



**BAZI s-TRİAZİN KÖPRÜLÜ KALİKSAREN
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

IDRISS MAHAMOUD AOULED

**2021
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Şaban UYSAL**

**BAZI s-TRIAZİN KÖPRÜLÜ KALİKSAREN KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Idriss Mahamoud AOULED

**T.C.
Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı
Prof. Dr. Şaban UYSAL**

**KARABÜK
24 Haziran 2021**

Idriss Mahamoud AOULED tarafından hazırlanan “BAZI s-TRİAZİN KÖPRÜLÜ KALİKSAREN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Şaban UYSAL

.....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 24/06/2021

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Ahmet COŞKUN (NEÜ)

.....

Üye : Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ (SÜ)

.....

Üye : Prof. Dr. Şaban UYSAL (KBÜ)

.....

Üye : Doç. Dr. Erdal KOCABAŞ (NEÜ)

.....

Üye : Doç. Dr. Hakan TAHTACI (KBÜ)

.....

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ

.....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Idriss Mahamoud AOULED

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI s-TRIAZİN KÖPRÜLÜ KALİKSAREN KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Idriss Mahamoud AOULED

Karabük Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Şaban UYSAL

24 Haziran 2021, 145 sayfa

Bu çalışmada siyanürik klorür 0 °C’da ayrı ayrı 2,4-dihidroksibenzaldehit, 3,5-dihidroksibenzilalkol ve metil-3,5-dihidroksibenzoat ile reaksiyona tabi tutularak 2,4-bis((4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il)oksi)benzaldehyt, (3,5-bis((4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il)oksi)fenil)metanol ve metil-3,5-bis((4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il)oksi)benzoat elde edildi. Daha sonra bu elde edilen bileşikler 28 °C’da sırasıyla tekrar 2,4-dihidroksibenzaldehit, 3,5-dihidroksibenzilalkol ve metil-3,5-dihidroksibenzoat ile reaksiyona tabi tutularak ID1, ID3 ve ID6 olarak kodladığımız ara s-triazin köprülü kaliksaren bileşikleri elde edildi. ID1 kodlu bileşiğin iki kez 1:2 mol oranında 4-aminobenzoik asit ile reaksiyonundan ID2 olarak kodladığımız ilk s-triazin köprülü kaliksaren ligandımız elde edilmiştir. ID3 kodlu ara ürünün 1:2 mol oranında 4-aminobenzoik asit ile reaksiyonundan ID4 kodlu ligand, 1:2 mol oranında 4-hidroksibenzoik asit ile reaksiyonundan ID5 kodlu ligand elde edilmiştir. ID6 kodlu ara ürünün 1:2 mol oranında 4-aminobenzoik asit ile reaksiyonundan ID7 kodlu ligand, 1:2 mol oranında

4-hidroksibenzoik asit ile reaksiyonundan ID8 kodlu ligand elde edilmiştir. Elde edilen bu ID2, ID4, ID5, ID7 ve ID9 kodlu ligandların her biri uygun mol oranında 1,4-dioksan ortamında $[(MSalen/Saloph)_2O]$ ($M=Cr^{3+}$, Fe^{3+} ve Co^{3+}) başlangıç kompleksleri ile reaksiyonundan (MSalen/Saloph) şapkalı s-triazin köprülü kaliksaren kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen bu ligandlar 1H -NMR (DMSO- d_6), FT-IR spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Kompleksler ise FT-IR, UV-Vis spektroskopisi, elementel analiz, manyetik süsebtibilite ve TGA-DTA teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Komplekslerdeki metal miktarları ise ICP-AES spektroskopisi ile belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler : s-Triazin köprülü kaliksaren, s-Triazin köprülü kaliksaren kompleksleri, Schiff Bazı, Salen, Saloph

Bilim Kodu : 20103

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME s-TRIAZINE BRIDGED CALIXARENE COMPLEXES

Idriss Mahamoud AOULED

Karabük University

Institute of Graduate Programs

Department of Chemistry

Thesis Advisor:

Prof. Dr. Şaban Uysal

24 June 2021, 145 pages

In this study, 2,4-bis((4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)oxy)benzaldehyde, (3,5-bis((4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)oxy)phenyl)methanol and methyl-3,5-bis((4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)oxy)benzoate compounds were obtained by reacting, separately, cyanuric chloride with 2,4-dihydroxybenzaldehyde, 3,5-dihydroxybenzyl alcohol and methyl-3,5-dihydroxybenzoate at 0 °C. Then, s-triazine bridged calixarens coded as ID1, ID3 and ID6 were obtained by reacting the compounds with 2,4-dihydroxybenzaldehyde, 3,5-dihydroxybenzylalcohol and methyl-3,5-dihydroxybenzoate, respectively. Our first s-triazine bridged calixarene ligand, which we code as ID2, was obtained from the reaction of the ID1 coded compound with 4-

aminobenzoic acid at a 1:2 mole ratio, twice. The ID4 and ID5 coded ligands were obtained from the reaction of the ID3 coded intermediate compound with 4-aminobenzoic acid and 4-hydroxybenzoic acid at a 1:2 mole ratio, respectively. The ID7 and ID8 coded ligands were obtained from the reaction of the ID6 coded intermediate compound with 4-aminobenzoic acid and 4-hydroxybenzoic acid at a 1:2 mole ratio, respectively. [MSalen/Saloph] capped s-triazine bridged calixarene complexes were obtained from the reaction of the ID2, ID4, ID5, ID7 and ID8 coded ligand and the [(MSalen/Saloph)₂O] (M=Cr³⁺, Fe³⁺ and Co³⁺) starting complexes in 1,4-dioxane media. The ligands obtained were characterized by using ¹H-NMR, FT-IR spectroscopy and elemental analysis techniques. The complexes obtained were characterized by using FT-IR, UV-Vis spectroscopies, elemental analysis, magnetic susceptibility, and TGA-DTA techniques. Metal contents of the complexes were determined by using ICP-AES spectroscopy.

Key Word : s-Triazine bridged calixarene, s-Triazine bridged calixarene complexes, Schiff Base, Salen, Saloph

Science Code : 20103

TEŞEKKÜR

“Her şeyden önce, bana bu işi yapma cesaretini ve iradesini verdiği için Allah'a şükrediyorum.”

Karabük Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanı Tez Danışmanım Sayın Prof. Dr. Şaban UYSAL’ a bu konuyu bana önerdiği ve bu tezi yönettiği için teşekkür ediyorum. Kendisinin sorumluluğu altında ilerleyen araştırma çalışmalarım boyunca bana eşlik ettiği, beni yönlendirdiği ve tüm bu tez döneminde bana duyduğu güvenden dolayı kendisine şükranlarımı sunuyorum. Uzman kişiliği, bilimsel titizliği ve varlığı benim bu işi yapmaya motive olmamdaki en önemli etkenler oldu.

Tezimi incelemeyi kabul eden ve Tez savunmama gözlemci olarak katılan jüri üyeleri Sayın Prof. Dr. Ahmet COŞKUN, Sayın Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ, Sayın Doç. Dr. Erdal KOCABAŞ ve Sayın Doç. Dr. Hakan TAHTACI’ ya da teşekkürlerimi bildirmek isterim.

Son olarak bu zorlu yıllar boyunca bana verdikleri destek için, tüm aileme teşekkür etmek istiyorum; özellikle ebeveynlerime, erkek ve kız kardeşlerime.

Yüksek lisans tez çalışmamda bana FYL-2020-2189 nolu proje ile finansal destek veren Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü’ne teşekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2.....	4
SCHİFF BAZLARI.....	4
2.1. SCHİFF BAZLARININ KULLANIM ALANLARI.....	6
2.2. SCHİFF BAZLARININ TANIMI VE İSİMLENDİRMESİ.....	6
2.3. SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE MEKANİZMASI.....	7
2.4. SCHİFF BAZLARININ SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	11
2.4.1. Aldehit ve Ketonların Primer Aminler ile Tepkimesinden.....	11
2.4.2. Organometalik Bileşiklerin $C\equiv N$ veya $C=N$ Bağlı Bileşiklerle Reaksiyonundan.....	11
2.4.3. Aminlerin Yükseltgenmesinden.....	12
2.4.4. Aldehit ve Ketonların Hidrazinler ile Reaksiyonundan.....	13
2.4.5. Aldehit ve Ketonların Semikarbazitler ile Reaksiyonundan.....	13
2.4.6. α -Bromoketonların Alkil Aminler ile Tepkimesinden.....	14
2.5. SCHİFF BAZLARIN REAKSİYONLARI.....	15
2.5.1. Halka Kapanma Reaksiyonları.....	16
2.5.2. İndirgenme Reaksiyonları.....	16

	<u>Sayfa</u>
2.5.3. Polimerleşme Reaksiyonları.....	17
2.5.4. HCN ile Reaksiyonu.....	18
2.5.5. Fosforanlarla Reaksiyonu.....	18
2.5.6. Kenetlenme Reaksiyonları.....	18
2.5.7. Alkollerle Reaksiyonları.....	19
2.5.8. Aminlerin Katılma Reaksiyonu.....	20
2.5.9. Alkilizasyon ve Açilizasyon Reaksiyonları.....	20
2.5.10. Yükseltgenme Reaksiyonları.....	20
2.5.11. Halojenlenme Reaksiyonu.....	21
2.6. SCHİFF BAZLARININ METAL KOMPLEKSLERİ.....	21
2.6.1. Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri.....	23
2.6.2. Bazı Schiff bazlarının köprü kompleksleri.....	23
2.6.3. Ligand gibi davranan Schiff baz metal kompleksleri.....	23
2.7. SCHİFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN KULLANIM ALANLARI.....	24
BÖLÜM 3.....	26
s-TRİAZİNLER.....	26
3.1. s-TRİAZİNLERİN ELDE EDİLMESİ.....	28
3.2. s-TRİAZİN (1,3,5-TRİAZİN) TÜREVLERİ.....	28
3.3. s-TRİAZİNLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	29
3.4. s-TRİAZİNLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	31
3.4.1. Kloro s-Triazin Reaksiyonları.....	31
3.4.2. Kloro s-Triazin Bileşiklerinin 1, 2 ve 3 Yönlü Bağlanmaları.....	32
3.4.3. Nükleofillerin Varlığında Reaktivite.....	34
3.4.4. Triazin Kullanan Diğer Reaksiyonlar.....	35
3.5. s-TRİAZİN BİLEŞİKLERİNİN METAL KOMPLEKSLERİ.....	38
BÖLÜM 4.....	44
KALİKSARENLER.....	44
4.1. KALİKSARENLERİN ADLANDIRILMASI.....	45
4.2. KALİKSARENLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ.....	46
4.3. KALİKSARENLERİN SENTEZİ.....	48

	<u>Sayfa</u>
4.3.1. Kaliksarenlerin Çok Basamaklı Sentezi.....	48
4.3.2. Kaliksarenlerin Tek Basamaklı Sentezi.....	49
4.4. KALİKSARENLERİN KONFORMASYONLARI.....	49
4.5. KALİKSARENLERİN KULLANIM ALANLARI.....	51
4.6. s-TRİAZİN BİLEŞİKLERİNİN KALİKSAREN YAPILARI.....	51
 BÖLÜM 5.....	 59
DENEYSEL BÖLÜM.....	59
5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN AÇIK FORMÜLLERİ.....	60
5.2. ID1 KODLU BİLEŞİĞİN SENTEZİ.....	65
5.2.1. ID2 Kodlu Ligandın Sentezi.....	66
5.2.2. ID2 kodlu Ligandın [MSalen/Saloph] Şapkalı Kompleklerinin Sentezi.....	67
5.3. ID3 KODLU BİLEŞİĞİN SENTEZİ.....	68
5.3.1. ID4 kodlu Ligandın Sentezi.....	69
5.3.2. ID4 kodlu Ligandın [MSalen/Saloph] Şapkalı Kompleklerinin Sentezi.....	70
5.3.3. ID5 kodlu Ligandın Sentezi.....	71
5.3.4. ID5 kodlu Ligandın [MSalen/Saloph] Şapkalı Kompleklerinin Sentezi.....	71
5.4. ID6 KODLU BİLEŞİĞİN SENTEZİ.....	72
5.4.1. ID7 kodlu Ligandın Sentezi.....	73
5.4.2. ID7 kodlu Ligandın [MSalen/Saloph] Şapkalı Kompleklerinin Sentezi.....	74
5.4.3. ID8 kodlu Ligandın Sentezi.....	75
5.4.4. ID8 kodlu Ligandın [MSalen/Saloph] Şapkalı Kompleklerinin Sentezi.....	75
 BÖLÜM 6.....	 77
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	77
6.1. ¹ H-NMR SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	81
6.2. FTIR SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	91
6.3. MANYETİK SÜSSEBTİBİLİTE SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	101
6.4. UV-VİS SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	102

	<u>Sayfa</u>
6.5. TGA-DTA GRAFİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	107
KAYNAKLAR.....	113
EK AÇIKLAMALAR.....	122
EK AÇIKLAMALAR A.	123
KOMPLEKSLERİN FTIR SPEKTRUMLARI.....	123
EK AÇIKLAMALAR B.	139
BAZI KOMPLEKSLERİN TGA-DTA GRAFİKLERİ.....	139
ÖZGEÇMİŞ.....	145

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Schiff bazlarının genel gösterimi.....	4
Şekil 2.2. Schiff bazlarının genel yapısı.....	4
Şekil 2.3. Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon.....	7
Şekil 2.4. Schiff bazlarının sentezi.....	8
Şekil 2.5. Schiff bazı (imin) oluşum mekanizması.....	9
Şekil 2.6. Schiff bazı oluşumunda aldehit miktarının ürüne etkisi.....	11
Şekil 2.7. Asetaldehitin, anilin ile N-etilidenanilin oluşumu reaksiyonu.....	11
Şekil 2.8. Organometalik bileşiklerle Schiff bazı sentezi.....	12
Şekil 2.9. N-(α -klorobenziliden) anilin bileşiğinden Schiff bazı sentezi.....	12
Şekil 2.10. Aromatik aldehitlerin oksimlerinden Schiff bazı eldesi.....	12
Şekil 2.11. N-kloroiminlerden Schiff bazı eldesi.....	12
Şekil 2.12. Primer ve sekonder alifatik aminlerden imin sentezi.....	13
Şekil 2.13. Aldehit ve ketonların, hidrazinler ile Schiff bazı eldesi.....	13
Şekil 2.14. Aldehit ve ketonların, semikarbazit ile Schiff bazı oluşumu.....	14
Şekil 2.15. Ketonların semikarbazitlerden oluşan semikarbazon reaksiyonları.....	14
Şekil 2.16. α -Bromoketonların, alkil aminlerle Schiff bazı oluşumu.....	14
Şekil 2.17. Keto-enol tautomerizmi.....	15
Şekil 2.18. İminlerin halka kapanma reaksiyonu.....	16
Şekil 2.19. Schiff bazların siklokatalizma reaksiyonu.....	16
Şekil 2.20. Schiff bazlarının LiAlH_4 reaktifi ile indirgenmesi.....	16
Şekil 2.21. Schiff bazlarından sekonder amin sentezi.....	17
Şekil 2.22. Schiff bazlarından ikincil amin eldesi.....	17
Şekil 2.23. Schiff bazlarının hidroliz reaksiyonu.....	17
Şekil 2.24. Poli(Schiff bazları)nın eldesi.....	18
Şekil 2.25. Schiff bazların hidrojen siyanür ile reaksiyonu.....	18
Şekil 2.26. Schiff bazların fosforanlarla reaksiyonu.....	18
Şekil 2.27. Schiff bazlarının kenetlenme reaksiyonu.....	19
Şekil 2.28. Schiff bazlarının asidik ortamda susuz alkollerle reaksiyonu.....	19

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.29. Schiff bazların iki basamaklı alkolizasyon reaksiyonu.....	19
Şekil 2.30. Schiff bazların primer aminlerle katılma reaksiyonu.....	20
Şekil 2.31. Schiff bazlarının alkilizasyon reaksiyonu.....	20
Şekil 2.32. Aldiminlerin yükseltgenme reaksiyonu.....	21
Şekil 2.33 Ketiminlerin yükseltgenme reaksiyonu.....	21
Şekil 2.34. Schiff bazların halojenlenme reaksiyonu.....	21
Şekil 2.35. [Co(Salen)(Ac)H ₂ O] kompleksi.....	22
Şekil 2.36. Dört dişli salen katyonik kompleksi.....	23
Şekil 2.37. Dört dişli salen oksijen köprülü kompleksi.....	23
Şekil 2.38. (a) Salisildiaminin Cu(II) kompleksi, (b) Salisildiaminin Cu(II) kompleksinin mono türevi, (c) Salisildiaminin Cu(II) kompleksinin bis türevi.....	24
Şekil 3.1. s-Triazin halkası.....	26
Şekil 3.2. Siyanürik asit (CA) ve siyanür klorür (CC) yapıları.....	26
Şekil 3.3. Üreden siyanürik asit oluşum tepkimesi.....	27
Şekil 3.4. CA oluşum reaksiyonları.....	27
Şekil 3.5. Siyanürik asitten, siyanürik klorür oluşum reaksiyonu.....	28
Şekil 3.6. Siyano klorürden, siyanürik klorür oluşum reaksiyonu.....	28
Şekil 3.7. Guanamin yapısı.....	28
Şekil 3.8. s-Triazin moleküllerinin guanamin yapıları.....	29
Şekil 3.9. s-Triazin türevleri.....	29
Şekil 3.10. Siyanürik adlandırmaya örnekler.....	30
Şekil 3.11. s-Triazin moleküllerinin sınıflandırılması.....	30
Şekil 3.12. Siyanürik klorürün bazı reaksiyonları.....	32
Şekil 3.13. s-Triazinlerin üç yönlü reaksiyonları.....	33
Şekil.3.14. Triazinin alkollerle reaktivitesi [60].....	34
Şekil.3.15. Triazinin aminlerle reaktivitesi [61].....	34
Şekil 3.16. Triazinin tiollerle reaktivitesi	35
Şekil 3.17. Triazinin azaltılması [62, 63].....	36
Şekil 3.18. 2-Amino-4,6-diolkoksi-s-triazinin transesterifikasyonu.....	36
Şekil 3.19. s-Triazinlerin N-sülfonamid türevlerinden farmakolojik özelliğe sahip arilsülfonilhidrazit türevlerinin sentez basamakları.....	37
Şekil 3.20. Siyanürik klorür ile dietilasetalketon'un reaksiyonu.....	38

Şekil.3.21. 2,3-Bis(hidroksimino)-1,4-diaza-aminofenil-s-triazin-Ni(II) kompleksi.....	39
Şekil 3.22. [FeSalen] veya [FeSaloph] şapkaları ihtiva eden Schiff bazları.....	40
Şekil 3.23.Katekol gruplarının [MSalen/Saloph/Salpropen] şapkasının metal merkezine koordine olduğu tripodal kompleksler.....	41
Şekil 3.24. Epoksi gruplarının [MSalen/Saloph] metal merkezine koordine olduğu s-triazin polimerik komplekslerini sentezi.....	42
Şekil 3.25. Oksiran gruplarının M^{2+} merkezlerine [M= Mn, Co, Ni] koordine olduğu s-triazin çekirdekli polimerler.....	43
Şekil 4.1.Kaliksarenler için genel formül.....	44
Şekil 4.2. <i>p-tert</i> -bütikaliks[4]arenin farklı gösterimleri.....	44
Şekil 4.3. <i>p</i> -Alkikaliks[n]arenlerin numaralandırması.....	46
Şekil.4.4. <i>p</i> -metilkaliks[4]arenin çok basamaklı sentezi.....	48
Şekil 4.5. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenin sentezi.....	49
Şekil 4.6. <i>p</i> -Tersiyer-bütikaliks[4]arenin ve sübstitüe kaliks[4]arenlerin konformasyonları.....	51
Şekil 4.7. s-Triazin çekirdekleri bulunduran kaliksaren yapılarına örnekler....	52
Şekil 4.8. Asidik ortamda s-triazin çekirdekleri bulunduran kaliksaren sentezi.....	52
Şekil 4.9. Lineer dallanma veya NH köprüleriyle siklik kondensasyon.....	53
Şekil 4.10. Tetraoksokaliks[2]aren[2]triazin ve tetraoksokaliks[2]aren[2] triazin bazlı kiral katalizörlerin sentezi.....	54
Şekil 4.11. Kiral aminoalkol türevlerinin sentez şeması.....	55
Şekil 4.12. Floresan reseptörü olan tetraoxacalix[2]aren[2]triazin türevinin sentezi.....	55
Şekil 4.13. Heteroatom köprülü kaliksaren bileşiklerini sentezi.....	56
Şekil 4.14. 8-Hidroksikinolin türevli heteroatom köprülü kaliks[2]aren[2] triazinler.....	57
Şekil 4.15. Kiral süstütüent bulunduran tetraoksakaliks[2]aren[2]triazin bileşiklerinin sentezi.....	58
Şekil 5.1. ID1 bileşiğinin sentez reaksiyonları.....	66
Şekil 5.2. ID2 ligandının sentez reaksiyonları.....	67
Şekil 5.3. ID2 ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonları.....	68
Şekil 5.4. ID3 bileşiğinin sentez reaksiyonları.....	69
Şekil 5.5. ID4 ligandının sentez reaksiyonu.....	70

Şekil 5.6. ID4 ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonları.....	70
Şekil 5.7. ID5 ligandının sentez reaksiyonu.....	71
Şekil 5.8. ID5 ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonları.....	72
Şekil 5.9. ID6 bileşiğinin sentez reaksiyonları.....	73
Şekil 5.10. ID7 ligandının sentez reaksiyonu.....	74
Şekil 5.11. ID7 ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonları.....	74
Şekil 5.12. ID8 ligandının sentez reaksiyonu.....	75
Şekil 5.13. ID8 ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonları.....	76
Şekil 6.1. Sentezlenen bileşiklerin genel reaksiyon şeması.....	79
Şekil 6.2. ID1 kodlu bileşiğin açık proton şeması.....	82
Şekil 6.3. ID2 kodlu bileşiğin açık proton şeması.....	83
Şekil 6.4. ID2 kodlu ligandın ¹ H-NMR spektrumu.....	83
Şekil 6.5. ID3 kodlu bileşiğin açık proton şeması.....	84
Şekil 6.6. ID4 kodlu bileşiğin açık proton şeması.....	85
Şekil 6.7. ID4 kodlu ligandın ¹ H-NMR spektrumu.....	85
Şekil 6.8. ID5 kodlu bileşiğin açık proton şeması.....	86
Şekil 6.9. ID5 kodlu ligandın ¹ H-NMR spektrumu.....	86
Şekil 6.10. ID6 kodlu bileşiğin açık proton şeması.....	87
Şekil 6.11. ID6 kodlu bileşiğin ¹ H-NMR spektrumu.....	87
Şekil 6.12. ID7 kodlu bileşiğin açık proton şeması.....	88
Şekil 6.13. ID7 kodlu ligandın ¹ H-NMR spektrumu.....	89
Şekil 6.14. ID8 kodlu ligandın açık proton şeması.....	90
Şekil 6.15. ID8 kodlu ligandın ¹ H-NMR spektrumu.....	90
Şekil 6.16. ID1 bileşiğinin FTIR spektrumu.....	91
Şekil 6.17. ID2 ligandının FTIR spektrumu.....	92
Şekil 6.18. ID3 bileşiğinin FTIR spektrumu.....	94
Şekil 6.19. ID4 ligandının FTIR spektrumu.....	94
Şekil 6.20. ID5 ligandının FTIR spektrumu.....	96
Şekil 6.21. ID6 bileşiğinin FTIR spektrumu.....	97
Şekil 6.22. ID7 ligandının FTIR spektrumu.....	98

	<u>Sayfa</u>
Şekil 6.23. ID8 ligandının FTIR spektrumu.....	100
Şekil 6.24. ID2 ligandı'nın [CrSalen], [FeSalen], [CrSaloph] ve [CoSaloph] şapkalı komplekslerinin UV-vis spektrumları.....	103
Şekil 6.25. ID4 ligandı'nın [CoSalen], [CrSaloph] ve [CoSaloph] şapkalı ve ID5 ligandının [CrSaloph] ve [CoSaloph] şapkalı kompleksleri nin UV-vis spektrumları.....	105
Şekil 6.26. ID7 ligandı'nın [CrSalen], [CrSaloph], [FeSaloph] ve [CoSaloph] şapkalı ve ID8 ligandının [CrSaloph] ve [FeSaloph] şapkalı kompleksleri nin UV-vis spektrumları.....	106
Şekil Ek A.1. ID2 Ligandı'nın [CrSalen] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	124
Şekil Ek A.2. ID2 Ligandı'nın [FeSalen] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu	124
Şekil Ek A.3. ID2 Ligandı'nın [CoSalen] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	125
Şekil Ek A.4. ID2 Ligandı'nın [CrSaloph] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	125
Şekil Ek A.5. ID2 Ligandı'nın [FeSaloph] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	126
Şekil Ek A.6. ID2 Ligandı'nın [CoSaloph] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	126
Şekil Ek A.7. ID4 Ligandı'nın [CrSalen] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	127
Şekil Ek A.8. ID4 Ligandı'nın [FeSalen] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	127
Şekil Ek A.9. ID4 Ligandı'nın [CoSalen] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	128
Şekil Ek A.10. ID4 Ligandı'nın [CrSaloph] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	128
Şekil Ek A.11. ID4 Ligandı'nın [FeSaloph] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	129
Şekil Ek A.12. ID4 Ligandı'nın [CoSaloph] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	129
Şekil Ek A.13. ID5 Ligandı'nın [CrSalen] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	130
Şekil Ek A.14. ID5 Ligandı'nın [FeSalen] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	130
Şekil Ek A.15. ID5 Ligandı'nın [CoSalen] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	131

Şekil Ek A.16. ID5 Ligandı'nın [CrSaloph] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	131
Şekil Ek A.17. ID5 Ligandı'nın [FeSaloph] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	132
Şekil Ek A.18. ID5 Ligandı'nın [CoSaloph] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	132
Şekil Ek A.19. ID7 Ligandı'nın [CrSalen] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	133
Şekil Ek A.20. ID7 Ligandı'nın [FeSalen] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	133
Şekil Ek A.21. ID7 Ligandı'nın [CoSalen] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	134
Şekil Ek A.22. ID7 Ligandı'nın [CrSaloph] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	134
Şekil Ek A.23. ID7 Ligandı'nın [FeSaloph] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	135
Şekil Ek A.24. ID7 Ligandı'nın [CoSaloph] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	135
Şekil Ek A.25. ID8 Ligandı'nın [CrSalen] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	136
Şekil Ek A.26. ID8 Ligandı'nın [FeSalen] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	136
Şekil Ek A.27. ID8 Ligandı'nın [CoSalen] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	137
Şekil Ek A.28. ID8 Ligandı'nın [CrSaloph] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	137
Şekil Ek A.29. ID8 Ligandı'nın [FeSaloph] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	138
Şekil Ek A.30. ID8 Ligandı'nın [CoSaloph] şapkalı kompleksinin FTIR spektrumu.....	138
Şekil Ek B.1. ID2 Ligandı'nın [FeSalen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	140
Şekil Ek B.2. ID2 Ligandı'nın [CoSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	140
Şekil Ek B.3. ID4 Ligandı'nın [FeSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	141
Şekil Ek B.4. ID5 Ligandı'nın [CoSalen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	141

	<u>Sayfa</u>
Şekil Ek B.5. ID5 Ligandı'nın [FeSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	142
Şekil Ek B.6. ID7 Ligandı'nın [FeSalen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	142
Şekil Ek B.7. ID7 Ligandı'nın [CrSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	143
Şekil Ek B.8. ID8 Ligandı'nın [CrSalen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	143
Şekil Ek B.9. ID8 Ligandı'nın [FeSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA eğrisi.....	144



ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 6.1. Elde edilen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları	80
Çizelge 6.2. ID1, ID2 ve ID2 Ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin bazı karakteristik FT-IR verileri (cm ⁻¹).....	93
Çizelge 6.3. ID3, ID4 ve ID4 Ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin bazı karakteristik FT-IR verileri (cm ⁻¹).....	95
Çizelge 6.4. ID5 ve ID5 Ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin bazı karakteristik FT-IR verileri (cm ⁻¹).....	97
Çizelge 6.5. ID6, ID7 ve ID7 Ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin bazı karakteristik FT-IR verileri.....	99
Çizelge 6.6. ID8 ve ID8 Ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin bazı karakteristik FT-IR verileri.....	101
Çizelge 6.7. ID2 Komplekslerinin bazı karakteristik Uv-vis bandları (nm).....	104
Çizelge 6.8. ID4 ve ID5 Komplekslerin bazı karakteristik Uv-vis bandları (nm).....	105
Çizelge 6.9. ID7 ve ID8 Komplekslerin bazı karakteristik Uv-vis bandları (nm).....	107

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

g	: Gram
°C	: Derece santigrat
B.M.	: Bohr Manyetonu
δ	: Kimyasal Kayma
π	: Pi

KISALTMALAR

s	: singlet
d	: dublet
t	: triplet
m	: multiplet
ppm	: Milyonda bir
mmol	: Milimol
EN	: Erime Noktası
CA	: Siyanürik Asit
CC	: Siyanürik Klorür
LC	: Ligand Kompleks
YTG	: Yük Transfer Geçışı
DIPEA	: Diizopropiletilamin
DMF	: <i>N,N'</i> -Dimetilformamit
NaBH ₄	: Sodyum Borhidrür
LiAlH ₄	: Lityum Alüminyum Hidrür
Salen	: <i>N,N'</i> -bis(salisiliden)etilendiamin
Saloph	: <i>N,N'</i> -bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin
Salpropen	: <i>N,N'</i> -bis(salisiliden)-1,3-propilendiamin
Uv-vis	: Ultraviole Görünür Bölge spektroskopisi

FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
¹ H-NMR	: Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
TGA-DTA	: Termogravimetrik Analiz-Diferansiyel Termal Analiz
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (İndüksiyonla Birleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi)



BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Heteroaromatik kaliksarenler olarak bildiğimiz heteroatom köprülü kaliksaromatik bileşikler, supramoleküler kimyada yeni nesil makrosiklik ana moleküllerdir. Heteroaromatik kaliksaren bileşikleri, heteroatom köprülerinin benzersiz yapı ve bağlayıcı özelliklere sahip olmasına karşın, daha az bilinirler. Azot- ve oksijen-köprülü kaliks[2]aren[2]triazinler heteroaromatik kaliksarenlerin önemli üyeleridir. Köprü birimlerindeki heteroatomlara göre kaliks[2]arene[2]triazin bileşikleri çok yönlü konformasyon izomerleri verebilirler. Ayrıca bu bileşiklerin aromatik halkaları π - π etkileşimleri sergileyebilir ve triazin azotu üzerindeki hidrojen bağlanma etkileşimleri ile konakçı bir kiral molekül olarak kullanırlar.

Doğal bileşikler ve ilaçların çoğu heterosiklik halkalardan meydana gelir. Bu yüzden organik ve inorganik kimya alanında, heterosiklik bileşiklerle ilgili bilimsel çalışmalar önemli bir yer teşkil etmektedir. Heterosiklik bileşikler, halka içerisindeki bir veya birkaç karbon atomu yerine; azot (N), oksijen (O) ve kükürt (S) gibi heteroatomlarının gelerek oluşturduğu halkalı organik bileşiklerdir. Bu heterosiklik bileşiklerin yapısında simetrik olarak halkada bulunan karbonla, üç azot atomunun yer değiştirmesi sonucunda çeşitli s-triazin bileşikleri elde edilir [1].

s-Triazin türevlerinin günümüzde birçok alanda kullanıldığı bilinmektedir. Triazin türevlerinin büyük bir çoğunluğu biyolojik aktiviteye sahip olduklarından dolayı özellikle klorlanmış triazin bileşikleri, herbisid olarak sıkça kullanılmaktadır. Triazin türevlerinin kanser tedavilerinde kullanılmalarının keşfedilmesi de bu bileşiklere ayrı bir önem kazandırmıştır. Bunların haricinde; biyoinorganik kimya, koordinasyon kimyası ve plastik endüstrisinde de kullanılmaktadır. Malzeme biliminde; triazin bazlı oligomerik bileşikler optik, elektrik ve optoelektronik özellikleri sayesinde farklı uygulamalarda kullanılabilir. Koordinasyon Kimyasında ayrı bir öneme sahip olması ise s-triazin türevlerinin geçiş metalleri ile çok iyi kompleks vermeleridir [2-4].

Bu çalışmamızda amacımız, özellikle her geçen gün üzerinde daha fazla çalışılan kaliksaren bileşiklerini s-triazin halkalarını kullanarak sentezlemek ve sentezlediğimiz bu s-triazin köprülü-kaliks[4]aren başlangıç bileşiklerini çeşitli sübstituentlerle fonksiyonlayıp yeni orijinal liganlar elde etmektir. Elde edeceğimiz bu ligandların önceden literatüre göre hazırlanmış geçiş metali kompleksleri ile reaksiyonundan Salen/Salophen şapkalı s-triazin köprülü kaliksaren komplekslerini elde etmektir. Elde edeceğimiz bu son geçiş metali komplekslerinin 2/3'ü paramanyetik özellik göstermektedirler. Paramanyetik özellik gösteren ürünlerimizin moleküler magnet olarak kullanılabileceğini düşünüyoruz. Ayrıca, elde ettiğimiz bu yeni orijinal ligandların farklı metal iyonları içeren Salen/Saloph şapkalı komplekslerini sentezlemek ve bu komplekslerin özelliklerini araştırmaktır.

Kaliksaren bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili günümüze kadar birçok çalışma yapılmıştır. Ancak, s-triazin grubu bulunduran kaliksaren bileşiklerine literatürde pek fazla rastlanmamıştır. Literatürde rastladıklarımız ise sadece organik bileşik olarak sentezlenmiş ve birtakım özellikleri incelenmiştir [5-10].

Bizim hedefimiz; bu alandaki çalışmaları artırmak ve geliştirmektir. Bu kapsamda 3 yeni s-triazin köprülü kaliksaren merkezleri içeren orijinal çıkış maddesi ve 5 yeni s-triazin köprülü kaliksaren merkezleri içeren orijinal ligandlar sentezlenmiş ve bu ligandların Salen/Saloph şapkalı kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilmiş olan bu komplekslerin öncelikle manyetik süsseptibilite ölçümleri alınarak manyetik özellikleri incelenmiş ve daha sonra termal dayanıklılıkları araştırılmıştır. Çalışmamızda en az 3 farklı metal merkezi içeren 10 tane diamanyetik ve 20 tane paramanyetik özellik gösteren kompleksler elde edilmiştir.

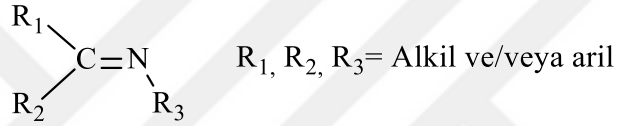
Hazırladığımız bu çalışma, genel itibarıyla “Giriş”, “Shiff Bazları”, “s-Triazinler”, “Kaliksarenler”, “Deneysel Bölüm” ve “Deneysel Sonuçlar ve Tartışma” olmak üzere 6 bölümden oluşmaktadır. İlk dört bölüm tezin giriş kısmını oluşturmakta ve Shiff bazları, s-triazinler ve kaliksarenler hakkında genel bilgiler içermektedir. Konu ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalar bu bölümlerde değerlendirilmiş ve tartışılmıştır. Deneysel bölümde ise öncelikle bizim sentezlemiş olduğumuz orijinal başlangıç maddeleri, orijinal ligandlar ve komplekslerin açık moleküler yapıları yer almakta,

Deneysel çalışmalarda kullandığımız alet ve cihazlar ve ardından bu bileşiklerin sentez yöntemleri verilmektedir. Son bölüm olan “Deneysel Sonuçlar ve Tartışma” bölümünde ise elde ettiğimiz tüm bileşiklerin elementel analiz sonuçları (Çizelge halinde verilmiştir) erime noktası ve manyetik süsebtibilite değerlerinin (Bohr Manyetonu Cinsinden) yorumlanması, ^1H NMR, FTIR ve komplekslerin Uv-vis spektrumlarının yorumlanması yer almaktadır. Çalışmanın beşinci bölümünde, sentezlenen bileşiklerin yapılarına ve kodlamalarına yer verilmiştir. Son bölümünde ise deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulguların kolay değerlendirilebilmesi tüm spektral veriler ve bazı fiziksel özellikler için çizelgeler oluşturulmuştur. Deneysel Sonuçlar ve Tartışma bölümünde verilmeyen spektrumlar Ek Açıklamalarda verilmiştir.

BÖLÜM 2

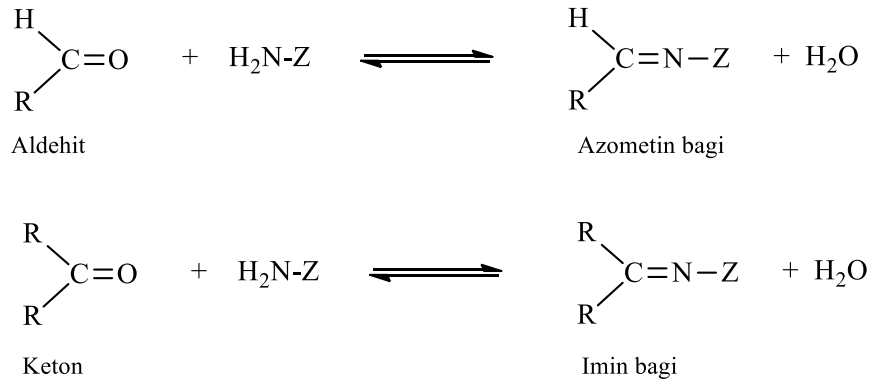
SCHIFF BAZLARI

Schiff bazı bileşikleri, karbonil bileşiklerinin pirimer aminlerle kondenzasyon ile oluşan ve genellikle geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks oluşturma yeteneğine sahip olan bir, iki veya çok dişli ligandlardır. Yapılarında -HC=N- azometin grupları ihtiva ederler (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Schiff bazlarının genel gösterimi.

Bu bağ, tepkimesine göre imin ya da azometin bağı olarak adlandırılır. Bu grup, karbonil bileşikleri aldehit ise oluşan bağa *azometin veya aldimin*, keton ise *imin* veya *ketimin* adını alır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. Schiff bazlarının genel yapısı.

Bu reaksiyonlar neticesinde bir mol imin bağı başına bir mol su açığa çıkmaktadır. Reaksiyon ortamında suyun varlığı reaksiyonu hidrolize eder. Bu nedenle oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması gerekir.

Primer aminler, aldehitler ile çok kolay reaksiyon verirler. Ancak bu tepkime ketonlarla o kadar kolay meydana gelmez, reaksiyonun oluşması çeşitli etkenler bağlıdır. Bu etkenler; sıcaklık, katalizör, optimum pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım oluşturabilecek bir çözücünün seçilmesidir.

Schiff bazı bileşikleri, ilk kez 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. Ligand olarak kullanımı ise 1930'lu yıllarda Pfeiffer tarafından gerçekleştirilmiştir. Anselmino, Schiff bazlarının izomerleri üzerine yaptığı ilk çalışmaları Berichte'de yayınlamıştır.

Schiff bazı bileşikleri, tıp ve eczacılıkta, endüstride ve kimyanın birçok alanında oldukça geniş kullanım alanlarına sahiptir. Schiff bazı bileşikleri, elektronik endüstrisinde, madeni yağlarda, plastik sanayinde ve kauçuk üretiminde, sıvı kristal teknolojisinde, parfüm ve ilaç sanayinde, atomik absorpsiyon spektrometresi ile arsenik tespitinde, pestisitlerin ve polimerlerin üretiminde, nikel, bakır, platin gibi metallerin maskelenmesinde, radyoaktif bileşenlerin zenginleştirilmesinde, oksijen taşımaya elverişli oldukları için bitkilerde ve ürünlerde kayba neden olan patojen mantarla mücadelede, metabolizma için önemli olan lizin içerikli aminoasitlerin sentezinde kullanılmaktadırlar. Bu Schiff bazı bileşiklerinin kanser ve tümör gelişimini önleyici bir etkiye sahip olmaları ve aynı zamanda bakteri ve mantarların çoğalmasını engelleyici aktiviteye sahip olmaları nedeniyle bu bileşikleri ilaç endüstrisinde önemli bir yer sahibi yapmıştır. Farklı Schiff bazlarının Fe(II), Co(II), Cu(II) geçiş metalleri elde edilen kompleksleri gram pozitif ve gram negatif bakterilere karşı oldukça aktif olduğu tespit edilmiştir. Genel olarak bakır içeren Schiff bazı kompleks bileşikleri anti-bakteriyel özellik sergilerken, demir içerenleri anti-tümör etkinlik gösterdiği bilinmektedir. Bu bileşiklerin sıtma, mantar ve böcekler üzerinde de etkilerinin büyük olduğu görülmüştür. Bu kompleksler, diyabet ve AIDS tedavisinde de kullanılmaktadır. Ayrıca, Schiff bazları korozyon önleyici, iyon seçici elektrot yapımı, katyon taşıyıcı, boya teknolojisi gibi çok sayıda alanda kullanılmaktadır.

Schiff bazları ve onların geçiş metali kompleksleri üzerinde yapılan araştırmalar son on yıllarda önemli bir hız kazanmıştır. 80'li yılların başlarından bugüne kadarki X-

ışını difraktometrelerinde yaşanan gelişmeler, kompleks bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasını oldukça kolaylaştırmıştır. Özellikle tek kristal X-ışını tekniğinde, atomların kompleks yapısındaki pozisyonları, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi bazı özellikler gözlemlenebilmektedir. Bu durum Schiff bazlarının kompleks yapısında daha önceleri anlaşılamayan multinükleer yapıların ve bu kavramların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Schiff bazları ve onların komplekslerinin çok geniş alanda kullanılmasını nedeniyle kimyacılar haricinde biyologlar, fizikçiler ve diğer bilim insanlarının da ilgisini cezbetmektedir.

2.1. SCHIFF BAZLARININ KULLANIM ALANLARI

Schiff baz ligandları ve geçiş metal kompleksleri, modern koordinasyon kimyasında önemli bir şelat sınıfını temsil eder. Neredeyse bir buçuk asır sonra, bu bileşikler bugün hala geçerlidir ve tıp, gıda endüstrisi, kataliz ve özellikle kullanıldıkları farmasötik kimya gibi çeşitli araştırma ve uygulama alanlarında yer almaktadır, özellikle bir anti-enflamatuar, anti-tümör, anti-HIV, anti-kanser ajanı olarak ve çeşitli hastalıkların (karaciğer, beyin ve böbreklerde bakır birikimi) tedavisinde kullanılmaktadır. Aslında, bu bileşikleri farklı fizikokimyasal ve biyolojik yöntemler kullanarak sentezlemek ve yöntemler geliştirmek için önemli çabalar sarf edilmiştir [11-15].

2.2. SCHIFF BAZLARININ TANIMI VE İSİMLENDİRMESİ

Bir Schiff bazı, birimin fonksiyonu içeriden ve nitrojen atomunun bir dengeleyici aril veya alkil gruba bağlandığı bir bileşiktir. Bu bileşikler, (1864) Hugo Schiff tarafından isimlendirilmiştir [16]. Azot atomunun serbest çiftinin nükleofilik karakteri, bu iminleri Lewis bazlarıyla eşanlamlı hale getirmektedir. Aynı molekül, aynı veya karışığı olabilmiş (örneğin N ve O) bir veya daha fazla elektron verici atom içerebilir.

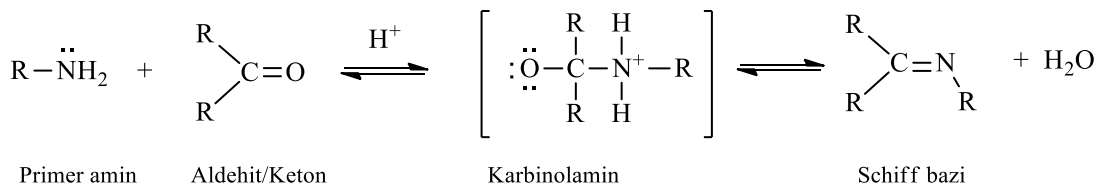
Schiff bazlarının isimlendirilmesi genellikle reaktif öncüler ve o bileşiklerin adlarının kısaltılmasına dayanır. Bu nedenle, iki imin fonksiyonu içeren salisilaldehit ve etilen diaminden kaynaklanan en iyi bilinen Schiff bazları *N,N'*-bis (salisiliden)etilendiamin H_2Salen , *N,N'*-bis(asetilaseton)etilendiamin ise $H_2Acacen$ olur.

2.3. SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ VE MEKANİZMASI

Yapmış olduğumuz literatür araştırmasına göre Schiff bazları ilk olarak amonyak ile sentezlendiğini görmekteyiz. Ancak amonyak ile sentezlenen Schiff bazlarının oldukça dayanıksız ve kararsız oldukları belirlenmiştir. Hatta bekletildiklerinde polimerleştikleri bile gözlenmiştir. Primer aminlerle sentezlenen Schiff bazlarının daha kararlı ve dayanıklı oldukları görülmüştür [17].

Schiff bazları, primer amin grubu içeren bileşiklerle aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonundan elde edilebilir. Bu reaksiyon sonucunda her bir mol C=N grubu başına bir mol su açığa çıkar. Schiff bazı reaksiyonlarında en sık kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehit, pridoksal, β -diketonlar, o-hidroksi naftaldehit, diasetil piridin, 4-propanoil, piridin-2-aldehit, prazolen, prüvik ve diformil fenol asittir. En sık kullanılan amin bileşikleri ise alkil aminler, diaminler ve aminoasitlerdir. Örneğin; o-amino fenoller, aminotioller, amino alkoller ve α -aminoasitlere benzaldehit veya asetofenon vb. katılması ile Schiff bazları elde edilebilir [18].

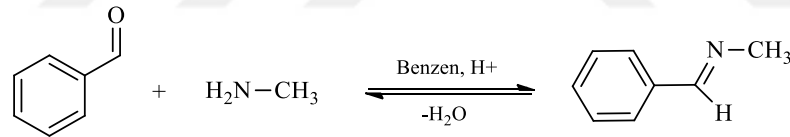
Aldehitler ve ketonların primer aminler (RNH_2) ile reaksiyonundan imin bağı ($RCH=NR$) adı verilen C=N grubuna sahip bazik bileşikler meydana getirirler. Asit katalizörlüğünde meydana gelen bu reaksiyon neticesinde (E) ve (Z) izomerlerinin bir karışımı olan ürün oluşabilir. Schiff bazlarının oluşum mekanizması aldol kondensasyonu tepkimelerine oldukça benzerlik gösterir. İmin oluşumu, küçük bir molekülün veya suyun ayrılması ile iki veya daha fazla organik bileşiğin birleşmesiyle kondenzasyon reaksiyonlarına örnektir. Yapıda yer alan R grupları ne kadar elektron çekici ve rezonans özellik gösterirse oluşan imin bileşiği o kadar kararlı olur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon.

Schiff bazı (imin) oluşumu, aşırı düşük ve aşırı yüksek pH' lı ortamlarda yavaş gerçekleşir. Schiff bazı oluşumu için optimum pH 4 ve 5 arasındadır. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizmaya bakarsak asit katalizörün ne kadar gerekli olduğu anlayabiliriz. Burada pH'ın önemli olduğu basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak zayıf bir ayrılan grubu (-OH), iyi bir ayrılan gruba (OH^{+2}) dönüştürmüş olur. Eğer hidronyum iyonunun konsantrasyonu çok yüksek olursa reaksiyon daha yavaş yürür. Çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyonunun konsantrasyonu çok az olursa reaksiyon yine yavaşlar. Çünkü protonlanmış aminoalkol konsantrasyonu azalmış olur [19].

Schiff bazlarının kimyasal özellikleri, ortamın sıcaklığı, çözücü ve katalizör gibi etkenler reaksiyonunun dengesini ve verimini etkilemektedir. Aromatik aminlerin aromatik aldehytlerle kondenzasyonunu göz önüne alırsak, aminlerin ve aldehytlerin orto ve para pozisyonundaki süstitüentler reaksiyon hızını etkilerler (Şekil 2.4) [20].

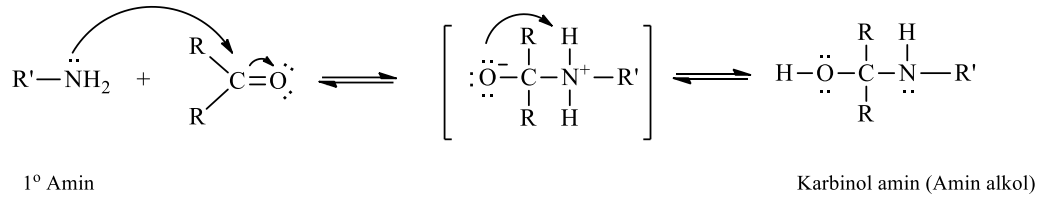


Şekil 2.4. Schiff bazlarının sentezi.

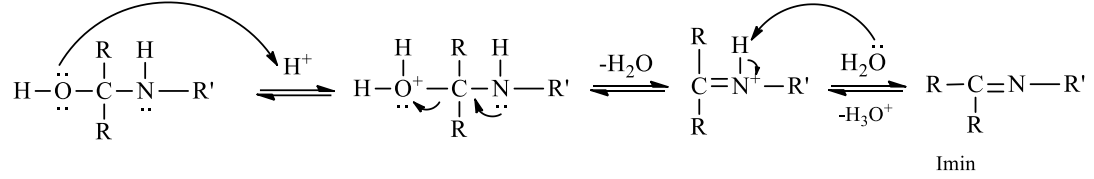
Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta; primer amin ile karbonil grubunun kondenzasyonu sonucu bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. Bu basamak; nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna saldırması ve daha sonra da azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanması şeklinde gerçekleşir (Şekil 2.5).

İkinci basamakta ise; protonlanmış olan hidroksil grubunun su olarak ayrılması yani karbonilamin ara bileşiğinin dehidratasyonu gerçekleşerek Schiff bazı oluşur (Şekil 2.5).

1. Basamak: Nükleofilik katılma gerçekleşir



2. Basamak: Ayrılma gerçekleşir



Şekil 2.5. Schiff bazı (imin) oluşum mekanizması.

Amonyak, aminler ve diğer bunlara benzeyen bileşikler azot atomu üzerinde yalın elektron çifti içerdiklerinden dolayı karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Reaksiyonda ilk oluşan dört yüzlü katılma ürünü bir yan asetale benzer, ancak oksijenlerden birinin yerine NH grubu gelmiştir. İminler, oksijenin atomunun yerine -NR grubunun geçtiği karbonil bileşiklerine benzemektedirler. Bu bileşikler bazı biyokimyasal reaksiyonlarda, özellikle birçok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara ürünlerdir. Bu mekanizmaya göre, reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu geri yönde kaydırır. Bu nedenle, tepkime ortamının susuz olması gereklidir.

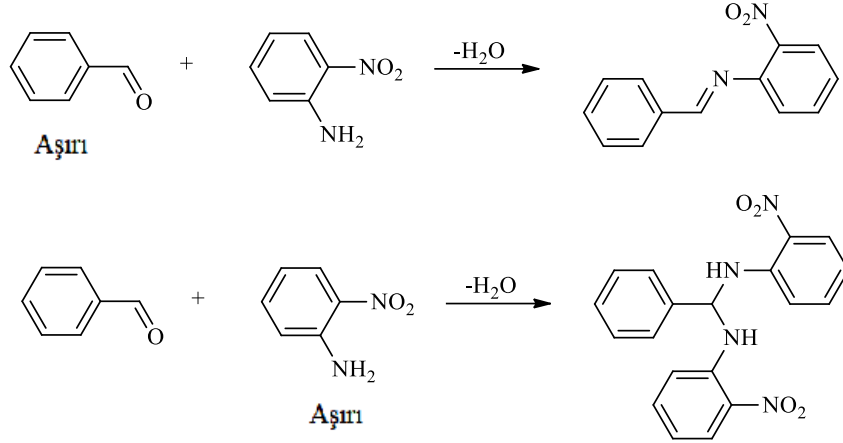
Keton bileşikleri, aldehitlere göre imin grubu oluşturma açısından daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak, yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde ortamdaki suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimde Schiff bazları elde edilebilir. Keton bileşiklerinin daha az tepken olmalarının nedeni, aldehitlere göre sterik engelli bir yapıya sahip olmalarıyla açıklanabilir. Asidik ortamın, hidroliz ve kondenzasyon hızlarına olan etkisinden imin mekanizması hakkında birçok ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondenzasyon reaksiyonları, orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) hidroliz ve aldol kondenzasyonundan kaçınmak için pH'dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve asidik çözeltilerde asit katalizli bir reaksiyon gösterirken, orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon hızı asitliğin artmasıyla artar.

İmin oluşum reaksiyonlarında kuvvetli asidik ortamdan uzak durulmalıdır. Zayıf asitlerle daha iyi sonuçlar alınabilmektedir [21]. Çok asidik ortamlarda amin konsantrasyonu ihmal edilebilecek kadar azalmaktadır. Azot atomu üzerindeki yalın çiftin aromatik halkaya doğru yönelmesinden ötürü aromatik aminler, alifatik olanlara göre daha zayıf bazdırlar. Alifatik aminlerdeki azot atomlarının kuvvetli bazik özelliği sebebiyle alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolize uğrarlar. Aynı zamanda orto ve meta fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH=2,5 civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiştir [22].

Aromatik aldehitler ve ketonlar çok kararlı azometin bağı oluşturabilmektedirler. Schiff bazlarının anti izomerleri oluşur. Ancak izomerleri arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle, bunların izolasyonunu hemen hemen imkânsız hale getirir.

Schiff bazlarının hidrolize karşı dayanıklılığında sterik etkilerin rolü de vardır. Aromatik ketonların Schiff bazlarına dönüştürülmesi için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve özellikle katalizör gerekmektedir. Ayrıca tepkime suyunun ortamdan uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi sorunları da ortaya çıkmaktadır. Katalizör olarak asidik bir katalizör kullanılır. Ancak asidik ortamda aldolize olmayan aldehit ve ketonlar kuvvetli asidik ortamda kondenzasyon yapabilirler [23].

Schiff bazlarının oluşumunda tepkime koşullarının etkisi haricinde kullanılan aldehit oranlarının da önemi çok fazladır. Örneğin; o-nitroanilin benzaldehit'in aşırısı ile ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelirken, aynı tepkime aşırı o-nitroanilin ile yapıldığında Schiff bazı oluşmaz (Şekil 2.6) [24].

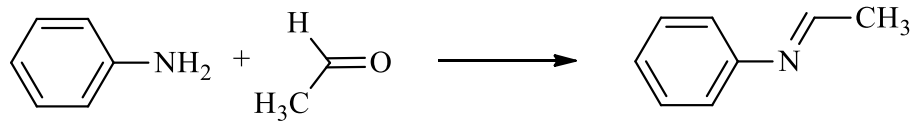


Şekil 2.6. Schiff bazı oluşumunda aldehit miktarının ürüne etkisi.

2.4. SCHİFF BAZLARININ SENTEZ YÖNTEMLERİ

2.4.1. Aldehit ve Ketonların Primer Aminler ile Tepkimesinden

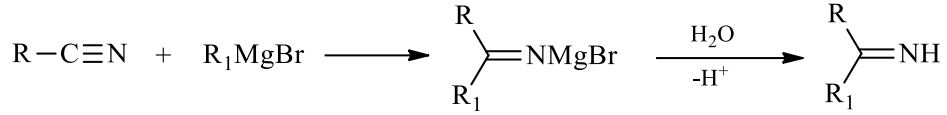
Azometin bileşiklerinin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılan metot, alifatik veya aromatik aldehit ya da ketonların alifatik veya aromatik primer aminlerle tepkimesidir. Aldehit ya da ketonların aminler ile kondenzasyon tepkimesi sonucunda oluşan bu sentezlerde su ayrılması ile birlikte karbon-azot çift bağı (C=N) oluşmaktadır (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Asetaldehitin, anilin ile N-etilidenanilin oluşumu reaksiyonu.

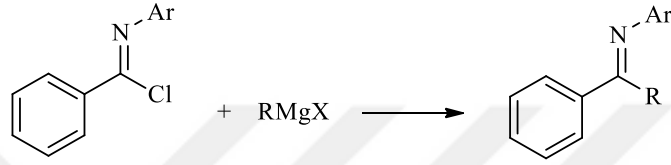
2.4.2. Organometalik Bileşiklerin C≡N veya C=N Bağlı Bileşiklerle Reaksiyonundan

Grignard reaktifleri nitriller ile tepkime vererek ketiminleri oluştururlar. Oluşan ara katılma ürünlerinin ketonlara hidrolize uğramasını engellemek için reaksiyon ortamına susuz amonyak veya susuz hidrojen klorür ilave edilerek ara katılma ürünlerinin izolasyonu gerçekleştirilebilir. Bu yöntem ile verim %50-90 arasında değişmektedir. Ancak oluşan ketimin' in ketona hidrolizini engellemek amacıyla ketiminlerin susuz ortamlarda muhafaza edilmesi gereklidir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Organometalik bileşiklerle Schiff bazı sentezi.

N-(α -klorobenziliden)anilin bileşiğinin yapısındaki klor atomunun, Grignard reaktifindeki aril ya da alkil grubuyla süstitüsüyonu sonucu yüksek verimle iminler elde edilmektedir (Şekil 2.9).



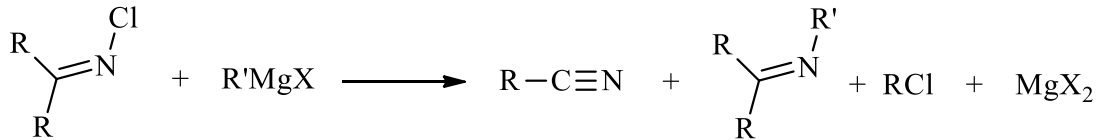
Şekil 2.9. N-(α -klorobenziliden) anilin bileşiğinden Schiff bazı sentezi.

Aromatik aldoksimler ile Grignard reaktiflerinin tepkimesi ile ana ürün olarak benzilamin elde edilirken, ketiminler yan ürün olarak elde edilmektedir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Aromatik aldehitlerin oksimlerinden Schiff bazı eldesi.

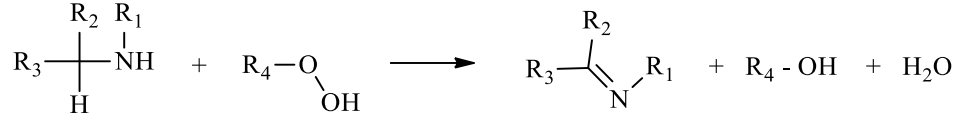
Eter çözücüsünde N-kloroiminlere, Grignard reaktiflerinin yavaş yavaş eklenmesi, %50 ve %20 verim ile sırasıyla imin ve nitril elde edilmesiyle sonuçlanmaktadır (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. N-kloroiminlerden Schiff bazı eldesi.

2.4.3. Aminlerin Yükseltgenmesinden

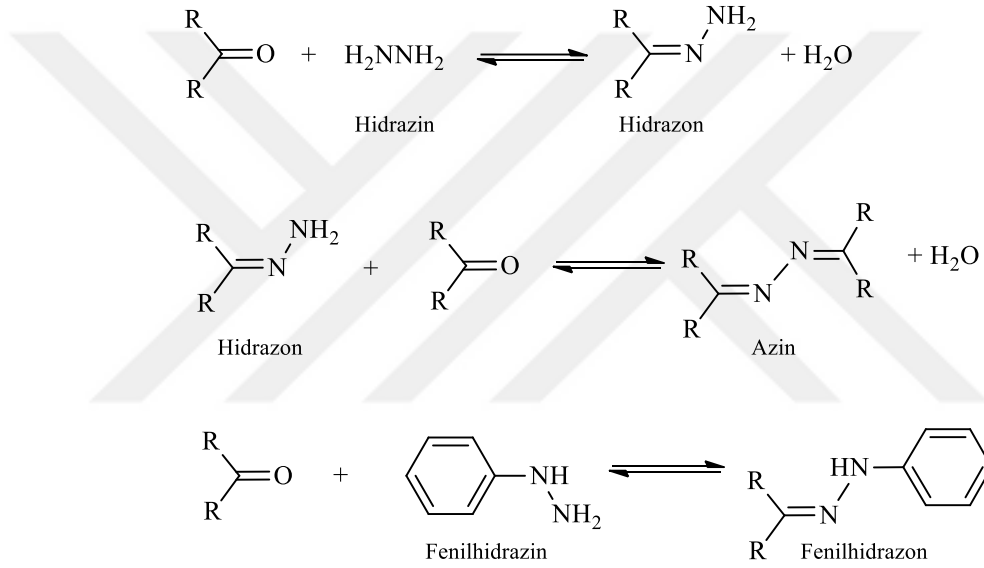
Primer ve sekonder alifatik amin bileşikler, peroksitler ve/ veya hidroperoksitler yanında iminlere yükseltgenebilirler (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. Primer ve sekonder alifatik aminlerden imin sentezi.

2.4.4. Aldehit ve Ketonların Hidrazinler ile Reaksiyonundan

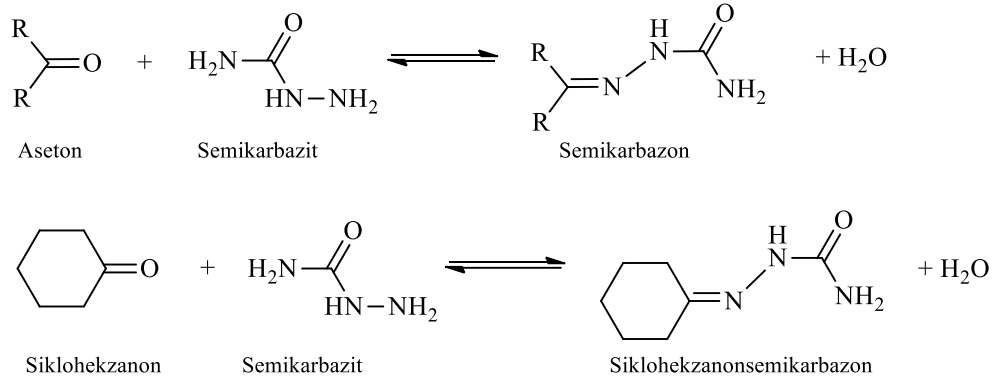
Aldehit ve keton bileşikleri, primer aminler ile olduğu gibi hidrazin ve hidrazin türevleri ile de kondenzasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazı türevleri meydana getirirler (Şekil 2.13) [25].



Şekil 2.13. Aldehit ve ketonların, hidrazinler ile Schiff bazı eldesi.

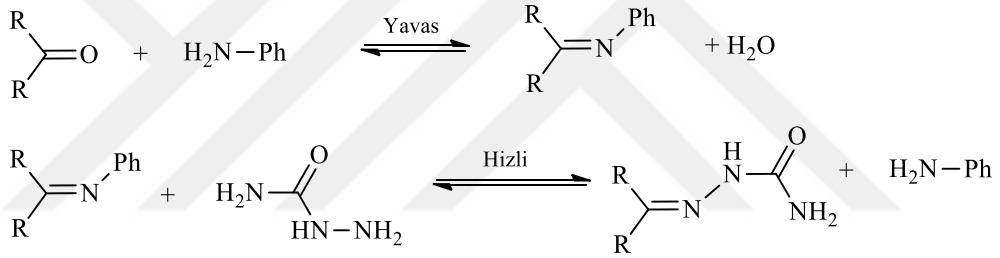
2.4.5. Aldehit ve Ketonların Semikarbazitler ile Reaksiyonundan

Aldehit ve keton bileşiklerinin, semikarbazit ve tiyosemikarbazit bileşikleriyle ılıman koşullardaki tepkimesinden Schiff bazları kolaylıkla elde edilebilmektedir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. Aldehit ve ketonların, semikarbazit ile Schiff bazı oluşumu.

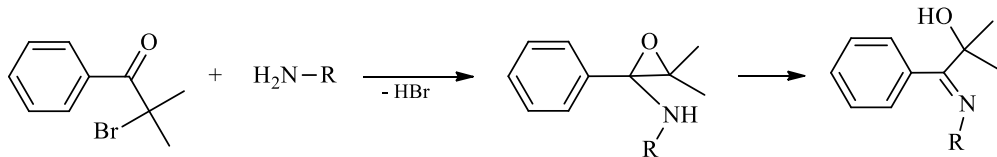
Ketonlar ile semikarbazitlerden oluşan semikarbazonların reaksiyonları anilin ile katalizlenmiştir. Bu sebeple tepkime mekanizması, semikarbazonların normal asit kataliziyle oluşan mekanizmasından farklıdır (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. Ketonların semikarbazitlerden oluşan semikarbazon reaksiyonları.

2.4.6. α -Bromoketonların Alkil Aminler ile Tepkimesinden

α -Bromoketon bileşikleri, alkil amin bileşikleri ile tepkimeye girerek α -hidroksiiminleri oluştururlar. Bu tepkimenin epoksit ara basamağı üzerinden yürüdüğü bilinmektedir (Şekil 2.16).



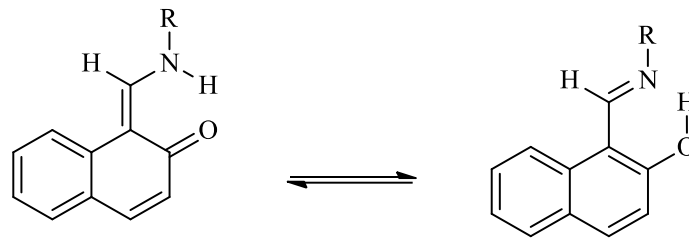
Şekil 2.16. α -Bromoketonların, alkil aminlerle Schiff bazı oluşumu.

2.5. SCHIFF BAZLARIN REAKSİYONLARI

Schiff bazlarının yapısında azot atomuna bağlı bir elektronegatif grup varsa Schiff bazı bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Azot atomu üzerinde hidroksil grubu taşıyan oksimlerle -NH grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil veya aril grubu taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı daha dayanıklıdır. Schiff bazları bazlara karşı kararlı olmalarına rağmen, düşük pH aralıklarında hidrolize uğrarlar ve kendini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine parçalanırlar. Bu tepkime iki yönlü gerçekleşmektedir. Eğer azot atomu üzerinde en az bir tane yalın elektron çifti içeren elektronegatif atom bulunduran aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz oluşmadığı için yüksek verimle izole edilebilir.

Ayrıca C=N grubunun reaktivliğini etkileyen diğer bir faktör indüktif etkidir. Orto ve para süstitüe diaril-ketimin bileşikleri ve ketoamin durumundaki o- ve p- süstitüe ketimin bileşikleri hidrolize karşı dayanıklıdır. Ketoamin halindeki o- ve p- süstitüe ketimin bileşiklerinin hidroliz hızının yavaş olması, keto durumunun hidrolize karşı dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu tür bileşiklerin tautomerleşmesi pek fazla mümkün değildir. Rezonans olabilmelerinden ötürü hidrolize karşı dayanıklıdır.

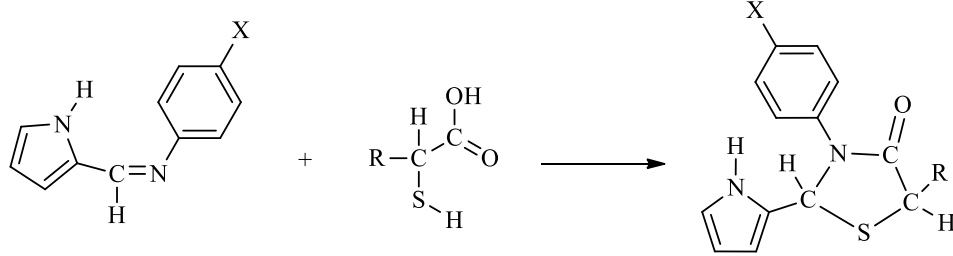
Orto konumundaki bir süstitüent m- ve p- konumlarına göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı hale getirmektedir. Azometin grubunun yapısındaki azot atomunun nükleofil olması nedeniyle Schiff bazlarında oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşme bir karbondaki protonun diğer karbona aktarılmasıyla meydana gelir. Bu şekildeki bir tautomerleşme, pridoksal ve α -aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir öneme sahiptir (Şekil 2.17) [24].



Şekil 2.17. Keto-enol tautomerizmi.

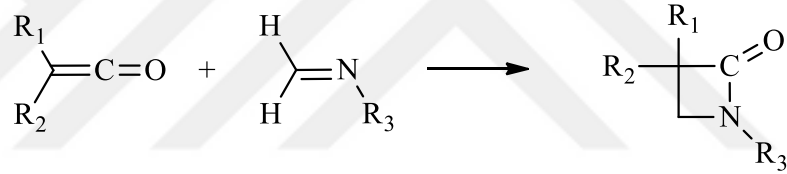
2.5.1. Halka Kapanma Reaksiyonları

Tiyoglikonik asit ya da tiyolaktik asitle iminler, halka kapanma tepkimesi ile tiyazolidinon türevlerini meydana getirirler (Şekil 2.18) [26].



Şekil 2.18. İminlerin halka kapanma reaksiyonu.

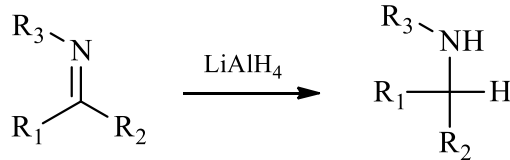
Schiff bazları, keton bileşikleriyle siklokatılma tepkimesi sonucu β -laktamları meydana getirirler (Şekil 2.19) [27].



Şekil 2.19. Schiff bazların siklokatılma reaksiyonu.

2.5.2. İndirgenme Reaksiyonları

Schiff bazlarının LiAlH_4 , NaBH_4 , Na-EtOH gibi indirgenme reaktifleri ile indirgenebildikleri March'ın 1972'deki yaptığı çalışmalarda bulunmuştur (Şekil 2.20) [27].

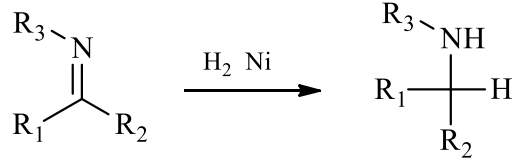


Şekil 2.20. Schiff bazlarının LiAlH_4 reaktifi ile indirgenmesi.

Schiff bazlarının yapısında bulunan C=N bağları farklı indirgenlerin varlığında kendilerine karşılık gelen amin bileşiklerine indirgenirler. Asidik ve bazik ortamda

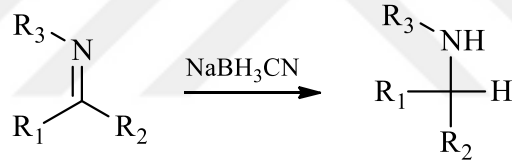
hidroliz olarak sırasıyla kendilerini oluşturan karbonil bileşiklerine ya da alkanlara dönüştürler [28].

Schiff bazı bileşiklerine toz nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenerek sekonder aminler elde edilir (Şekil 2.21).



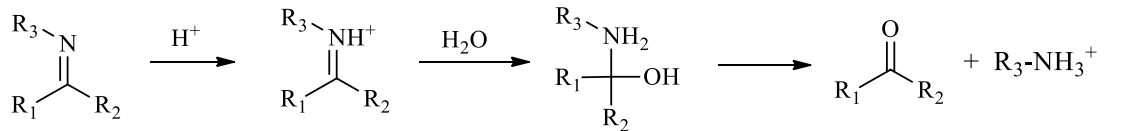
Şekil 2.21. Schiff bazlarından sekonder amin sentezi.

Schiff bazları metal hidrür bileşiği olan sodyum siyanoborhidrür (NaBH_3CN) ile indirgenme reaksiyonu vererek sekonder aminleri meydana getirir (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. Schiff bazlarından ikincil amin eldesi.

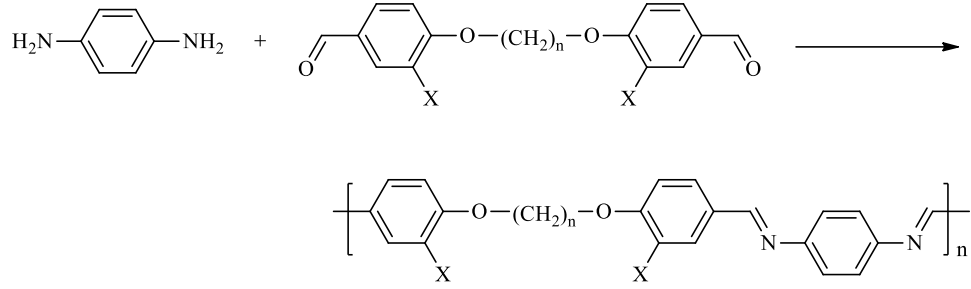
İminler, asidik ortamda hidroliz olarak karbonil bileşiği ve amonyum iyonunu oluştururlar (Şekil 2.23).



Şekil 2.23. Schiff bazlarının hidroliz reaksiyonu.

2.5.3. Polimerleşme Reaksiyonları

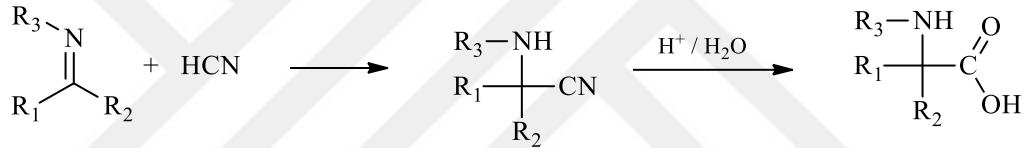
Diaminlerle dialdehitlerin reaksiyona girmesi sonucunda poli(Schiff bazları) elde edildiği Catanescu ve arkadaşları tarafından bulunmuştur (Şekil 2.24) [29].



Şekil 2.24. Poli(Schiff bazları)nın eldesi.

2.5.4. HCN ile Reaksiyonu

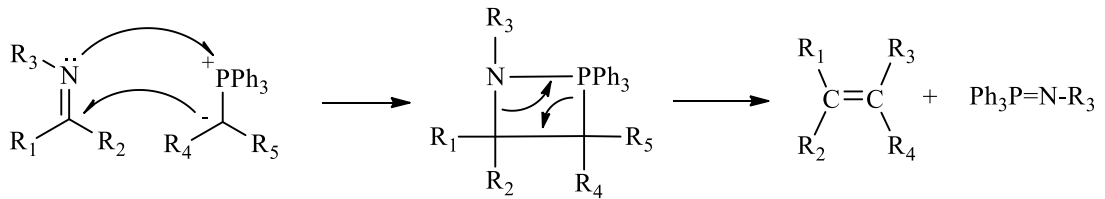
March yaptığı çalışmaya göre Schiff bazları hidrojen siyanür ile tepkimeye girerek nitril türevlerini meydana getirirler ve bunların hidrolizi sonucu α -aminoasitler oluşur (Şekil 2.25) [27].



Şekil 2.25. Schiff bazların hidrojen siyanür ile reaksiyonu.

2.5.5. Fosforanlarla Reaksiyonu

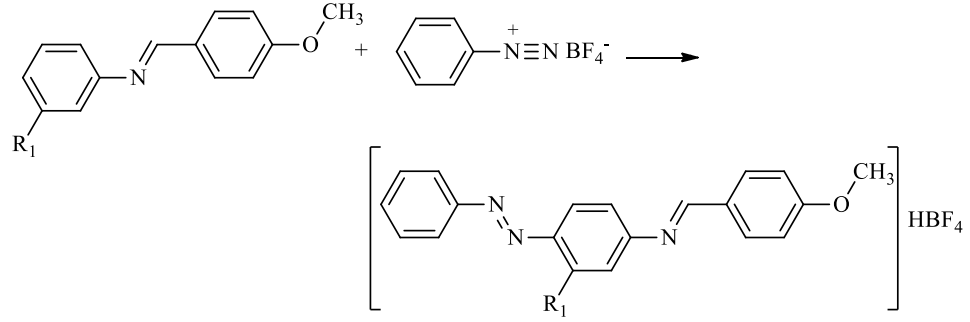
Schiff bazı bileşiklerinin fosforanlarla reaksiyonu neticesinde alkenler meydana gelir (Şekil 2.26) [27].



Şekil 2.26. Schiff bazların fosforanlarla reaksiyonu.

2.5.6. Kenetlenme Reaksiyonları

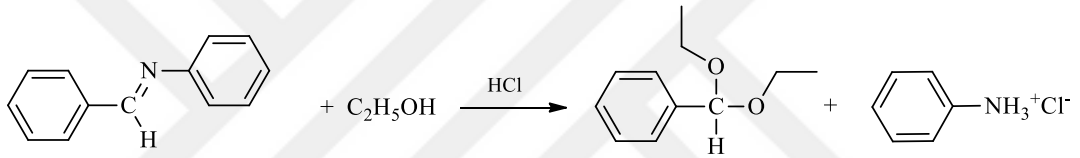
Schiff bazı bileşikleri diazonyumtetrafloroborat tuzları ile tepkime vererek kendisine karşılık gelen azo-azometin bileşiklerini meydana getirirler (Şekil 2.27) [30].



Şekil 2.27. Schiff bazlarının kenetlenme reaksiyonu.

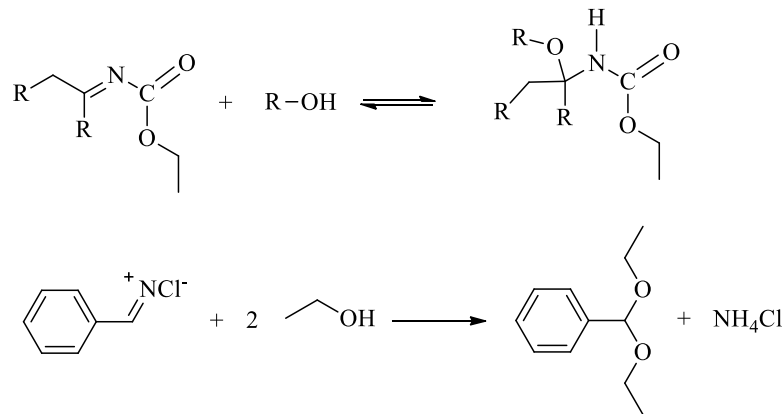
2.5.7. Alkollerle Reaksiyonları

Schiff bazı bileşiklerinin asidik şartlarda susuz alkollerle reaksiyonundan kendilerine karşılık gelen asetal türevleri meydana gelir (Şekil 2.28) [31].



Şekil 2.28. Schiff bazlarının asidik ortamda susuz alkollerle reaksiyonu.

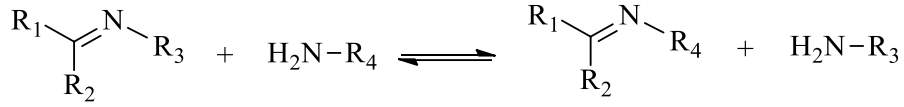
Schiff bazı bileşiklerinin alkolizasyon tepkimesi iki basamakta meydana gelir. İlk basamak geri dönüşebilir bir reaksiyondur. Ürün olarak karbinolamin eter oluşmaktadır. Asit katalizörlüğünde alkolizasyon devam ettirilir ise geri dönüşümsüz bir tepkime meydana gelir ve ikinci basamakta ürün olarak asetal ve amin tuzu elde edilebilir (Şekil 2.29).



Şekil 2.29. Schiff bazların iki basamaklı alkolizasyon reaksiyonu.

2.5.8. Aminlerin Katılma Reaksiyonu

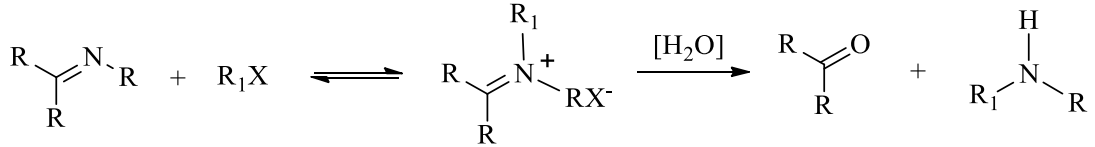
Primer aminlerin Schiff bazı bileşikleriyle tepkimesi genellikle süstitüsyon, transalkilidenasyon ile sonuç verir ve ortamdan bir amin uzaklaştırılmaz ise reaksiyon dengesi korunur. Tepkimeye giren primer aminin bazlığı arttıkça, yer değıştirme tepkimesinin hızı artar. Primer aminlerin Schiff bazları ile tepkimelerinde asitlerin katalizör olarak kullanılmasına gerek yoktur. Sekonder aminler ise Schiff bazlarıyla reaksiyon vermezler (Şekil 2.30).



Şekil 2.30. Schiff bazların primer aminlerle katılma reaksiyonu.

2.5.9. Alkilizasyon ve Açilizasyon Reaksiyonları

Schiff bazı bileşiklerinin alkilleyici genel reaktiflerle reaksiyonundan imin tuzları elde edilir. Ancak bu reaksiyonların hızı iminlerin bazlığının zayıf olmasından ötürü yavaştır (Şekil 2.31).

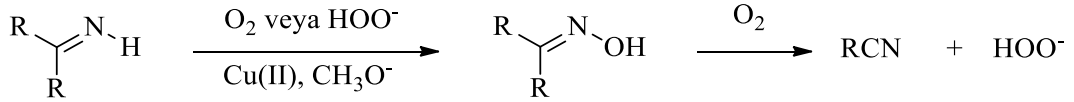


Şekil 2.31. Schiff bazlarının alkilizasyon reaksiyonu.

2.5.10. Yükseltgenme Reaksiyonları

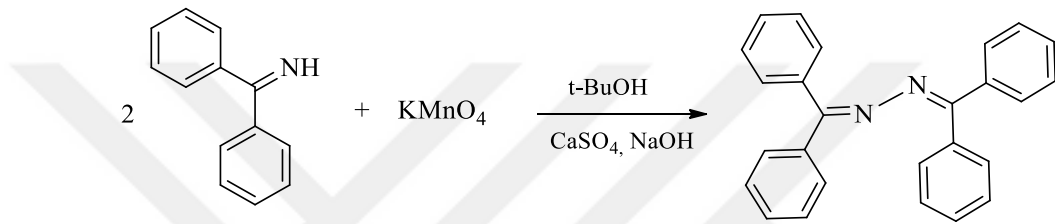
Schiff bazları kolaylıkla yükseltgenebilirler. Ancak, hidrolize yatkın bileşikler olduklarından dolayı yükseltgenme tepkimelerini susuz ortamda gerçekleştirmek gereklidir.

Aldiminler genel olarak oksijenle serbest radikal zincir reaksiyonuna girerek nitrillere yükseltgenebilirler (Şekil 2.32).



Şekil 2.32. Aldiminlerin yükseltgenme reaksiyonu.

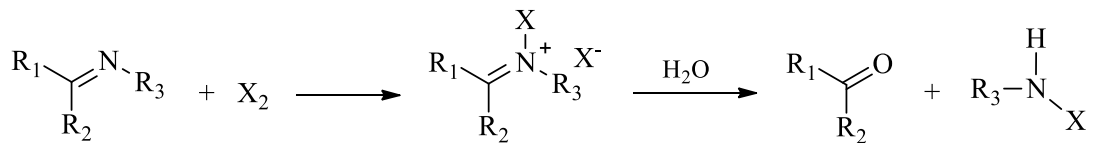
Ketimin bileşikleri ise peroksit ile yükseltgenebilmektedirler. Yeterli miktarda yükseltgen reaktif kullanıldığında ketone ve nitrozo dimer oluşabilmektedir. Ketiminlerdeki azot atomu üzerinde herhangi bir grup bağlı değil ise KMnO_4 varlığında dimerizasyon ile azinlere dönüşebilirler (Şekil 2.33).



Şekil 2.33 Ketiminlerin yükseltgenme reaksiyonu.

2.5.11. Halojenlenme Reaksiyonu

Schiff bazları, serbest halojenler, alkil hipokloritler veya hipoklorik asit vasıtasıyla halojenlenebilirler. Oluşan ürünün yapısı Schiff bazının yapısına bağlı olduğu kadar reaktiflerin de yapısına bağlıdır. N-süstitüe aldimin bileşikleri ile serbest halojenler katılma ürünleri verirler. Oluşan ürünler su ile aldehit ve haloamine kolayca hidroliz olurlar (Şekil 2.34).



Şekil 2.34. Schiff bazların halojenlenme reaksiyonu.

2.6. SCHIFF BAZLARININ METAL KOMPLEKSLERİ

Schiff bazlarının metal komplekslerinin sentezlenmesinde üç yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi metal tuzu ile Schiff bazının doğrudan etkileştirilmesi [27], ikincisi aldehit, amin ve metal tuzunun template olarak kondenzasyonu [32], üçüncüsü de, aldehito komplekslerinin aminlerle

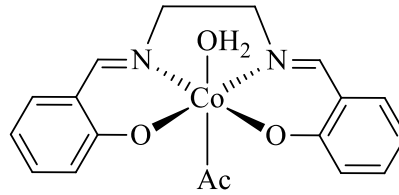
kondenzasyonudur [33]. Alkoldeki çözünürlüklerinin iyi olması ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturmaları nedeniyle metal asetatlar en uygun bileşiklerdir. Metal nitrürlerin ve klorürlerin kullanılması, ligandın öncelikle NaOH veya KOH ile etkileştirilmesiyle mümkün olur.

İki değerlikli metal katyonları arasında en çok Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) yaygın olarak kullanılmaktadır. Schiff bazları en uygun metal tuzlarıyla genellikle metanol veya etanol çözeltisi içerisinde etkileştirilir [34].

Genellikle ligandın protonunu uzaklaştırmak için metal iyonunun asetat veya hidroksit tuzları kullanılır [35]. Alternatif olarak ortada oluşan proton konsantrasyonunu azaltmak için trietilamin veya *N,N*-diizopropiletilamin (DIPEA) baz olarak kullanılabilir. Bir başka alternatif ise metanol ve/veya etanolde sodyum veya potasyum metali kullanılarak ortamda baz olarak davranmak üzere metoksit/etoksit iyonları oluşturulmasıdır [36].

Schiff bazlarının metallerle oluşturduğu kompleks bileşiklerinin birçoğu boyar madde özelliği göstermektedir. Örnek olarak; 2-piridin karbaldehit ve 2-hidroksi anilinin reaksiyonu sonucu oluşan (2-piridilmetilenamino)fenolün Ni(II) ve Cr(III) ile oluşturduğu kompleksleri verilebilir. Bu bileşikler boyar madde özelliği göstermektedir [37].

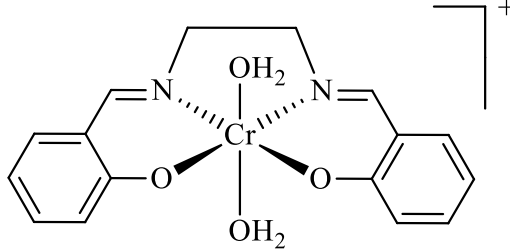
Schiff bazlarına bağlanan süstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığını değiştirmesi sonucu ligand özellikleri de bu süstitüentlere bağlı olarak değişiklik gösterir. *N,N'*-etilenbis(salisilideniminato) (salen) Schiff bazlarının metal komplekslerine verilebilecek en güzel örnektir (Şekil 2.35).



Şekil 2.35. [Co(Salen)(Ac)H₂O] kompleksi.

2.6.1. Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri

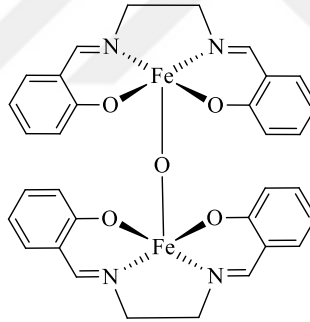
Böyle komplekslere en güzel örnek $[\text{Cr}(\text{salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksi verilebilir (Şekil 2.36).



Şekil 2.36. Dört dişli salen katyonik kompleksi.

2.6.2. Bazı Schiff bazlarının köprü kompleksleri

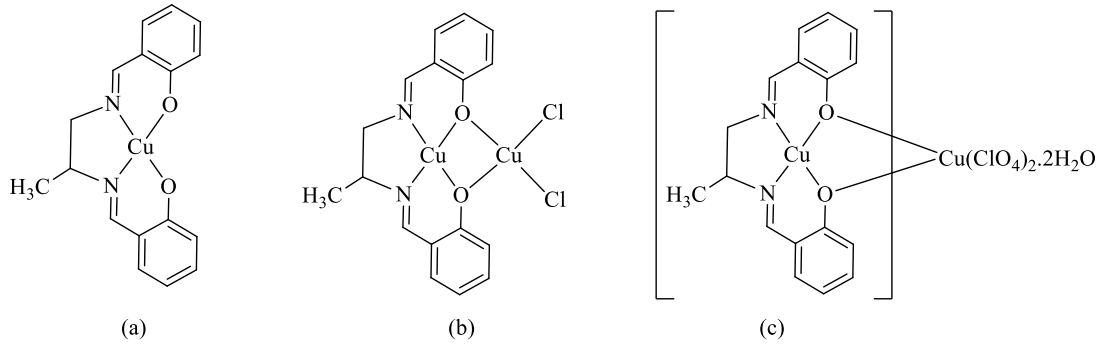
$[(\text{Fe}(\text{salen}))_2\text{O}]$ kompleksinde $[\text{Fe}(\text{salen})]$ kompleksleri oksijen atomuyla köprü oluşturmuştur (Şekil 2.37) [38].



Şekil 2.37. Dört dişli salen oksijen köprülü kompleksi.

2.6.3. Ligand gibi davranan Schiff baz metal kompleksleri

Salen tipi dört dişli Schiff bazlarının kompleksleri, iki ve üç çekirdekli metal kompleksi oluşturmak için oksijen atomlarını da kullanarak iki dişli şelat olarak davranabilirler. Biz bu tür komplekslere Ligand Kompleks (LC) adını veriyoruz. Örnek olarak Şekil 2.38.a'daki bakır(II) klorür ile reaksiyonundan, Şekil 2.38.b'deki dinükleer kompleksi veya bakır(II) perklorat ile reaksiyonundan trinükleer kompleksi Şekil 2.38.c elde edilmiştir.



Şekil 2.38. (a) Salisildiaminin Cu(II) kompleksi, (b) Salisildiaminin Cu(II) kompleksinin mono türevi, (c) Salisildiaminin Cu(II) kompleksinin bis türevi.

2.7. SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN KULLANIM ALANLARI

Schiff bazlarının metal komplekslerinin en yaygın kullanım alanı oksijen transferidir. Schiff bazı bileşiklerinin bazı Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite göstermektedir. Aynı zamanda Schiff bazı kompleksleri bazı reaksiyonları katalizlemede kullanılır. Schiff bazlarının bimetalik komplekslerinin ise biyolojik sistemlerde oldukça önemli katalitik rolü vardır ve bazı enzimlerin aktifleşmesini sağlamaktadır. Alkoksit veya fenoksit köprüleri model komplekslerde avantajlıdır. Bu köprüler büyük çok dişli ligandlarla birleşebilmesi sonucu iki metal merkezinin çözünürlüğünü engellemektedir.

Salisilaldehit ile propan, bütan, pentan diiminden türemiş Schiff bazlarının galyum kompleksleri kanser kemoterapisinde kullanılmaktadır [39]. 2-Sübstüeanilin ve salisilaldehitden oluşan Schiff bazlarının Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonlarıyla oluşturduğu komplekslerin anti-ülser etki gösterdiği biliniyor [40].

2,4-Dihidroksibenzaldehit ile salisilaldehitin L-alanin ve glisinden oluşan Schiff bazlarının Cu(II), Ni(II), Zn(II) ve Co(II) iyonları ile oluşturduğu kompleksler antitümör aktivitesine sahiptir. Aktivite sıralamasının Ni>Cu> Zn>Co şeklinde olduğu floresans spektroskopisi ile belirlenmiştir [24].

Çoğu Schiff bazı bileşiğinin metal kompleksinin mikroorganizmalar üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. 2-Klorobenzaldehit ile glisinden oluşan Schiff bazının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin antifungal aktiviteleri ölçüldüğünde, bu bileşiklerin

gypseum, floccosum, canis ve rubrum mantarlarına engel olmaları örnek olarak verilebilir [41].

Schiff bazları ve onların metal kompleksleri, kataliz ve enzimatik reaksiyonlarının geliştirilmesinde önemli rolü olduğu bilinmektedir. Elektron çekici grup içeren ligandların oluşturduğu metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri fazladır ve bütün bakır kompleksleri antibakteriyel aktivite göstermektedir. Özellikle hidroksi sübstitüe Schiff bazlarının ve komplekslerinin daha fazla aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir [42].

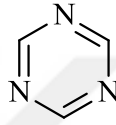
Schiff bazlarının Co(II) kompleksleri oksijen ayrılması-taşınması gibi reaksiyonlar için model olarak kullanılmaktadır. Schiff bazlarının Mn ve Ru kompleksleri ise suyun fotolizini ve oksijen atomlarıyla alkollerin oksidasyonunu katalizlemektedir [43, 44]. Schiff bazlarının Fe komplekslerinde katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı da bilinmektedir [45]. Schiff bazları ve onların geçiş metali kompleksleri; elektrokimyasal elektron transferi, tersinir olarak oksijen bağlamaları, fotokromik özellikleri, olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri ve bazı toksik metallerle kompleks oluşturmaları gibi önemli pek çok çalışmaya konu olmuştur. Schiff bazları ve onların geçiş metali kompleksleri boyar madde endüstrisinde, ilaç ve plastik sanayisinde, kalitatif ve kantitatif analizlerde kullanılır [46].

Schiff bazlarının oksokrom grupları yapılarında bulunduğunda, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renklidirler. Bu nedenle boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılır [47]. Sübstitüe o-hidroksianilin ve salisilaldehitden oluşan Schiff bazının, zirkonyum kompleksinin boyayabilme özelliği nedeniyle tekstil sanayisinde kullanılmaktadır. Schiff bazlarının kompleksleri, tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak kullanılmaktadır. Schiff bazlarının bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanılarak uçak parçası yapımı, ekran teknolojisinde, dijital saatlerin göstergeleri gibi daha birçok sanayi alanında kullanılmaktadırlar [24, 48-50].

BÖLÜM 3

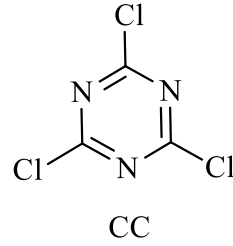
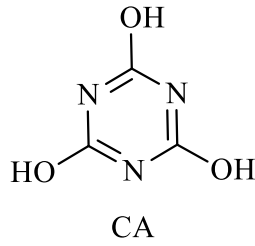
s-TRIAZİNLER

s-Triazinler, bir benzen halkasındaki simetrik üç karbonla azot atomunun yer değiştirmesi sonucu meydana gelen bileşiklerdir. En temel s-triazine Şekil 3.1’ de örnek verilmiştir.



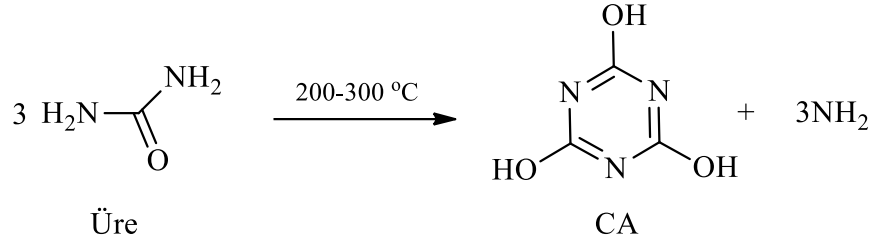
Şekil 3.1. s-Triazin halkası.

s-Triazin bileşikleri, aromatik halka numaralandırılmasına göre 1,3,5-triazin olarak da adlandırılmaktadır. s-Triazinler arasında karşımıza en çok siyanürik klorür çıkmaktadır. Bu adlandırmanın asıl sebebi, maddenin siyanürik asitten (CA) yola çıkılarak elde edilmiş olmasıdır (Şekil 3.2).



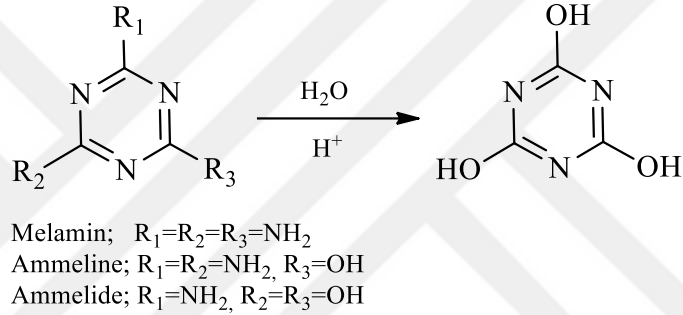
Şekil 3.2. Siyanürik asit (CA) ve siyanür klorür (CC) yapıları.

Bütün üre içeren ürünler, ticari olarak elde edilirken siyanürik klorür 200-300 °C’de ürenin birkaç saat ısıtılmasıyla meydana gelir. Ürenin diaminizasyonu sonucu siyanürik asit oluşur (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Üreden siyanürik asit oluşum tepkimesi.

Siyanürik asitin diğer bir elde etme yöntemi, ammelide ya da melaminin %10-20'lik H_2SO_4 veya HCl çözeltisinde birkaç saat geri soğutucu altında kaynatılmasıdır (Şekil 3.4).



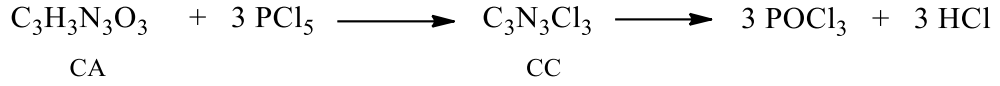
Şekil 3.4. CA oluşum reaksiyonları.

Siyanürik klorür (CC) s-triazin bileşikleri arasında en çok kullanılan başlangıç maddesidir. Siyanürik klorür, 145 °C'da eriyen ve 198 °C' da kaynayan renksiz bir katıdır. Bu bileşik asetonitril, eter ve heptan içinde çözünür. Aynı zamanda asetik asit, etanol ve DMSO da da çözünür, ancak bu çözücülerle şiddetli reaksiyona girer. Suda çözünmez ve 10 °C'nin üzerindeki bir sıcaklıkta hidrolize uğrar. Önceki örneklerde gösterildiği gibi, CC nükleofilik bileşiklere çok duyarlıdır. Aromatik döngü, üç klorun varlığıyla zayıflatılır ve bu da onu aromatik nükleofilik ikamelere karşı çok reaktif hale getirmiştir. Klorun yer değiştirmesi bu nedenle reaktivitesinde azalan düzende gelişmiştir. Bu molekül, şimdi detaylandırılacak olan birçok reaksiyonda kullanılmaktadır [51, 52].

3.1. s-TRIAZİNLERİN ELDE EDİLMESİ

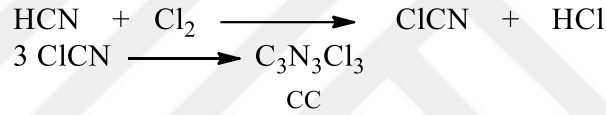
s-Triazinler iki farklı metotla elde edilebilmektedir:

Birinci yöntem; siyanürik asit (CA), fosfor pentaklorür ile reaksiyona girdiğinde siyanürik klorür (CC) oluşur (Şekil 3.5) [53].



Şekil 3.5. Siyanürik asitten, siyanürik klorür oluşum reaksiyonu.

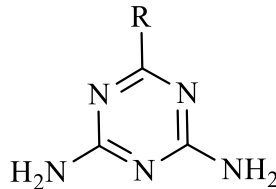
İkinci yöntem ise; siyanürik klorürün, siyanoklorürün polimerizasyonu ile hazırlanmasıdır. Siyanoklorür, hidrojen siyanidin Cl atomuyla kolaylıkla bu şekline dönüşür (Şekil 3.6) [53].



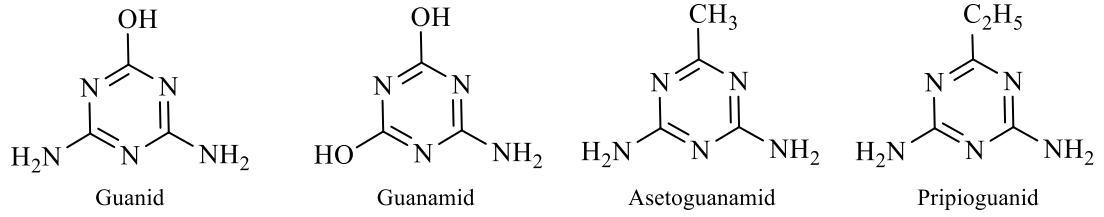
Şekil 3.6. Siyano klorürden, siyanürik klorür oluşum reaksiyonu.

3.2. s-TRIAZİN (1,3,5-TRIAZİN) TÜREVLERİ

s-Triazin türevlerinin eldesinde genellikle siyanürik klorür kullanılmaktadır [13]. s-Triazin bileşiklerinin diğer bir önemli grubu da 2-sübstitüe-4,6-diamino-s-triazindir. Burada fonksiyonel grup olarak; alkil, aril veya hidrojen grupları olabilmektedir. Genel olarak “Guanamin” ismi verilir (Şekil 3.7). Guanamindeki amino gruplarının bir veya ikisi OH ile yer değiştirebilmektedir (Şekil 3.8).

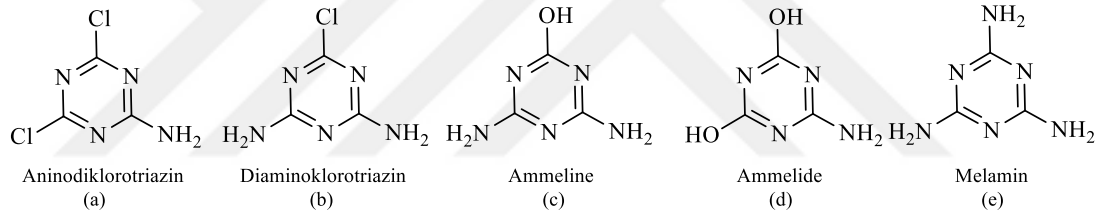


Şekil 3.7. Guanamin yapısı.



Şekil 3.8. s-Triazin moleküllerinin guanamin yapıları.

Trisüstitüe s-triazin bileşikler daha çok siyanürik klorojenin polimerik şekline dönüşen siyanürik klorürden oluşurlar. Siyanürik klorürdeki üç klor atomunun da reaktivlik oranları birbirinden farklıdır. Bu nedenle triazinin 1, 2 veya 3 klor atomu aynı veya farklı süstitüentlerle yer değıştirebilmektedir. Bunlara en çarpıcı örnek aminodiklorotriazin (Şekil 3.9.a) ve diaminoklorotriazin (Şekil 3.9.b) ve hatta aminodihidroksi ve diaminohidroksi türevleri de örnek verilebilir. Ammeline (Şekil 3.9.c) ve ammelide (Şekil 3.9.d) yapıları da bilinenlerdendir.



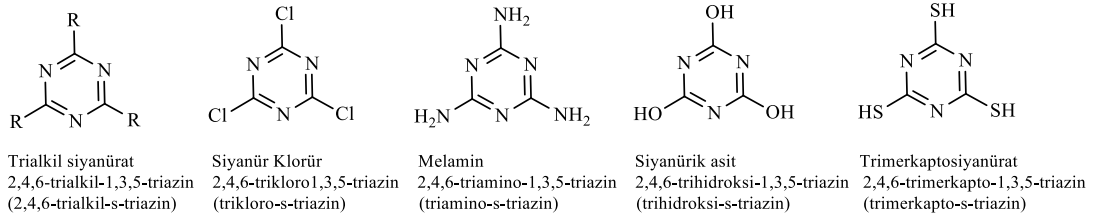
Şekil 3.9. s-Triazin türevleri.

3.3. s-TRIAZİNLERİN SINIFLANDIRILMASI

s-Triazin türevleri sıcaklık kontrolüyle klor atomlarının yer değıştirilebilmesinden ötürü genellikle 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (siyanürik klorür)’ den yola çıkılarak elde edilir. Siyanürik klorürün primer, sekonder ve/veya aromatik aminlerle süstitüsyon reaksiyonları sonucu çeşitli s-triazin türevleri oluşur.

Siyanürik asitin OH grubunun açillenmesi zordur. Fonksiyonelliği fenol ve naftolün OH grubu kadar kolay değildir. Manyetik süsebtibilite çalışmalarında s-triazinin bazı aromatik özellikler gösterdiği saptanmıştır. Benzen ve türevlerinden daha az olmasına rağmen kuvvetli anisotropiktirler [54].

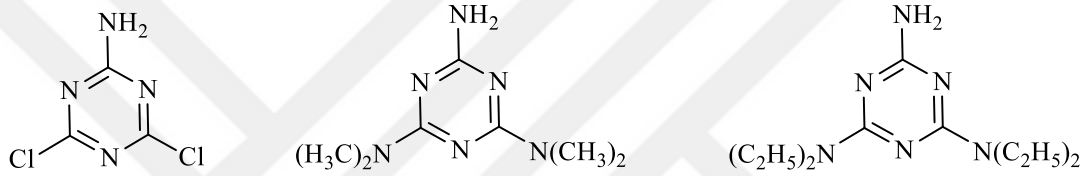
s-Triazin bileşikler 2,4,6-trisüstitüe-1,3,5-triazin olarak da adlandırılır. En bilinen s-triazin örnekler Şekil 3.10. ‘da gösterilmektedir.



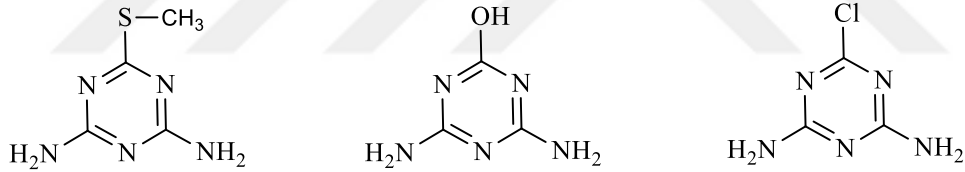
Şekil 3.10. Siyanürik adlandırmaya örnekler.

s-Triazin bileşikler elementel analiz, IR ve ^1H -NMR spektrum sonuçlarına göre dört gruba ayrılabilirler (Şekil 3.11):

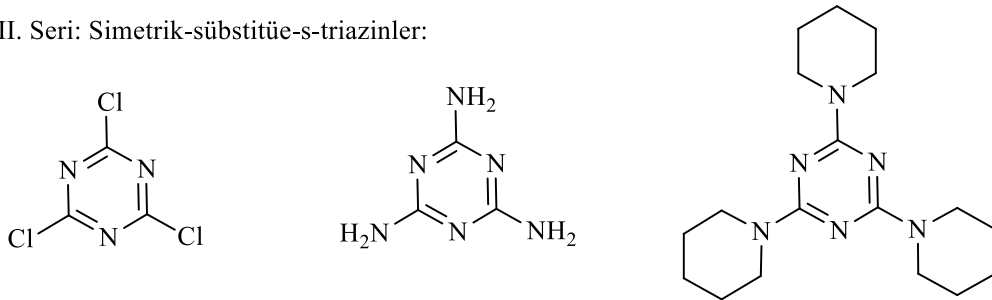
I. Seri: Monoamino-sübstitüe-s-triazinler:



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



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



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



Şekil 3.11. s-Triazin moleküllerinin sınıflandırılması.

3.4. s-TRIAZİNLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

1,3,5-Triazinler, C ve N atomları ardışık ve simetrik yapıda oldukları için önce sym- olarak adlandırılıyordu. Günümüzde ise kısaca s-triazin olarak adlandırılıyorlar. En çok kullanılan bir s-triazin olan Siyanürik klorür' ün molekül ağırlığı 184,41 g/mol, özgül ağırlığı 1,32 g/cm³, bozunma noktası da 192 °C dır. Bu ürün Siyanürik asit ve/veya Siyano klorür den yola çıkılarak sentezlenir. Yapısında s-Triazin halkası bulunduran bileşikler 150 °C üzerinde dahi bozunmadan kalabilmektedir. Sadece konsantre mineral asitleri ile termal olarak etkileştirilmesi sonucu hidroliz olabilmektedirler [55].

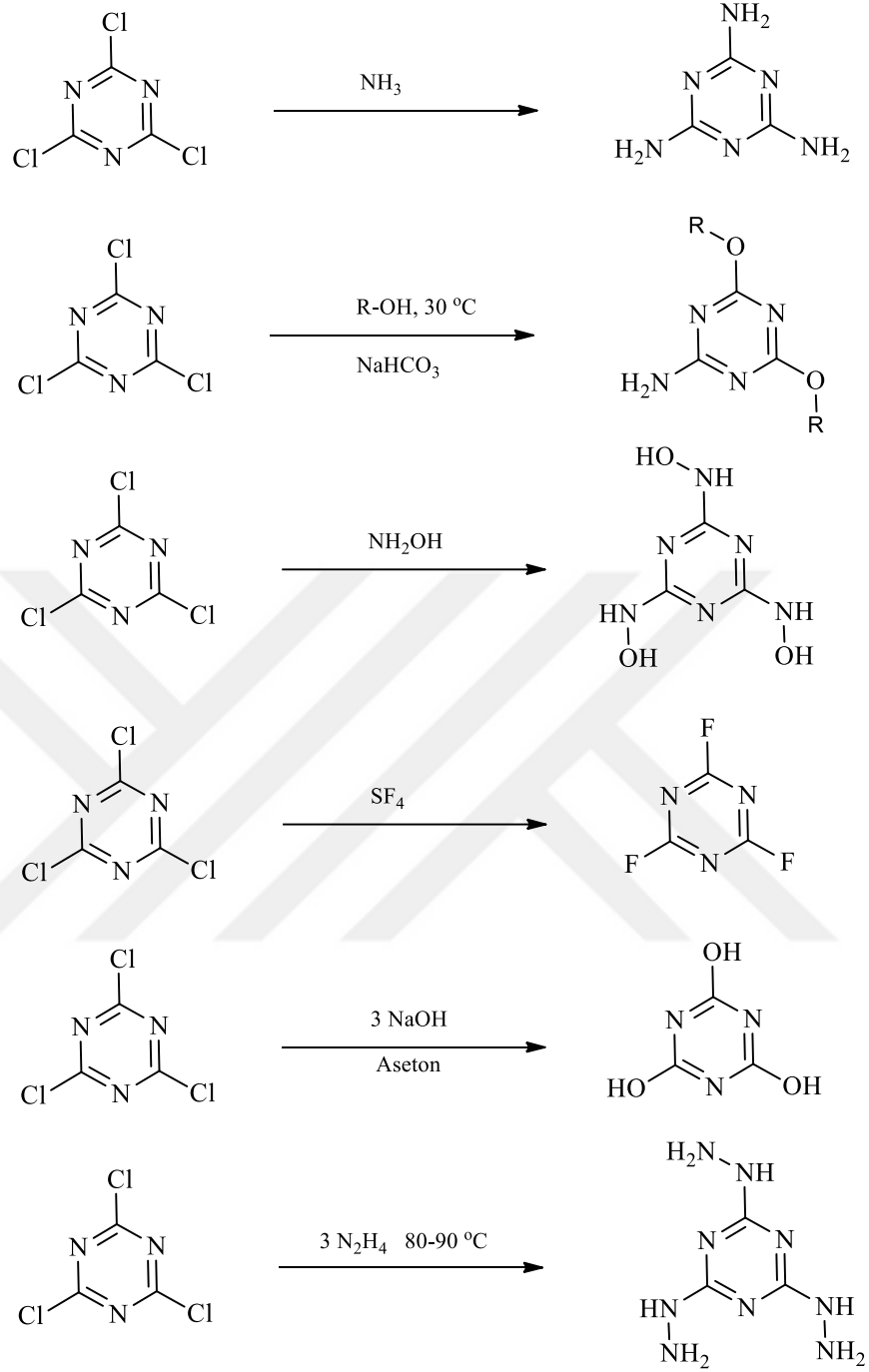
s-Triazin yapısındaki azot atomları serbest elektron çiftleri bulundururlar. Bunlar su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturabilmektedirler. Bu sebeple s-triazin merkezi hidrofilik özellik göstermektedir. 4 ve 6 pozisyonlarındaki alkil amino grup zincirleri ise hidrofobik özellik gösterir. Triazin halkasının hidrofilik ve hidrofobik fonksiyonel gruplarına birden sahip olmasından dolayı, triazinler deterjanlar ve fosfolipitler tarafından da çözülebilir.

Sulu sistemlerin pH değeri triazin çözeltisinin pKa değerine yaklaştıkça, triazinlerin protonlanması ve çözünürlüğü hızlı bir şekilde artmaktadır [56].

Piridin molekülüne 1 veya 2 azotun m-pozisyonuna bağlanmasıyla kaynama noktası çok küçük değişmesine rağmen erime noktası kesin olarak yükselir. Buna, piridin, 1,3-diazin ve 1,3,5-triazin bileşiklerinin erime ve kaynama noktaları sırasıyla (-42 °C, 116 °C), (22 °C, 123 °C) ve (86 °C, 114 °C) şeklinde örnek verilebilir.

3.4.1. Kloro s-Triazin Reaksiyonları

Siyanürik klorür bileşiğinin, uygun şartlar altında farklı reaktifler ile çeşitli nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları Şekil 3.12' de verilmektedir.



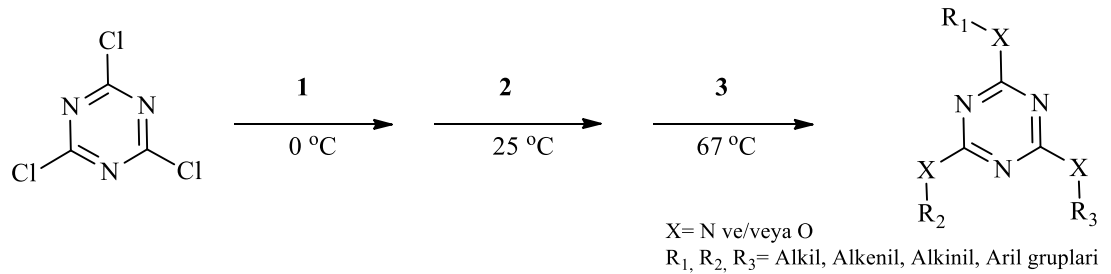
Şekil 3.12. Siyanürik klorürün bazı reaksiyonları.

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

Sofistike s-triazin türevleri, ucuz ve kolayca bulunabilen siyanürik klorürden, yani 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazinden kolayca hazırlanabilir [57]. Siyanürik klorür, oldukça yapılandırılmış çok topik moleküllerin basit bir şekilde hazırlanması için kesinlikle mükemmel bir başlangıç bileşiğidir [58]. Gerçekte, 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin klorürün her atomu herhangi bir nükleofilik reaktif ile değiştirilebilir (Şekil.4.6). İlk

ikame ekzotermiktir ve bu nedenle reaksiyon karışımının sıcaklığı 0 °C' de tutulmalıdır. İkinci sübstitüsyonu ambient sıcaklığında gerçekleştirilebilir. Son olarak üçüncü pozisyon, çözücünün geri akışında işlevselleştirilir. Sonuç olarak, yer değiştirme reaksiyonları sırasında sıcaklığın dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi, aminlerin, alkollerin, tiyollerin veya Grignard reaktiflerinin ardışık ve çok seçici ilavesiyle trisübstitüye-2,4,6-triazinlerin sentezine izin verecektir (Şekil.4.6). Bu verilen sıcaklık aralıkları tepkimeye giren maddelerin özelliklerine göre değişir. Bazı aminler 25 °C'de üç klor atomuyla da reaksiyona girmesine rağmen bazıları da 100 °C'de bir klor atomuyla bile reaksiyon vermezler. Her sübstitüsyon verimi genellikle %95' i aşar [59] ve simetrik trisübstitüye türevler bile tek kaplık bir sentezde elde edilebilir. Tetrahidrofuran, 1,2-dimetoksietan, asetonitril ve dietil eter gibi çeşitli çözücüler kullanılabilir.

Üç yönlü s-triazin reaksiyonları tek basamakta gerçekleştirilebilmesine rağmen basamaklar halinde de uygulanabilir. Aşağıdaki reaksiyonda siyanürik klorür'e 0 °C'de ilk, 25 °C'de ikinci ve 67 °C'de üçüncü klordan bağlanma gerçekleşmiştir (Şekil 3.13) [56].

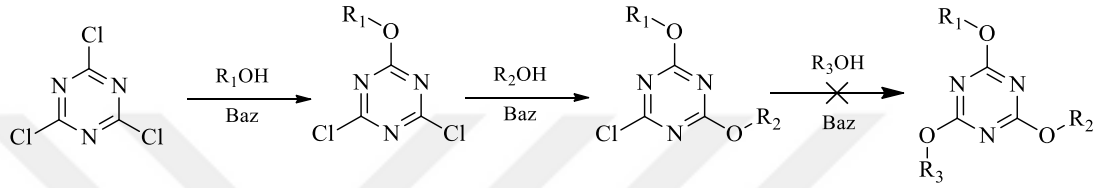


Şekil 3.13. s-Triazinlerin üç yönlü reaksiyonları.

s-Triazin halkasındaki kloratomların aktiflikleri, sübstitüsyonun artmasıyla gittikçe azalmaktadır. Asimetrik di ve triamino-s-triazinler hazırlanırken öncelikle aktifliği az olan aminle çalışılması gereklidir. Reaksiyon esnasında ortaya çıkan HCl, ortama fazladan amin yada sodyum hidroksit, katı sodyum karbonat, DIPEA gibi maddeler eklenerek bertaraf edilebilir.

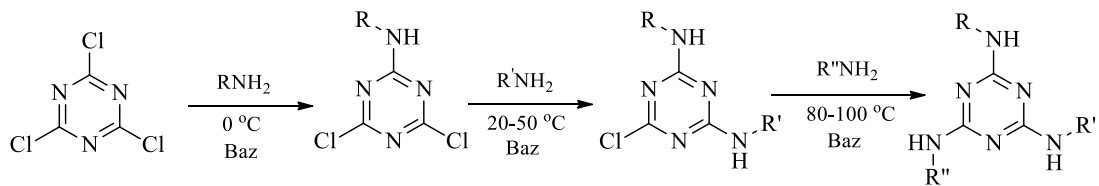
3.4.3. Nükleofillerin Varlığında Reaktivite

s-Triazin bileşiğinin (CC) alkollerle reaksiyonu durumunda, ilk iki klor, monoklorin bileşiğini [60] oluşturmak için zayıf bir baz varlığında kolayca yer değiştirir, ancak son klor bu koşullar altında çok reaktif değildir (Şekil.4.7). İkinci kloru yerdeğiştirmek için, alkalın, alkolatlar veya fenolatlar kullanmak gereklidir, ancak bu koşullar altında çok fazla seçicilik söz konusu değildir. Bu nedenle yer değiştirme sayısını kontrol etmek pek fazla mümkün değildir (Şekil 3.14).



Şekil.3.14. Triazinin alkollerle reaktivitesi [60].

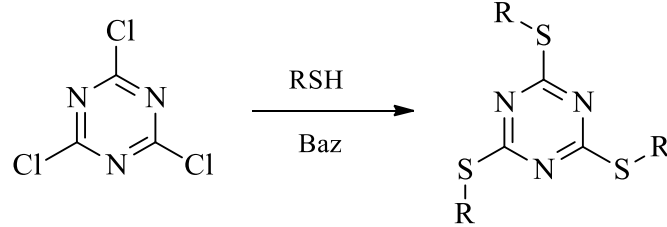
Amin içeren reaksiyonlar için durum farklıdır. Aminler genellikle alkollerden daha nükleofilik olduğundan, üç kloru sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kontrollü bir şekilde yerdeğiştirmesi mümkündür (Şekil.3.15) [61]. İlk yer değiştirme $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, ikincisi 20 ile $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' da ve sonuncusu $90-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gerçekleşir. Açıktır ki, bazı çok reaktif aminler (allilik, propargilik) $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den itibaren üç klorla reaksiyona girerken, bazıları (3,5-dinitroanilin) sadece $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tek bir aromatik yer değiştirme verecektir.



Şekil.3.15. Triazinin aminlerle reaktivitesi [61].

Aminoesterler, sülfonamidler, hidrazinler veya siyanamidler ile aynı tipte reaktivite gözlenir. s-Triazini piridin türevleri ile de tepkimeye sokmak mümkündür. Daha sonra oluşan bileşikler, piridin tarafından taşınan gruplara işlev olarak az çok yakındır ve kararlı bileşiklerdir. N-metilmorfolin veya N-metilpiperidin gibi sterik olarak engelli tersiyer aminler de sentezde aktifleştirilmiş ara maddeler olarak kullanılan yüksek derecede reaktif amonyum tuzları oluşturmak için triazin ile reaksiyona girebilir.

Son olarak, tiyoller triazin ile çok etkin bir şekilde reaksiyona girebilir. Tiyollerin pKa'sı düşüktür (yaklaşık 10), bunları geleneksel bir bazla (sodyum hidroksit, sodyum karbonat) protondan arındırmak çok kolaydır, bu nedenle oluşan tiyolat üç klorin' in de yerini alacak kadar yeterli reaktiviteye sahiptir (şekil 3.16)

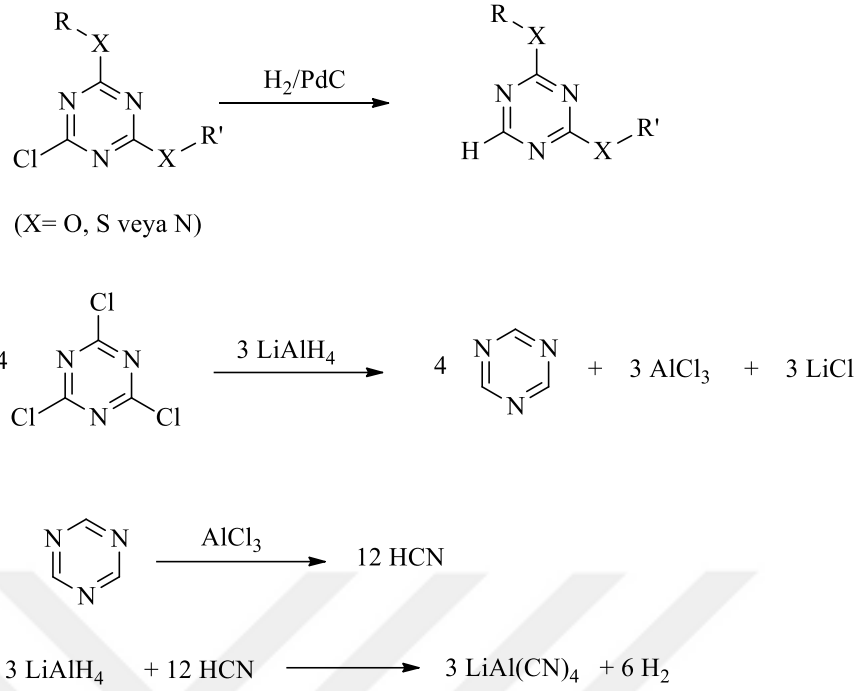


Şekil 3.16. Triazinin tiollerle reaktivitesi.

Triazin bu nedenlerle kontrollü sıralı nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları için çok yararlı bir reaktiftir. Yakınsak yolla daha karmaşık bir molekül oluşturmak için çıkış maddesi olarak kullanılabilir. Bazı reaksiyonlar için siyanürik klorürün yeterli reaktiviteye sahip olmaması durumunda, aynı sentez yoluyla elde edilen ve çok daha reaktif ancak kullanımı daha hassas olan siyanürik bromür ile değiştirilebilir.

3.4.4. Triazin Kullanan Diğer Reaksiyonlar

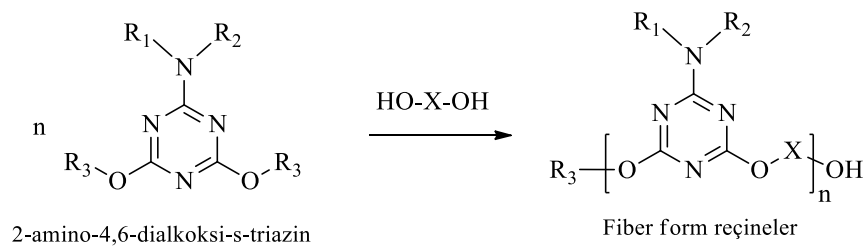
Siyanürik klorür ayrıca indirgeme koşullarına duyarlıdır. Aslında, klasik koşullar kullanılarak kloru hidrojenlerle değiştirmek mümkündür. Oda sıcaklığında karbon (H_2/PdC) üzerinde paladyum(0) varlığında hidrojenasyon koşulları altında monoklorlu türevler indirgenir ve klor, hidrojen ile değiştirilir (Şekil 3.17) [62]. Triazini, çok aşamalı bir işlemde hidrosiyanik asidi yeniden oluşturmak için lityum tetrahidridoalüminat (LiAlH_4) ile muamele ederek depolimerize etmek de mümkündür [63]. Öncelikle 1,3,5-triazin ve alüminyum triklorür oluşturmak için hidrosiyanik asit LiAlH_4 ile indirgenir. İkincisi ondan sonra 1,3,5-triazinin hidrosiyanik aside katalitik depolimerizasyonuna izin verir. Herhangi bir LiAlH_4 izi kalırsa, ikincisi daha sonra lityum tetraasiyanoalüminat oluşturmak için hidrosiyanik asit ile reaksiyona girecektir (Şekil 3.17) ve H_2 gazı çıkacaktır.



Şekil 3.17. Triazinin azaltılması [62, 63].

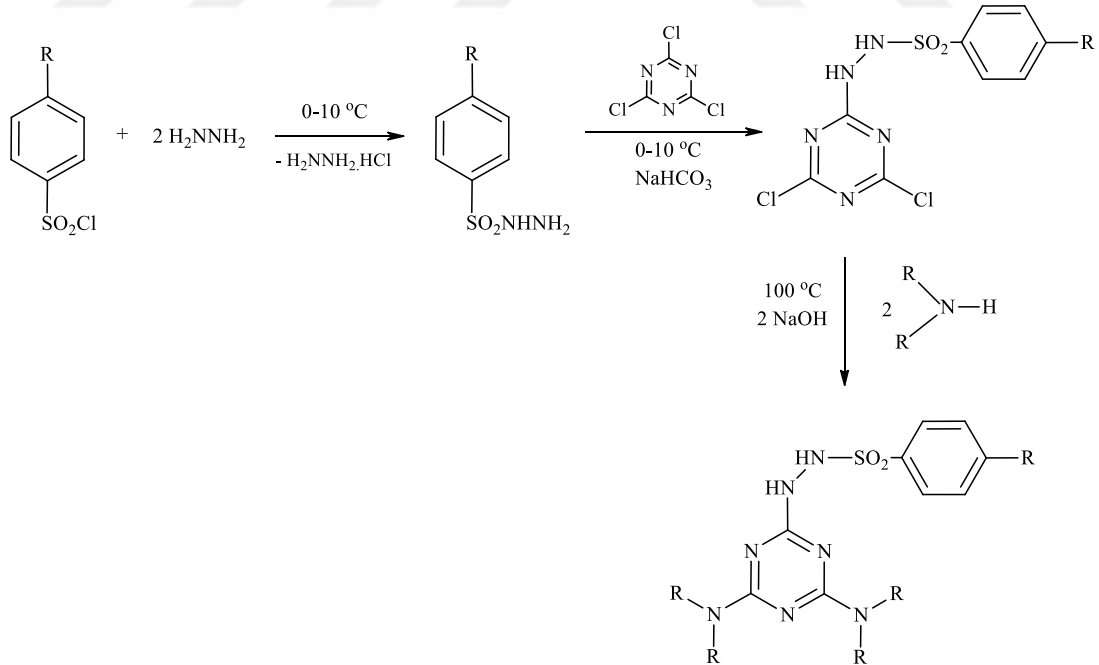
Gördüğümüz gibi, 1,3,5-trikloro-s-triazin ucuz bir bileşiktir, kullanımı kolaydır ve çok sayıda reaktivite olasılığı sunar. Bu nedenle, onu biyoteknoloji, malzeme ve tekstil gibi birçok ticari ve endüstriyel kullanımda bulmak şaşırtıcı değildir.

Makromoleküler termoplastik poliamelid eter ve esterler, glikollerle 2-amino-4,6-diolkoksi-s-triazinin transesterifikasyonu ile hazırlanmıştır. s-Triazin polimerler fiberyapılı reçineler ya da dayanıklı ürünler yüksek dereceli kondensasyonlarla gerçekleştirilememiştir. Genellikle reaksiyon verimi %85-90' da kalmıştır. Buna karşın polimerizasyon derecesi ortalama $n = 3-5$ de kalmıştır. Bu nedenle elde edilen reçineler genellikle yumuşak bir yapıya sahiptir (Şekil 3.18) [64].



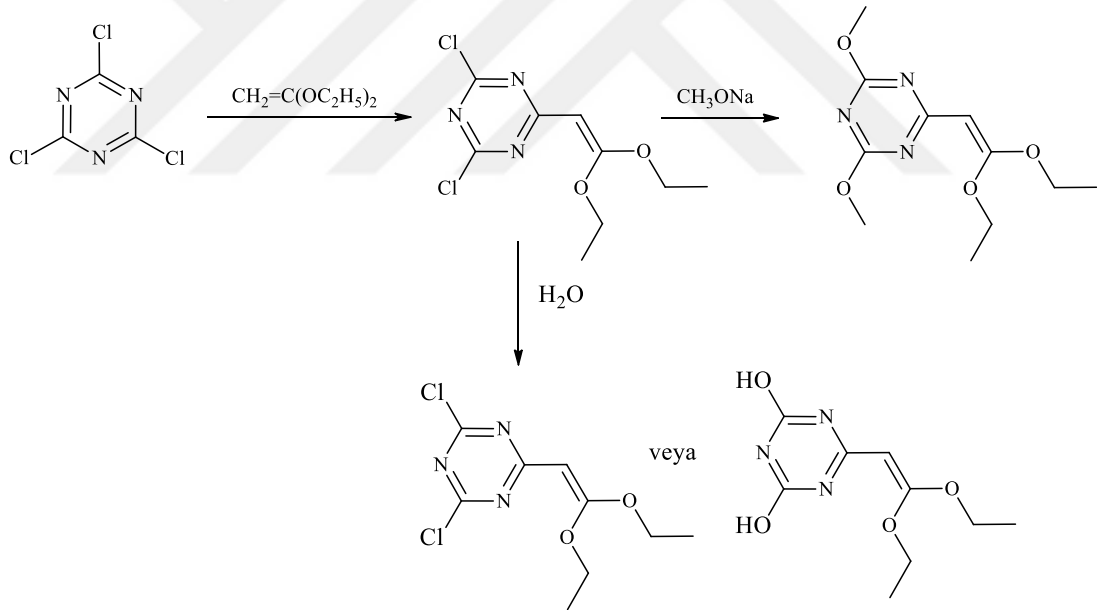
Şekil 3.18. 2-Amino-4,6-diolkoksi-s-triazinin transesterifikasyonu.

s-Triazinlerin N-sülfonamid türevlerinden farmakolojik özelliğe sahip arilsülfonilhidrazit türevleri Dalelio (1959) tarafından sentezlenmiştir. Bir mol arilsülfonilhidrazin ile siyanür klorür 0-10 °C’ da 1,4-dioksan ortamında NaHCO₃ varlığında 2,4-dikloro-6-(arilsülfonilhidrazit)-s-triazin elde edilmiştir. Siyanürik klorür ve diğer klorürlü türevlerinin ortamda kalması nedeniyle safsızlıklar meydana gelmektedir. Dikloro-s-triazinin saflaştırılması zordur. Ancak, su ve toluen ile yıkandığında ürünün saflaştırılabilmektedir. Bunun yanında saflaştırma esnasında madde kaybı da çok olmaktadır. Edilen saf ürün analiz için yeterli sonuçları vermektedir, fakat hidratlar sonuçları etkilemektedir. Bu nedenle, ürünün 50-100 °C’ da vakum altında kurutulması gereklidir. Daha sonra 2,4-dikloro-6-arilsülfonilhidrazit-s-triazin sekonderaminler ile 100 °C’ da HCl tutucusu olarak sulu sodyum hidroksit kullanarak da 2,4-diamin-6-(arilsülfonilhidrazit)-s-triazin sentezlenebilmiştir. Ancak, sulu dikloro-s-triazin ve dietilamin reaksiyon ürünü neredeyse hiç elde edilememiştir. Bu sorunu gidermek için ortamda çözücü olarak toluen ve HCl tutucu olarak dietilaminin aşırısı kullanıldığında istenilen miktarda ve saf ürün elde edilmiştir (Şekil 3.19) [65].



Şekil 3.19. s-Triazinlerin N-sülfonamid türevlerinden farmakolojik özelliğe sahip arilsülfonilhidrazit türevlerinin sentez basamakları.

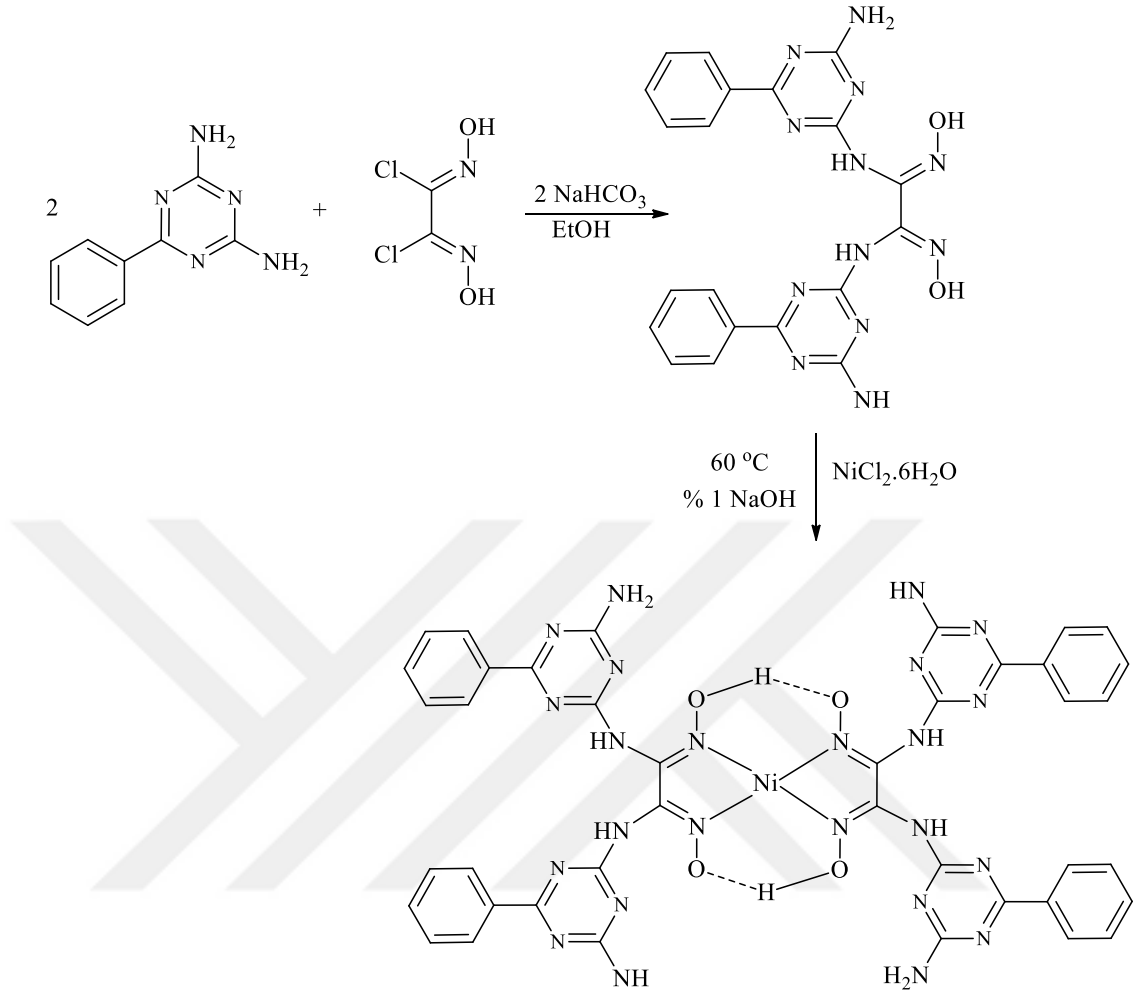
CC ve dietilasetalketon ile oda sıcaklığında susuz eterli ortamda 2,4-dikloro-s-triazin-6-eton sentezlemiştir. 2 ve 4 pozisyonundaki klor atomları ketendietilasetat'a etkili olmadığından dolayı, dietilasetalketon aşırı miktarda kullanılarak uzun süre geri soğutucuda tepkimeye sokulmuştur. 2,4-dikloro-s-triazin-6-eton ortamın neminden uzak tutulduğunda havada uzun süre muhafaza edilebilir. 2,4-dikloro-s-triazin-6-eton neme maruz kaldığında ise etil-2,4-dikloro-s-triazin-6-asetat'a dönüştüğü gözlenmiştir. Normal şartlar altında, kalan klor atomlarının bir kısmı hidroliz olduğundan dolayı bu bileşik saf olarak elde edilememiştir. 2,4-dikloro-s-triazin-6-eton etanolle bir miktar ısıtıldığında etil 2,4-dihidroksi-s-triazin-6-asetat'a dönüştürülebilmştir. Daha sonraları bu ürün etanol ve sodyum etoksit ile reflaks edildiğinde 2,4-dihidroksi-s-triazin-6-etilasetat ve 2,4-dimetoksi-s-triazin-6-eton elde edilmiştir (Şekil 3.20) [66].



Şekil 3.20. Siyanürik klorür ile dietilasetalketon'un reaksiyonu.

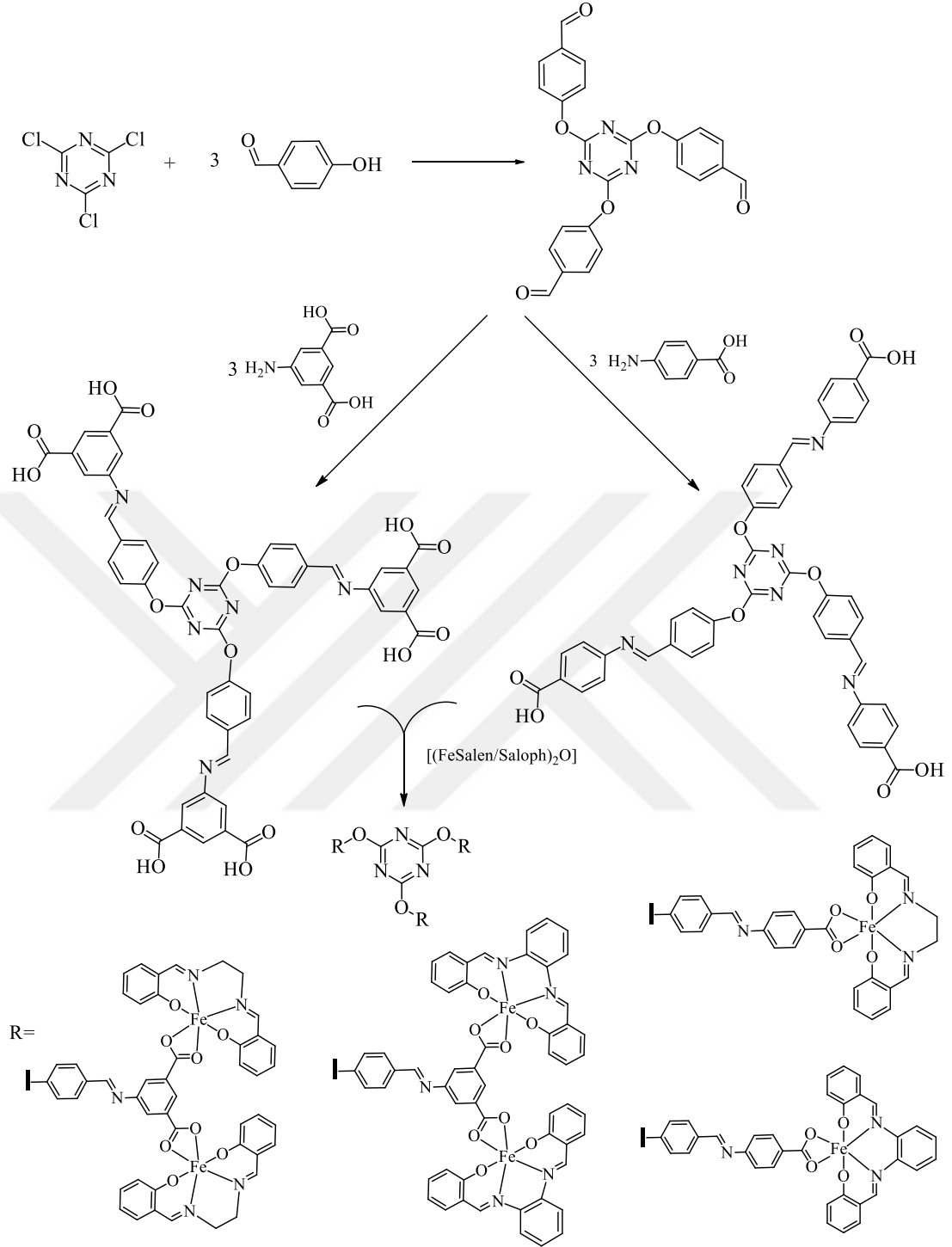
3.5. s-TRIAZİN BİLEŞİKLERİNİN METAL KOMPLEKSLERİ

2,3-Bis(hidroksimino)-1,4-diaza-aminofenil-s-triazin, 2,4-diamino-6-fenil-s-triazin ve dikloroantiglyoksim'in etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında geri soğutucu altında reflak edilerek elde edilmiştir. Daha sonra $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi 60 °C sıcaklıkta karıştırılarak ilave edilmiştir. (Şekil.3.21) [56].



Şekil 3.21. 2,3-Bis(hidroksimino)-1,4-diaza-aminofenil-s-triazin-Ni(II) Kompleksi.

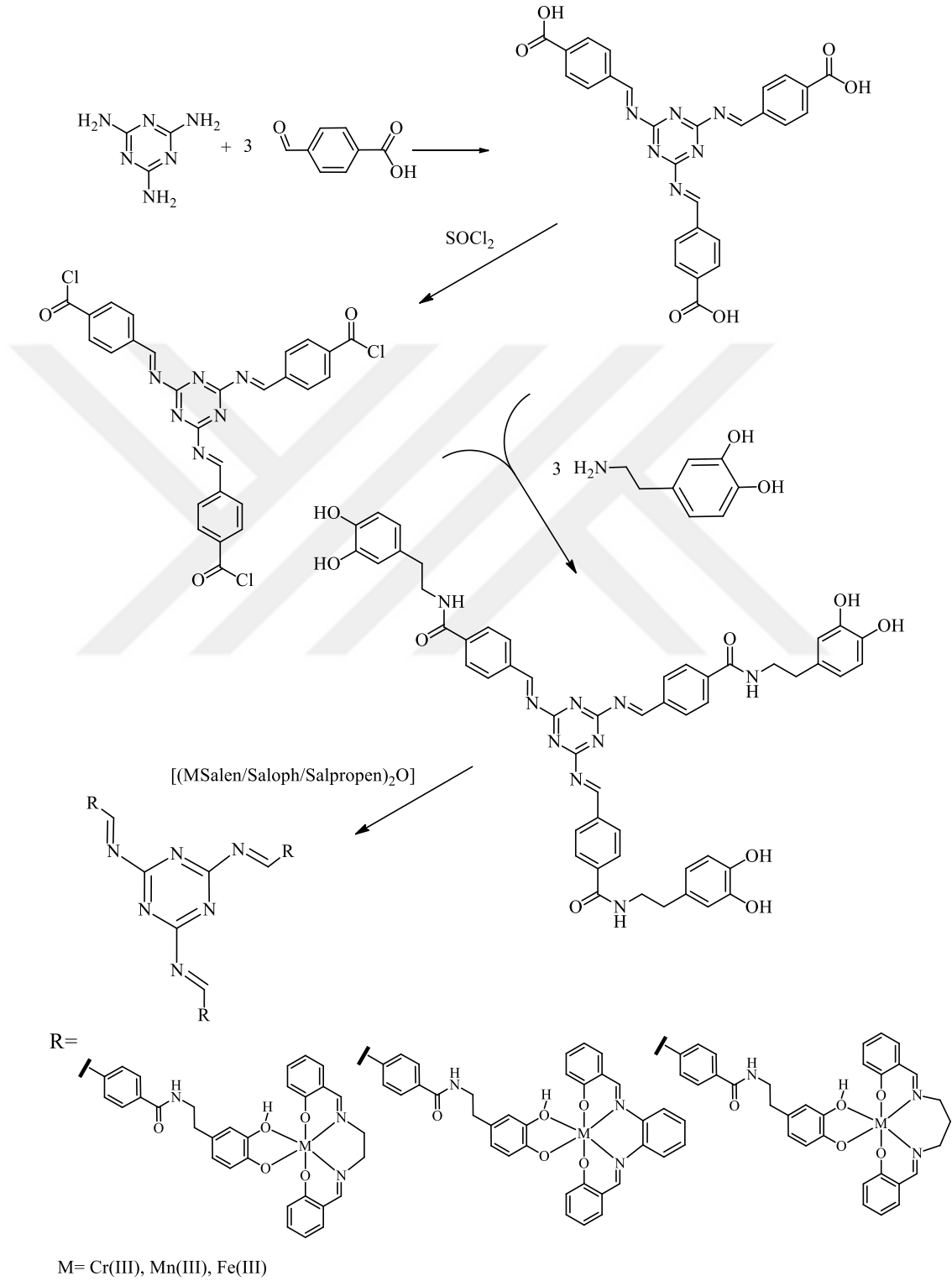
Dört yeni [FeSalen] veya [FeSaloph] şapkaları ihtiva eden Schiff bazlarını (2,4,6-tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin ve 2,4,6-tris(4-karboksi-fenil-imino-4'-formil-fenoksi)-1,3,5-triazin) komplekslerini Koç ve Uçan 2007 yılında sentezlediler, yapılarını elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi, termal analiz ve magnetik süssebtilite ölçümleri ile karakterize ettiler. Bu komplekslerdeki Fe(III) merkezleri karboksilik asitler ile düşük spinli bozulmuş oktahedral olarak karakterize etmişlerdir (Şekil 3.22) [1].



Şekil 3.22. [FeSalen] veya [FeSaloph] şapkaları ihtiva eden Schiff bazları.

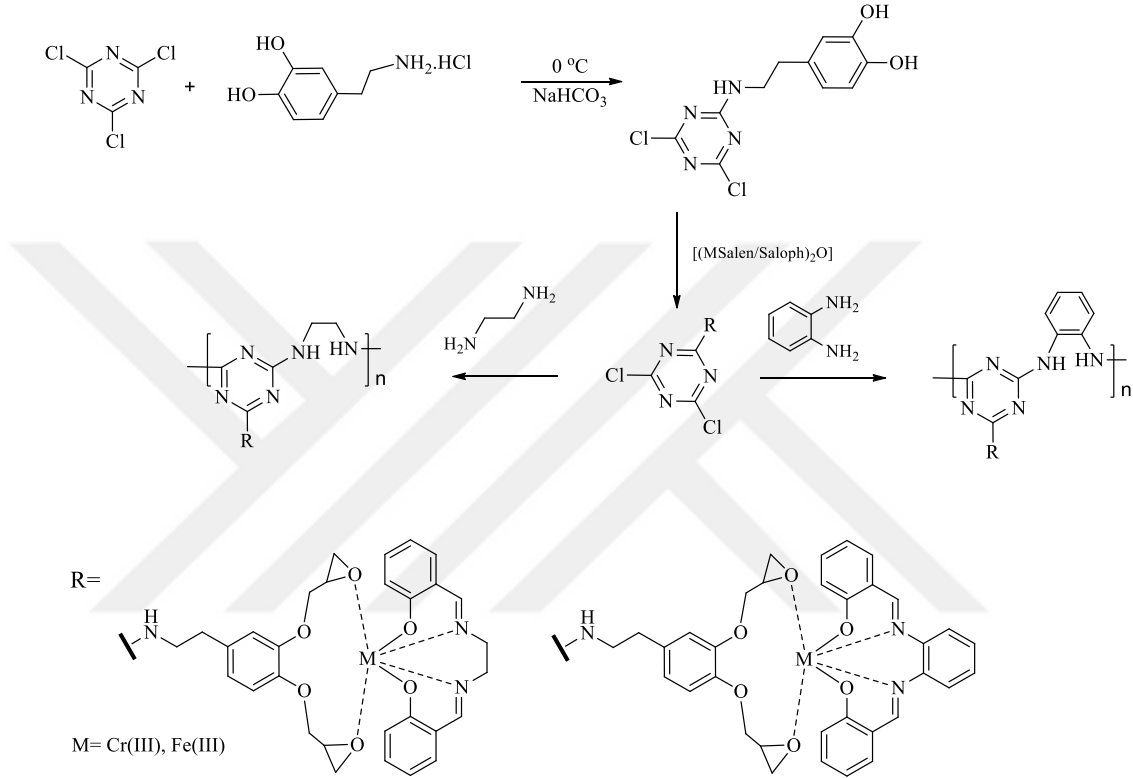
Uysal ve Koç 2016 yılında, katekol grupları ihtiva eden tripodal kompleksleri sentezlemişler ve yapılarını elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, ^1H -NMR spektroskopisi, termal analiz ve magnetik süssebtilite ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Katekol gruplarının $[\text{MSalen/Saloph/Salpropen}]$ şapkasının Metal

merkezine koordine olduğu tripodal komplekslerde Fe(III) iyonu düşük spinli bozulmuş oktahedral olarak belirlenmiştir (Şekil 3.23) [67].



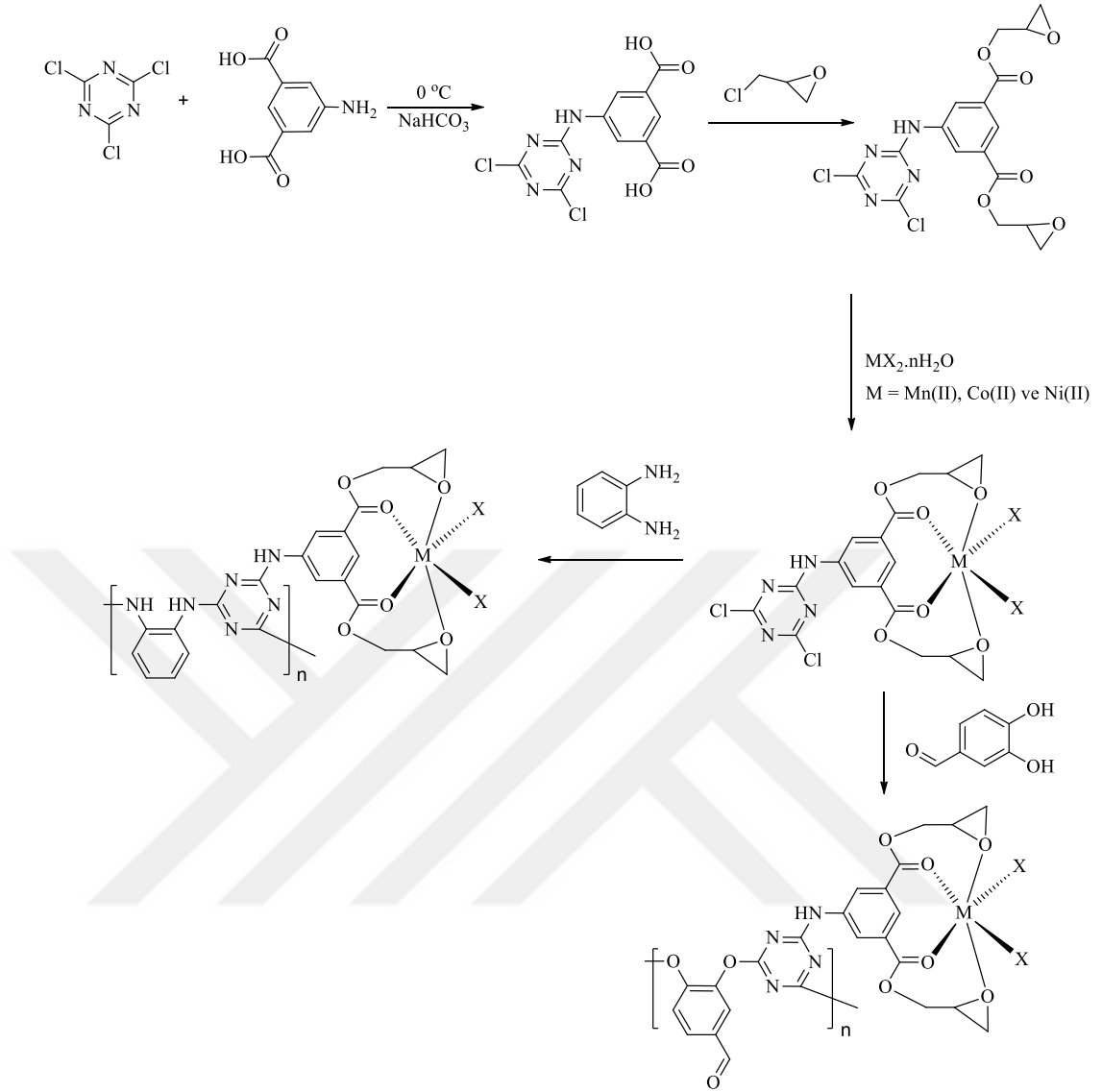
Şekil 3.23. Katekol gruplarının [MSalen/Saloph/Salpropen] şapkasının metal merkezine koordine olduğu tripodal kompleksler.

Tekin ve Uysal 2019 yılında, epoksi gruplarının [MSalen/Saloph] metal merkezine koordine olduğu s-triazin polimerik komplekslerini sentezlediler, yapılarını elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, ^1H -NMR spektroskopisi, termal analiz ve magnetik süsebtibilite ölçümleri ile karakterize ettiler. Bu polimerik komplekslerdeki M^{3+} merkezlerini epoksi grupları ile düşük spinli bozulmuş oktahedral olarak karakterize etmişlerdir (Şekil 3.24) [68].



Şekil 3.24. Epoksi gruplarının [MSalen/Saloph] metal merkezine koordine olduğu s-triazin polimerik komplekslerini sentezi.

Orhan Karakaya ve Uysal 2020 yılında, CC' ün 2 pozisyonuna süstitüe (oksiran-2-il-metil)isofталat grubundaki oksiran ve karbonil gruplarının koordine ettiği M(II) ($\text{M}=\text{Mn}$, Co ve Ni) iyonlarından oluşan monomerik s-triazin birimlerinin polimerik komplekslerini sentezlemişler ve yapılarını elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, ^1H -NMR spektroskopisi, termal analiz ve magnetik süsebtibilite ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Bu polimerik komplekslerdeki M^{2+} merkezlerini epoksi ve karbonil grupları ile düşük spinli bozulmuş oktahedral olarak karakterize etmişlerdir (Şekil 3.25) [69].

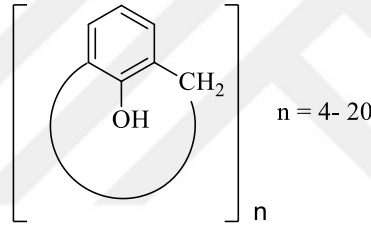


Şekil 3.25. Oksiran gruplarının M^{2+} merkezlerine (M= Mn, Co, Ni) koordine olduğu s-triazin çekirdekli polimerler.

BÖLÜM 4

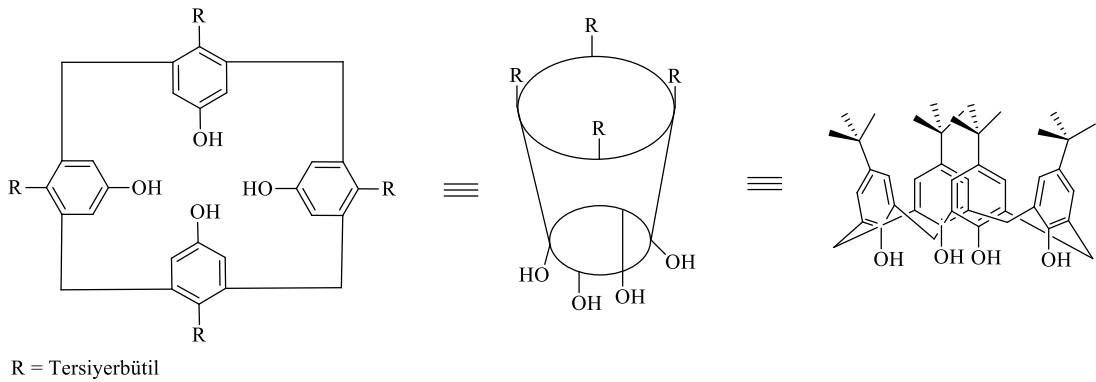
KALİKSARENLER

Kaliksarenler, hidroksil grubuna göre orto konumunda bulunan metilenik köprülerle birbirine bağlanarak n fenolik birimden oluşan makrosiklik moleküllerdir. Para-yerine geçilmiş fenol ve formaldehitin kondensasyonu ile üretilirler (Şekil 4.1). Bu reaksiyon ilk olarak Adolf van Baeyer tarafından 1872'den beri polifenollerin sentezi sırasında tanımlanmıştır, ancak kaliksarenlerin Amerikan Gutsche'nin yoğun çalışmasıyla yükselişini yetmişli yıllarda görmüştür [70].



Şekil 4.1. Kaliksarenler için genel formül

Bu bileşiklerden biri olan p-tert-bütilkaliks [4] arenin üç farklı model yapısı Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. p-tert-Bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri.

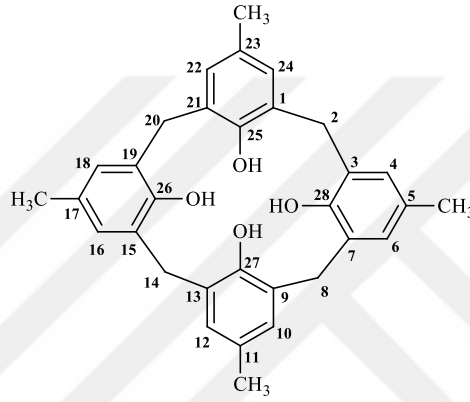
Baeyer, sulu formaldehit ile yaptığı çalışmalarında fenolü ısıtarak, çok sert, reçineli, kristalleşmeyen bir ürün elde etmiştir [71]. Fakat o yıllardaki enstrümental analiz tekniklerinin yetersiz olması nedeni ile yapısını tam olarak karakterize edememiştir. Daha sonra 1972 yıllarında Leo Hendrik Baekeland fenol formaldehit reaksiyonlarından katı, esnek bir reçine elde etmede başarı göstermiştir [71]. Bu reçine başlangıçta bir fenoplast olarak biliniyordu ve ticari olarak temin edilebilir ve "bakalit" adı altında başarılı bir şekilde satılabilmektedir. 1909'da piyasaya sürülen bu reçineler, ilk büyük ölçekli sentetik plastik üretiminin temelini oluşturacaktı, ancak yapıları henüz net değildi. Yine de bu ticari başarı birçok araştırmacının fenol formaldehit kimyasına ilgisini artırmıştır. Sonraki yıllarda, David Gutsche ve meslektaşları, bu ürünlerin aslında tetramerik bir yapı olmadığını, tetramer, heksamer, oktamer ve bazı doğrusal oligomerlerin bir karışımı olduğunu kanıtladılar. David Gutsche daha sonraki çalışmalarında p-tert bütıl fenol ve formaldehitin kondensasyonu sonucu oluşan siklik tetramer, heksamer ve oktameri ayrı ayrı saf olarak elde etmeyi başarmışlardır [72]. Bunun yanında Gutsche ve arkadaşları siklik pentamer ve heptameri de saf olarak fakat düşük verimle elde etmişlerdir [73].

4.1. KALİKSARENLERİN ADLANDIRILMASI

Kaliksaren bileşikler, yapısal olarak siklodekstrin bileşiklerine benzeyen "metasiklofan" sınıfına ait bileşiklerdir. Bu sebepten dolayı, Cram ve Steinberg (1951) siklofan adlandırmasını kullanarak "Metasiklofan" olarak adlandırmışlardır. Zaman geçtikçe daha az sistematik isimler ihtiva eden adlandırmalar kullanılmıştır. Kaliksarenleri ilk keşfeden Zinke ve ark. 1952 yılında bu siklik tetramerleri "Cylischen Mehrkernmethylenphenol verbindungen"; Conforth ve ark. 1955 yılında "Tetrahidroksisiklotetra-m-benzilen"; Hayes ve Hunter 1958 yılında "Sikliktetra-nükleer novalak" olarak adlandırmışlardır.

Kaliksaren bileşiklerini IUPAC' a göre adlandırmak oldukça zor ve uzun olduğundan dolayı, bu bileşikler ilk defa tek basamakta sentezleyebilen Gutsche 1978 yılında daha kısa ve pratik bir isimlendirme yöntemi ileri sürmüş ve bu yöntem IUPAC tarafından da kabul edilmiştir. Buna göre, Gutsche bu makrosikliklerin şeklini "Calix Creator" olarak bilinen Yunan vazosuna benzettiğinden dolayı "Kalix[n]arenler" adını vermiştir.

Kaliks ve aren kelimeleri arasına köşeli parantez içerisinde yazılan bir sayı molekülün boşluğunu oluşturmak için metilen köprüleriyle birbirine bağlanan fenolik birimlerin sayısını ifade eder. Aromatik halkalar üzerindeki değişimler sonucu sentezlenen yeni ürünlerin isimlendirilmesi, sonlarına kaliksaren ifadesi getirilerek yapılır. Örnek verecek olursak, p-alkil gruplarının kaliksarene bağlanmasıyla sentezlenen bileşik “p-alkilkaliks[4]aren” şeklinde adlandırılmıştır. IUPAC sistemine göre bu adlandırma numaralandırma sistemi kullanılarak yapılır (Şekil 4.3) ve bu bileşik “5,11,17,23-tetra-alkil-25,26,27,28-tetra-hidroksikaliks[4]aren” şeklinde adlandırılır [74].



Şekil 4.3. p-Alkilkaliks[n]arenlerin numaralandırması.

4.2. KALİKSARENLERİN FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Serbest –OH grupları bulunduran neredeyde tüm kaliksaren bileşikleri tipik olarak oldukça yüksek erime noktalarına (yaklaşık 350°C) sahiptir. Kaliksaren bileşiklerinin böyle yüksek erime sıcaklıklarına sahip olmaları onların termal kararlılığa sahip olduklarını göstermektedir. p-tertiyer-bütikaliks[4]aren 342-344 °C arasında, p-tertiyer-bütikaliks[6]aren 380-381 °C arasında ve p-tertiyer-bütikaliks[8]aren 411-412 °C arasında erimektedir. Ancak bilinmektedir ki, p-pozisyonuna bağlı süstitüentün erime noktası sıcaklığını önemli ölçüde etkilemektedir [75]. Kaliksarenlerin türevlendirildiğinde genellikle daha düşük erime noktalarına sahip bileşikler elde edilmektedir. Mesela, kaliksarenin eter ve ester türevleri ortalama 220°C civarında erimektedir [76].

Kaliksaren bileşikleri su ve baz içerisindeki çözünmez, organik çözücülerde ise az çözünürler. Bu durum onların ayrılması, saflaştırılması ve karakterizasyonunu

zorlaştırmaktadır. Kaliksaren bileşikleri metilen kloroform, kloroform, karbon disülfür, dimetil formamit, piridin ve dimetil sülfoksit gibi organik çözücülerde yeterli miktarda çözünmektedir. Bu özellik ise çözelti içerisinde spektroskopik ölçümlere olanak sağlamaktadır. Bunun yanı sıra erime noktasını düşüren para sübstütüe gruplar organik çözücülerdeki çözünürlüğü artırıcı etki sağlamaktadır [71].

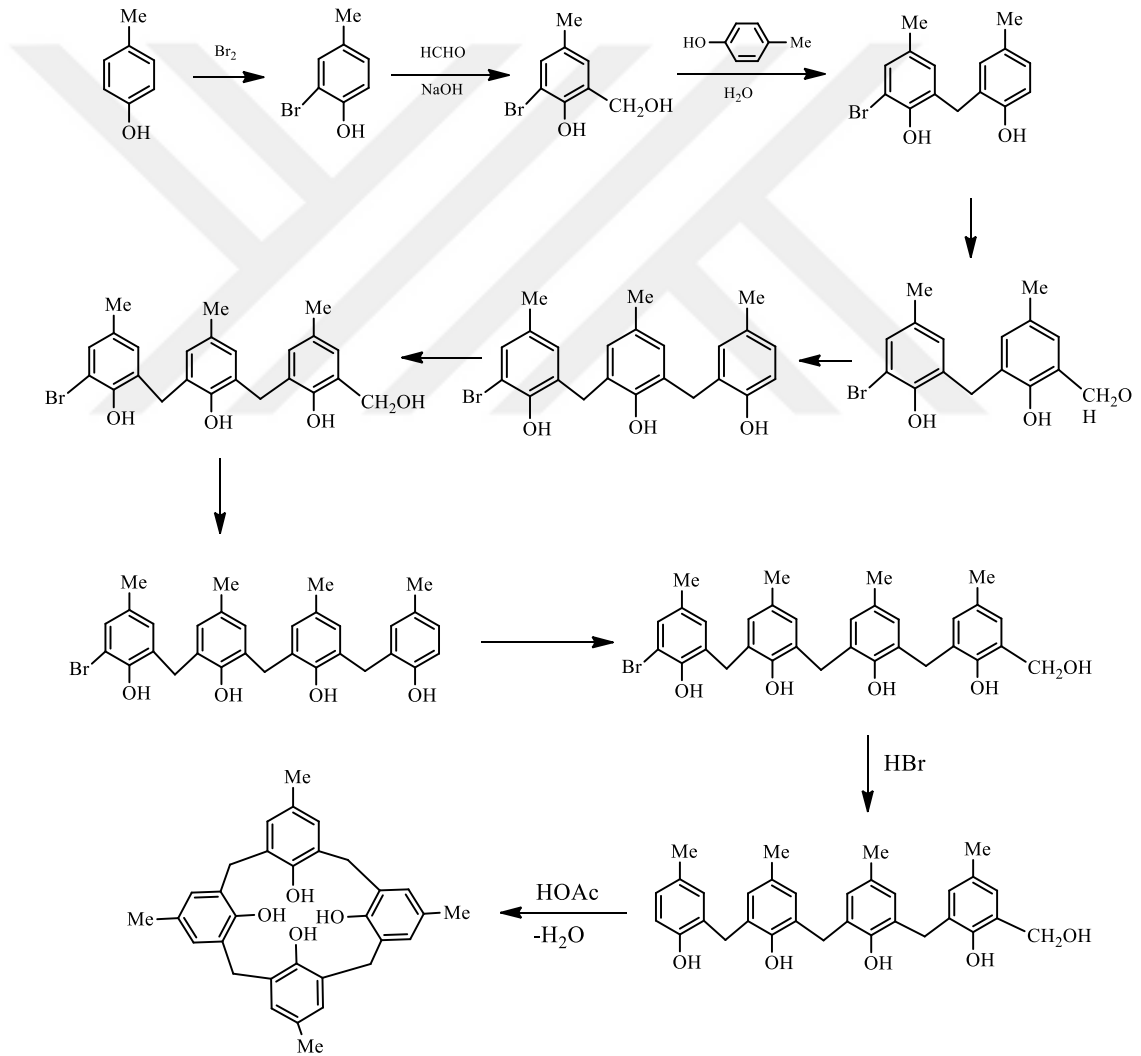
Kaliksarenlerin spektroskopik özelliklerine bakarsak, 280 nm civarında absorbans verdiği görülmektedir. Bu durum yapıda bulunan fenolik gruplardan kaynaklanmaktadır. Kaliksarenlerin infrared spektrumlarında ise yaklaşık 3150 cm^{-1} de gözlenen OH gruplarına ait beklenmedik kadar düşük frekanslı gerilme titreşimleridir. Bu düşük frekans kaliksaren bileşiklerinde bulunan güçlü molekül içi hidrojen bağlarının varlığına atfedilmektedir. Kaliksarenlerin yapı tayininde ve konformasyonlarını doğrulamada (çözelti içerisinde ise) ^1H NMR kullanılmaktadır. Moleküller simetrik olduklarından dolayı, kaliksarenlerin NMR spektrumlarını yorumlamak nispeten basittir. Metilen köprü protonları konformasyonel değişikliklerden oldukça çok etkilendiklerinden dolayı, kaliksarenlerin ^1H NMR spektrumlarında 3.5–5.0 ppm bölgesi konformasyonu belirlenmek için oldukça kullanışlıdır. Mesela, koni konformasyonunda hiçbir proton boşluk içerisinde yer almadığı için, ^1H NMR spektrumunda biri 3.2 ppm ve diğeri 4.9 ppm civarında bir çift dublet gözlenir. Fenolik -OH grupları için 10 ppm civarında olması gereken protonlar, molekül içi hidrojen bağlarının oluşturduğu perdeleme etkisinden dolayı daha yukarı alanda bir singlet olarak gözlenir. Para pozisyonundaki tersiyer bütül gruplarına ait hidrojenler yüksek sıcaklıkta singlet verirken düşük sıcaklıklarda bir çift dublet verir [76-79].

X-ışını kristalografisi tekniği kaliksarenlerin yapılarını belirlemede kesin kanıtlar sunar. Kaliks[4]aren için tek kristal datasını ilk olarak Andretti ve ark. 1979'da sunmuşlardır. Kütle spektroskopisi ise kaliksarenlerin molekül kütlelerinin belirlenmesinde başarıyla kullanılmaktadır.

4.3. KALİKSARENLERİN SENTEZİ

4.3.1. Kaliksarenlerin Çok Basamaklı Sentezi

İlk kaliksaren sentez çalışmasında, presolden *p*-metilkaliks[4]aren sentezi denenmiştir. Bu amaçla, aşağıda gösterildiği gibi bir seri reaksiyon gerçekleştirilerek lineer bir tetramer elde edilerek ve bu tetramer, siklizasyon ürünü *p*-metilkaliks[4]aren elde etmek için seyreltik bir asit ile reaksiyona sokulmuş. Çok basamaklı senteze ilişkin reaksiyon mekanizması Şekil 4.4’de gösterilmiştir.

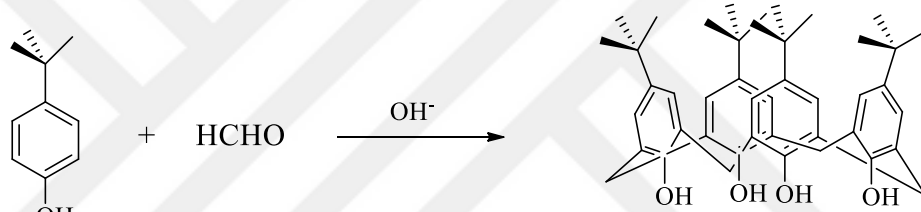


Şekil.4.4. *p*-Metilkaliks[4]arenin çok basamaklı sentezi

4.3.2. Kaliksarenlerin Tek Basamaklı Sentezi

Kaliksarenler çok basamaklı yöntemlerle sentezlendiklerinde oldukça düşük verimle elde ediliyor ve ürünü sentezlemek için gerekli basamak sayısı arttıkça zaman kaybının yaşanmasına neden oluyordu. Elde edilen ürünlerin karışık olması ve tekrarlanabilir verimler elde edilememesi bilim adamlarının kaliksaren sentezinde yeni yöntemler araştırmalarını zorunlu kılmıştır.

Makrosiklik kaliksarenlerin yapısı ilk defa 1941 yılında Zinke ve Ziegler tarafından açıklanmıştı. Onlar; *p*-substitüe fenol ile formaldehiti bir baz varlığında, yüksek sıcaklıkta reaksiyona sokmuş ve sonuçta Şekil 4.5’de gösterildiği gibi yüksek erime noktasına sahip siklik tetramerik yapılar elde etmişlerdir.



Şekil 4.5. *p*-ter-Bütilkaliks[4]arenin sentezi

Bu prosedürlerin en önemli sonuçlarından biri, önemli ürünlerin mükemmel bir şekilde elde edilmesi olmuştur. Başlangıç maddesi, uygun reaksiyon şartları seçilerek *para* pozisyonlarından aynı sübstitüenti taşıyan halkasal tetramer, hekzamer ve oktamere dönüştürülebilmektedir. 1980’lerden bu yana kaliksarenlerin sentezinde önemli adımlar kaydedilmesi, başlangıç maddelerinin kolayca kullanılabildikleri gerçeğiyle uyumaktadır [80].

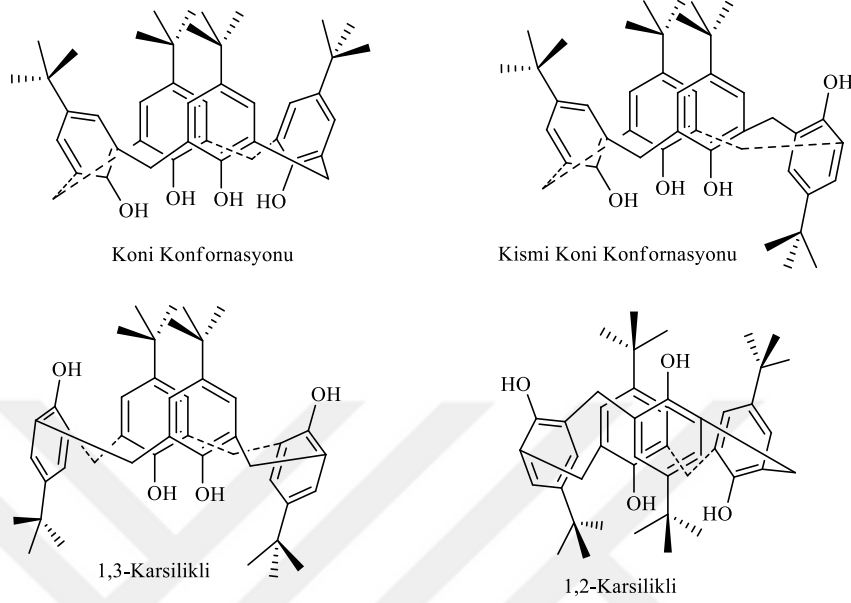
4.4. KALİKSARENLERİN KONFORMASYONLARI

Sübstitüe olmamış kaliksarenler oda sıcaklığında ve çözelti içerisinde hareketli bir konformasyona sahiptirler. Kalikasarenlerin bu ilginç özellikleri aril halkalarının yukarı ve aşağı yönlenmelerinden kaynaklanır. Kaliks[4]arende konformasyonel izomeri ihtimaline ilk olarak Zinke tarafından değinilmiş, daha sonra Confort tarafından da bu sonuç doğrulanmıştır [81]. Gutsche ve grubu ise bu dört konformasyonun koni, kısmi koni, 1,3-karşılıklı, 1,2-karşılıklı konformasyonları

olduğunu belirtmiştir. Kaliks[4]arenin hangi konformasyonda olduğu bu bileşiğin, Ar-CH₂-Ar protonlarının ¹H-NMR sinyallerine bakılarak anlaşılabilmektedir [82]. Kaliksaren konformasyonlarındaki bu çeşitlilik bu yapı taşlarının supramoleküler sistemler ve yapay reseptörler olarak kullanılabilmesine büyük katkı sağlamaktadır. Kaliksaren bileşiklerinin sentezi esnasında yüksek sıcaklıklarda fenolik birimlerin köprü pozisyonundaki CH₂ gruplarının etrafında dönme olasılığından dolayı esnekler. Ancak, bu sınıfın en küçük üyesi uygun sıcaklığa soğutulmuş sabit bir konformasyonda kalabilmektedir. Kaliksaren bileşiklerinin konformasyonel izomeriye sahip oldukları Conforth ve ark. tarafından ortaya konulmuştur [83] (Conforth 1955). Kaliksarenler sahip oldukları fenil halkası sayısına bağlı olarak farklı konformasyon sayısına sahip olmaktadır. Bu bilgilere göre, kaliks[4]arenin oda sıcaklığında başlıca dört konformasyon izomeri mevcuttur. Eğer dört fenol -OH grubu da aynı düzenlenmede ise koni konformasyonu, fenolik gruplardan birisi diğerlerine göre farklı düzlemde ise kısmi koni konformasyonu oluşur. İki fenol halkası farklı düzlemde olduğunda iki ihtimal söz konusudur: 1,2 karşılıklı ve 1,3 karşılıklı konformasyonlar. Tüm bu konformasyonlar Şekil 4.6.'da gösterilmektedir. Farklı konformasyonlardaki kaliks[4]arenlere ait metilen köprüsü protonlarının ¹H NMR sinyalleri ¹H NMR spektrumlarında 3,5-4,5 ppm' de, koni konformasyonu için bir çift dublet, kısmi koni konformasyonu için iki çift dublet (1:1) ya da bir çift dublet ve bir singlet (1:1), 1,3-karşılıklı konformasyon için bir singlet, 1,2-karşılıklı konformasyon için bir singlet ve iki dublet (1:1) gözlenir.

Çözelti içerisindeki konformasyonların belirlenmek için, metilen köprülerinin rezonansı farklı olduğundan dolayı, her bir konformasyon için ¹H NMR spektroskopisi oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Mesela, tert-bütilkaliks[4]arenler için, hidroksil, aromatik ve tert-bütil gruplar için singletler beklenir. Fakat, herbir metilen grubunun iki protonu birbirine koni konformasyonunda eş değildir. CDCl₃ gibi apolar bir çözücü içerisinde 20 °C ve altındaki sıcaklıklarda tipik olarak eşit olmayan bir çift dublet gözlenir. Bu sinyaller sıcaklık arttıkça genişleyerek, 60 °C'den yüksek sıcaklıklarda keskin bir singlete dönüşür. Bu durum en iyi biçimde karşıt (ama aynı) iki koni konformasyonu arasındaki hızlı dönüşümle açıklanabilir. Bu dönüşümde hidroksil grubu kaliksaren halkasının içinden geçer ve başlangıçta ekvatoryal olan protonlar

aksiyal, aksiyal olan protonlar ise ekvatoryal hale gelir. Bundan dolayı da ^1H NMR spektrumu sadece ortalama bir sinyal gösterir.



Şekil 4.6. p-Tersiyer-bütikaliks[4]arenin ve süstitüe kaliks[4]arenlerin konformasyonları

4.5. KALİKSARENLERİN KULLANIM ALANLARI

Çevresel atıklardan ağır ve değerli metallerin molekül ya da iyonların geri kazanılmasında; enantiyomerlerin tanınmasında, kiral katalizörler olarak, kromatografide durgun faz olarak, aminoasitlerin tanınmasında, molekül veya iyon taşıyıcı olarak sıkça kullanılmaktadır.

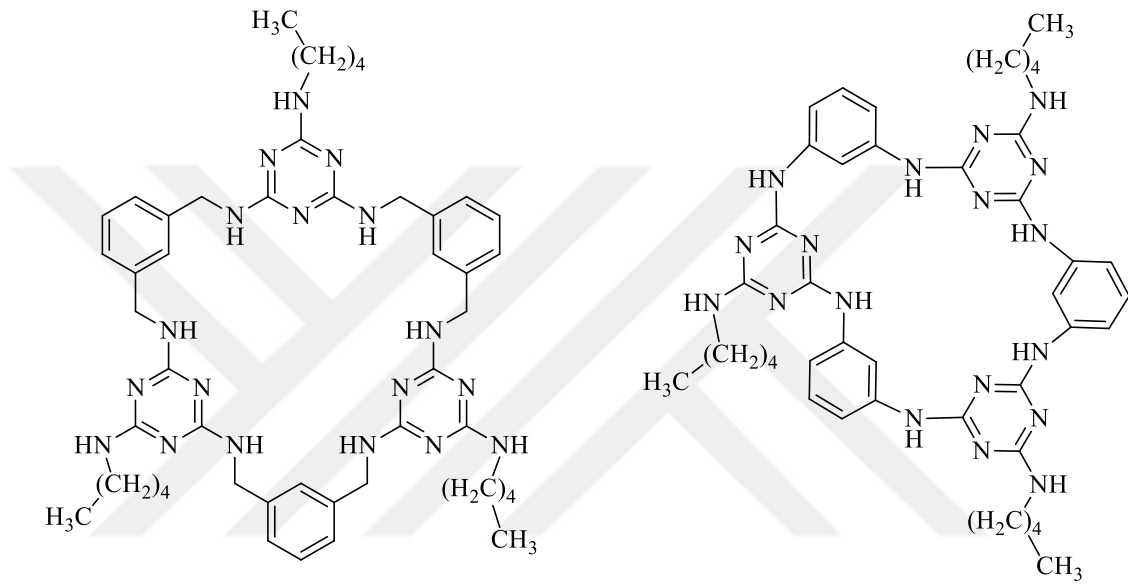
Kaliksarenlerin en önemli özelliklerinden birisi küçük molekülleri ve iyonları içine alabilmesidir. Kaliksarenlerin host olarak farklı guest molekülleriyle etkileşimi bir ya da birden fazla faktörün katkısıyla sağlanır. Bunlar; hidrojen bağı, elektrostatik çekim, π - π etkileşimi, van der Waals kuvvetleri, hidrofobik etki ve yük transfer etkileşimleridir [74].

4.6. s-TRİAZİN BİLEŞİKLERİNİN KALİKSAREN YAPILARI

Heteroaromatik kaliksarenler olarak bildiğimiz heteroatom köprülü kaliksaromatik bileşikler, supramoleküler kimyada yeni nesil makrosiklik ana molekülleridir. Heteroaromatik kaliksaren bileşikleri, heteroatom köprülerinin benzersiz yapı ve

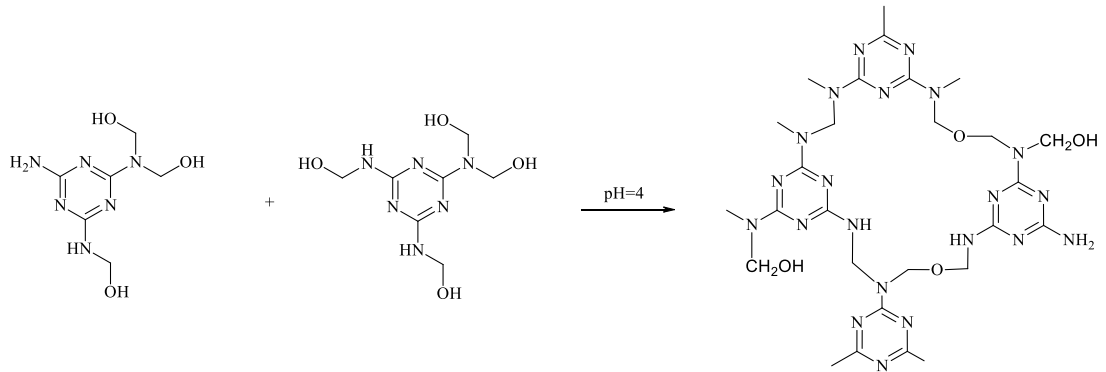
bağlayıcı özelliklere sahip olmasına karşın, daha az bilinirler. Azot ve oksijen -köprülü kaliks[2]aren[2] triazinler heteroaromatik kaliksarenlerin önemli üyeleridir. Köprü birimlerindeki heteroatomlara göre kaliks[2]arene[2] triazin bileşikleri çok yönlü konformasyon izomerleri verebilirler.

Lowe ve Yang 2003 yılında kaliksaren yapısındaki Şekil 4.7 de gösterilen bileşikleri sentezlemişlerdir (Şekil 4.7) [84].



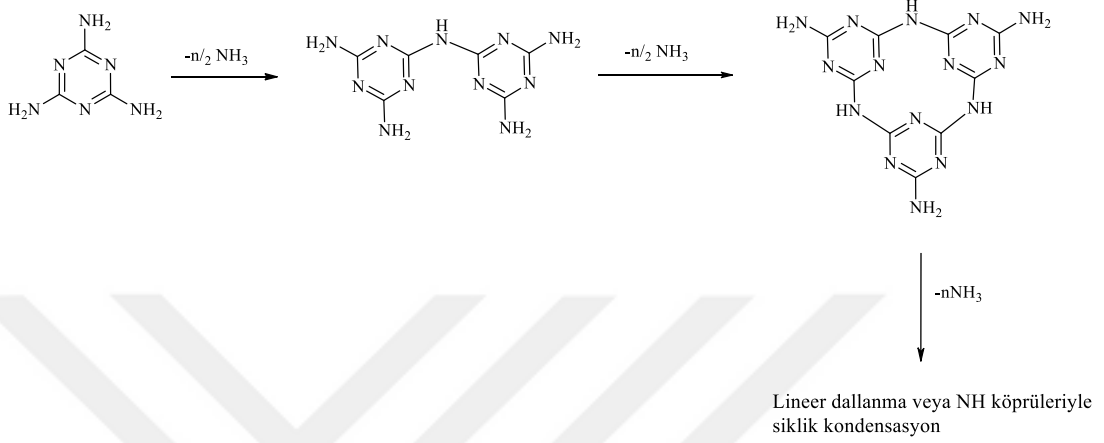
Şekil 4.7. s-Triazin çekirdekleri bulunduran kaliksaren yapılarına örnekler.

He ve ark 2005 yılında asidik ortamda metiloller veya metilol ve amidojen veya imin grubu arasındaki polikondensasyon reaksiyonlarına rağmen aşağıdaki reaksiyondaki gibi kaliksaren yapısındaki bileşiği sentezlemişlerdir (Şekil 4.8) [85].



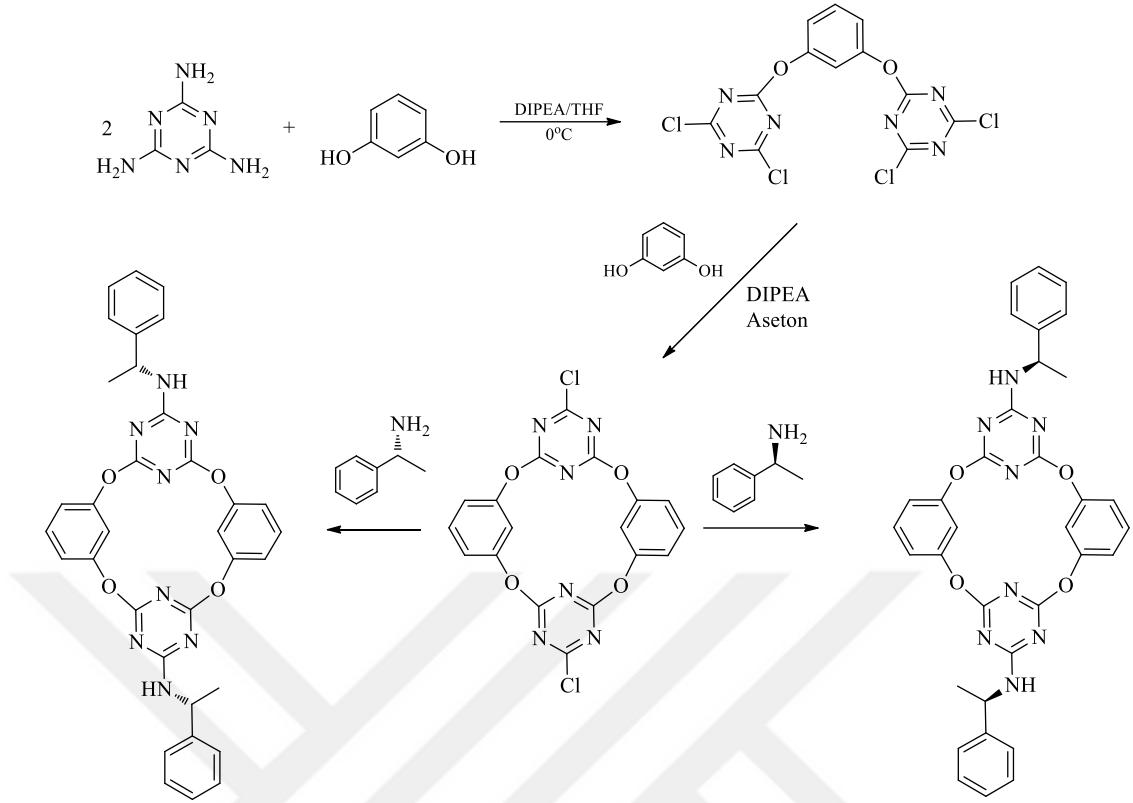
Şekil 4.8. Asidik ortamda s-triazin çekirdekleri bulunduran kaliksaren sentezi [85].

Açık havada melaminin termal kondensasyonu sırasında buharlaşmadan önce amonyağın elimine olur. Bu olay FTIR ölçümleri ile tespit edilebilmektedir. Mekanizma Şekil 4.9 de gösterilmiştir [86].



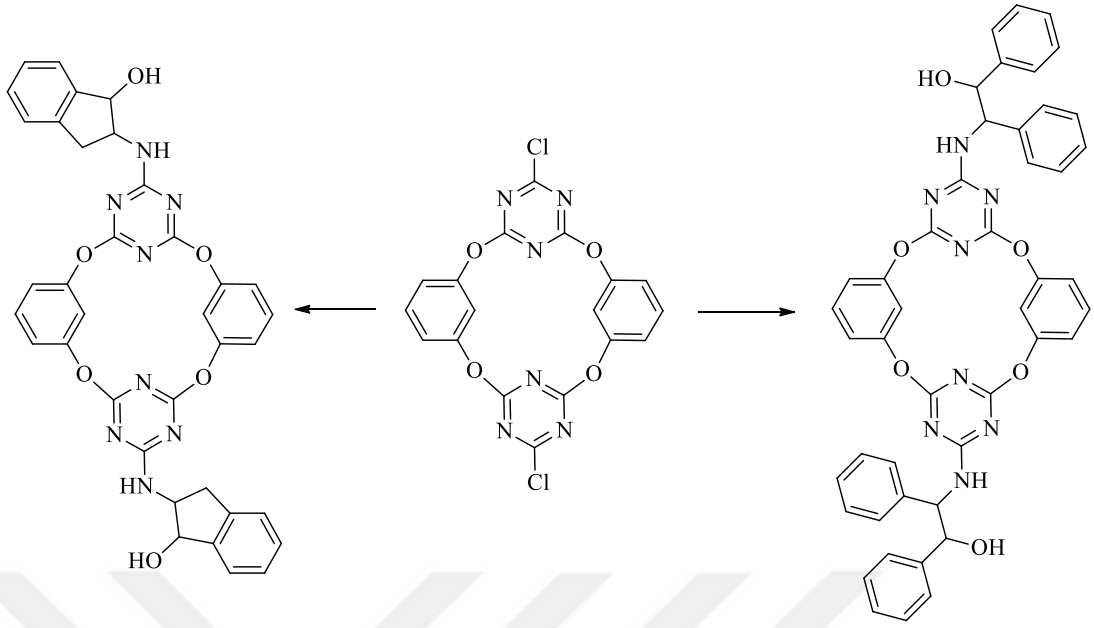
Şekil 4.9. Lineer dallanma veya NH köprüleriyle siklik kondensasyon.

Vlore DEMELEZİ Nisan 2018 de yapmış olduğu yüksek lisans tez çalışmasında tetraoksokaliks[2]aren[2] triazin-bazlı kiral bileşiklerinin sentezini ve enantiyoselektif reaksiyonlarda katalizör olarak kullanımı çalışmışlardır. Bu kapsamda rezorsinol ve siyanürik klorürü kullanılarak literatüre göre tetraoksokaliks[2]aren[2]triazin sentezlemişler ve daha sonra bu başlangıç maddesini primer amin türevi ligantlarla türevlendirerek tetraoksokaliks[2]aren[2]triazin bazlı kiral bileşikleri elde etmişler ve elde ettikleri bu ürünlerin yapılarını FTIR, NMR, elementel analiz, polarize ışığı çevirme açısı ölçümü gibi tekniklerle aydınlatmışlardır. Bu şekilde elde ettikleri maddeleri kiral katalizör olarak enantiyoselektif reaksiyonlarda kullanılmışlardır. Yapmış oldukları reaksiyonlar Şekil 4.10 de gösterilmektedir [5].



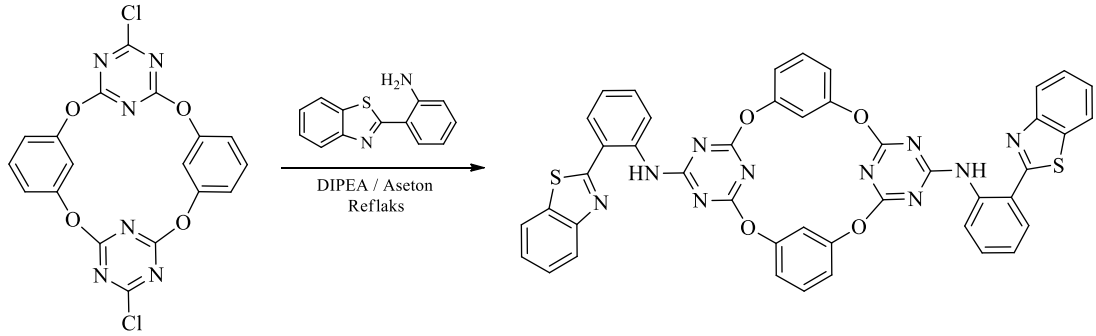
Şekil 4.10. Tetraoksokaliks[2]aren[2]triazin ve tetraoksokaliks[2]aren[2]triazin bazlı kiral katalizörlerin sentezi.

Bozkurt ve arkadaşları tarafından 2016 yılında yapılan karboksilik asitlerin enantiyomerik olarak tanınması amacıyla kaliks[2]aren[2]triazinlerin ilk uygulaması olarak yeni kiral oksijen köprülü kaliks[2]aren[2]triazin bileşikler sentezlenmiş ve farklı optikçe aktif karboksilik asitlerin enantiyomerlerine karşı enantiyomerik tanıma yetenekleri araştırılmıştır (Şekil 4.11) [6].



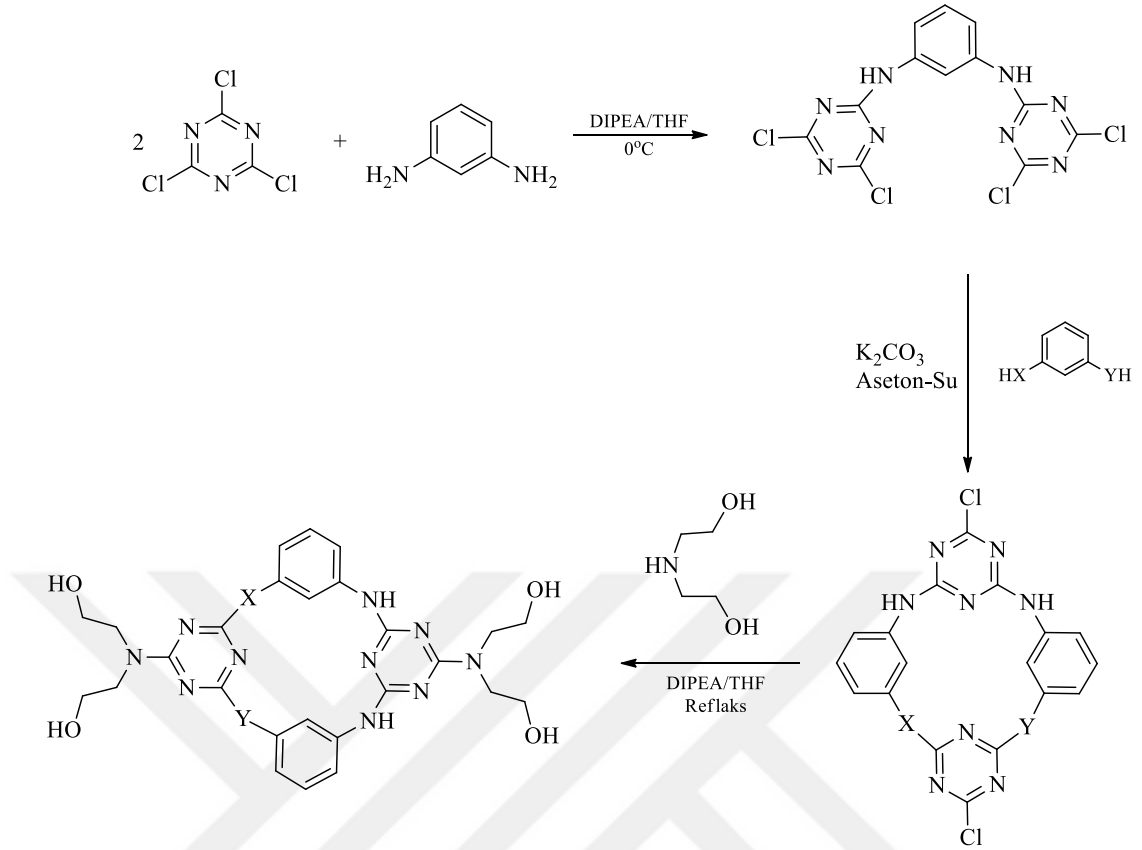
Şekil 4.11. Kiral aminoalkol türevlerinin sentez şeması.

Bozkurt ve Halay 2020 yılında yayınlamış oldukları bir makalede 2-(2-aminofenil)benzotiyazolden oluşan oldukça etkili, yeni bir heterokaliksaren floresan reseptörü olan tetraoxacalix[2]aren[2]triazini tek aşamalı reaksiyonla tasarlanmış ve sentezlenmişlerdir (Şekil 4.12) [7].



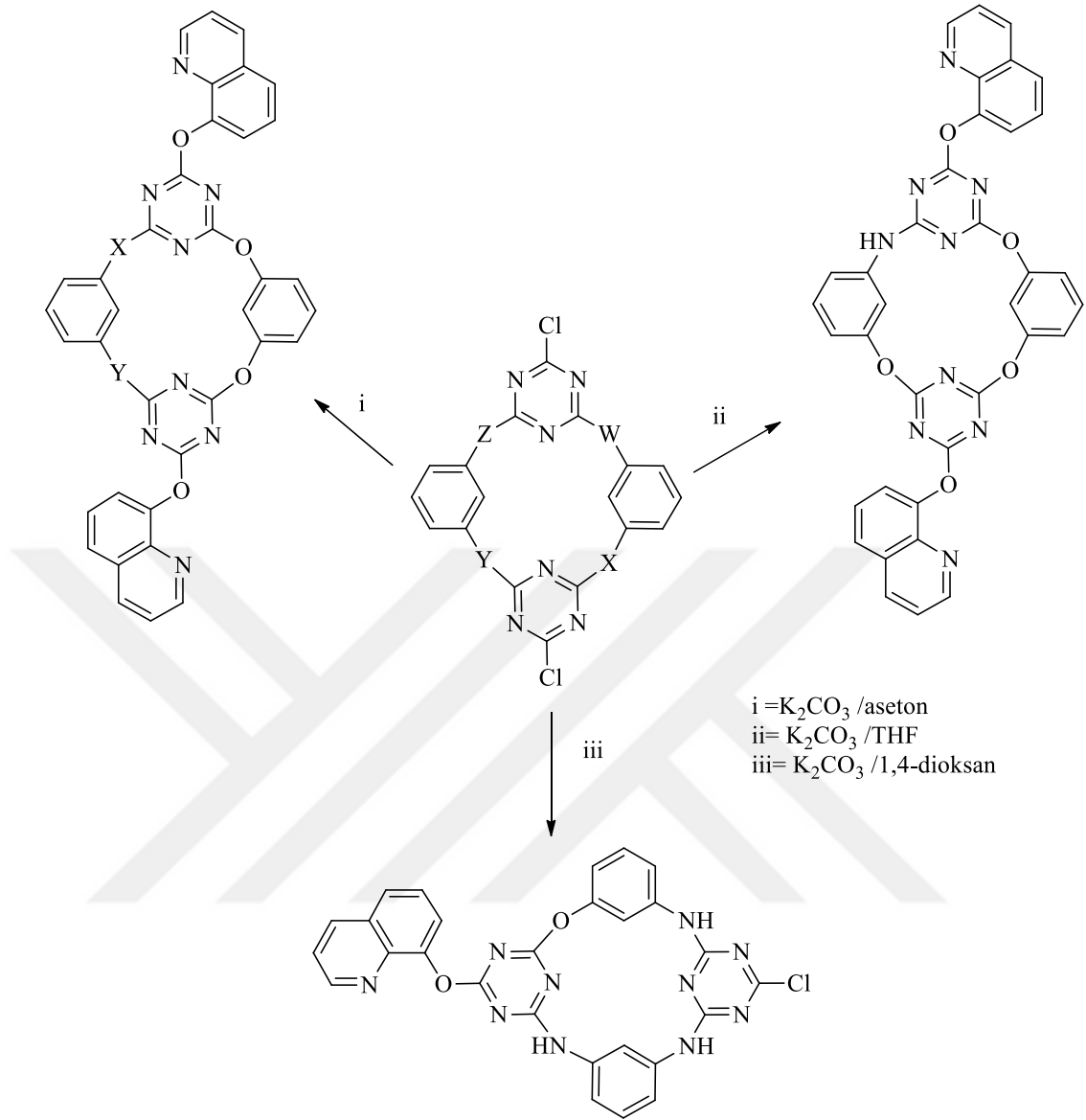
Şekil 4.12. Floresan reseptörü olan tetraoksakaliks[2]aren[2]triazin türevinin sentezi

Wang ve Yang 2004 yılında yeni heteroatom köprülü kaliksaren bileşiklerini sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir (Şekil 4.13) [8].



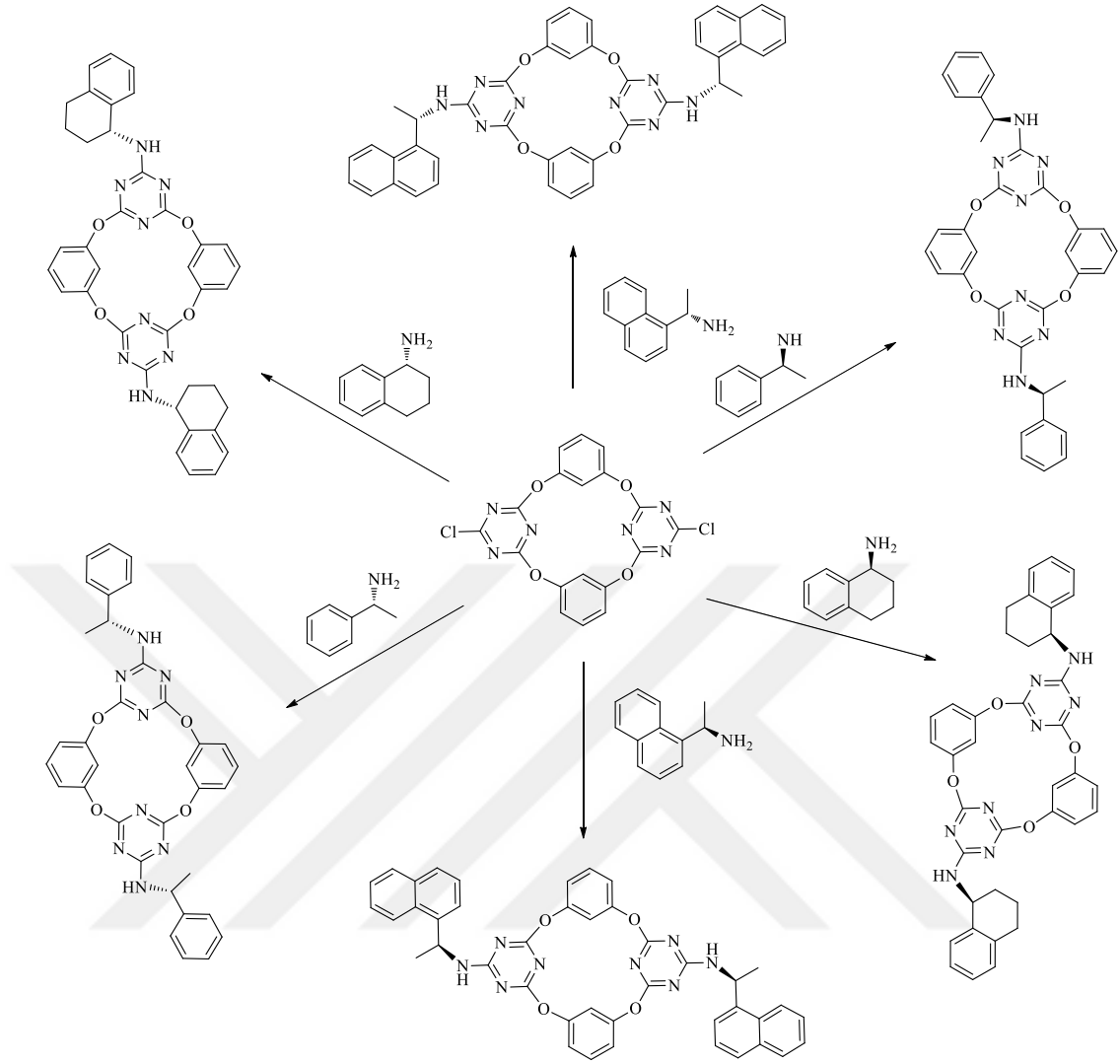
Şekil 4.13. Heteroatom köprülü kaliksaren bileşiklerini sentezi.

Yang ve arkadaşları 2007 yılında heteroatom köprülü kaliks[2]aren[2]triazinlerin verimli ve etkili fonksiyonlanması sonucu bir seri 8-hidroksikinolin türevli ürünler elde etmişlerdir (Şekil 4.14) [9].



Şekil 4.14. 8-Hidroksikinolin türevli heteroatom köprülü kaliks[2]aren[2]triazinler.

Genç vd. 2019 yılında yayınlamış oldukları makalelerde aşağıda şemasını verdiğimiz reaksiyonları yaparak kiral süstitüent bulunduran tetraoksakaliks[2]aren[2]triazin bileşiklerini sentezlemişler ve yapılarını karakterize etmişlerdir (Şekil 4.15) [10].



Şekil 4.15. Kiral süstitüent bulunduran tetraoksakaliks[2]aren[2]triazin bileşiklerinin sentezi.

BÖLÜM 5

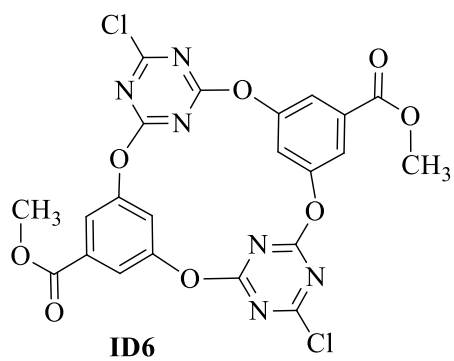
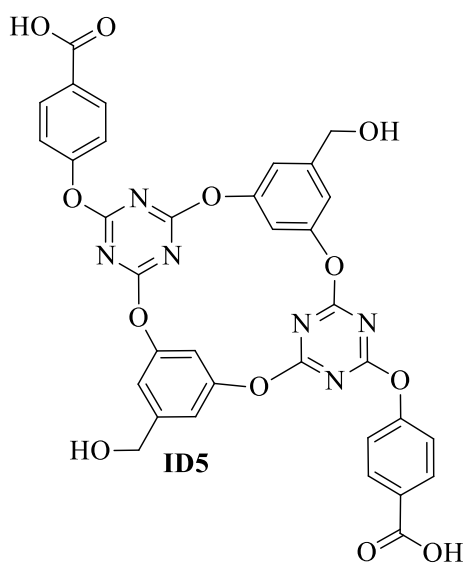
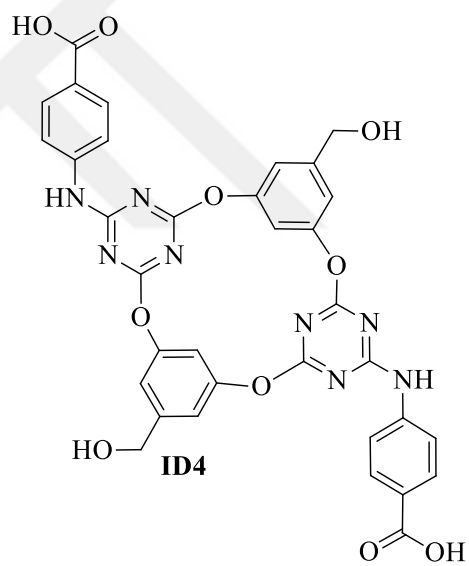
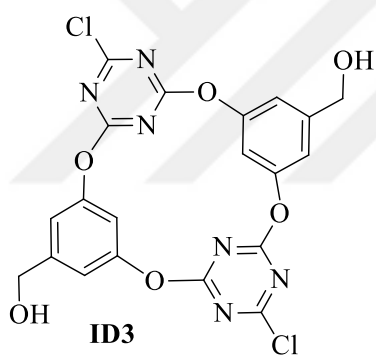
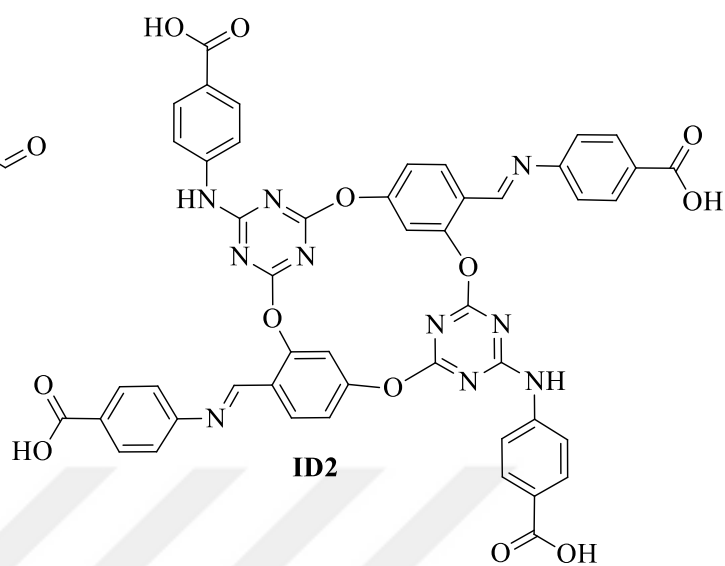
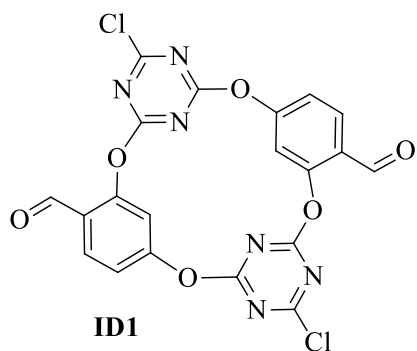
DENEYSEL BÖLÜM

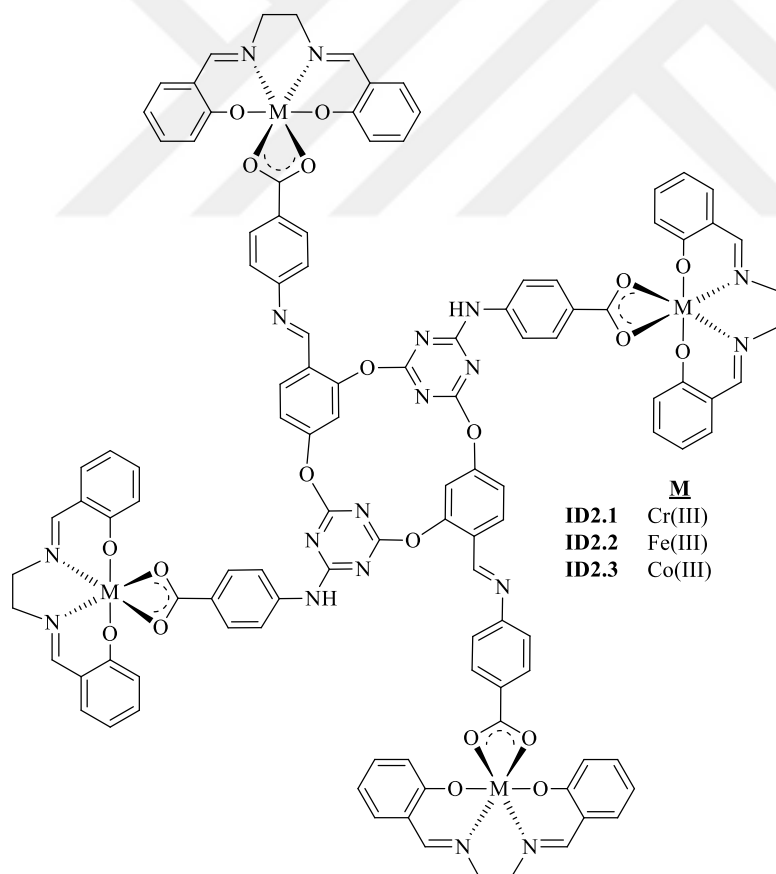
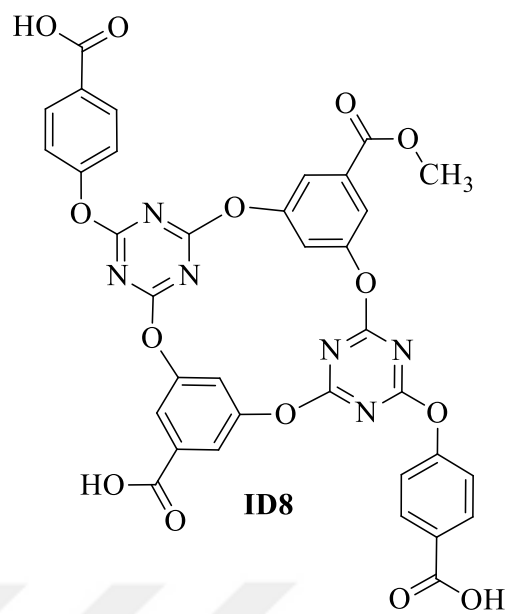
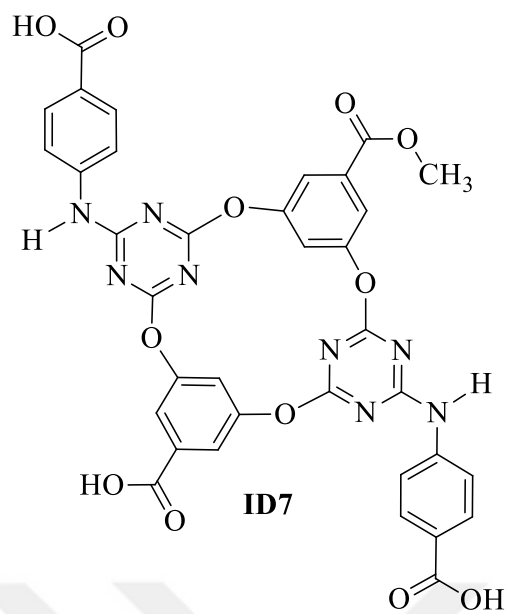
Bu çalışmada elde edilen ürünlerin ^1H -NMR analizleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında Agilent Annual Refill (400 MHz) cihazında yapılmıştır. Tüm ligand ve komplekslerin elementel analizleri (C, H, N) LECO 932 CHNS (Leco-932, St. Joseph, MI, USA) cihazında yapılmıştır. Bu çalışmada üretilen kompleks bileşiklerin FTIR spektrumları Karabük Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Thermo Nicolet IS5 model FTIR cihazında ID7 model ATR aparatı kullanılarak alınmıştır. Komplekslerin manyetik süsebtibilite analizleri Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesinde, kalibrant olarak $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ ile Gouy metodu kullanılarak Sheerwood Scientific MX Gouy cihazında gerçekleştirilmiştir. Bileşiklerin TGA analizleri Karabük Üniversitesi MARGEM de HITACHI marka STA7300 model Thermal Analysis System cihazında gerçekleştirilmiştir.

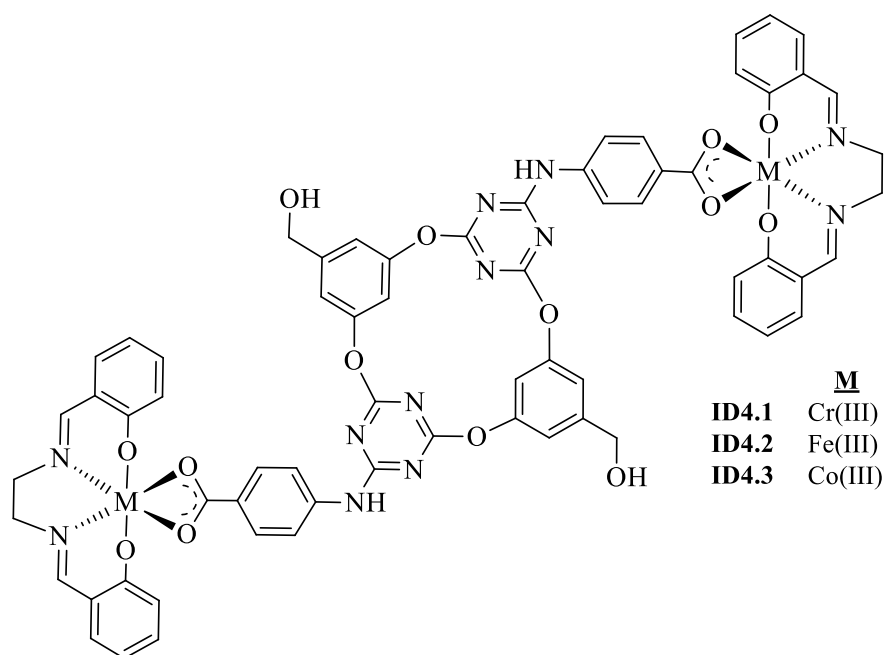
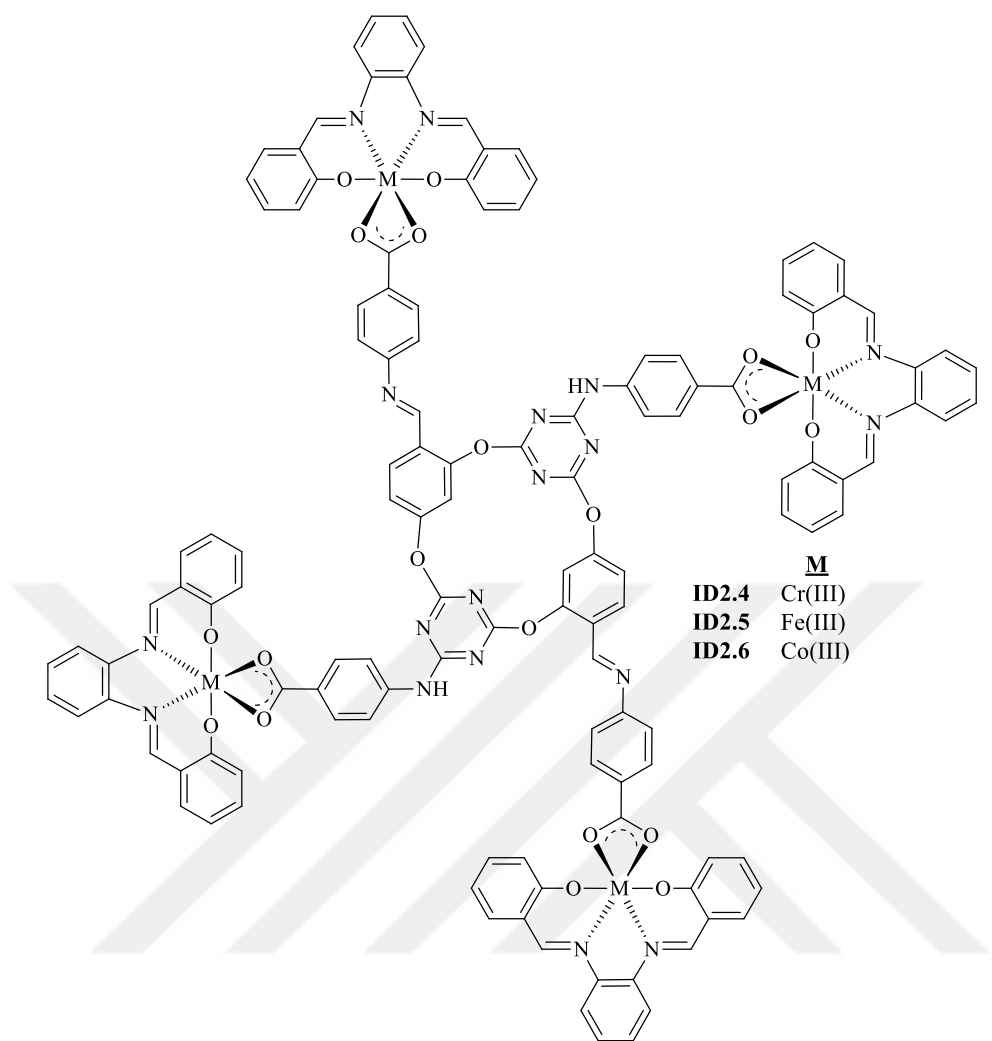
Bu çalışmada kullanılan Siyanürük klorür (Merck), 2,6-diaminopiridin (Merck), 2,4-dihidroksibenzaldehit (Sigma), 3,5-dihidroksibenzilalkol (Sigma), metil-3,5-dihidroksibenzoat (Sigma), 4-aminobenzoik asit (Sigma), 4-hidroksibenzoik asit (Sigma), etilendiamin (Sigma), salisilaldehit (Sigma), krom(III) klorür hegzahidrat (Sigma), demir(III) klorür (Sigma), kobalt(II) klorür hegzahidrat (Sigma), çözücülerden etanol (merck), 1,4-dioksan (Merck), aseton (Merck), dietileter (Sigma) firmalarından satın alınmıştır.

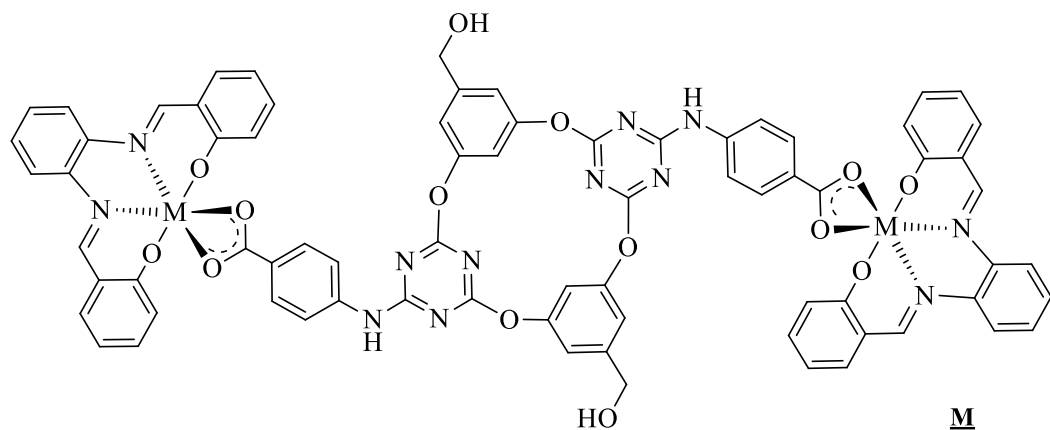
Kompleks oluşturma reaksiyonlarında kullanılan ve ligand kompleks olarak adlandırılan $[(\text{MSalen/Saloph})_2\text{O}]$ ($\text{M}=\text{Cr}^{3+}$, Fe^{3+} ve Co^{3+}) başlangıç kompleksleri literatüre göre sentezlenmiş ve kullanılmıştır [87].

5.1. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN AÇIK FORMÜLLERİ





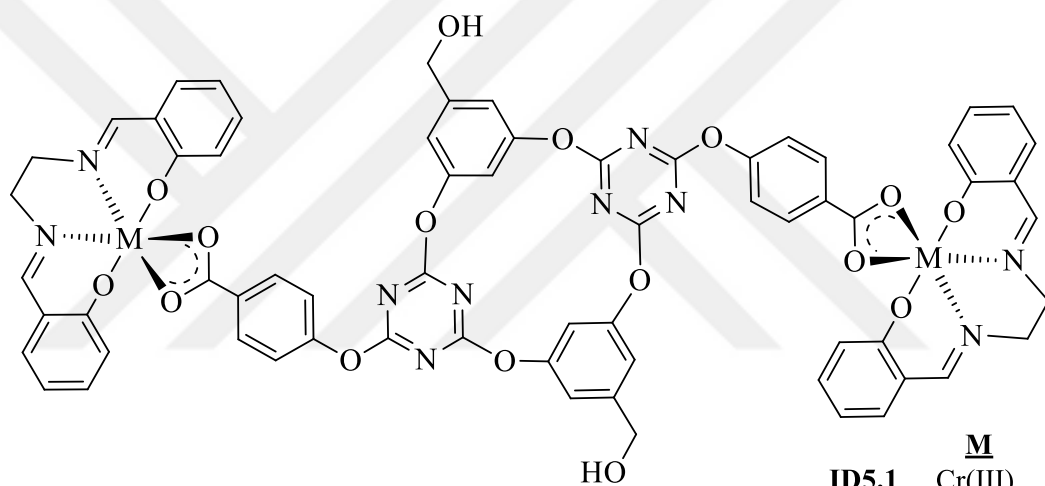




ID4.4 Cr(III)

ID4.5 Fe(III)

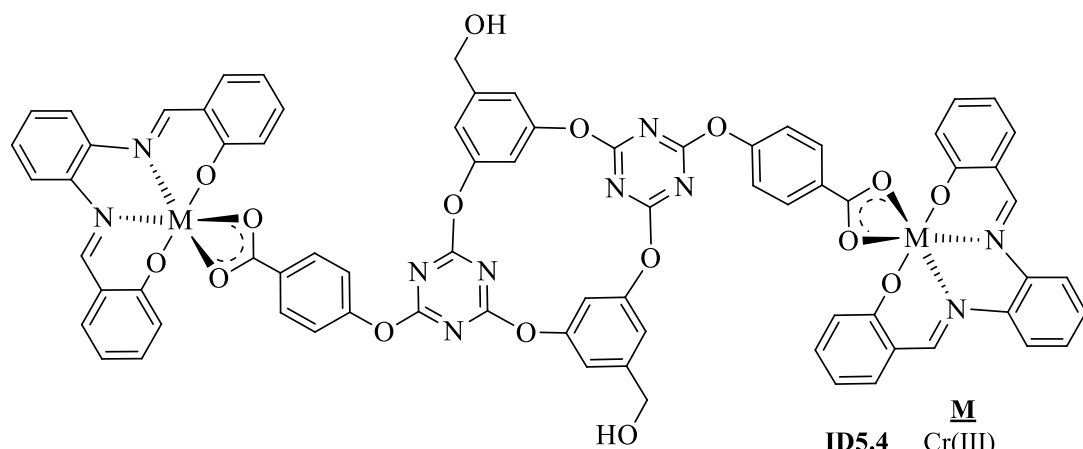
ID4.6 Co(III)



ID5.1 Cr(III)

ID5.2 Fe(III)

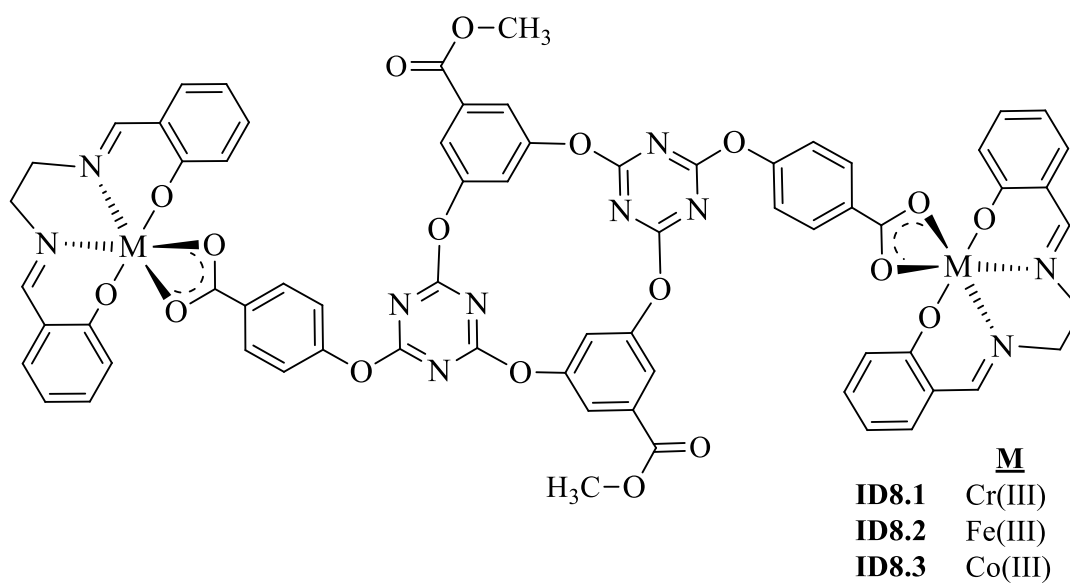
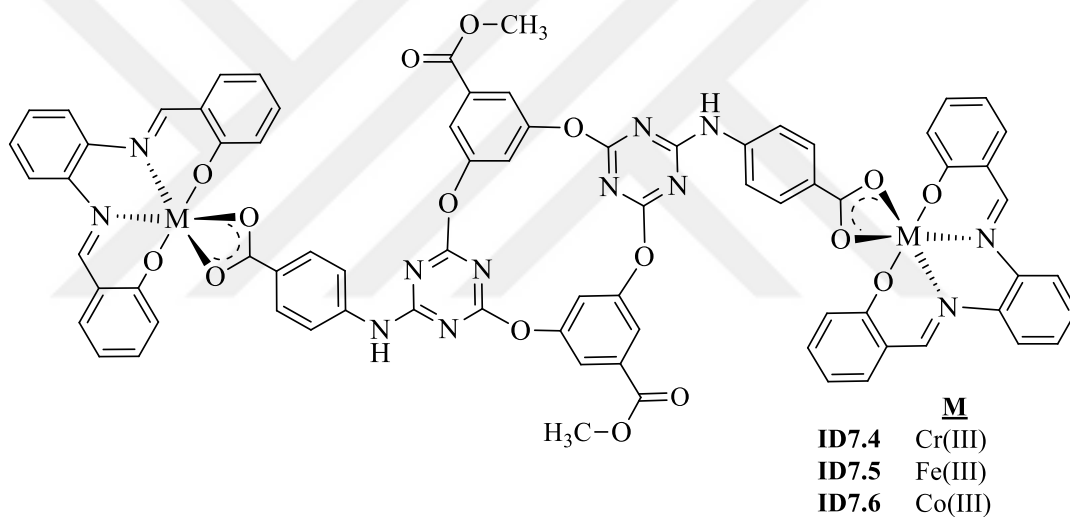
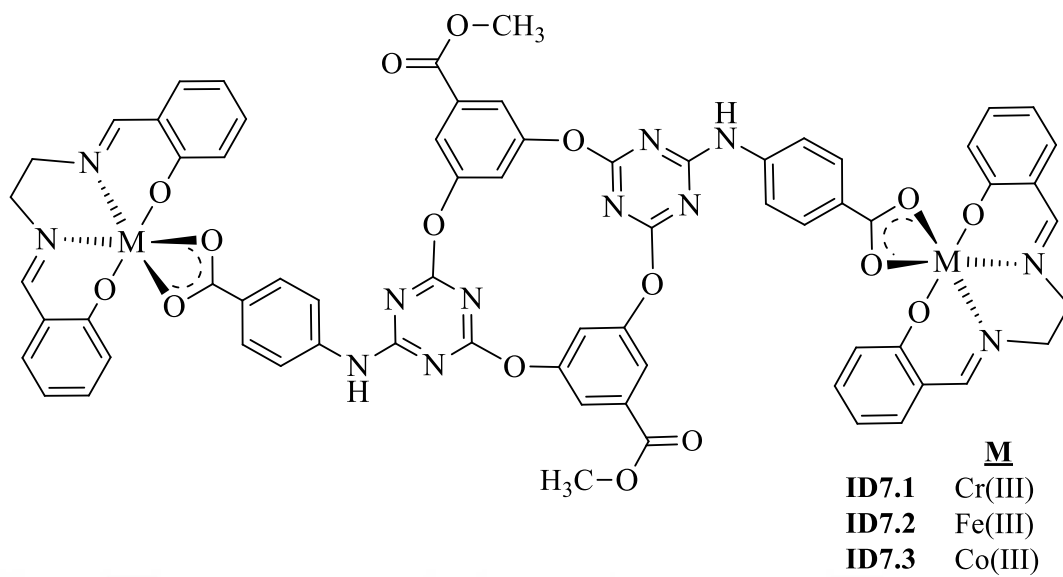
ID5.3 Co(III)

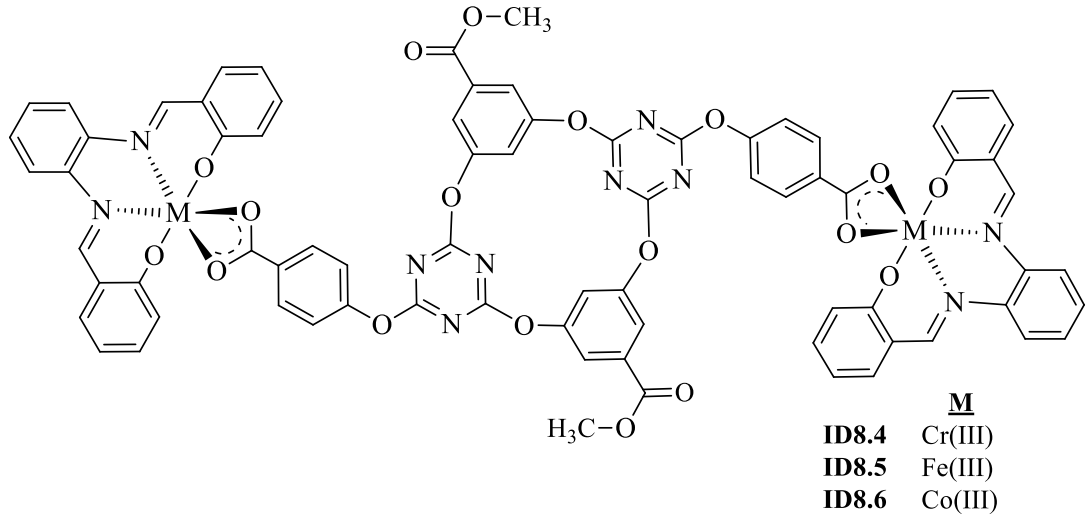


ID5.4 Cr(III)

ID5.5 Fe(III)

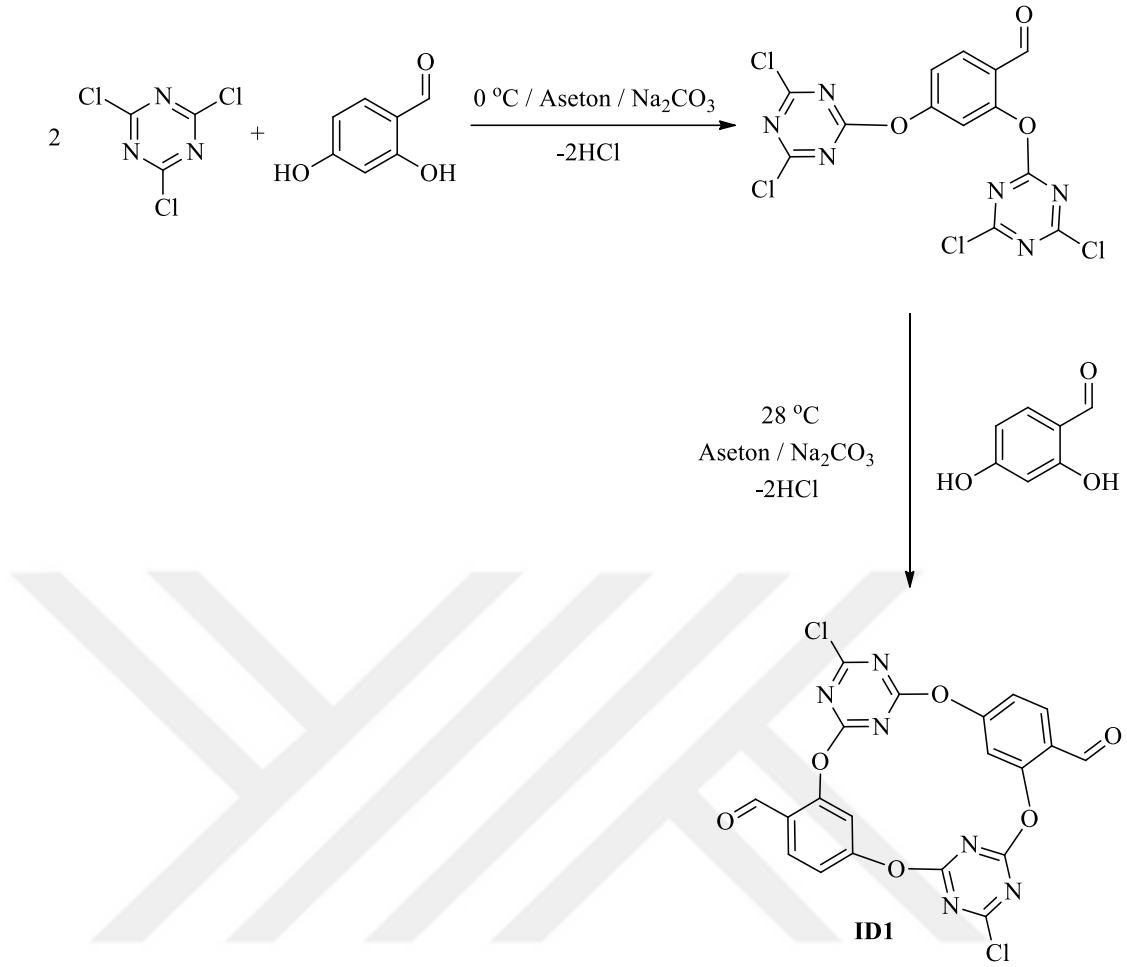
ID5.6 Co(III)





5.2. ID1 KODLU BİLEŞİĞİN SENTEZİ

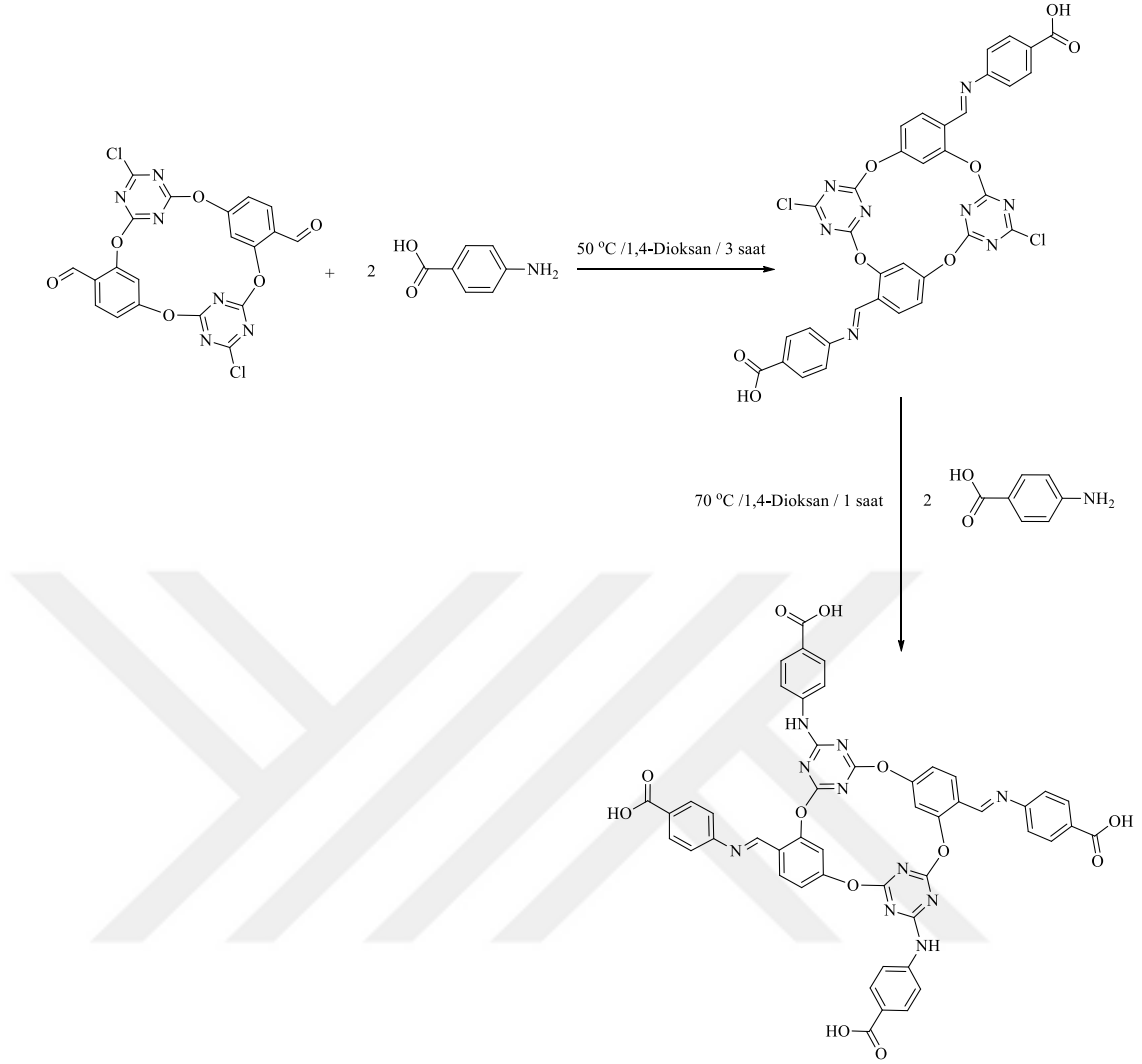
Siyanürik klorür (1.85 g, 10 mmol) 100 mL asetonunda çözülür, içerisine 1.60 g Na₂CO₃ katı halde eklenir ve sıcaklığı 0 °C' a ayarlanır. 2,4-Dihidroksibenzaldehit (0,70g, 5 mmol) 35 mL asetonunda çözülerek bir damlatma hunisi yardımıyla 2 saatte karıştırılarak damlatılır. Damlama bittikten sonra aynı sıcaklıkta 3 saat daha karıştırmaya devam edilir. Daha sonra katı kısım hızla süzülerek süzüntü bir damlatma hunisine alınır. 2,4-Dihidroksibenzaldehit (0,70 g, 5 mmol) 100 mL asetonunda çözülerek ayrı bir damlatma hunisine alınır. İki boyunlu 1 litrelik bir balona 600 mL aseton ve 1.60 g Na₂CO₃ katı halde eklenerek sıcaklığı 28 °C' a ayarlanır ve hazırlanan bu iki damlatma hunisindeki çözeltiler 6 saatte (ikisi de eşzamanlı bitecek şekilde) damlatılır. Karışım 28 °C' ta 24 saat daha karıştırmaya devam edilir. Süre sonunda katı kısım hızla süzülür. Süzüntü bir döner buharlaştırıcı yardımıyla vakum altında 32 °C' ta 20 mL kalana kadar buharlaştırılır. Üzerine 20 mL saf su eklenir. Bulanıklaşan karışım +4 °C' ta 12 saat dinlendirilir. Oluşan çökelek üzerindeki bulanık kısım dekante edilerek katı kısım ayrılır. Bulanık koloidal karışım ise 4500 rpm hızla 20 dakika süreyle santrifüjlenir ve elde edilen katı çökelek ilk çökelekle birleştirilir. Elde edilen ham ürün dietil eterde tekrar kristallendirilir. Ürün DMSO, DMF, 1,4-dioksan, dietileter ve asetonunda iyi çözünmekte ve suda çözünmemektedir.



Şekil 5.1. ID1 bileşiğinin sentez reaksiyonları.

5.2.1. ID2 Kodlu Ligandın Sentezi

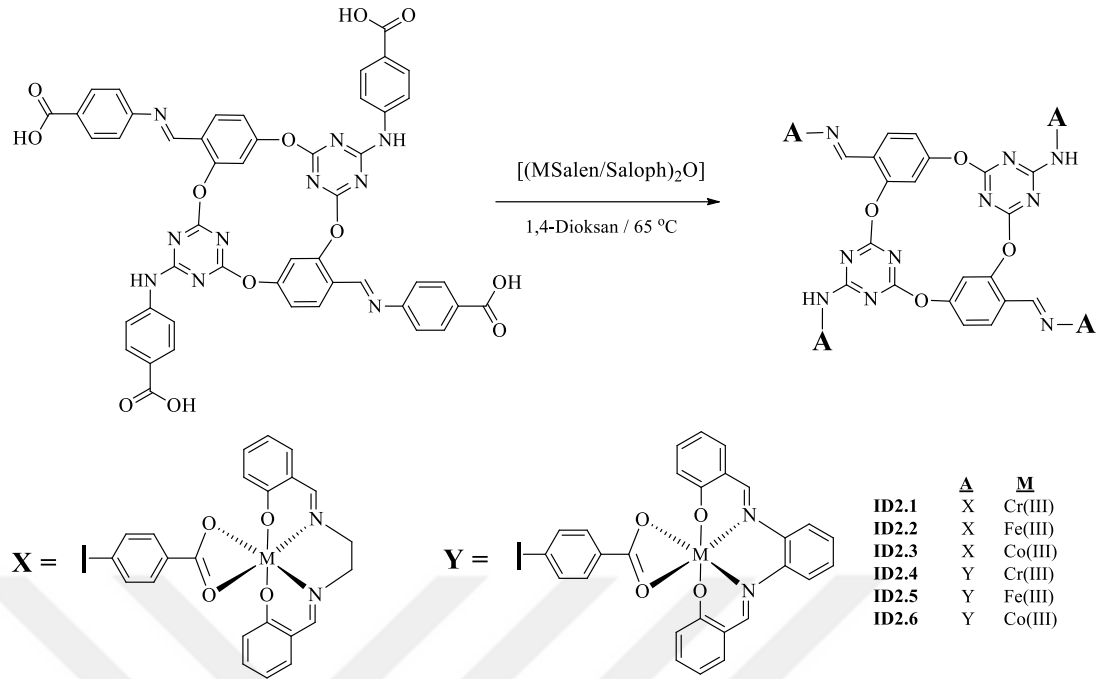
ID1 (0.50 g, 1,00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülür ve 4-aminobenzoik asit (0.27 g, 2,00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülerek ilk çözeltinin üzerine eklenir. Karışım 3 saat boyunca 50 °C' ta gerisoğutucu altında karıştırılır. Daha sonra 4-aminobenzoik asit (0.27 g, 2,00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülerek ilk çözeltinin üzerine tekrar eklenir. Karışım 3 saat daha 70 °C' ta gerisoğutucu altında karıştırılır. Çözücünün tamamı buharlaştıktan sonra katı ürün 1,4-dioksanda tekrar kristallendirilir. Ürün DMSO, DMF ve 1,4-dioksan iyi çözünmekte ve suda çözünmemektedir.



Şekil 5.2. ID2 ligandının sentez reaksiyonları.

5.2.2. ID2 kodlu Ligandın [MSalen/Saloph] Şapkalı Kompleklerinin Sentezi

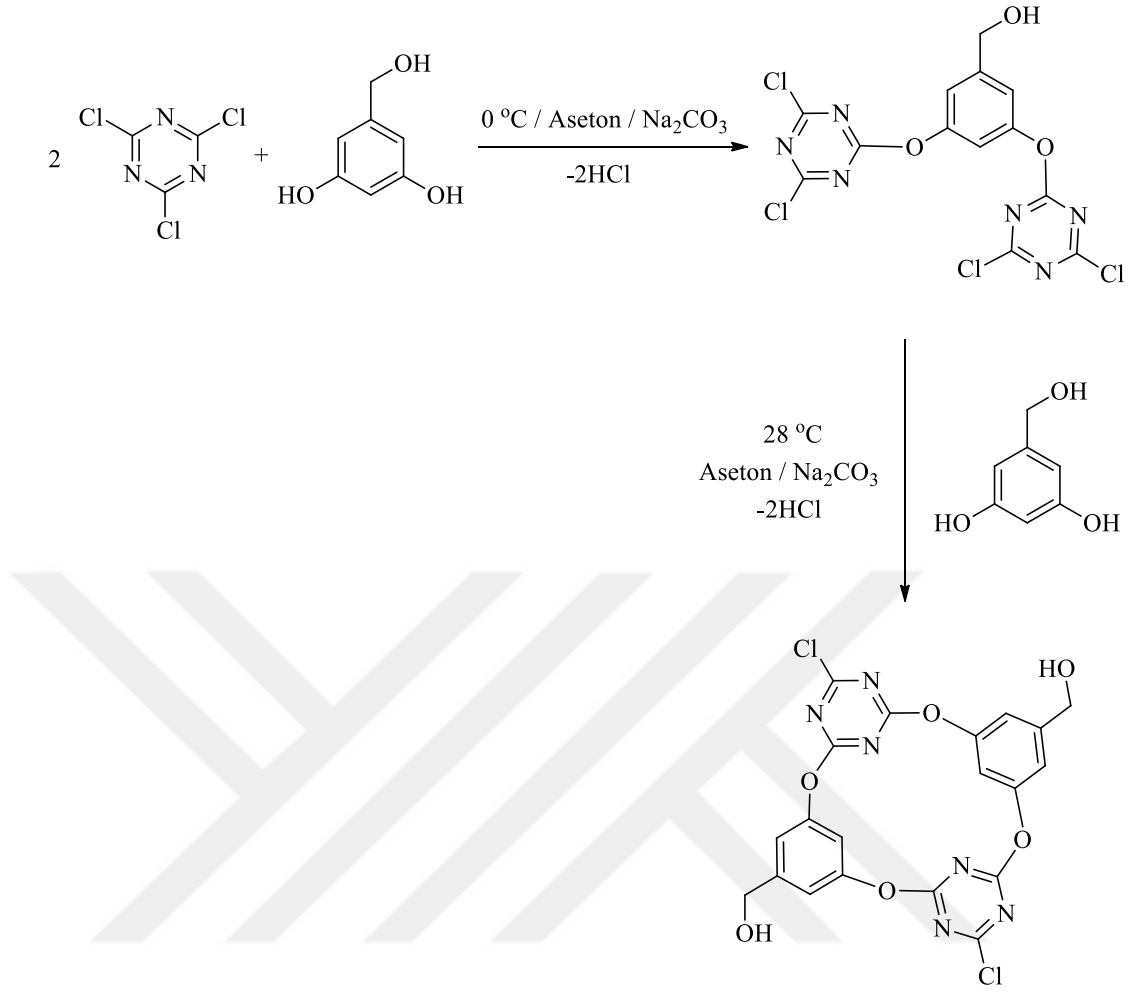
ID2 (0.9388 g, 1,00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülür. [(MSalen/Salop)₂O] (2.00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülerek ilk çözeltinin üzerine eklenir. Karışım 65 °C’ da 2 saat süreyle gerisoğutucu altında karıştırılır. Çözücünün tamamı buharlaştıktan sonra katı ürün 1,4-dioksanda tekrar kristallendirilir. Ürünler DMSO, DMF ve 4-dioksanda iyi çözünmekte ve suda çözünmemektedir.



Şekil 5.3. ID2 ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonları.

5.3. ID3 KODLU BİLEŞİĞİN SENTEZİ

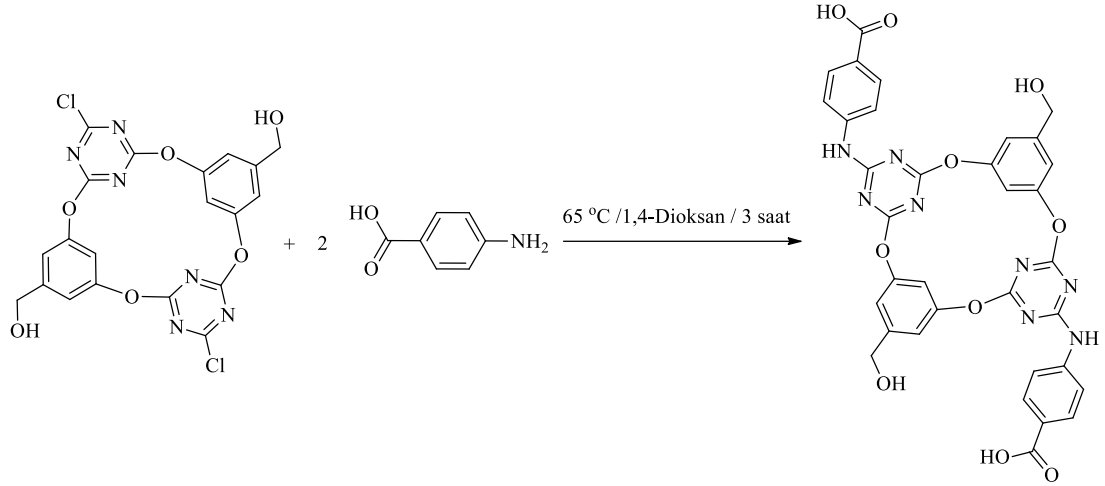
Siyanürik klorür (1.85 g, 10 mmol) 100 mL asetonda çözülür, içerisine 1.60 g Na_2CO_3 katı halde eklenir ve sıcaklığı 0°C ' a ayarlanır. 3,5-Dihidroksibenzilalkol (0,70 g, 5 mmol) 35 mL asetonda çözülerek bir damlatma hunisi yardımıyla 2 saatte karıştırılarak damlatılır. Damlatma bittikten sonra aynı sıcaklıkta 3 saat daha karıştırmaya devam edilir. Daha sonra katı kısım hızla süzülerek süzüntü bir damlatma hunisine alınır. 3,5-Dihidroksibenzilalkol (0,70 g, 5 mmol) 100 mL asetonda çözülerek ayrı bir damlatma hunisine alınır. İki boyunlu 1 litrelik bir balona 600 mL aseton ve 1.60 g Na_2CO_3 katı halde eklenerek sıcaklığı 28°C ' a ayarlanır ve hazırlanan bu iki damlatma hunisindeki çözeltiler 6 saatte (ikisi de eşzamanlı bitecek şekilde) damlatılır. Karışım 28°C ' ta 24 saat daha karıştırmaya devam edilir. Süre sonunda katı kısım hızla süzülür. Süzüntü bir döner buharlaştırıcı yardımıyla vakum altında 32°C ' ta tamamı buharlaştırılır. Oluşan çökelek dietil ile kristallendirilir. Ürün DMSO, DMF, 1,4-dioksan, dietileter ve asetonda iyi çözünmekte ve suda çözünmemektedir.



Şekil 5.4. ID3 bileşiğinin sentez reaksiyonları.

5.3.1. ID4 kodlu Ligandın Sentezi

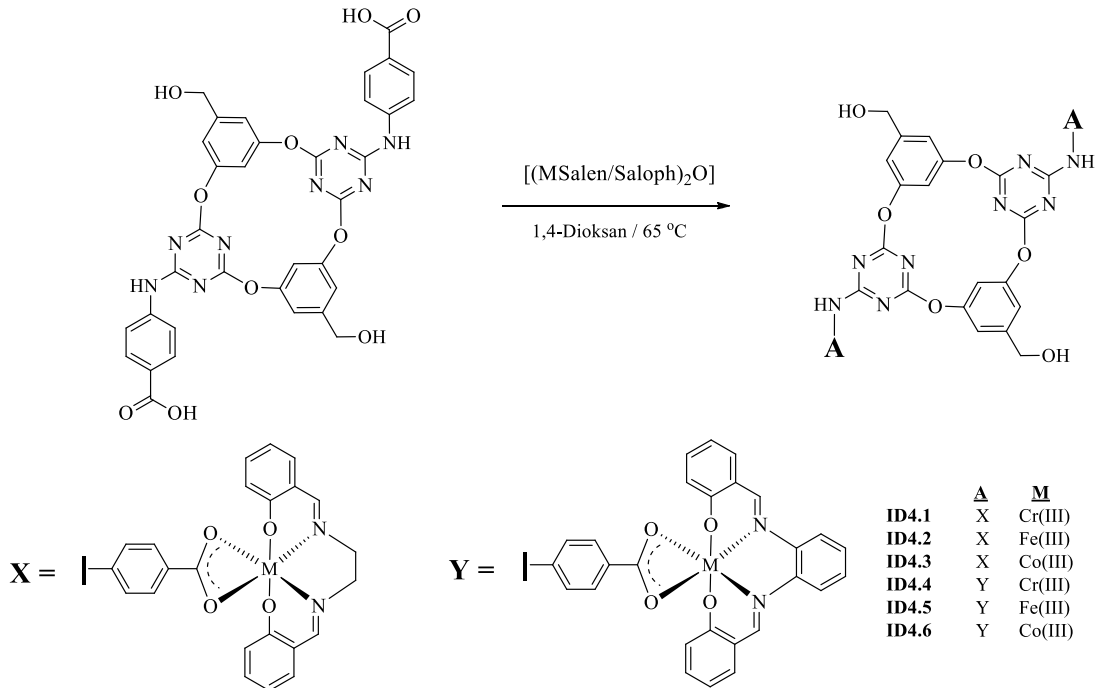
ID3 (0.50 g, 1,00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülür ve 4-aminobenzoik asit (0.27 g, 2,00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülerek ilk çözeltinin üzerine kısım kısım eklenir. Karışım 3 saat boyunca 65 °C' ta gerisoğutucu altında karıştırılır. Çözücünün tamamı buharlaştıktan sonra katı ürün 1,4-dioksanda tekrar kristallendirilir. Ürün DMSO, DMF ve 1,4-dioksan iyi çözünmekte ve suda çözünmemektedir.



Şekil 5.5. ID4 ligandının sentez reaksiyonu.

5.3.2. ID4 kodlu Ligandın [MSalen/Saloph] Şapkalı Komplekslerinin Sentezi

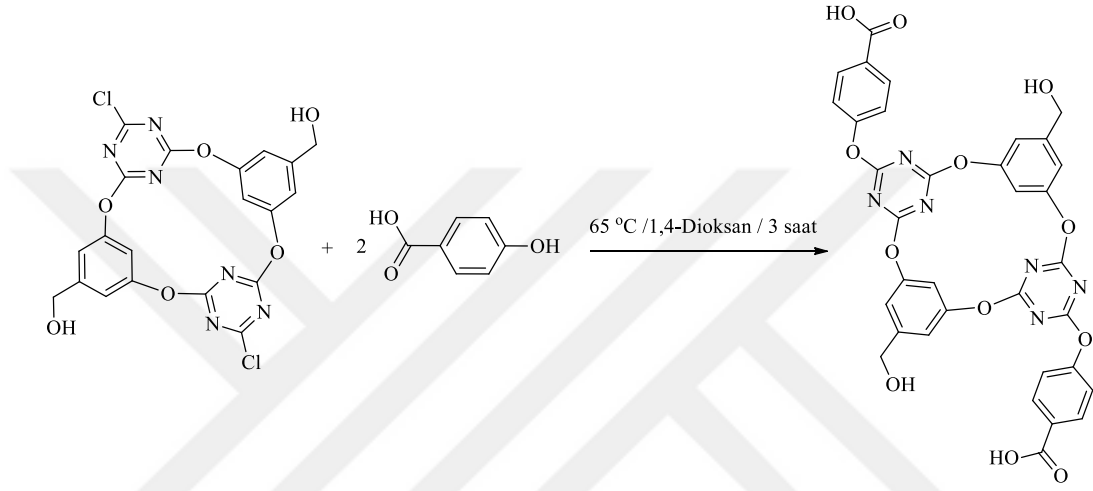
ID4 (0.7046 g, 1.00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülür. [(MSalen/Salop)₂O] (1.00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülerek ilk çözeltinin üzerine eklenir. Karışım 65 °C’ da 2 saat süreyle gerisoğutucu altında karıştırılır. Çözücünün tamamı buharlaştıktan sonra katı ürün 1,4-dioksanda tekrar kristallendirilir. Ürünler DMSO, DMF ve 4-dioksanda iyi çözünmekte ve suda çözünmemektedir.



Şekil 5.6. ID4 ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonları.

5.3.3. ID5 kodlu Ligandın Sentezi

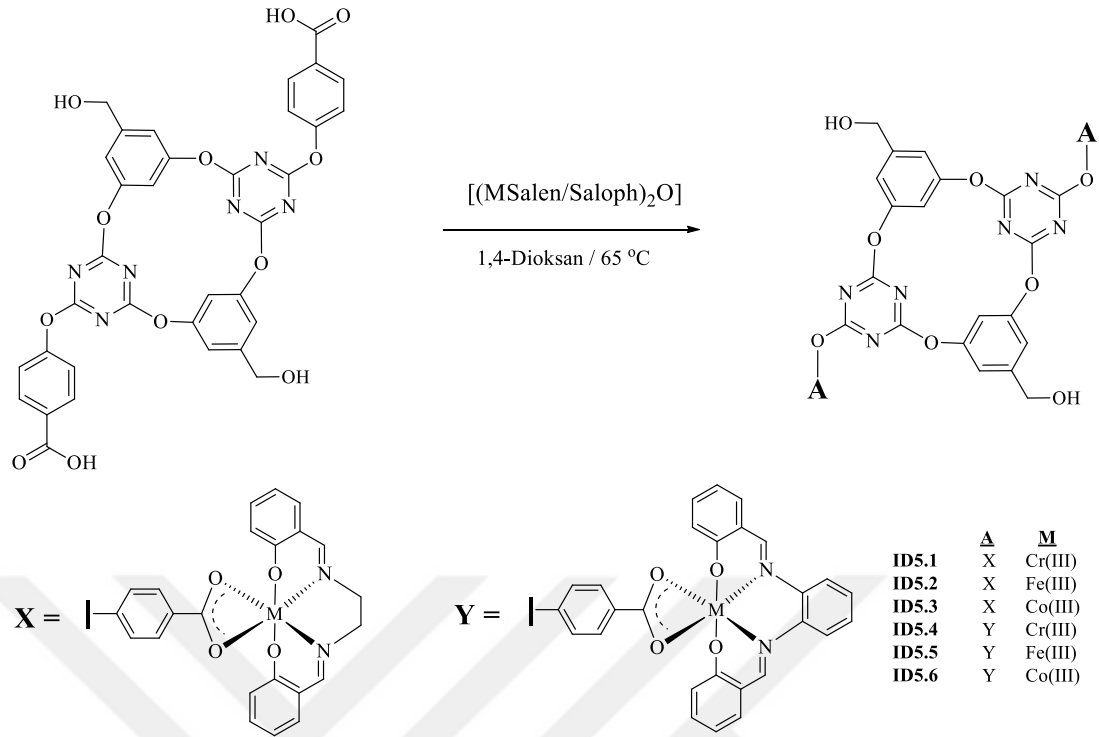
ID3 (0.50 g, 1,00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülür ve 4-hidroksibenzoik asit (0.28 g, 2,00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülerek ilk çözeltinin üzerine kısım kısım eklenir. Karışım 3 saat boyunca 65 °C' ta gerisoğutucu altında karıştırılır. Çözücünün tamamı buharlaştıktan sonra katı ürün 1,4-dioksanda tekrar kristallendirilir. Ürün DMSO, DMF ve 1,4-dioksan iyi çözünmekte ve suda çözünmemektedir.



Şekil 5.7. ID5 ligandının sentez reaksiyonu.

5.3.4. ID5 kodlu Ligandın [MSalen/Saloph] Şapkalı Kompleklerinin Sentezi

ID5 (0.7066 g, 1,00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülür. [(MSalen/Salop)₂O] (1.00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülerek ilk çözeltinin üzerine eklenir. Karışım 65 °C' da 2 saat süreyle gerisoğutucu altında karıştırılır. Çözücünün tamamı buharlaştıktan sonra katı ürün 1,4-dioksanda tekrar kristallendirilir. Ürünler DMSO, DMF ve 1,4-dioksan iyi çözünmekte ve suda çözünmemektedir.

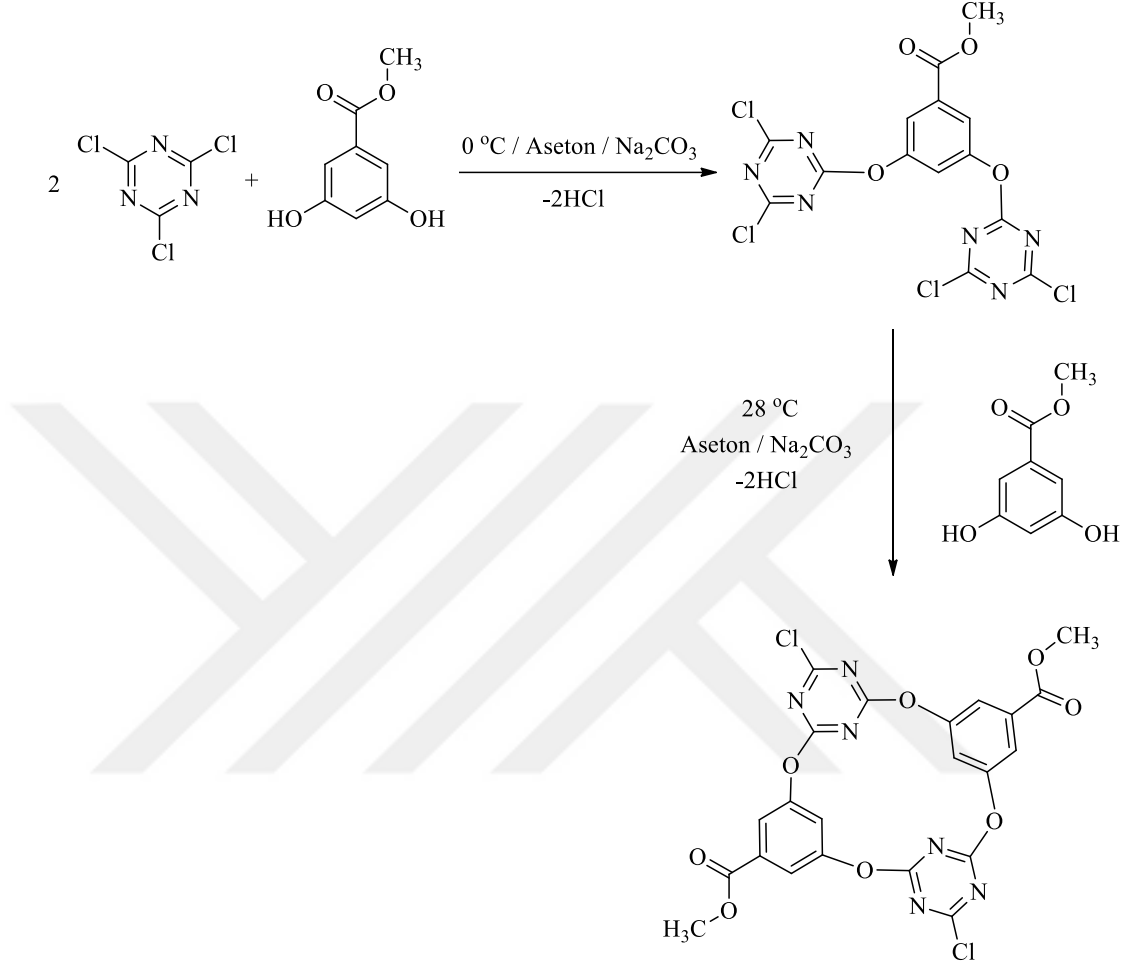


Şekil 5.8. ID5 ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonları.

5.4. ID6 KODLU BİLEŞİĞİN SENTEZİ

Siyanürük klorür (1.85 g, 10 mmol) 100 mL aseton da çözülür, içerisine 2,7730g K₂CO₃ katı halde eklenir ve sıcaklığı 0 °C' a ayarlanır. Metil-3,5-dihidroksibenzoat (0,8408 g, 5 mmol) 35 mL aseton da çözülerek bir damlatma hunisi yardımıyla 2 saatte karıştırılarak damlatılır. Damlama bittikten sonra aynı sıcaklıkta 2 saat daha karıştırmaya devam edilir. Daha sonra katı kısım hızla süzülerek süzöntü bir damlatma hunisine alınır. Metil-3,5-dihidroksibenzoat (0,8408 g, 5 mmol) 100 mL aseton da çözülerek ayrı bir damlatma hunisine alınır. İki boyunlu 1 litrelik bir balona 600 mL aseton ve 2,7730 g K₂CO₃ katı halde eklenerek sıcaklığı 28 °C' a ayarlanır ve hazırlanan bu iki damlatma hunisindeki çözeltiler 6 saatte (ikisi de eşzamanlı bitecek şekilde) damlatılır. Karışım 28 °C' ta 24 saat daha karıştırmaya devam edilir. Süre sonunda katı kısım hızla süzülür. Süzöntü bir döner buharlaştırıcı yardımıyla vakum altında 32 °C' ta 20 mL kalana kadar buharlaştırılır. Üzerine 20 mL saf su eklenir. Bulanıklaşan karışım +4 °C' ta 12 saat dinlendirilir. Oluşan çökelek üzerindeki bulanık kısım dekante edilerek katı kısım ayrılır. Bulanık koloidal karışım ise 4500 rpm hızla 20 dakika süreyle santrifüjlenir ve elde edilen katı çökelek ilk çökelekle birleştirilir.

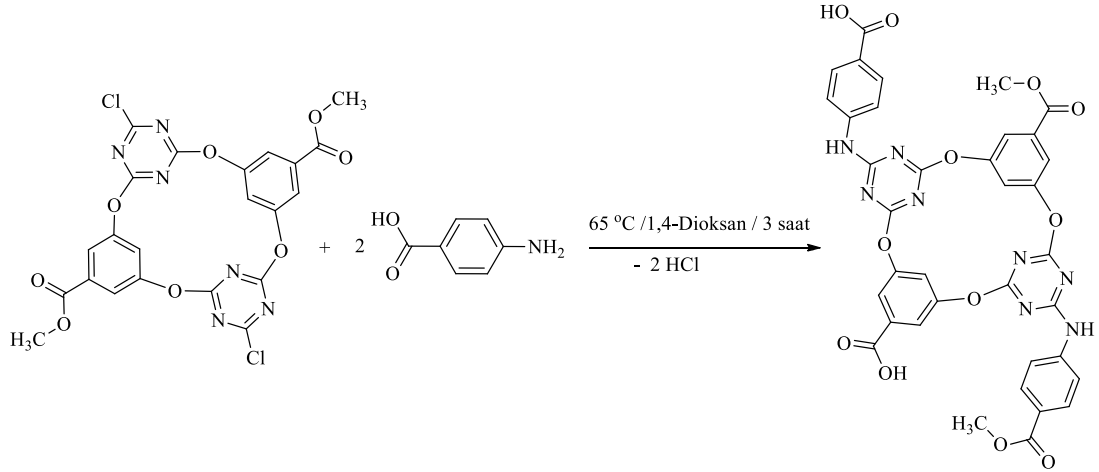
Elde edilen ham ürün dietil eterde tekrar kristallendirilir. Ürün DMSO, DMF, 1,4-dioksan, dietileter ve asetonda iyi çözünmekte ve suda çözünmemektedir.



Şekil 5.9. ID6 bileşiğinin sentez reaksiyonları.

5.4.1. ID7 kodlu Ligandın Sentezi

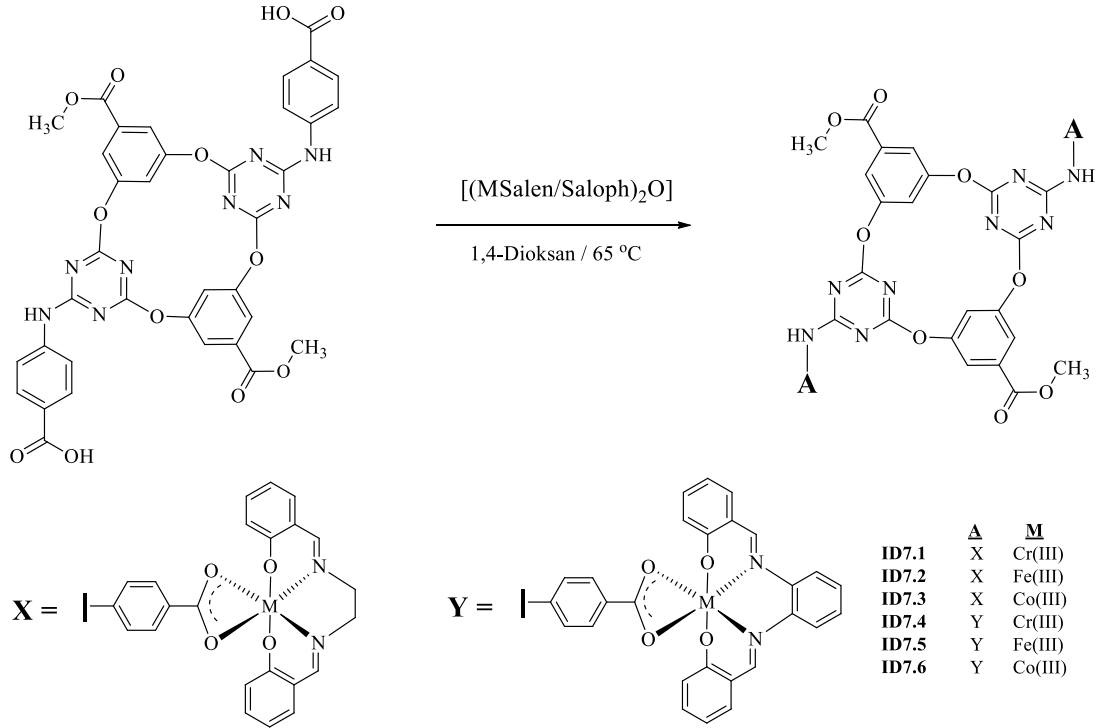
ID6 (0.56 g, 1,00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülür ve 4-aminobenzoik asit (0.27 g, 2,00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülerek ilk çözeltinin üzerine kısım kısım eklenir. Karışım 3 saat boyunca 65 °C' ta gerisoğutucu altında karıştırılır. Çözücünün tamamı buharlaştıktan sonra katı ürün 1,4-dioksanda tekrar kristallendirilir. Ürün DMSO, DMF, 1,4-dioksan iyi çözünmekte ve suda çözünmemektedir.



Şekil 5.10. ID7 ligandının sentez reaksiyonu.

5.4.2. ID7 kodlu Ligandın [MSalen/Saloph] Şapkalı Komplekslerinin Sentezi

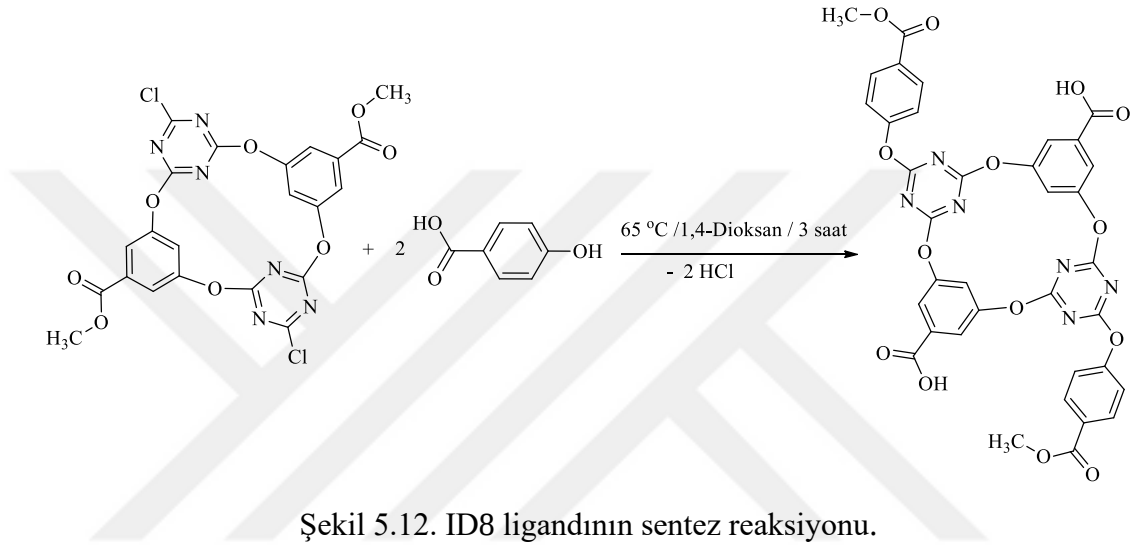
ID7 (0.7326 g, 1.00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülür. [(MSalen/Salop)₂O] (1.00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülerek ilk çözeltinin üzerine eklenir. Karışım 65 °C’ da 2 saat süreyle gerisoğutucu altında karıştırılır. Çözücünün tamamı buharlaştıktan sonra katı ürün 1,4-dioksanda tekrar kristallendirilir. Ürün DMSO, DMF, 1,4-dioksan iyi çözünmekte ve suda çözünmemektedir.



Şekil 5.11. ID7 ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonları.

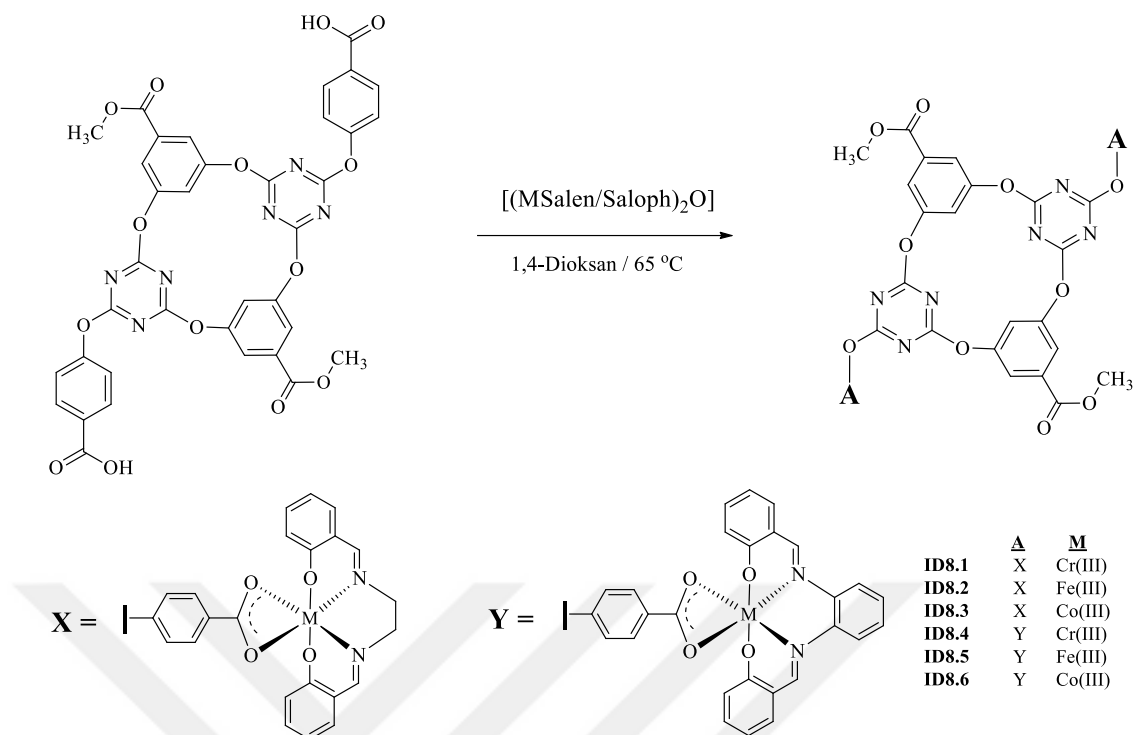
5.4.3. ID8 kodlu Ligandın Sentezi

ID6 (0.56 g, 1,00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülür ve 4-hidroksibenzoik asit (0.28 g, 2,00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülerek ilk çözeltinin üzerine kısım kısım eklenir. Karışım 3 saat boyunca 65 °C' ta gerisoğutucu altında karıştırılır. Çözücünün tamamı buharlaştıktan sonra katı ürün 1,4-dioksanda tekrar kristallendirilir. Ürün DMSO, DMF, 1,4-dioksan iyi çözünmekte ve suda çözünmemektedir.



5.4.4. ID8 kodlu Ligandın [MSalen/Saloph] Şapkalı Kompleklerinin Sentezi

ID8 (0.7341 g, 1,00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülür. [(MSalen/Saloph)₂O] (1.00 mmol) 20 mL 1,4-dioksanda çözülerek ilk çözeltinin üzerine eklenir. Karışım 65 °C' da 2 saat süreyle gerisoğutucu altında karıştırılır. Çözücünün tamamı buharlaştıktan sonra katı ürün 1,4-dioksanda tekrar kristallendirilir. Ürün DMSO, DMF, 1,4-dioksan iyi çözünmekte ve suda çözünmemektedir.



Şekil 5.13. ID8 ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonları

BÖLÜM 6

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada her ligand için temel çıkış maddesi 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (CC) kullanılmıştır. CC ve 2,4-dihidroksibenzaldehit 0 °C’de Na₂CO₃ varlığında aseton ortamındaki reaksiyonundan 2,4-bis((4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il)oksi)benzaldehit sentezlenmiştir. Reaksiyonun tek yönlü olduğunu doğrulamak üzere Fujiwara Testi yapılmış ve sonucu pozitif olarak alınmıştır [87]. Bu bileşiğin oda sıcaklığında tekrar 2,4-dihidroksibenzaldehit ile Na₂CO₃ varlığında aseton ortamındaki reaksiyonundan ID1 olarak kodladığımız ilk ligandımızın s-triazin köprülü kaliksaren türünde ara ürünü yüksek verimle (%96) elde edilmiştir. ID1 kodlu bileşik 1,4-dioksan ortamında 50 °C’ da 1:2 mol oranında 4-aminobenzoik asit ile daha sonra tekrar üzerine aynı miktarda 4-aminobenzoik asit eklenerek 70 °C’deki reaksiyonundan ilk s-triazin köprülü kaliksaren türünde bileşiğimiz olan ID2 kodlu ligand yüksek verimle (%85) sentezlenmiştir. 2,4-bis((4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il)oksi) benzaldehit ve bu ilk hedef ligand ¹H-NMR, FT-IR yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

İkinci aşama olarak, CC ve 3,5-dihidroksibenzil alkol 0 °C’de Na₂CO₃ varlığında aseton ortamındaki reaksiyonundan 3,5-bis((4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il)oksi)fenil metanol sentezlenmiştir. Reaksiyonun tek yönlü olduğunu doğrulamak üzere Fujiwara Testi yapılmış ve sonucu pozitif olarak alınmıştır [87]. Bu bileşiğin oda sıcaklığında tekrar 3,5-dihidroksibenzil alkol ile Na₂CO₃ varlığında aseton ortamındaki reaksiyonundan ID3 olarak kodladığımız ikinci ve üçüncü ligandımızın s-triazin köprülü kaliksaren türünde ara ürünü yüksek verimle (%94) elde edilmiştir. ID3 kodlu bileşik 1,4-dioksan ortamında 65 °C’ da 1:2 mol oranında 4-aminobenzoik asit ile reaksiyo-nundan ikinci s-triazin köprülü kaliksaren türünde bileşiğimiz olan ID4 kodlu ligand yüksek verimle (%85) sentezlenmiştir.

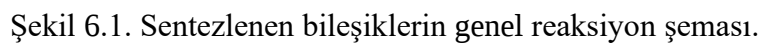
Üçüncü aşama olarak, ID3 kodlu bileşik 1,4-dioksan ortamında 65 °C’ da 1:2 mol oranında 4-hidroksibenzoik asit ile reaksiyonundan üçüncü s-triazin köprülü

kaliksaren türünde bileşigimiz olan ID5 kodlu ligand sentezlenmiştir. ID3 kodlu ara ürün, ID4 ve ID5 kodlu ligandlar ¹H-NMR, FT-IR yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

Dördüncü aşama olarak, CC ve metil-3,5-dihidroksibenzoat 0 °C'de Na₂CO₃ varlığında aseton ortamındaki reaksiyonundan metil-3,5-bis((4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il)oksi)benzoat sentezlenmiştir. Reaksiyonun tek yönlü olduğunu doğrulamak üzere Fujiwara Testi yapılmış ve sonucu pozitif olarak alınmıştır [87]. Bu bileşigin oda sıcaklığında tekrar metil-3,5-dihidroksibenzoat ile Na₂CO₃ varlığında aseton ortamındaki reaksiyonundan ID6 olarak kodladığımız dördüncü ligandımızın s-triazin köprülü kaliksaren türünde üçüncü ara ürünü elde edilmiştir. ID6 kodlu bileşik 1,4-dioksan ortamında 65 °C'da 1:2 mol oranında 4-aminobenzoik asit ile reaksiyonundan dördüncü s-triazin köprülü kaliksaren türünde bileşigimiz olan ID7 kodlu ligand yüksek verimle sentezlenmiştir.

Beşinci aşama olarak, ID6 kodlu bileşik 1,4-dioksan ortamında 65 °C'da 1:2 mol oranında 4-hidroksibenzoik asit ile reaksiyonundan beşinci s-triazin köprülü kaliksaren türünde bileşigimiz olan ID8 kodlu ligand sentezlenmiştir. ID6, dördüncü ve beşinci hedef ligandlar ¹H-NMR, FT-IR yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

Elde ettiğimiz bu hedef ligandların ID2, ID4, ID5, ID7 ve ID8' un 1,4-dioksan ortamında [(MSalen/Saloph)₂O] (M=Cr³⁺, Fe³⁺, Co³⁺) başlangıç kompleksleriyle reaksiyonundan (MSalen/Saloph) şapkalı s-triazin köprülü kaliksaren merkezli kompleksler elde edilmiştir. Elde ettiğimiz bu komplekslerin yapıları FT-IR, UV-Vis spektroskopisi, manyetik süsseptibilite ve TGA yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin metal içerikleri ICP-AES spektroskopisi ile, ligandların ve komplekslerin C, N, H içerikleri elemental analiz yöntemleriyle belirlenmiştir (Çizelge 6.1). Kompleksler paramanyetik özellik gösterdiklerinden ¹H-NMR spektrumları elde edilememiştir.



Çizelge 6.1. Elde edilen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri ve elementel analiz sonuçları

NO	Bileşikler [Empirik Formül]	μ_{eff} (B.M.) 298 K	E.N. °C	Verim (g) %	Renk MA	İçerik (%) Hesaplanan/Bulunan			
						C	N	H	M**
1	ID1 $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{N}_6\text{O}_6\text{Cl}_2$	Dia.	100*	(2.39) 96	Beyaz 499.22	48.12 48.05	16.83 16.76	1.62 1.60	-
2	$\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{N}_{10}$ ID2	Dia.	107*	(0.80) 85	Kahve 938.81	61.41 61.37	14.92 14.85	3.20 3.17	-
3	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_6\text{Cl}_2$ ID3	Dia.	139*	(2.37) 94	Beyaz 503.25	47.73 47.70	16.70 16.64	2.40 2.36	-
4	$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{O}_{10}\text{N}_8$ ID4	Dia.	115*	(0.60) 85	Beyaz 704.60	57.96 57.91	15.90 15.83	3.43 3.40	-
5	$\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{O}_{12}\text{N}_6$ ID5	Dia.	106*	(0.58) 82	Sarı 706.57	57.80 57.73	11.89 11.81	3.14 3.11	-
6	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_6\text{Cl}_2$ ID6	Dia.	117*	(2.66) 95	Açık Kahve 559.27	47.25 47.18	15.03 14.96	2.16 2.13	-
7	$\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{O}_{12}\text{N}_8$ ID7	Dia.	105*	(0.60) 81	Sarı 745.60	56.31 55.26	15.01 14.95	2.97 2.95	-
8	$\text{C}_{35}\text{H}_{20}\text{O}_{12}\text{N}_6$ ID8	Dia.	110*	(0.60) 80	Beyaz 748.57	56.16 56.10	11.23 11.20	2.69 2.64	-
9	$\text{C}_{112}\text{H}_{82}\text{O}_{20}\text{N}_{18}\text{Cr}_4$ ID2.1	3.84	187*	(1.50) 68	Açık Yeşil 2207.94	60.93 60.90	11.42 11.35	3.74 3.71	9.42 9.35
10	$\text{C}_{112}\text{H}_{82}\text{O}_{20}\text{N}_{18}\text{Fe}_4$ ID2.2	1.73	217*	(1.42) 64	K. Kahve 2223.34	60.50 60.45	11.34 11.27	3.72 3.70	10.05 10.00
11	$\text{C}_{112}\text{H}_{82}\text{O}_{20}\text{N}_{18}\text{Co}_4$ ID2.3	Dia.	125*	(1.48) 66	Kahve 2235.69	60.17 60.11	11.28 11.21	3.70 3.67	10.54 10.51
12	$\text{C}_{128}\text{H}_{82}\text{O}_{20}\text{N}_{18}\text{Cr}_4$ ID2.4	3.85	144*	(1.56) 65	Koyu Yeşil 2398.36	64.05 64.01	10.50 10.44	3.44 3.41	8.67 8.64
13	$\text{C}_{128}\text{H}_{82}\text{O}_{20}\text{N}_{18}\text{Fe}_4$ ID2.5	1.74	170*	(1.55) 64	Açık Kahve 2415.51	63.65 63.60	10.44 10.40	3.42 3.40	9.25 9.21
14	$\text{C}_{128}\text{H}_{82}\text{O}_{20}\text{N}_{18}\text{Co}_4$ ID2.6	Dia.	170*	(1.53) 63	Kahve 2427.86	63.32 63.27	10.38 10.32	3.40 3.37	9.71 9.67
15	$\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{O}_{14}\text{N}_{12}\text{Cr}_2$ ID4.1	3.87	217*	(0.99) 74	Açık Yeşil 1339.17	59.19 59.13	12.55 12.50	3.76 3.74	7.77 7.73
16	$\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{O}_{14}\text{N}_{12}\text{Fe}_2$ ID4.2	1.87	125*	(0.94) 70	K. Kahve 1346.87	58.86 58.81	12.48 12.42	3.74 3.71	8.29 8.24
17	$\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{O}_{14}\text{N}_{12}\text{Co}_2$ ID4.3	Dia.	239*	(0.96) 71	Kahve 1353.04	58.59 58.56	12.42 12.36	3.72 3.70	8.71 8.66
18	$\text{C}_{74}\text{H}_{50}\text{O}_{14}\text{N}_{12}\text{Cr}_2$ ID4.4	3.88	159*	(1.00) 70	Koyu Yeşil 1435.25	61.93 61.87	11.71 11.65	3.51 3.48	7.25 7.21
19	$\text{C}_{74}\text{H}_{50}\text{O}_{14}\text{N}_{12}\text{Fe}_2$ ID4.5	1.88	239*	(1.04) 72	Açık Kahve 1442.95	61.60 61.55	11.65 11.60	3.49 3.45	7.74 7.71
20	$\text{C}_{74}\text{H}_{50}\text{O}_{14}\text{N}_{12}\text{Co}_2$ ID4.6	Dia.	239*	(1.06) 73	Kahve 1449.13	61.33 61.27	11.60 11.55	3.48 3.44	8.13 8.10

*Bozunma noktası, **Cr(III), Fe(III) veya Co(III)

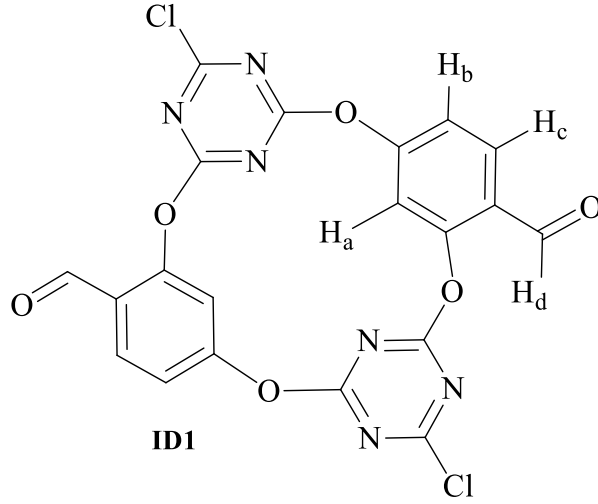
Çizelge 6.1. Devam ediyor.

NO	Bileşikler [Empirik Formül]	μ_{eff} (B.M.) 298 K	E.N. °C	Verim (g) %	Renk MA	İçerik (%) Hesaplanan/Bulunan			
						C	N	H	M**
21	$\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{O}_{16}\text{N}_{10}\text{Cr}_2$ ID5.1	3.87	202*	(0.99) 74	Açık Yeşil 1341.14	59.11 59.06	10.44 10.41	3.61 3.59	7.75 7.70
22	$\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{O}_{16}\text{N}_{10}\text{Fe}_2$ ID5.2	1.87	125*	(1.03) 76	K. Kahve 1348.83	58.77 58.73	10.38 10.35	3.59 3.56	8.28 8.22
23	$\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{O}_{16}\text{N}_{10}\text{Co}_2$ ID5.3	Dia.	207*	(0.99) 73	Kahve 1355.01	58.50 58.44	10.34 10.31	3.57 3.55	8.70 8.65
24	$\text{C}_{74}\text{H}_{48}\text{O}_{16}\text{N}_{10}\text{Cr}_2$ ID5.4	3.88	235*	(1.08) 75	Koyu Yeşil 1437.22	61.84 61.80	9.75 9.72	3.37 3.35	7.24 7.20
25	$\text{C}_{74}\text{H}_{48}\text{O}_{16}\text{N}_{10}\text{Fe}_2$ ID5.5	1.88	241*	(1.03) 71	Açık Kahve 1444.92	61.51 61.42	9.69 9.65	3.35 3.31	7.73 7.69
26	$\text{C}_{74}\text{H}_{48}\text{O}_{16}\text{N}_{10}\text{Co}_2$ ID5.6	Dia.	190*	(1.10) 76	Kahve 1451.10	61.25 61.21	9.65 9.61	3.33 3.30	8.12 8.06
27	$\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{O}_{16}\text{N}_{12}\text{Cr}_2$ ID7.1	3.84	178*	(1.09) 78	Açık Yeşil 1395.23	58.48 58.45	12.04 12.01	3.58 3.57	7.45 7.43
28	$\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{O}_{16}\text{N}_{12}\text{Fe}_2$ ID7.2	1.73	189*	(1.08) 77	K. Kahve 1402.95	58.16 58.11	11.97 11.95	3.56 3.54	7.96 7.92
29	$\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{O}_{16}\text{N}_{12}\text{Co}_2$ ID7.3	Dia.	202*	(1.11) 79	Kahve 1409.11	57.91 57.58	11.92 11.90	3.55 3.53	8.36 8.32
30	$\text{C}_{76}\text{H}_{50}\text{O}_{16}\text{N}_{12}\text{Cr}_2$ ID7.4	3.85	178*	(1.22) 82	Koyu Yeşil 1491.32	61.15 61.10	11.27 11.25	3.35 3.32	6.97 6.95
31	$\text{C}_{76}\text{H}_{50}\text{O}_{16}\text{N}_{12}\text{Fe}_2$ ID7.5	1.74	201*	(1.21) 81	Açık Kahve 1499.04	60.84 60.80	11.21 11.17	3.34 3.32	7.45 7.41
32	$\text{C}_{76}\text{H}_{50}\text{O}_{16}\text{N}_{12}\text{Co}_2$ ID7.6	Dia.	202*	(1.19) 79	Kahve 1505.20	60.59 60.54	11.16 11.14	3.32 3.30	7.83 7.80
33	$\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{O}_{18}\text{N}_{10}\text{Cr}_2$ ID8.1	3.84	144*	(1.08) 77	Açık Yeşil 1397.19	58.40 58.32	10.02 10.00	3.44 3.41	7.44 7.40
34	$\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{O}_{18}\text{N}_{10}\text{Fe}_2$ ID8.2	1.73	159*	(1.07) 76	K. Kahve 1404.91	58.08 58.02	9.97 9.94	3.42 3.40	7.95 7.91
35	$\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{O}_{18}\text{N}_{10}\text{Co}_2$ ID8.3	Dia.	235*	(1.06) 75	Kahve 1411.07	57.83 57.75	9.92 9.90	3.40 3.38	8.35 8.34
36	$\text{C}_{76}\text{H}_{48}\text{O}_{18}\text{N}_{10}\text{Cr}_2$ ID8.4	3.85	240*	(1.12) 75	Koyu Yeşil 1493.28	61.07 61.00	9.38 9.36	3.21 3.20	6.96 6.91
37	$\text{C}_{76}\text{H}_{48}\text{O}_{18}\text{N}_{10}\text{Fe}_2$ ID8.5	1.74	232*	(1.08) 72	Açık Kahve 1501.00	60.76 60.71	9.33 9.30	3.20 3.18	7.44 7.40
38	$\text{C}_{76}\text{H}_{48}\text{O}_{18}\text{N}_{10}\text{Co}_2$ ID8.6	Dia.	144*	(1.15) 76	Kahve 1507.16	60.51 60.44	9.29 9.25	3.18 3.16	7.82 7.75

*Bozunma noktası, **Cr(III), Fe(III) veya Co(III)

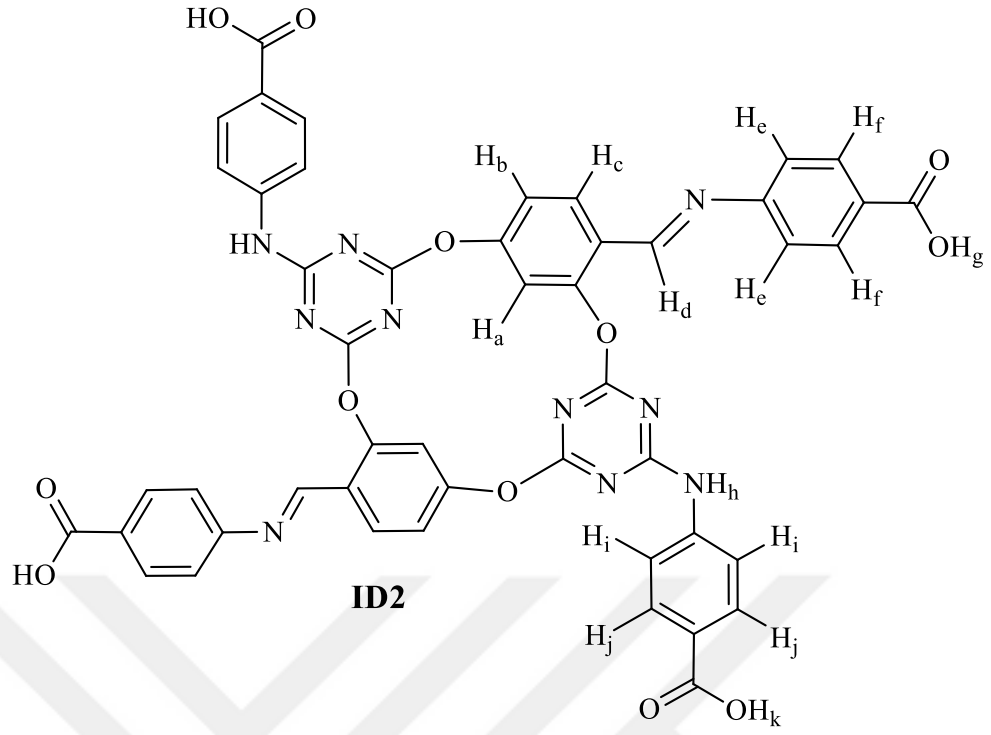
6.1. ^1H -NMR SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

İlk s-triazin köprülü kaliksaren türünde ara bileşik olarak sentezlediğimiz ve şekil 6.2 de gösterdiğimiz ID1 kodlu bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunu incelediğimizde H_a protonları 6.55 ppm'de (s, 2H), H_b protonu 6.42 ppm'de (d, 2H), H_c protonları 7.25 ppm'de (d, 2H), H_d protonları 9.98 ppm'de (s, 2H) şeklinde gözlenmiştir.

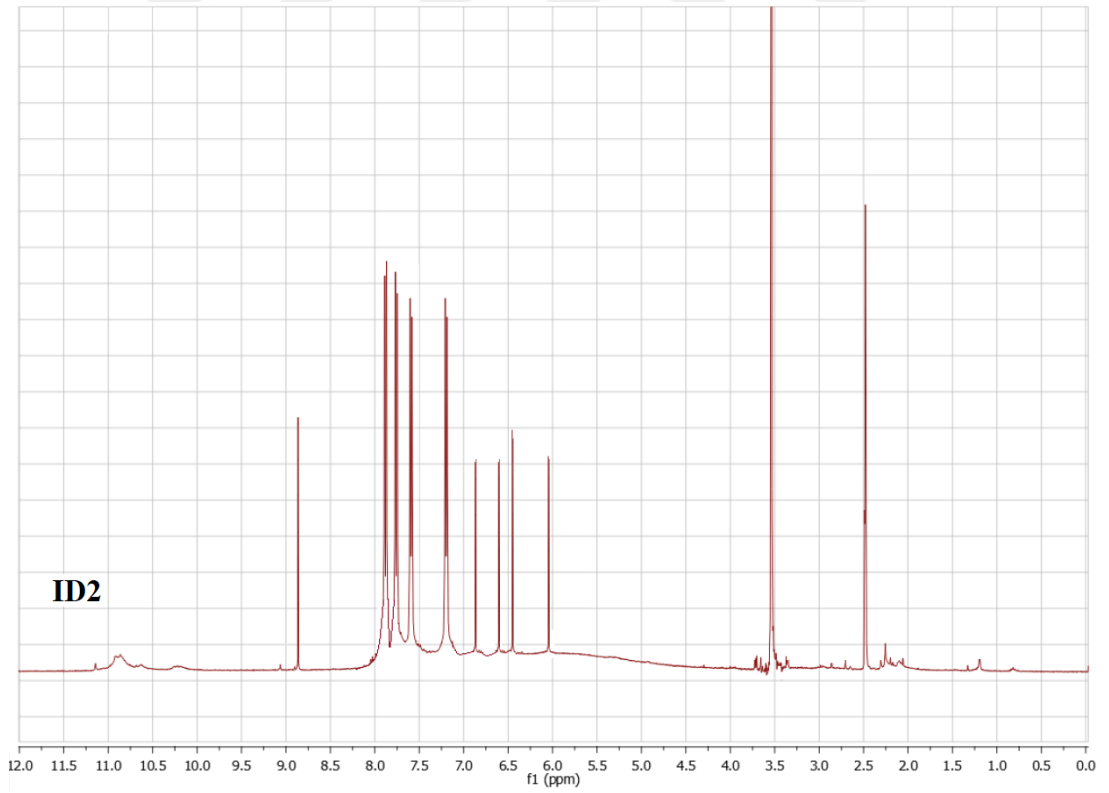


Şekil 6.2. “ID1” kodlu bileşiğin açık proton şeması.

Şekil 6.3’de açık proton şemasını gösterdiğimiz ID2 kodlu ligandımızın ^1H -NMR spektrumunu incelediğimizde H_a protonları 6.46 ppm’de (s, 2H), H_b protonu 6.60 ppm’de (d, 2H), H_c protonları 6.90 ppm’de (d, 2H), H_d protonları 8.78 ppm’de (s, 2H), H_e protonları 7.23 ppm’de (d, 4H), H_f protonları 7.88 ppm’de (d, 4H), H_g ve H_k protonları aynı yerde 10.87 ppm’de (g, 4H), H_h protonları 6.05 ppm’de (s, 2H), H_i protonları 7.54 ppm’de (d, 4H), H_j protonları 7.76 ppm’de (d, 4H) şeklinde gözlenmiştir (Şekil 6.3). ID1 kodlu bileşiğin ^1H -NMR spektrumunda aldehit C- H_d protonu için 9.98 ppm’de singlet olarak gözlenen pikin kaybolması ve bunun yerine ID2 kodlu bileşiğin spektrumunda imin C- H_d protonu için bu pikin 8.78 ppm’e kayması ve diğer kimyasal kayma değerleri bu bileşiğin oluştuğunu kanıtlamıştır (Şekil 6.4).

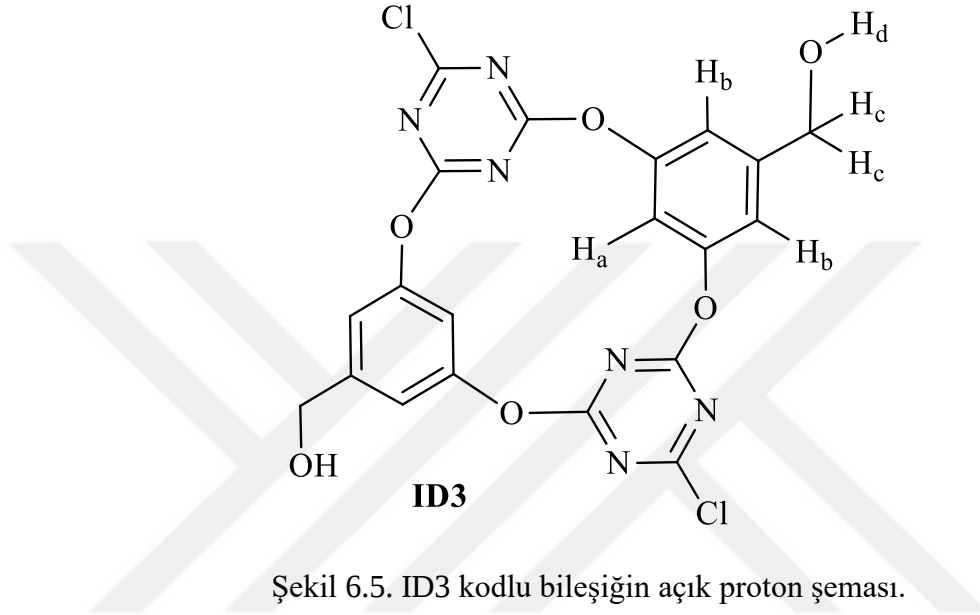


Şekil 6.3. ID2 kodlu bileşiğin açık proton şeması.



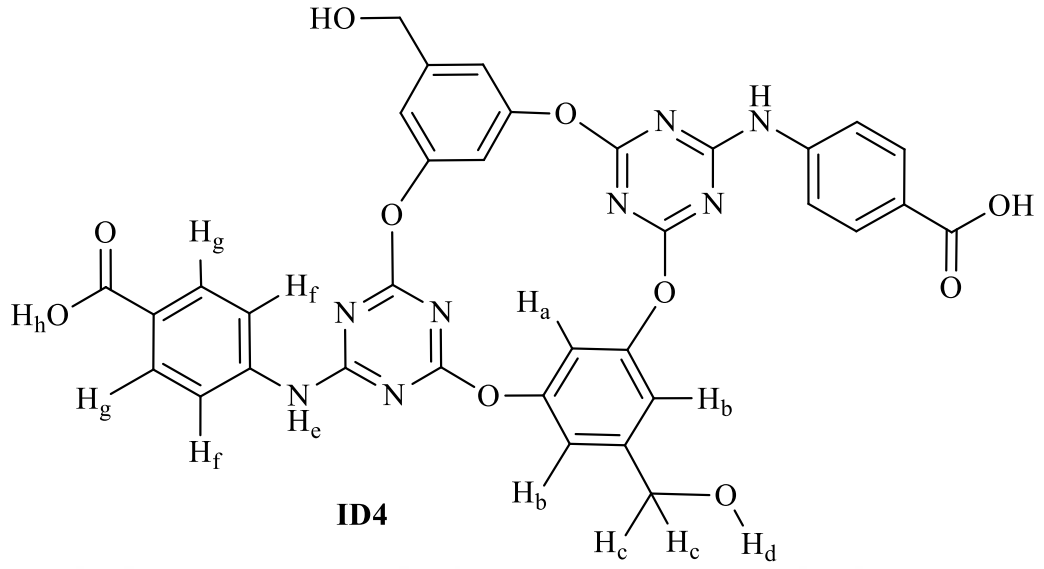
Şekil 6.4. ID2 kodlu ligandın ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆).

İkinci s-triazin köprülü kaliksaren türünde ara bileşik olarak sentezlediğimiz ve şekil 6.5 de açık proton şemasını gösterdiğimiz ID3 kodlu bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunu incelediğimizde H_a protonları 6.15 ppm'de (s, 2H), H_b protonu 6.65 ppm'de (d, 4H), H_c protonları 4.29 ppm'de (s, 4H), H_d protonları 3.63 ppm'de (s, 2H) şeklinde gözlenmiştir.

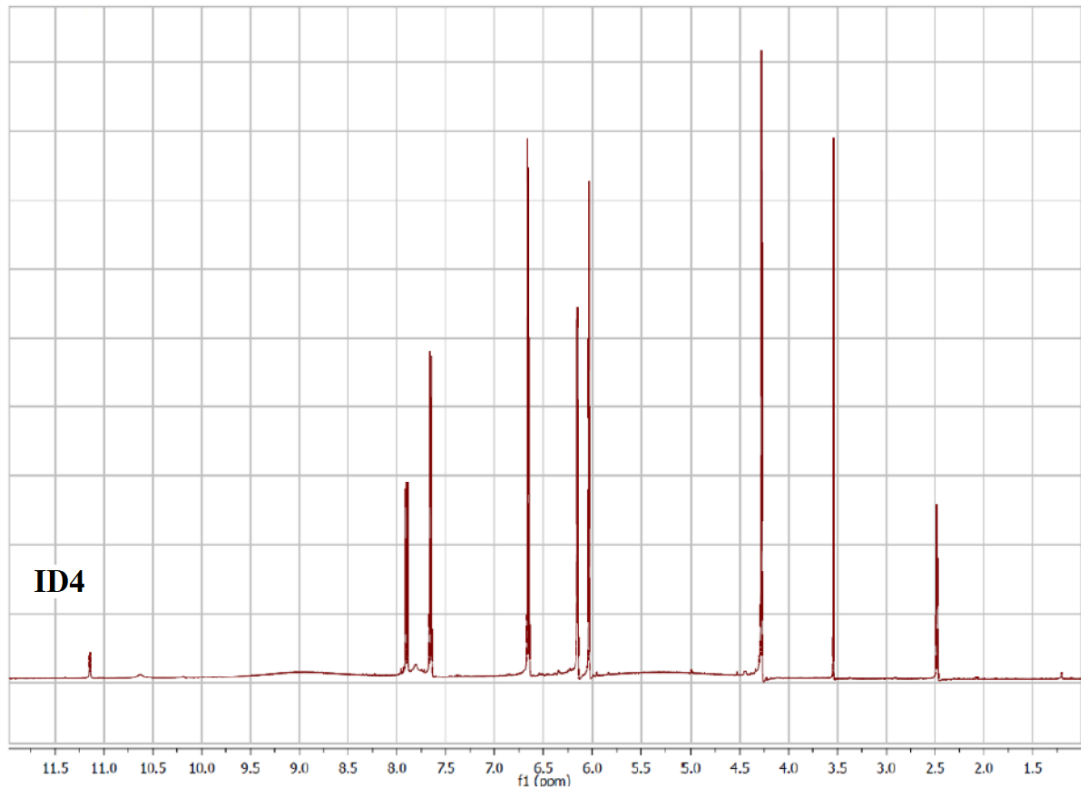


Şekil 6.5. ID3 kodlu bileşiğin açık proton şeması.

Şekil 6.6'de açık proton şemasını gösterdiğimiz ID4 kodlu ligandımızın ^1H -NMR spektrumunu incelediğimizde H_a protonları 6.14 ppm'de (s, 2H), H_b protonu 6.65 ppm'de (d, 4H), H_c protonları 4.28 ppm'de (s, 4H), H_d protonları 3.62 ppm'de (s, 2H), H_e protonları 6.03 ppm'de (d, 2H), H_f protonları 7.65 ppm'de (d, 4H), H_g protonları 7.90 ppm'de (d, 4H), H_h protonları 11.14 ppm'de (s, 2H) şeklinde gözlenmiştir (Şekil 6.6). Bu ligand için gözlenen kimyasal kayma değerleri yapının oluştuğunu kanıtlamaktadır (Şekil 6.7).



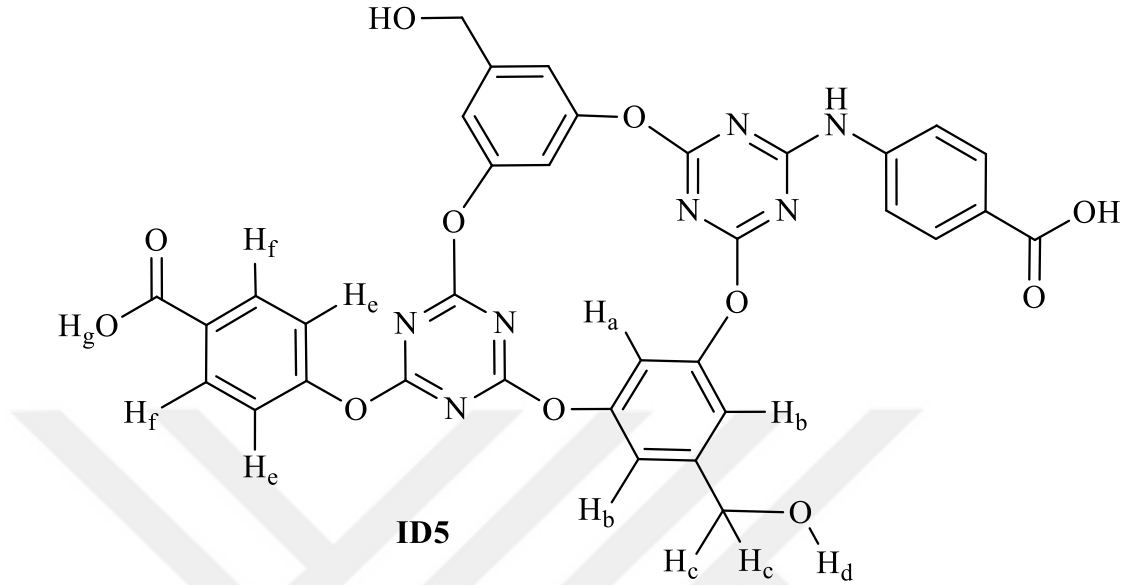
Şekil 6.6. ID4 kodlu bileşiğin açık proton şeması.



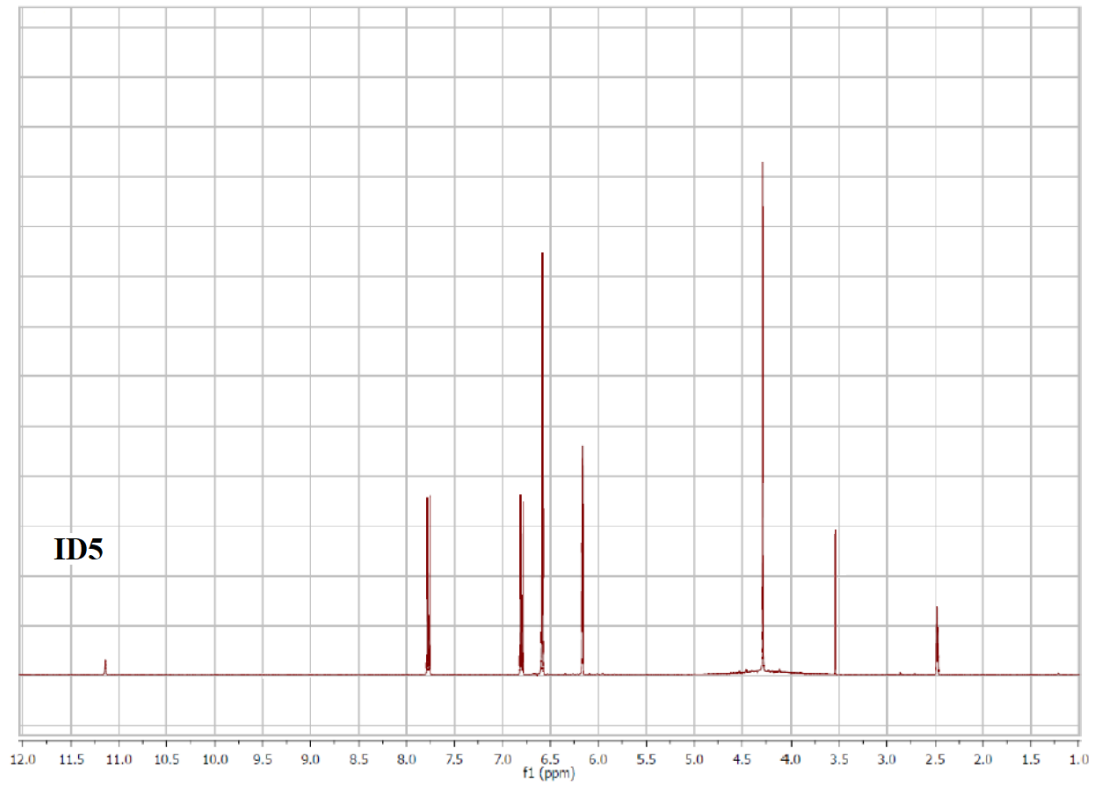
Şekil 6.7. ID4 kodlu ligandın ^1H -NMR spektrumu (DMSO- d_6).

Şekil 6.8’de açık proton şemasını gösterdiğimiz ID5 kodlu ligandımızın ^1H -NMR spektrumunu incelediğimizde H_a protonları 6.15 ppm’de (s, 2H), H_b protonu 6.60 ppm’de (d, 4H), H_c protonları 4.31 ppm’de (s, 4H), H_d protonları 3.59 ppm’de (s, 2H), H_e protonları 6.81 ppm’de (d, 4H), H_f protonları 7.77 ppm’de (d, 4H), H_g protonları

11.12 ppm'de (s, 2H) şeklinde gözlenmiştir (Şekil 6.9). Bu ligand için gözlenen kimyasal kayma değerleri yapının oluştuğunu kanıtlamaktadır.

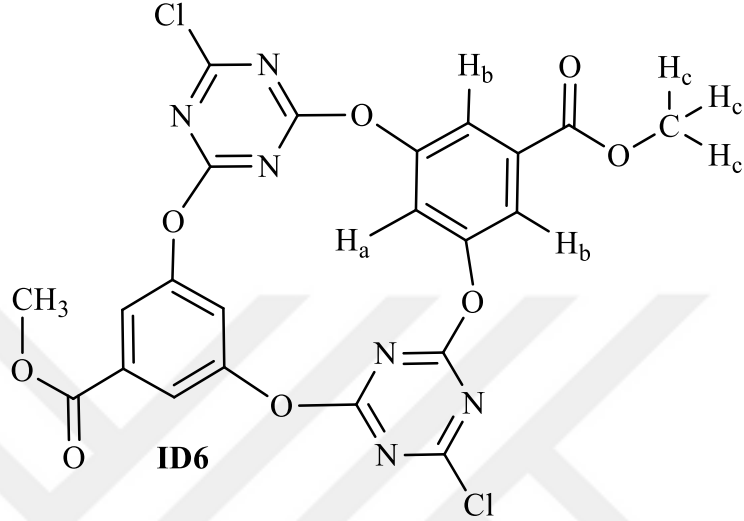


Şekil 6.8. ID5 kodlu bileşiğin açık proton şeması.

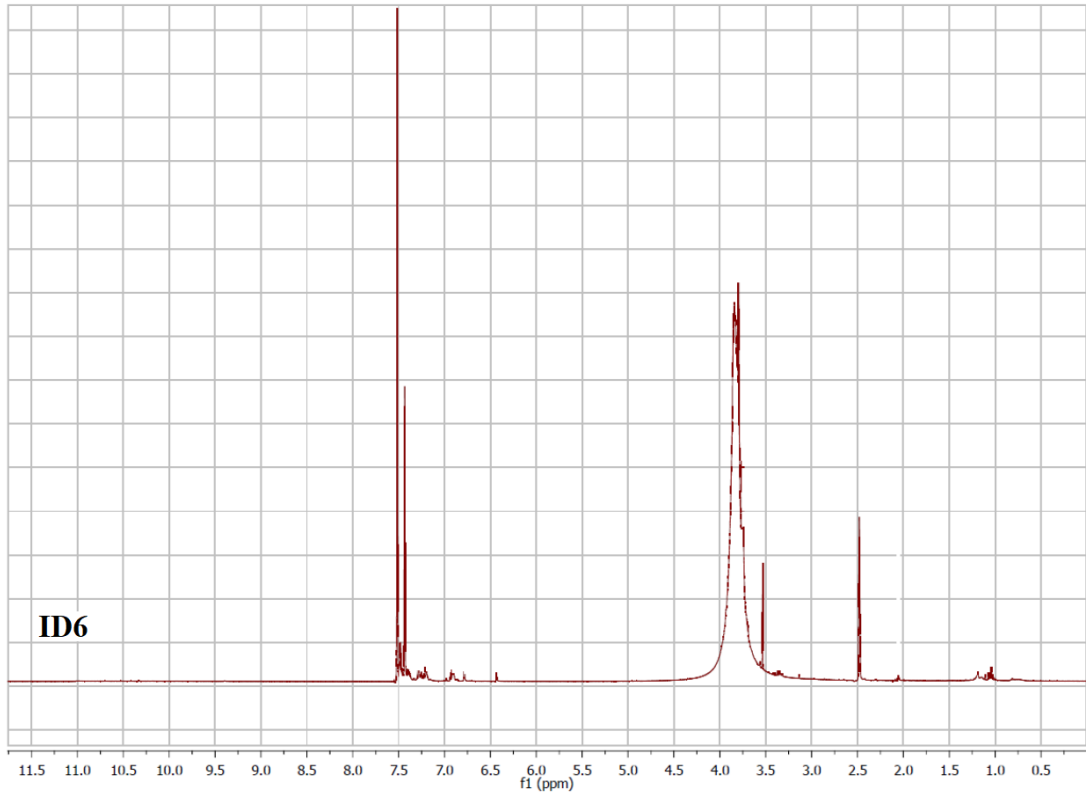


Şekil 6.9. ID5 kodlu ligandın ¹H-NMR spektrumu (DMSO-d₆).

Üçüncü s-triazin köprülü kaliksaren türünde ara bileşik olarak sentezlediğimiz ve şekil 6.10 da açık proton şemasını gösterdiğimiz ID6 kodlu bileşiğinin ^1H -NMR spektrumunu incelediğimizde H_a protonları 7.43 ppm'de (s, 2H), H_b protonu 7.52 ppm'de (s, 4H), H_c protonları 3.81 ppm'de (m, 6H) şeklinde gözlenmiştir (Şekil 6.11).

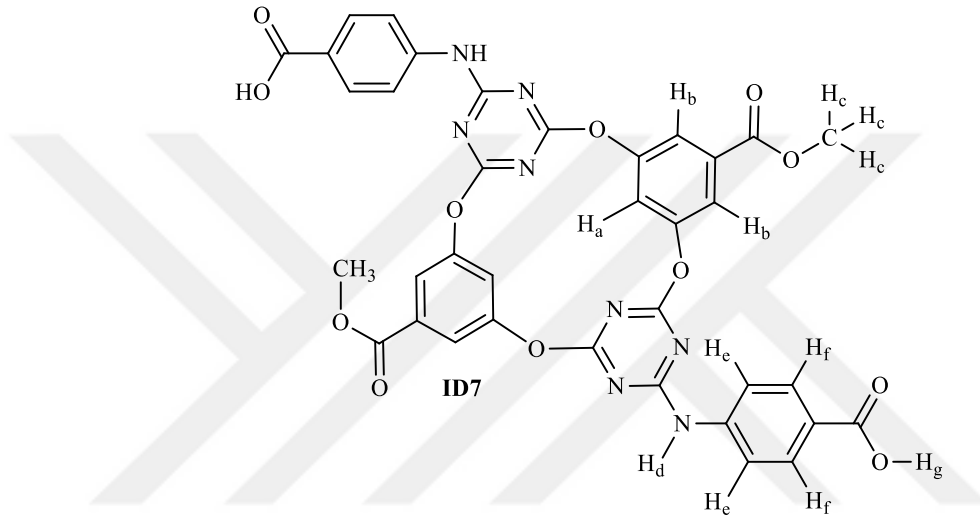


Şekil 6.10. ID6 kodlu bileşiğin açık proton şeması.

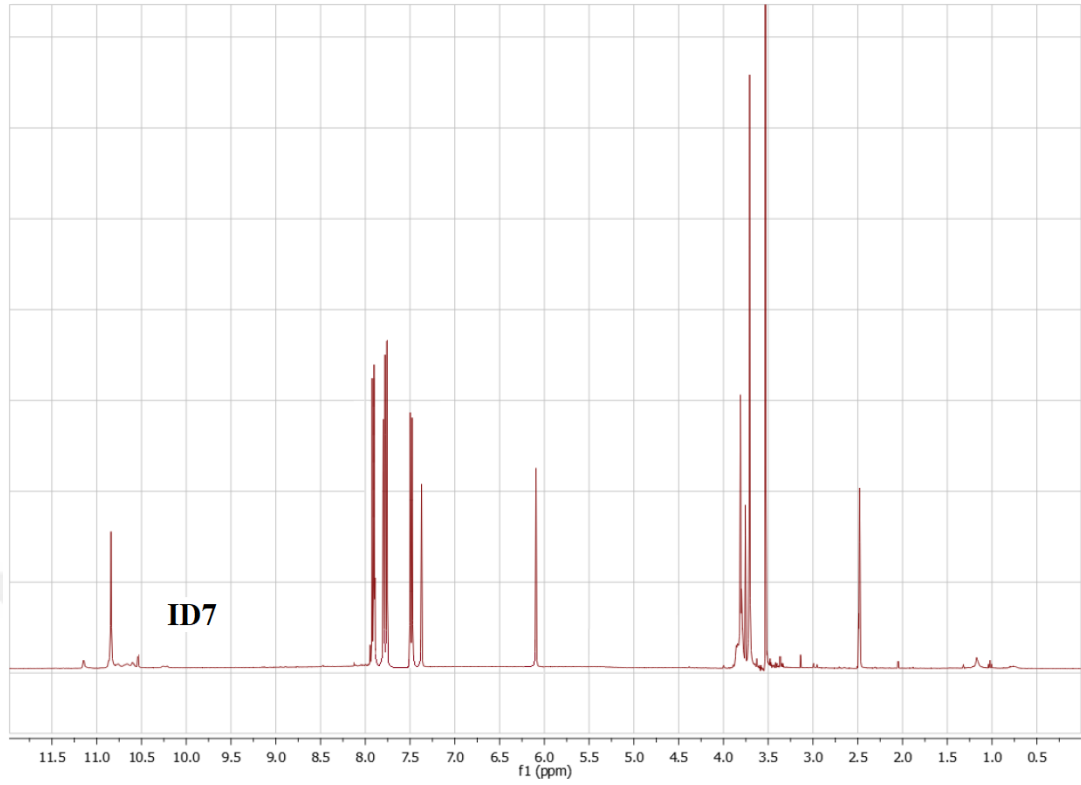


Şekil 6.11. ID6 kodlu bileşiğin ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6).

Şekil 6.12’ de açık proton şemasını gösterdiğimiz, ID6 kodlu bileşikten yola çıkarak sentezlemiş olduğumuz ID7 kodlu ligandın ^1H -NMR spektrumuna baktığımızda; H_a protonları 7.38 ppm’de (s, 2H), H_b protonu 7.49 ppm’de (s, 4H), H_c protonları 3.76 ppm’de (s, 6H), H_d protonları 6.08 ppm’de (s, 2H), H_e protonları 7.88 ppm’de (d, 4H), H_f protonları 7.95 ppm’de (d, 4H), H_g protonları 10.85 ppm’de (s, 2H) şeklinde gözlenmiştir (Şekil 6.13). Bu ligand için gözlenen kimyasal kayma değerleri yapının oluştuğunu kanıtlamaktadır.

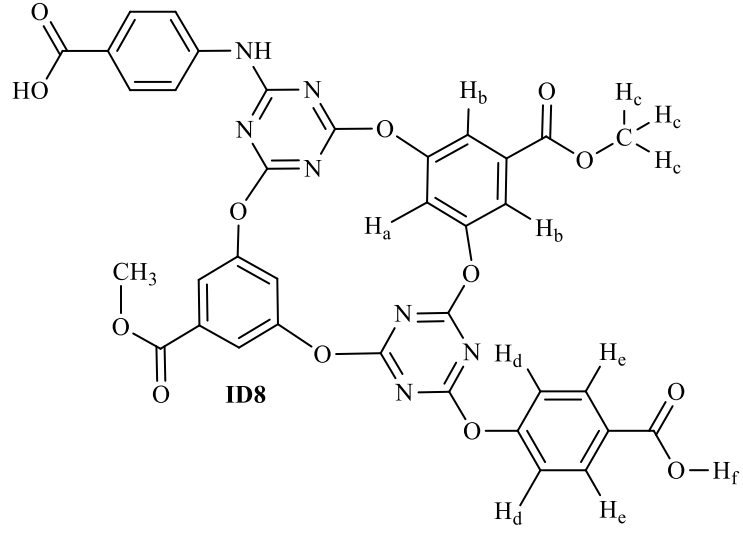


Şekil 6.12. ID7 kodlu bileşiğin açık proton şeması.

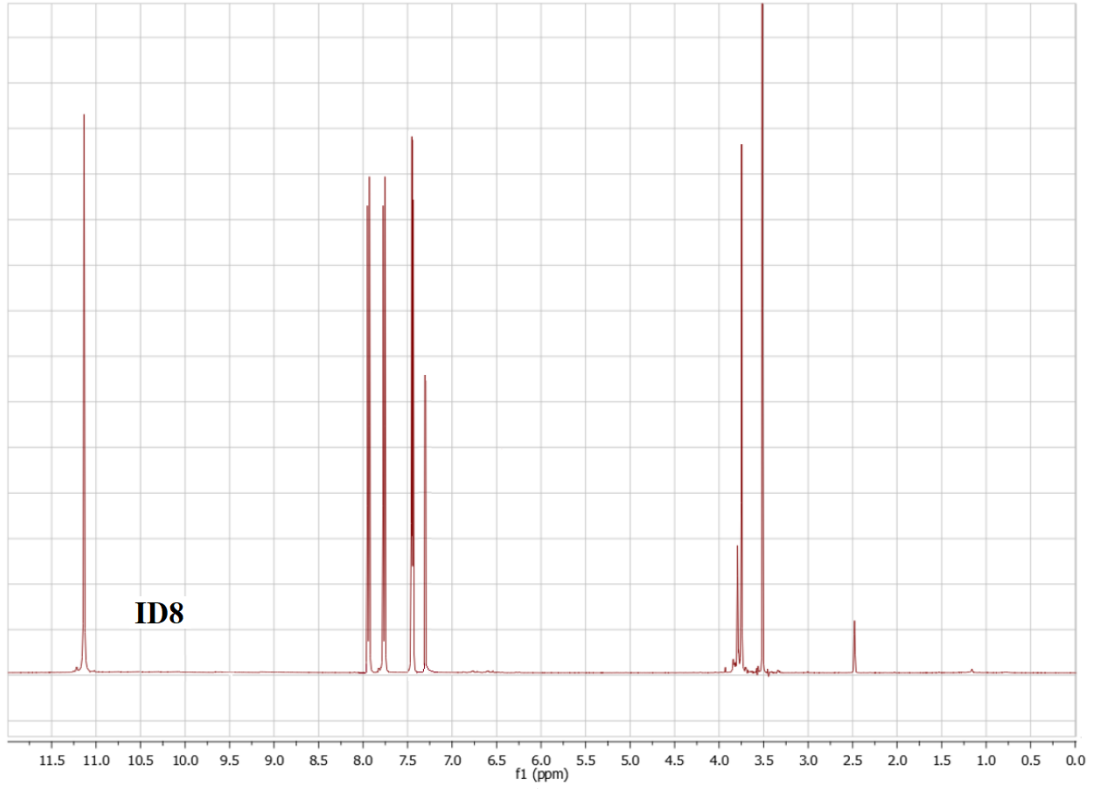


Şekil 6.13. ID7 kodlu ligandın ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6).

Şekil 6.14' de açık proton şemasını gösterdiğimiz, ID6 kodlu bileşikten yola çıkarak sentezlemiş olduğumuz ID8 kodlu ligandın ^1H -NMR spektrumuna baktığımızda; H_a protonları 7.33 ppm'de (s, 2H), H_b protonları 7.46 ppm'de (s, 4H), H_c protonları 3.75 ppm'de (s, 6H), H_d protonları 7.75 ppm'de (d, 4H), H_e protonları 7.92 ppm'de (d, 4H), H_f protonları 11.13 ppm'de (s, 2H) şeklinde gözlenmiştir (Şekil 6.15). Bu ligand için gözlenen kimyasal kayma değerleri yapının oluştuğunu kanıtlamaktadır.



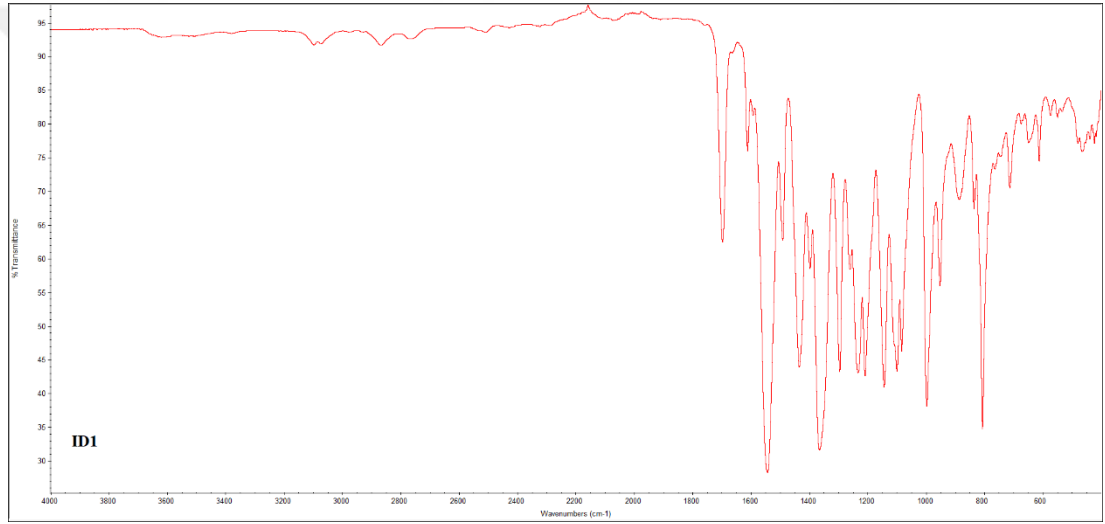
Şekil 6.14. ID8 kodlu ligandın açık proton şeması.



Şekil 6.15. ID8 kodlu ligandın ^1H -NMR spektrumu (DMSO-d_6).

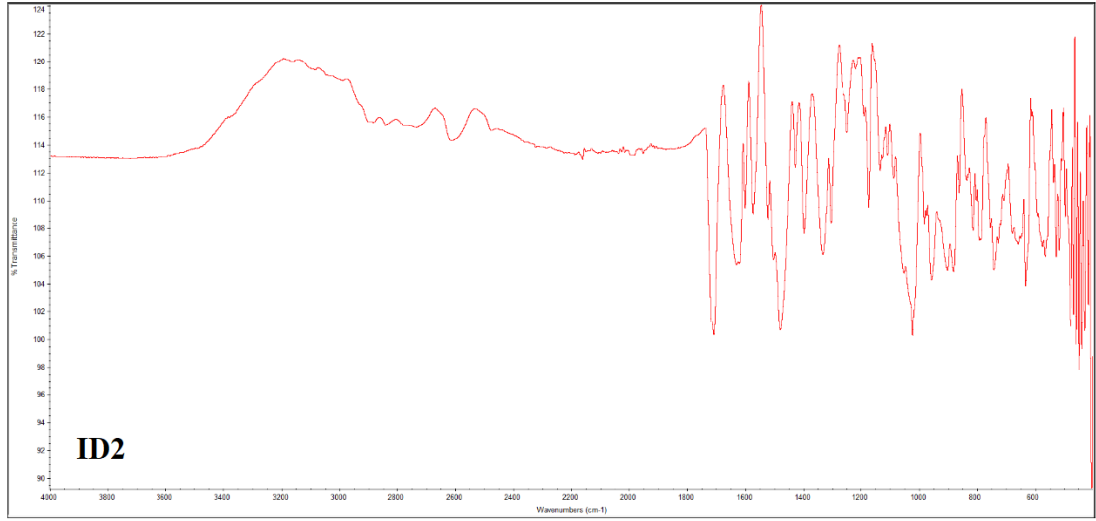
6.2. FT-IR SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Çalışmamızda elde etmiş olduğumuz s-triazin köprülü kaliksaren ligandları ve onların [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin karakteristik fonksiyonel gruplarındaki değişiklikleri takip etmek ve dolayısıyla tüm bileşikleri karakterize etmek için FT-IR spektrumları alınmıştır. Buna göre, ID1 kodlu ara bileşiğimizin FT-IR spektrumunda 1695 cm^{-1} de C=O grubuna ait gerilme titreşimi, 1591 cm^{-1} de s-triazin halkasına ait C=N gerilme titreşiminin gözlenmesi ve 2,4-dihidroksibenzaldehit'e ait fenolik -OH gerilme titreşimlerinin gözden kaybolması ID1 kodlu yapıyı doğrulamıştır (Şekil 6.16).



Şekil 6.16. ID1 bileşiğinin FTIR spektrumu

ID1 kodlu ara ürünün iki basamakta 4-aminobenzoik asitle etkileştirilmesi sonucu elde ettiğimiz ID2 kodlu ilk hedef ligandımızın FT-IR spektrumunda aldehit karbonil grubuna ait 1695 cm^{-1} ' deki bandın kaybolması ve karboksilik asit grubuna ait bandın 1706 cm^{-1} de, 1599 cm^{-1} de sekonder amin grubuna ait -NH- eğilme bandının ve ayrıca reaksiyon sonucunda oluşan imin -C=N- grubuna ait 1629 cm^{-1} deki bandın gözlenmesi ID2 kodlu ilk s-triazin köprülü kaliksaren türevi ligandımızın yapısını doğrulamıştır (Şekil 6.17).



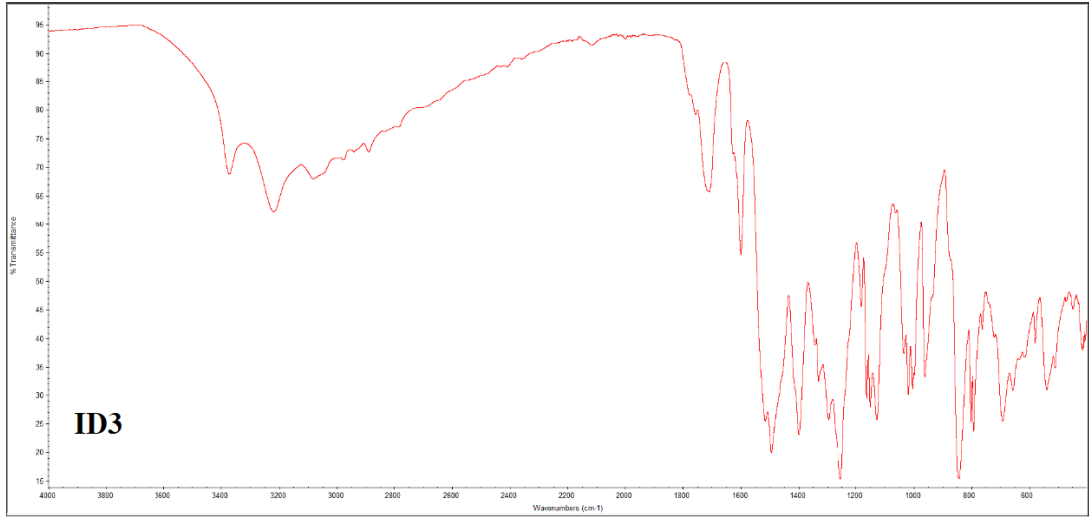
Şekil 6.17. ID2 ligandının FT-IR spektrumu

ID2 kodlu ligandın 1,4-dioksan ortamında [(MSalen/Saloph)₂O] (M= Cr³⁺, Fe³⁺, ve Co³⁺) başlangıç kompleksleri (bunlar bir başka liganda da koordine olabilmelerinden dolayı ligand kompleks olarak da bilinirler) ile etkileştirilmesinden [M(Salen/ Saloph)] şapkalı s-triazin köprülü kaliks aren kompleksleri ID2.1-ID2.6 elde edilmiştir. Elde etmiş olduğumuz bu komplekslerin FT-IR spektrumlarında ID2 için 1706 cm⁻¹, de gözlenen karboksilik asit grubuna ait C=O bandının bu kompleksler için 1680-1693 cm⁻¹ aralığına kayması ve ID2 için 1332 cm⁻¹, de gözlenen COO⁻ eğilme bandının 1360-1378 cm⁻¹ aralığına kayması [M(Salen/Saloph)] şapkalarının ID2 kodlu ligandın karboksilat gruplarına koordine olduğunu açıkça göstermiştir (Şekil Ek A.1-A.6).

Çizelge 6.2: ID1, ID2 ve ID2 Ligandının [MSalen/Saloph] Şapkalı Komplekslerinin Bazı Karakteristik FT-IR Verileri (cm⁻¹)

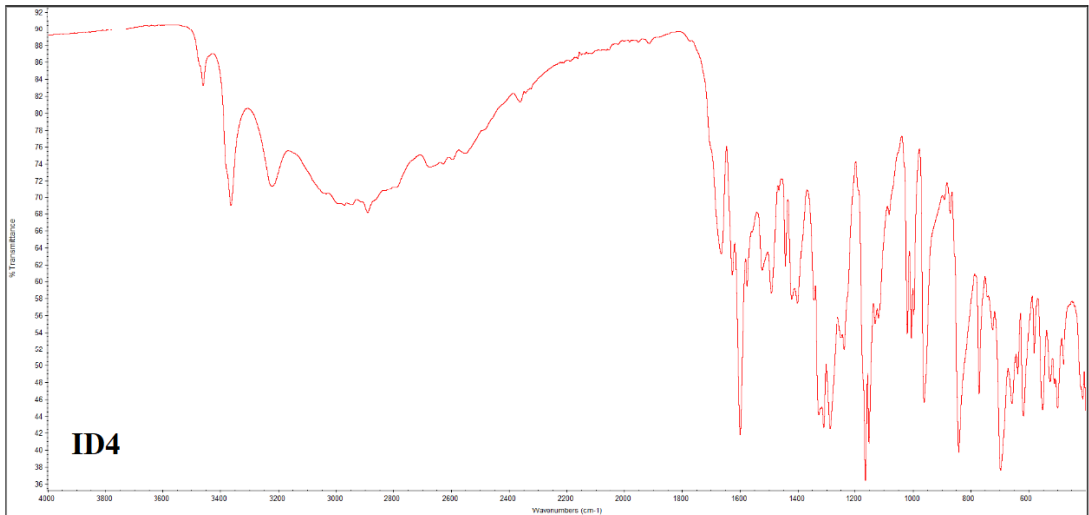
Bileşikler [Empirik Formül]	C=N	C-O _{fen}	C=O	COO ⁻	C-C _{ar}	N-H	C-H	C-OH	M-N M-O
ID1 C ₂₀ H ₈ N ₆ O ₆ Cl ₂	1591	1294	1695	-	1541 1489 1433	-	3096 3070 2865	-	-
ID2 C ₄₈ H ₃₀ O ₁₂ N ₁₀	1629 1571	1304	1706	1332	1521 1502 1478	1599	2883 2840 3098	-	-
ID3.1 C ₁₁₂ H ₈₂ O ₂₀ N ₁₈ Cr ₄	1599 1579 1566	1253	1693	1361	1529 1493 1461	1599	3052 3016 2970	-	534 487
ID2.2 C ₁₁₂ H ₈₂ O ₂₀ N ₁₈ Fe ₄	1597 1615 1566	1289 1262	1693	1360	1541 1493 1468	1597	3050 2966 2915	-	593 469
ID2.3 C ₁₁₂ H ₈₂ O ₂₀ N ₁₈ Co ₄	1633 1601 1579	1272	1682	1370	1537 1494 1468	3376	3139 3052	-	597 462
ID2.4 C ₁₂₈ H ₈₂ O ₂₀ N ₁₈ Cr ₄	1600 1563 1573	1306 1252	1693	1363	1531 1493 1476	1577	3053 2969 2854	-	535 489
ID2.5 C ₁₂₈ H ₈₂ O ₂₀ N ₁₈ Fe ₄	1603 1578	1255 1319	1693	1378	1533 1493 1462	1578	3055 3017 2853	-	536 489
ID2.6 C ₁₂₈ H ₈₂ O ₂₀ N ₁₈ Co ₄	1601 1577 1565	1254 1308	1680	1366	1530 1492 1475	1577	3151 3062	-	540 495

ID3 kodlu ikinci ara s-triazin köprülü kaliksaren bileşiğimizin yapısını doğrulayan en önemli kanıt; FT-IR spektrumunda 3371 ve 3218 cm⁻¹, de -CH₂-OH grubundan kaynaklanan molekül içi H-bağlarına ait gerilme titreşimi, 1708 cm⁻¹, deki -CH₂-OH grubuna ait eğilme titreşimi ve 1598 cm⁻¹, de s-triazin halkasına ait C=N gerilme titreşiminin gözlenmesidir. Ayrıca 3,5-dihidroksibenzil alkol'e ait fenolik -OH gerilme titreşimlerinin gözden kaybolması ID3 kodlu yapıyı doğrulamıştır (Şekil 6.18).



Şekil 6.18. ID3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.

ID3 kodlu ara ürünün 4-aminobenzoik asitle etkileştirilmesi sonucu elde ettiğimiz ID4 kodlu ikinci hedef ligandımızın FT-IR spektrumunda karboksilik asit karbonil grubuna ait bandın 1663 cm^{-1} ' de, 1625 cm^{-1} ' de sekonder amin grubuna ait -NH- eğilme bandının, 1326 cm^{-1} ' de karboksilat (COO^-) grubuna ait eğilme bandının, 3458 cm^{-1} ' de primer alkol ($-\text{CH}_2\text{-OH}$) grubuna ait gerilme bandının ve ayrıca 1598 cm^{-1} ' de s-triazin halkasına ait $\text{C}=\text{N}$ gerilme bandının gözlenmesi ID4 kodlu ikinci s-triazin köprülü kaliksaren türevi ligandımızın yapısını doğrulamıştır (Şekil 6.19).



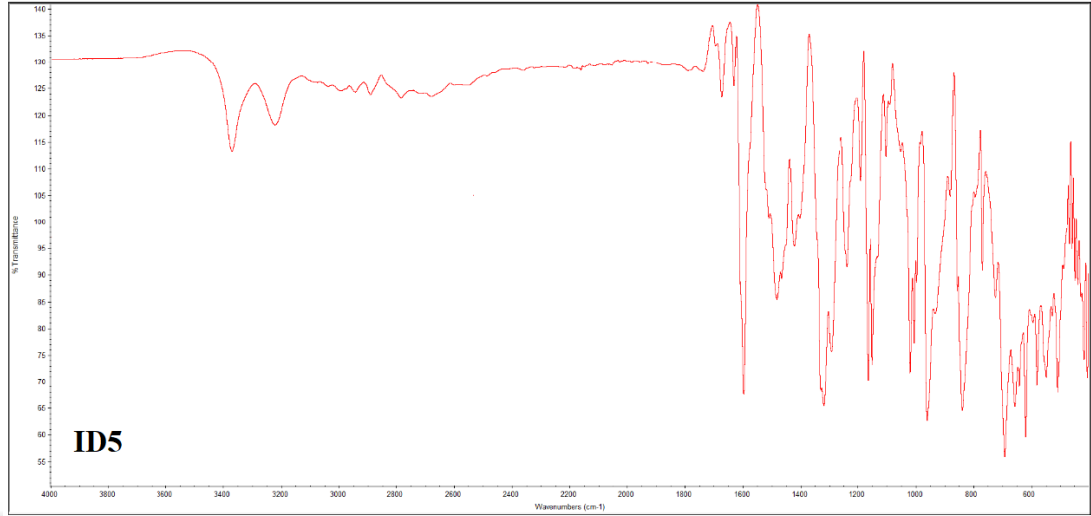
Şekil 6.19. ID4 ligandının FT-IR spektrumu

ID4 kodlu ligand' ın 1,4-dioksan ortamında [(MSalen/Saloph)₂O] (M= Cr³⁺, Fe³⁺, ve Co³⁺) başlangıç kompleksleri ile etkileştirilmesinden [M(Salen/Saloph)] şapkalı s-triazin köprülü kaliks aren kompleksleri ID4.1-ID4.6 elde edilmiştir. Elde etmiş olduğumuz bu komplekslerin FT-IR spektrumlarında ID4 için 1663 cm⁻¹' de gözlenen karboksilik asit grubuna ait C=O bandının bu kompleksler için 1678-1737 cm⁻¹ aralığına kayması ve ID4 için 1326 cm⁻¹' de gözlenen COO⁻ eğilme bandının 1371-1406 cm⁻¹ aralığına kayması [M(Salen/Saloph)] şapkalarının ID4 kodlu ligandın karboksilat gruplarına koordine olduğunu açıkça göstermiştir (Çizelge 6.3, Şekil Ek A.7-A12).

Çizelge 6.3: ID3, ID4 ve ID4 Ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin bazı karakteristik FT-IR verileri (cm⁻¹)

Bileşikler [Empirik Formül]	C=N	C-O _{fen}	C=O	COO ⁻	C-C _{ar}	N-H	C-H	C-OH	M-N M-O
C₂₀H₁₂O₆N₆Cl₂ ID3	1598	1295	-	-	1514 1492	-	3079 2976 2940	3371 3218 1708	-
C₃₄H₂₄O₁₀N₈ ID4	1598	1287	1663	1326	1490 1441 1419	3362 1625	3034 2990 2890	3220 3458	-
C₆₆H₅₀O₁₄N₁₂Cr₂ ID4.1	1599 1574	1308 1287	1678	1406	1526 1492 1442	3364	3000 2970 2948	3223	550 496
C₆₆H₅₀O₁₄N₁₂Fe₂ ID4.2	1615 1696	1288 1330	1698	1386	1542 1589 1468	3365	3016 2969 2951	3217	551 458
C₆₆H₅₀O₁₄N₁₂Co₂ ID4.3	1632 1631	1303	1694	1371	1537 1447 1467	1554 3272	3052 2969 2922	3197	597 463
C₇₄H₅₀O₁₄N₁₂Cr₂ ID4.4	1680 1598	1330	1694	1381	1526 1479 1457	3366	2969 2918 2890	3215	539 420
C₇₄H₅₀O₁₄N₁₂Fe₂ ID4.5	1678 1577	1308 1287	1737	1378	1532 1489 1461	3363 1600	3014 2969 2890	3217	535 444
C₇₄H₅₀O₁₄N₁₂Co₂ ID4.6	1604 1579	1306 1275	1694	1375	1551 1530 1459 1435	3367 1579	3139 3050 2970 2921	3155	535 468

ID3 kodlu ara ürünün 4-hidroksibenzoik asitle etkileştirilmesi sonucu elde ettiğimiz ID5 kodlu üçüncü hedef ligandımızın FT-IR spektrumunda 1671 cm⁻¹' de karboksilik asit karbonil grubuna ait bandın, 1318 cm⁻¹' de karboksilat (COO⁻) grubuna ait eğilme bandının, 3368 ve 3220 cm⁻¹' de -CH₂-OH grubundan kaynaklanan molekül içi H-bağlarına ait gerilme titreşimi, 1595 cm⁻¹' de s-triazin halkasına ait C=N gerilme bandının gözlenmesi ID5 kodlu üçüncü s-triazin köprülü kaliksaren türevi ligandımızın yapısını doğrulamıştır (Şekil 6.20).



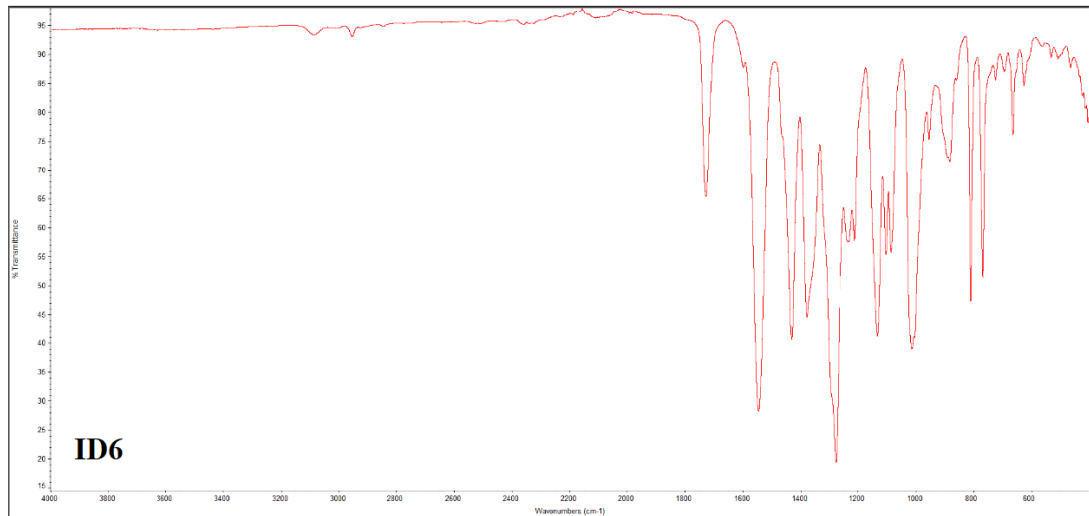
Şekil 6.20. ID5 ligandının FT-IR spektrumu

ID5 kodlu ligand' ın 1,4-dioksan ortamında $[(MSalen/Saloph)_2O]$ ($M= Cr^{3+}$, Fe^{3+} , ve Co^{3+}) başlangıç kompleksleri ile etkileştirilmesinden $[M(Salen/Saloph)]$ şapkalı s-triazin köprülü kaliksaren kompleksleri ID5.1-ID5.6 elde edilmiştir. Elde etmiş olduğumuz bu komplekslerin FT-IR spektrumlarında ID5 için 1671 cm^{-1} ' de gözlenen karboksilik asit grubuna ait $C=O$ bandının bu kompleksler için $1736\text{-}1737\text{ cm}^{-1}$ aralığına kayması ve ID5 için 1318 cm^{-1} ' de gözlenen COO^- eğilme bandının $1370\text{-}1399\text{ cm}^{-1}$ aralığına kayması $[M(Salen/Saloph)]$ şapkalarının ID5 kodlu ligandın karboksilat gruplarına koordine olduğunu açıkça göstermiştir (Çizelge 6.4, Şekil Ek A.13-A18).

Çizelge 6.4: ID5 ve ID5 Ligandının [MSalen/Saloph] Şapkalı Komplekslerinin Bazı Karakteristik FT-IR Verileri (cm⁻¹)

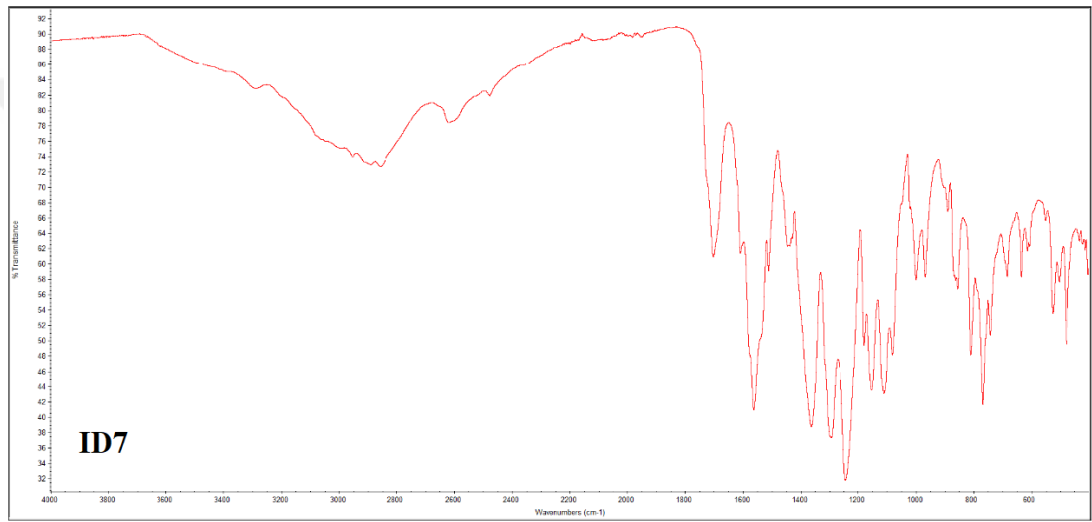
Bileşikler [Empirik Formül]	C=N	C-O _{fen}	C=O	COO ⁻	C-C _{ar}	N-H	C-H	C-OH	M-N M-O
C₃₄H₂₂O₁₂N₆ ID5	1595	1292	1671	1318	1508 1480 1464	-	2992 2942 2890	3368 3220	-
C₆₆H₄₈O₁₆N₁₀Cr₂ ID5.1	1592	1315 1279	1736	1398	1526 1511 1443	-	3027 2969 2914	3202	532 447
C₆₆H₄₈O₁₆N₁₀Fe₂ ID5.2	1635 1624 1597	1250	1737	1377	1539 1466 1445	-	3016 2969	3203	536 454
C₆₆H₄₈O₁₆N₁₀Co₂ ID5.3	1633 1600	1302 1275	1737	1384	1538 1514 1467	-	3145 3086 2969	3201	528 463
C₇₄H₄₈O₁₆N₁₀Cr₂ ID5.4	1628 1600 1577	1309	1737	1377	1533 1488 1461	-	3015 2969 2949	3216	535 487
C₇₄H₄₈O₁₆N₁₀Fe₂ ID5.5	1604 1594	1230	1736	1399	1531 1512 1475	-	3058 2969 2917	3204	531 447
C₇₄H₄₈O₁₆N₁₀Co₂ ID5.6	1631 1557	1274	1737	1370	1536 1512 1468	-	3028 2569	3158	538 450

ID6 kodlu üçüncü ara s-triazin köprülü kaliksaren bileşiğimizin yapısını doğrulayan en önemli kanıt; FT-IR spektrumunda 1726 cm⁻¹' deki ester C=O grubuna ait gerilme titreşimi, 1377 cm⁻¹' deki ester grubuna ait COO eğilme titreşimi ve 1597 cm⁻¹' de s-triazin halkasına ait C=N gerilme titreşiminin gözlenmesidir. Ayrıca metil-3,5-dihidroksibenzoat'a ait fenolik -OH gerilme titreşimlerinin gözden kaybolması ID6 kodlu yapıyı doğrulamıştır (Şekil 6.21).



Şekil 6.21. ID6 bileşiğinin FT-IR spektrumu

ID6 kodlu ara ürünün 4-aminobenzoik asitle etkileştirilmesi sonucu elde ettiğimiz ID7 kodlu dördüncü hedef ligandımızın FT-IR spektrumunda 1700 cm^{-1} ' de karboksilik asit karbonil grubuna ait hafif geniş bir bandın, 3286 ve 1607 cm^{-1} ' de sırasıyla sekonder amin grubuna ait -NH- gerilme ve eğilme bandlarının, 1362 ve 1293 cm^{-1} ' de sırasıyla ester-karboksilat ve karboksilat (COO^-) gruplarına ait eğilme bandlarının, 1561 cm^{-1} ' de s-triazin halkasına ait C=N gerilme bandının gözlenmesi ID7 kodlu dördüncü s-triazin köprülü kaliksaren türevi ligandımızın yapısını doğrulamıştır (Şekil 6.22).



Şekil 6.22. ID7 ligandının FT-IR spektrumu

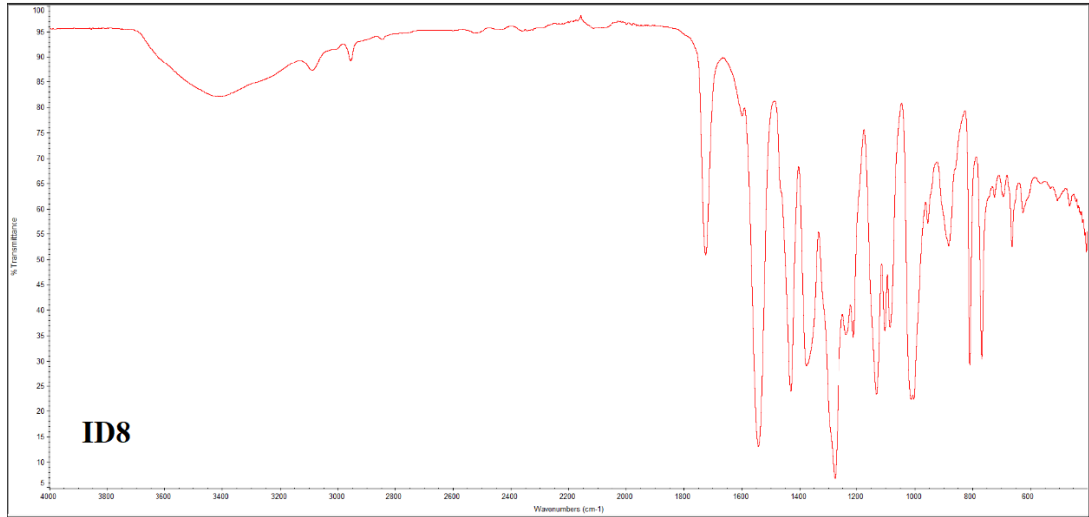
ID7 kodlu ligand' ın 1,4-dioksan ortamında $[(\text{MSalen/Saloph})_2\text{O}]$ ($\text{M} = \text{Cr}^{3+}$, Fe^{3+} , ve Co^{3+}) başlangıç kompleksleri ile etkileştirilmesinden $[\text{M}(\text{Salen/Saloph})]$ şapkalı s-triazin köprülü kaliksaren kompleksleri ID7.1-ID7.6 elde edilmiştir. Elde etmiş olduğumuz bu komplekslerin FT-IR spektrumlarında ID7 için 1700 cm^{-1} ' de geniş olarak gözlenen ester ve karboksilik asit gruplarının bir arada geniş olarak gözlendiği C=O bandının bu kompleksler için $1736\text{--}1723\text{ cm}^{-1}$ aralığına kayarak iki ayrı bant olarak gözlenmesi ve ID7 de 1362 ve 1293 cm^{-1} ' de sırasıyla ester-karboksilat ve karboksilat (COO^-) grupları için gözlenen COO^- eğilme bantlarından 1362 cm^{-1} ' deki bandın kompleksler için hemen hemen aynı kalması ve 1385 cm^{-1} civarında tüm kompleksler için yeni bir bant gözlenmesi $[\text{M}(\text{Salen/Saloph})]$ şapkalarının ID7 kodlu ligandın sadece karboksilik asit uçlarına koordine olduğunu, ester grubunun ise

herhangi bir ligand komplekse koordine olmadığını açıkça göstermiştir (Çizelge 6.5, Şekil Ek A.19-A24).

Çizelge 6.5: ID6, ID7 ve ID7 Ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin bazı karakteristik FT-IR verileri

Bileşikler [Empirik Formül]	C=N	C-O _{fen}	C=O	COO ⁻	C-C _{ar}	N-H	C-H	C-OH	M-N M-O
C₂₂H₁₂O₈N₆Cl₂ ID6	1597	1276	1726	1377	1544 1429	-	3084 2954	-	-
C₃₄H₂₀O₁₂N₈ ID7	1561	1242	1700	1362 1293	1510 1436	3286 1607	2962 2889 2855	-	-
C₆₈H₅₀O₁₆N₁₂Cr₂ ID7.1	1598 1577	1299	1736 1725	1365(g)	1526 1461 1432	3438 1577	3015 2969 2949	-	534 487
C₆₈H₅₀O₁₆N₁₂Fe₂ ID7.2	1615 1599 1566	1290	1723	1364 1382	1540 1466 1442	1566	3015 2948 2969 2916	-	591 541
C₆₈H₅₀O₁₆N₁₂Co₂ ID7.3	1635 1602	1230	1723	1350 1385	1537 1467 1447	3139 1579	3028 2969 2952	-	509 462
C₇₆H₅₀O₁₆N₁₂Cr₂ ID7.4	1599 1577	1299	1736 1725	1365(g)	1530 1477 1456 1434	1563	3016 2969 2854	-	526 449
C₇₆H₅₀O₁₆N₁₂Fe₂ ID7.5	1577	1311	1736 1723	1378(g)	1533 1461 1443	1577	3015 2969 2951	-	535 489
C₇₆H₅₀O₁₆N₁₂Co₂ ID7.6	1608 1577	1298	1736 1723	1364 1376	1523 1491 1459	1577	3055 3016 2965	-	540 465

ID6 kodlu ara ürünün 4-hidroksibenzoik asit ile etkileştirilmesi sonucu elde ettiğimiz ID8 kodlu beşinci hedef ligandımızın FT-IR spektrumunda 1723 cm⁻¹, de karboksilik asit karbonil grubuna ait hafif geniş bir bandın, 1375 cm⁻¹, de ester-karboksilat ve karboksilat (COO⁻) grupları için bir arada gözlenen hafif geniş bir eğilme bandının, 1597 cm⁻¹, de s-triazin halkasına ait C=N gerilme bandının gözlenmesi ID8 kodlu beşinci s-triazin köprülü kaliksaren türevi ligandımızın yapısını doğrulamıştır (Şekil 6.23).



Şekil 6.23. ID8 ligandının FT-IR spektrumu

ID8 kodlu ligand' ın 1,4-dioksan ortamında [(MSalen/Saloph)₂O] (M= Cr³⁺, Fe³⁺, ve Co³⁺) başlangıç kompleksleri ile etkileştirilmesinden [M(Salen/Saloph)] şapkalı s-triazin köprülü kaliksaren kompleksleri ID8.1-ID8.6 elde edilmiştir. Elde etmiş olduğumuz bu komplekslerin FT-IR spektrumlarında ID8 için 1723 cm⁻¹' de geniş olarak gözlenen ester ve karboksilik asit gruplarının bir arada geniş olarak gözleendiği C=O bandının bu kompleksler için 1723 cm⁻¹' de gözleneninin (ester karbonil grubu) hemen hemen aynı kaldığı (1720-1726 cm⁻¹) ligand komplekse koordine olan karboksilik asit karbonil grubunun C=O gerilme bandının ise 1737 cm⁻¹' de keskin bir bant olarak gözlenmesi ve ID8 de 1375 cm⁻¹' de ester-karboksilat ve karboksilat (COO⁻) grupları için bir arada hafif geniş olarak gözlenen COO⁻ eğilme bandının karboksilik asit grubunun koordinasyonundan sonra 1353-1382 cm⁻¹ aralığında iki ayrı bant olarak gözlenmesi, bu bandlardan birinin ester grubunun eğilme bandına yakın olması [M(Salen/Saloph)] şapkalarının ID8 kodlu ligandın sadece karboksilik asit uçlarına koordine olduğunu, ester grubunun ise herhangi bir ligand komplekse koordine olmadığını açıkça göstermiştir (Çizelge 6.6, Şekil Ek A.25-A30).

Çizelge 6.6: ID8 ve ID8 Ligandının [MSalen/Saloph] şapkalı komplekslerinin bazı karakteristik FT-IR verileri

Bileşikler [Empirik Formül]	C=N	C-O _{fen}	C=O	COO ⁻	C-Car	N-H	C-H	C-OH	M-N M-O
C₃₅H₂₀O₁₄N₆ ID8	1597	1276	1723	1379	1541 1429	-	3086 2954	-	-
C₆₈H₄₈O₁₈N₁₀Cr₂ ID8.1	1606 1596	1292	1736 1725	1365 1353	1563 1552 1443	-	3026 3016 2969	-	536 449
C₆₈H₄₈O₁₈N₁₀Fe₂ ID8.2	1620 1596	1291	1737 1726	1382 1365	1538 1465 1441	-	3014 2969 2948	-	538 454
C₆₈H₄₈O₁₈N₁₀Co₂ ID8.3	1631 1594	1300	1737 1727	1365 1350	1537 1467 1447	-	3085 3027 2970	-	513 463
C₇₆H₄₈O₁₈N₁₀Cr₂ ID8.4	1598 1579	1288	1737 1722	1377	1555 1530 1475	-	3028 2969 2832	-	527 448
C₇₆H₄₈O₁₈N₁₀Fe₂ ID8.5	1603 1578	1320	1737 1726	1375 1447	1532 1488 1461	-	3015 2969 2950	-	535 469
C₇₆H₄₈O₁₈N₁₀Co₂ ID8.6	1607 1579	1231	1737 1720	1376 1365 1351	1525 1489 1459	-	3057 3016 2969 2951	-	531 455

6.3. MANYETİK SÜSSEPTİBİLİTE SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Elde etmiş olduğumuz tüm s-triazin köprülü kaliksaren ligandı komplekslerin geometrileri hakkında bilgi edinmek amacıyla hepsinin oda sıcaklığında Manyetik Süsseptibilite değerleri bir manyetik süsseptibilite terazisi kullanılarak ölçülmüştür. Bu komplekslerin B.M. (Bohr Manyetonu) cinsinden μ_{eff} (molar manyetik duyarlılık) değerleri Çizelge 6.1’ de verilmiştir. ID2, ID4, ID5, ID7 ve ID8 kodlu ligandların d^3 metal iyonu elektron düzenine sahip ID2.1, ID2.4, ID4.1, ID4.4, ID5.1, ID5.4, ID7.1, ID7.4, ID8.1 ve ID8.4 s-triazin köprülü kaliksaren kompleksleri paramanyetikler ve her bir Cr(III) iyonu için $t_{2g}^3 e_g^0$ elektron düzeniyle sırasıyla; 3.84, 3.85, 3.87, 3.88, 3.87, 3.88, 3.84, 3.85, 3.84, ve 3.85 B.M. değerlerine sahiptir. Benzer şekilde bu ligandların d^5 elektron düzenine sahip olan ID2.2, ID2.5, ID4.2, ID4.5, ID5.2, ID5.5, ID7.2, ID7.5, ID8.2 ve ID8.5 s-triazin köprülü kaliksaren kompleksleri de paramanyetikler ve her bir Fe(III) iyonu için $t_{2g}^5 e_g^0$ elektron düzeniyle sırasıyla; 1.73, 1.74, 1.87, 1.88, 1.87, 1.88, 1.73, 1.74, 1.73 ve 1.74 B.M. değerlerine sahiptir. Bu kompleksler düşük spinlidirler ve dolayısıyla iç orbital kompleksleridir. Yapmış olduğumuz literatür çalışmalarında [(MSalen/Saloph)₂O] kompleksleri yüksek spinli komplekslerdir. Literatürden edindiğimiz verilere göre gerektiğinde bir başka liganda

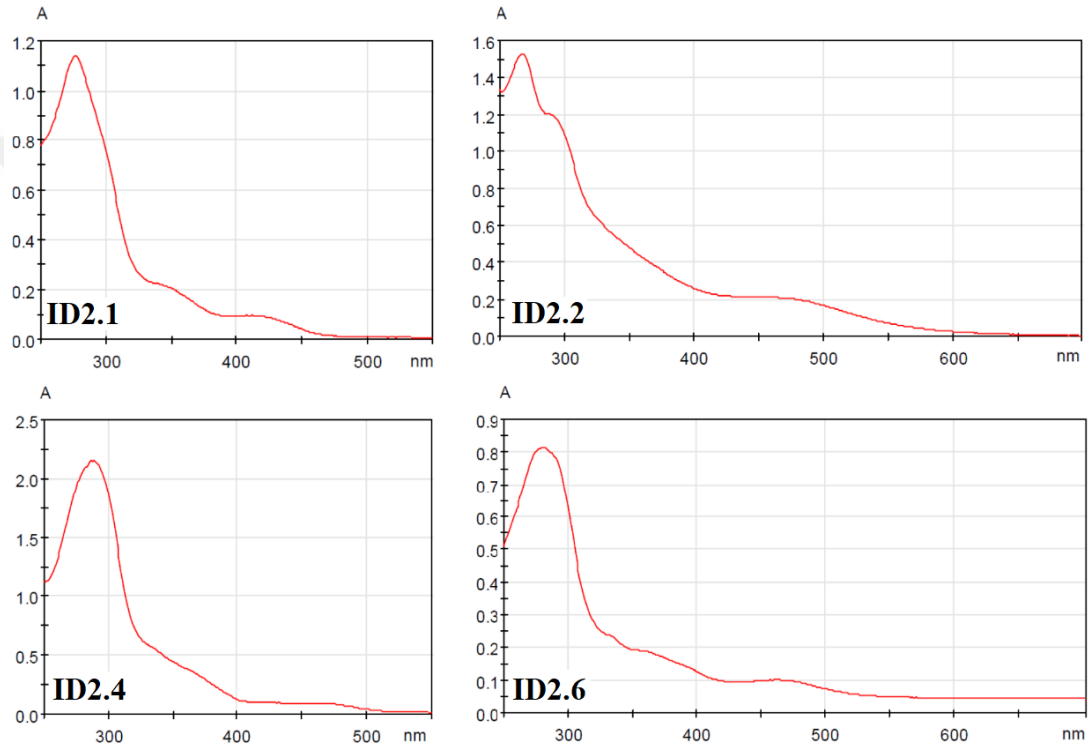
daha koordine olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı ligand kompleksleri olarak adlandırılmaktadır. Bu ligand komplekslerin metal merkezlerine koordine olan diğer ligandlar merkez metal iyonunu oktahedral geometriye zorladıklarında düşük spinli kapama kompleksleri meydana gelmektedir. Elde ettiğimiz bu sonuçlara göre [(MSalen/Saloph)] (M= Cr³⁺ ve Fe⁺³) şapkalı kompleksleri düşük spinli kompleksler olduğundan geometrilerinin oktahedral geometri olarak değerlendirmekteyiz [1, 2, 4, 76, 88-99].

ID2, ID4, ID5, ID7 ve ID8 kodlu ligandlara [CoSalen/Saloph] şapkaları koordine olmadan önce sentezlemiş olduğumuz [(CoSalen/Saloph)₂O] başlangıç kompleksinde CoCl₂.6H₂O tuzu kullanılmıştır. Ancak bu başlangıç kompleksinin manyetik süsseptibilite değeri ölçüldüğünde 1 eşleşmemiş elektronla paramanyetik (1.85-1.89 BM) oldukları tespit edilmiştir. Buradan bu başlangıç komplekslerinde metal merkezlerinin üçgen çift piramit geometriye sahip oldukları sonucu çıkarılmaktadır. Bu başlangıç kompleksleri ID2, ID4, ID5, ID7 ve ID8 kodlu ligandlarla etkileştirildiğinde ise elde etmiş olduğumuz ID2.3, ID2.6, ID4.3, ID4.6, ID5.3, ID5.6, ID7.3, ID7.6, ID8.3 ve ID8.6 s-triazin köprülü kaliksaren kompleksleri t_{2g}⁶ e_g⁰ elektron düzeniyle diamanyetik olarak tespit edilmiştir. Buradan bu kompleksinin sentezi esnasında metal merkezi üçgen çift piramit geometriden oktahedral çevreye dönüşürken Co(II)'nin Co(III)'e yükseltgendiği sonucunu çıkartmaktayız. Sonuç olarak bu kompleksleri de iç orbital oktahedral kompleksler olarak değerlendirmekteyiz [100-102].

6.4. UV-VİS SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Elde ettiğimiz s-triazin köprülü kaliksaren komplekslerinin geometrik yapılarını desteklemek amacıyla 1,4-dioksan ortamında 200-800 nm aralığında UV-Vis spektrumları alınmıştır. Bu spektrumları değerlendirdiğimizde ID2.1-ID2.6 kodlu s-triazin köprülü kaliksaren komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında gözlenen sırasıyla; 276; 269; 276, 283, 288; 287; 259, 276, 281, 284, 288; 281 nm dalga boylarında gözlenen UV bandları molekül içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olduğunu düşünmekteyiz. Bu komplekslerin UV spektrumlarında gözlediğimiz sırasıyla; 340; 290; 299; 333; 312; 334, 358 nm dalga boylarında gözlediğimiz UV bandlarının da Ligand→Metal yük transfer geçişleri (YTG) olduğunu düşünmekteyiz. Her bir

kompleks için birden fazla YTG gözlenmesi merkezi metal iyonuna koordine olmuş ligand donör atomlarının farklı olmasından ve dolayısıyla yapının tetragonal yapıda olduğundandır. 412 nm’de ID2.1 için, 472 nm’de ID2.2 için, 474 nm’de ID2.4 için, 391 nm’de ID2.5 için, 464 nm’de ID2.6 için geniş olarak gözlenen bandlar d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve komplekslerin renkliliğine neden olmaktadır. Bu değerler literatür tarafından da desteklenmektedir [97, 99, 103] (Çizelge 6.7). ID2 ligandının bazı komplekslerin UV-vis Spektrumları Şekil 6.24’ de verilmiştir.

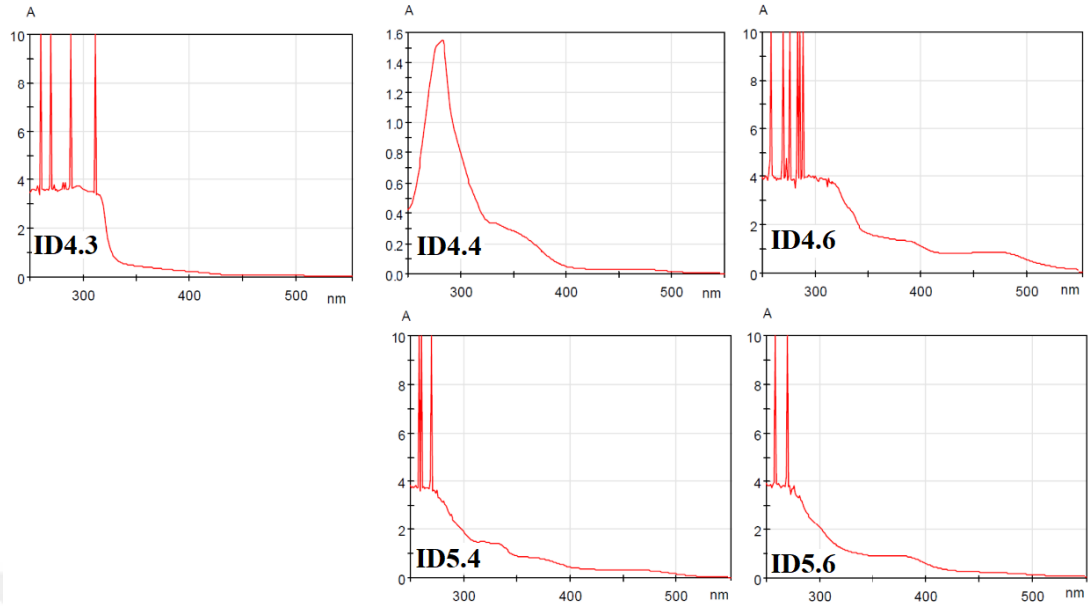


Şekil 6.24. ID2 ligandı’nın [CrSalen], [FeSalen], [CrSaloph] ve [CoSaloph] şapkalı komplekslerinin UV-vis Spektrumları

Çizelge 6.7: ID2 Komplekslerin bazı karakteristik Uv-vis bandları (nm)

Bileşikler (Kodları) [Empirik Formül]	$\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronik Geçişleri	L $\rightarrow$ M Yük Transfer Geçişleri	Bileşikler (Kodları) [Empirik Formül]	$\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronik Geçişleri	L $\rightarrow$ M Yük Transfer Geçişleri
$C_{112}H_{82}O_{20}N_{18}Cr_4$ ID2.1	276	340	$C_{128}H_{82}O_{20}N_{18}Cr_4$ ID2.4	287	333
$C_{112}H_{82}O_{20}N_{18}Fe_4$ ID2.2	269	290	$C_{128}H_{82}O_{20}N_{18}Fe_4$ ID2.5	259, 276, 281, 284, 288	312, 391
$C_{112}H_{82}O_{20}N_{18}Co_4$ ID2.3	276, 283, 288	299	$C_{128}H_{82}O_{20}N_{18}Co_4$ ID2.6	281	334, 358

ID4.1-ID4.6 ve ID5.1-ID5.6 kodlu s-triazin köprülü kaliksaren komplekslerinin UV-vis spektrumlarında gözlenen sırasıyla; 275, 276, 283, 287; 257, 270, 275, 281, 289; 250, 270; 283; 270, 273, 277, 281, 284; 258, 270, 273, 276, 283, 285; 258, 260, 270, 273, 276; 256, 259, 263, 266, 270, 277; 253, 272; 258, 260, 270, 275; 258, 260, 270, 273, 276, 281; 258, 270, 277 nm dalga boylarında gözlenen UV bandları molekül içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olduğunu düşünmekteyiz. Bu komplekslerin UV spektrumlarında gözlediğimiz sırasıyla; 295, 298; 311, 313; 288, 311; 334; 288, 295, 383; 288, 390; 283, 285; 282; 282, 383; 318, 333, 365; 284, 288, 381; 281, 375 nm dalga boylarında gözlediğimiz UV bandlarının da Ligand $\rightarrow$ Metal yük transfer geçişleri (YTG) olduğunu düşünmekteyiz. Her bir kompleks için birden fazla YTG gözlenmesi merkezi metal iyonuna koordine olmuş ligand donör atomlarının farklı olmasından ve dolayısıyla yapının tetragonal yapıda olduğundandır. 475 nm’de ID4.2 için, 473 nm’de ID4.4 için, 475 nm’de ID4.6 için, 411 nm’de ID5.1 için, 418 nm’de ID5.2 için, 468 nm’de ID5.4 için, 408 nm’de ID5.5 için geniş olarak gözlenen bandlar d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve komplekslerin renkliliğine neden olmaktadır. Bu değerler literatür tarafından da desteklenmektedir [97, 99, 103] (Çizelge 6.8, Şekil 6.25).



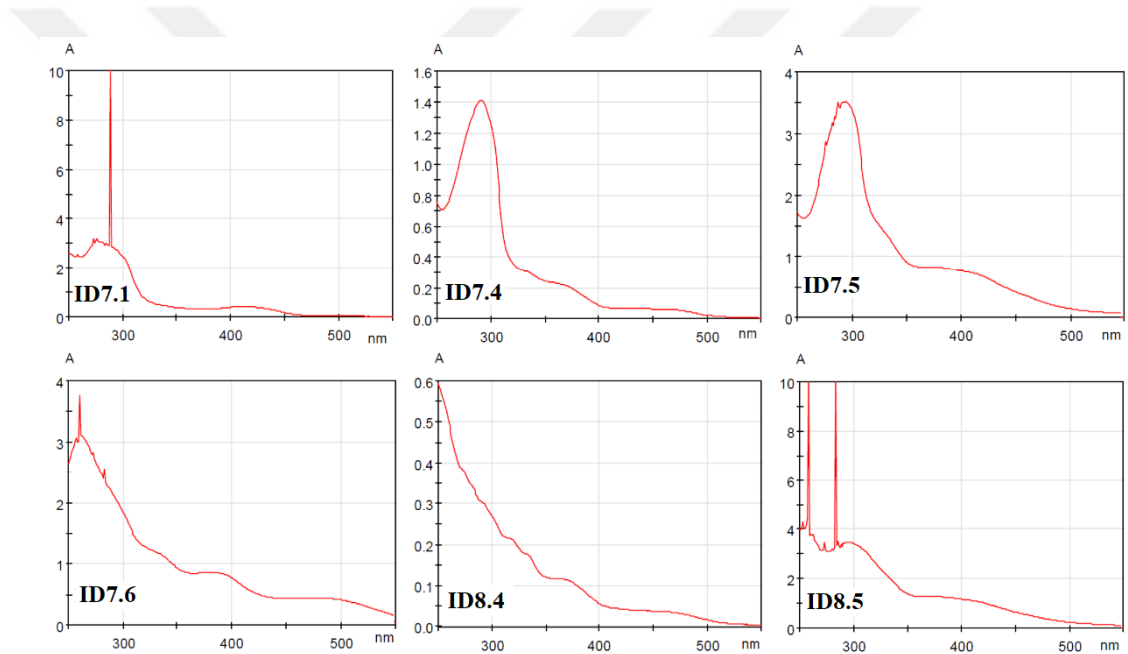
Şekil 6.25. ID4 ligandı'nın [CoSalen], [CrSaloph] ve [CoSaloph] şapkalı ve ID5 ligandının [CrSaloph] ve [CoSaloph] şapkalı komplekslerinin UV-vis Spektrumları

Çizelge 6.8: ID4 ve ID5 Komplekslerin bazı karakteristik Uv-vis bandları (nm)

Bileşikler (Kodları) [Empirik Formül]	$\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronik Geçişleri	L $\rightarrow$ M Yük Transfer Geçişleri	Bileşikler (Kodları) [Empirik Formül]	$\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronik Geçişleri	L $\rightarrow$ M Yük Transfer Geçişleri
$C_{66}H_{50}O_{14}N_{12}Cr_2$ ID4.1	275, 276, 283, 287	295, 298	$C_{66}H_{48}O_{16}N_{10}Cr_2$ ID5.1	258, 260, 270, 273, 276	283, 285
$C_{66}H_{50}O_{14}N_{12}Fe_2$ ID4.2	257, 270, 275, 281, 289	311, 313	$C_{66}H_{48}O_{16}N_{10}Fe_2$ ID5.2	256, 259, 263, 266, 270, 277	282
$C_{66}H_{50}O_{14}N_{12}Co_2$ ID4.3	260, 270	288, 311	$C_{66}H_{48}O_{16}N_{10}Co_2$ ID5.3	253, 272	282, 383
$C_{74}H_{50}O_{14}N_{12}Cr_2$ ID4.4	283	334	$C_{74}H_{48}O_{16}N_{10}Cr_2$ ID5.4	258, 260, 270, 275,	318, 333, 365
$C_{74}H_{50}O_{14}N_{12}Fe_2$ ID4.5	270, 273, 277, 281, 284	288, 295, 383	$C_{74}H_{48}O_{16}N_{10}Fe_2$ ID5.5	258, 260, 270, 273, 276, 281	284, 288, 381
$C_{74}H_{50}O_{14}N_{12}Co_2$ ID4.6	258, 270, 273, 276, 283, 285	288, 390	$C_{74}H_{48}O_{16}N_{10}Co_2$ ID5.6	258, 270, 277	281, 375

ID7.1-ID7.6 ve ID8.1-ID8.6 kodlu s-triazin köprülü kaliksaren komplekslerinin UV-Vis spektrumlarında gözlenen sırasıyla; 273, 277; 258, 270, 273, 276; 258, 276, 283, 288; 291; 276, 282; 257, 260, 273, 283; 258; 257, 270, 275, 288; 253, 258, 260; 272, 293; 253, 258, 273, 283; 257, 270, 271, 275, 282, 288 nm dalga boylarında gözlenen UV bandları molekül içi $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait olduğunu düşünmekteyiz. Bu komplekslerin UV spektrumlarında gözlediğimiz sırasıyla; 288; 281, 287, 311, 313;

295, 310, 312, 387; 333, 363; 287, 294, 384; 328, 387; 283, 301; 312, 329, 353, 369, 381; 272, 283; 318, 333, 365, 285, 295, 383; 311, 313, 337, 383, 395 nm dalga boylarında gözlediğimiz UV bandlarının da Ligand→Metal yük transfer geçişleri (YTG) olduğunu düşünmekteyiz. Her bir kompleks için birden fazla YTG gözlenmesi merkezi metal iyonuna koordine olmuş ligand donör atomlarının farklı olmasından ve dolayısıyla yapının tetragonal yapıda olduğundandır. 413 nm’de ID7.1 için, 470 nm’de ID7.2 için, 463 nm’de ID7.4 için, 487 nm’de ID7.6 için, 462 nm’de ID8.4 için, 481 nm’de ID8.6 için geniş olarak gözlenen bandlar d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve komplekslerin renkliliğine neden olmaktadır. Bu değerler literatür tarafından da desteklenmektedir [97, 99, 103] (Çizelge 6.9, Şekil 6.26).



Şekil 6.26. ID7 ligandı'nın [CrSalen], [CrSaloph], [FeSaloph] ve [CoSaloph] şapkalı ve ID8 ligandının [CrSaloph] ve [FeSaloph] şapkalı kompleksleri nin UV-vis Spektrumları

Çizelge 6.9: ID7 ve ID8 Komplekslerinin bazı karakteristik Uv-vis bandları (nm)

Bileşikler (Kodları) [Empirik Formül]	$\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronik Geçişleri	L $\rightarrow$ M Yük Transfer Geçişleri	Bileşikler (Kodları) [Empirik Formül]	$\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronik Geçişleri	L $\rightarrow$ M Yük Transfer Geçişleri
$C_{68}H_{50}O_{16}N_{12}Cr_2$ ID7.1	273, 277,	288	$C_{68}H_{48}O_{18}N_{10}Cr_2$ ID8.1	258	283, 301
$C_{68}H_{50}O_{16}N_{12}Fe_2$ ID7.2	258, 270, 273, 276,	281, 287, 311, 313	$C_{68}H_{48}O_{18}N_{10}Fe_2$ ID8.2	257, 270, 275, 288,	312, 329, 353, 369, 381
$C_{68}H_{50}O_{16}N_{12}Co_2$ ID7.3	258, 276, 283, 288,	295, 310, 312, 387	$C_{68}H_{48}O_{18}N_{10}Co_2$ ID8.3	253, 258, 260	272, 283
$C_{76}H_{50}O_{16}N_{12}Cr_2$ ID7.4	291	333, 363	$C_{76}H_{48}O_{18}N_{10}Cr_2$ ID8.4	272, 293	318, 333, 365
$C_{76}H_{50}O_{16}N_{12}Fe_2$ ID7.5	276, 282,	287, 294, 384	$C_{76}H_{48}O_{18}N_{10}Fe_2$ ID8.5	253, 258, 273, 283,	285, 295, 383
$C_{76}H_{50}O_{16}N_{12}Co_2$ ID7.6	257, 260, 273, 283,	328, 387	$C_{76}H_{48}O_{18}N_{10}Co_2$ ID8.6	257, 270, 273, 275, 282, 288,	311, 313, 337, 383, 395

6.5. TGA-DTA GRAFİKLERİNİN DEĞERLENDİRİLMESİ

ID2.2, ID2.6, ID4.5, ID5.3, ID5.5, ID7.2, ID7.4, ID8.1 ve ID8.5 kodlu komplekslerinin TGA/DTA analizleri 50-700 °C arası 10 °C/dakika ısıtma hızıyla N₂ atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Alınan sonuçlara göre;

ID2.2 kodlu ID2 bileşiğinin [FeSalen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA diyagramına göre, bozunmanın 3 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamakta 85-180 °C’de aralığında karboksilat grubunun bozulmasıyla CO₂ ortamdan uzaklaşmaktadır. Bu basamakta [FeSalen] şapkası liganddan ayrılmıştır. Kütle kaybı %7.86 olup, teorik olarak hesapladığımız (%7.92) değer ile uyum içindedir. İkinci bozunma basamağı 217-367 °C aralığında olup bu basamaktaki kütle kaybı %11.96 olup teorik olarak hesapladığımız (%9.28) değer ile uyum içerisindedir. Bu basamakta sayısal veriler C=N-Ph grubunun yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Üçüncü basamakta ise, bozunma 367-654 °C aralığında olduğu görülüyor. Bu basamaktaki kütle kaybı %20,00 olup, teorik olarak hesapladığımız (%17.83) değer ile uyum içindedir. Bu basamaktaki sayısal veriler kaliks[2]aren[2]triazin halkasındaki m-oksofenilen grubunun yapıdan ayrılarak merkezi halkanın bozunduğunu göstermektedir. Bozunma 700 °C’ dan sonra da devam etmektedir. Bu analizde örnek 700 °C’ a kadar ısıtıldığı için tahminimiz bundan sonraki bozunmalar molekülün geriye kalan organik kısmında olup, bozunmadan kalan kısım ise, literatürdeki verilerden [4, 67, 68, 91, 93, 94, 99]

elde ettiğimiz sonuçlara göre Fe_3O_4 ve s-triazin halkasıdır. Görüldüğü gibi deneysel verilerle teorik hesaplamalar oldukça uyumludur (Şekil Ek B1).

ID2.6 kodlu ID2 bileşiğinin [CoSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA diyagramına göre, bozunmanın 2 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Bu bileşikte ID2.2 de gözlenen ilk iki basamak tek basamakta gözlenmiştir. İlk bozunma basamağı basamakta 103-300 °C’de aralığında karboksilat grupları bozulmasıyla CO_2 ’ in ortamdan uzaklaştığını ve $\text{C}=\text{N}-\text{Ph}$ grubunun yapıdan ayrılarak bozunduğunu göstermektedir. Bu basamakta [CoSaloph] şapkası liganddan ayrılmıştır. Kütle kaybı %16.40 olup, teorik olarak hesapladığımız (%15.73) değer ile uyum içindedir. İkinci bozunma basamağı 300 °C’ da başlayıp 700 °C’ dan sonra da devam ettiği için bu basamaktaki ayrıntılar grafikten edinilememiştir. Ancak ilk basamaktaki teorik ve deneysel verilerin uyum içinde olduğu görülmektedir (Şekil Ek B2).

ID4.5 kodlu ID4 bileşiğinin [FeSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA diyagramına göre, bozunmanın 3 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamakta 107-176 °C’de aralığında karboksilat grubunun bozulmasıyla CO_2 ortamdan uzaklaşmaktadır. Bu basamakta [FeSaloph] şapkası liganddan ayrılmıştır. Kütle kaybı %6.80 olup, teorik olarak hesapladığımız (%6.10) değer ile uyum içindedir. İkinci bozunma basamağı 193-462 °C aralığında olup, bu basamaktaki kütle kaybı %27.84 olup teorik olarak hesapladığımız (%29.66) değer ile uyum içerisindedir. Bu basamakta sayısal veriler kaliks[2]aren[2]triazin halkasına süstitüe HN-Ph grubu ile kaliks[2]aren[2]triazin halkasının yapısını oluşturan 3,5-dioksobenzilalkol yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Üçüncü basamakta ise, bozunma 462 °C’ da başlayıp 700 °C’ın sonrasına kadar devam etmektedir. Bu sebepten dolayı bu basamaktaki ayrıntılar grafikten edinilememiştir. Ancak ilk iki basamaktaki teorik ve deneysel verilerin uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu analizde örnek 700 °C’ a kadar ısıtıldığı için tahminimiz bundan sonraki bozunmalar molekülün geriye kalan organik kısmında olup, bozunmadan kalan kısım ise, literatürdeki verilerden [4, 67, 68, 91, 93, 94, 99] elde ettiğimiz sonuçlara göre Fe_3O_4 ve s-triazin halkasıdır. Görüldüğü gibi deneysel verilerle teorik hesaplamalar oldukça uyumludur (Şekil Ek B3).

ID5.3 kodlu ID5 bileşiğinin [CoSalen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA diyagramına göre, bozunmanın 3 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamakta 75-152 °C’de aralığında karboksilat grubunun bozulmasıyla CO₂ ortamdan uzaklaşmaktadır. Bu basamakta [CoSalen] şapkası liganddan ayrılmıştır. Kütle kaybı %5.25 olup, teorik olarak hesapladığımız (%6.49) değer ile uyum içindedir. İkinci bozunma basamağı 152-265 °C aralığında olup, bu basamaktaki kütle kaybı %25.80 olup teorik olarak hesapladığımız (% 20.22) değer ile uyum içerisindedir. Bu basamakta sayısal veriler kaliks[2]aren[2]triazin halkasının yapısını oluşturan 3,5-dioksobenzilalkol yapıdan ayrıldığını ve dolayısıyla Kaliksaren halkasının parçalandığını göstermektedir. Üçüncü basamakta ise, bozunma 265 °C’ da başlayıp 700 °C’ın sonrasına kadar devam etmektedir. Bu sebepten dolayı bu basamaktaki ayrıntılar grafikten edinilememiştir. Ancak ilk iki basamaktaki teorik ve deneysel verilerin uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu analizde örnek 700 °C’ a kadar ısıtıldığı için tahminimiz bundan sonraki bozunmalar molekülün geriye kalan organik kısmında olup, bozunmadan kalan kısım ise, literatürdeki verilerden [4, 67, 68, 91, 93, 94, 99] elde ettiğimiz sonuçlara göre Fe₃O₄ ve s-triazin halkasıdır. Görüldüğü gibi deneysel verilerle teorik hesaplamalar oldukça uyumludur (Şekil Ek B4).

ID5.5 kodlu ID5 bileşiğinin [FeSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA diyagramına göre, bozunmanın 3 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamakta 67-189 °C’de aralığında karboksilat grubunun bozulmasıyla CO₂ ortamdan uzaklaşmaktadır. Bu basamakta [FeSaloph] şapkası liganddan ayrılmıştır. Kütle kaybı %7.60 olup, teorik olarak hesapladığımız (%6.09) değer ile uyum içindedir. İkinci bozunma basamağı 189-369 °C aralığında olup, bu basamaktaki kütle kaybı %27.91 olup teorik olarak hesapladığımız (%31.83) değer ile uyum içerisindedir. Bu basamakta sayısal veriler kaliks[2]aren[2]triazin halkasına süstitüe -O-Ph- grubu ile kaliks[2]aren[2]-triazin halkasının yapısını oluşturan 3,5-dioksobenzilalkol yapıdan ayrıldığını göstermektedir. Üçüncü basamakta ise, bozunma 369 °C’ da başlayıp 700 °C’ ın sonrasına kadar devam etmektedir. Bu sebepten dolayı bu basamaktaki ayrıntılar grafikten edinilememiştir. Ancak ilk iki basamaktaki teorik ve deneysel verilerin uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu analizde örnek 700 °C’ a kadar ısıtıldığı için tahminimiz bundan sonraki bozunmalar molekülün geriye kalan organik kısmında olup, bozunmadan kalan kısım ise, literatürdeki verilerden [4, 67, 68, 91, 93, 94, 99]

elde ettiğimiz sonuçlara göre Fe_3O_4 ve s-triazin halkasıdır. Görüldüğü gibi deneysel verilerle teorik hesaplamalar oldukça uyumludur (Şekil Ek B5).

ID7.2 kodlu ID7 bileşiğinin [FeSalen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA diyagramına göre, bozunmanın 3 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamakta 93-224 °C aralığında karboksilat grubunun bozulmasıyla CO_2 ortamdan uzaklaşmaktadır. Bu basamakta [FeSalen] şapkası liganddan ayrılmıştır. Kütle kaybı %9.10 olup, teorik olarak hesapladığımız (%6.27) değer ile uyum içindedir. İkinci bozunma basamağı 224-567 °C aralığında olup, bu basamaktaki kütle kaybı (%24.90) olup teorik olarak hesapladığımız (%21.95) değer ile uyum içerisindedir. Bu basamakta sayısal veriler kaliks[2]aren[2]triazin halkasının yapısını oluşturan metil-3,5-dioksobenzoat yapıdan ayrıldığını ve dolayısıyla kaliksaren halkasının parçalandığını göstermektedir. Üçüncü basamakta ise, bozunma 567 °C’ da başlayıp 700 °C’ ın sonrasına kadar devam etmektedir. Bu sebepten dolayı bu basamaktaki ayrıntılar grafikten edinilememiştir. Ancak ilk iki basamaktaki teorik ve deneysel verilerin uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu analizde örnek 700 °C’ a kadar ısıtıldığı için tahminimiz bundan sonraki bozunmalar molekülün geriye kalan organik kısmında olup, bozunmadan kalan kısım ise, literatürdeki verilerden [4, 67, 68, 91, 93, 94, 99] elde ettiğimiz sonuçlara göre Fe_3O_4 ve s-triazin halkasıdır. Görüldüğü gibi deneysel verilerle teorik hesaplamalar oldukça uyumludur (Şekil Ek B6).

ID7.4 kodlu ID7 bileşiğinin [CrSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA diyagramına göre, bozunmanın 3 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamakta 85-120 °C aralığında karboksilat grubunun bozulmasıyla CO_2 ortamdan uzaklaşmaktadır. Bu basamakta [CrSaloph] şapkası liganddan ayrılmıştır. Kütle kaybı %7.35 olup, teorik olarak hesapladığımız (%5.90) değer ile uyum içindedir. İkinci bozunma basamağı 217-674 °C aralığında olup, bu basamaktaki kütle kaybı %31.65 olup teorik olarak hesapladığımız (%30.85) değer ile uyum içerisindedir. Bu basamakta sayısal veriler kaliks[2]aren[2]triazin halkasının yapısını oluşturan metil-3,5-dioksobenzoat ve triazin grubuna süstitüe fenil grubunun yapıdan ayrıldığını ve dolayısıyla kaliksaren halkasının parçalandığını göstermektedir. Üçüncü basamakta ise, bozunma 674 °C’ da başlayıp 700 °C’ ın sonrasına kadar devam etmektedir. Bu sebepten dolayı bu basamaktaki ayrıntılar grafikten edinilememiştir. Ancak ilk iki basamaktaki teorik ve

deneysel verilerin uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu analizde örnek 700 °C' a kadar ısıtıldığı için tahminimiz bundan sonraki bozunmalar molekülün geriye kalan organik kısmında olup, bozunmadan kalan kısım ise, literatürdeki verilerden [4, 67, 68, 91, 93, 94, 99] elde ettiğimiz sonuçlara göre Fe₃O₄ ve s-triazin halkasıdır. Görüldüğü gibi deneysel verilerle teorik hesaplamalar oldukça uyumludur (Şekil Ek B7).

ID8.1 kodlu ID8 bileşiğinin [CrSalen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA diyagramına göre, bozunmanın 2 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Bu bileşikte ID2.6 da olduğu gibi ilk iki basamak tek basamakta gözlenmiştir. İlk bozunma basamağı 115-320 °C'de aralığında karboksilat grupları ve bu karboksilat gruplarının bağlı olduğu fenil grubunun birlikte bozulmasıyla CO₂' nin ve -O-Ph grubunun yapıdan ayrılarak bozulduğunu göstermektedir. Bu basamakta [CrSalen] şapkası liganddan ayrılmıştır. Kütle kaybı %17.14 olup, teorik olarak hesapladığımız (%19.47) değer ile uyum içindedir. İkinci bozunma basamağı 320 °C' da başlayıp 700 °C' dan sonra da devam ettiği için bu basamaktaki ayrıntılar grafikten edinilememiştir. Ancak ilk basamaktaki teorik ve deneysel verilerin uyum içinde olduğu görülmektedir (Şekil Ek B8).

ID8.5 kodlu ID8 bileşiğinin [FeSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA diyagramına göre, bozunmanın 4 basamakta gerçekleştiği görülmektedir. İlk basamakta 107-214 °C'de aralığında karboksilat grubunun bozulmasıyla CO₂ ortamdan uzaklaşmaktadır. Bu basamakta [FeSaloph] şapkası liganddan ayrılmıştır. Kütle kaybı %6.92 olup, teorik olarak hesapladığımız (%5.86) değer ile uyum içindedir. İkinci bozunma basamağı 214-387 °C aralığında olup, bu basamaktaki kütle kaybı %20.64 olup teorik olarak hesapladığımız (%20.39) değer ile uyum içerisindedir. Bu basamakta sayısal veriler kaliks[2]aren[2]triazin halkasındaki s-triazin grubuna süstitüe -O-Ph- ve -CO₂CH₃ grubunun yapıdan ayrıldığını göstermektedir. 387-560 °C aralığında gerçekleşen üçüncü basamaktaki kütle kaybı ise saloph grubunun bir kısmında meydana gelen kütle kaybıdır, ancak sayısal verilerle ayrıntılı olarak açıklanamamaktadır. Dördüncü ve son gözlenebilen bozunma basamağında 560-700 °C aralığında % 13.71 deneysel kütle kaybı olup, teorik olarak hesapladığımız (%14,25) ve kaliks[2]aren[2]triazin halkasının yapısını oluşturan m-dioksofenil grubunun yapıdan ayrılmasıyla gerçekleşmektedir. Grafikten de anlaşılaçağı gibi

ısıtma 700 °C’ da kesildiğinden dolayı tahminimize göre bundan sonraki bozunmalar molekülün geriye kalan organik kısmında olup, bozunmadan kalan kısım ise, literatürdeki verilerden [4, 67, 68, 91, 93, 94, 99] elde ettiğimiz sonuçlara göre Fe₃O₄ ve s-triazin halkası olacaktır. Görüldüğü gibi deneysel verilerle teorik hesaplamalar oldukça uyumludur (Şekil Ek B9).



KAYNAKLAR

1. Koç, Z.E., Uçan H.İ., “Complexes of iron(III) salen and saloph Schiff bases with bridging 2,4,6-tris(2,5-dicarboxyphenylimino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazin and 2,4,6-tris(4-carboxyphenyl imino-4'-formylphenoxy)-1,3,5-triazin”, *Transit. Met. Chem.*, 32: 597-602 (2007).
2. Koc, Z.E., “Complexes of iron(III) and chromium(III) salen and salophen Schiff bases with bridging 1,3,5-triazine derived multidirectional ligands” *J. Heterocyclic. Chem.*, 48, 4, 769-775 (2011).
3. Shiju, C., Arish, D., Bhuvanesh, N., Kumaresan, S., “Synthesis, characterization, and biological evaluation of Schiff baseplatinum(II) complexes”, *Spectrochim. Acta A*, 145, 213–222 (2015).
4. Uysal, Ş., Ucan, H.I., “The synthesis and characterization of melamine based Schiff bases and its trinuclear [salen/salophenFe(III)] and [salen/salophen-Cr(III)] capped complexes” *J. Inc. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 65, 3, 299–304 (2009).
5. Vlore DEMELEZİ, “Tetraoksokaliks[2]Aren[2] Triazin-Bazlı Kiral Bileşiklerinin Sentezi ve Enantiyoselektif Reaksiyonlarda Katalizör Olarak Kullanımı” Yüksek lisans Tezi, *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*. KONYA (2018).
6. Bozkurt, S., Türkmen, M.B., “New chiral oxo-bridged calix[2]arene[2]triazine for the enantiomeric recognition of a-racemic carboxylic acids” *Tetrahedron: Asymmetry* 27, 443–447 (2016).
7. Bozkurt, S., Halay, E., “Synthesis, application and AIE properties of novel fluorescent tetraoxocalix[2]arene[2]triazine: The detection of a hazardous anion, cyanate” *Tetrahedron* 76, 131647, (2020).
8. Wang, M-X., Yang, H-B. “A General and High Yielding Fragment Coupling Synthesis of Heteroatom-Bridged Calixarenes and the Unprecedented Examples of Calixarene Cavity Fine-Tuned by Bridging Heteroatoms” *J. Am. Chem. Soc.* 126, 15412-15422 (2004).
9. Yang, H-B, Wang, D-X, Wang, Q-Q., Wang, M-X., “Efficient Functionalizations of Heteroatom-Bridged Calix[2]arene[2]triazines on the Larger Rim” *J. Org. Chem.*, 72, 3757-3763 (2007).
10. Genc, H.N., Ozgun, U., Sirit, A. “Chiral tetraoxacalix[2] arene[2]triazine-based organocatalysts for Enantioselective Aldol reactions” *Tetrahedron Letters* 60, 1763–1768 (2019).

11. Leelavathy, C., Arulantony, S., “Synthesis, spectral characterization and biological activity of metal(II) complexes with 4-aminoantipyrine derivatives”, ***Spectrochimica acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy***, 113, 346-355, (2013).
12. Al-Zoubi, W., “Biological Activities of Schiff Bases and their complexes: A review of recent Works”. ***International Journal of Organic Chemistry***, 3, 73-95 (2013).
13. Tadele, K.T., “Antioxidant Activity of Schiff Bases and Their Metal Complexes: A Recent Review.” ***Journal of Pharmaceutical and Medicinal Research***, 3 (1), 73-77 (2017).
14. Pervaiz, M., Yousaf, M., Ahmad, I., Munawar, A., “Synthesis, spectral and antimicrobial studies of amino acid derivative Schiff base metal (Co, Mn, Cu, and Cd) complexes.” ***Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy***, 206, 642–649 (2019).
15. Munawar, K.S., Haroon, S.M., Hussain, S.A., Raza. H., “Schiff Bases: Multipurpose Pharmacophores with Extensive Biological Applications.” ***Basic and Applied Sciences***, 14, 217-229 (2018).
16. Ashraf, M., Mahmood, K., Wajid, A., “Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases.” ***IPCBEE***, 10, 1–7 (2011).
17. Özbülbul, A., “Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, ***Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Adana (2006).
18. Hadjoudis, E., Moustakali, M., I., and Xexakis, J., “Effect of crystal and molecular structure on the thermochromism and photochromism of some salicylidene-2-aminopyridines”, ***Srael J. Chem.***, 21, 202-207 (1979).
19. Uyar, T., “Organik Tepkimeler” ***OkanYayıncılık***, Ankara (1988).
20. Balkan, S., Tezcab, Aydoğan, C., “H-kelatları kütle spektrometresi ile Schiff bazlarında inceleme”, ***Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi***, Istanbul, 3, 68-89 (1986).
21. Moffet, R.B., Hoehn, W.M., “Analgesics .2. The Grignard Reaction with Schiff Bases” ***J. Am. Chem. Soc.***, 69, 1792-1794 (1947).
22. Menderos, A., Dominiquez, S., Hernandez, M. R., “Coordinating ability of phenylenediamines” ***Coordination Chemistry Reviews***, 193-195, 913-939 (1999).
23. Koçer, S. “Liken Metaboliti Usinik Asitin Bazı Aril-Aminofenoller ile Schiff Bazları Türevleri ve Antimikrobiyal Aktivitelerinin Araştırılması.” Yüksek Lisans Tezi, ***Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Kilis (2012).

24. Öztürk, N.S., “Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması”, Doktora Tezi, *İ.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (1998)
25. Oskay, E. “Organik Kimya” *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara, A-42, 243 (1990).
26. Aydoğan, F., Öcal, N., Turgut, Z. ve Yolacan, C., “Transformations of Aldimines Derived From Pyrrole-2-carbaldehyde, Synthesis of Thiazolidino-fused Compounds” *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22, 5, 476-480 (2001).
27. March, J. “Advanced Organic Chemistry” *Wiley*, NY, USA (1972).
28. Miessler, G. L., Va Terr, D. A. “İnorganik Kimya” *Palme Yayıncılık*, Adana (2002).
29. Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N., & Simionescu, C. I. “Synthesis and characterization of some alifatic-aromatic poly(Schiff base)s.” *Eur. Polym. J.* 37, 2213-2216 (2001).
30. Fishwick, B., Griffiths, J. ve Hill, J., “Coupling of Diazonium Ions to Schiff’s Bases”, *Journal of Chemical Research(s)*, 24-25. (1991).
31. Kirk, R.E., Othmer, D.F. “Encyclopedia of Chemical Technolog”, 12, USA (1954).
32. Fernández-G, J.M., del Rio-Portillo, F., Quiroz-García, B., Toscano, R.A., Salcedo, R., “The Structures of Some Orto-Hydroxy Schiff Base Ligands”, *J. Mol. Struct.*, 561, 197-207 (2001).
33. Krygowski, T.M., Woźniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kolodziejski, W., Grech, E., Szady, A., “Through-Resonance Ionic Hydrogen Bonding in 5-Nitro-N-salicylideneethylamine”, *Journal Physical Chemistry A*, 101, 9399-9404 (1997).
34. Nathan, L.C., Traina, C.A., “Tautomerism in Complexes with Neutral Tetradentate Schiff Base Ligands: The X-Ray Structures of Cadmium(II) Nitrate Complexes of Bis(Acetylacetone)-M-Phenylenediimine and Bis(Acetylacetone)-P-Phenylenediimine”, *Polyhedron*, 22, 3213-3221 (2003).
35. Hovey, R.J., O’Connell, J.J. ve Martell, A.E., “Inner Complex Chelates. II. Analogs and Polar Substituted Analogs of Bisacetylacetoneethylenediimine and its Metal Chelates”, *J. Am. Chem. Soc.*, 81,3189-3192 (1959).
36. Yamada, S. Nishikawa, N., Sci. Rep., Coll. Gen. Educ. *Osaka Univ.*, 45, 615, (1973).
37. Papic, S., Koprivanac, N., Grabaric, Z., Parac-Osterman, D., “Metal Complex Dyes of Nickel with Schiff Bases”, *Dyes Pigment*, 25, 299-240 (1994).

38. Kopel, E., "The Reactions of Ketone Diethyl acetal with Cyanuric Chloride", *Olin Mathiesson Chem. Corp.*, 26, 4705 (1998).
39. Grabaric, Z., Lazarevic, Z., Koprivanac, N., "Simultaneous 1st-Derivative Spectrophotometric Determination of Nickel and Manganese Complexes with 2- (2-Pyridylmethyleneamino)Phenol", *Anal. Lett.*, 26, 2455-2471 (1993).
40. Parashar, R.K., Sharma, R.C. and Mohan, G., "Biological-Activity of Some Schiff-Bases and their Metal-Complexes", *Biolg. Trace Elem. Res.*, 23, 145-150 (1990).
41. Wang, Z., Wu, Z.S., Yen, Z.H., Le, Z.F., Zhu, X.D., Huang, Q.H., "Synthesis, Characterization and Antifungal Activity of Copper(II), Zinc(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes Derived from 2-Chlorobenzaldehyde and Glycine", *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 24, 1453-1460 (1994).
42. Aysun AYDINLI ESEN "Bazı Schiff Bazlarının Antimikrobiyal Aktiviteleri" Yüksek Lisans Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara (2006).
43. Salman, S. R., Forront, R. D. and Lindon, J. C., "Studies of tautomerism in 2-hydroxynaphthaldehyde Schiff-bases by multinuclear magnetic-resonance", *Spektrosc. Lett.*, 9, 1071-1078 (1991).
44. Hendawy, A. M. Alkubaisi, A.H., "Ruthenium(II) complexes of O,N-donor Schiff base ligands and Their use as catalytic organic oxidants", *Polyhedron*, 12, 2343-2350 (1993).
45. Blower, P. J., "Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting", *Transit. Met. Chem.*, 23, 109-112 (1998).
46. Birbiçer N. "Suda Çözünülebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyar Madde Özelliklerinin İncelenmesi" Doktora Tezi, *Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü* 69s, Adana (1998).
47. Rothkopf., H. W., Woecherle, D. "Azomethine metal-komplex pigments". *Chem. Abst.*, (88) 84852 (1978).
48. Orthmer, K., "Encyclopedia of Chemical Technology". 2nd Edn., 16, 795-804. (1968).
49. Smith, K, Hammond, M.E.W., James, D.M., Ellison, I.J. Hutchings, M.G., "Regiospecific Synthesis of 1-Substituted 1,2,4-Triazoles by Reaction of 1,2,4-Triazole with Aldehydes", *Chem. Lett.*, 3, 351-354 (1990).
50. Allan, J.R., Gardner, A.R., McCloy, B., Smith, W.E., "Structural and Thermal Studies of the Chlorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and an Assessment of their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene", *Thermoch. Acta*, 208, 125-131 (1992).

51. Cédric MONGIN, “Synthèse et étude de cages moléculaires photo-modulables et génération de nano-cristaux d’or par photo-catalyse supramoléculaire” Ecoles Doctorales des Sciences Chimiques, *L’UNIVERSITÉ BORDEAUX I*, Fransa (2013)
52. Blotny, G. “Recent applications of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine and its derivatives in organic synthesis” *Tetrahedron*, 62, 9507–9522 (2006).
53. Ziya Erdem KOÇ “Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi” Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, KONYA (2006)
54. Emel ERDEN, “Bazı Simetrik\Asimetrik s-Triazin Türevlerinin Sentezi ve UV, IR Absorbsiyon Spektrumlarının Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, ADANA (1995).
55. Yuste, C., Canadillas-Delgado, L., Labrador, A., Delgado, F.S., Ruiz-Perez, C., Lloret, F., Julve, M., “Low-Dimensional Copper(II) Complexes with the Trinucleating Ligand 2,4,6-Tris(di-2-pyridylamine)-1,3,5-triazine: synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties”, *Inorg. Chem.* 48, 6630-6640 (2009).
56. Gamez, P., Hoog, D.P., Dressen W.L., Reedijk, J., “New Polydentate and Poly nucleating N-donor Ligands from Amines and 2,4,6-Trichloro-1,3,5- triazine”, *Tetrahedron Letters*, 43, 6783 (2002).
57. Carofiglio, T., Varotto, A., Tomellato, U., “One-Pot Synthesis of Cyanuric Acid-Bridged Porphyrin–Porphyrin Dyads” *J. Org. Chem.*, 69, 8121 (2004).
58. De Hoog, P., Gamez, P., Driessen, W.L., Reedijk, J., “New polydentate and polynucleating N-donor ligands from amines and 2, 4, 6-trichloro-1, 3, 5-triazine” *Tetrahedron Letters*, 43 (38) 6783-6786 (2002).
59. Piguet, C., Williams, A.F., Bernardinelli G., Moret, E., Bunli, J-C.G., “130. Structural and Photophysical Properties of Lanthanide Nitrate 1 :1 Complexes with Planar Tridentate Nitrogen Ligands Analogous to 2,2': 6',2"-Terpyridine” *Helv. Chim.Acta*, 75, 1697 (1992).
60. Dudley, J. R., Thurston, J. T., Schaefer, F. C., Holm-Hansen, D., Hull, C. J., Adams, P., “Cyanuric Chloride Derivatives. I. Amino Chloros-triazine” *J. Am. Chem. Soc.* 73, 2986–2990 (1951).
61. Banks, C. K., Gruhzt, O. M., Tillitson, E. W., Controulis, J., “Arylaminoheterocycles. III. Arsenicals of Anilino-triazines” *J. Am. Chem. Soc.* 66, 1771–1775 (1944).
62. Mattson, R. J., Denhart, D. J., Catt, J. D., Dee, M. F., Deskus, J. A., Ditta, J. L., Epperson, J., Dalton King, H., Gao, A., Poss, M. A., Purandare, A., Tortolani, D., Zhao, Y., Yang, H., Yeola, S., Palmer, J., Torrente, J., Stark, A., Johnson, G.,

- “Aminotriazine 5-HT₇ antagonists” *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **14**, 4245–4248 (2004).
63. Grundmann, C., Beyer, E., “Triazines. VII. The Reaction of Cyanuric Chloride with Lithium Aluminum Hydride” *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1948–1949 (1954).
 64. Dudley, J.R., Thurston, J.T., Schaefer, F.C., Hull, C.J., Hansen, D.H. Adams, P., “Cyanuric Chloride Derivates. VII. Transesterification Reactions of Alkoxy-s-triazines. Polyammeliide Ethers”, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2999 (1950).
 65. Dalelio, G.F., Becker, R.H., “Preparation of Some Sulfonylhydrazide Derivatives of s-Triazine”, *Dept. Chem. Un. Notre Dame*, **24**, 1959 (1959).
 66. Kober, E., “The Reactions of Ketone Diethyl acetal with Cyanuric Chloride”, *Olin Mathiesson Chem. Corp.* **26**, 4705 (1961).
 67. Uysal, Ş., Koç, Z.E. “Synthesis and characterization of dopamine substitute tripodal trinuclear [(salen/salophen/salpropen)M] (M)Cr(III), Mn(III), Fe(III) ions) capped s-triazine complexes: Investigation of their thermal and magnetic properties” *J. Mol. Struct.* **1109**, 119-126 (2016).
 68. Oguzhan Tekin, Saban Uysal, “Synthesis and Characterizations of s-Triazine Polymeric Complexes Including Epoxy Groups: Investigation of Their Magnetic and Thermal Properties” *J Inorg Organomet Polym.* **29**, 1701-1715 (2019).
 69. Neslihan Orhan Karakaya, Saban Uysal, “The synthesis and characterization of s-Triazine polymer complexes containing epoxy groups”, *J. Mol. Struct.* **1203**, 127370 (2020).
 70. Gutsche, D. “Calixarene: A Personal History-In. Calixarenes in the Nanoworld”, *Springer*, Dordrecht, 1-19 (2007).
 71. Gutsche, C.D. “Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes” *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, London (1989).
 72. Gutsche, C. D., Iqbal, M., “p-tert-Butylcalix[4]arene”, *Org. Syn.* **68**, 234-237 (1990).
 73. Stewart, D. R.; Gutsche, C. D., “The One-Step Synthesis of p-tert-Butylcalix [5]arene”, *Org. Prep. Proced. Int.*, **25**, 137-139 (1993).
 74. Gutsche, C.D., “Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes”; *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge, London (1989).
 75. Asfari, Z., Böhmer, V., Harrowfield, M. McB., Vincens, J. “Calixarenes” *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht (2001).

76. Jaime, C., Demendoza, J., Prados, P., Nieto, P.M., Sanchez, C. "C-13 NMR Chemical-Shifts-A Single Rule to Determine the Conformation of Calix[4]arenes". *J. Org. Chem.* 56(10): 3372-3376 (1991).
77. Stewart, D.R., Krawiec, M., Kashyap, R.P., Watson, W.H., Gutsche, C.D. "Conformational Characteristics of Ethers and Esters of p-tert-Butylcalix[5]arene" *J. Am. Chem. Soc.*, 117(2): 586-601 (1995).
78. Happel, G., Mathiasch, B., K mmerer, H. "Preparation of Some Cyclo(Oligo[(2-Hydroxy-1,3-Phenylene)Methylene])S—Spectroscopic Analysis of Their Pseudorotation". *Makromolekulare Chemie* 176: 3317-3334 (1975).
79. Gutsche, C.D., Bauer, L.J. "Calixarenes. 14. The Conformational Properties of the Ethers and Esters of the Calix[6]arene and the Calix[8]arene." *J. Am. Chem. Soc.*, 107: 6059-6063 (1985).
80. Tabakci, M., Tabakci, B., Dincer Beduk, A., "Synthesis and application of an efficient calix[4]arene-based anion receptor bearing imidazole groups for Cr(VI) anionic species", *Tetrahedron*, 68, 4182-4186 (2012).
81. Conforth, J.W., Morgan, E.D., Potts K.T., Rees R.J.W., "Preparation of antituberculous polyoxyethylene ethers of homogeneous structure" *Tetrahedron*, 29, 1659-1667 (1973).
82. Gutsche, C.D. (1989) "Monograph in supramolecular Chemsitry: Calixarenes", *The Royal Society of Chemsitry*, Cambridge, London, 1-26.
83. Conforth, J.W., Hart, P.D., Nicholls, G.A., Rees, R.J.W., Stock, J.A., Brit. J., *Pharmacol.*, 10, 73 (1955).
84. Lowe, C.R., Yang, X., "Synthesis of Novel Rigid Triazine-Based Calix[6]arenes", *Tetrahedron Letters*, 44, 1359 (2003).
85. He, X., Ge, X.W., Wong, M., Zhang, Z., "Polystyrene /melamine- formaldehyde hollow microsphere, composite by self-assembling of latex particles at emulsion droplet interface" *Polymer*, 46, 7598-7604 (2005).
86. Liang, H., Asif, A., She, W., "Termal degradation and flame retardancy of a novel methacrylated phenolic melamine used for UV curable flame retardant coatings" *Polym. Degrad. Stabil.*, 87, 495-501 (2005).
87. Q. Fang, X. Ding, X. Wu, L. Jiang, "Synthesis and characterization of a novel monomer containing two allylphenoxy groups and one s-triazine ring and the properties of its copolymer with 4,4 -bismaleimidodiphenylmethane (BMDPM)", *Polymer*, 42, 7595–7602 (2001).
88. Kopel, P., Sindelar, Z., Klicka, R., "Complexes of iron(III) salen and saloph Schiff bases with bridging dicarboxylic and tricarboxylic acids", *Transit. Metal Chem.*, 23, 2: 139– 142 (1998).

89. Uysal, S., Koc, Z.E., "Synthesis and characterization of dendrimeric melamine cored [salen/salophFe(III)] and [salen/salophCr(III)] capped complexes and their magnetic behaviors" *J. Hazard. Mater.*, 175 (1-3) 532-539 (2010).
90. Uysal, Ş., Uçan, H.I., "The synthesis and characterization of single substitute melamine cored Schiff bases and their [Fe(III) and Cr(III)] complexes" *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 68, 1, 165-173 (2010).
91. Uysal, Ş., Uçan, H.I., "The Synthesis and Characterization of Melamine Based and [Fe/CrSalen] or [Fe/CrSalophen] Capped Polimer Schiff Base Complexes" *J Inorg Organomet Polym.*, 20, 4, 720-726 (2010).
92. Uysal, Ş., "Synthesis of melamine based polymer complexes and their thermal degradations and magnetic properties" *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 76, 1-2, 223-230 (2013).
93. Koc, Z.E., Uysal, S., "Synthesis and characterization of dendrimeric bridged salen/saloph complexes and investigation of their magnetic and thermal behaviors", *Helv. Chim. Acta*, 93, 5, 910-919 (2010).
94. Koç, Z.E., Uysal, Ş., "Synthesis and Characterization of Tripodal Oxy-Schiff base (2,4,6-Tris(4-Carboxymethylenephénylimino-4'-formylphenoxy)-1,3,5-triazine) and the Thermal and Magnetic Properties of its Fe(III)/Cr(III) Complexes", *J Inorg Organomet Polym*, 21, 3, 400-406 (2011).
95. Uysal, Ş., Koç, Z.E., Çelikbilek, Ş., Uçan, H.I., "Synthesis of star-shaped macro molecular schiff base complexes having melamine cores and their magnetic and thermal behaviors", *Synth. Commun.*, 42, 7, 1033-1044 (2012).
96. Uysal, Ş., Uçan, H.I., "The synthesis and characterization of 2,4,6-tris(3,4-dihydroxybenzimino)-1,3,5-triazine and its [salen/salophenFe(III)] and [salen/salophen Cr(III)] capped complexes", *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 65, 3, 403-409 (2009).
97. Uysal, S., Kurşunlu, A.N., "The Synthesis and Characterization of Star Shaped Metal Complexes of Triazine Cored Schiff Bases: Their Thermal Decompositions and Magnetic Moment Values", *J Inorg Organomet Polym*, 21, 2, 291-296 (2011).
98. Uysal, Ş., Koç, Z.E., "The synthesis and characterization of (MSalen/salophen/saldeta/ salpy) [M=Fe(III) or Cr(III)] capped heteromultinuclear schiff bases-dioxime Ni(II) complexes: Their thermal and magnetic behaviours" *J. Mol. Struct.*, 1165, 14-22 (2018).

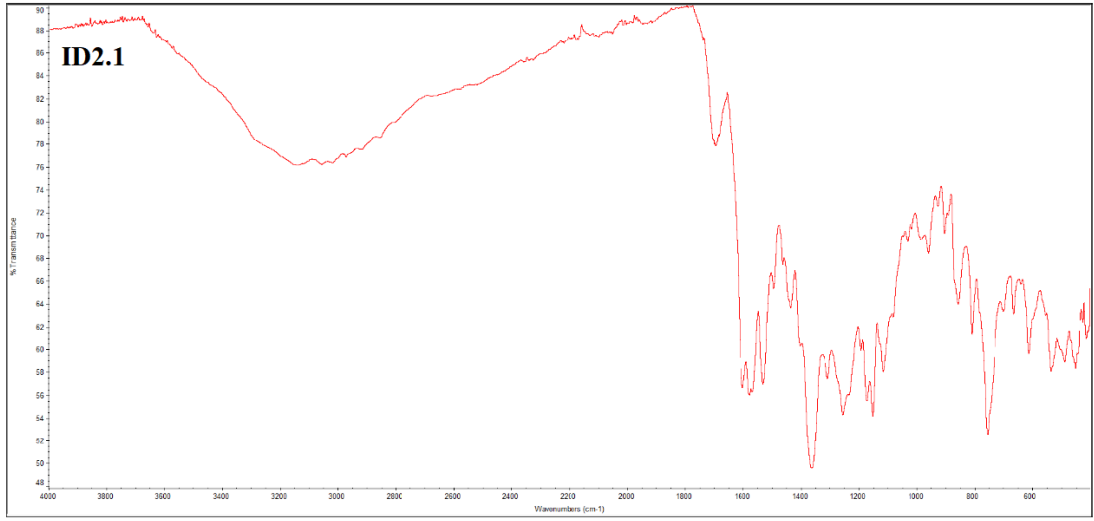
99. İşçi, B., Uysal, Ş. “The synthesis and Characterization of [M(Salen/Salophen/Saldeta)] [M= Cr(III), Mn(III) or Fe(III)] capped s-triazine cored tripodal trinuclear Schiff Base complexes” *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 92, 281–299 (2018).
100. Figgis, B.N., Nyholm, R.S., “Magnetochemistry. Part II. The temperature-dependence of the magnetic susceptibility of bivalent cobalt compounds” *Journal of the Chemical Society*, 338-345 (1959).
101. Griffith, J.S., Orgel, L.E., “The residual paramagnetism and nuclear magnetic resonance spectra of cobaltic complexes” *Transactions of the Faraday Society*, 53, 601-606 (1957).
102. Cemal Kaya, “İnorganik Kimya (Cilt II)”, *Palme Yayıncılık*, Sy: 340, Ankara (2011).
103. Lever, A.B.P., “Charge transfer spectra of transition metal complexes” *J. Chem. Educ.*, 51, 612-616, (1974).



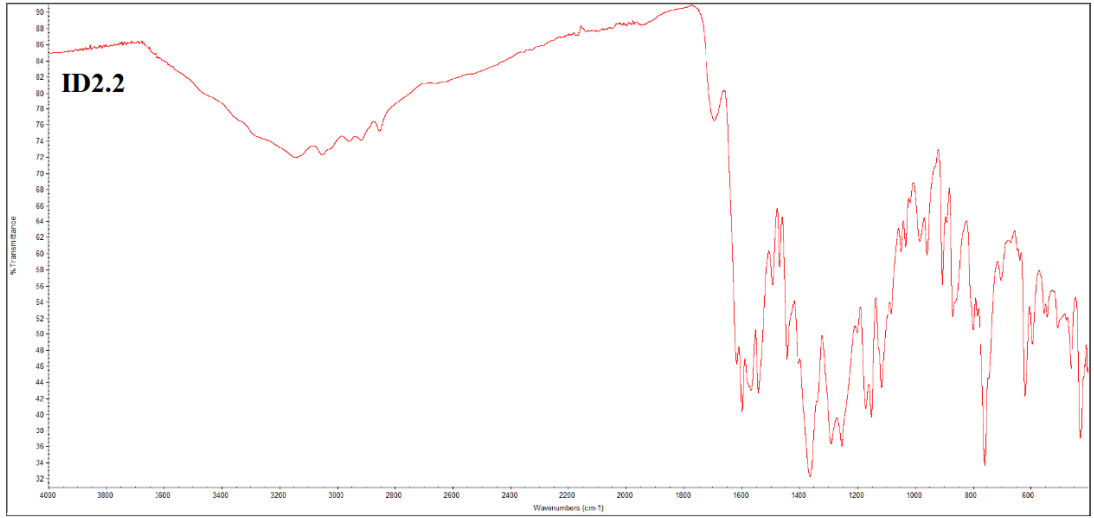
EK AÇIKLAMALAR

EK AÇIKLAMALAR A.

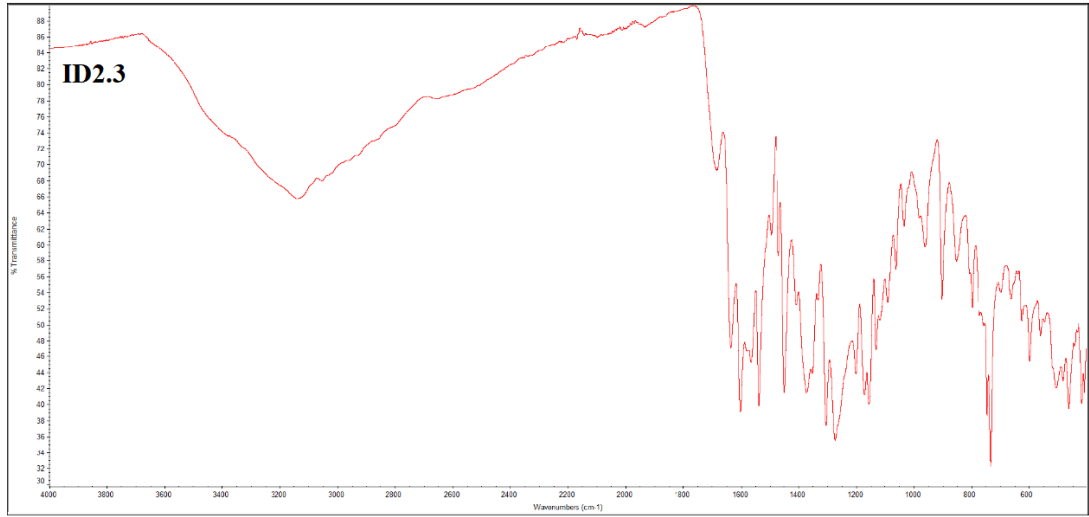
KOMPLEKSLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI



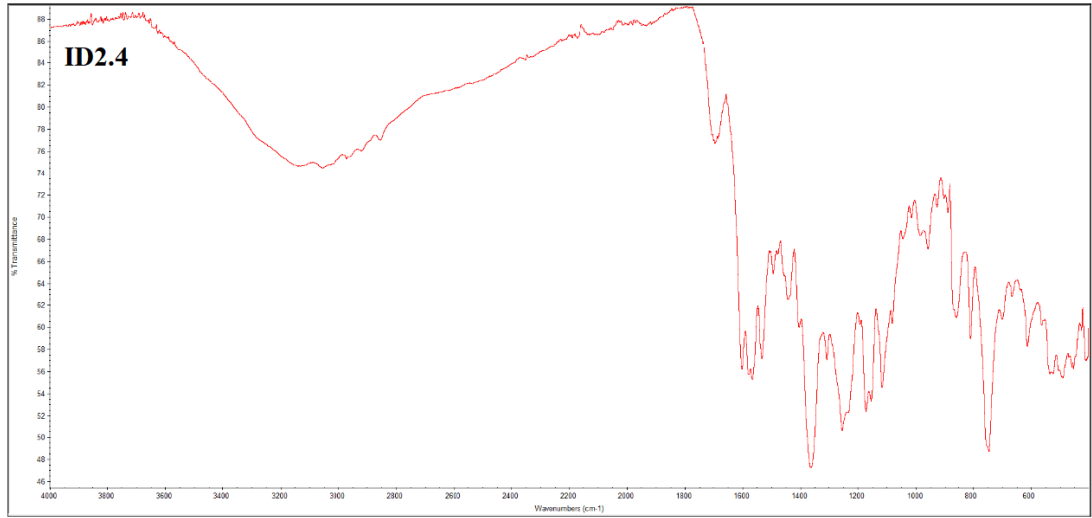
Şekil Ek A.1. ID2 Ligandının [CrSalen] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



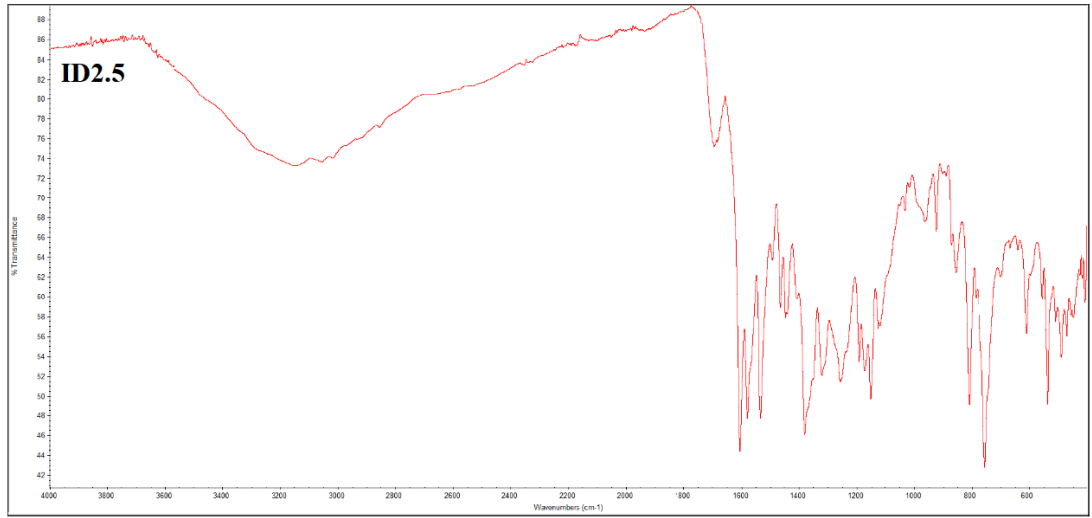
Şekil Ek A.2. ID2 Ligandının [FeSalen] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



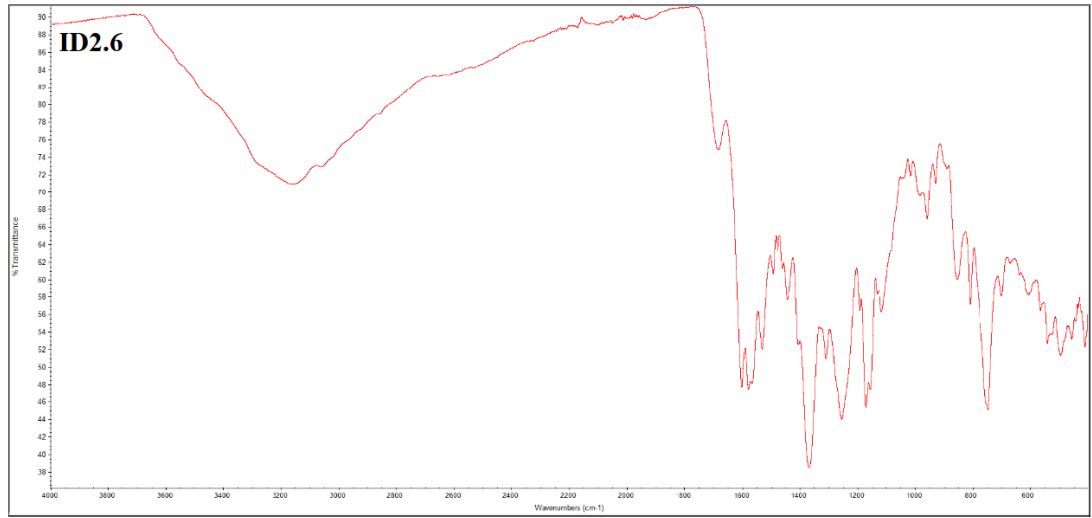
Şekil Ek A.3. ID2 Ligandının [CoSalen] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



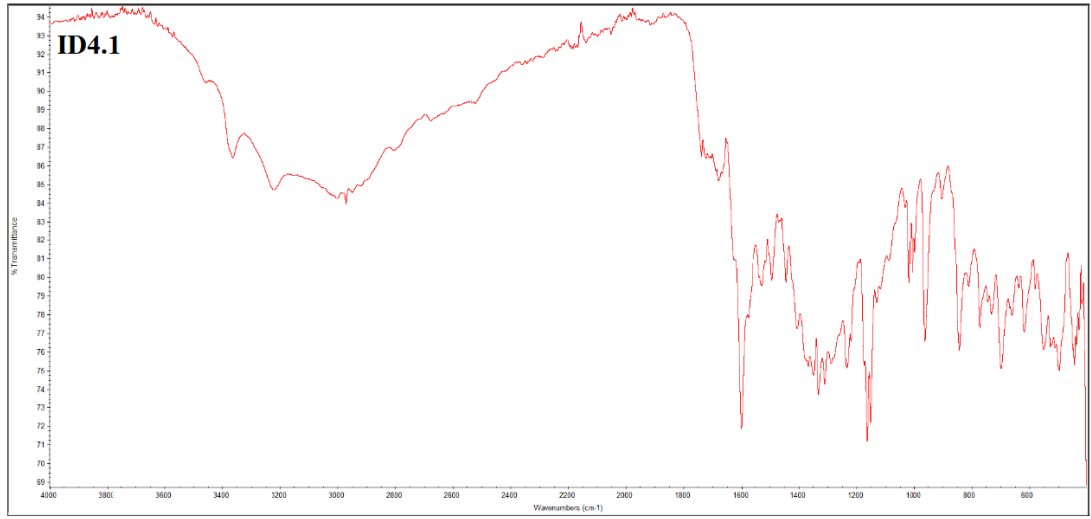
Şekil Ek A.4. ID2 Ligandının [CrSaloph] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



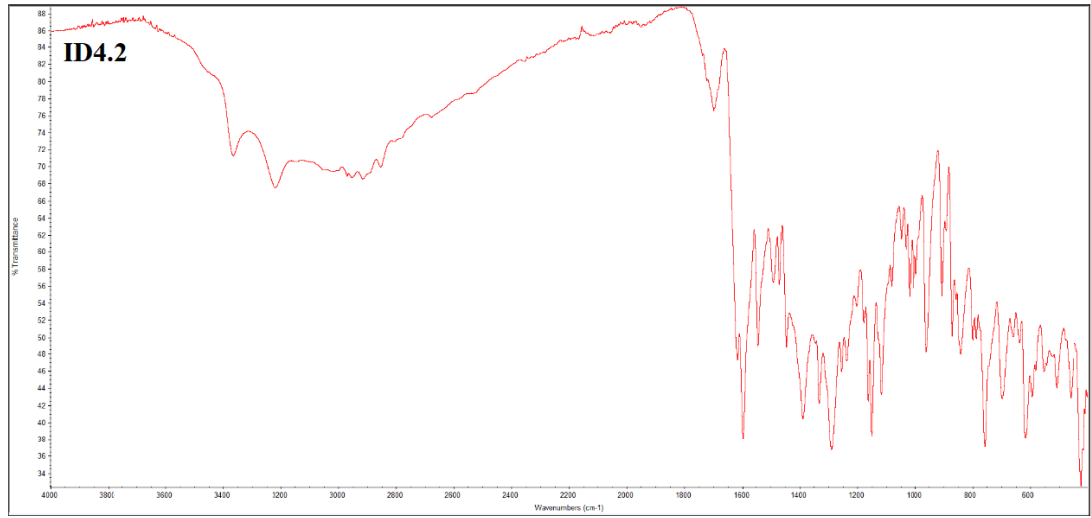
Şekil Ek A.5. ID2 Ligandının [FeSaloph] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



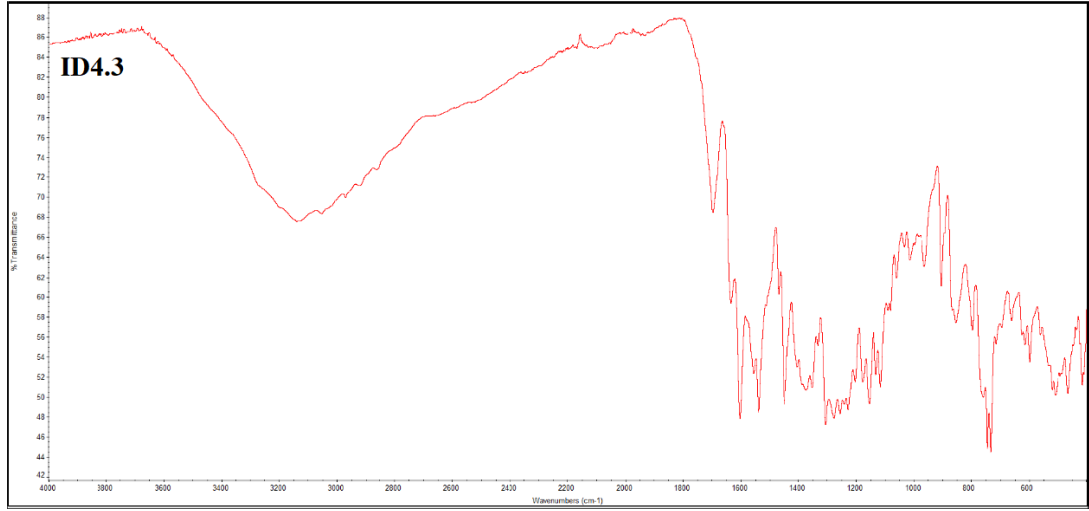
Şekil Ek A.6. ID2 Ligandının [CoSaloph] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



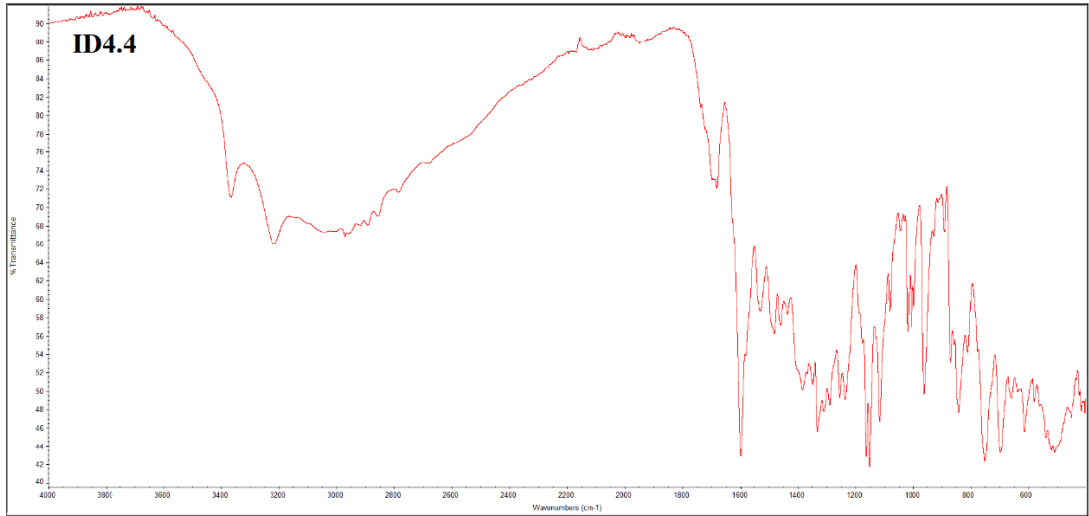
Şekil Ek A.7. ID4 Ligandının [CrSalen] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



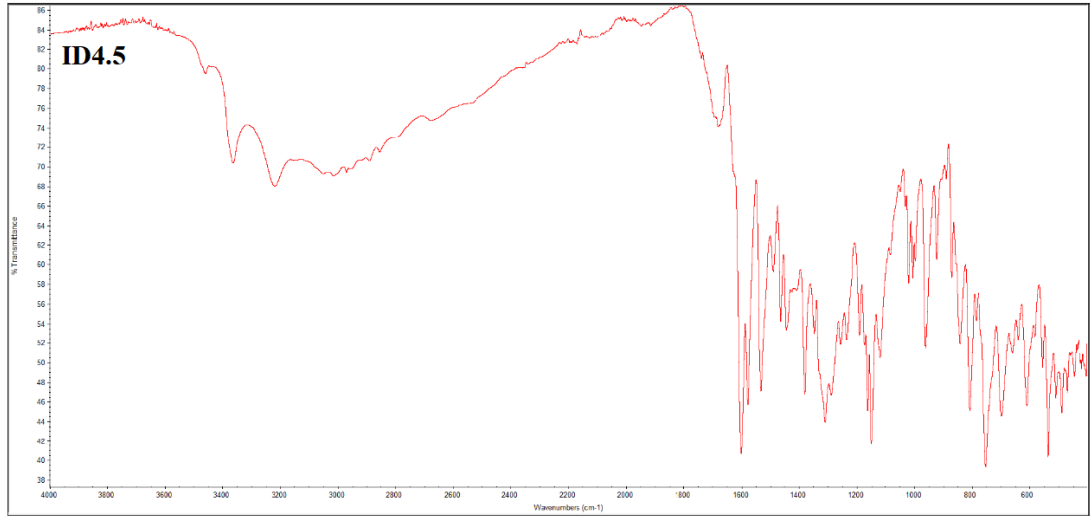
Şekil Ek A.8. ID4 Ligandının [FeSalen] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



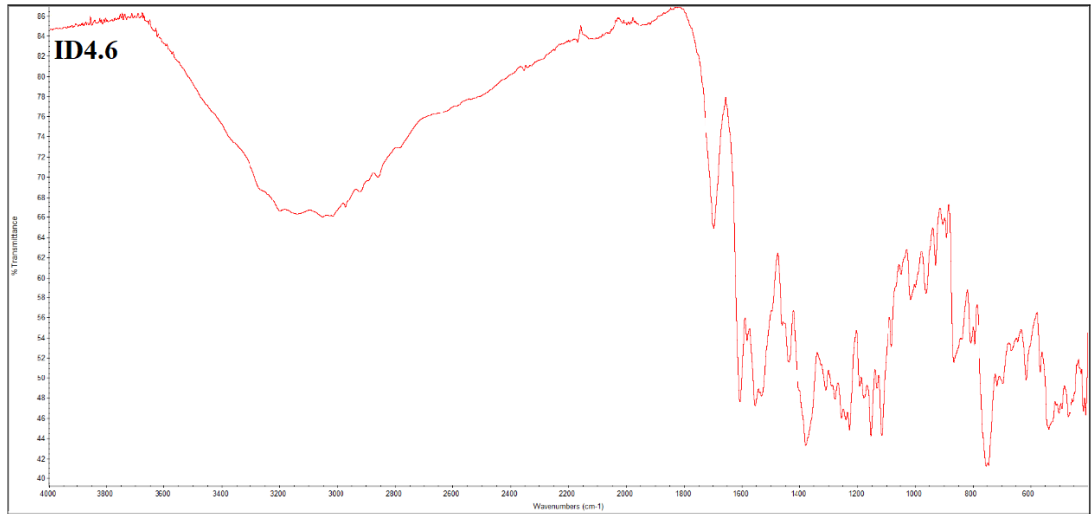
Şekil Ek A.9. ID4 Ligandının [CoSalen] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



Şekil Ek A.10. ID4 Ligandının [CrSaloph] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



Şekil Ek A.11. ID4 Ligandının [FeSaloph] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



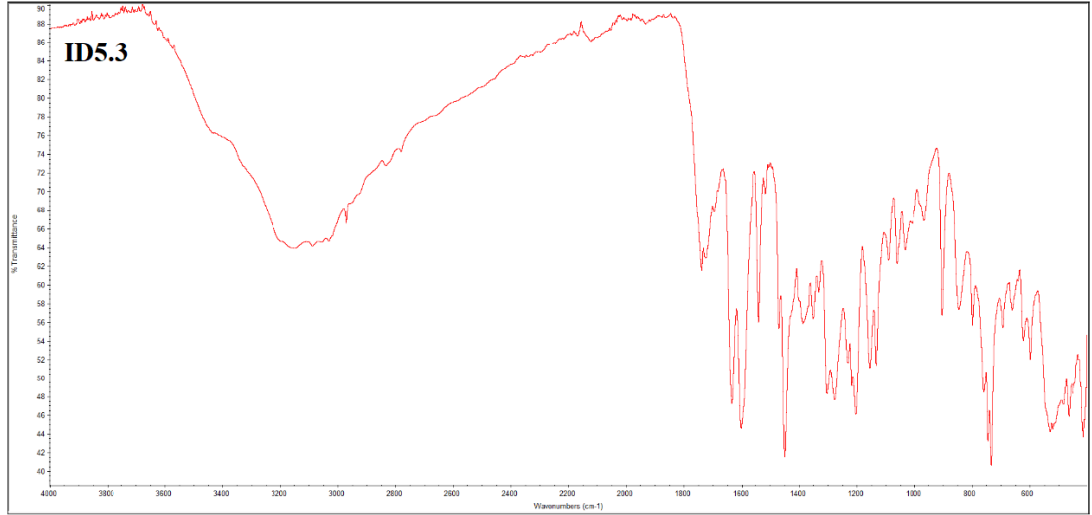
Şekil Ek A.12. ID4 Ligandının [CoSaloph] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



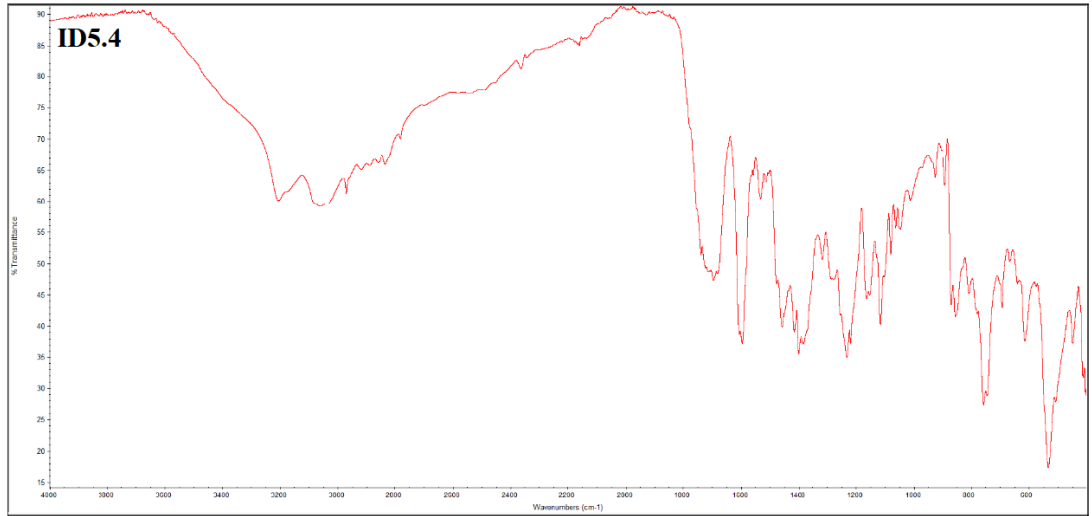
Şekil Ek A.13. ID5 Ligandının [CrSalen] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



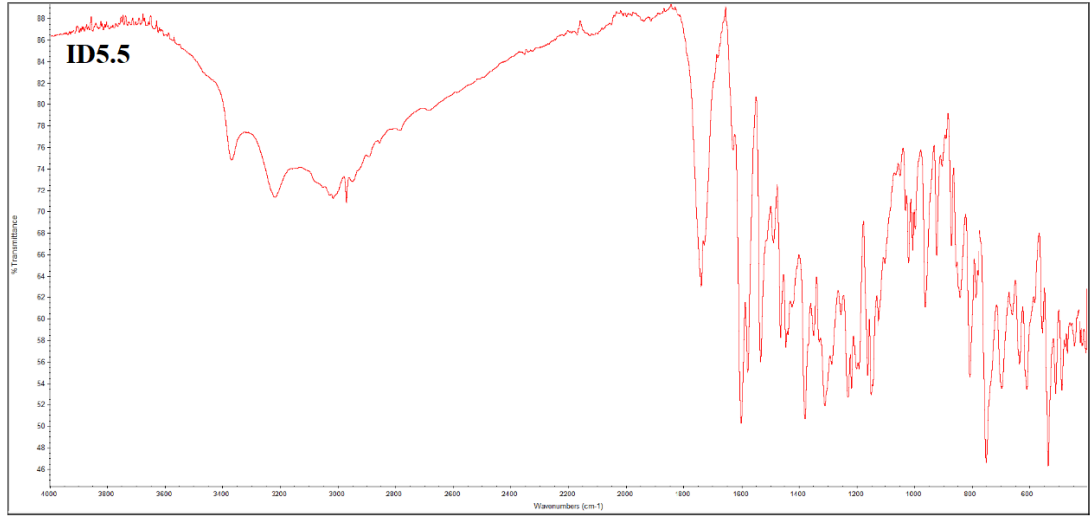
Şekil Ek A.14. ID5 Ligandının [FeSalen] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



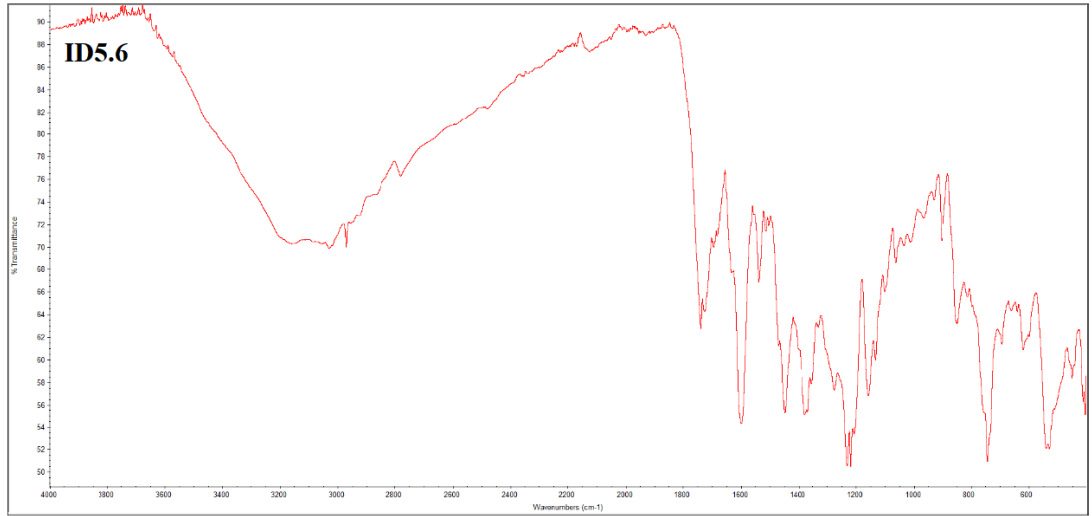
Şekil Ek A.15. ID5 Ligandının [CoSalen] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



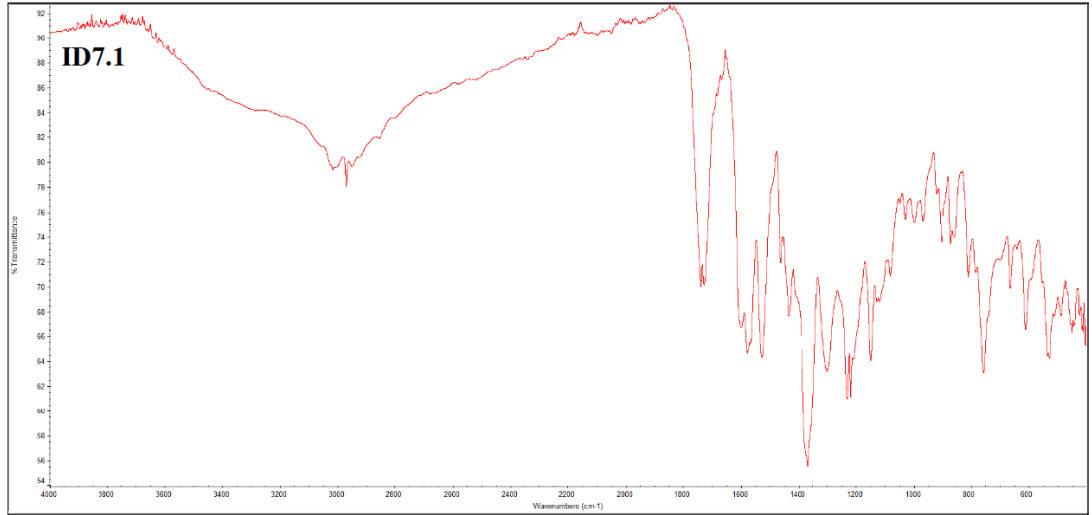
Şekil Ek A.16. ID5 Ligandının [CrSaloph] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



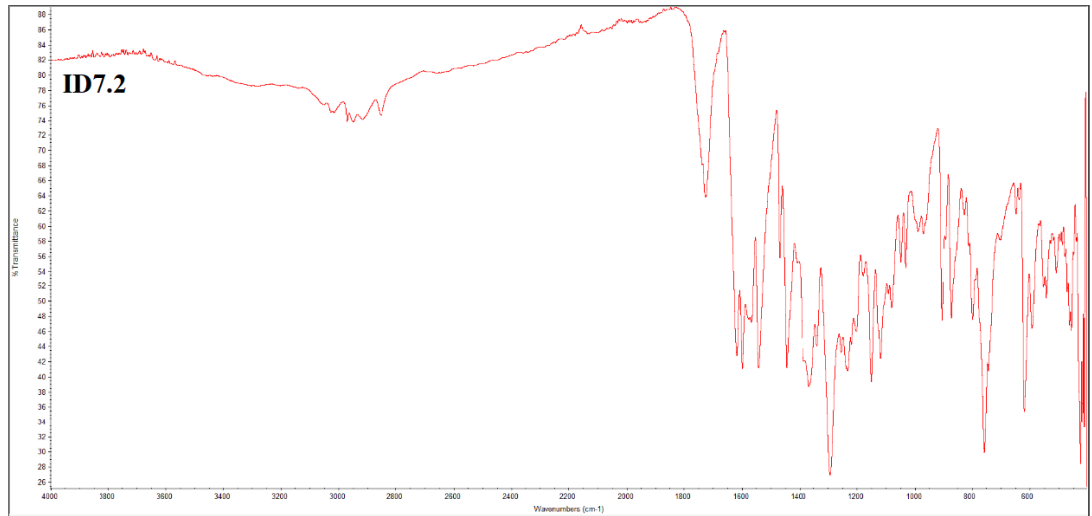
Şekil Ek A.17. ID5 Ligandının [FeSaloph] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



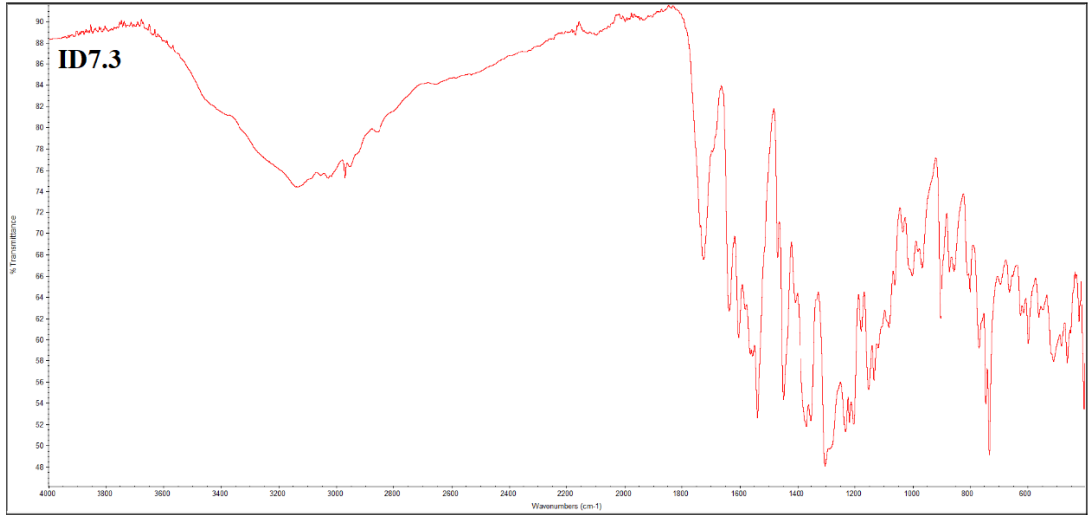
Şekil Ek A.18. ID5 Ligandının [CoSaloph] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



Şekil Ek A.19. ID7 Ligandının [CrSalen] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



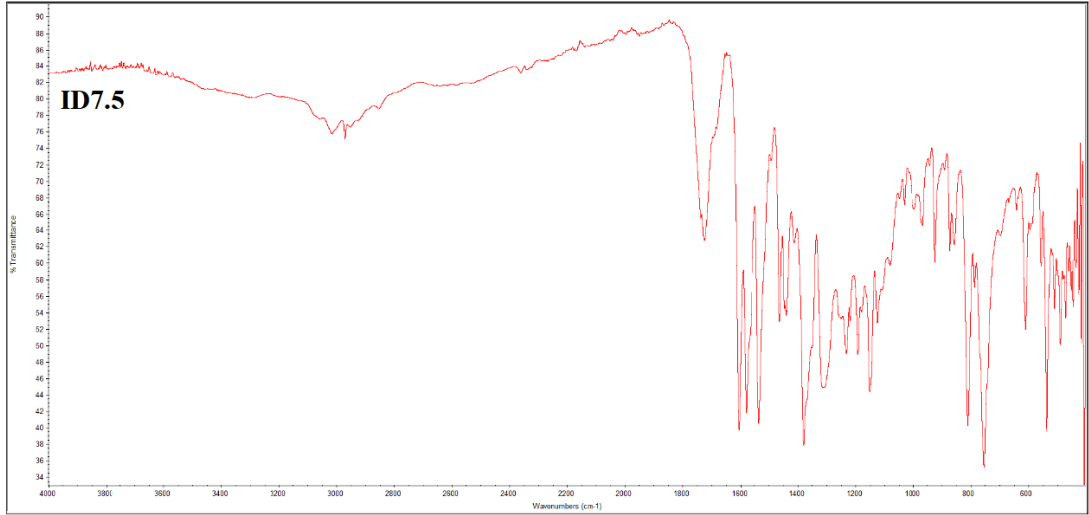
Şekil Ek A.20. ID7 Ligandının [FeSalen] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



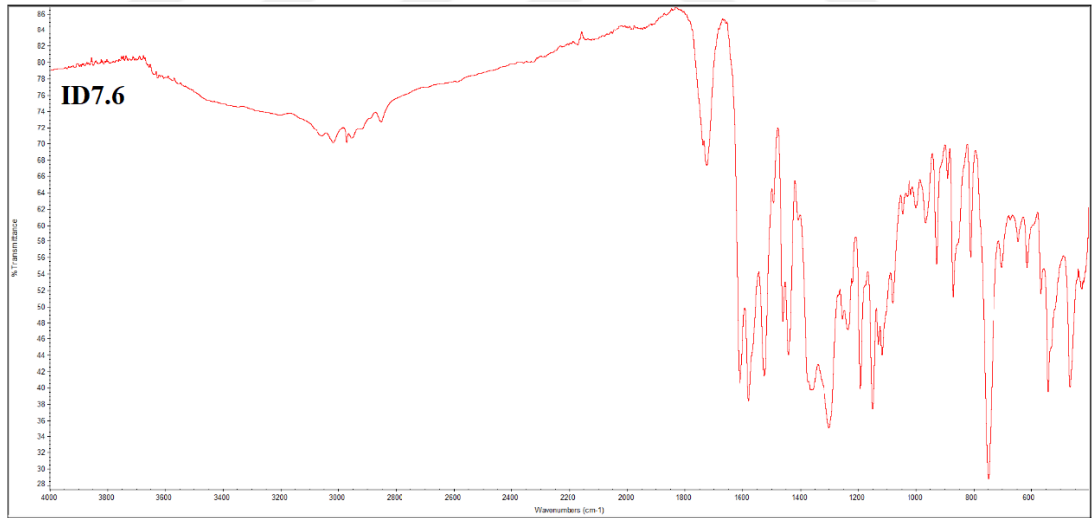
Şekil Ek A.21. ID7 Ligandının [CoSalen] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



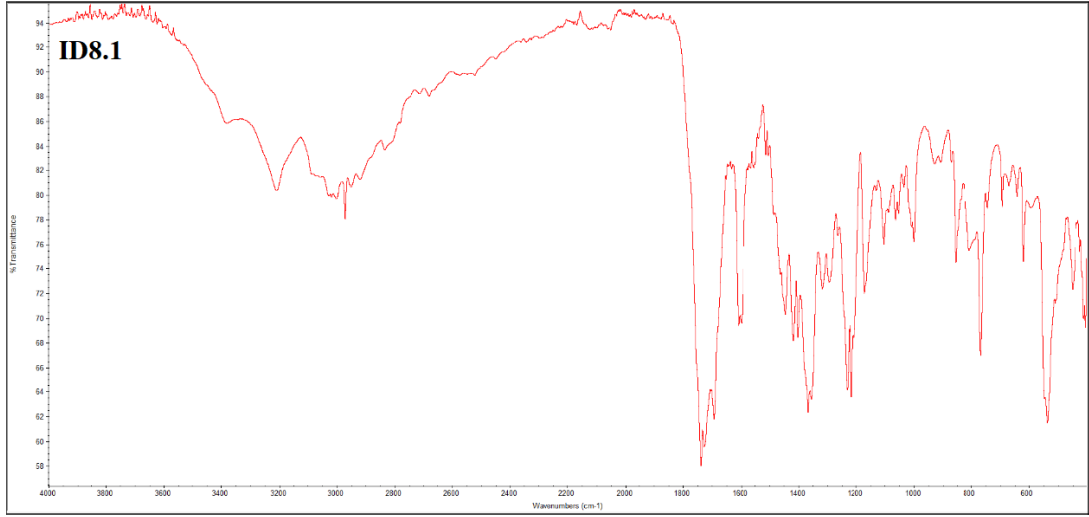
Şekil Ek A.22. ID7 Ligandının [CrSaloph] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



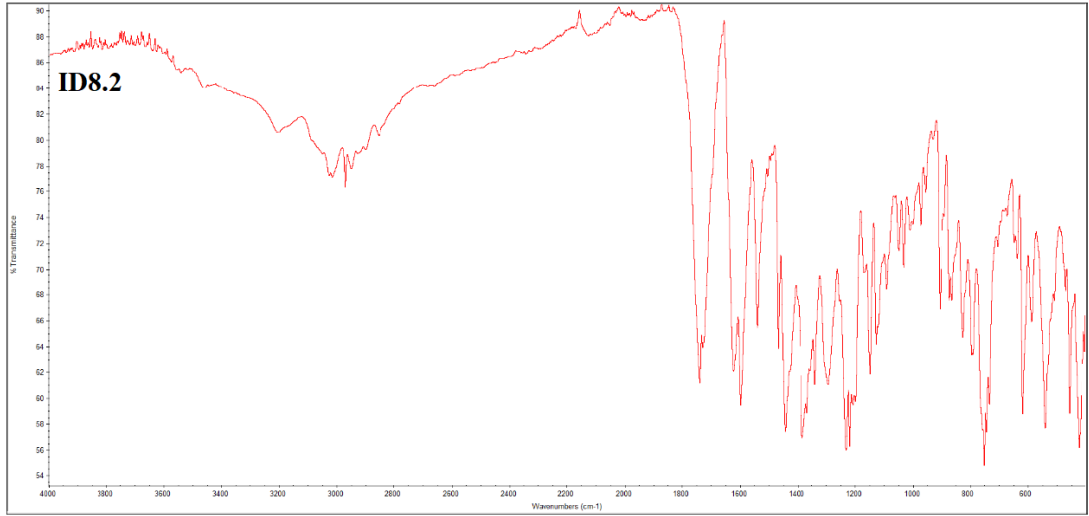
Şekil Ek A.23. ID7 Ligandının [FeSaloph] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



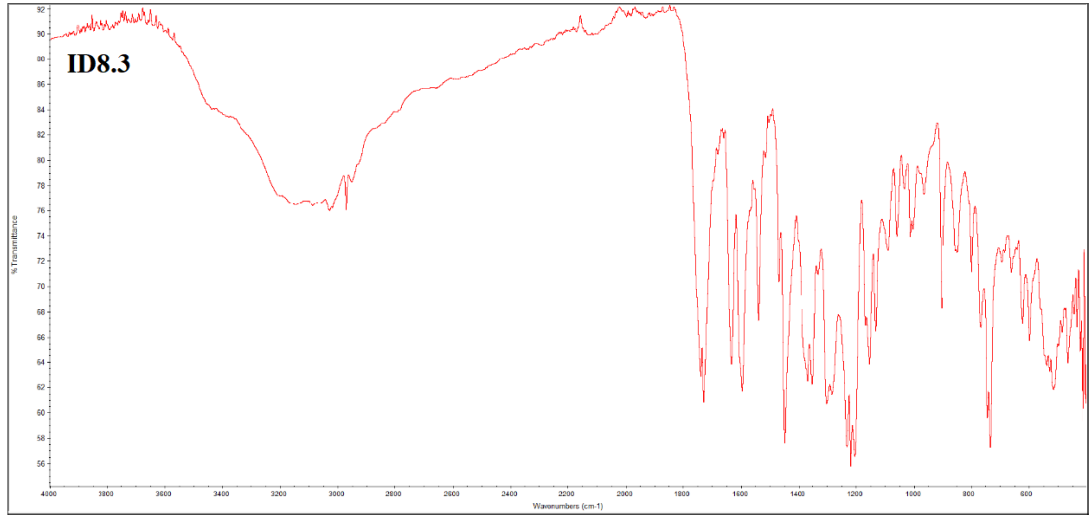
Şekil Ek A.24. ID7 Ligandının [CoSaloph] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



Şekil Ek A.25. ID8 Ligandının [CrSalen] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



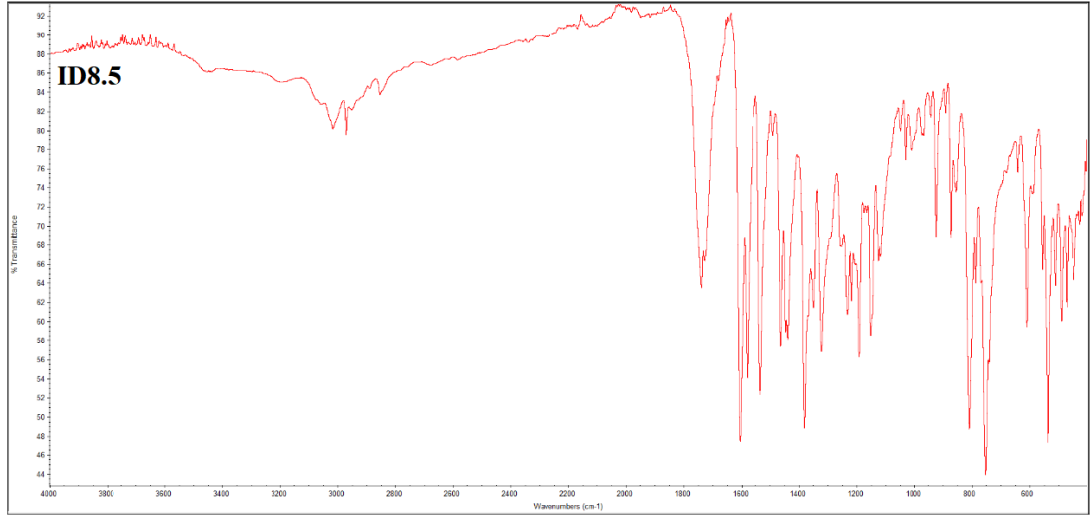
Şekil Ek A.26. ID8 Ligandının [FeSalen] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



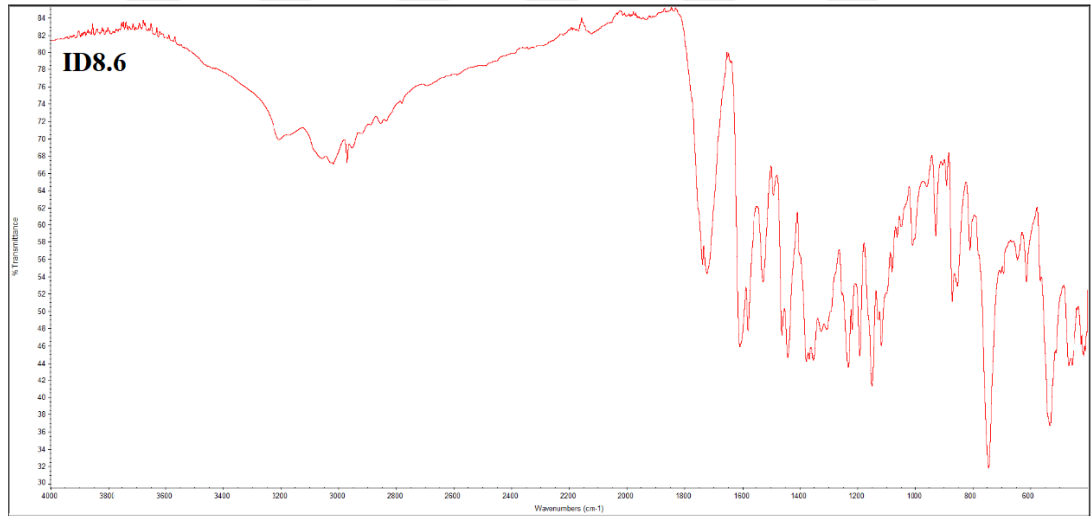
Şekil Ek A.27. ID8 Ligandının [CoSalen] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



Şekil Ek A.28. ID8 Ligandının [CrSaloph] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



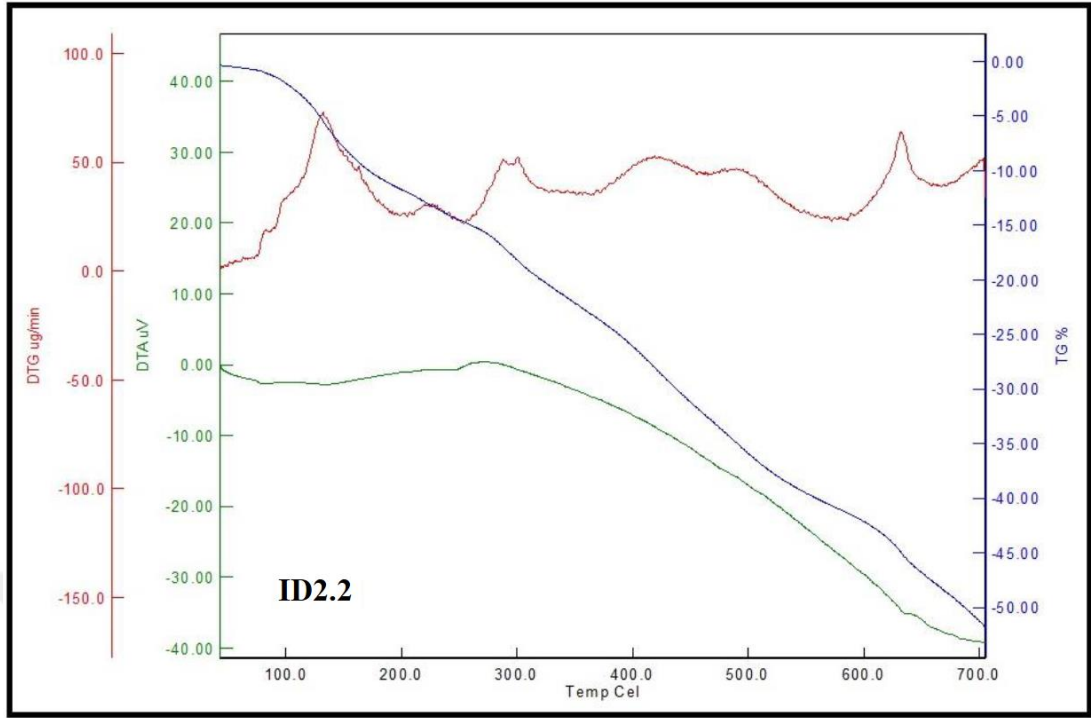
Şekil Ek A.29. ID8 Ligandının [FeSaloph] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.



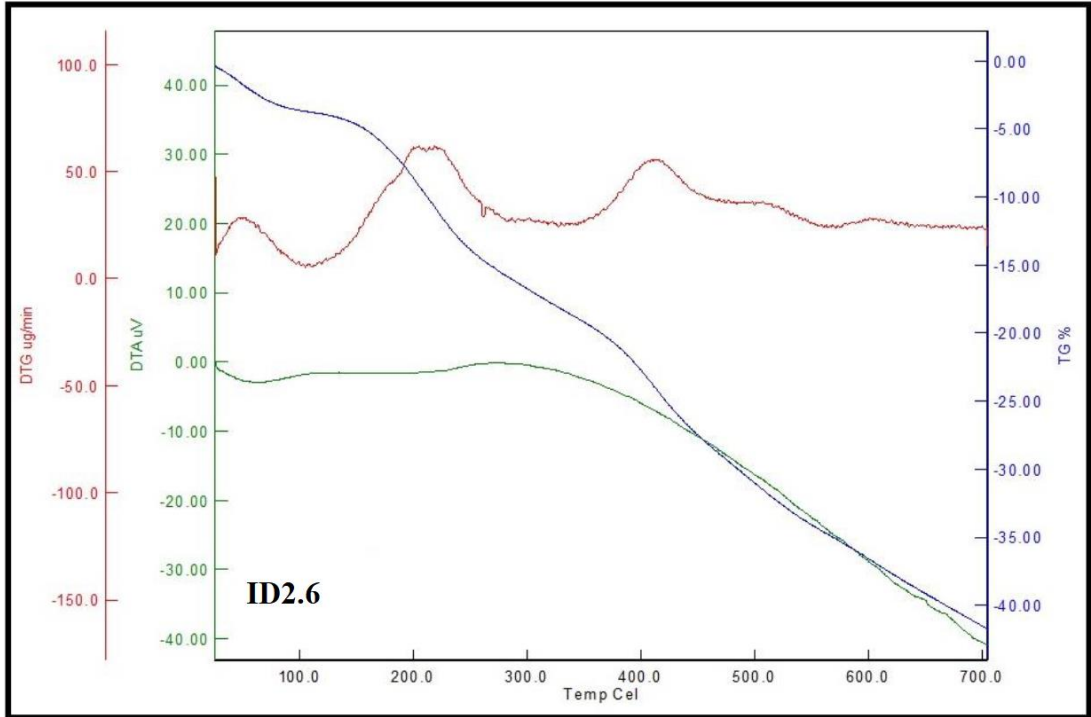
Şekil Ek A.30. ID8 Ligandının [CoSaloph] şapkalı kompleksinin FT-IR spektrumu.

EK AÇIKLAMALAR B.

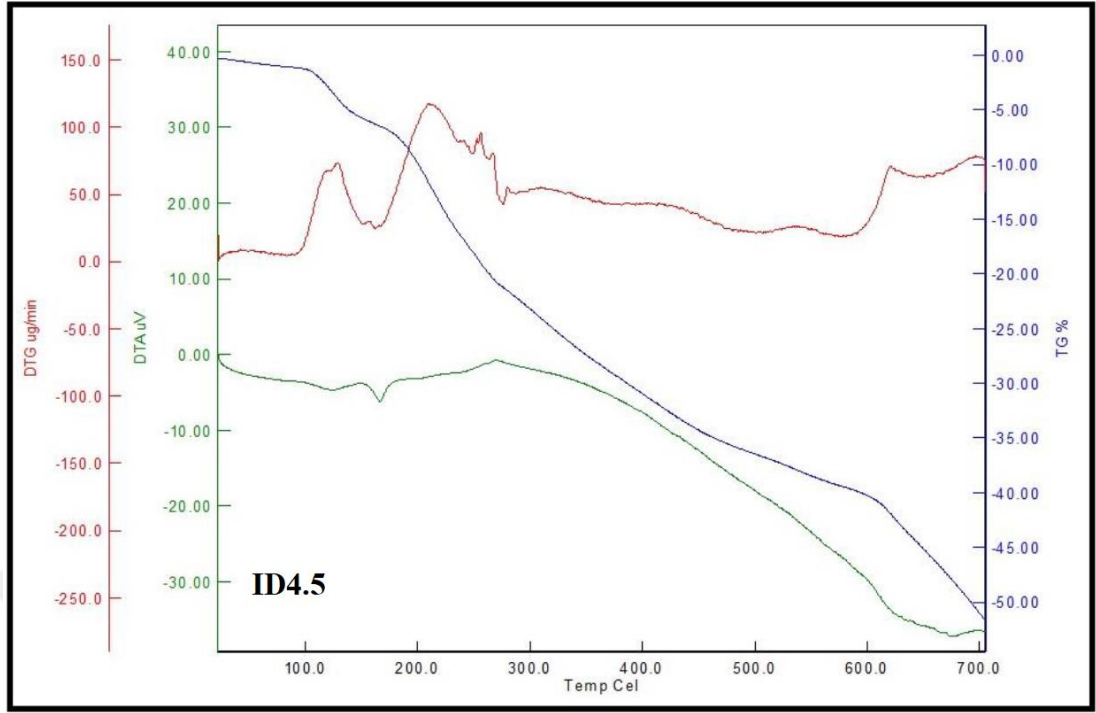
BAZI KOMPLEKSLERİN TGA-DTA GRAFİKLERİ



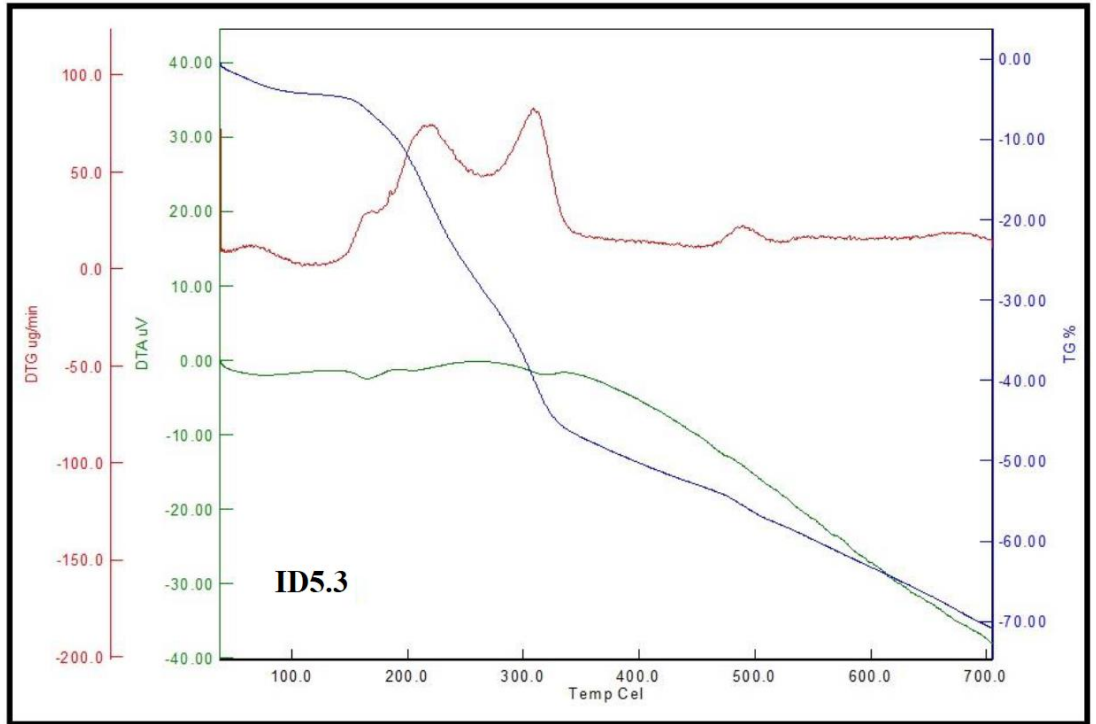
Şekil Ek B.1. ID2 Ligandının [FeSalen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.



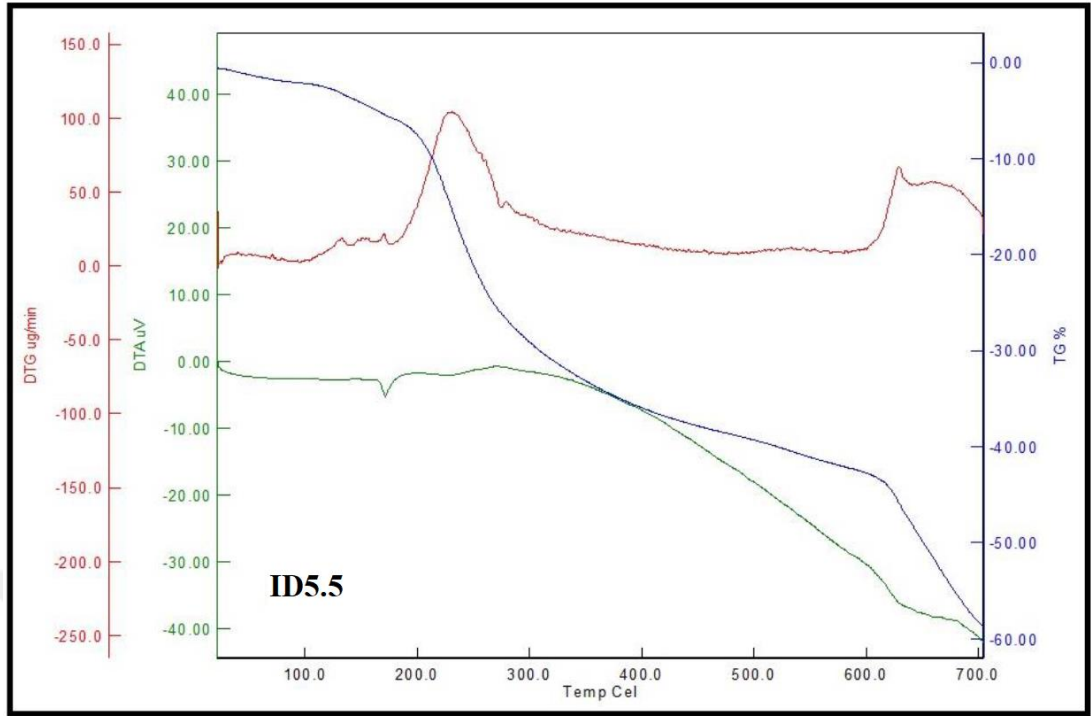
Şekil Ek B.2. ID2 Ligandının [CoSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.



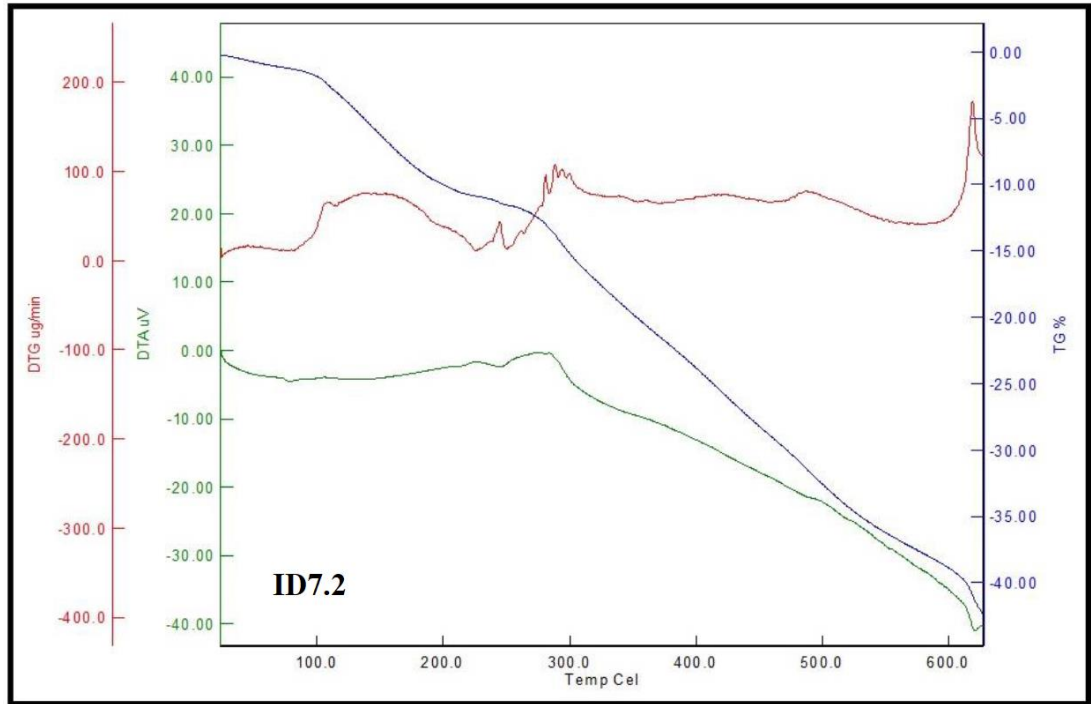
Şekil Ek B.3. ID4 Ligandının [FeSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.



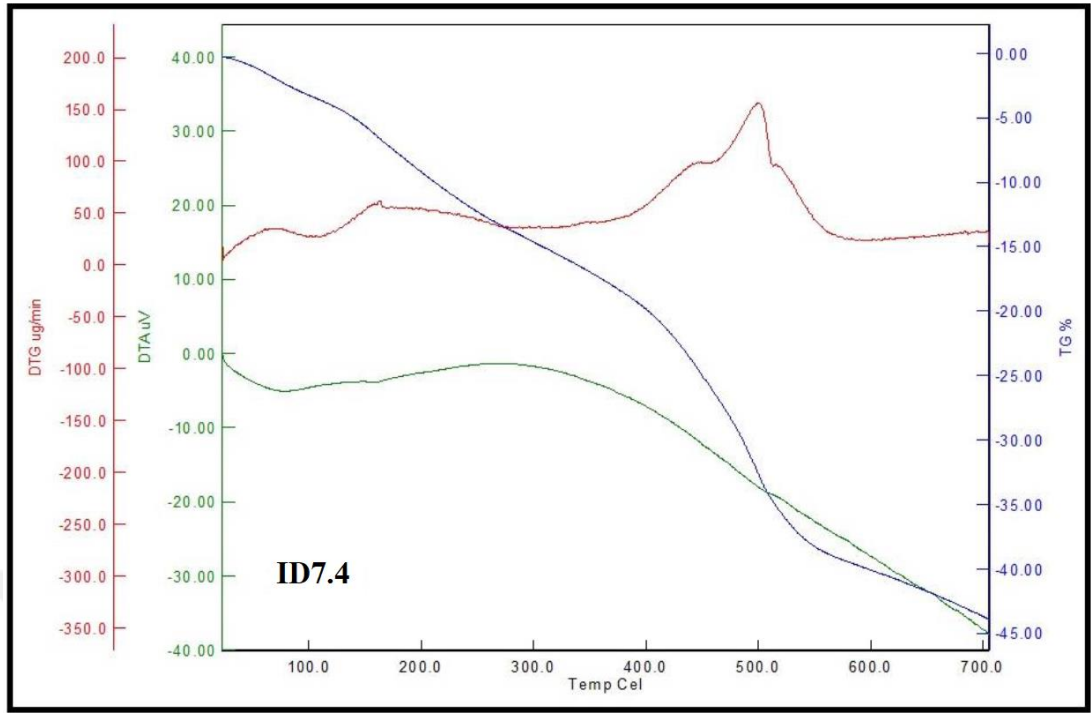
Şekil Ek B.4. ID5 Ligandının [CoSalen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.



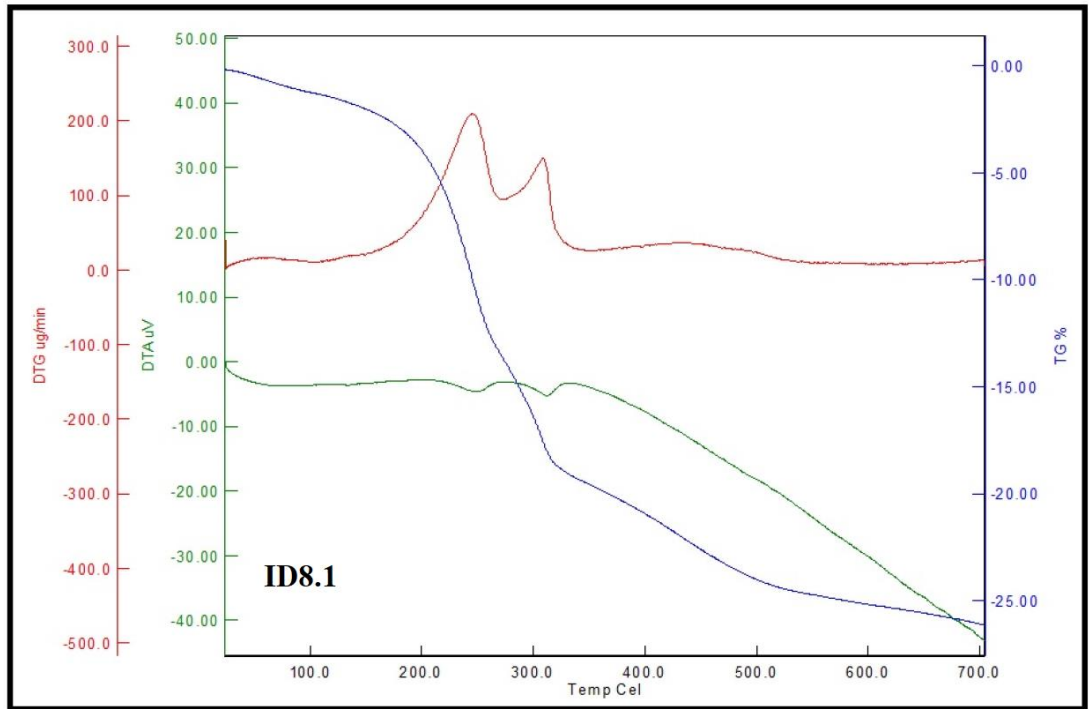
Şekil Ek B.5. ID5 Ligandının [FeSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.



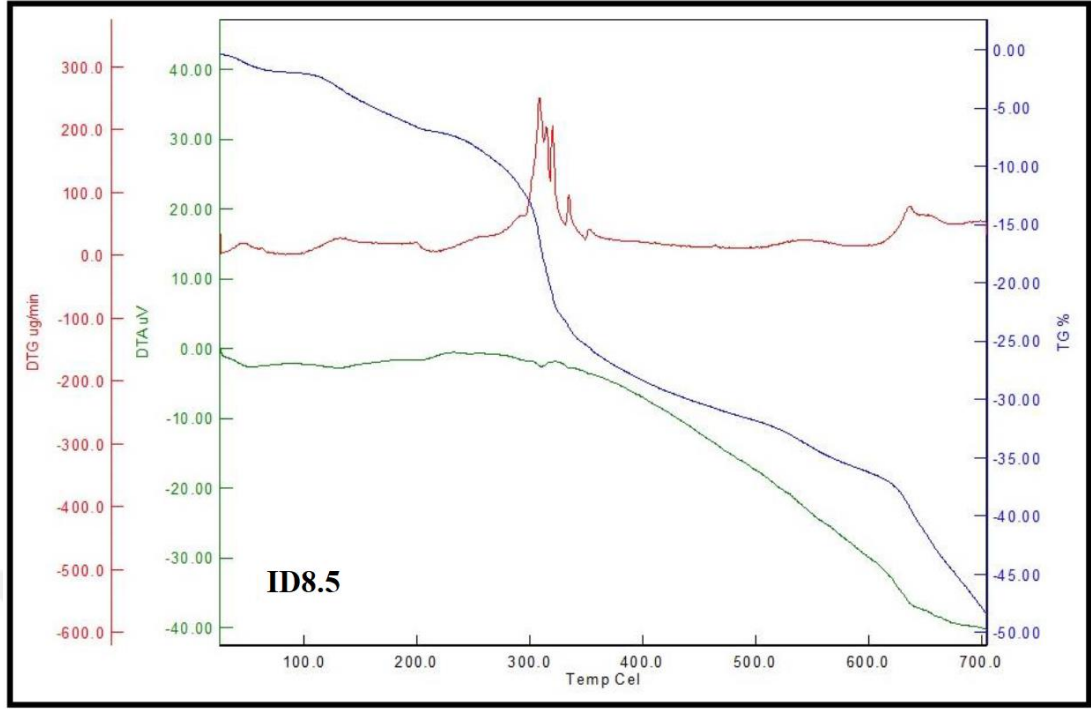
Şekil Ek B.6. ID7 Ligandının [FeSalen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.



Şekil Ek B.7. ID7 Ligandının [CrSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.



Şekil Ek B.8. ID8 Ligandının [CrSalen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.



Şekil Ek B.9. ID8 Ligandının [FeSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.

ÖZGEÇMİŞ

İdriss Mahamoud AOULED, İlköğretim ve ortaöğretim tahsilini Cibuti Cumhuriyeti'nin başkenti olan Cibuti'de tamamladı. 2014' de Cibuti'de bulunan Cibuti Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik-Kimya Bölümü'nde yüksek öğrenime başlayıp 2017 yılında lisans öğrenimini tamamladı. 2019 Şubat ayında Karabük Üniversitesi'nde yüksek lisans öğrenimine başladı ve halen devam etmektedir.

