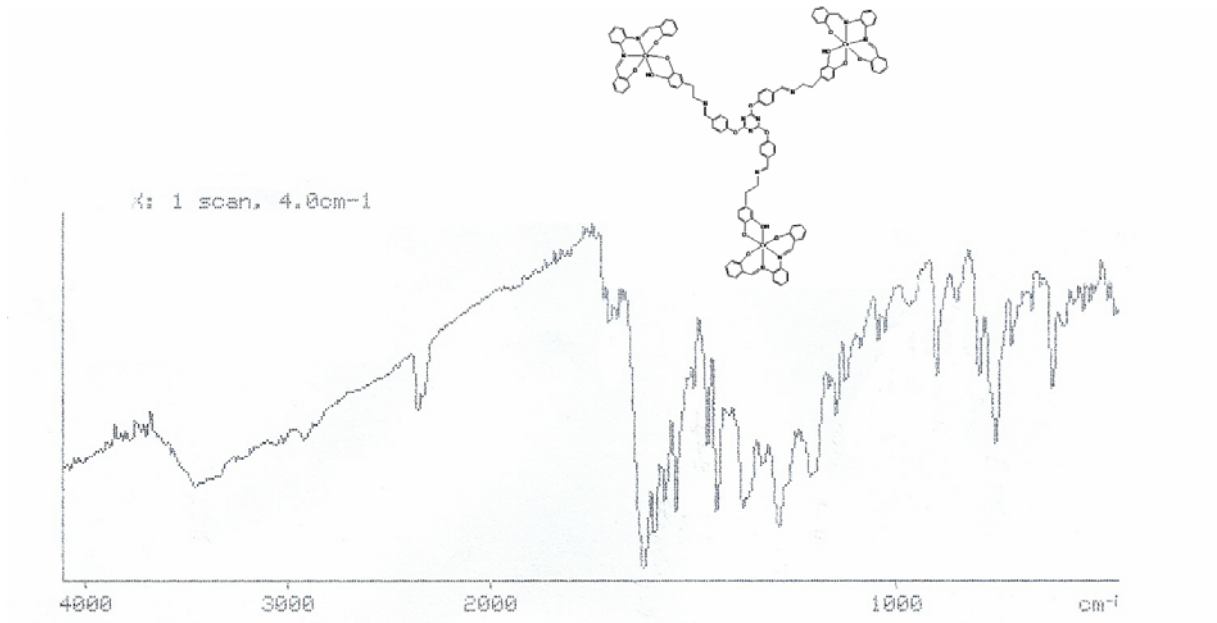
Şekil 7.2.39- 2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TDHPI-TRIPOD)'un [Fe(salen)₂O] Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



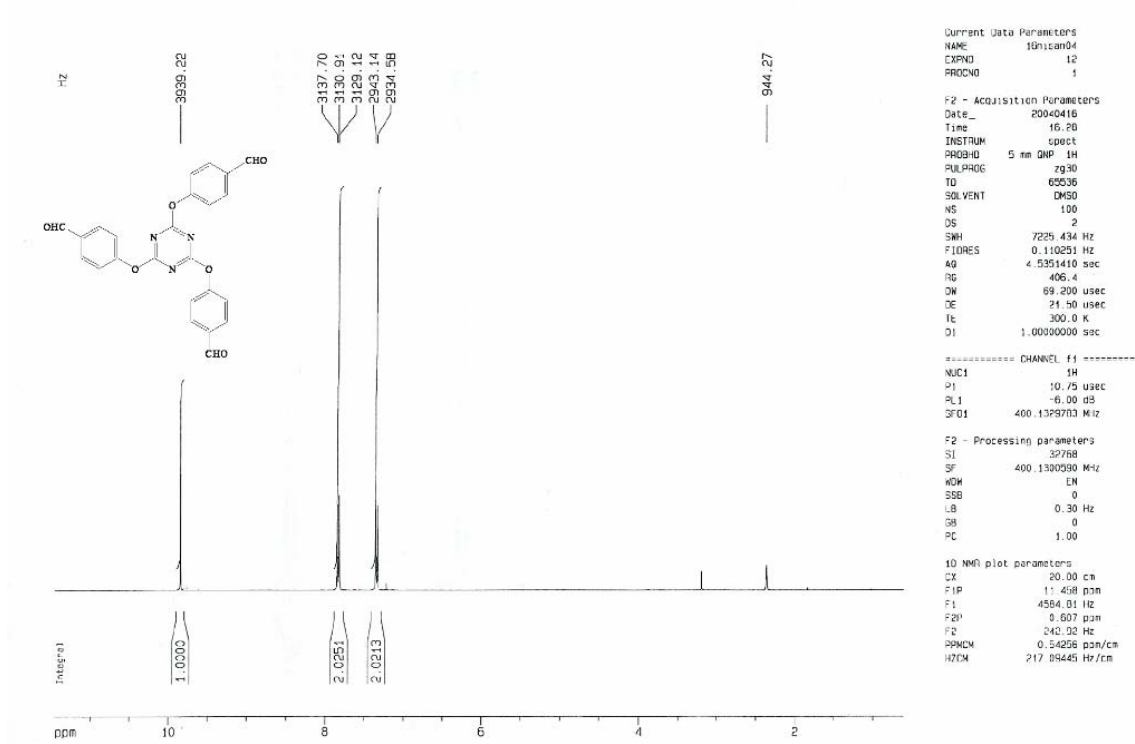
Şekil 7.2.40- 2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TDHPI-TRIPOD)'un [Cr(salen)₂O] Kompleksinin FT-IR Spektrumu.



Şekil 7.2.41- 2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletlimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TDHPI-TRIPOD)'un [Fe(saloph)]₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu.

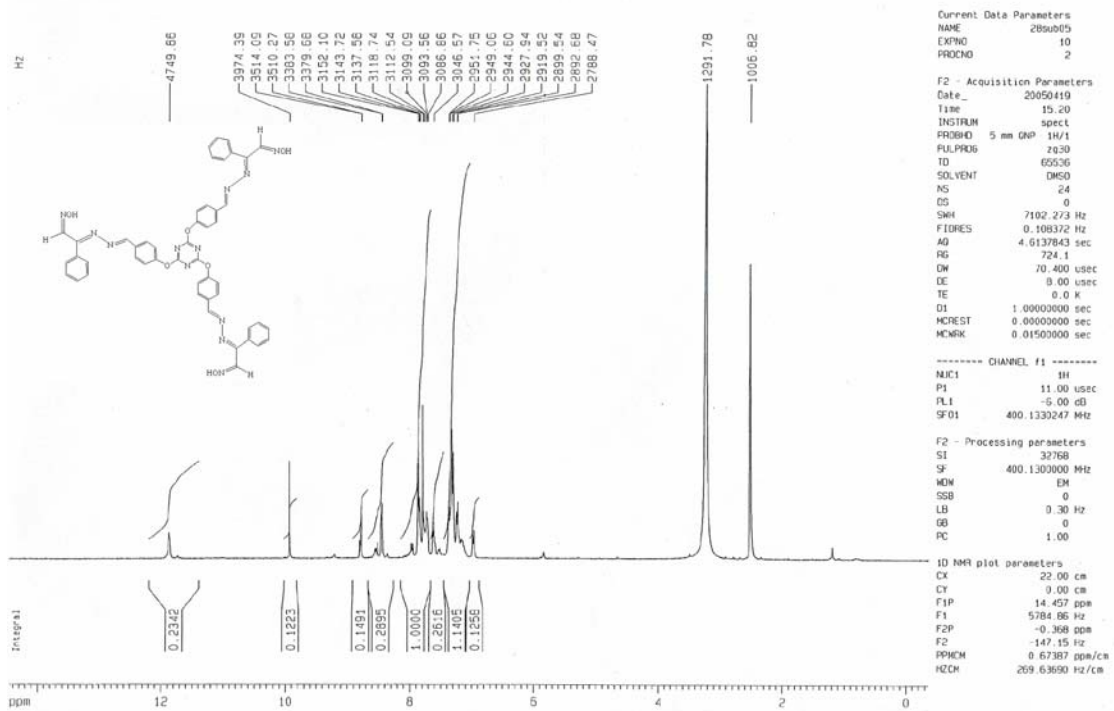


Şekil 7.2.42- 2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletlimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TDHPI-TRIPOD)'un [Cr(saloph)]₂O Kompleksinin FT-IR Spektrumu.

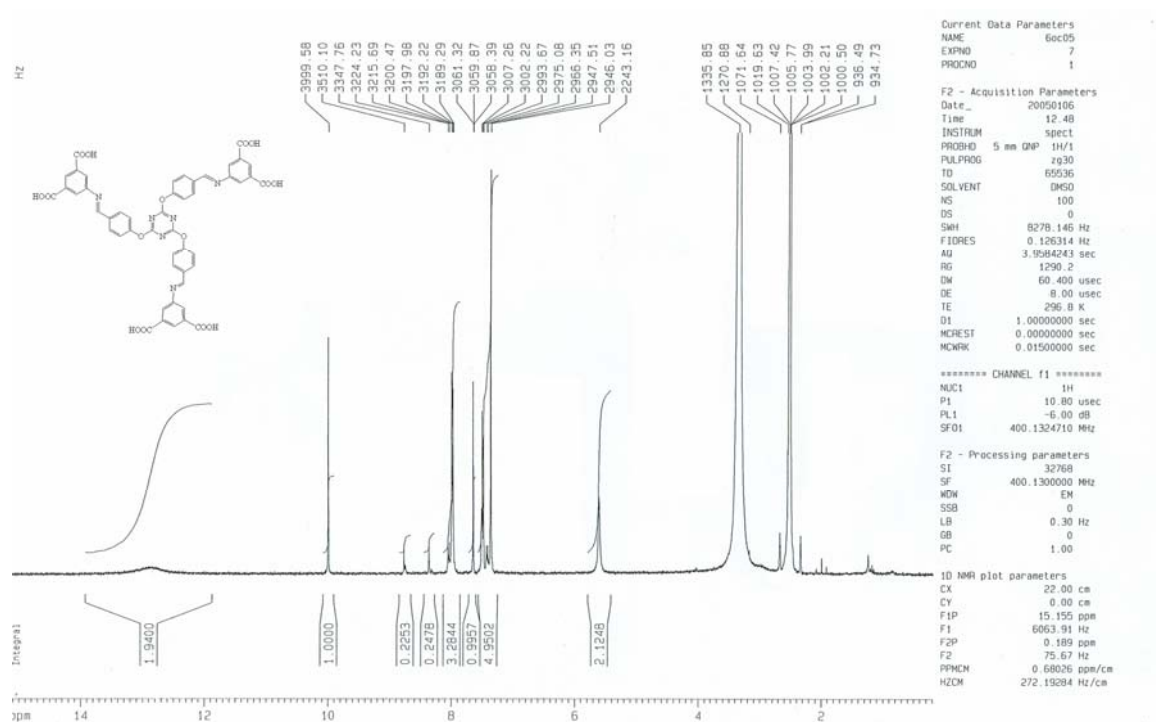


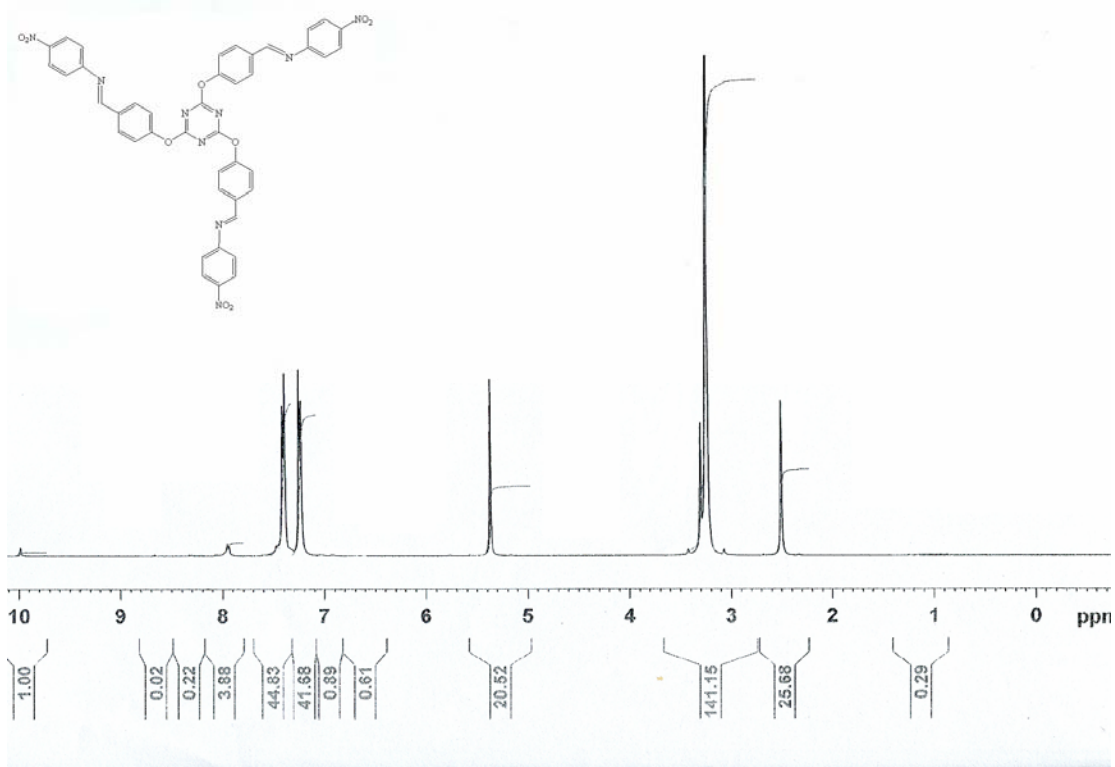
Şekil

7.3.1- 2,4,6-Tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TRIPOD)'un ^1H NMR Spektrumu

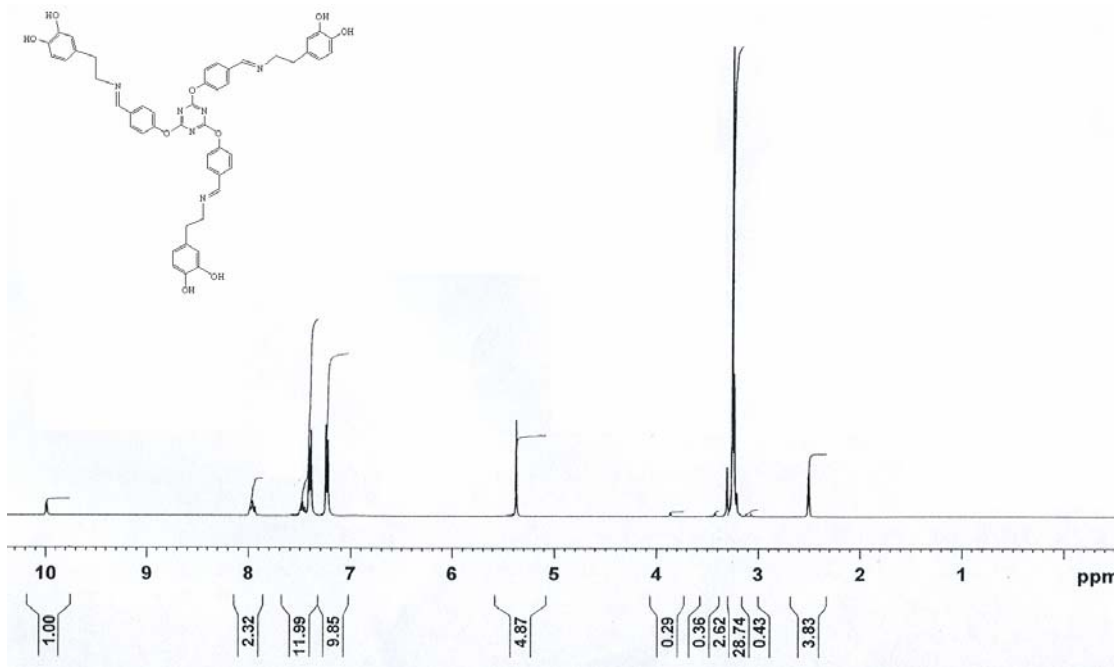


Şekil 7.3.2- 2,4,6-Tris(isonitrosufenilazino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TIPA-TRIPOD) 'un ^1H NMR Spektrumu.

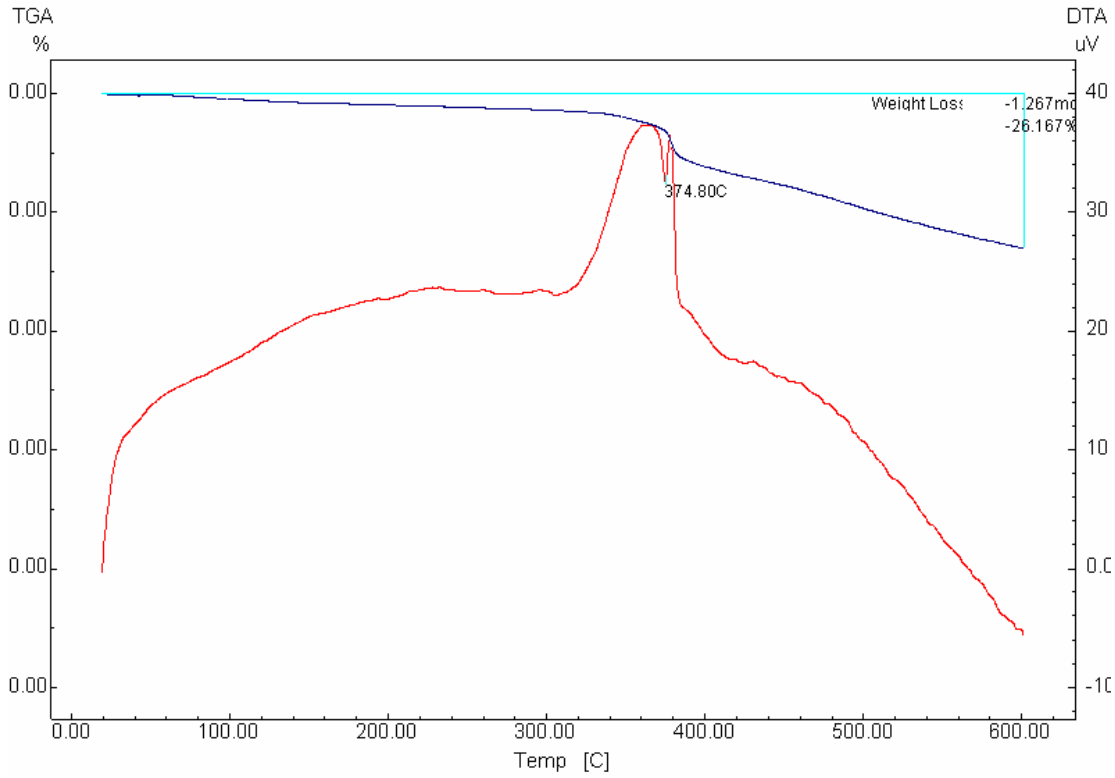




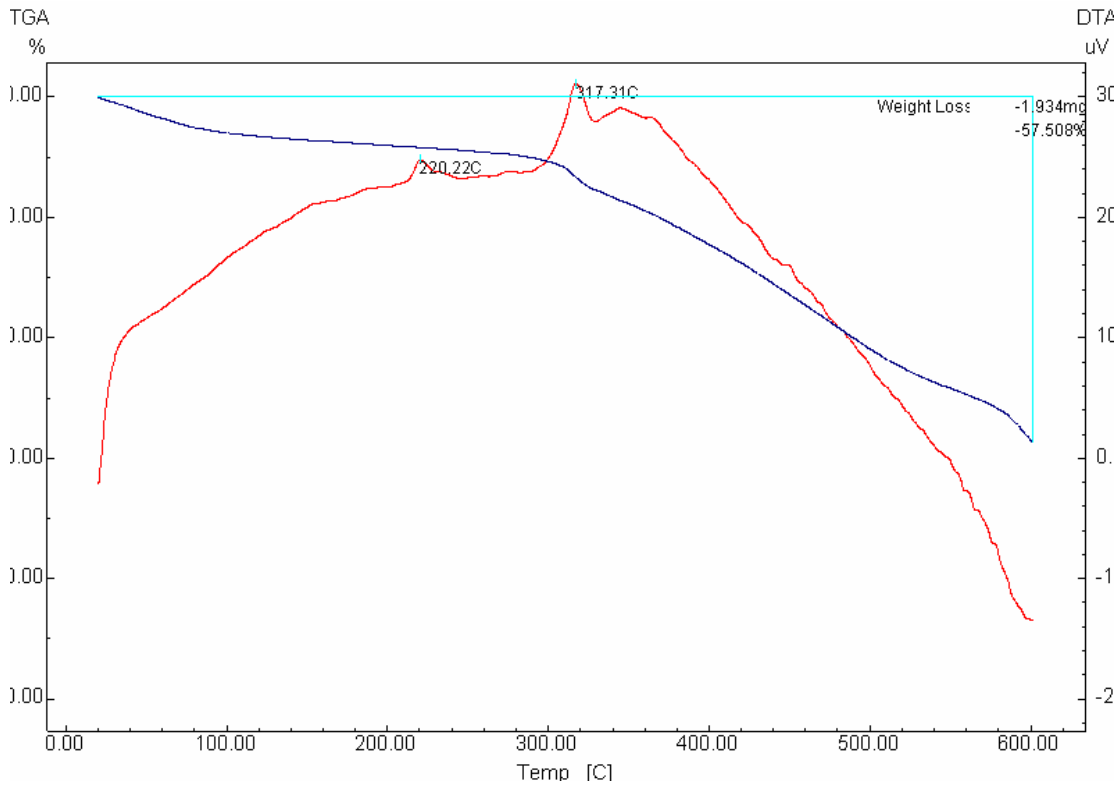
Şekil 7.3.7- 2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TNPI-TRIPOD)'un ^1H NMR Spektrumu



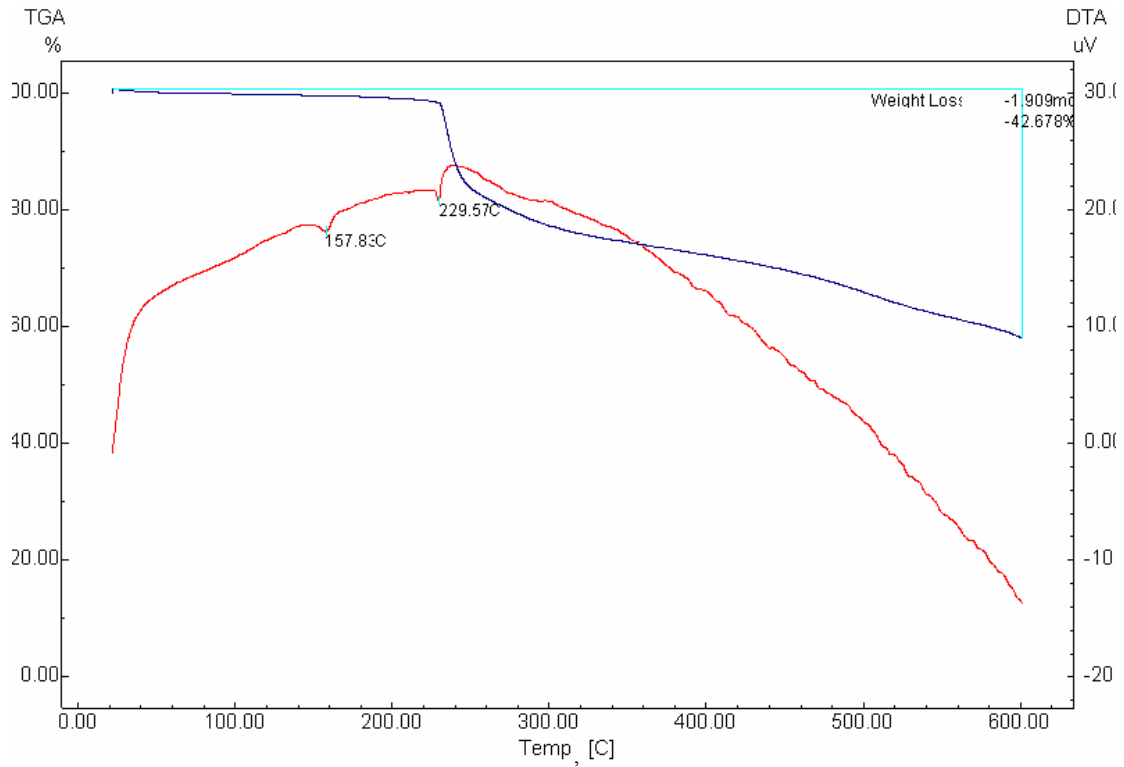
Şekil 7.3.8- 2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletelimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TDHPI-TRIPOD)'un ^1H NMR Spektrumu.



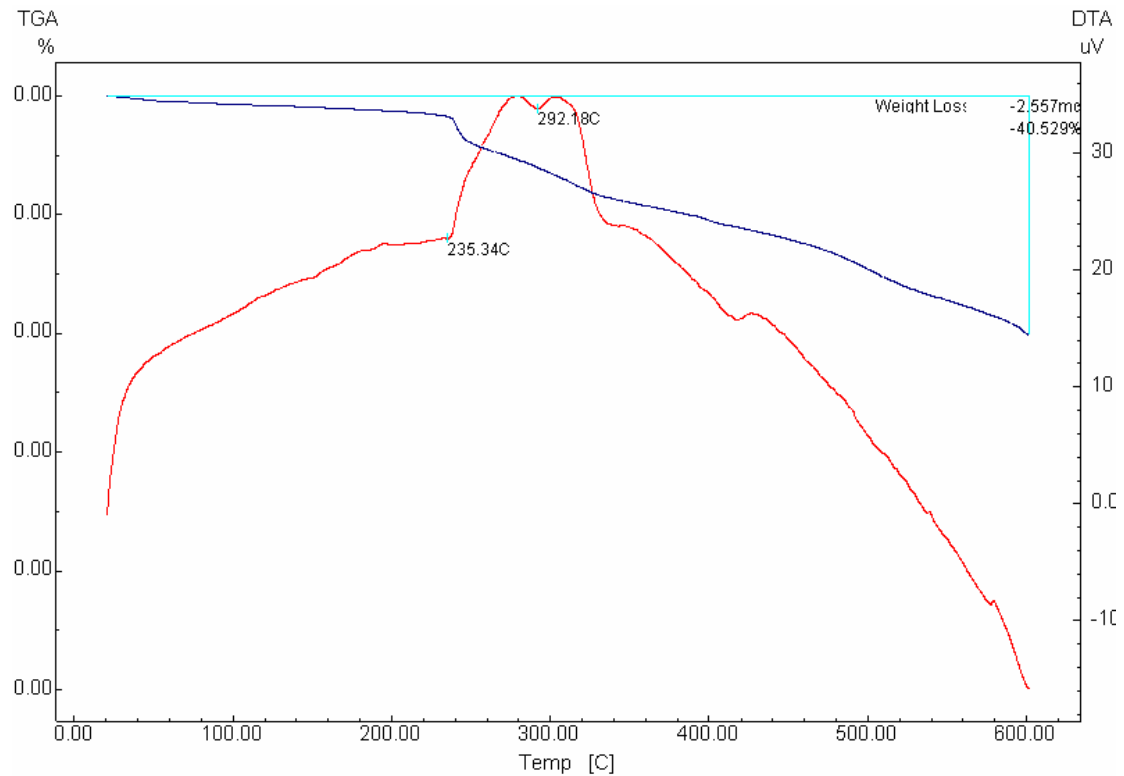
Şekil 7.4.1- Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TDCPI-TRIPOD) 'un TGA/DTA Diyagramı.



Şekil 7.4.2- Tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TDCPI-TRIPOD) 'un $[Fe(saloph)_2O]$ Kompleksinin TGA/DTA Diyagramı.



Şekil 7.4.3- 2,4,6-Tris(4-nitrofenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TNPI-TRIPOD)'un TGA/DTA Diyagramı.



Şekil 7.4.4- 2,4,6-Tris(3,4-dihidroksifeniletilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (TDHPI-TRIPOD)'un TGA/DTA Diyagramı.

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Konya’da doğan Ziya Erdem KOÇ, ilk, orta ve lise tahsilini Konya’da tamamladı. Lisans öğrenimi için 1993 yılında girdiği Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden 1997 yılında mezun oldu. Aynı yıl Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümün’e araştırma görevlisi olarak atandı. Yüksek Lisans çalışmasını Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda 2000 yılında mezun olarak tamamladı. Halen Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak görevine devam etmektedir. Evli ve bir çocuk babasıdır.