

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**s-TRİAZİN BİLEŞİKLERİNİN POLİMERİK ve MONOMERİK SCHİFF
BAZLARININ SENTEZİ ve KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

ERHAN KARATAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Prof. Dr. HALİL İSMET UÇAN

Konya, 2007

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

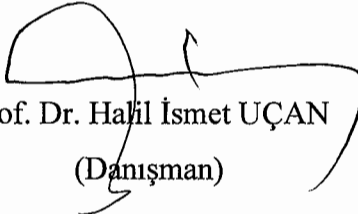
**s-TRIAZİN BİLEŞİKLERİNİN POLİMERİK ve MONOMERİK SCHİFF
BAZLARININ SENTEZİ ve KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ**

ERHAN KARATAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez 10.01.2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
(Danışman)


Doç. Dr. Emine ÖZCAN
(Üye)


Yrd. Doç. Dr. Ersin GÜLER
(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

s-TRIAZİN BİLEŞİKLERİNİN POLİMERİK ve MONOMERİK SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ ve KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Erhan KARATAŞ

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
2007, 113

Jüri;

Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin kullanıldı. Siyanürik klorür, sodyum karbonat aseton çözünürlüğünde 4-aminobenzoik asit ile reaksiyona tabi tutularak, 2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin (CPDT) elde edildi. Bu bileşik, literatürde verilen metotlardan faydalanılarak çeşitli aminler (etilendiamin, dietilentriamin, 1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-Diaminodifenil metan, 4,4'-Diaminodifenil eter ve 1,5-Diaminonaftalin) ile reaksiyonundan polimerik yapılar sentezlendi.

Etanollü ortamda çözülmüş, $[Fe(salen)_2O]$ bileşiğine, yine etanolde çözülmüş olan CPDT ilave edilerek kompleks elde edildi. Elde edilen $[Fe(salen)]$ - (CPDT) kompleksi literatürde verilen metotlardan faydalanılarak çeşitli aminler (etilendiamin, dietilentriamin, 1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-Diaminodifenil metan, 4,4'-Diaminodifenil eter ve 1,5-Diaminonaftalin) ile reaksiyonundan polimerik Schiff bazları sentezlendi. Polimer Schiff bazlarının sentezi için kullanıldı.

Elde edilen polimerik ligand ve metal komplekslerinin yapıları; elementel analiz, AAS, FT-IR, ^1H -NMR ve manyetik susseptibilite teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

ABSTRACT

MSc Thesis

THE SYNTHESIS OF POLYMERIC and MONOMERIC SCHIFF BASES OF s-TRIAZINE COMPOUNDS and THE INVESTIGATION OF THEIR COMPLEXES

Erhan KARATAŞ

Selcuk University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
2007, 113

Jury;

Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN

In this study, 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine was used as the starting material. 2-(4-carboksiphnyleneamino)-4,6-dichloro-1,3,5-triazine (CPDT) was obtained from the reaction of cyanuric chloride with 4-aminobenzoic acid in the presence of acetone involving sodium carbonate. Then, polymeric structures were synthesized by the help of polymerization reaction of CPDT with various amines (ethylenediamine, diethylenetriamine, 1,4-phnylenediamine, benzidin, 4,4'-Diaminodifenil metan, 4,4'-Diaminodiphenyl ether and 1,5-Diaminonaphthaline) according to the literature.

A complex was obtained via adding a compound of CPDT that was previously dissolved in etanol to a compound of $[\{Fe(salen)\}_2O]$ that was previously dissolved in etanol too. Polymer Schiff bases were synthesized through the polymerization reaction of $Fe(salen)$ -(CPDT) with various amines utilizing the methods taking part in the literature. Ethylenediamine, Diethylenetriamine, 1,4-phnylenediamine, benzidin, 4,4'-Diaminodiphenyl methane, 4,4'-Diaminodiphenyl ether, and 1,5-Diaminonaphthaline were used for the synthesis of Polimer Schiff bases.

Consequently, the structures of the obtained polymeric ligands and metal complexes were characterized using elemental analysis, AAS, FT-IR, ^1H -NMR and magnetic susseptibility spectrum

ÖNSÖZ

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

Yüksek Lisans tez çalışmasının hazırlanması, yürütülmesi sırasında değerli bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren ve her konuda destek olan değerli hocam sayın Prof. Dr. H. İsmet UÇAN'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm Arş. Gör. Ziya Erdem KOÇ'a, Anorganik Kimya Anabilim Dalı çalışma arkadaşlarıma ve Kimya Bölümü Öğretim elemanlarına teşekkür bir borç bilirim.

Yine tahsil hayatım boyunca bana maddi ve manevi destek olan aileme ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışmasında maddi destek sağlayan Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne ve personeline teşekkür ederim.

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazlar	1
1.1.2. Schiff Baz Sentezleri.....	10
1.1.3. Bazı Schiff Bazların Metal Kompleksleri	11
1.1.3.1. Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri.....	12
1.1.3.2. Bazı Schiff bazlarının köprülü kompleksleri	13
1.1.3.3. Bazı Schiff bazlarının dimerik kompleksleri	13
1.1.4. Schiff bazı polimerleri	14
1.2. s-Triazinler	15
1.2.1. s-Triazin Yapıları ve Özellikleri	16
1.2.2. s-Triazin Bileşiklerinin Fonksiyonel Grupları ve Adlandırılması	17
1.2.3. s-Triazin Bileşiklerinin Oluşum Reaksiyonları.....	18
1.2.4. s-Triazin Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....	21
1.2.5. Kloro-s-Triazinlerin Reaksiyonları	23
1.2.5.1. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin 1, 2 ve 3 Yönlü Reaksiyonları.....	30
1.2.5.2. Kloro-s-triazinlerin bir ve iki yönlü amin reaksiyonları	32
1.2.5.3. Kloro-s-triazinlerin üç yönlü (TRİPODAL) amin reaksiyonları	36
1.2.6. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Polimerik Yapıları	38
1.2.7. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Metal Kompleksleri.....	42
1.2.8. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Silika ve Glass Beads Yüzeylerdeki Reaksiyonları.....	46
1.2.9. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Kaliksaren Yapıları	47
1.2.10. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Grafit Yapıları	49
1.2.11. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Sıvı Kristal (Diskotik)Yapıları	51

3. MATERYAL ve METOT.....	54
3.1. Kullanılan Maddeler.....	54
3.2. Kullanılan Aletler.....	54
4. DENEYSEL BÖLÜM	55
4.1. 2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin (CPDT) Sentezi.....	55
4.2. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin] (PCPET) Sentezi	56
4.3. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dietilentriamin-1,3,5-triazin] (PCPDTT) Sentezi	57
4.4. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin] (PCPPT) Sentezi	58
4.5. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin] (PCPBT) Sentezi	59
4.6. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5- triazin] (PCPDPT) Sentezi	60
4.7. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5- triazin] (PCDPET) Sentezi.....	61
4.8. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] (PCPDNT) Sentezi	62
4.8. [{Fe(salen) ₂ O}] Sentezi	63
4.10. [Fe(salen)]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin Sentezi	64
4.11. Poli[{Fe(salen)} -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5- triazin] (PSCPET) Sentezi.....	65
4.12. Poli[{Fe(salen)} -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dietilentriamin-1,3,5- triazin] (PSCPDTT) Sentezi.....	66
4.13. Poli[{Fe(salen)} -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)- 1,3,5-triazin] (PSCPPT) Sentezi	67
4.14. Poli[{Fe(salen)} -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin] (PSCPBT) Sentezi	68
4.15. Poli[{Fe(salen)} -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin] (PSCPDPT) Sentezi	69
4.16. Poli[{Fe(salen)} -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin] (PSCDPET) Sentezi	70

4.17. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] (PSCPDNT) Sentezi	71
5. SONUÇ ve TARTIŞMA	72
6. KAYNAKLAR	77
7. EKLER.....	82
7.1. FT-IR Spektrumları	82
7.1. ¹ H NMR Spektrumları.....	90
7.1. Işık Mikroskobu görüntüleri	94

SİMGELER DİZİNİ

BM	Bohr Manyetosu
TGA	Termal Gravemetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
¹ H NMR	Hidrojen Nükleer Magnetik Rezonans
UV	Ultra Viole
TLC	Thin-Layer Chromatography
LC	Liquid Crystals
AAS	Atomik Absorbsiyon
CPDT	2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin
PCPET	Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin]
PCPDTT	Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dietilentriamin-1,3,5-triazin]
PCPPT	Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin]
PCPBT	Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin]
PCPDPT	Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenilmetan)-1,3,5-triazin]
PCDPET	Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin]
PCPDNT	Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin]
PSCPET	Poli[{Fe(salen)} -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin]
PSCPDTT	Poli[{Fe(salen)} -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dietilentriamin-1,3,5-triazin]
PSCPPT	Poli[{Fe(salen)} -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin]
PSCPBT	Poli[{Fe(salen)} -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin]

PSCPDPT	Poli[{Fe(salen)} -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4' - Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin]
PSCDPET	Poli[{Fe(salen)} -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4' - Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin]
PSCPDNT	Poli[{Fe(salen)} -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5- Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin]
MF	Melamin-formaldehit
MS	Mass Spectrometry
DIPEA	N,N'-Diisopropylethylamine
DMF	N,N'-dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfosit
Siyanür klorür	2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin
TRIPOD	2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-Triazin
NF	N-fenil salisilaldimin
BA	Benzalanilin
TSA	N-(4-metilfenil)salisilaldimin
L	N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin
Salen	N,N'-etilenbis(salisilideniminato)
POE	poli(oksietilen)
POP	poli(oksipropilen)
g	Gram
dk	Dakika
BN	Bozunma Noktası
EN	Erime Noktası
°C	Derece Santigrad

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	ON ve ONNO tipinde ligandlar.	3
Şekil 1.2.	Schiff Bazların Sentezi.	10
Şekil 1.3.	Dört dişli salen kompleksi.	12
Şekil 1.3.1.	Dört dişli salen katyonik kompleksi.	12
Şekil 1.3.2.	Dört dişli salen köprülü kompleksi.	13
Şekil 1.3.3.	[Co(Salen)] ₂ dimerik metal kompleksi.	13
Şekil 1.4.	Schiff baz polimerik yapıları.	14
Şekil 1.5.	Triazinin Çıkış Maddesi ve s-Triazin Halkası.	17
Şekil 1.6.	Siyanürik adlandırmaya örnekler.	17
Şekil 1.7.	Farklı fonksiyonel gruplu s-triazin molekülleri.	18
Şekil 1.8.	s-Triazin türevlerinin Guanamin yapıları.	18
Şekil 1.9.	Azot atomlu halkalı moleküller.	20
Şekil 1.10.	s-Triazin molekülleri türevleri.	22
Şekil 1.11.	Siyanürik klorürün amonyak ve aminlerle yer değiştirmesi.	25
Şekil 1.12.	Alkoksi gruplarıyla klor atomlarının yer değiştirmesi.	27
Şekil 1.13.	Siyanürik klorürün aminlerle üç basamakta reaksiyonu.	30
Şekil 1.14.	s-Triazinlerin üç yönlü reaksiyonları.	32
Şekil 1.15.	3-Aminopropiltrimetoksisilan ile silanlanmış, iki yönü amonyakla kapatılmış siyanür klorür ile meydana gelen monolayer yapı.	47
Şekil 1.16 a,b	s-Triazin bileşiklerinin kaliksaren yapıları.	48
Şekil 1.17.	s-Triazin grafit yapısının TGA/DTA ölçümleri.	50
Şekil 1.18.	1,3,5-Sıvı kristalinin “rod-like” yapısı.	52
Şekil 1.19.	Amino grupları ile üç yönlü substitüe yeni sıvı kristal melaminler oluşturulması.	52
Şekil 7.1.1.	2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin’in FT-IR Spektrumu.	82
Şekil 7.1.2.	Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin]’in FT-IR Spektrumu.	82
Şekil 7.1.3.	Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dietilentriamin-1,3,5-triazin]’in FT-IR Spektrumu.	83

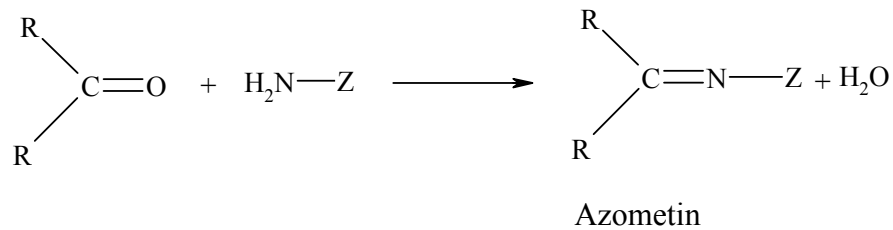
Şekil 7.1.4. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu.	83
Şekil 7.1.5. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu.	84
Şekil 7.1.6. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu.	84
Şekil 7.1.7. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu	85
Şekil 7.1.8. [$\{\text{Fe}(\text{salen})_2\text{O}\}$]'in FT-IR Spektrumu.	85
Şekil 7.1.9. $[\text{Fe}(\text{salen})]$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin'in FT-IR Spektrumu.	86
Şekil 7.1.10. Poli[$\{\text{Fe}(\text{salen})\}$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu.	86
Şekil 7.1.11. Poli[$\{\text{Fe}(\text{salen})\}$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dietilentriamin-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu.	87
Şekil 7.1.12. Poli[$\{\text{Fe}(\text{salen})\}$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu.	87
Şekil 7.1.13. Poli[$\{\text{Fe}(\text{salen})\}$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu.	88
Şekil 7.1.14. Poli[$\{\text{Fe}(\text{salen})\}$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu.	88
Şekil 7.1.15. Poli[$\{\text{Fe}(\text{salen})\}$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu.	89
Şekil 7.1.16. Poli[$\{\text{Fe}(\text{salen})\}$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu.	89
Şekil 7.2.1. 2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin'in ^1H NMR Spektrumu.	90
Şekil 7.2.2. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin]'in ^1H NMR Spektrumu.	91
Şekil 7.2.3. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin]'in ^1H NMR Spektrumu.	92
Şekil 7.2.4. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin]'in ^1H NMR Spektrumu.	93

Şekil 7.3.1. 2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin'in Işık mikroskop görüntüsü.	94
Şekil 7.3.2. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin] 'in Işık mikroskop görüntüsü.	94
Şekil 7.3.3. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dietilentriamin-1,3,5-triazin] 'in Işık mikroskop görüntüsü.	95
Şekil 7.3.4. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin] 'in Işık mikroskop görüntüsü.	95
Şekil 7.3.5. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin] 'in Işık mikroskop görüntüsü.	96
Şekil 7.3.6. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskop görüntüsü.	96
Şekil 7.3.7. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskop görüntüsü.	97
Şekil 7.3.8. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskop görüntüsü.	97
Şekil 7.3.9. [$\{Fe(salen)_2O\}$] 'in Işık mikroskop görüntüsü.	98
Şekil 7.3.10. $[Fe(salen)]$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin'in Işık mikroskop görüntüsü.	98
Şekil 7.3.11. Poli[$\{Fe(salen)\}$]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin] 'in Işık mikroskop görüntüsü.	99
Şekil 7.3.12. Poli[$\{Fe(salen)\}$]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dietilentriamin-1,3,5-triazin] 'in Işık mikroskop görüntüsü.	99
Şekil 7.3.13. Poli[$\{Fe(salen)\}$]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskop görüntüsü.	100
Şekil 7.3.14. Poli[$\{Fe(salen)\}$]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskop görüntüsü.	100
Şekil 7.3.15. Poli[$\{Fe(salen)\}$]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskop görüntüsü.	101
Şekil 7.3.16. Poli[$\{Fe(salen)\}$]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskop görüntüsü.	101
Şekil 7.3.17. Poli[$\{Fe(salen)\}$]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskop görüntüsü.	102

1. GİRİŞ

1.1. Schiff Bazlar

Karbonil bileşikleri primer amin grupları ile kondensasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağa imin veya azometin bağı adı verilir. Kondensasyon reaksiyonları genel şeması aşağıda verilmiştir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir (Brown 1995, Beyer 1980, Atakol 1986).



R: Alkil veya aril

Z: Alkil, aril ve hidroksil dışındaki moleküller

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

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

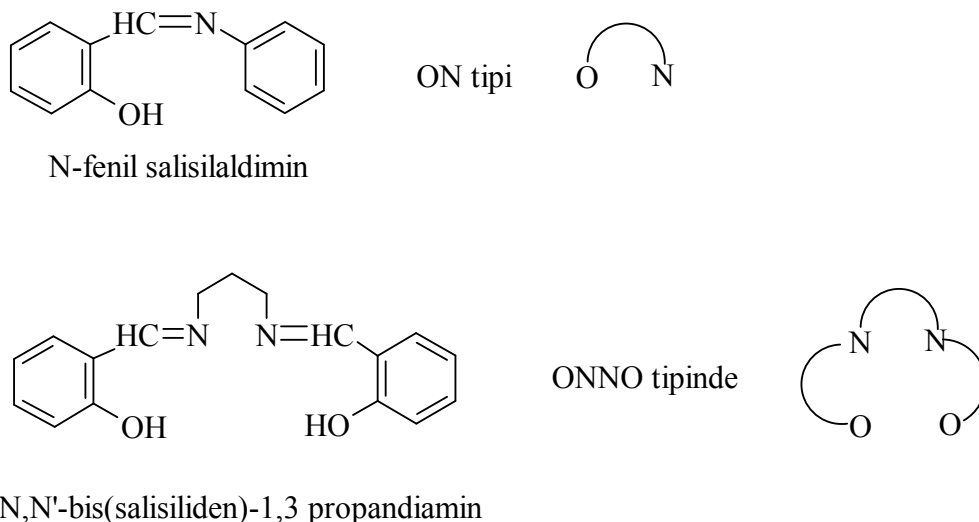
Schiff Bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal aktiviteleri yüzünden büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal

teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların öneminin daha da artırmıştır (Marck 1980). Bunların kullanımı ile ilgili literatürde ki çalışmalardan birkaçı şöyle özetlenebilir.

Bazı aromatik diaminlerle 2-klorobenzotiazol'un verdiği Schiff bazlarının sarıdan siyaha kadar değişen çeşitli plastik pigmentlerin yapımında kullanılmasıyla ilgili patentli bir çalışma bulunmaktadır (Bader 1975). Schiff bazları ile sentetik polimerlerin vulkanize edilerek dayanıklılığının değişiminin incelenmesi. Nitro grubu bulunduran on tane Schiff bazının biyolojik aktivitesinin incelenmesi (Sul'dın 1976). Çeşitli azometin metal komplekslerinin pigment olarak kullanılmasıyla ilgili bir çalışma (Rothkopf 1978). Selüloz triasetat filmlerinin ışığa karşı dayanıklılığını poliazometinlerin artırdığının gösterildiği bir diğer çalışma (Studzinkii 1984). Sülfonamidli bazı Schiff bazlarının antibakteriyal aktivitelerinin incelenmesi (Csaszor ve ark. 1987).

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

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır ve merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Pfeiffer'den bugüne kadar dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanlarının olmasında dolayı artmıştır. Bu artışın nedeni 2-hidroksi substitue Schiff bazlarının geometrik olarak istenen geometrik yapılarına uygun olarak hazırlanabilmesidir (*Şekil 1.1.*). Örneğin 2-hidroksi anilinde durum böyledir.



Şekil 1.1. ON ve ONNO tipinde ligandlar

tipinde ligandlardır. Görüldüğü gibi Schiff bazları amin ve aldehit kompetenti uygun seçilerek, donör atomlarının geometrisi arzu edilen şekilde dizilmiş olan ligandlar haline getirilebilirler. Bu yüzden Schiff bazları koordinasyon kimyası alanında 75 yıldır vazgeçilmez ligandlar durumundadırlar.

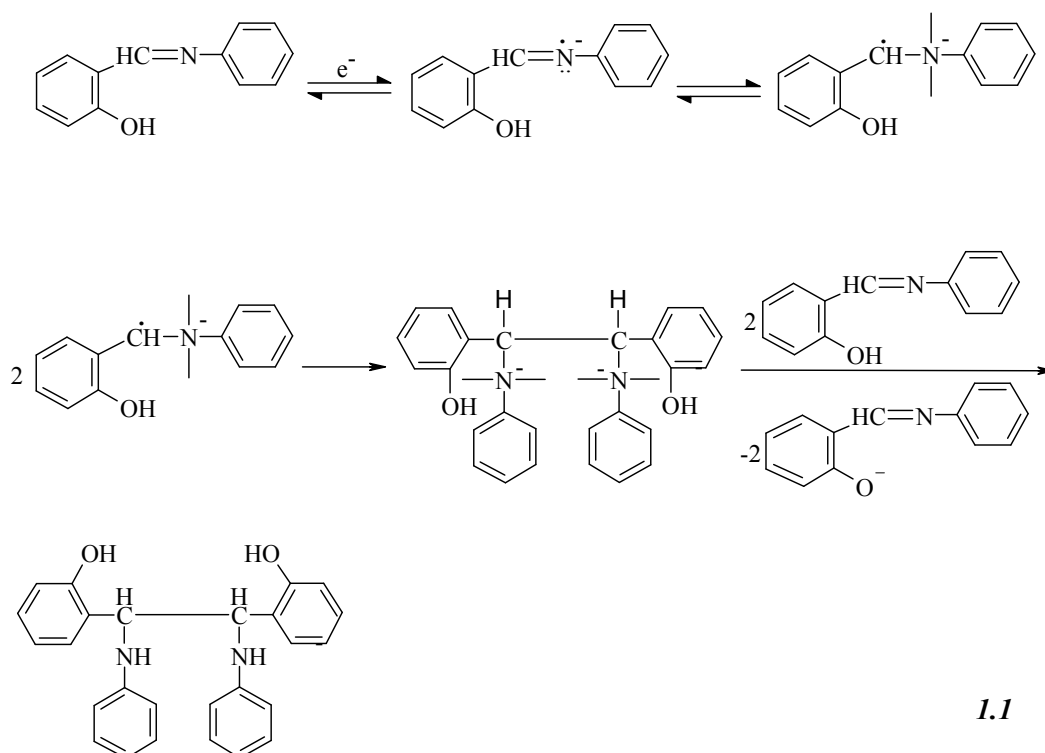
Ar—CH=N—Ar tipindeki bileşiklere son zamanlarda ilgi artmıştır. Moleküller incelendiğinde $1637\text{--}1626\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde frekans verir. Clougherty, Sousa ve Wyman, on iki anilin bileşiğini incelendiğinde, frekans sıklığını $1631\text{--}1613\text{ cm}^{-1}$ bulmuşlardır (Pataı 1970) (Tablo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

Tablo 1. Bazı Aromatik Schiff Bazlarının C=N, IR Spektrumları (cm^{-1}).

BİLEŞİKLER	C=N (cm^{-1})
N-benzilidinanilin	1631
N-(2-hidroksi)benzildinanilin	1622
N-(4-hidroksi)benzildinanilin	1629
N-(4-metoksi)benzildinanilin	1630
N-(2-nitro)benzildinanilin	1621

N-(4-asetilamino)benzildinanilin	1629
N-(4-dimetilamino)benzildinanilin	1626
N-benzildinanilin-2-aminofenol	1629
N-benzildin-N ¹ -dimetil-4-fenildiamin	1627
N-(2-hidroksi)benzildin-2-aminofenol	1624
N-(4-dimetilamino)benzildin-2-aminofenol	1613
N-N ¹ -dibenzildin-4-fenildiamin	1628

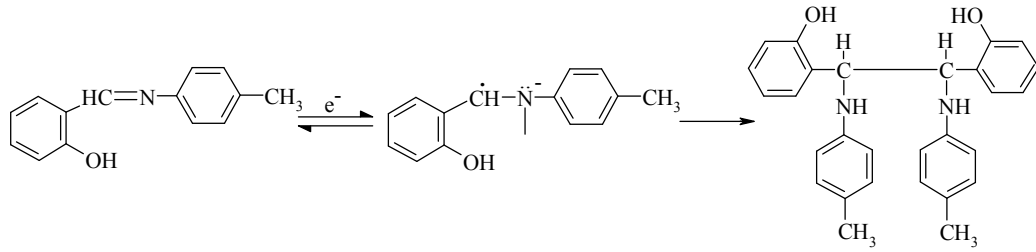
Abdülrezzak ve ark. 1997’de ilk olarak N-fenil salisilaldimin (NF) bileşiğini MeCN/CH₃COOH içinde civa elektrot ile elektroliz ederek iminik bağın indirgendiğini ve bu sırada dimerleşme olduğunu x-ışınları kırınımı ve diğer bazı analitik yöntemlerle kanıtlamışlardır (Isse 1997). Abdülrezzak Isse ve ark. vardığı mekanizma aşağıdaki gibidir (*Reaksiyon 1.1*).



1.1

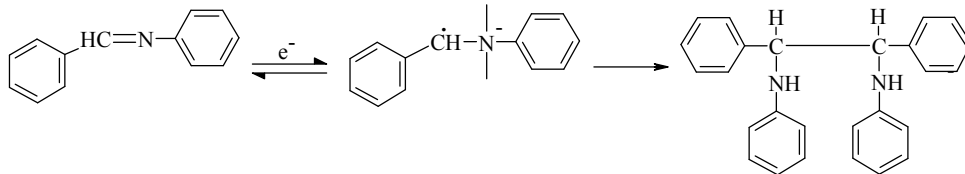
Isse ve arkadaşları elektroliz ortamından NF maddesini ayırmayı başarmışlar vekristallografik olarak bu yapıyı kanıtlamışlardır. Isse kadar başarılı olmasa da Portekizli 65 araştırmacı Baltazar de Castro Schiff bazlarının elektrolitik indirgenmesi üzerine benzer mekanizmaları önermiştir. Bunun yanında bu Schiff bazlarının, bazik pH'larda oksidatif OCl^- , O_2 gibi maddelerle aromatik halkanın 3 ve 5 pozisyonlarından polimerleştiği de yakın zamanlarda literatürde rapor edilmiştir (Kaya 2001). Sonuçta bu konu son yıllarda üzerinde çalışılmasına rağmen tam olarak açıklanmış bir konu değildir. Bu çalışmanın tasarlanmasındaki ilk çıkış noktası ise çok çekirdekli kompleks vermeye meyyal bir Schiff bazı olan N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin yani kısaca L adını verdiğimiz ligandın davranışları idi. Çünkü bu madde çok çekirdekli kompleksler verebildiği gibi farklı çekirdekli çok çekirdekli komplekslerde verebilmektedir (Atakol 2001). Bu tür farklı çok çekirdekli komplekslerin elektrokimyasal davranışları ise son derece ilginçtir (Dube 1995). Bu bağlamda tek iminik grup içeren (BA) Benzalanilin ve (TSA) N-(4-metilfenil)salisilaldimin Schiff bazları hazırlanırken karşılaştırma bakımından literatürde bulunan NF Schiff bazı da bu Schiff bazlarına ilave edildi, L'de iki iminik grup bulunduğundan, sonuçları daha iyi yorumlayabilmek için molekülünde üç iminik grup bulunduran Trensall'da incelenen gruba dahil edilmiştir.

Elektroliz hücrelerinde katot 12 cm çapında bir civa parçasıdır. Oluşan organik ürünlerle etkileşimi yoktur. DMSO'da alınan CV'ler ile MeCN'de alınan CV'ler hemen hemen aynı şekilde yorumlanmışlardır. Bu yüzden ayırabilme kolaylığı bakımından elektrolizler MeCN'de gerçekleştirilmiş, MeCN buharlaştırılarak elektroliz ürünleri elde edilmiştir. Bu ürünlerin üzerinde en basit yöntem olan Rast yöntemiyle bulunan molekül kütleleri Schiff bazının yaklaşık iki katıdır. Bu sonuçlar Isse ve ark.(1997) önerisini doğrulamaktadır. DMSO içinde deneysel bulunmuş aktarılmış e-sayıları da bu durumu göstermektedir (*Reaksiyon 1.2*).

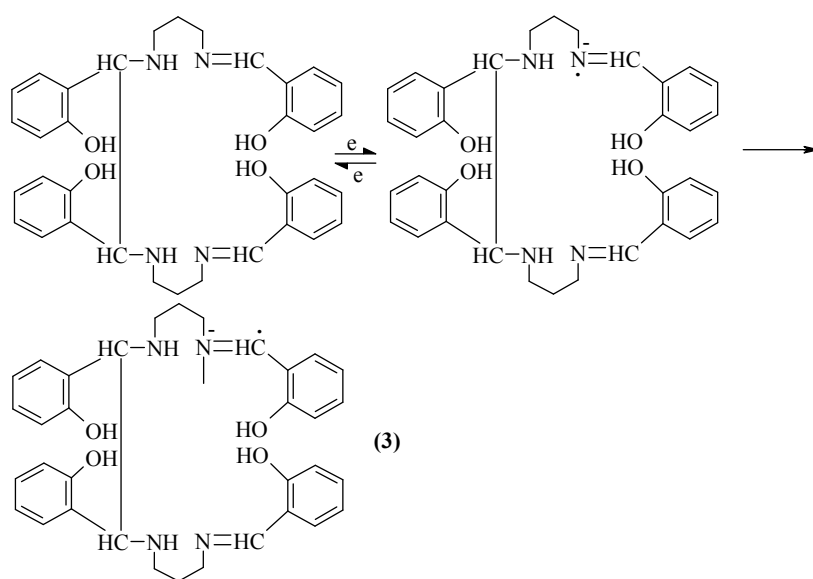
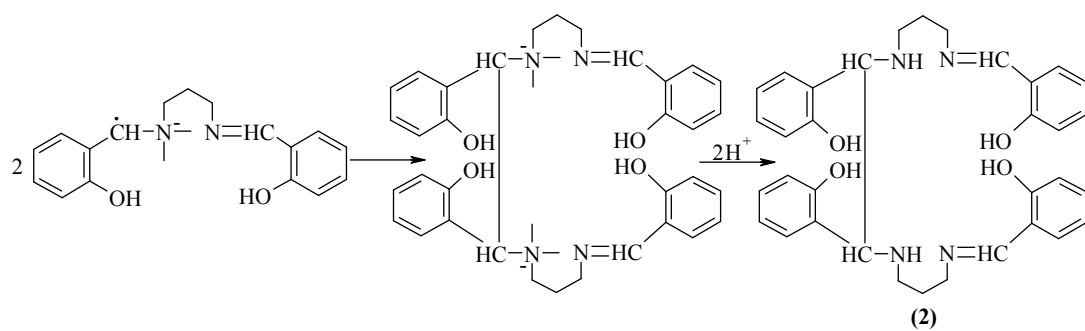
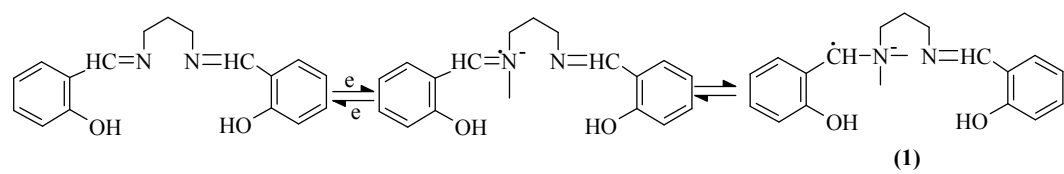


ve

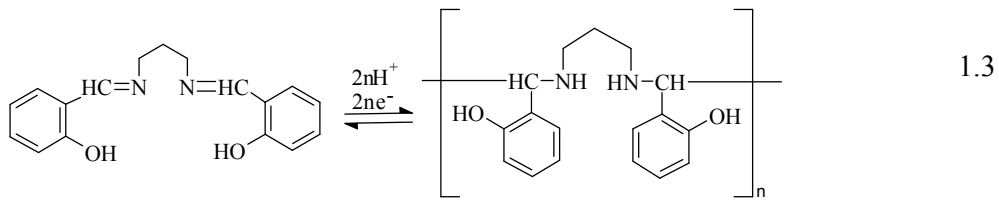
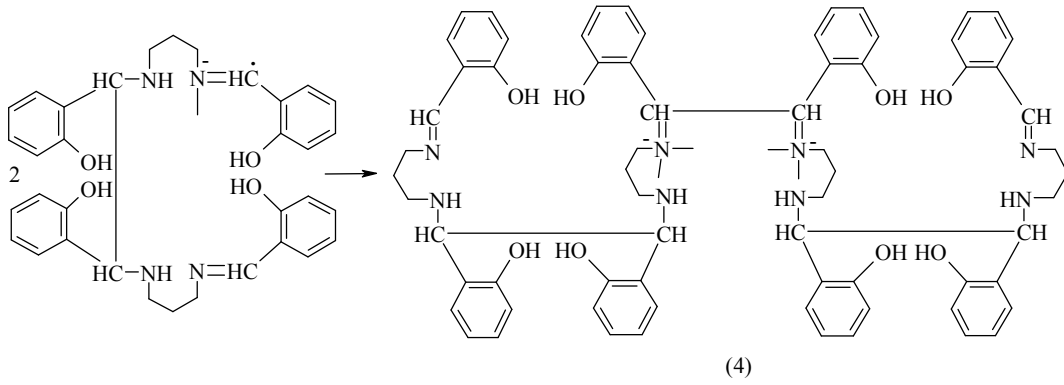
1.2



BA ve TSA'nın elektroliz ürünleri MeCN içinde bol miktarda çözünmektedir. Ancak L ile yapılan çalışmada çözeltinin önce rengi tamamen koyulaşmakta ve kısa süre içinde bir çökelek oluşmakta ve bu çökelek sıcak DMF ve DMSO da bile çözünmemektedir. Bir polimer gibi davranmaktadır. Daha önce belirtildiği gibi TSA, BA, NF ve L'de elektroliz gidişi ince tabaka ile incelenmiş, pratikçe ortamda Schiff bazı kalmayınca çözücü buharlaştırılıp molekül kütlesine bakılmıştır. L ile yapılan elektrolizlerde DMSO içinde MeCN'ye oranla bağlı olarak çok daha uzun bir sürede çökelek oluşmaktadır. DMSO, MeCN'den çok daha güçlü bir çözücü olduğundan oluşan polimerin daha geç çökmesi normaldir. Oluşan oligomerler DMSO'da çözünmekte, MeCN'de ise çökmekte şeklinde bir yorum yanlış olmaz. DMSO içinde sonunda bu oligomerler büyüüp polimer haline gelince çökme gözlenmektedir. MeCN'deki elektroliz, ortamda pratikçe Schiff bazı kalmayınca kesilmiş, oluşan katı ürün süzgeç kağıdından süzülerek ayrılmış ve kalan çözelti buharlaştırıldığında elde edilen ürünün molekül kütlesi bulunduğunda bulunan değer monomer Schiff bazı L'nin 2 veya 3 katıdır. Oluşan katı ve polimer olarak adlandırdığımız madde ise kloroform da çözünmekte ve 330 °C'tan sonra erimeden parçalanarak bozunmaktadır. Bu sonuçlar bizi aşağıdaki gibi bir sonuca götürmüştür (*Reaksiyon 1.3*).



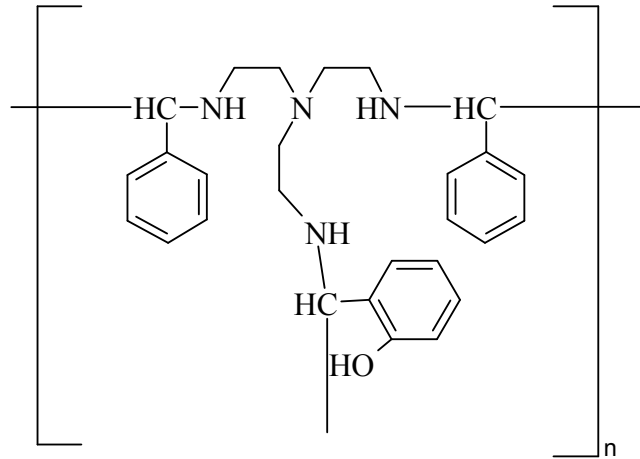
4. ürün sadece bir tetramerdir, n tane birbirine bağlanır ise;



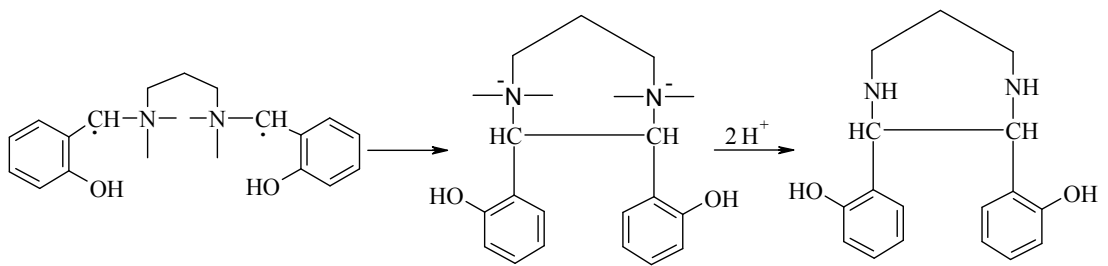
Yukarıdaki reaksiyona göre yapının bir polimer olduğu tahmin edilmektedir. Bu polimer tüm çözücülerde çözünmediğinden üzerinde bir spektral veya analitik olarak işlem yapılamamıştır. Bu polimer üzerinde Kjeldahl yöntemine göre azot tayini yapıldığında % N, teorik ve deneysel olarak yaklaşık olarak bulunmuştur.

Teorik % N : 9,00 (Analiz % N : 8,98)

Oysa çözelti buharlaştırılarak elde edilen katı maddenin molekül kütlesi tayin edildiğinde L Schiff bazının yaklaşık 2,3 katı büyüklükte bir kütle bulunmuştur. Bu çözeltide dimer, trimer veya en çok oligomer karışımı olduğu, bu dimer veya trimerlerinde indirgenerek birleşmesiyle polimer olduğu şüphesini uyandırmaktadır. Buna benzer olarak aynı durum trensalda daha belirgin gözlenmeliydi ve gerçektende sayısal bir zaman değeri verebilmek mümkün olmasa da trensalda çok daha kısa zamanda katı çökelek oluştu. Trensalda üç imin grubu bulunduğundan burada üç yönlü veya üç boyutlu bir polimerleşme olasılığı vardır.

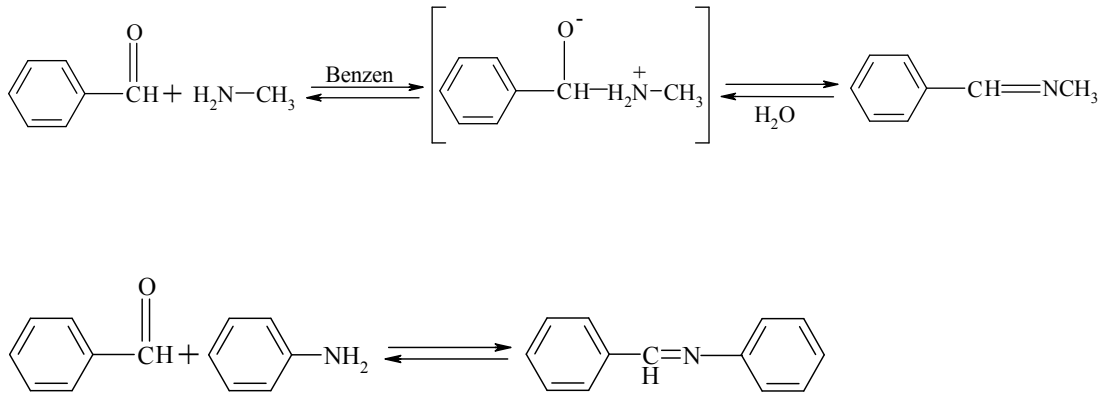


Burada emin olamadığımız tek nokta, oluştuğunu tahmin ettiğimiz dimer veya polimerlerde N–H bağının esneme titreşimlerinin IR spektrumlarında net olarak gözlenememesidir. 3200-3300 cm^{-1} arasında keskin bir bant olarak gözlenen N–H titreşimleri, elde edilen katı maddelerde keskin olarak gözlenememiştir. L, schiff bazı NaBH_4 ile indirgenince elde edilen üründe bu keskin titreşimler gözlenebilmektedir (Yıldırım, Atakol, 2002). Gerçi 2-hidroksi aminler ve 2-hidroksi aldiminlerde hem OH hem N–H bantlarının kuvvetli hidrojen bağından dolayı net olarak gözlenemediği, hatta 1000 cm^{-1} kadar varan düşük dalga sayılarında gözlendiği uzun zaman önce rapor edilmiştir (Freedman, 1961). Hatta asetonitril buharlaştırıldığında, bir miktar çözücünün kuvvetli hidrojen bağı ile hapsoldüğü düşüncesindeyiz. IR spektrumlarından söylenebilecek bir öneri keskin C=N bantlarının kaybolmuş olmasıdır. Bu konuda kesin bir yorum getirilememiş ve benzer yayınlarda da bir tane hariç IR spektrumları veya IR dataları verilmemiştir. Özellikle L için akla bir iç dimerizasyon gelebilir.



1.1.2. Schiff Bazların Sentezi

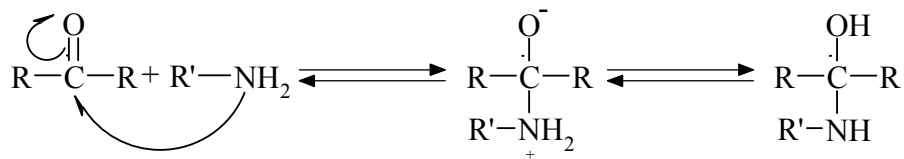
Schiff bazları birincil amin grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. Örneğin aminioller, o-amino fenoller, α -aminasitler ve amino alkollere asetilaseton veya salisilaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edinilebilir (*Şekil 1.2.*).



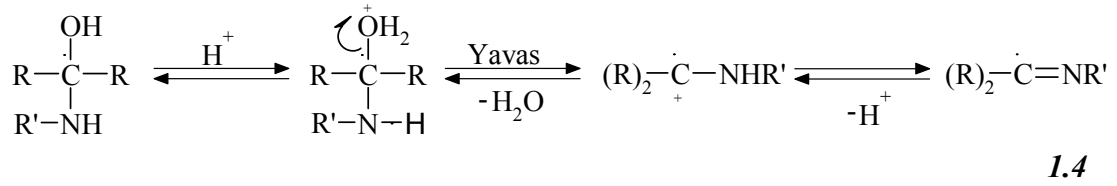
Şekil 1.2. Schiff Bazların Sentezi

Schiff bazları oluşumunun mekanizması iki basamaklı bir işlemdir. Nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, daha sonra da azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır. İkinci basamak ise protonlanmış olan hidroksil grubunun su olarak ayrılmasıdır. Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir (*Reaksiyon 1.4*).

1. basamak katılma



2. basamak ayrılma



İmin oluşumu pH'a bağımlı bir tepkimedir. Çözelti çok asidik olursa (pH=2.5), amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot atomu üzerindeki elektron çiftinin aromatik halka orbitallerine doğru delokalizasyonundan dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazdırlar.

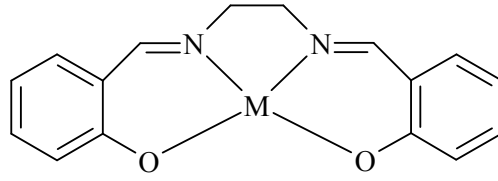
Alifatik amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik karakteri nedeniyle alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik hidrolitik bozulmaya uğrarlar.

1.1.3. Bazı Schiff Bazların Metal Kompleksleri

Ligand olarak Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının gelişiminde önemli rol oynamıştır. Aromatik Schiff bazları yapılarında orto konumunda -OH, -NH₂, ve -SH gibi fonksiyonel gruplarının bulunması ile iyi bir ligand gibi davranırlar. Schiff bazlarının metal kompleksleri bu güne kadar çok fazla miktarda sentezlenmiş ve halende sentezlenmektedir. Schiff bazları mononükleer, bi nükleer ve trinükleer kompleksler verebilir, fakat en fazla sentezlen bileşikler binükleer yapıdaki komplekslerdir. Binükleer komplekslerin birçoğu O, N, O veya O, N, S donör atomları içeren üç dişli Schiff bazlarıdır.

Metal şelatlaşması, biyolojik proseslerde değişik metal iyonlarının birçok ligand ile koordine edilebilmesinden dolayı çok önemlidir.

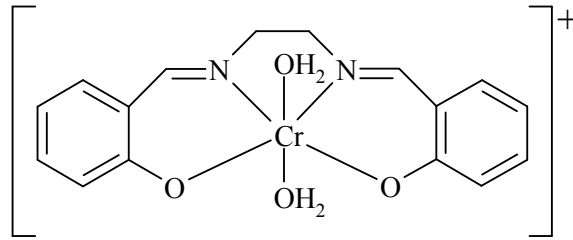
Schiff bazlarının metal kompleksleri, 19.yüzyılın ortalarından beri bilinmektedir. Buna ilk örnek N,N'-etilenbis(salisilideniminato) (Salen) verilebilir (Şekil 1.3.).



Şekil 1.3. Dört dişli salen kompleksi.

1.1.3.1. Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri

Bu tip komplekslere en iyi örneklerden birisi $[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksini verebiliriz (*Şekil 1.3.1.*).

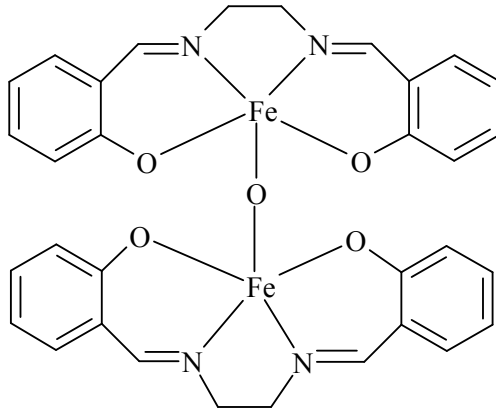


Şekil 1.3.1. Dört dişli salen katyonik kompleksi.

$[\text{Cr}(\text{Salen})(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ kompleksi oktahedral bir yapıya sahiptir. Bununla beraber su molekülleri bu oktahedral geometriyi kısmen bozmaktadır. Bu durum kristalografik verilerden tespit edilmiştir.

1.1.3.2. Bazı Schiff bazlarının köprülü kompleksleri

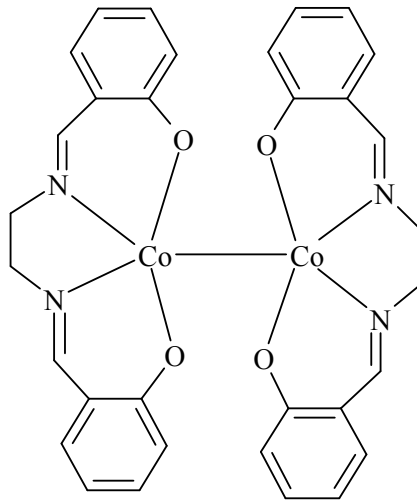
$[\{\text{Fe}(\text{Salen})\}_2\text{O}]$ bu komplekste oksijen atomuyla köprü oluşturulmuştur (Şekil 1.3.2.).



Şekil 1.3.2. Dört dişli salen köprülü kompleksi.

1.1.3.3. Bazı Schiff bazlarının dimerik kompleksleri

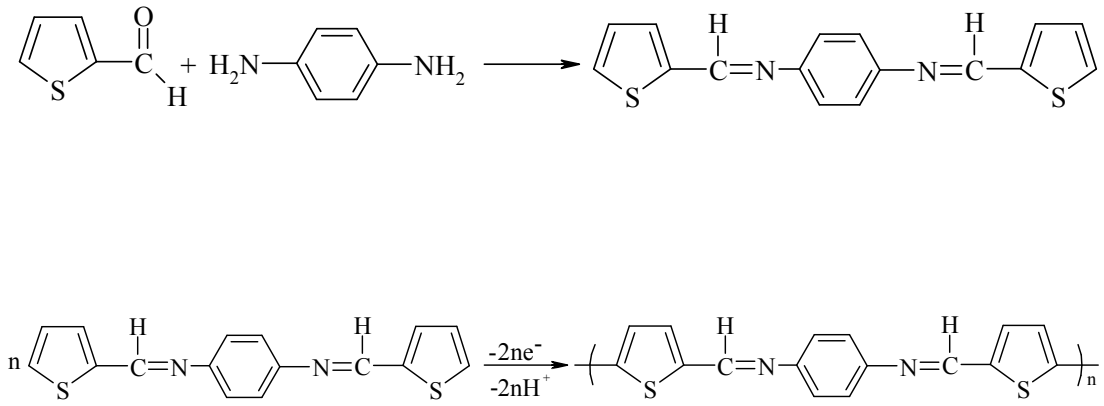
$[\text{Co}(\text{Salen})]_2$ monomerik yapıdan ziyade dimerik yapıyı tercih ettiği gözlenmiştir (Tümer ve ark., 1999) (Şekil 1.3.3.).



Şekil 1.3.3. $[\text{Co}(\text{Salen})]_2$ dimerik metal kompleksi.

1.1.4. Schiff bazı polimerleri

Schiff bazları hem polikondensasyon reaksiyonu hem de elektrooksidatif polimerizasyon yöntemi ile polimerleşebilirler. Schiff bazı elde edilmesinde azot atomları para pozisyonundaysa daha kolay polimerleşebilir. (Coord. Chem. Rev., 1996). Şelat polimerler ve şelat reçineleri ağır metallerin seçimli olarak ayrılması ve tekrar elde edilmesi için kullanılmaktadır. Bu tip polimerler sadece kimyasal ayırma işlemlerinde değil hidrometorolojide de çok önemlidir. Örneğin Schiff bazları oligomerleri ve oligosalisilaldehitlerin metal tuzları ile oluşturdukları metal kompleksleri endüstriyel atık sulardan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında önemli rol oynarlar (*Şekil 1.4.*).



Şekil 1.4. Schiff baz polimerik yapıları

1.2. s-Triazinler

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

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

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

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

1.2.1. s-Triazin Yapıları ve Özellikleri

1,3,5-Triazin, diğer bir adıyla s-triazin türevleri günümüzde ilaç sanayinden plastik sanayisine kadar birçok alanda kullanılmaktadır. s-Triazin türevlerinden melamin, endüstride önemli bir hammadDEDİR. s-Triazinlerin birçok kullanım alanlarının olmasından dolayı bu konuda araştırmalar hızla devam etmektedir. s-Triazin türevleri geçiş metalleri ile kompleks vermesinden dolayı koordinasyon kimyasında ve biyoinorganik kimya da ayrı bir konuma sahiptir (*Tablo 2.*).

Tablo 2. s-Triazin Molekülünün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.

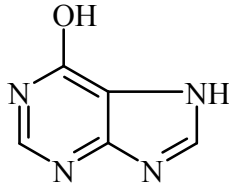
Adı	Siyanür klorür, 2,4,6-trikloro-s-triazin, (C ₃ N ₃ Cl ₃)
MA	184,41 g/mol
Çıkış Maddesi	Siyanürik Asit, Siyano klorür
EN	145-147 °C
Bozunma Sıcaklığı	192 °C
Özgöl Ağırlığı	1,32 g/ml

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

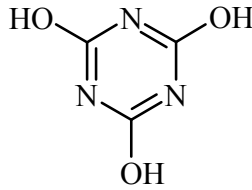
Heterosiklik bileşiklerde, oksijen, azot ve kükürt gibi heteroatomlardan biri veya bir kaç, halkadaki karbon ile yer değiştirmiş olarak bulunur. s-Triazinler bir benzen halkasındaki üç karbonla, azot atomlarının yer değiştirmesi sonucu oluşan heterosiklik bileşiklerdir.

Aromatik halka adlandırması göz önüne alındığında bu molekül 1,3,5-triazin olarak adlandırılır. Bu bileşikler simetrik yapıda oldukları için kısaca s-triazin denilmektedir. Triazinler'de sadece 1,3,5 konumunda değil; 1,2,3 veya 1,2,4 türevi şeklinde de karşımıza çıkar. Bu tezde triazin bileşiklerinin 1,3,5-triazin türevi üzerinde durulmuştur.

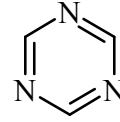
Buna bağılı olarak bazı formüller aşağıda gösterilmiştir. Bazen siyanürik kelimesi karşımıza çıkar ki bunun sebebi bu maddenin ürik asitten yola çıkılarak elde edilmesidir. Siyano gruplarından dolayı Diels ve Licthe (1926) bu şekilde ilk kez kullanmıştır (*Şekil 1.5.*).



Ürik Asit



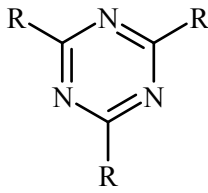
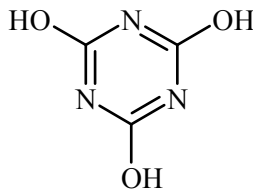
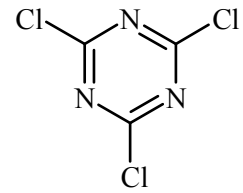
2,4,6-trihidroksi-s-triazin

s-Triazin Halkası
(1,3,5-triazin)

Şekil 1.5. Triazinin Çıkış Maddesi ve s-Triazin Halkası

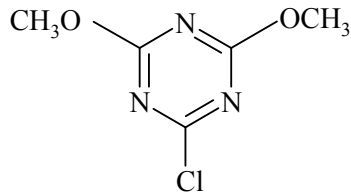
1.2.2. s-Triazin Bileşiklerinin Fonksiyonel Grupları ve Adlandırılması

Siyanürik adlandırmaya örnek olarak; Siyanürik halojenür, siyanür asidi, trialkil siyanürat gösterilebilir (*Şekil 1.6.*).

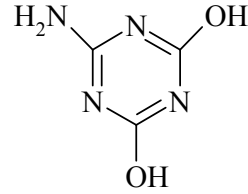
2,4,6-trialkil-s-triazin
(Trialkil Siyanürat)2,4,6-trihidroksi-s-triazin
(Siyanür Asidi)2,4,6-trikloro-s-triazin
(Siyanür Klorür)

Şekil 1.6. Siyanürik adlandırmaya örnekler.

Fakat her bileşik adlandırılırken siyanürik adlandırma yapılamaz. Bunun nedeni ise; Bu bileşiklerin farklı fonksiyonel grup içermesinden kaynaklanmaktadır. Tek bir grup farklı olabileceği gibi bütün gruplarda birbirinden farklı olabilir. Bunlara örnek olarak (*Şekil 1.7.*).



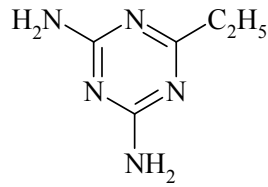
4-kloro-2,6-dimetoksi-s-triazin



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

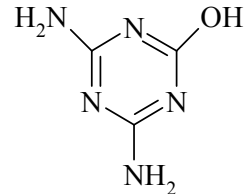
Şekil 1.7. Farklı fonksiyonel gruplu s-triazin molekülleri.

s-Triazin bileşiklerinin diğer önemli bir grubu da 2-substitüe-4,6-diamino-s-triazin'dir. Burada fonksiyonel grup olarak; hidrojen, alkil veya aril grupları olabilir. Genel isimlendirme olarak "Guanamin" denilmektedir (*Şekil 1.8.*).



Pripioguanid

2-etil-4,6-dihidroksi-s-triazin



guanid

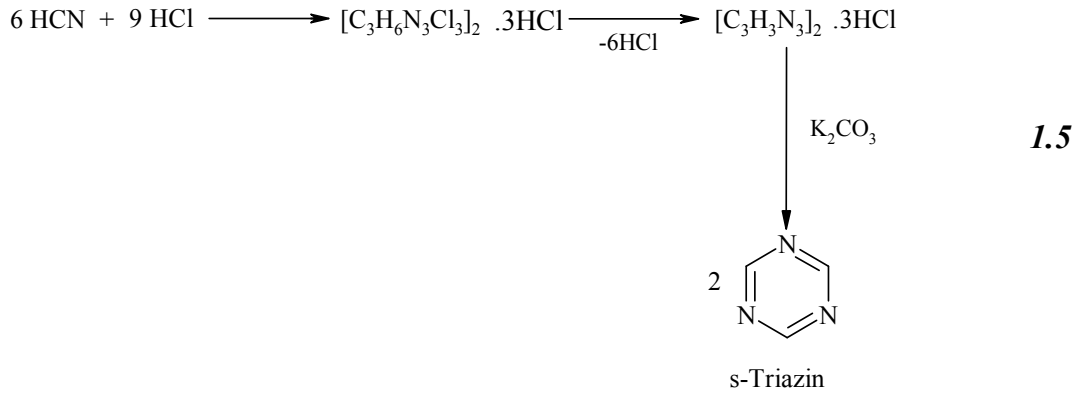
2-hidroksi-4,6-diamino-s-triazin

Şekil 1.8. s-Triazin türevlerinin Guanamin yapıları.

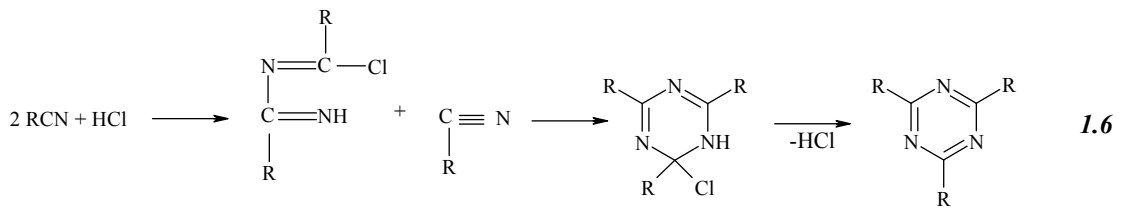
1.2.3. s-Triazinin Bileşiklerin Oluşum Reaksiyonları

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

HCN ve 1,5 katı kadar HCl asitlerinin etkileşmesi sonucu hazırlanabilir. %55-60 verimle elde edilir (*Reaksiyon 1.5*).



Diğer bir yöntemde ise; 1954’de Grundman nitrillerin asit katalizörlüğünde oluşturduğu polimerik maddenin mekanizmasını bir çeşit Diels-Alder reaksiyonu olarak belirtmiştir. 2:1 oranında nitril ve HCl asit arasındaki reaksiyon sonucu; Trialkil Siyanürat elde etmiştir (*Reaksiyon 1.6*).



Triazin türevlerinin kimyasından bahsedecek olursak Pauling yaptığı çalışmalar neticesinde bu türevlerin benzen türevleriyle karşılaştırılamayacağını göstermiştir. Pauling triazin çekirdeğinin kararlılığını 82,5 kcal/mol rezonans enerjisi olarak hesapladığı halde benzen için bu değer sadece 36 kcal/mol bulmuştur. Karbonla yer değiştirmiş olan azot, halka elektronlarının sayısının artmasına sebep

olur ki muhtemelen yüksek rezonans enerjisinin sonucudur. Böylece her azot atomu 2 fazla elektronu sahip s-triazin halkasına sunar. 6 bağ yapmış elektron ile 3 π -elektrona sahip olur. s-Triazinin azot atomlarından dolayı elektron yoğunluğu benzene göre daha fazladır ve buda kararlılıkta büyük rol oynar.

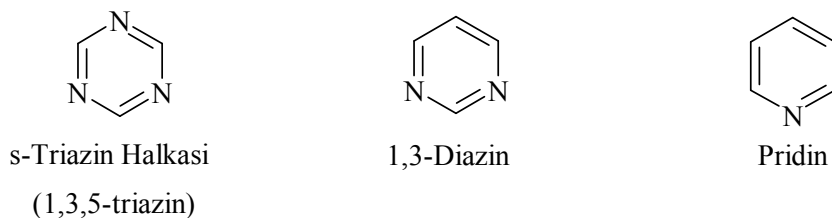
Kimyasal olarak melamin gibi primer amin triazin grupları, diazonyum tuzları oluşturmazlar. Siyanürik asidin –OH grubu, fenol ve naftol’ün –OH grubuna benzemez ve açillenmesi çok zordur. Manyetik süsseptibilite çalışmalarında s-triazinin bazı aromatik özellikler gösterdiği belirlenmiştir.

Rombohedral kristal yapıda olan yüksek oranda ışıgı yansıtan, s-triazinin erime noktası 86 °C, kaynama noktası 114 °C olduğu, aynı zamanda son derece uçucu özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum ile yüksek simetrik yapıli diğer organik bileşiklere benzerliği ispat edilmiştir. Karşılaştırma tablo da açıklanmaktadır (Tablo 3.).

Tablo 3. Azot Atomunun Erime ve Kaynama Noktalarındaki Değişim.

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

Pridin molekülüne 1 ya da 2 azotun m-pozisyonuna bağlanması sonucu kaynama noktası çok küçük değiştiği halde erime noktası kesin olarak yükselmektedir (Şekil 1.9.).

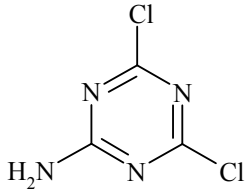


Şekil 1.9. Azot atomlu halkalı moleküller.

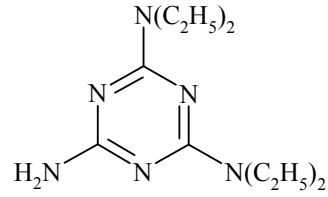
1.2.4. s-Triazin Bileşiklerinin Sınıflandırılması

s-Triazinlerin elementel analiz, IR ve ^1H NMR spektrum sonuçlarına göre dört seri oluşturulabilir. Bunları şu şekilde gruplandırabiliriz (*Şekil 1.10.*).

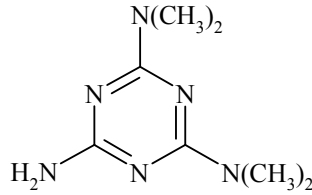
I.Seri: Monoamino-substitue-s-triazinler:



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

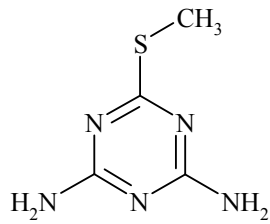


2-amino-4,6-tetraetilamino-s-triazin

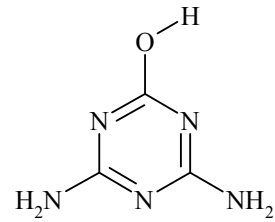


2-amino-4,6-bis(dimetilamino)-s-triazin

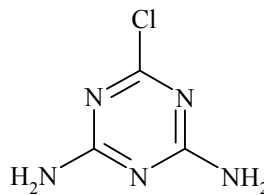
II.Seri: Diamino-substitue-s-triazinler:



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

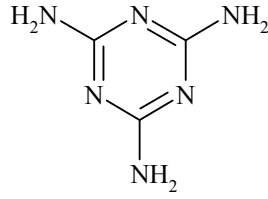


6-hidroks-2,4-diamino-s-triazin

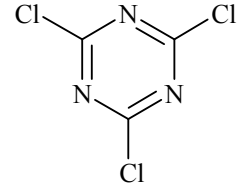


6-kloro-2,4-diamino-s-triazin

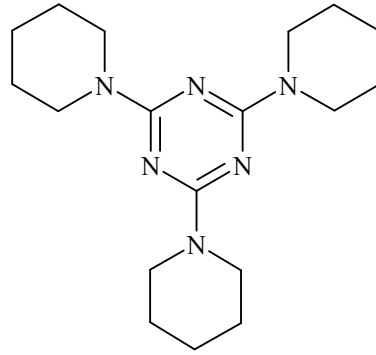
III. Seri: Simetrik-substitue-s-triazinler:



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

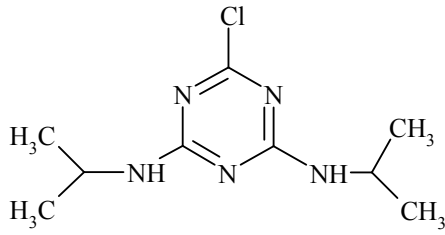


Siyanür Klorür
2,4,6-trikloro-s-triazin

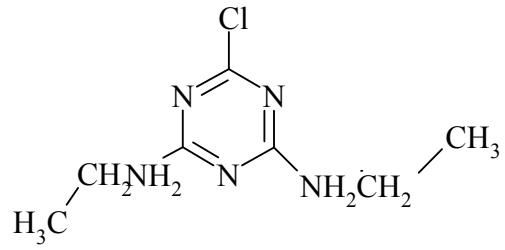


2,4,6-Tripiperidin-[1,3,5]triazin

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



6-Kloro-2,4-diisopropilamino-s-triazin
(Atrazin)



6-Kloro-2,4-dietilamino-s-triazin
(Simazin)

Şekil 1.10. s-Triazin molekülleri türevleri.

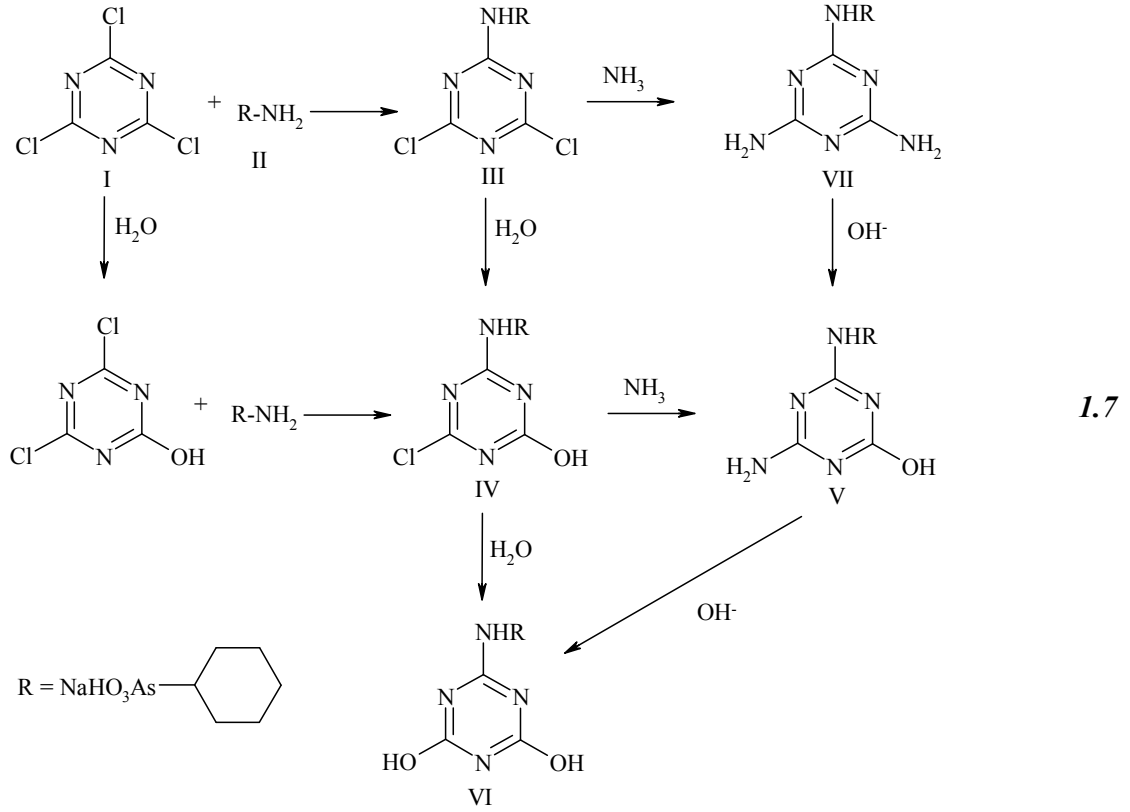
1.2.5. Kloro-s-Triazin Reaksiyonları

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

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

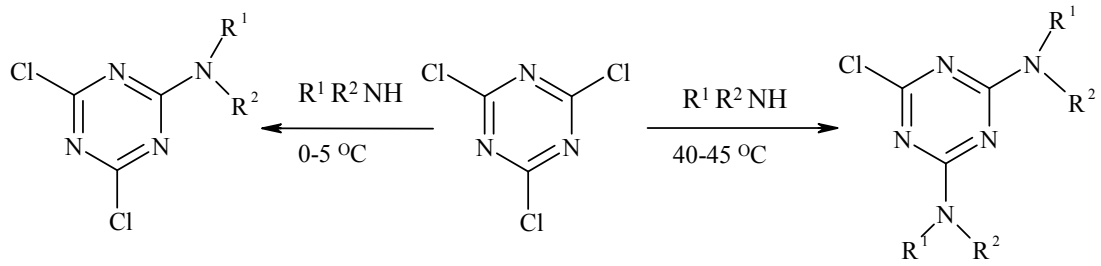
Bu reaksiyonların yanında başka ürünlerden de bahsedilebilir. p-Arsenilik asitin benzer türevleri olan siklik siyano ve guanidin ile p-bromobenzenarsenik asitin disiyanamid, guanidin, biguanidin, siyanojen halojenürler ve siyanamid bileşikleri 2-kloro-4,6-diamino-s-triazine ile p-arsenilik asitin kondensasyon reaksiyonu gibi alkali ortamda sentezlenebilmektedir.

İlk olarak 2-kloro-4,6-diamino-s-triazine Liebeg tarafından sentezlenmiştir. Lemout tarafından ise su ile tekrar kristallendirilerek safsızlıklarından kurtarılmıştır. Fakat bu bozunmalara da sebep olduğu için su ile sıcak yıkama yapılmıştır. Bu yöntemle rağmen analitik saflık elde edilememiştir (Tillitson ve ark. 1994) (*Reaksiyon 1.7*).

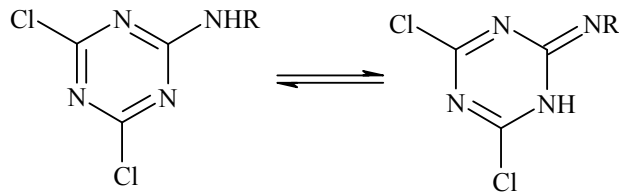


Bu çalışmalar sonucunda Dudley ve arkadaşları bir dizi reaksiyonla siyanür klorür türevlerine ait zincirleme yayınlar ortaya koymuştur. 2-amino-4,6-dikloro-s-triazine Diels metoduyla değişik şartlarda hazırlanmıştır. Dudley, susuz şartlar altında aminler ve amonyağın siyanür klorür ile reaksiyonlarını başarmak için zaruri bir şart olmadığını ileri sürmüştür. Eğer siyanür klorür saf değilse, sadece su olması yeterli bir şart değildir. Fakat bunun gerçekleştirilmesi çok zor değildir. Buzlu su içine dioxan veya aseton çözeltisi ile siyanür klorürü saflaştırmışlardır. Böylece sulu sistemler kullanarak yüksek verimde kolayca saf ürünler elde etmeyi başarmışlardır. Bu tür reaksiyonlarda asıl önemli olan hususlardan biri de ortamda meydana gelen HCl asitin nötralizasyonu için NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ gibi bazların kullanılması gerekmektedir.

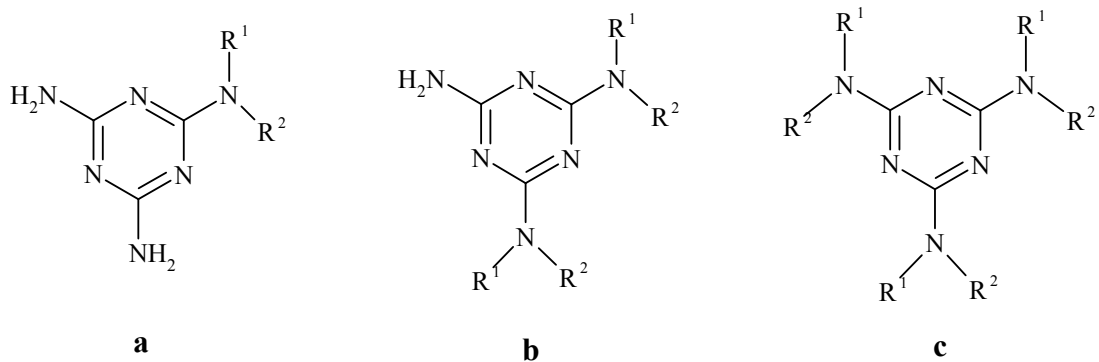
2-amino-4,6-dikloro-s-triazine aminlerle reaksiyonlarında tek yönlü düşünüldüğü için düşük sıcaklıklar yeterli olmaktadır. Fakat 2,4-diamino-6-kloro-s-triazine gibi çift yönlü amin ile reaksiyonlarında daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır (Dudley ve ark., 1951) (*Reaksiyon 1.8*).



1.8



Dudley ve arkadaşları ek olarak siyanürik klorürün amonyak ve aminlerle bir ve iki yönlü yer değiştirebileceği gibi tüm klor atomlarının da yüksek sıcaklıklarda yer değiştirebileceğini ileri sürmüştür. Böylece basit alifatik ve aromatik melaminleri (a,b,c) sulu ortamda yüksek verimle elde etmeyi başarmıştır. Reaksiyon ortamı olarak suyun kullanımı klorotriazinlerin hidrolizi için önemli bir sebep değildir ve ürünün elde edilmesi için büyük kolaylık sağlar. Genellikle süstitüe melaminlerin oluşumu 80-100 °C de gerçekleşmiştir. Uçucu sıvı aminler reaksiyon ortamında kullanıyorsa bu işlemlerin basınç altında gerçekleşmesi gerekmektedir. Diğer taraftan üç yönlü süstitüe reaksiyonlar 100 °C ve uzun reaksiyon periyotlarına ihtiyaç vardır. Alkil melaminler zayıf bazik oldukları için reaksiyon sonucunda meydana gelen HCl asidi nötrale etmek için ya daha fazla amin ilave etmek gerekir ya da NaOH gibi bir baz kullanılması gerekmektedir (Dudley ve ark. 1950) (*Şekil 1.11.*).



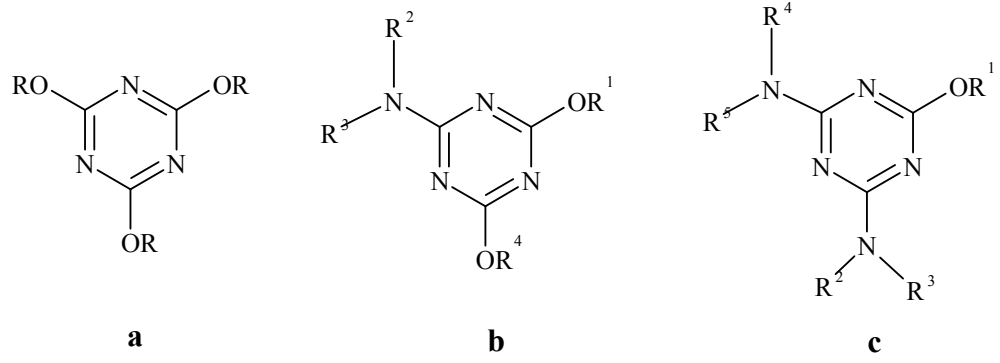
Şekil 1.11. Siyanürik klorürün amonyak ve aminlerle bir yer değiştirmesi.

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

2-alkoksi-4,6-diamino-s-triazinler geniş bir seri olarak Banks ve arkadaşları tarafından ilk kez sentezlenmiştir. Hofmann tarafından da benzer çalışmalar yapılmıştır. Kloro-s-triazinlerin alkollü ortamda sodyum alkoksit ile reaksiyonu gerçekleşmiştir. Alkolle kloro-s-triazinlerin reaksiyonunda sıvılaştırılmış olarak kuru HCl yada Na_2CO_3 kullanımından bahsetmişlerdir. Fakat bu metotlar ikinci derecede önemlidir. Dudley ve arkadaşlarının ilk çalışmalarında 2,4-dimetoksi-6-anilin-s-triazin ve 2-amino-4,6-dimetoksi-s-triazin bileşikleri Hofmann metodu ile çalışılarak s-triazin türevleri sentezlenmiştir. 2-alkoksi-4,6-diamino-s-triazin ise Banks ve arkadaşları tarafından belirlenen yöntemle sentezlenmiştir ve aynı sonuçlara ulaşılmıştır. Ancak yapılan çalışmalarda verimi artırmak için sodyum hidroksit a, b, c yapılarının büyük numaralı olanlarının hazırlanmasında daha az pratik olan sodyum alkoksit yerine kullanılmıştır. Asit akseptörü olarak sodyum karbonat veya üçüncül aminlerin kullanımı da yeterlidir. Sodyum karbonat siyanürik klorür hızlı reaksiyonunu yavaşlatmak için düşük trialkilsiyenüratların hazırlanmasında tercih edilmiştir. Fakat sodyum hidroksit büyük moleküllü esterlerin hazırlanmasında daha etkilidir. Ancak etkisinin II ve III yani alkoksiamino-s-triazinlerin hazırlanmasında daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

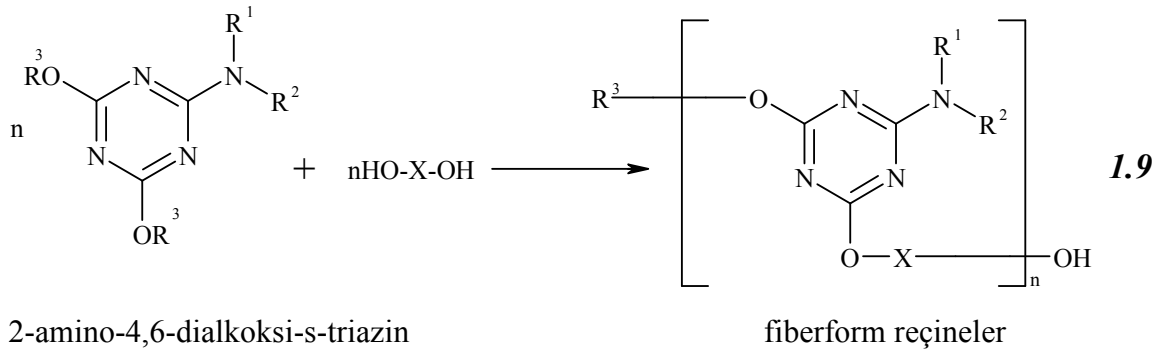
Bunun yanında 2-amino-4,6-dikloro-s-triazine ve onun mono-N-süstitüe türevleri göz ve burun için tahriş edici özelliği tespit edilmiştir. Fakat 2,4-dialkoksi-6-amino-s-triazinlerde fark edilebilir zararlı bir etkiye rastlanmamıştır.

Kloro-s-triazinlerdeki klor atomların yer değiştirmesi iki faktöre dayalıdır. Bunlar uygun sıcaklık ve baz kullanımıdır. Alkoks atomlarıyla klor atomlarının yer değiştirmesi basamaklar halinde gerçekleşmektedir. 2,4-dikloro-6-metoksi-s-triazin ve 2-kloro-4,6-dimetoksi-s-triazin uygun sıcaklıkta sodyum bikarbonatın alkoldeki çözeltisi ile siyanürik klorürün reaksiyonu iyi verimle sağlanabilmiştir. Ayrıca 2-alkoksi-4-amino-6-kloro-s-triazine sodyum karbonatın allil alkoldeki karışımı ile 2-amino-4,6-dikloro-s-triazinden hazırlanmıştır (Dudley ve ark. 1950) (*Şekil 1.12.*).



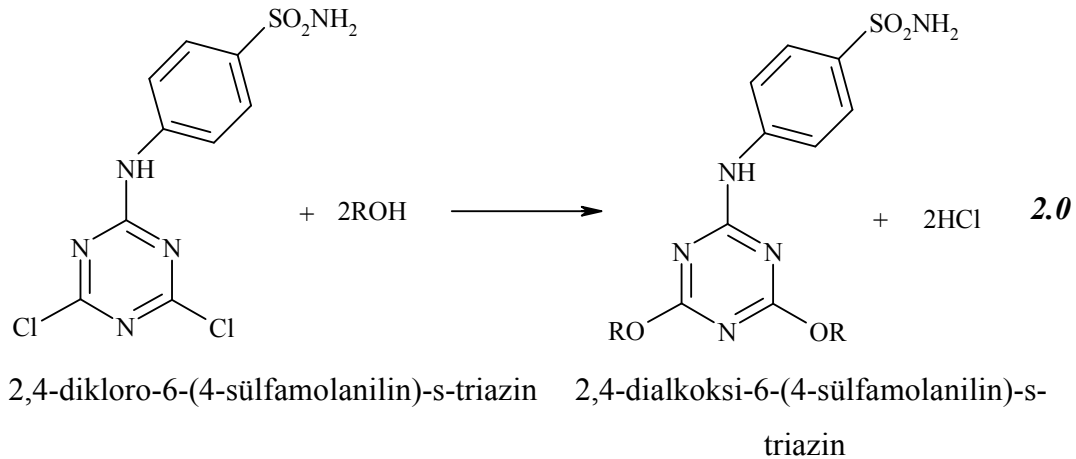
Şekil 1.12. Alkoksî gruplarıyla klor atomlarının basamaklar halinde yer değiştirmesi.

Büyük molekülü termoplastik poliamit eter ve esterlerin, glikollerle 2-amino-4,6-dialkoksî-s-triazin transesterifikasyonu ile hazırlanmıştır. Triazin polimerler fiberform reçineler yada dayanıklı ürünler yüksek dereceli kondensasyonlar ile başarılamamıştır. Genellikle reaksiyon derecesi % 85-90 da kalmıştır. Buna karşın polimerizasyon derecesi (n) ortalama 3-5’de kalmıştır. Bu yüzden elde edilen reçineler genellikle yumuşak bir yapıya sahip olmuştur (Schaefer^a ve ark. 1950) (*Reaksiyon 1.9*).

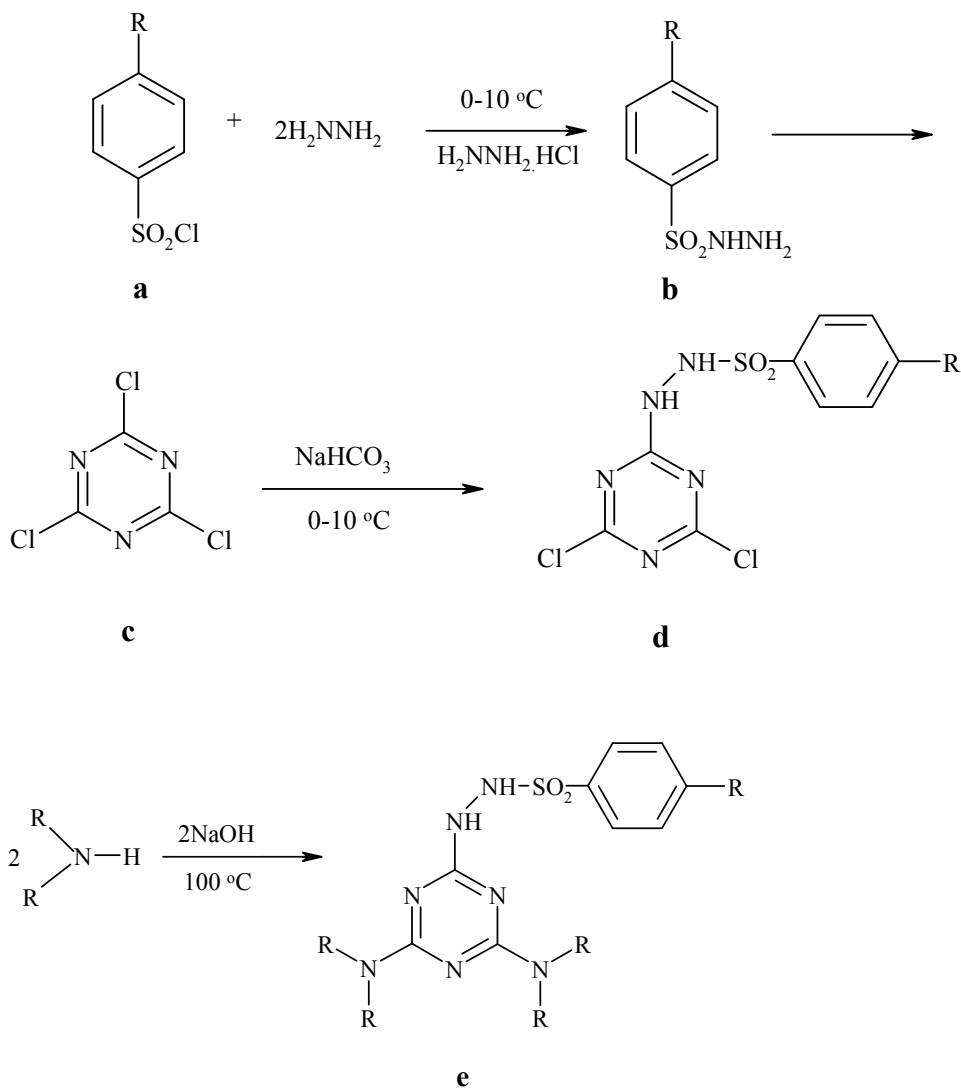


Dalelio tarafından iyi bilinen alifatik ve aromatik, siyanürük klorürün reaksiyonları gerçekleştirmiştir. Thursten ise bir yönlü amino-kloro-s-triazin sentezlemiştir. Ancak bu siyanür klorür ve Sülfonilamid reaksiyonları ilk önce gerekli ilgiyi görmemiştir. Daha sonra bu sülfonamid türevlerinin ilaç özellikleri kullanılmaya başlanmıştır. Kloro-s-triazin Sülfonilamid ile 0 ile 5 °C’de aseton

çözücüsünde sodyum hidroksitli ortamda 2,4-dikloro-6-(4-sülfamolanilin)-s-triazin elde edilmiştir. Daha sonra bu üründen amin ve alkol ortamda 100 °C'de 2,4-dialkoksi ve 2,4-diamin-6-(4-sülfamolanilin)-s-triazin sentezlenmiştir (D'alelio ve White 1958) (*Reaksiyon 2.0*).



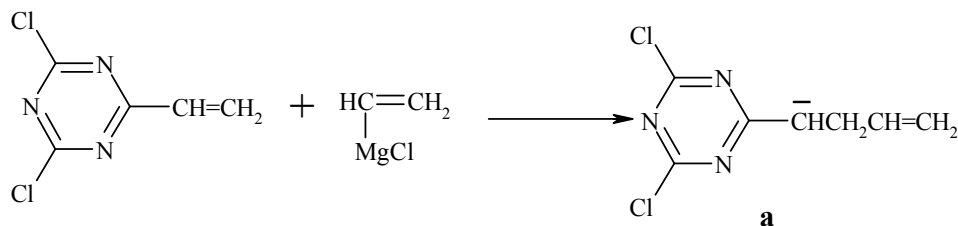
Dalelio tarafından s-triazinlerin N-sülfonamid türevlerinden farmakolojik özellikteki arilsülfonilhidrazit türevleri başka bir seri olarak sentezlenmiştir. Arilsülfonilhidrazin (b) bir molü ile siyanür klorür (c) 0 ile 10 °C'de dioksan çözücüsünde sodyum bikarbonat ile 2,4-dikloro-6-(arilsülfonilhidrazit)-s-triazin (d) elde edilmiştir. Bu bileşikler sulu dioksan'dan iyi verimle elde edilmiştir. Triazin merkezli klor atomlarının ortamda kalması yüzünden safsızlıklar meydana gelmektedir. Bu dikloro-s-triazinin saflaştırılması zor olmasına rağmen su ve tolüen ile yıkandığı zaman ürünün saflaştırılması mümkün olmuştur. Bunun yanında bu saflaştırma sırasında madde kaybı da çok olmaktadır. Elde edilen saf ürün analiz için yeterli sonuçları vermektedir, fakat hidratlar sonuçları etkilemektedir. Bu yüzden ürünün 50 ile 100 °C'de vakum altında kurutulması gerekmektedir. Daha sonra 2,4-dikloro-6-arilsülfonilhidrazit-s-triazin (d) sekonder aminler ile 100 °C (geri soğutucu sıcaklığı) hidroklorür asit akseptörü olarak sulu sodyum hidroksit kullanarak de 2,4-diamin-6-(arilsülfonilhidrazit)-s-triazin (e) sentezlenmiştir. Fakat sulu dikloro-s-triazin dietilamin reaksiyon ürünü ya çok az ya da hiç sonuç vermemiştir. Bu sorunu bertaraf etmek için ortamda çözücü olarak tolüen ve hidroklorik asit akseptörü olarak dietilaminin fazlası kullanıldığı zaman arzu edilen miktarda ve temiz ürün elde edilmiştir (Dalelio ve ark. 1959) (*Reaksiyon 2.1*).



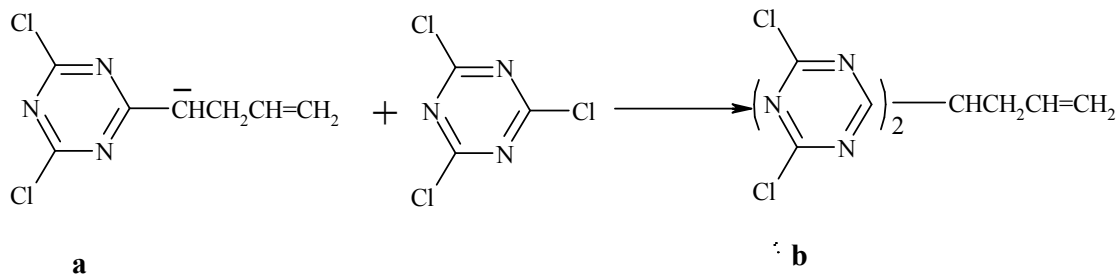
2.1

Bader ve Smith (1963) çalışmalarında kloro-s-triazin ile alkil magnezyum halojenürlerin kondensasyonu ile 2-alkil-4,6-dikloro-s-triazinler elde etmiştir. Daha sonra vinilmagnezyum klorür ile $-15\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 2,4-dikloro-6-vinil-s-triazine (I) dönüştürülmüştür. Reaksiyon ürününün erime noktası $198\text{ }^\circ\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. Fakat bu beklenenden yüksek bir değerdir. IR bandları ise; 925 cm^{-1} ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1648 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 980 cm^{-1} ($\text{C}=\text{CH}$), $1520\text{-}848\text{ cm}^{-1}$ (triazin halkası) değerlerinde gözlenmiştir.

Siyanür klorür 2,4-dikloro-6-vinil-s-triazine (a) bileşiğiyle 2-pozisyonundaki vinil karbonuna çok hızlı bir şekilde atak yapar ve (b) numaralı ürün oluşmuştur (Bader ve Smith 1963) (Reaksiyon 2.2).



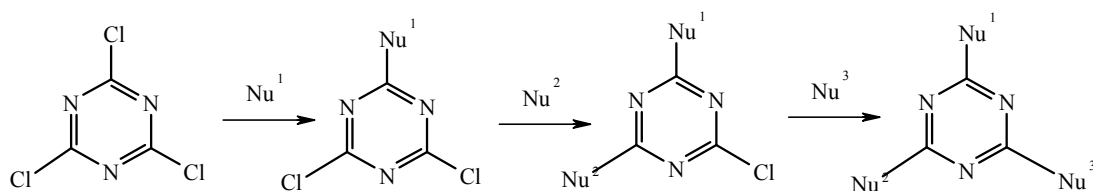
2.2



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

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

Basamak kontrollü olarak, kloro-s-triazinler çeşitli nükleofillerle yer değiştirme reaksiyonunu zincirleme olarak rahatlıkla verebilmiştir (Massllorens ve ark. 2004) (*Şekil 1.13.*).



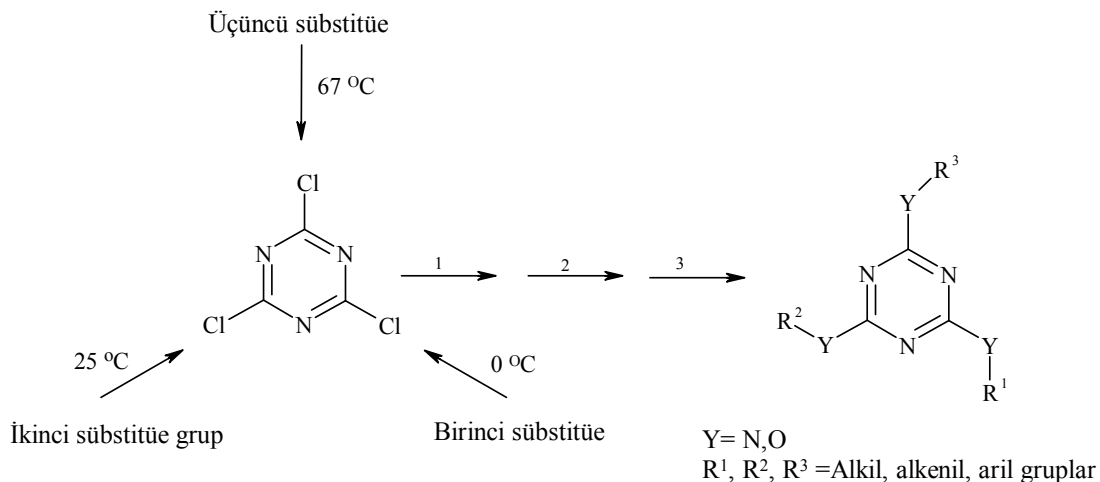
Şekil 1.13. Siyanürik klorürün aminlerle değişik sıcaklıklarda üç basamakta reaksiyonu.

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

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

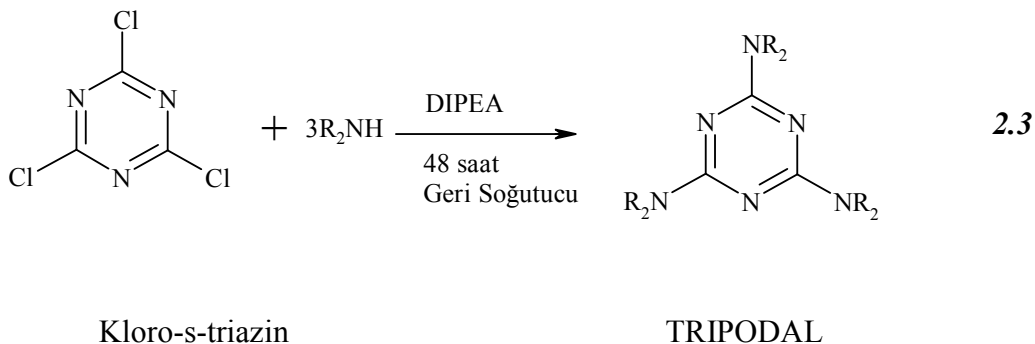
s-Triazinler siyanürik klorürün primer ve sekonder aminlerle reaksiyonları sonucu elde edilmektedir. Bununla birlikte polihalkalı bileşikleri de ısıtma yöntemi ile sentezlenebilmektedir. Sentezlenen yeni bileşikler ilaç sektörlerinden, plastik ve polimer sanayine kadar birçok alanda kullanılmaktadır.

1980'lerden beri supramoleküler polinükleer metal kompleksleri başlıca ilgi odağı olmuştur. Metal merkezi ile molekül içi elektron alışverişi manyetik, redoks ve spektroskopik etkisi kuvvetlidir. s-Triazin bileşikleri herbisit olarak yaygın bir kullanıma sahiptir. Melamin-formaldehit polimerleri de termal ve elektriksel özellikler gösterir. 1,3,5-triazin içeren simetrik bileşiklerin sıcaklık kontrolü ile aminlerle ve diğer nükleofilik moleküllerle zincirleme reaksiyonları % 95'e varan verimlerle elde edilebilmektedir. Bu üç yönlü reaksiyonlar one-pot, two-pot ve tri-pot olarak adlandırılabilir.  yönlü s-triazin reaksiyonları tek basamakta gerekleştirilebilmelerine rağmen basamaklar halinde de yapılan uygulamaları vardır. Aşağıdaki reaksiyonda 0 C'de birinci klordan bağlanma gerçekleşirken, 25 C'de ikinci ve 67 C'de üçüncü klordan bağlanma gerçekleşmiştir (Gamez 2002) (*şekil 1.14.*).



Şekil 1.14. s-Triazinlerin üç yönlü reaksiyonları.

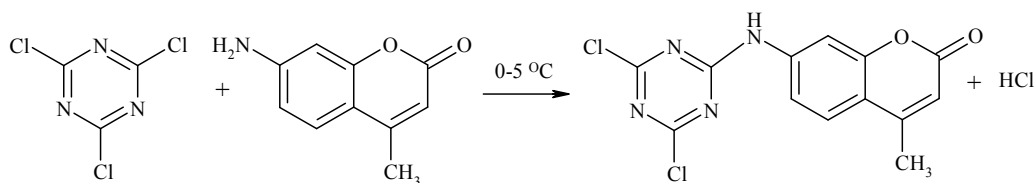
Kloro-s-triazinler tripodal bağlamak için bir mol s-triazin, 3 mol süstitüe gruptan kullanarak meydana gelen HCl asidi ise klasik yöntemle kullanılan K₂CO₃ gibi tuzlar yerine DIPEA (Hunig baz) ile tuzaklayarak geri soğutucu altında THF çözücüsünde 48 saat içinde reaksiyon meydana getirilmiştir (Gamez 2002) (*Reaksiyon 2.3*).



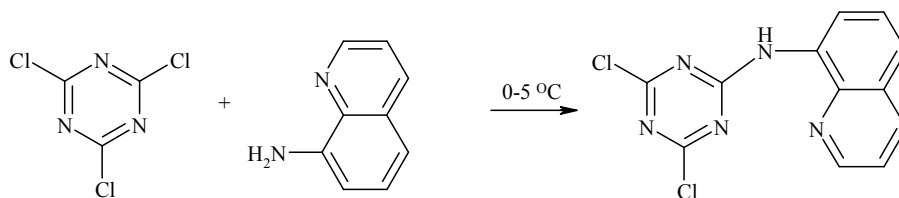
1.2.5.2. Kloro-s-triazinlerin bir ve iki yönlü amin reaksiyonları

Bir yönlü bağlanmalar daha önceden bahsettiğimiz gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Buna örnek birçok literatür çalışması bulunmaktadır. Bunlardan kloro-s-triazinle 1:1 oranında aminlerle onepot (bir yönlü) reaksiyonları rahatlıkla gerçekleşmektedir. Reaksiyon soğukta aseton çözücüsünde sulu Na₂CO₃'lü ortamda

Siyanür klorür ile 7-amino-4-metilkumarin yavaş yavaş karıştırılmasıyla bir saat içinde gerçekleşmiştir. Saflaştırma işleminde buzlu su ile çöktürdükten sonra soğuk aseton ve su ile yıkanmıştır. Ürün verimi % 86 ve erime noktası 210 °C olarak gözlenmiştir. IR spektrumları incelendiğinde 3440(br,NH), 3250(m), 3100(m), 2960(m,CH₃), 2910(w), 2480(w), 1700(s, C=O), 1600-1420(C=C, C=N) 1380, 1300, 1020(C-N, C-O, C-Cl), 860(s, C-H), 850(s, C-Cl), 780(m) cm⁻¹; ¹H-NMR δ(ppm) 7,68-7,88(m, 3H, ArH); 6,25(s, 1H=CHCO); 3,05(s, 1H, NH); 2,48(s, 3H, CH₃) FAB-MS(m/z): 323(M⁺H); Elementel Analiz., C₁₃H₈O₂N₄Cl₂ hesaplanan C, 48,33; H, 2,49; N, 17,35; Cl, 21,95 %, bulunan C, 47,24; H, 2,38; N, 16,96; Cl, 21,85 %. değerleri elde edilmiştir. Yine Hui Min Ma ve ark. tarafından aynı yöntemlerle 8-aminokinolin ve amin G asit ile tek yönlü siyanür klorür reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Ma ve ark. 2000; Wang ve ark. 2000; Gu ve ark. 2001) (Reaksiyon 2.4).

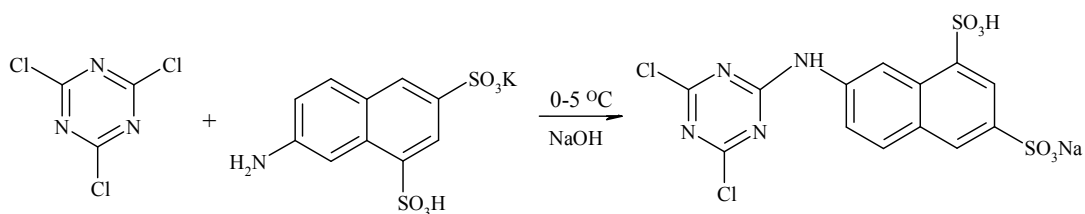


7-amino-4-metilkumarin



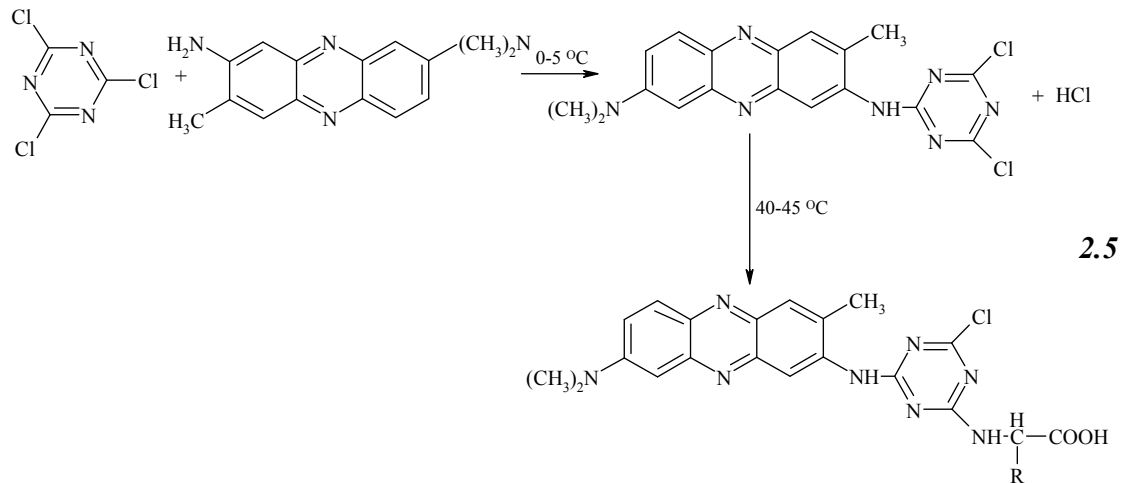
8-aminokinolin

2.4



amin G asit

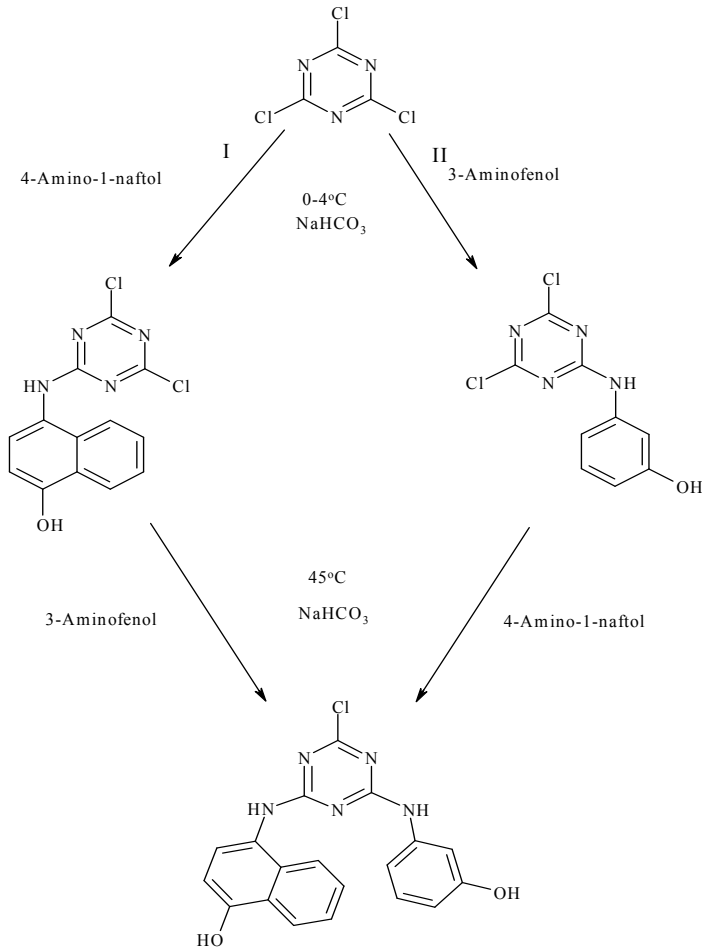
Yine yukarıdaki çalışmaya benzer olarak Hui-Min Ma arkadaşları NaOH ortamında (pH 8-9) 0-5 °C'de kloro-s-triazine ile tek yönlü amin reaksiyonlarını gerçekleştirdikten sonra aminoasitlerle 1M'lık Na₂CO₃ ile 40-45 °C'de ikinci klor atomuyla yer değiştirme reaksiyonunu gerçekleştirmeyi başarmışlardır (Ma ve ark. 2002) (*Reaksiyon 2.5*).



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

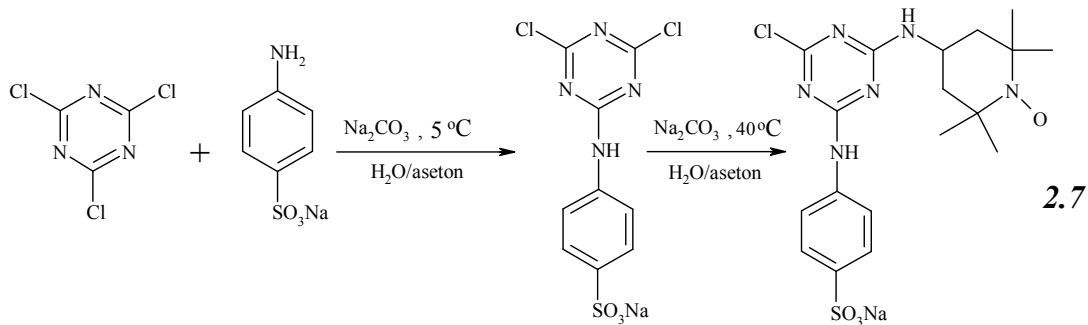
Daha sonra saf olarak elde edilen 2-(4-amino-1-naftol)-4,6-dikloro-s-triazin asetonda çözülerek üzerine 1:1 oranında 3-aminofenol 45 °C'de ilave edilmiştir.

Karışımın üzerine su ile çözülmüş NaHCO_3 damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 25 saat karıştırılmış ve TLC’de (hekzan-etil asetat, 3:2, v/v) (4-amino-1-naftol)-4,6-dikloro-s-triazin belirlenememiştir. Elde edilen çözelti evaporatörde kurutularak flash kromatografisinde (hekzan/etil asetat, 3:2 v/v) saflaştırılmıştır. Elde edilen kahverengi tozun verimi % 50 olarak hesaplanmış ve R_f değeri (hekzan-etil asetat, 2:3, v/v) 0,23 olarak tespit edilmiştir. (Lowe ve ark. 2000) (*Reaksiyon 2.6*).



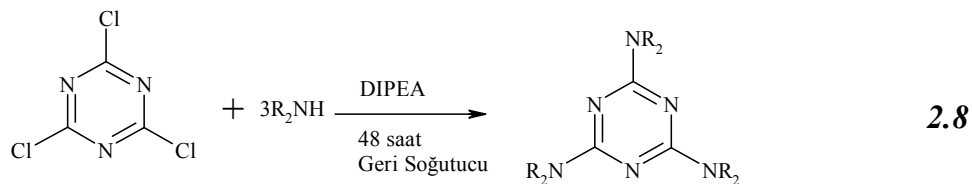
2.6

Kloro-s-triazinler kâğıt sanayinde büyük sorun teşkil eden kâğıdın sarı rengini uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bunu iki kategoriye ayırmak gerekirse, birisi lignin fonksiyonel gruplarının kimyasal modifikasyonla ya da UV absorbanlarla yapmak gerekmektedir. Fakat ikinci yöntemin sağlıksız olduğu ortaya çıkmıştır. Sarı inhibitörler yerine bir ve iki yönlü s-triazinler tercih edilmiştir (Hu ve ark. 2004) (*Reaksiyon 2.7*).



1.2.6.2 Kloro-s-triazinlerin üç yönlü (TRIPODAL) amin reaksiyonları

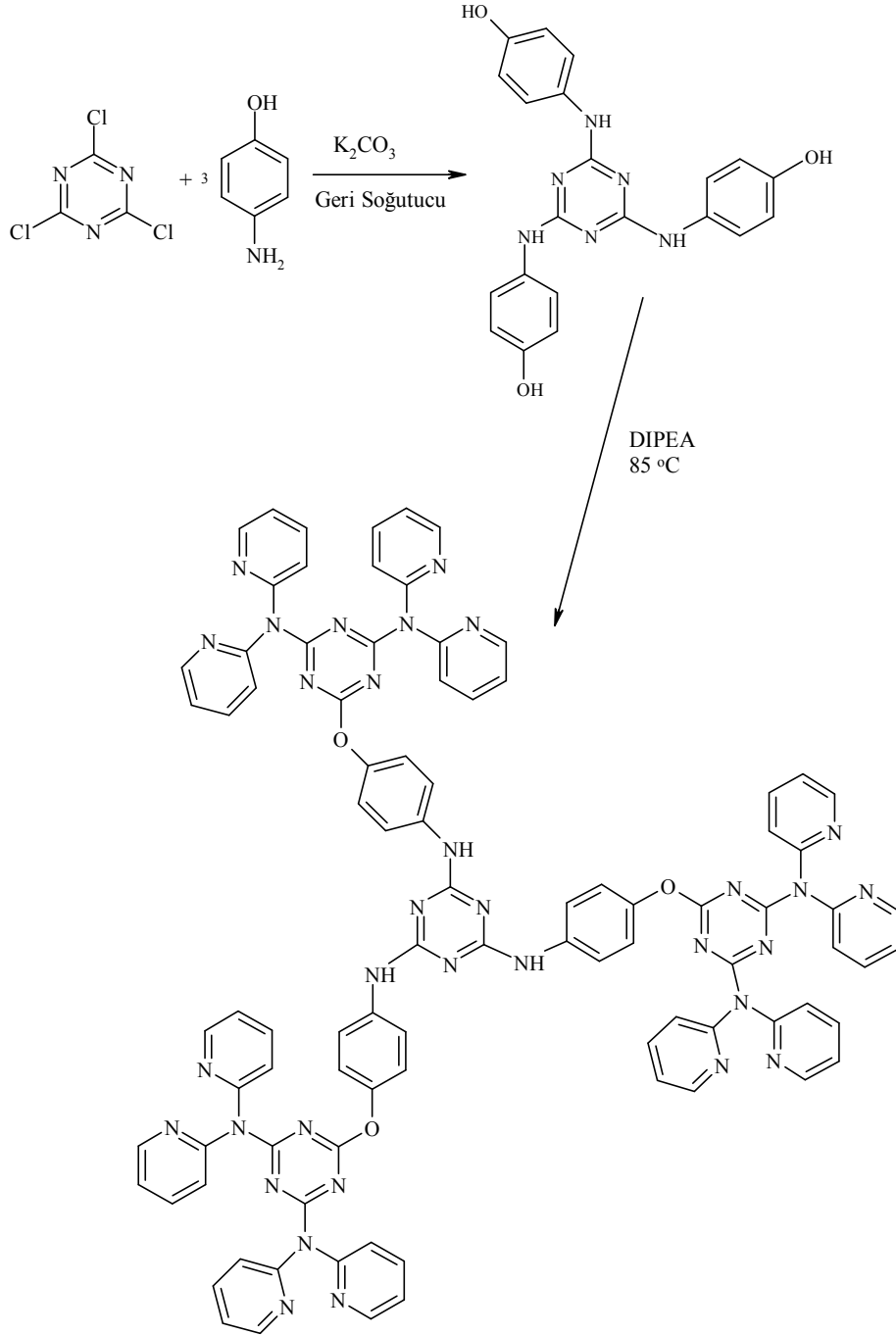
Reaksiyonlar genelde 3 eşdeğer-gram amin, tiol veya alkolle 1 eşdeğer-gram 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin'in DIPEA (N,N-Diisopropylethylamine) veya Na_2CO_3 gibi bazlarla geri soğutucu altında ki reaksiyonuyla meydana gelmiştir (Gamez ve ark. 2002; Takagı ve ark. 2000) (Reaksiyon 2.8-9).



2,4,6-trikloro-1,3,5-triazinin

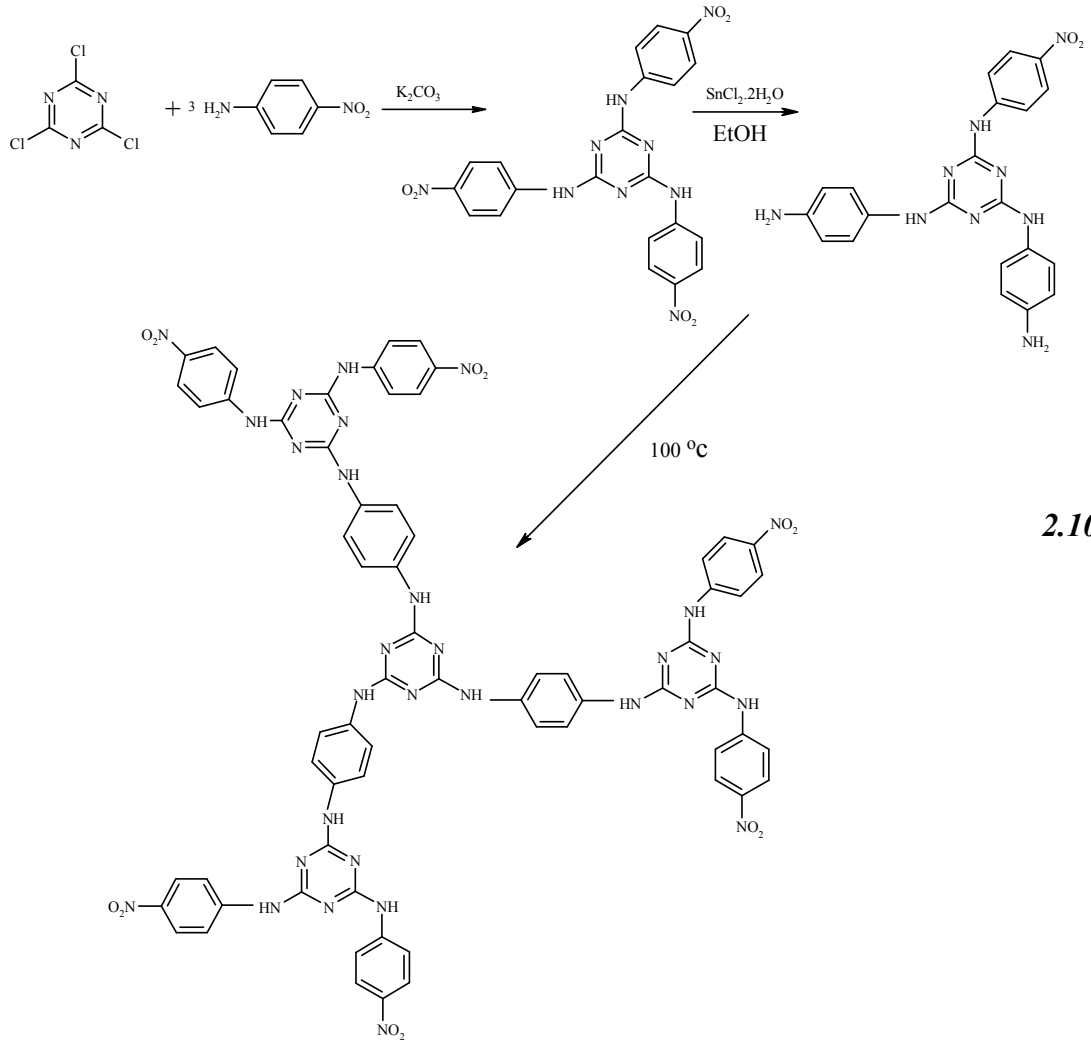
TRIPODAL

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



2.9

Burada ise kolaylıkla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu veren siyanürik klorür, ayrılma ve birleşme metodu ile dallanmış sağlam triazin dendrimerler elde edilmiştir. Nitrojen bulunan bir imin (p-nitroanilin) ile siyanürik klorürden tri fonksiyonel triazin dendrimer molekülü sentezlenmiştir (Takagı ve ark. 2000) (*Reaksiyon 2.10*).

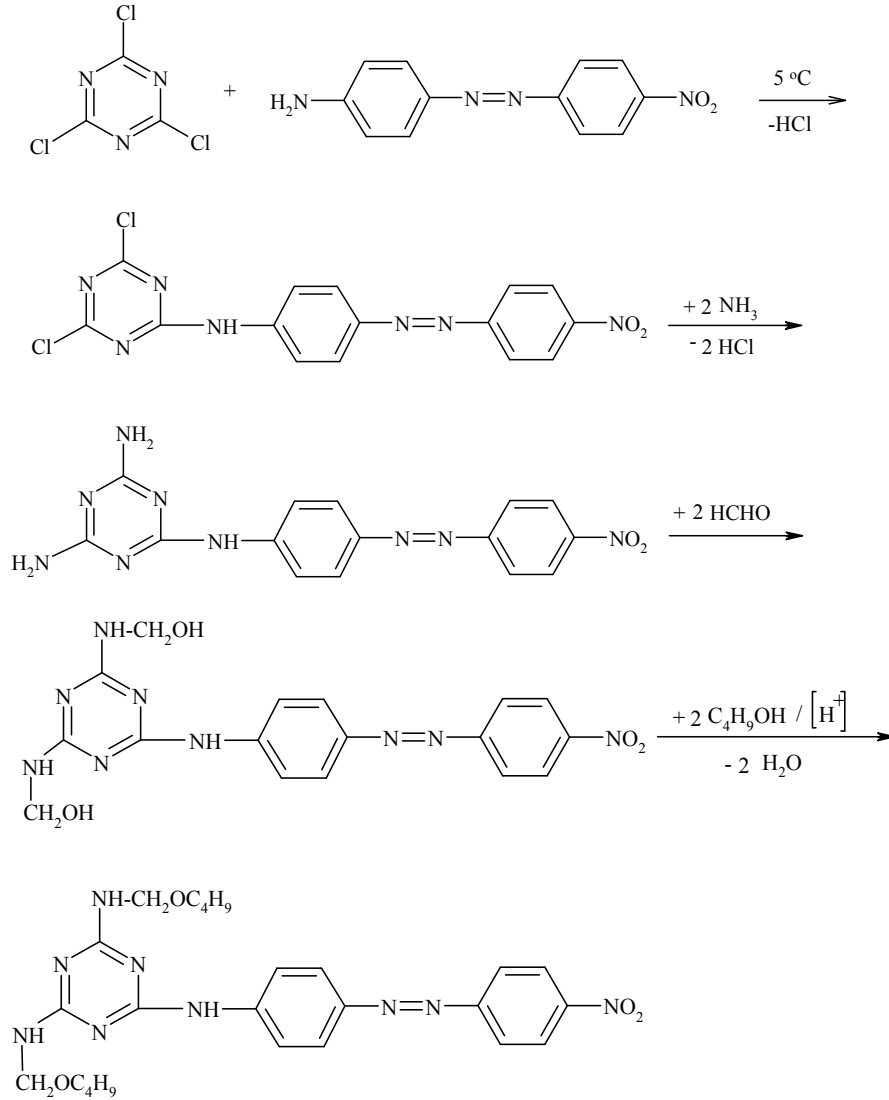


1.2.6. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Polimerik Yapıları

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

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

Bir sonraki aşamada melamin-kromofor bir monomer aldehit ilave edilerek, reaksiyon karışımının pH'ı monomerlerin polikondensasyonundan kaçınmak için 8-9 arasında tutulmuştur. Dördüncü aşamada ise metil veya n-bütül alkol kullanılarak monomerlerin sabitliği ve çözünürlüğü sağlanmıştır (Mahler ve Rafler 1999) (*Reaksiyon 2.11*).



2.11

Patel ve arkadaşları yüksek performanslı polimerleri sentezlemeye teşebbüs etmişlerdir. Polyimidler (PI), furan bileşikleri ve furan reçineleri gibi materyaller zirai atıkların uzaklaştırılmasında kullanılmış. Polyimidler (PI), bismaleimid ve bisfuranların arasındaki Diels-Alders reaksiyonu ile elde edilmiştir. Patel PI'in termoplast özelliği ile düşük sıcaklıklarda (150 °C) glass-fiber yapılarının

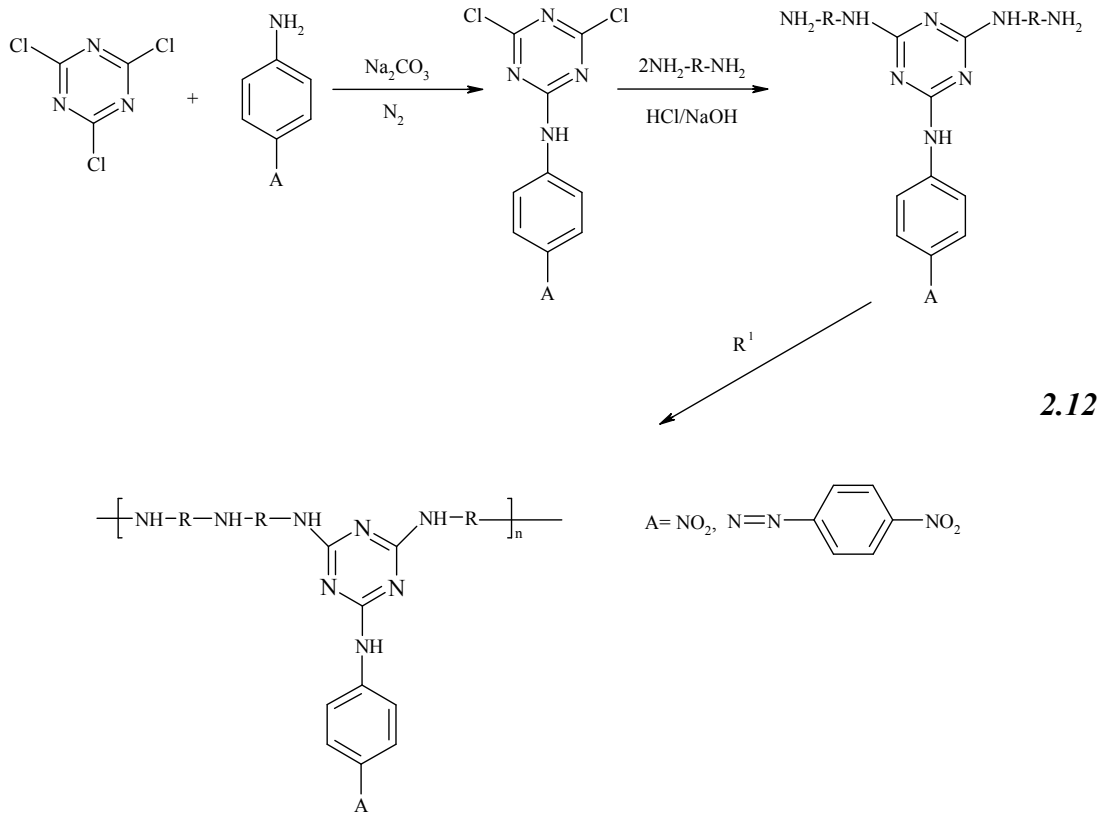
sağlamlaştırılmasında kullanmıştır. Sentezlenen PI hava içerisindeki termal kararlılığı 300-350 °C olarak tespit edilmiştir. Bundan faydalanarak bir s-triazin halkası ile PI sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucu olarak s-triazin halkalı-polimerler elde edilmiştir. Bunu sonucunda s-triazin-PI içerikli ticari öneme sahip melamin-formaldehit (MF) reçineleri oluşturulmuştur. İlk olarak sodyum karbonat ve alkol süspansiyonu hazırlanmış ve üzerine 20-25 °C’de karıştırılarak siyanürik klorür ilave edilmiştir. Kongo kırmızısı ile reaksiyon karışımı doğrulanmış ve buzlu su ile sıcaklık 0-5 °C’ye kadar düşürülmüş elde edilen ürün süzülerek buzlu su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Burada bir seri olarak metanol, etanol, n-propanol, n-bütanol, iso-propanol ve metil propanol gibi alkoller kullanılmıştır. İkinci aşamada ise hazırlanan 2,6-dikloro-4-alkoksi-s-triazine sodyum karbonat ile THF çözücüsü içerisinde üzerine damla damla 2-furanmetilamin ilave edilmiştir. Reaksiyon 2 saat içerisinde 70 °C’de gerçekleşmiştir. Daha sonra buzlu su ile soğutularak elde edilen 2,6-bis(2-furanilmetilimino)-4-alkoksi-s-triazin süzülerek ayrılmıştır.

IR sonuçları s-triazin halkası; 1510, 1250, 870; $-\text{CH}_2-$ 2950, 2870 cm^{-1} ; furan halkası; 1620, 1380 cm^{-1} ; sekonder amin; 3360 cm^{-1} , ^1H NMR δ sonuçları 3,8 (s, $-\text{OCH}_3$, 3H); 4,5-4,6 (d, $\text{NH}-\text{CH}_2-$, 4H); 5,8 (m, $-\text{NH}$, 2H); 6,2 (s, $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$, 4H); 7,3 (s, $=\text{CH}-\text{O}-$, 2H) (Patel ve Patel 2000).

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

Sui ve arkadaşları siyanürik klorür ile p-nitroanilin’i -5 °C’de susuz etanol de sodyum karbonat çözeltisi ile reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir ve tek yönlü kapatma yapılmıştır. Elde edilen karışım üzerine etilendiamin ilave edilmiştir. Daha sonra 100

°C'ye kadar ısıtılmıştır. Elde edilen katı [2,4-di(2-aminoetilamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino veya [2,4-di(2-4-aminofenilamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino ayrılmış ve suyla yıkanmıştır. Ürün verimi %71 olarak tespit edilmiştir. ^1H NMR (DMSO) δ ; 7,90 (d, 4 H); 3,55 (s, 1H); 3,20-3,40 (m, 10H); 1,25 (t, 4H); IR (KBr); 3376, 3303 (NH_2); 1502, 1326 ($\text{N}=\text{O}$); 1418, 809 (triazin) cm^{-1} (Wang ve ark. 1999) (*Reaksiyon 2.12*).

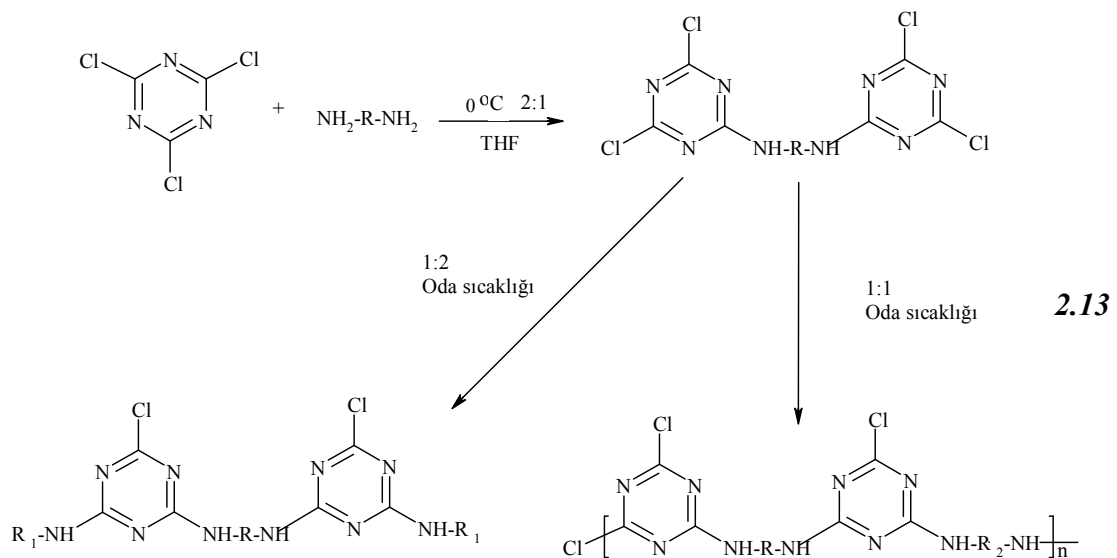


Poli[2,4-di(2-p-aminofenilamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino

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

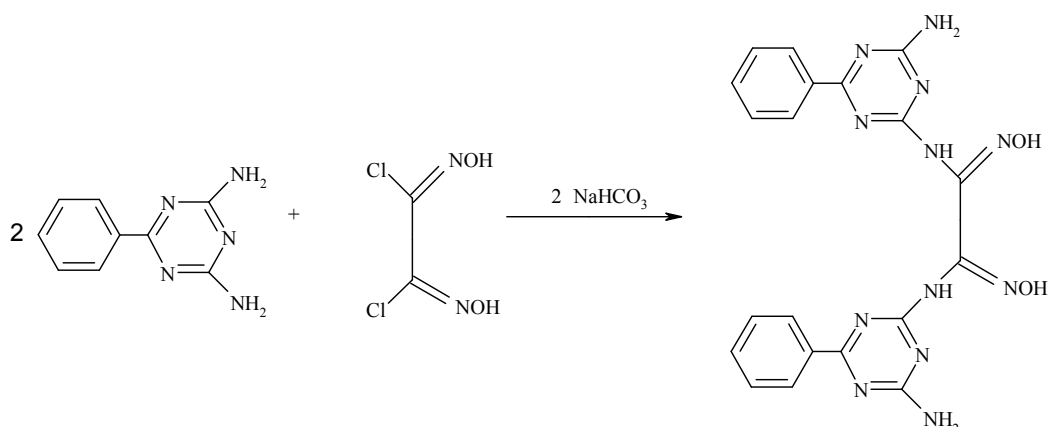
Lin ve arkadaşları tarafından ise 2 mol kloro-s-triazin ve 1 mol diamin ile oda sıcaklığında reaksiyona sokulduğu zaman aşağıdaki yapıyı rahatlıkla elde etmişlerdir. Bu elde edilen yapı hidrofobik multiblok kopolimerler olarak adlandırılmıştır. Bu özelliğinden dolayı suda çözünmez fakat tetrahidrofuran,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

Bu tür kopolimerlerde, reaksiyon da kullanılan bileşiklerin mol oranları çok önemlidir. Siyanürik klorür ile POP-diamin 1:2 oranında kullanılırsa düşük sıcaklıklarda (0 °C) birinci klor atomlarıyla seçici olarak reaksiyona girer. Sonuçta di-triazin-POP türevi elde edilir. Bu di-triazin-POP türevi üzerine tekrar POP-diaminler oda sıcaklığında 1:2 oranında ilave edilirse tri-blok kopolimer elde edilir. Eğer di-triazin-POP türevi üzerine 1:1 oranında POP-diamin ilave edilirse aşağıdaki polimerler elde edilir (Jan ve ark. 2003) (*Reaksiyon 2.13*).

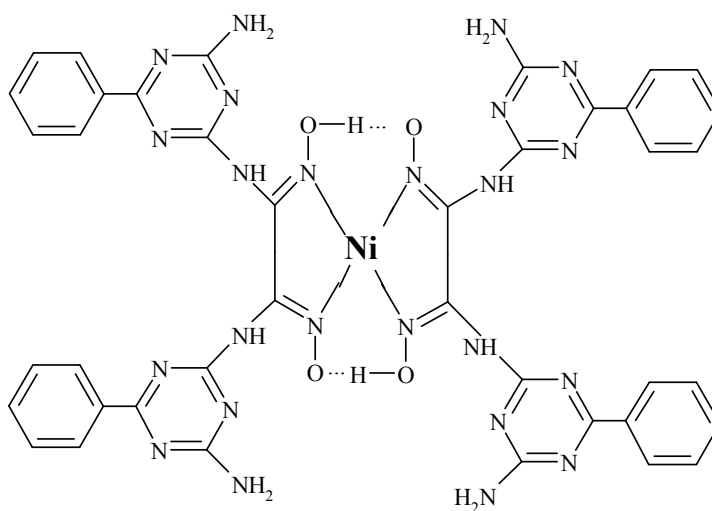
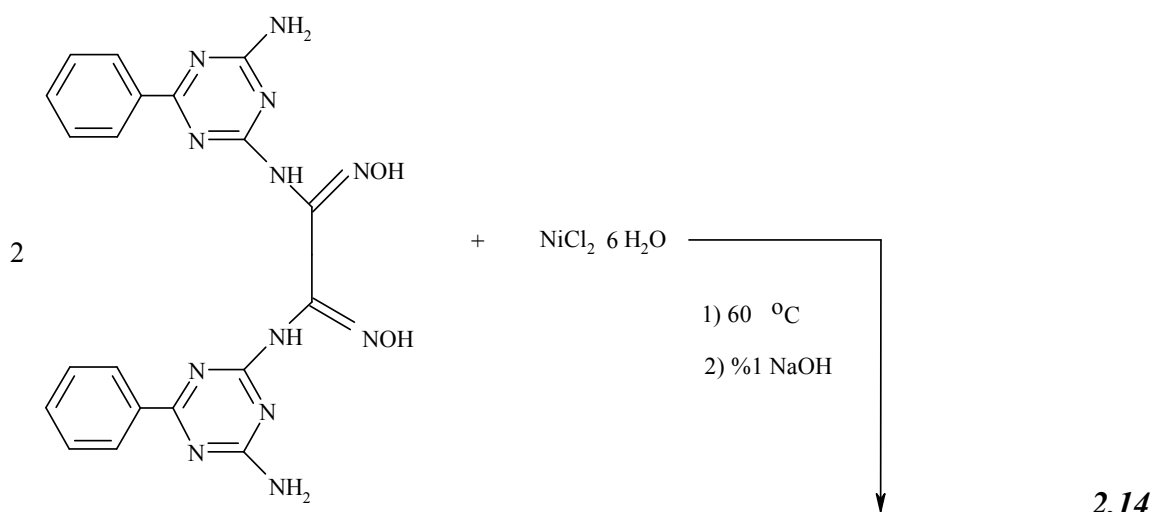


1.2.7. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Metal Kompleksleri

2,3-Bis(hidroksimino)-1,4-diaza-aminofenil-s-triazin sentezi, 2,4-diamino-6-fenil-s-triazin'in etanol'deki çözeltisi oda sıcaklığında geri soğutucu altında dikloroanti-glioksimin etanolde ki çözeltisi ilave edilerek elde edilmiştir. Daha sonra $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ çözeltisi 60 °C sıcaklıkta karıştırılarak ilave edilmiştir (Bozoğlan 2000) (*Reaksiyon 2.14*).



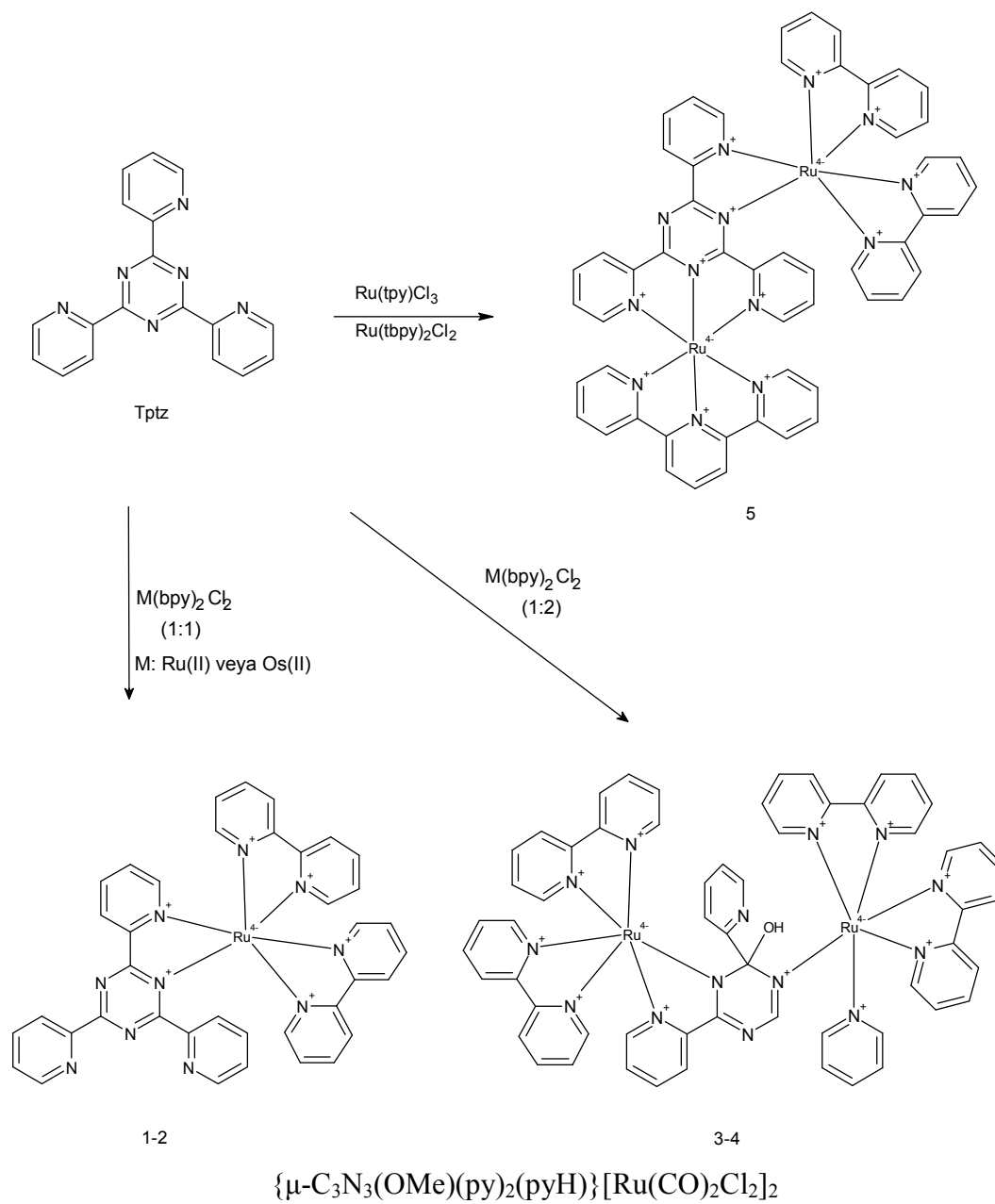
2,3-Bis(hidroksimino)-1,4-diaza-aminofenil-s-triazin reaksiyonu



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

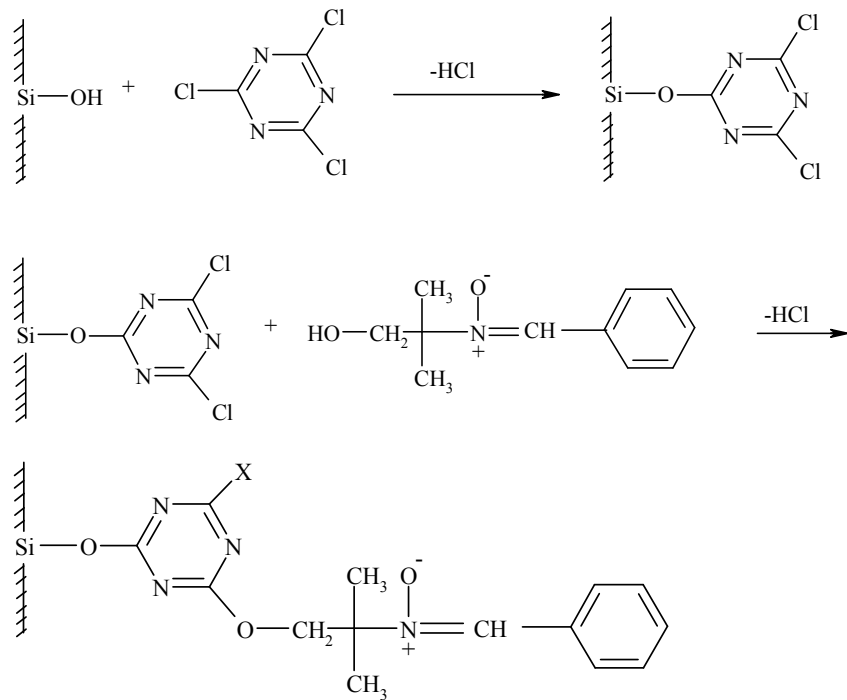
Son yıllarda multielektron prosesler içeren foto redoks uygulamalarının çok çeşitli faydalarından dolayı supramoleküler Ru(II) ve Os(II) polipiridil kompleksleriyle ilgili olağanüstü gelişmeler meydana gelmiştir. Bu kompleksler oluşturulurken $[M(bpy)_2]^{+2}$ (bpy= 2,2'-bipiridin) gibi moleküler iki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

Tptz genellikle hidrolize karşı kararlı bir yapıya sahiptir. Bu yüzden çeşitli metal iyonları için analitik belirteç olarak kullanılmıştır. Ancak Lerner ve Lippard ilk kez sulu ortamda tptz'nin Cu(II) komplekslerinin hidrolize olarak bis(2-piridilkarbonil)amid (bpca) dönüştüğü kristalografik karakterizasyonlar ile ispatlanmıştır. Daha sonra Thomas ve ark. metanol içindeki tptz ile $[Ru(CO_2)Cl_2]$ reaksiyonu ile s-triazin halkasının metoksilasyonu gerçekleşmiştir. Reaksiyon sonucunda $\{\mu-C_3N_3(OMe)(py)_2(pyH)\}[Ru(CO)_2Cl_2]_2$ elde edilmiştir. Son zamanlarda tptz ligandının rodyum kompleksleri rapor edilmiştir. Fakat metanol-su karışımında tptz-bpca'ya hidrolize olmasına rağmen doğru çözücü seçimi ile tam tptz Rh(III) kompleksleri hazırlanmıştır. Aşağıdaki reaksiyonda tptz ile $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ etanol-su ile 1:1 oranında (1-2) elde edilmiştir. Aynı ortamda reaksiyon miktarlarını 1:2 oranında karıştırıldığında (3-4) elde edilmiştir. Son olarak $[Ru(tpy)Cl_3]$ ve $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ kompleks karışımı ile merkez tptz kullanarak (5) kompleks birleştirilmesi, yani kapatması gerçekleşmiştir (Paul ve ark. 2000) (*Reaksiyon 2.15*).



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

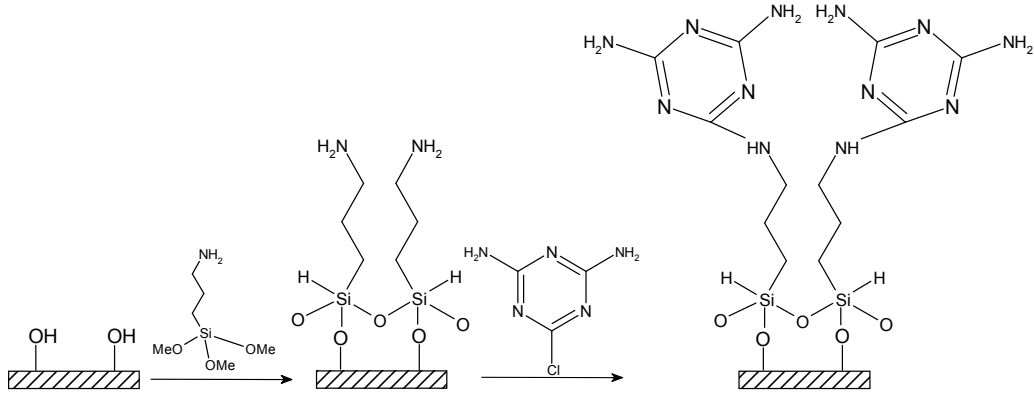
Jansen ve Wang deneyleri tuzaklama için, bir nitron durdurucu kullanılarak yapılabileceğini kanıtlamışlardır. Bir film halindeki çalışma poli[α -(N-ter-butilnitro)]stiren (poli-PBN) sulu çözeltisi ile çözülerek ESR çalışmaları yapılmaktadır. Son zamanlarda bir bağlama ajanı olarak siyanürik klorür ile birlikte α -fenil-N-[(1-hidroksi-2-metil)-2-propil]nitron (HOPBN) kullanılmıştır. Silika yüzeylerine siyanürik klorür ile kovalent bağlı olarak reaksiyonu başarılmıştır. Kontrol edilen gözenekli glass-bisler yüzeydeki hidroksil grubunu artırmak için konsantre HCl ile muamele edilmiştir. Daha sonra α -fenil-N-[[1-hidroksi-2-metil]-2-propil]nitron (HOPBN) ile reaksiyonu elde edilmiştir (Janzen ve ark. 1979) (*Reaksiyon 2.16*).



2.16

$\text{X} = \text{Cl}, \text{OH}$

Marks ve arkadaşları tarafından iki basamakta gerçekleştirilen reaksiyon da ilk basamakta temizlenmiş cam veya Si(100) katı substrat yüzeyi, silanlama vasıtasıyla 3-aminopropiltrimetoksisilan ile silanlanmış ve ikinci basamakta iki yönü amonyakla kapatılmış siyanür klorür ile klor ucundan bu gruba bağlanarak monolayer yapının büyümesi sağlanmıştır (Marks ve ark. 2003) (*Şekil 2.15.*).

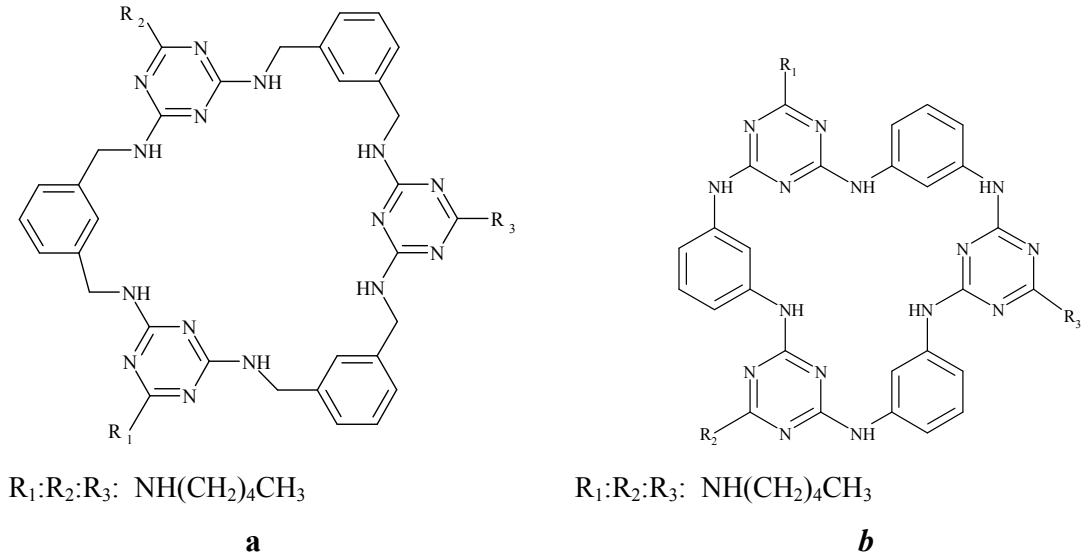


Şekil 1.15. 3-Aminopropiltrimetoksisilan ile silanlanmış, iki yönü amonyakla kapatılmış siyanür klorür ile meydana gelen monolayer yapı.

1.2.9. s-Triazin Bileşiklerinin Kaliksaren Yapıları

Kase şeklinde boşluklar bulunan supramoleküler yapı blokları etkileyici bir özelliğe sahiptir. Metilen köprümlü rezorsinarenler türevleri olan karserantlar, hemikarserantlar ve kaliksarenler gibi bileşiklerin önemi host bileşikleridir. Kaliks(4)arenler tamamlayıcı genişliği ile nötral guest moleküllerine host potansiyeli olan, içerisinde boşluklar bulunan basit koni konformasyonlu supramolekül yapılarıdır. Kaliks(4)arenlerin yeteneklerini tanınmasında ve kararlı bir yapıya sahip olmasında koni konformasyonunun etkisi olduğu konusunda birleşmiştir. Son yıllarda bulunanlar göstermiştir ki kararlı Kaliks(4)arenlerin hostları farklı stratejilerde kullanılmıştır. Melaminler ile biyolojik moleküllerin tanımlanmasında diğer yaklaşımlarda incelenmiştir. Melaminler urasil, timin ve karbonhidratlar gibi biyolojik moleküllerin tanınması için akseptor ve donör hidrojen bağlarının her ikisi de elementlerin tanınmasında iyi sonuçlar vermiştir. Son yıllarda yeni triaminotriazin yapı iskeletli temel reseptörler Cu(I)'in hazırlanmasında substratın bağlayıcılığını

durdurucu etkisi gözlenmiştir. Bu sebeple yüzeydeki hidrojen bağlarının bozularak triazin yönünde iki kuvvetli ekzosiklik CN bağlarının oluşması ve urasil için melamin reseptörünün çekiminin yükseltgeyici etkisi bir metal ligand koordinasyon bileşiğinin oluşmasına Cu(I) ile koordine olan iki bipiridin molekülünün reseptör davranışı etkili olmuştur. Son zamanlarda çalışma gruplarının yaptığı çalışmalarda diamin bağlı ve triazin halkalı yapı bloklarından oluşmuş bazı moleküller sentezlenmiştir. Bu çalışmalar göstermiştir ki triazin-ksilendiamin makrosiklik yapılarının siyanürik asit ve glikozitlerin bağlayıcı özellikleri ile ilgili umut verici sonuçlar vermiştir (Lowe ve Yang 2003) (*Şekil 1.16. a,b*).

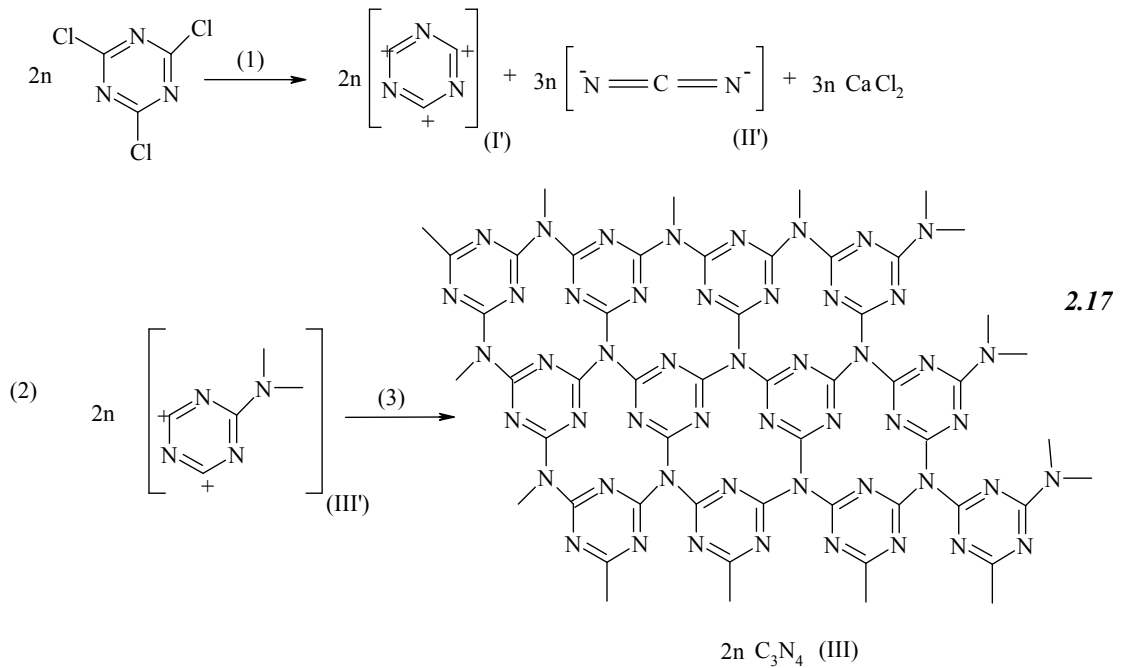


Şekil 1.16. a,b. s-Triazin bileşiklerinin kaliksaren yapıları.

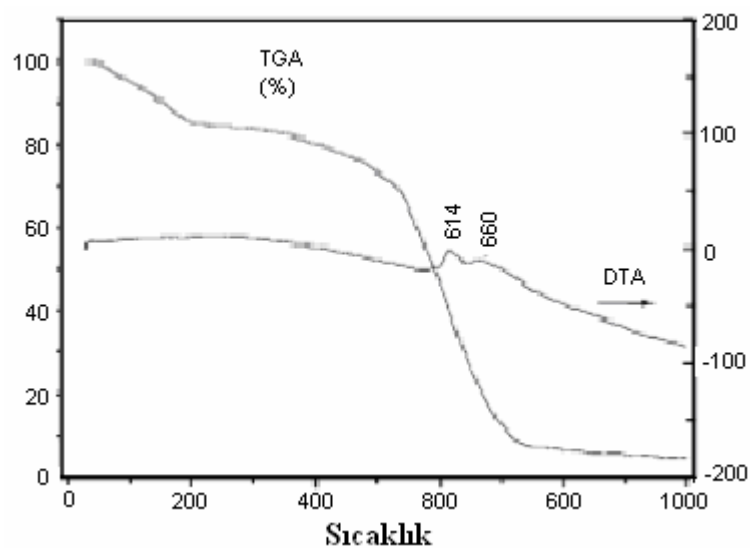
1.2.10. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Grafit Yapıları

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

Aşağıda 500-550 °C’de 10 saat kalsiyum siyanamid ile siyanürik klorür’ün içinde kaplanmış cam bulunan paslanmaz otoklavda reaksiyonundan sitokiyometrik oranda C_3N_4 sentezlenmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve ürün $CaCl_2$ ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak için distile su ve mutlak etanol ile yıkanmıştır. Elde edilen saf ürün vakumda 60 °C’de 12 saat kurutulmuştur (Qian, Y. ve ark, 2003) (*Reaksiyon 2.17*).



Yapılan TGA ve DTA analizlerinde, hava ortamında ki ilk keskin ağırlık kaybı 550-700 °C’de oluşmuştur. Grafit ve karbon nitrit oksidasyona uğrayarak CO₂ ve N₂ gazına dönüşmüştür. Meydana gelen İki ekzotermik pik ise 614 ve 660 °C’de grafit ve karbon nitritin oksidasyonu sebebiyle oluşmuştur. Meydana gelen ilk ağırlık kaybı 200 °C’de yüzeyde absorblanan su molekülleri yüzünden oluşmuştur (Qian ve ark. 2003) (*Şekil 1.17.*).



Şekil 1.17. s-Triazin grafit yapısının TGA/DTA ölçümleri

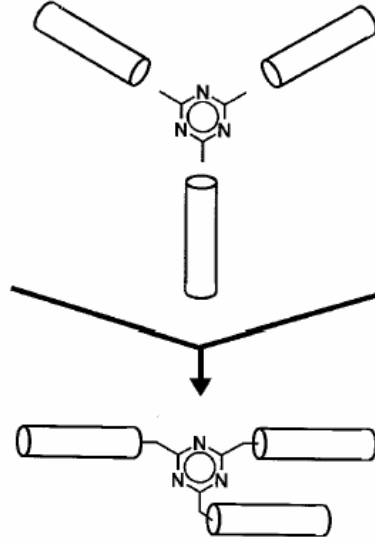
1.2.11. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Sıvı Kristal (Diskotik)Yapıları

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

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

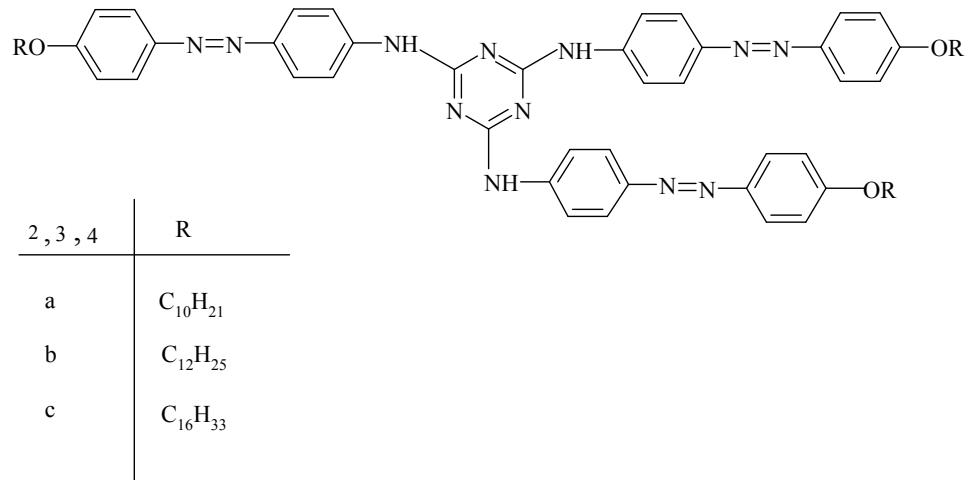
Ortaya çıkan sorular 1,3,5-triazin halkalarının düzeninin substitüsyonla nasıl değiştiğidir. Sonuçta sıvı kristal bileşikler bu yolla meydana gelmektedir. Merkezde

ki triazinin 2,4,6 pozisyonlarına “sub-unit” moleküller üç “rod-like” (değnek gibi) bağlanmasıyla açıklanmıştır (Janietz ve ark. 1998) (*Şekil 1.18.*).



Şekil 1.18. 1,3,5-Sıvı kristalinin “rod-like” yapısı.

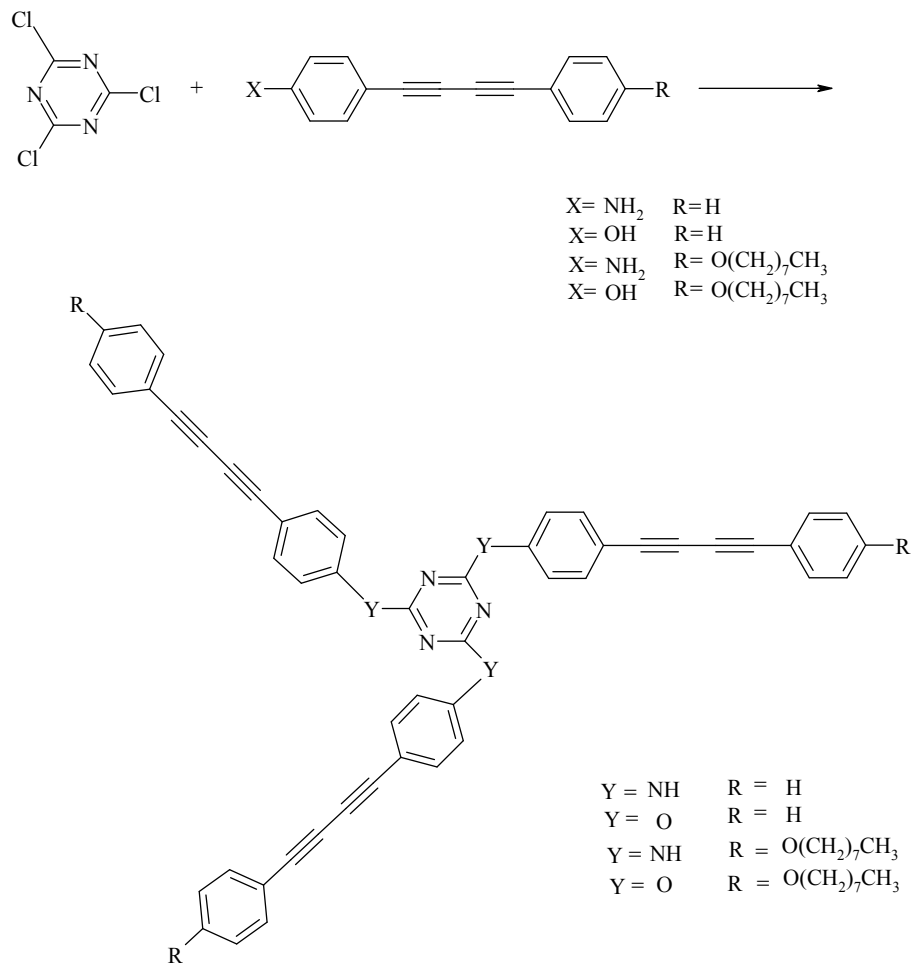
Aşağıda, azobenzen sub-unitler rod-like yapıları ile üç yönlü substitüe yeni sıvı kristal melaminler oluşturulmuştur. Bu bileşikler bir triazin merkezli kalamitik homotrimer olarak düşünülmüştür (Janietz ve ark. 1998) (*Şekil 1.19.*).



Şekil 1.19. Amino grupları ile üç yönlü substitüe yeni sıvı kristal melaminler oluşturulması.

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

Aşağıdaki bileşikler özel şartlarda trimetilsililasetilen ile paladyum katalizliğinde, sırasıyla 4-trimetilsililetinilfenol, 4-trimetoksililetinilanilin ile çiftleşme reaksiyonu ile hazırlanmıştır (Lee ve ark. 2002) (*Reaksiyon 2.18*).



2.18

3.MATERYAL ve METOT

3.1.Kullanılan Maddeler

Çalışmada kullanılan Etil alkol, metil alkol, etilasetat, aseton, dioksan, asetik asit, salisilaldehit, etilendiamin, dietilenetriamin, 1,4-fenilenediamin, benzidin, 4,4'-Diaminodifenil metan, 4,4'-Diaminodifenil eter, 1,5-Diaminonaftalin, susuz FeCl₃, 4-aminobenzoik asit, NaOH, K₂CO₃, Na₂CO₃ ve NaHCO₃ Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Ayrıca bazı reaktifler laboratuvar şartlarında sentezlendi ve saflaştırılarak kullanıldı.

3.2.Kullanılan Aletler

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

-¹H NMR Spektrometresi: Bruker 400-MHz spectrometer, TÜBİTAK, Enstrümental Analiz Laboratuvarı Beşevler-ANKARA.

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

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

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

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

-Atomik Absorpsiyon Spektrometresi: Analitikjena Contraa 300, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

- Işık Mikroskobu: Olympus Dp70, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

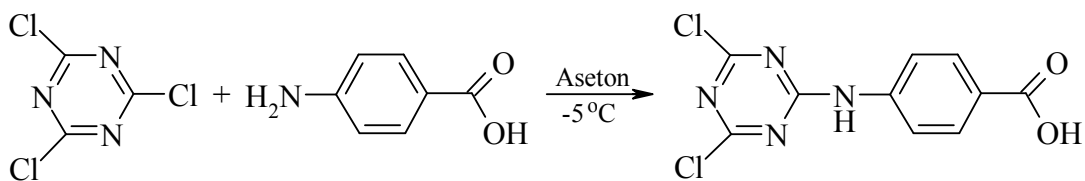
4. DENEYSEL BÖLÜM

Bu çalışmada, sentezi yapılan ligand ve komplekslere ait ^1H NMR, FT-IR spektrum değerleri, elementel analizler, atomik absorpsiyon spektrometresi ve manyetik süsseptibilite, değerleri ve bazı fiziksel özelliklerin sonuçları deneyler kısmında verilmiştir.

4.1. 2-(4-Karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin (CPDT) Sentezi

(5,52 mmol, 1.018 g) 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin'in 20 mL'lik asetondaki çözeltisi konarak $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar soğutulduktan sonra çözelti mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak üzerine (5,52 mmol, 0,464 g) NaHCO_3 'ün 15 mL'lik sulu çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. Bu karışım 15 dk karıştırıldıktan sonra üzerine, (5,52 mmol, 0,757 g) 4-amino benzoik asit'in 20 mL'lik asetondaki çözeltisi 30 dk süre ile damla damla ilave edildi. Yeni karışımın pH'sı 1-2 civarına geldiğinde nötrleştirmek için ($\text{pH}=7$) (5,52 mmol, 0,464 g) NaHCO_3 'ün 15 mL'lik sulu çözeltisi ilave edildi. $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki karışım 2,5 saat sonra pH yükselmesi görüldüğü için ($\text{pH}=8$) tekrar nötralleştirmek için buzlu asetik asit ilave edildi. Reaksiyon sunucunda elde edilen çökelti süzüldü. Çökelti sırası ile su, aseton, etilasetat ve dietileter ile yıkandı. $60\text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakumlu etüvde kurutuldu.

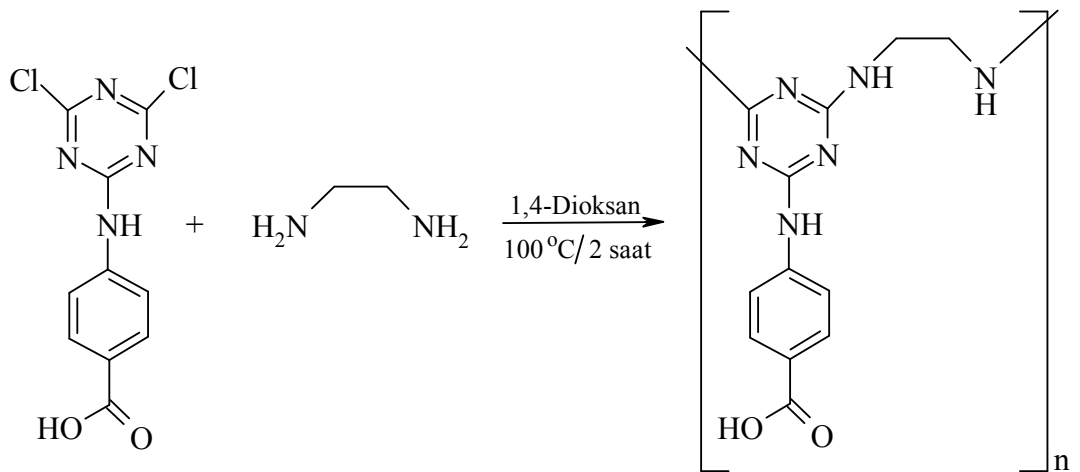
Verim: % 80,64. BN: $380\text{ }^\circ\text{C}$. Çözücüler: Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. %87.82, **FT-IR** (cm^{-1}): 3202 (OH), 1691 (CO), 1606 ($\text{C}=\text{N}$ triazin), 3278 (NH), 1429-1556 (arm.CH), 762 (C-Cl). **^1H NMR**: (OH) 12.8, (NH) 10.7, (arm.CH) 8.6-7.8, (CH_2) 2.4. **Elementel Analiz** $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{Cl}_2$ Hesaplanan (Bulunan): C: 42.13 (41.96), H: 2.12 (2.65), N: 19.65 (18.31).



4.2. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin] (PCPET) Sentezi

(1 mmol, 0,285 g) CPDT'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (0,1 mmol, 0,106 g) Na_2CO_3 katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi. (1 mmol, 0,06 g) Etilendiamin'in 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH=6). Etilendiamin çözeltisinin ilavesinden sonra sıcaklık $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH=9) 0,5 M HCl çözeltisi ile (pH=5) çökmesi sağlandı, çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkandı, madde $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakumlu etüvde kurutuldu. Kontrol amacı için klor tayini yapılarak klorların yapıdan ayrıldığı belirlendi.

Verim: % 24,98. B.N: $365\text{ }^\circ\text{C}$. Çözücüler: Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. %87.29, **FT-IR** (cm^{-1}): 3107 (OH), 1690 (CO), 1614-1584 (C=N triazin), 3284-3213 (NH), 1513-1414 (ArCH), 2966-2907 (CH_2). **^1H NMR:** (OH) 12.6, (NH) 10.4.-10.2, (ArCH) 7.8, (CH_2) 2.4. **Elementel Analiz** $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2$ Hesaplanan (Bulunan): C: 52.93 (50.91), H: 4.44 (4.50), N: 30.86 (29.41).

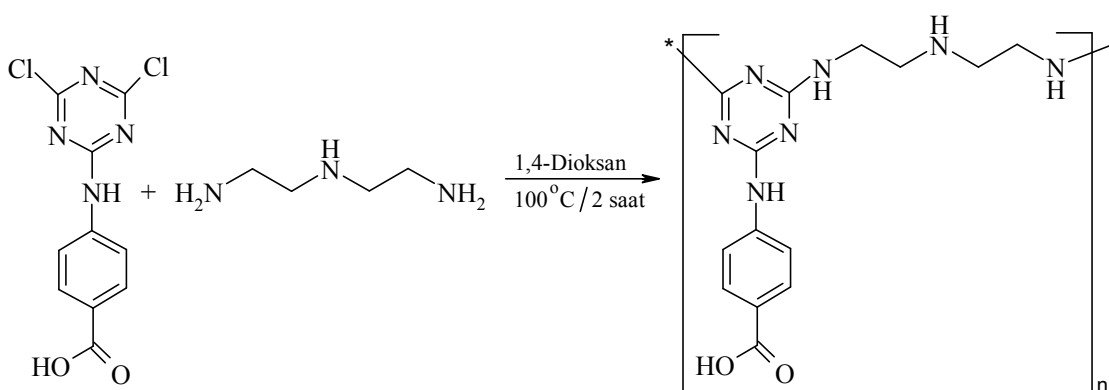


4.3. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dietilentriamin-1,3,5-triazin] (PCPDTT)

Sentezi

(1 mmol, 0,285 g) CPDT'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (0,1 mmol, 0,106 g) Na_2CO_3 katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi. (1 mmol, 0,103 g) Dietilentriamin'in 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH=6). Dietilentriamin çözeltisinin ilavesinden sonra sıcaklık $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH=9) 0,5 M HCl çözeltisi ile (pH=5) çökmesi sağlandı, çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkandı, madde $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakumlu etüvde kurutuldu. Kontrol amacı için klor tayini yapılarak klorların yapıdan ayrıldığı belirlendi.

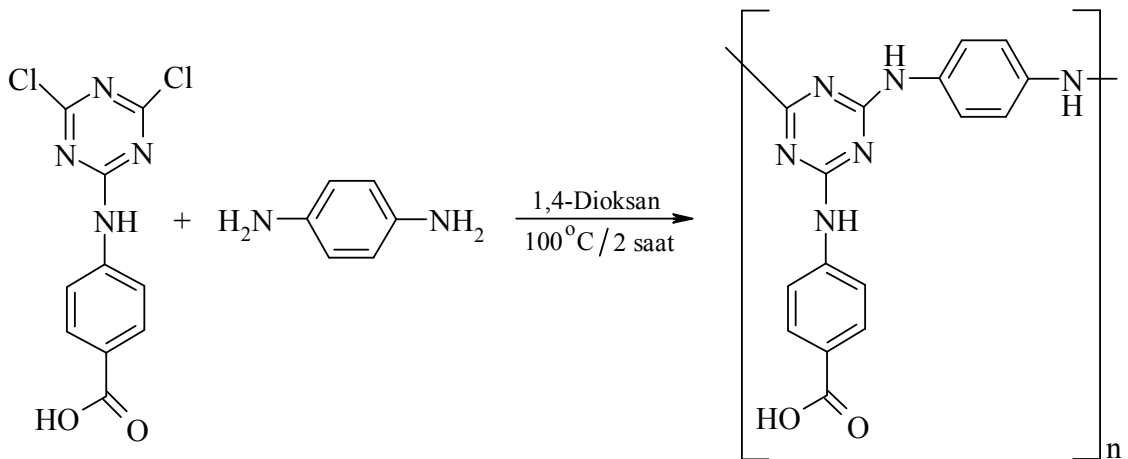
Verim: % 25. B.N.: $400\text{ }^\circ\text{C}$. Çözücüler: Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. %86.98, **FT-IR** (cm^{-1}): 3017 (OH), 1684 (CO), 1584 (C=N triazin), 3295 (NH), 1513-1414 (Ar.CH), 2955 (CH_2). **Elementel Analiz** $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_7\text{O}_6$ Hesaplanan (Bulunan): C: 53.93 (51.86), H: 4.45 (5.07), N: 30.86 (28.30)



4.4.Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin] (PCPPT) Sentezi

(1 mmol, 0,285 g) CPDT'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (0,1 mmol, 0,106 g) Na_2CO_3 katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi. (1 mmol, 0,108 g) 1,4-fenilendiamin'in 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH=6). 1,4-fenilendiamin çözeltisinin ilavesinden sonra sıcaklık $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH=10) 0,5 M HCl çözeltisi ile (pH=5) çökmesi sağlandı, çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkandı, madde $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakumlu etüvde kurutuldu. Kontrol amacı için klor tayini yapılarak klorların yapıdan ayrıldığı belirlendi.

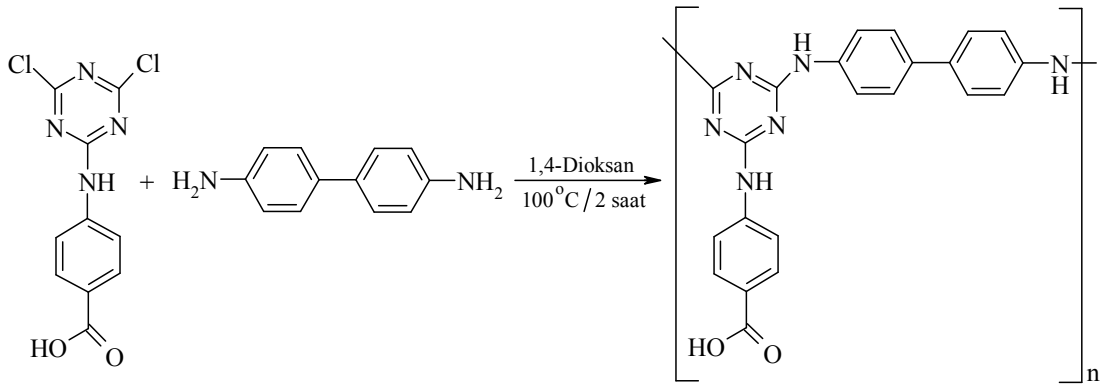
Verim: % 44,65. B.N.: $370\text{ }^\circ\text{C}$. Çözücüler: Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. %80.63, **FT-IR** (cm^{-1}): 3213 (OH), 1690 (CO), 1660-1602 (C=N triazin), 3401 (NH), 1507 (ArCH). **^1H NMR**: (OH) 10.5, (NH) 9.7.-8.7, (ArCH) 7.8-6.5, (CH_2) 2.5. **Elementel Analiz** $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2$ Hesaplanan (Bulunan): C: 59.98 (57.08), H: 3.78 (3.94), N: 26.23 (24.60).



4.5. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin] (PCPBT) Sentezi

(1 mmol, 0,285 g) CPDT'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (0,1 mmol, 0,106 g) Na_2CO_3 katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık 50°C 'ye yükseltildi. (1 mmol, 0,184 g) Benzidin'in 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH=6). Benzidin çözeltisinin ilavesinden sonra sıcaklık 100°C 'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH=7) 0,5 M HCl çözeltisi ile (pH=5) çökmesi sağlandı, çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkandı, madde 70°C 'de vakumlu etüvde kurutuldu. Kontrol amacı için klor tayini yapılarak klorların yapıdan ayrıldığı belirlendi.

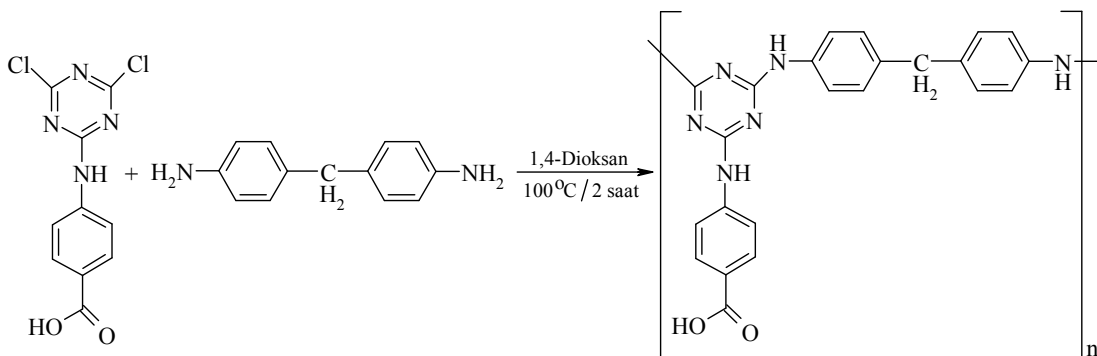
Verim: % 17,467. B.N: 400°C . Çözücüler: Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. %81.38, **FT-IR** (cm^{-1}): 3269 (OH), 1682 (CO), 1598 (C=N triazin), 3387 (NH), 1581-1488 (ArCH) 2966-2907 (CH).



4.6. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin] (PCPDPT) Sentezi

(1 mmol, 0,285 g) CPDT'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (0,1 mmol, 0,106 g) Na_2CO_3 katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi. (1 mmol, 0,198 g) 4,4'-Diaminodifenil metan'ın 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH=6). 4,4'-Diaminodifenil metan çözeltisinin ilavesinden sonra sıcaklık $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH=7) 0,5 M HCl çözeltisi ile (pH=5) çökmesi sağlandı, çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkandı, madde $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakumlu etüvde kurutuldu. Kontrol amacı için klor tayini yapılarak klorların yapıdan ayrıldığı belirlendi.

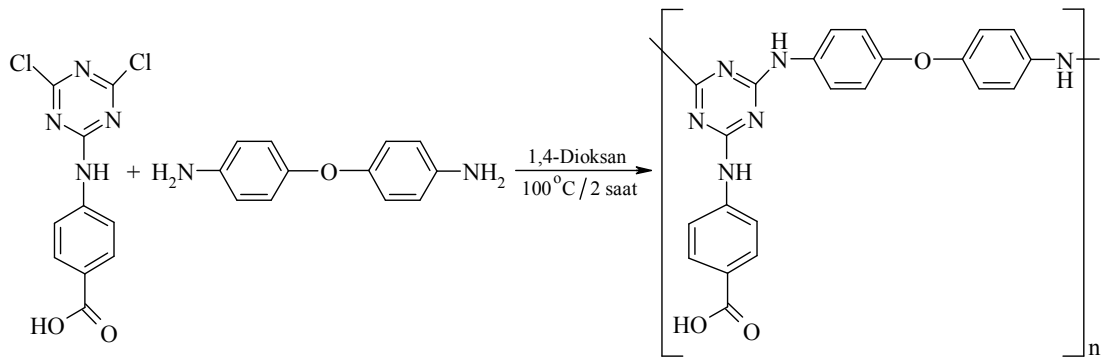
Verim: % 48. B.N.: $380\text{ }^\circ\text{C}$. Çözücüler: Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. %88.59, **FT-IR** (cm^{-1}): 3413 (OH), 1682 (CO), 1598 (C=N triazin), 3413 (NH), 1505-1488 (ArCH), 2847 (CH_2).



4.7. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin] (PCPDPET) Sentezi

(1 mmol, 0,285 g) CPDT'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (0,1 mmol, 0,106 g) Na_2CO_3 katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık 50°C 'ye yükseltildi. (1 mmol, 0,201 g) 4,4'-Diaminodifenil eter'in 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH=6). 4,4'-Diaminodifenil eter çözeltisinin ilavesinden sonra sıcaklık 100°C 'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH=7) 0,5 M HCl çözeltisi ile (pH=5) çökmesi sağlandı, çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkandı, madde 70°C 'de vakumlu etüvde kurutuldu. Kontrol amacı için klor tayini yapılarak klorların yapıdan ayrıldığı belirlendi.

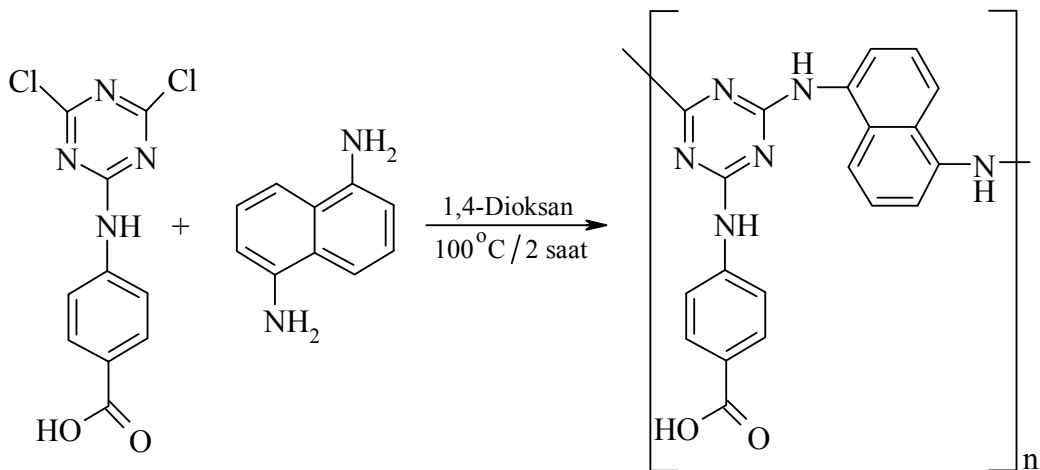
Verim: % 33,58. B.N.: 400°C . Çözücüler: Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. %85,48, **FT-IR** (cm^{-1}): 3194 (OH), 1691 (CO), 1606-1564 (C=N triazin), 3396-3303 (NH), 1412 (ArCH), 1167 (COC). **^1H NMR**: (OH) 12.6, (NH) 11.2-10.6, (Ar.CH) 6.6-7.9, (CH_2) 2.4. **Elementel Analiz** $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_7\text{O}_3$ Hesaplanan (Bulunan); C: 64.07 (62.38), H: 3.91 (3.77), N: 20.38 (18.62).



4.8. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] (PCPDNT) Sentezi

(1 mmol, 0,285 g) CPDT'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (0,1 mmol, 0,106 g) Na_2CO_3 katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi. (1 mmol, 0,158 g) 1,5-Diaminonaftalin'in 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH=6). 1,5-Diaminonaftalin çözeltisinin ilavesinden sonra sıcaklık $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH=10) 0,5 M HCl çözeltisi ile (pH=5) çökmesi sağlandı, çöken madde süzülde ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkandı, madde $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakumlu etüvde kurutuldu. Kontrol amacı için klor tayini yapılarak klorların yapıdan ayrıldığı belirlendi.

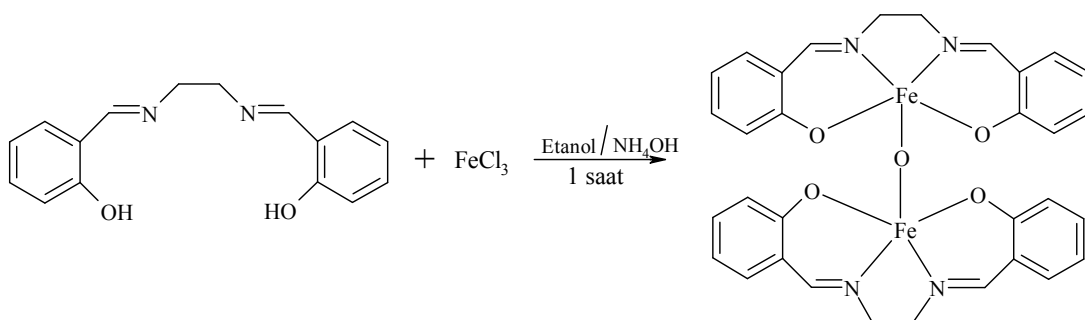
Verim: % 21,32. B.N.: $400\text{ }^\circ\text{C}$. Çözücüler: Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. %92,41, **FT-IR** (cm^{-1}): 3072 (OH), 1690 (CO), 1590 (C=N triazin), 3401 (NH), 1502-1413 (ArCH).



4.9. [$\text{Fe}(\text{salen})_2\text{O}$] Sentezi

(1 mmol, 0,268 g) Salen'in 40 mL'lik Etanol'deki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (1 mmol, 0,163 g) susuz FeCl_3 ve (2 mmol, 0,277 g) trietilamin'in 50 mL'lik Etanol'deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Trietilamin çözeltisinin ilavesinden sonra 1 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, siyah kristaller çökünceye kadar oda sıcaklığına kadar soğutuldu, çöken ürün trompta süzüldü. Sırası ile metanol ve dietileter ile yıkandı. Elde edilen ürünün 25 mL'lik sıcak Etanol'daki çözeltisi üzerine ürün kahverengileşinceye kadar % 26'lık NH_4OH ilave edildi, çöken madde süzüldü ve sırası ile metanol ve dietileter ile yıkandı.

Verim: % 73. B.N.: 350 °C. Çözücüler: Etil alkol, Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. AAS: 1.152 ppm. %81.58, **FT-IR** (cm^{-1}): 1632-1598 (C=N), 1540-1467 (ArCH). 1305 (CO)

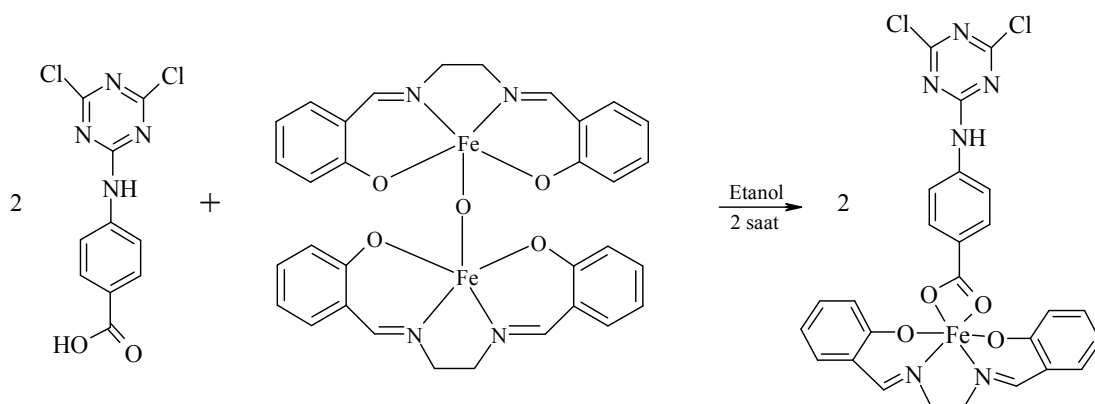


4.10. [$\text{Fe}(\text{salen})$]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin Sentezi

(6 mmol, 0,398 g) [$\text{Fe}(\text{salen})_2\text{O}$]'in 25 mL'lik sıcak Etanol'deki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (4,5 mmol, 1.285g) CNAB 'nin 15 mL'lik Etanol'deki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH=6) ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutuldu, bir gün bekletildi. Karışımın (pH=9) 0,5 M HCl çözeltisi ile (pH=6) çökmesi sağlandı, çöken madde süzüldü ve sırası ile Etanol, su ve dietileter ile yıkandı, madde 70 °C de vakumlu etüvde kurutuldu.

Verim: % 51,32. B.N.: 275 °C. Çözücüler: Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. AAS; Hesaplanan (Bulunan): 2.098 (1.043) ppm, Fe(III) μ_{eff} (B.M.: 2.65).

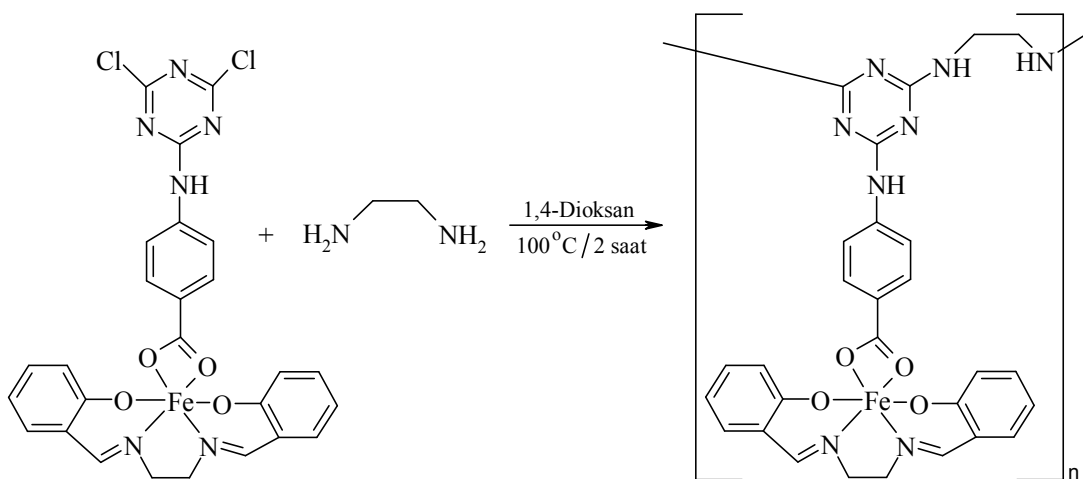
%100.75, **FT-IR** (cm^{-1}): 1598 (C=N triazin), 3915 (NH), 1623 (C=N), 1545 (ArCH), 1305 (CO) 793 (C-Cl). **Elementel Analiz** $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_7\text{O}_3$ Hesaplanan (Bulunan): C: 51.39 (55.65), H: 3.48 (4.68), N: 13.82 (10.52).



4.11. Poli[{Fe(salen)}]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin] (PSCPET) Sentezi

(1 mmol, 0,608 g) [{Fe(salen)}]-(CPDT)'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (0,1 mmol, 0,106 g) Na₂CO₃ katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık 50 °C'ye yükseltildi. (1 mmol, 0,06 g) Etilendiamin'in 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH=6). Etilendiamin çözeltisinin ilavesinden sonra sıcaklık 100 °C'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH=8) 0,5 M HCl çözeltisi ile (pH=5) çökmesi sağlandı, çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkandı, madde 70 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

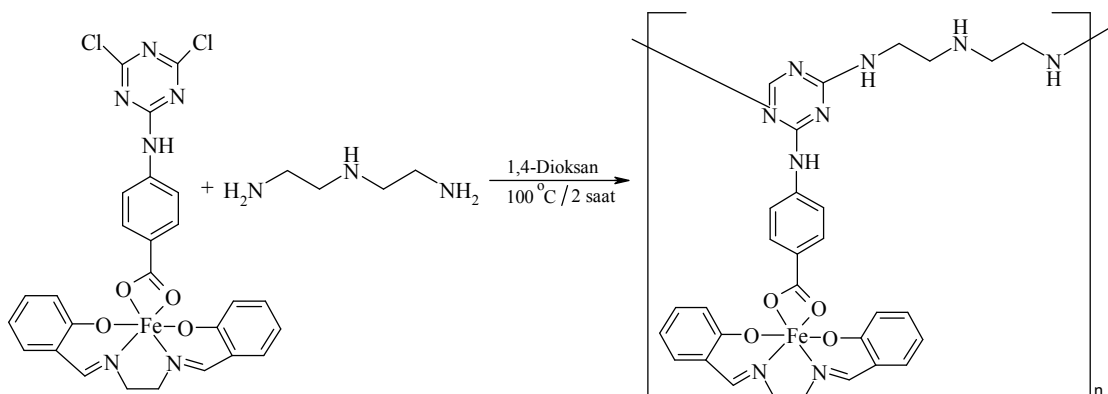
Verim: % 58,98. B.N.: 300 °C. Çözücüler: Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. AAS; Hesaplanan (Bulunan): (2.076) 1.523 ppm. Fe(III) μ_{eff} (B.M.: 2.54). %97, **FT-IR** (cm⁻¹): 1598 (C=N triazin), 3366 (NH), 1623 (C=N), 1541 (CH₂).



4.12. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-Dietilentriamin-1,3,5-triazin] (PSCPDTT) Sentezi

(1 mmol, 0,608 g) [Fe(salen)]-(CPDT)'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (0,1 mmol, 0,106 g) Na₂CO₃ katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık 50 °C'ye yükseltildi. (1 mmol, 0,103 g) Dietilentriamin'in 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH=6). Dietilentriamin çözeltisinin ilavesinden sonra sıcaklık 100 °C'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH=9) 0,5 M HCl çözeltisi ile (pH=5) çökmesi sağlandı, çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkandı, madde 70 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

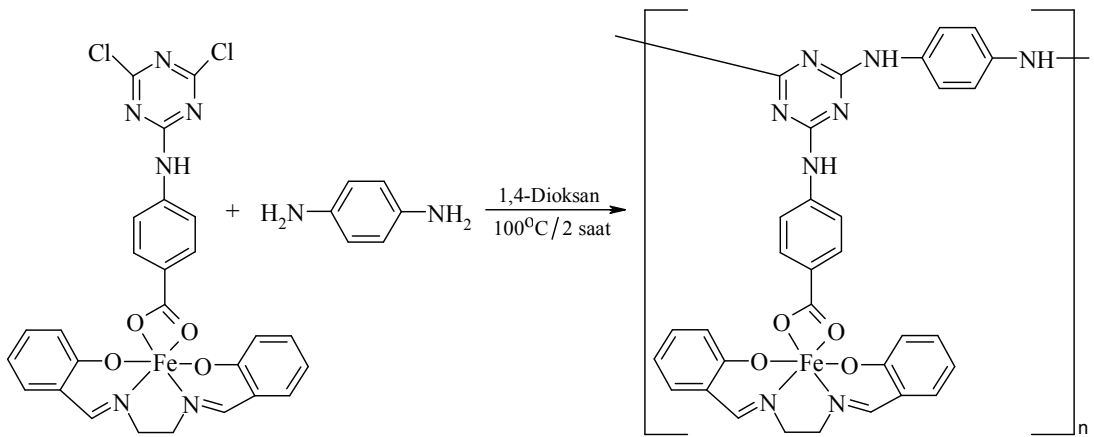
Verim: % 61,34. B.N.: 305 °C. Çözücüler Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. AAS; Hesaplanan (Bulunan): 2.110 (1.001) ppm. Fe(III) μ_{eff} B.M. (3.22). %96.3, **FT-IR** (cm⁻¹): 1597 (C=N triazin), 3364 (NH), 1623 (C=N), 1597 (CH₂).



4.13. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin] (PSCPPT) Sentezi

(1 mmol, 0,608 g) [Fe(salen)]-(CPDT)'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (0,1 mmol, 0,106 g) Na₂CO₃ katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık 50 °C'ye yükseltildi. (1 mmol, 0,108 g) 1,4-fenilendiamin'in 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH=6). 1,4-fenilendiamin çözeltisinin ilavesinden sonra sıcaklık 100 °C'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH=9) 0,5 M HCl çözeltisi ile (pH=5) çökmesi sağlandı, çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkandı, madde 70 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Kontrol amacı için klor tayini yapılarak klorların yapıdan ayrıldığı belirlendi.

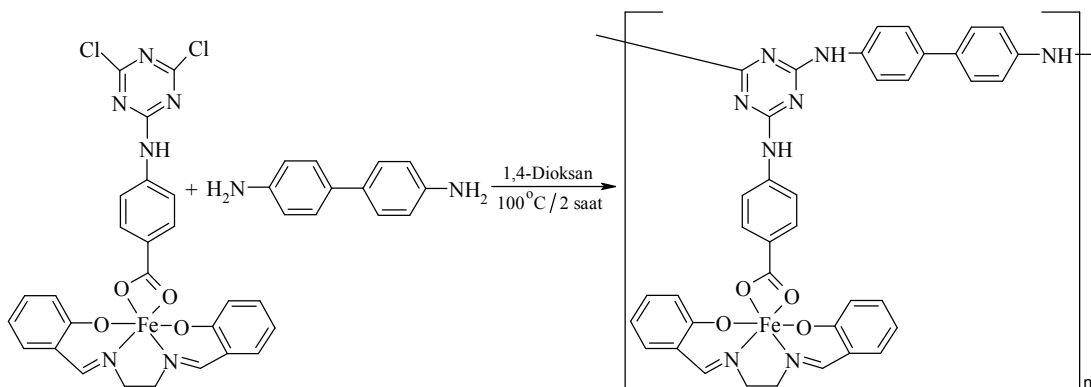
Verim: % 64,55. B.N.: 310 °C. Çözücüler: Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. AAS; Hesaplanan (Bulunan): 2.094 (1.931) ppm, Fe(III) μ_{eff} (B.M.: 4.01). %108,8, **FT-IR** (cm⁻¹): 1598 (C=N triazin), 2916 (NH), 1623 (C=N), 1541 (ArCH).



4.14. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-Benzidin-1,3,5-triazin] (PSCPBT) Sentezi

(1 mmol, 0,608 g) [Fe(salen)]-(CPDT)'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (0,1 mmol, 0,106 g) Na₂CO₃ katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık 50 °C'ye yükseltildi. (1 mmol, 0,184 g) Benzidin'in 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH=6). Benzidin çözeltisinin ilavesinden sonra sıcaklık 100 °C'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutulurak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH=7) 0,5 M HCl çözeltisi ile (pH=5) çökmesi sağlandı, çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkandı, madde 70 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

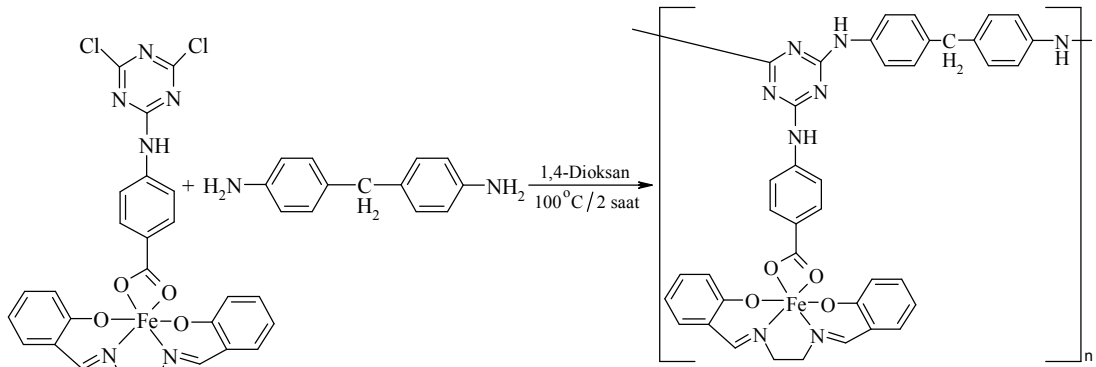
Verim: % 49,67. B.N.: 320 °C. Çözücüler: Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. AAS; Hesaplanan (Bulunan): 2.029 (0.892) ppm. Fe(III) μ_{eff} (B.M.: 4.69). %100.22, **FT-IR** (cm⁻¹): 1597 (C=N triazin), 2848 (NH), 1623 (C=N), 1543 (ArCH).



4.15. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin] (PSCPDPPT) Sentezi

(1 mmol, 0,608 g) [Fe(salen)]-(CPDT)'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (0,1 mmol, 0,106 g) Na₂CO₃ katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık 50 °C'ye yükseltildi. (1 mmol, 0,198 g) 4,4'-Diaminodifenil metan'ın 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH=6). 4,4'-Diaminodifenil metan çözeltisinin ilavesinden sonra sıcaklık 100 °C'ye yükletildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH=8) 0,5 M HCl çözeltisi ile (pH=5) çökmesi sağlandı, çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkandı, madde 70 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu.

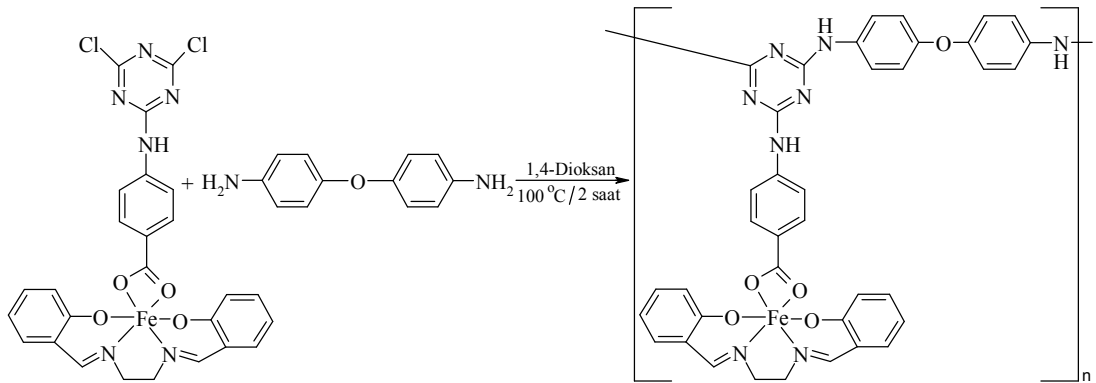
Verim: % 58. B.N.: 323 °C. Çözücüler: Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. AAS; Hesaplanan (Bulunan): 1.992 (1.860) ppm, Fe(III) μ_{eff} (B.M.:4.32). %96.8, **FT-IR** (cm⁻¹): 1597 (C=N triazin), 3324 (NH), 1623 (C=N), 1445 (CH₂), 1543 (ArCH).



4.16. Poli[Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin] (PSCPDPET) Sentezi

(1 mmol, 0,608 g) [Fe(salen)]-(CPDT)'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (0,1 mmol, 0,106 g) Na_2CO_3 katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi. (1 mmol, 0,200 g) 4,4'-Diaminodifenil eter'in 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH=6). 4,4'-Diaminodifenil eter çözeltisinin ilavesinden sonra sıcaklık $100\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH=9) 0,5 M HCl çözeltisi ile (pH=5) çökmesi sağlandı, çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkandı, madde $70\text{ }^\circ\text{C}$ 'de vakumlu etüvde kurutuldu.

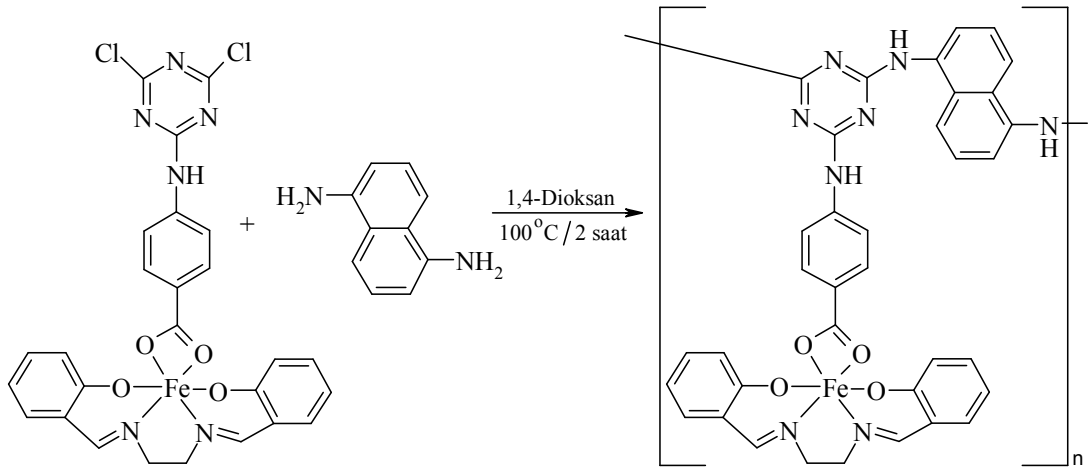
Verim: % 33,58. B.N.: $325\text{ }^\circ\text{C}$. Çözücüler: Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. AAS; Hesaplanan (Bulunan): 2.137 (1.505) ppm. Fe(III) μ_{eff} (B.M.: 4.29). %97.1, **FT-IR** (cm^{-1}): 1597 (C=N triazin), 3324 (NH), 1623 (C=N), 1276 (COC)1543 (ArCH).



4.17. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] (PSCPDNT) Sentezi

(1 mmol, 0,608 g) [Fe(salen)]-(CPDT)'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine (0,1 mmol, 0,106 g) Na₂CO₃ katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıştırıldıktan sonra sıcaklık 50 °C'ye yükseltildi. (1 mmol, 0,158 g) 1,5-Diaminonaftalin'in 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH=6). 1,5-Diaminonaftalin çözeltisinin ilavesinden sonra sıcaklık 100 °C'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH=10) 0,5 M HCl çözeltisi ile (pH=5) çökmesi sağlandı, çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkandı, madde 70 °C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Kontrol amacı için klor tayini yapılarak klorların yapıdan ayrıldığı belirlendi.

Verim % 21,32. B.N.: 318 °C. Çözücüler: Dimetilsülfoksit, N,N'-dimetilformamid. AAS; Hesaplanan (Bulunan): 2.267 (1.542) ppm. Fe(III) μ_{eff} (B.M.: 4.35). %86.3, **FT-IR** (cm⁻¹): 1597 (C=N triazin), 3306 (NH), 1622 (C=N), 1542 (ArCH).



5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin kullanıldı. Siyanürik klorür, sodyum karbonat ve asetonlu ortamda 4-aminobenzoik asit ile reaksiyona tabi tutularak, 2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin (**CPDT**) elde edildi. Bu bileşik, literatürde verilen metodlardan faydalanılarak çeşitli aminler etilendiamin, dietilentriamin, 1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-Diaminodifenil metan, 4,4'-Diaminodifenil eter ve 1,5-Diaminonaftalin ile polimerleşme reaksiyonu sonucu Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin] (**PCPET**), Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dietilentriamin-1,3,5-triazin] (**PCPDTT**), Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin] (**PCPPT**), Poli[2-(4-karboksifenil amino)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin] (**PCPBT**), Poli[2-(4-karboksifenil amino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin] (**PCPDPT**), Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin] (**PCPDPET**) Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] (**PCPDNT**), polimerik yapılar sentezlendi.

Etanollü ortamda çözülmüş, [$\text{Fe}(\text{salen})\}_2\text{O}$] bileşiğine, etanol de çözülmüş olan **CPDT** ilave edilerek kompleks elde edildi. Elde edilen [$\text{Fe}(\text{salen})$]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin [**Fe(salen)**]-(**CPDT**) kompleksi literatürde verilen metodlardan faydalanılarak çeşitli aminler etilendiamin, dietilentriamin, 1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-Diaminodifenil metan, 4,4'-Diaminodifenil eter ve 1,5-Diaminonaftalin ile polimerleşme reaksiyonu yapılarak Poli[$\{\text{Fe}(\text{salen})\}$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin] (**PSCPET**), Poli[$\{\text{Fe}(\text{salen})\}$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dietilentriamin-1,3,5-triazin] (**PSCPDTT**), Poli[$\{\text{Fe}(\text{salen})\}$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin] (**PSCPPT**), Poli[$\{\text{Fe}(\text{salen})\}$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin] (**PSCPBT**), Poli[$\{\text{Fe}(\text{salen})\}$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin] (**PSCPDPT**), Poli[$\{\text{Fe}(\text{salen})\}$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin] (**PSCPDPET**), Poli[$\{\text{Fe}(\text{salen})\}$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] (**PSCPDNT**), Fe(Salen) yapıları Polimerik Schiff bazları sentezlendi.

Sonuç olarak, elde edilen polimerik ligand ve metal komplekslerinin, elementel analizleri, ışık mikroskobu, AAS, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve manyetik susseptibilite spektrumları alınarak yapıları aydınlatılmıştır.

Sentezlenen ligandlar ve $\text{Fe}(\text{Salen})$ komplekslerinin FT-IR spektrumları alınarak değerler deneysel bölümde verilmiştir. Bu değerleri incelediğimizde; 2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin **CPDT** ligandının çıkış maddesi 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazininde bulunan 878 cm^{-1} deki C-Cl, **CPDT** bileşiğinde 762 cm^{-1} de C-Cl gerilme titreşimi olarak izlenmiş ve şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bunun yanında 4-aminobenzoik asit gelen 3463 cm^{-1} 'deki NH_2 bandı yerine 3278 cm^{-1} 'de NH gerilime titreşimi şeklinde gözlenmiştir. Bunun yanı sıra 4-aminobenzoik asit bileşiğinden gelen 3202 cm^{-1} 'de OH, 1691 cm^{-1} 'de CO, 1556 cm^{-1} 'de ArCH, gerilme titreşimleri gözlenmiştir.

Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin] (**PCPET**) ligandının başlangıç maddesinde (CPDT) bulunan 762 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak, etilendiamin bileşiğinin bağlanması sonucu izlenen NH ve CH_2 bandları sırasıyla 3284 cm^{-1} ve $2966\text{-}2907\text{ cm}^{-1}$ gerilime titreşimleri gözlenmiştir. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dietilentriamin-1,3,5-triazin] (**PCPDTT**), ligandının başlangıç maddesinde (CPDT) bulunan 762 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak, dietilentriamin bileşiğinin bağlanması sonucu izlenen NH ve CH_2 bandları sırasıyla 3295 cm^{-1} ve 2955 cm^{-1} 'de gerilime titreşimleri gözlenmiştir. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin] (**PCPPT**), ligandının başlangıç maddesinde (CPDT) bulunan 762 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak, 1,4-fenilendiamin bileşiğinin bağlanması sonucu izlenen NH ve Ar.CH bandları sırasıyla 3401 cm^{-1} , 1507 cm^{-1} 'de gerilime titreşimleri gözlenmiştir. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin] (**PCPBT**) ligandının başlangıç maddesinde (CPDT) bulunan 762 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak, benzidin bileşiğinin bağlanması sonucu izlenen NH ve Ar. CH_2 bandları sırasıyla 3387 cm^{-1} , 1581 cm^{-1} gerilim titreşimleri gözlenmiştir. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin] (**PCPDPT**), ligandının başlangıç maddesinde (CPDT) bulunan 762 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak, 4,4'-Diaminodifenil metan bileşiğinin bağlanması sonucu izlenen NH, ArCH ve CH_2 bandları sırasıyla 3413 cm^{-1} , 1505 cm^{-1} ve 2847 cm^{-1}

gerilime titreşimleri gözlenmiştir. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin] (**PCPDPET**) ligandının başlangıç maddesinde (CPDT) bulunan 762 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak, 4,4'-Diaminodifenil eter bileşiğinin bağlanması sonucu izlenen NH, ArCH, COC ve CH_2 bandları sırasıyla 3396 cm^{-1} , 1412 cm^{-1} , 1167 cm^{-1} ve 2907 cm^{-1} gerilim titreşimleri gözlenmiştir. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] (**PCPDNT**) ligandının başlangıç maddesinde (CPDT) bulunan 762 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak, 1,5-Diaminonaftalin bileşiğinin bağlanması sonucu izlenen NH ve Ar.CH bandları sırasıyla 3401 cm^{-1} ve 1502 cm^{-1} gerilim titreşimleri gözlenmiştir.

[{Fe(salen)}]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5 kompleksinin başlangıç maddesinde (CPDT) bulunan 3202 cm^{-1} 'deki OH gerilme titreşimi kaybolarak [{Fe(salen)₂O}] kompleksinin bağlanması sonucu izlenen CO, C=N ve ArCH bandları sırası ile 1305 cm^{-1} , 1623 cm^{-1} ve 1545 cm^{-1} de gözlenmiştir.

Poli[{Fe(salen)}]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin] (**PSCPET**) ligandının başlangıç maddesinde [{Fe(salen)}]-(CPDT) bulunan 793 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak etilendiamin bileşiğinin bağlanması sonucu izlenen NH ve CH_2 bandları sırası ile 3366 cm^{-1} ve 1541 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Poli[{Fe(salen)}]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-Dietilentriamin-1,3,5-triazin] (**PSCPDTT**) ligandının başlangıç maddesinde [{Fe(salen)}]-(CPDT) bulunan 793 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak Dietilentriamin bileşiğinin bağlanması sonucu izlenen NH ve CH_2 bandları sırası ile 3364 cm^{-1} ve 1597 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Poli[{Fe(salen)}]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin] (**PSCPPT**) ligandının başlangıç maddesinde [{Fe(salen)}]-(CPDT) bulunan 793 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak 1,4-fenilendiamin bileşiğinin bağlanması sonucu izlenen NH ve ArCH bandları sırası ile 2916 cm^{-1} ve 1541 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Poli[{Fe(salen)}]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-Benzidin-1,3,5-triazin] (**PSCPBT**) ligandının başlangıç maddesinde [{Fe(salen)}]-(CPDT) bulunan 793 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak benzidin bileşiğinin bağlanması sonucu izlenen NH ve ArCH bandları sırası ile 2848 cm^{-1} ve 1543 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Poli[{Fe(salen)}]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin] (**PSCPDPT**) ligandının başlangıç maddesinde [{Fe(salen)}]-

(CPDT) bulunan 793 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak 4,4'-Diaminodifenil metan bileşiğinin bağlanması sonucu izlenen NH, ArCH ve CH_2 bandları sırası ile 2848 cm^{-1} , 1543 cm^{-1} ve 1445 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Poli[Fe(salen)]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenileter)-1,3,5-triazin] (**PSCPDPET**) ligandının başlangıç maddesinde [Fe(salen)]-(CPDT) bulunan 793 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak 4,4'-Diaminodifenil eter bileşiğinin bağlanması sonucu izlenen NH, C-O-C ve ArCH bandları sırası ile 3324 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Poli[Fe(salen)]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin]. (**PSCPDNT**) ligandının başlangıç maddesinde [Fe(salen)]-(CPDT) bulunan 793 cm^{-1} 'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak 1,5-Diaminonaftalin bileşiğinin bağlanması sonucu izlenen NH ve ArCH bandları sırası ile 3306 cm^{-1} ve 1542 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Ligandların ^1H NMR çalışmalarına bakıldığında, 2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin ^1H NMR spektrumunda (OH) 12.8, (NH) 10.7, (ArCH) 8.6-7.8, (CH_2) 2.8, Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin] (PCPET) ^1H NMR spektrumunda (OH) 12.6, (NH) 10.4.-10.2, (ArCH) 7.8, (CH_2) 2.4. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin] (PCPPT) ^1H NMR spektrumunda (OH) 10.5, (NH) 9.7.-8.7, (ArCH) 7.8-6.5, (CH_2) 2.5. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin] (PCPDPET) ^1H NMR spektrumunda (OH) 12.6, (NH) 11.2-10.6, (Ar.CH) 6.6-7.9, (CH_2) 2.4. Gözlenen bu değerler FT-IR ilede desteklendiğinde ligandlarda istenilen yapının ortaya çıktığını göstermektedir.

Sentezlenen (PCPET), (PCPDTT), (PCPPT), (PCPBT), (PCPDPT), (PCPDPET) (PCPDNT), (PSCPET), (PSCPDTT), (PSCPPT), (PSCPBT), (PSCPDPPT), (PSCPDPET) ve PSCPDNT), bileşiklerinde klorların yapıdan ayrılıp ayrılmadığını anlamak için klor tayini yapılarak klorların yapıdan ayrıldığı gözlenmiştir.

Işık mikroskobu ile elde edilen yüzey görüntülerinde başlangıç maddesi olarak kullanılan 2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin (**CPDT**) ve [Fe(salen)]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5 maddeleri ışık mikroskobu ile 10.X büyütme sağlanarak görüntülenmiştir. CPDT ve [Fe(salen)]-(CPDT)'nin çeşitli aminler ile merleşme reaksiyonu sonucunda elde edilen (PCPET), (PCPDTT),

(PCPPT), (PCPBT), (PCPDPT), (PCPDPET) (PCPDNT), (PSCPET), (PSCPDTT), (PSCPPT), (PSCPBT), (PSCPDPT), (PSCDPET) ve PSCPDNT) polimer schiff bazlarında görüntüleri 10.X büyütme oranında görüntülenmiştir. Ek-3’de bulunan bileşiklerin mikroskop görüntüleri karşılaştırıldığında başlangıç maddesi ile elde edilen polimerik schiff bazlarının tanecik görüntüleri arasında oldukça belirgin renk ve boyut değişimi göze çarpmaktadır.

AAS analizleri yapılan Fe(Salen) polimerik Schiff bazlarında alınan değerlere bakıldığında teorik olarak 2.11 ppm Fe bulunması gereken [Fe(salen)]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin bileşiğinde 1.04 ppm civarında bir değer gözlenmiştir. Bu değişimin deneysel hata veya safsızlık olabileceği düşünülmüştür. Polimerik schiff bazları için AAS değerleri PSCPET 1.523 ppm, PSCPDTT 1.001 ppm, PSCPPT 1.931 ppm, PSCPBT 0.892, PSCPDPT 1.860, PSCDPET 1.505 ppm ve PSCPDNT 1.542 ppm olarak değer gözlenmiştir.

Ligandların d^5 metal iyonu düzenine sahip [$\{Fe(salen)\}_2O$] kompleksi ile yapmış oldukları polimerik schiff bazları paramanyetik ve sırasıyla 2.54-3.22-4.01-4.68-4.31-4.29-4.35 BM değerlerine sahiptir. Bu sonuçlara göre Fe(Salen) yapılı Polimerik Schiff bazları oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir.

Yapılan elementel analiz sonuçlarına göre; **CPDT** $C_{10}H_6N_4O_2Cl_2$ Hesaplanan (Bulunan); C: 42.13 (41.96), H: 2.12 (2.65), N: 19.65 (18.31). **PCPET** $C_{12}H_{12}N_6O_2$ Hesaplanan (Bulunan); C: 52.93 (50.91), H: 4.44 (4.50), N: 30.86 (29.41). **PCPDTT** $C_{14}H_{17}N_7O_6$ Hesaplanan (Bulunan); C: 53.93 (51.86), H: 4.45 (5.07), N: 30.86 (28.30). **PCPPT** $C_{16}H_{12}N_6O_2$ Hesaplanan (Bulunan); C: 59.98 (57.08), H: 3.78 (3.94), N: 26.23 (24.60). **PCDPET** $C_{22}H_{16}N_7O_3$ Hesaplanan (Bulunan); C: 64.07 (62.38), H: 3.91 (3.77), N: 20.38 (18.62). **[{Fe(salen)}]-CPDT** $C_{22}H_{16}N_7O_3$ Hesaplanan (Bulunan); C: 51.39 (55.65), H: 3.48 (4.68), N: 13.82 (10.52). yapılan yorumları desteklemektedir.

Sonuç olarak elementel analiz, ışık mikroskobu, AAS, FT-IR, ^1H -NMR ve manyetik susseptibilite değerleri birbirlerini desteklemektedir. Bu değerler ışığında istenilen moleküllerin yapılarının doğruluğu ispatlanmıştır.

6.KAYNAKLAR

- Atakol, O. 1986. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 9-12, Ankara.
- Atakol, O. Durmuş, S. Durmuş, Z. Arıcı, C. Çiçek, B. 2001. Investigations on some hetero- trinuclear complexes of nickel(II) and copper(II). Synthesis and Reactivity-Inorg.Met.- Org.Chem., 31, 1689-1704.
- Bader, B.A., 1975, "Heterocyclic Organic Pigments for Plastics", Chem. Abst., 83, 1810.
- Bader, H. and Smith, M.N., 1963, "s-Triazines. I. Reactions of Vinylmagnesium Chloride with Cyanuric Chloride", Am. Cyan. Com. Org. Chem. Div., 29, 952.
- Bozoğlan, M., 2000, "Bir Alkilamino-s-Triazin Glioksim Sentezi ve Bazı Geçiş Metalleri ile Komplekslerinin Hazırlanması", Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- D'alelio, G.F. and Harry, J.W., 1958, "Preparation of Some Sulfanilamide Derivatives of s-Triazine", Dept. Chem. Un. Notre Dame, 24, 1959.
- Dube, C. E. Workie, B. Kounaves, S. P. Robbat Jr., A. Aksu, M. L. 1995. Electrodeposition of Metal Alloy and Mixed Oxide films using a single-precursor tetranuclear copper-nickel complex. J. Elektrochemical Soc., 142, 3357-3365.
- Dudley, J.R, Thurston, J.T., Kaiser, D.W., Hechenbleikner, I., Schaefer, F.C. and Hansen, D.H., 1951, "Cyanuric Chloride Derivates. I. Aminochloro-s-triazines", J. Am. Chem. Soc., 73, 2981.
- Dudley, J.R., Thurston, J.T., Schaefer, F.C., Hull, C.J., Hansen, D.H. and Adams, P., 1950, "Cyanuric Chloride Derivates. VII. Transesterification Reactions of Alkoxy-s-triazines. Polyammelide Ethers", J. Am. Chem. Soc., 73, 2999.
- Fessenden, J.R. and Fessenden, J.S., 1990, "Organik Kimya", Tercüme, Uyar, T. Gazi Kitabevi, Ankara.

- Gamez, P., Hoog, D.P., Dressen W.L. and Reedijk, J., 2002, "New Polydentate and Plynucleating N-donor Ligands from Amines and 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazine", *Tetrahedron Letters*, 43, 6783.
- Graham, T.W., 1988, "Solomons Organic Chemistry", U.S.A.
- Gu, H., Ma, H.M. and Liang S.C., 2001, "A Novel Water-Soluble Fluorescent Probe for The Determination of Methylamine", *J. Anal. Chem.*, 371, 570.
- Hu, T.Q., Osmond, D.A. and Schmidt, J.A., 2004, "Design, Synthesis and Fibre-Reactivity Study of A Water, Soluble, Monochloro-s-triazinyl Hindered Nitroxide on Mechanical Pulps", *Poly. Degr. Stability*, 83, 547.
- Jan, J.Z., Huang, B.H. and Lin, J.J., 2003, "Facile Preparation of Amphiphilic Oxyethylene Block Copolymers by Selective Triazine Coupling", *Polymer*, 44, 1003.
- Janietz, D., Goldmann, D., Schmidt C. and Wendorff J.H., 1998, "Liquid Crystalline 1,3,5-Triazine Incorporating Rod-Like azobenzene Sub-Units", *Liquid Crystals*, 25, 711.
- Kale, C., 2004, "ON Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözeltilerde Bazı Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi" Yüksek Lisans Tezi, A.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Karataş, İ. and Uçan, H.İ., 1998, "The Synthesis of Biphenylglyoxime and Bis(phenyloxime) and Their Complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II)" *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 28, 383.
- Karipcin, F., 2001, "Bis(fenilglioksim)metan Türevleri ve Metal Komplekslerin Sentezi", Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya
- Kaya, I. Vilayetoğlu, A. R. Mart, H. 2001. The Synthesis and properties of oligosalicylaldehyd and its schiff base oligomers.
- Koç, Z.E., 2006, "Değişik, Alifatik ve Aromatik Gruplar Bulunduran Schiff Baz Ligandlarının Sentezi Mono ve Dinükleer Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Koçak, N., 1998, "İmin Oksimlerin Sentezi Ve Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

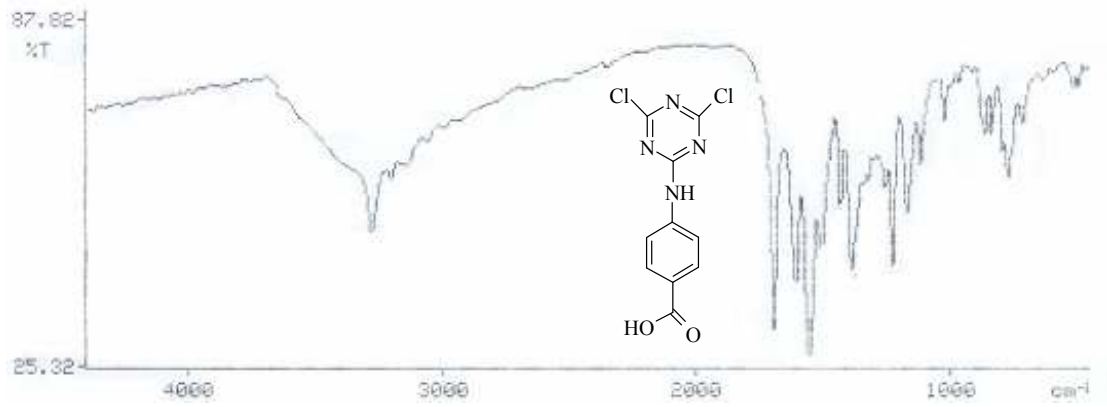
- Lee, C.J., Lee, J.S. and Chang, J.Y., 2002, "Synthesis of a Polymerizable Discotic Liquid Crystalline Compound with a 1,3,5-Triazine Core", *Tetrahedron Letters*, 43, 3863.
- Lowe, C.R. and Yang, X., 2003, "Synthesis of Novel Rigid Triazine-Based Calix[6]arenes", *Tetrahedron Letters*, 44, 1359.
- Lowe, C.R., Teng, S.F., Sproule, K. and Husain, A., 2000, "Affinity Chromatography on Immobilized Biomimetic Ligands Synthesis, Immobilization and Chromatographic Assessment of an Immunoglobulin G-binding Ligand", *J. Chromatography B*, 740, 1.
- Ma, H., Wang, Z. and Su, M., 2002, "New Triazine Spectroscopic Reagent for The Separation of DL-Amino Acids by Micellar Electrokinetic Chromatography", *J. Chromatography A*, 955, 125.
- Mahler, J. and Rafler, G., 1999, "Modified Melamine Resins for Optical Applications", *Optical Materials*, 12, 363.
- Marck, H. F. 1980. "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 3, 468.
- Marks, T.J., Zhu, P., Kang, H., Facchetti, A., Evmenenko, G. and Dutta, P., 2003, "Vapor Phase Self-Assembly of Electrooptic Thin Films via Triple Hydrogen Bonds", *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 11496.
- Massllorens, J., Roglans, A., Manas, M.M. and Parella T., 2004 "Novel Homo and Heterobimetallic Palladium(0) and Platinum(0) Complexes of Olefinic Mono-, Bis-, and Tris-Macrocyclic Ligands", *Organometallics*, 23, 2533.
- Moller, C. R. 1966. "Chemistry of Organic Compounds", 3rd Edition, Philadelphia. W. B. Saunders Company.
- Patai, S., 1970. "The Chemistry of the Carbon-nitrogen Double Bond" London.
- Patel, H.S. and Patel, V.C., 2001, "Polyimides Containing an s-Triazine Ring", *Designed Monomers and Polymers*, 4, 369.
- Patel, P.M. and Patel, K.C., 2000 "Synthesis and Characterisation of Polyesters Based on s-Triazine", *Euro. Poly. J.*, 36, 861.

- Patel, V.C. and Patel, H.S., 2000, "New Monomers for Polyimides", *Designed Monomers and Polymers*, 3, 191.
- Paul, P., Tyagi, B., Bilakhiya, K.A., Dastidar, P. and Suresh E., 2000, "Metal-Assited Unusual Hydroxylation at the Carbon Atom of the Triazine Ring in Dinuclear Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes Bridged by 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine: Synthesis, Structural Characterization, Stereochemistry, and Electrochemical Studies", *Inorg. Chem.*, 39,14.
- Pilkington, N.H. and Robson, R., 1970, "By reaction of 5-methylisophthalaldehyde with 1,3-diaminopropane in the presence of various metal salts the following complexes have been isolated" *Aust. J. Chem.*, 23, 11, 2225.
- Qian, Y., Gu, Y., Chen, L., Shi, L., Ma, J. and Yang, Z., 2003, "Synthesis of C₃N₄ and Graphite by Reacting Cyanuric Chloride with Calcium Cyanamide", *Letter to the Editor / Carbon*, 41, 2653.
- Rothkopf, H. W. And Woecherle, D. 1978. "Azomethine metal-complex pigments". *Chem. Abs.* (88) 84852
- Sasaki, T. and Tahmassebi, D.C., 1994, "Synthesis of a New Trialdehyde Template for Molecular Imprinting", *J. Org. Chem.*, 59, 679.
- Schaefer^a, F.C., Dudley, J.R. and Thurston, J.T., 1950, "Cyanuric Chloride Derivates. VI. Rearrangement Reactions of 2,4-Dialkoxy-6-amino-s-triazines", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2996.
- Schaefer^b, F.C., Dudley, J.R. and Thurston, J.T., 1950, "Cyanuric Chloride Derivates. VIII. Vinylamino-s-triazines", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3004.
- Schaefer^c, F.C., Thurston, J.T. and Dudley, J.R., 1950, "Cyanuric Chloride Derivates. IV. Aryloxy-s-triazines", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2990.
- Schiff, H. 1869. "Untersuchungen Über Salicinderivate", *Ann. Chem.* 150-197.
- Smith, P.A.S. 1966. "The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds". Vol II, New York, p. 29-68
- Sul'din, A. V., Zalesov, v.s. and Sribnaya, L. L., 1976. "Biological activity of some complexes of nitro compounds". *Chem. Abst.*, 88, 131040

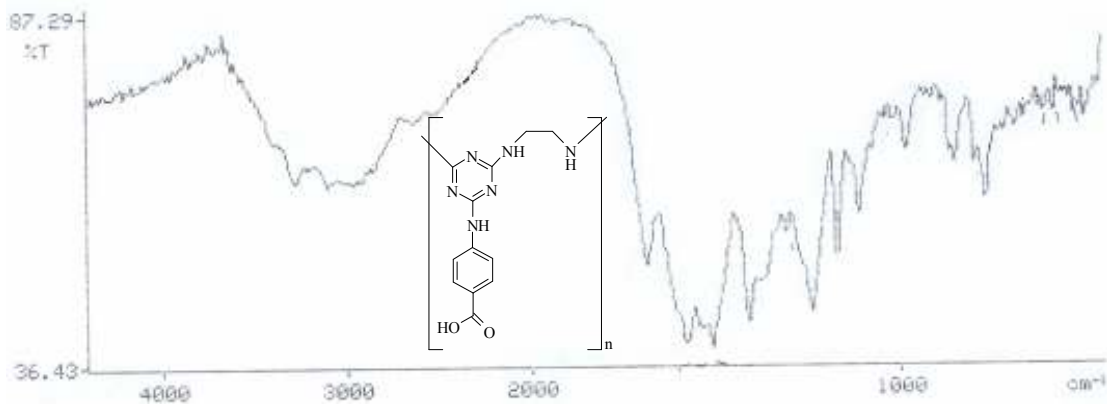
- Takagi, K., Hattori, T., Kunisada, H. and Yuki, Y., 2000, "Triazine Dendrimers by Divergent and Convergent Methods", J. Poly. Sci. Part A: Poly. Chem., 38, 4385.
- Tillitson, E.W., Banks, K.C., Gruhzit, O.M. and Controulis, J., 1994, "Arylaminoheterocycles. III. Arsenicals of Anilino-triazines", Contribution From The Reserch and Biological Laboratories of Parke, Davis&Company", 1771.
- Tümer, et. all., 1999. "Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligands", Transition Met. Chem., 414.
- Uçan, H.I. and Mirzaoglu, R., 1990. "Synthesis and Complex Formation of Six New Unsymmetrical vic-Dioximes", Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 20, 437.
- Wang, Z.G., Sui, Y., Liu, Y.G., Gao, J., Zhu, Z.K. and Huang, D.Y., 1999, "Study on Side-Chain Second-Order Nonlinear Optical Polyimides Based on Novel Chromophore-Containing Diamines. I. Synthesis and Characterization", J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem., 37, 4330.

7. EKLER

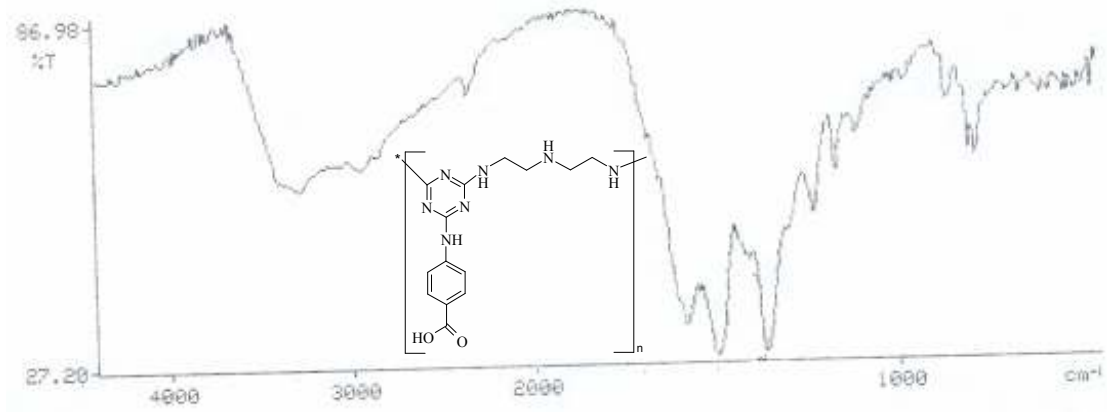
7.1. FT-IR Spektrumları



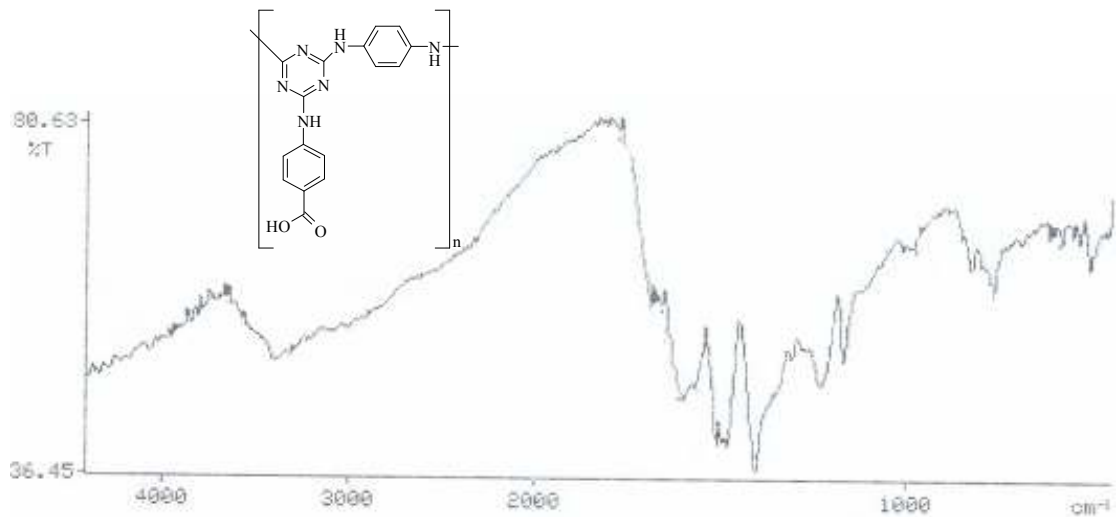
Şekil 7.1.1. 2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin'in FT-IR Spektrumu



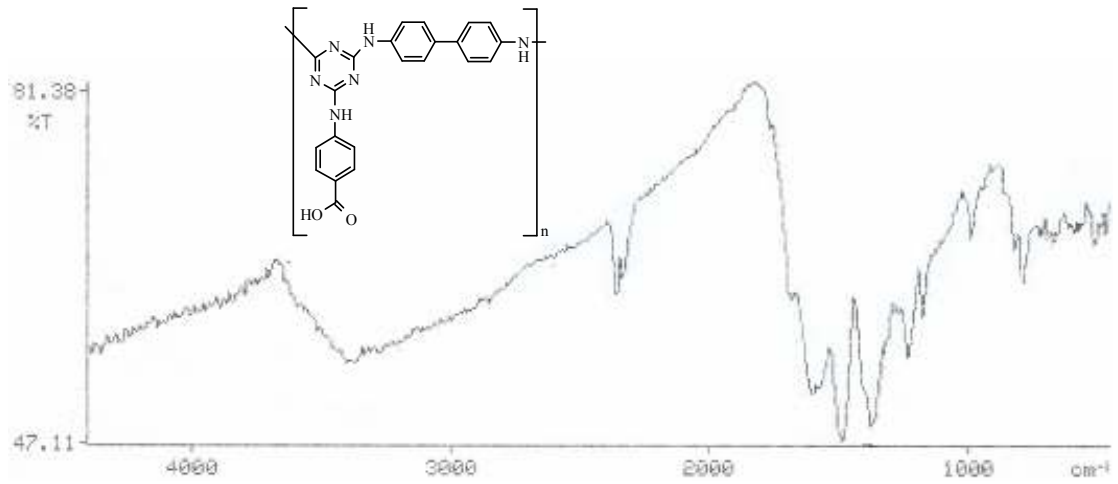
Şekil 7.1.2. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu



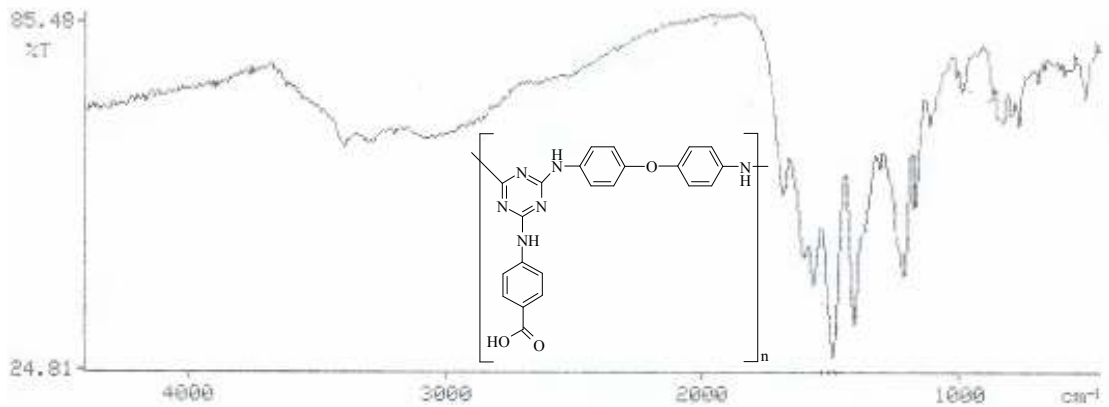
Şekil 7.1.3. Poli[2-(4-karoksifenilamino)-4,6-dietilentriamin-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu



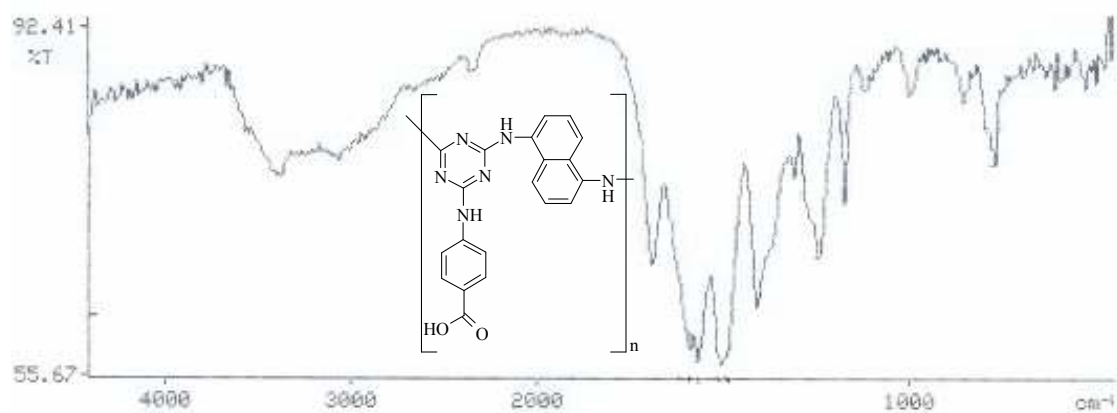
Şekil 7.1.4. Poli[2-(4-karoksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu



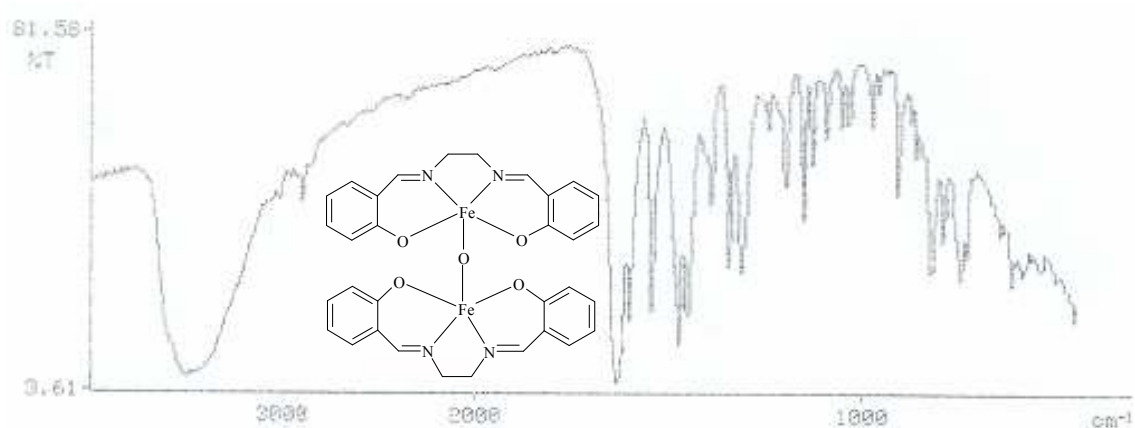
Şekil 7.1.5. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu



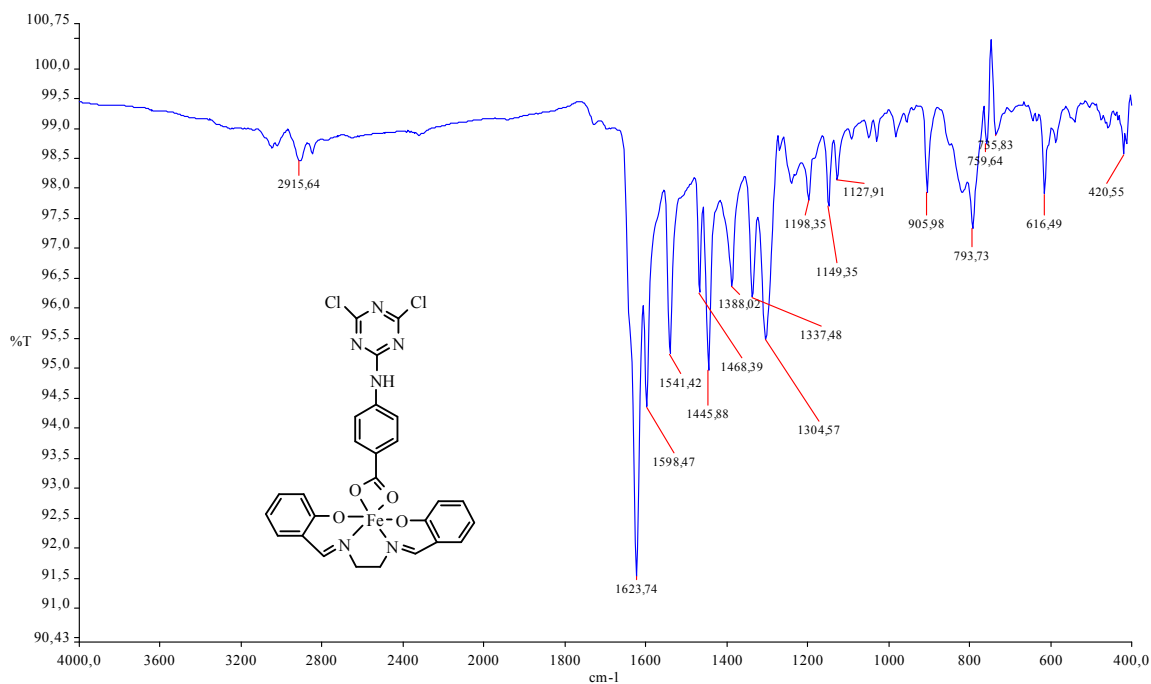
Şekil 7.1.6. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu



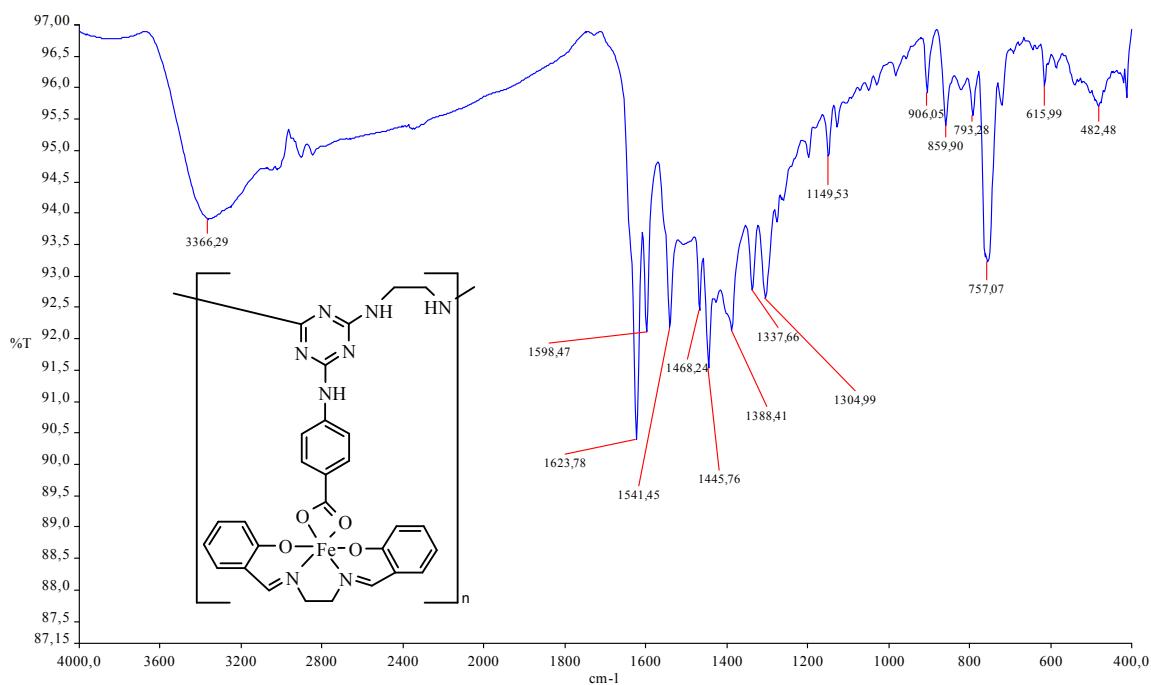
Şekil 7.1.7. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu



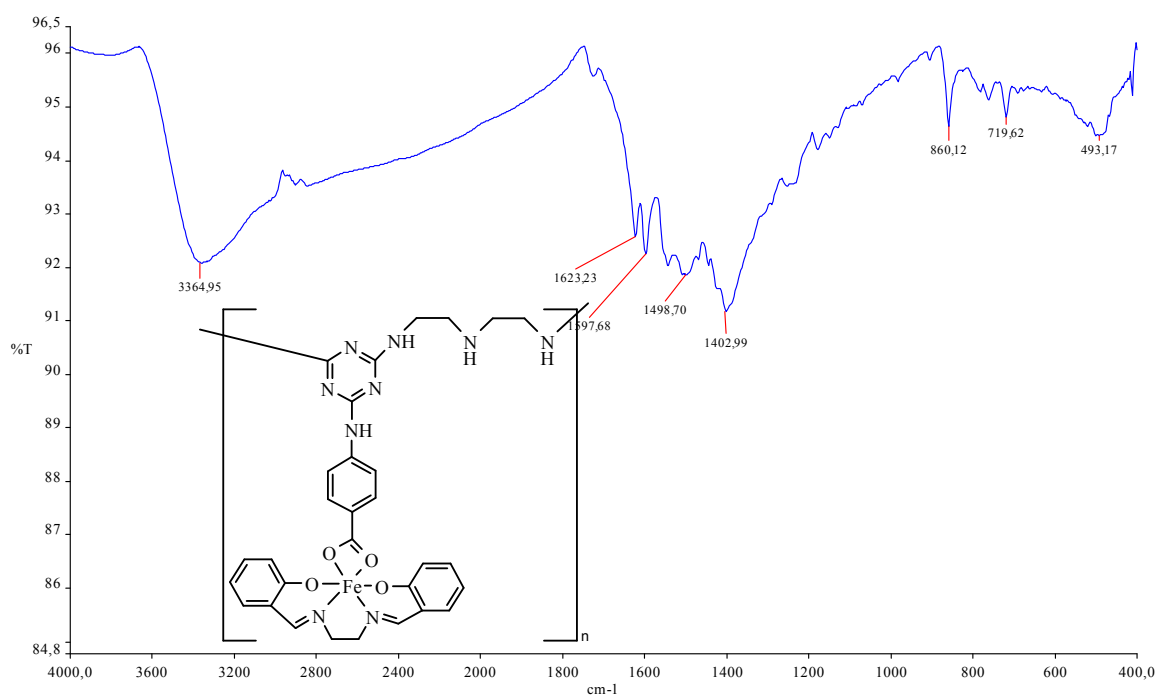
Şekil 7.1.8. [Fe(salen)₂O]'in FT-IR Spektrumu



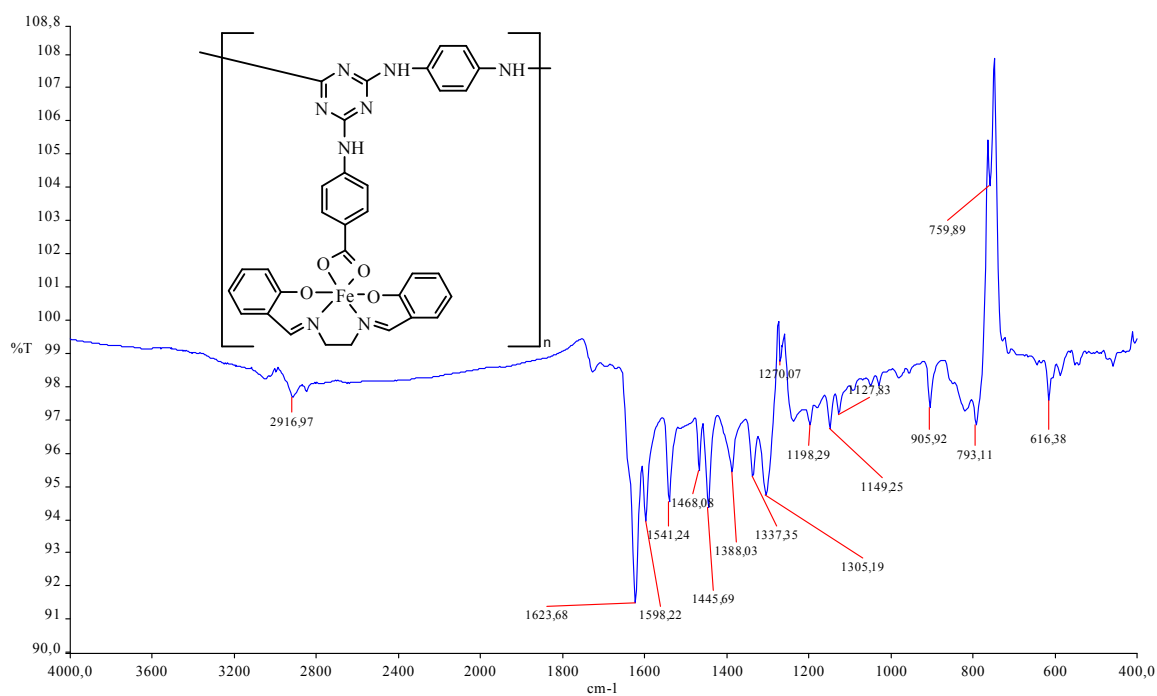
Şekil 7.1.9 [Fe(salen)]-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin'in FT-IR Spektrumu



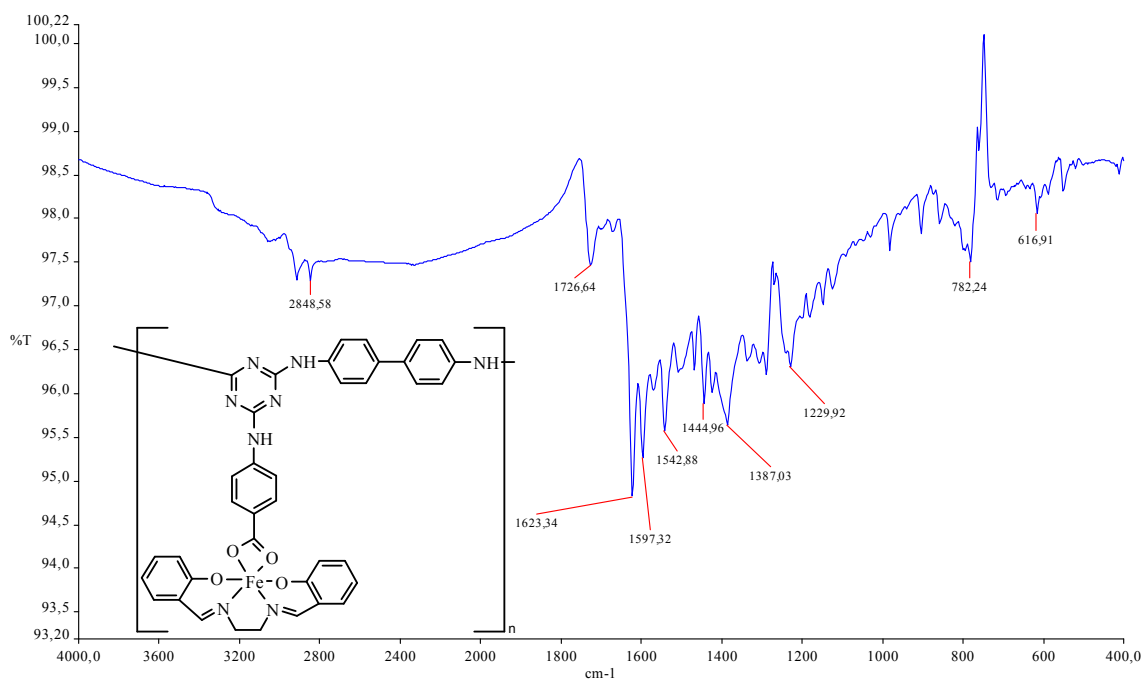
Şekil 7.1.10. Poli[{Fe(salen)}2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu



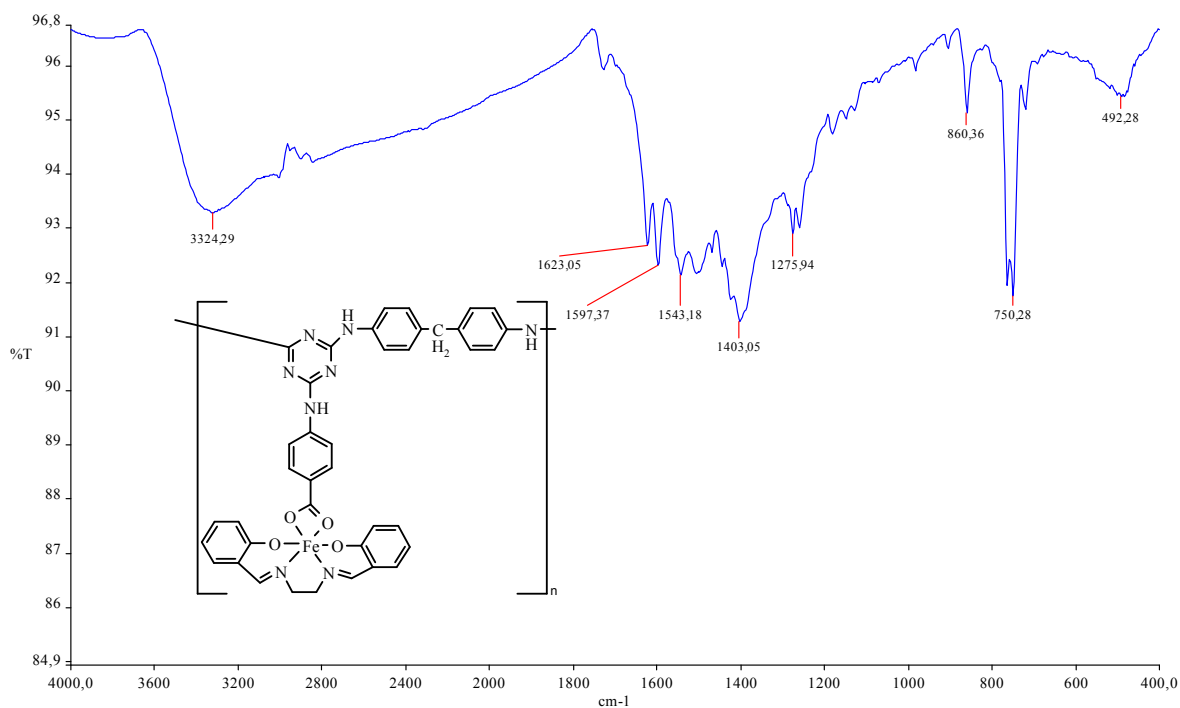
Şekil 7.1.11. Poli[{Fe(salen)}2-(4-karboksifenilamino)-4,6-Dietilentriamin-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



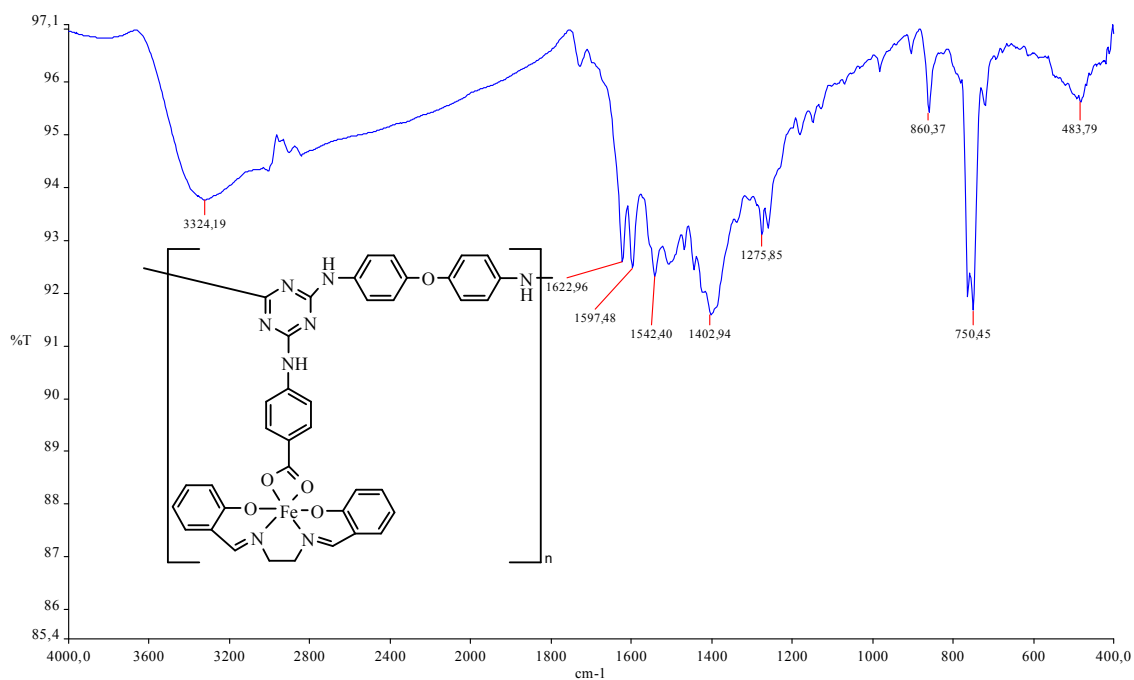
Şekil 7.1.12 Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-1,4-fenilendiamin-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



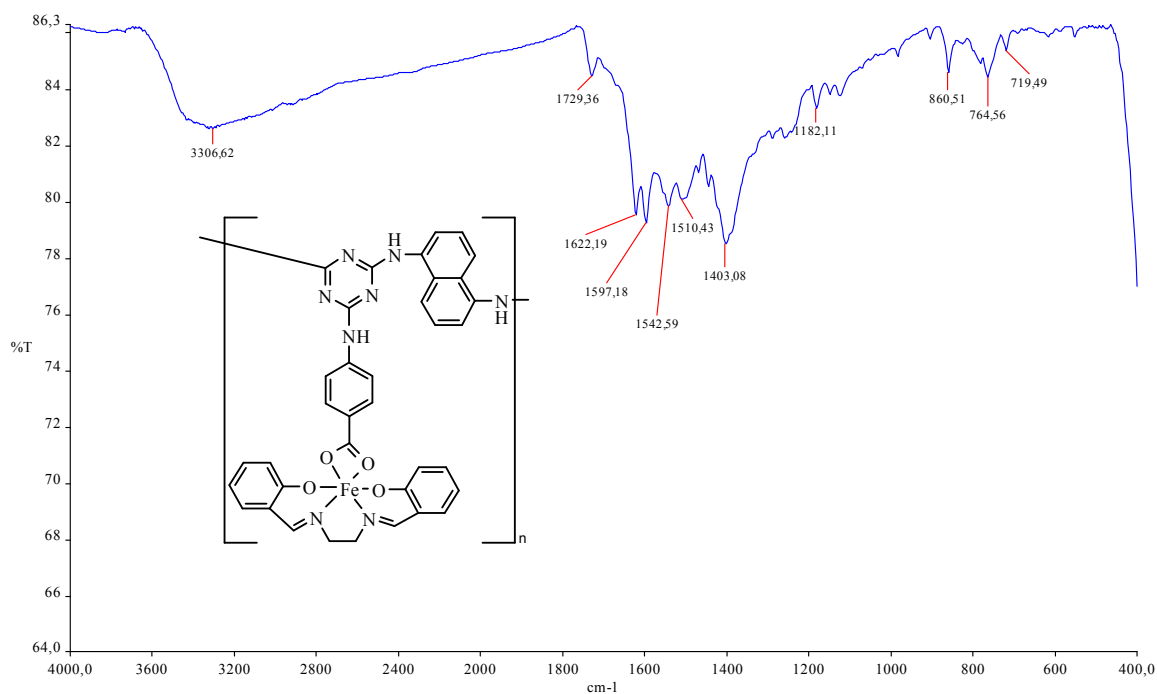
Şekil 7.1.13. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-Benzidın-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu



Şekil 7.1.14. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu

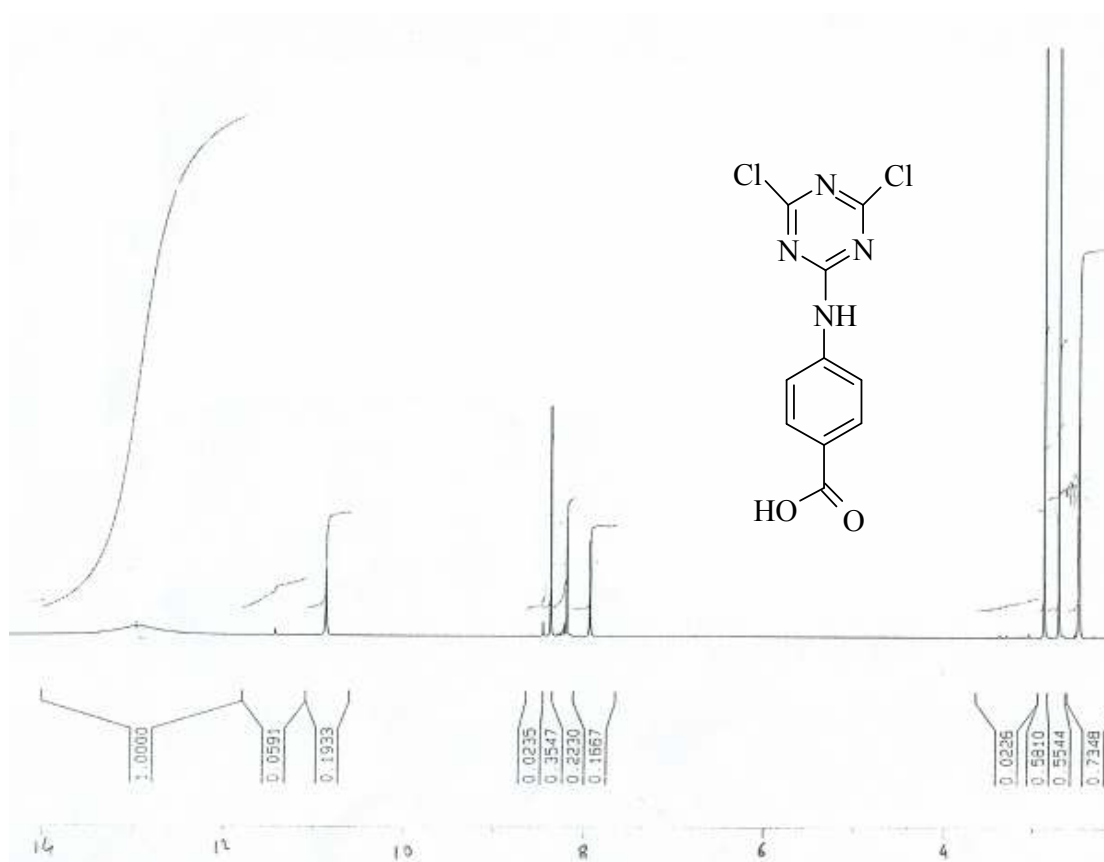


Şekil 7.1.15. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu

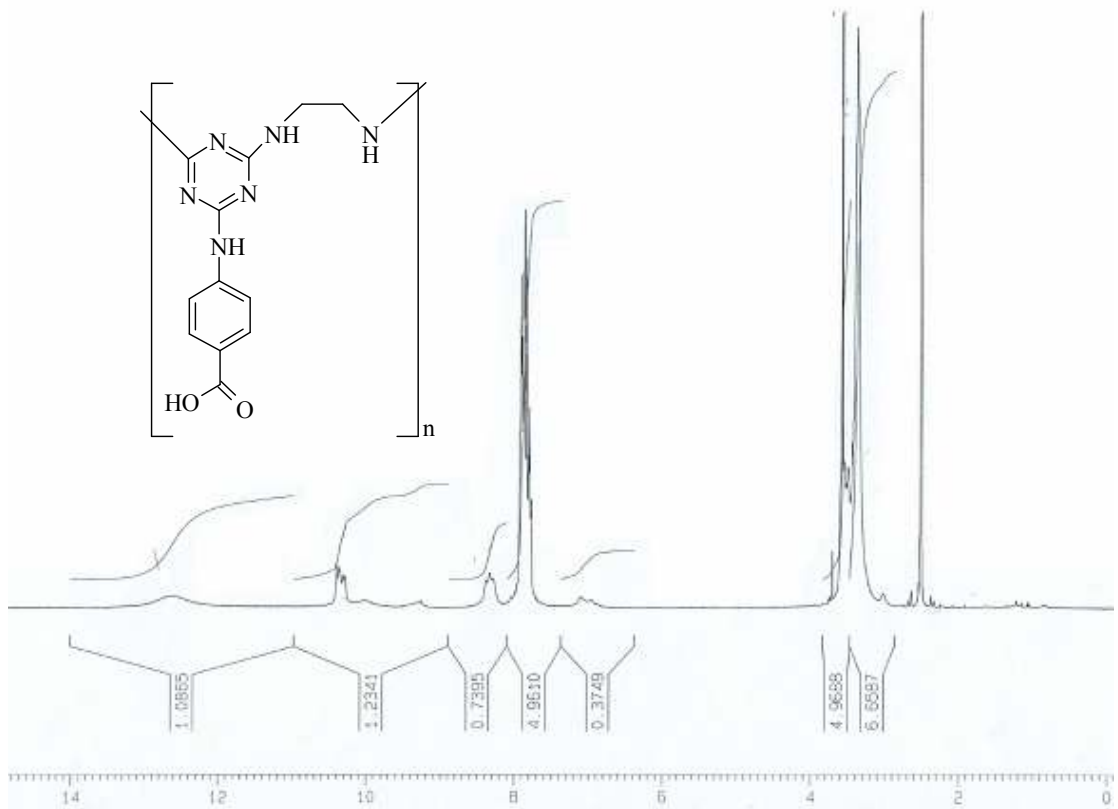


Şekil 7.1.16. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin]'in FT-IR Spektrumu

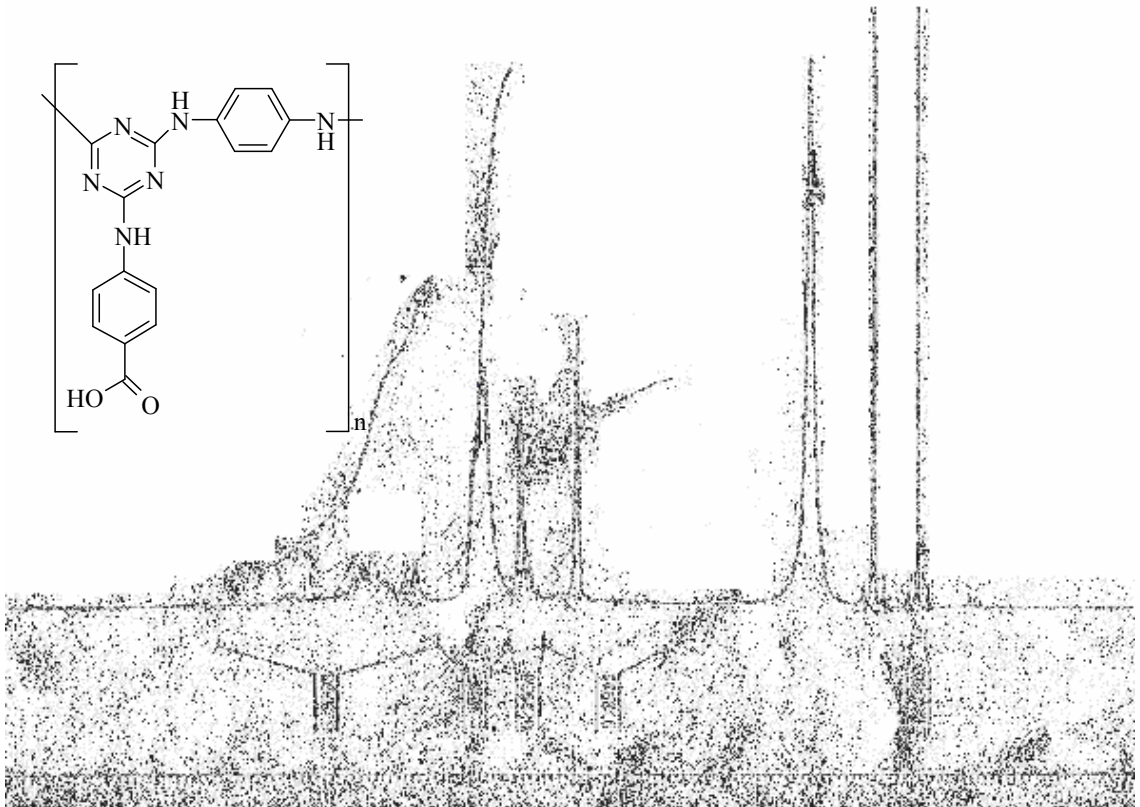
7.2. ^1H NMR SPEKTRUMLARI



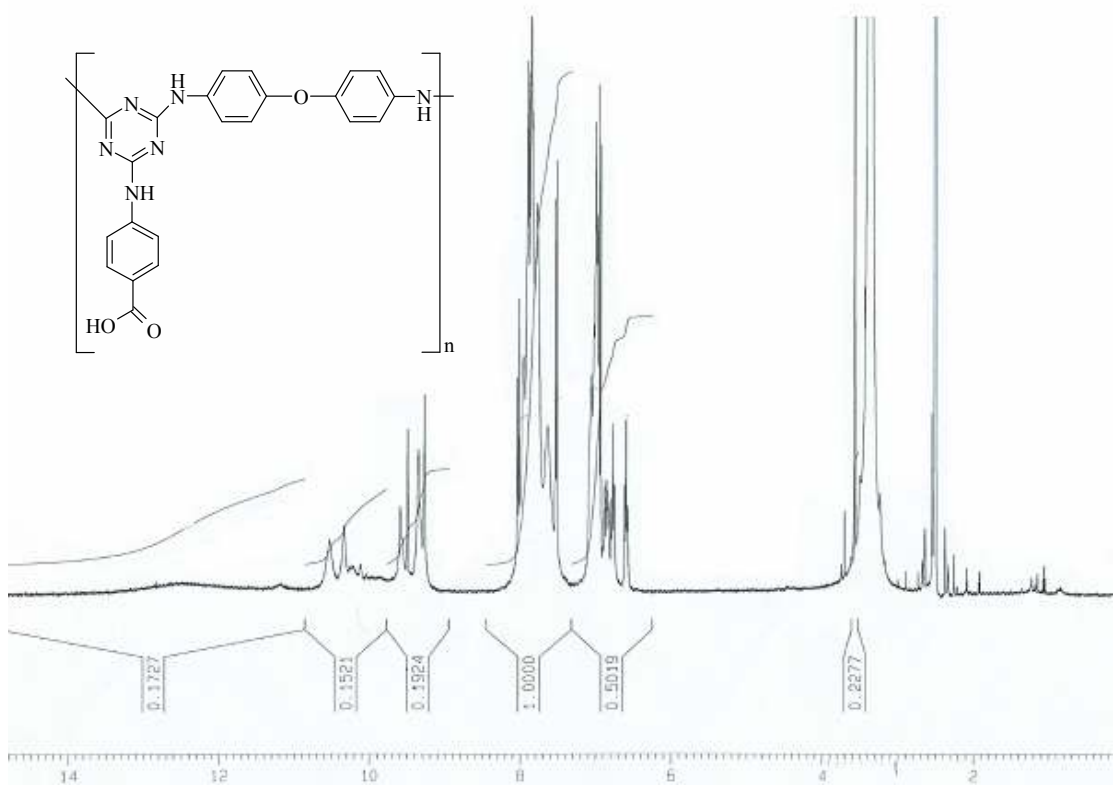
Şekil 7.2.1. 2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin'in ^1H NMR Spektrumu



Şekil 7.2.2. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin]'in ^1H NMR Spektrumu

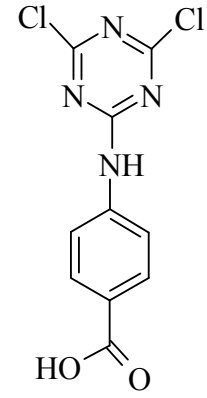


Şekil 7.2.3. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin]'in ^1H NMR Spektrumu

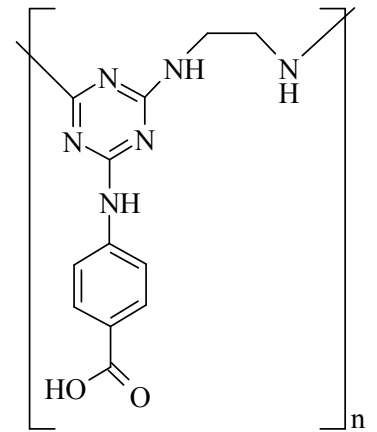


Şekil 7.2.4. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin]'in ^1H NMR Spektrumu

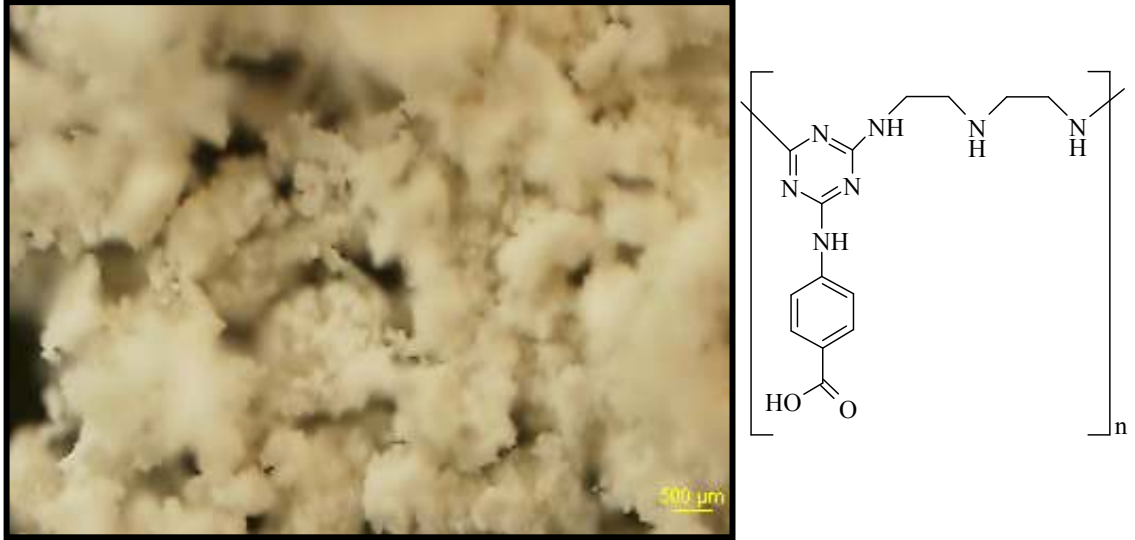
7.3. IŞIK MİKROSKOPU GÖRÜNTÜLERİ



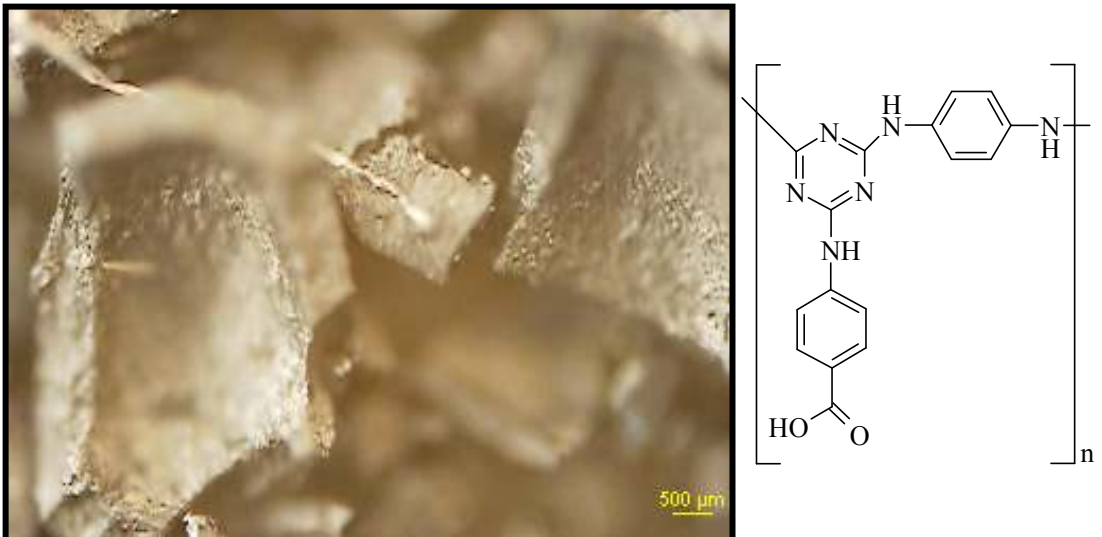
Şekil 7.3.1. 2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin'in Işık mikroskobu görüntüsü



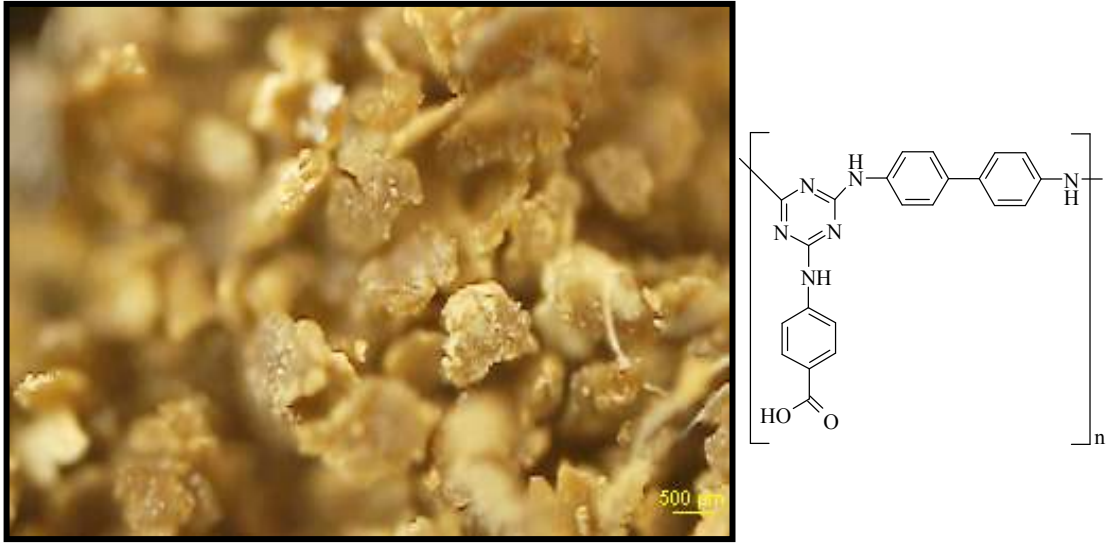
Şekil 7.3.2. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskobu görüntüsü



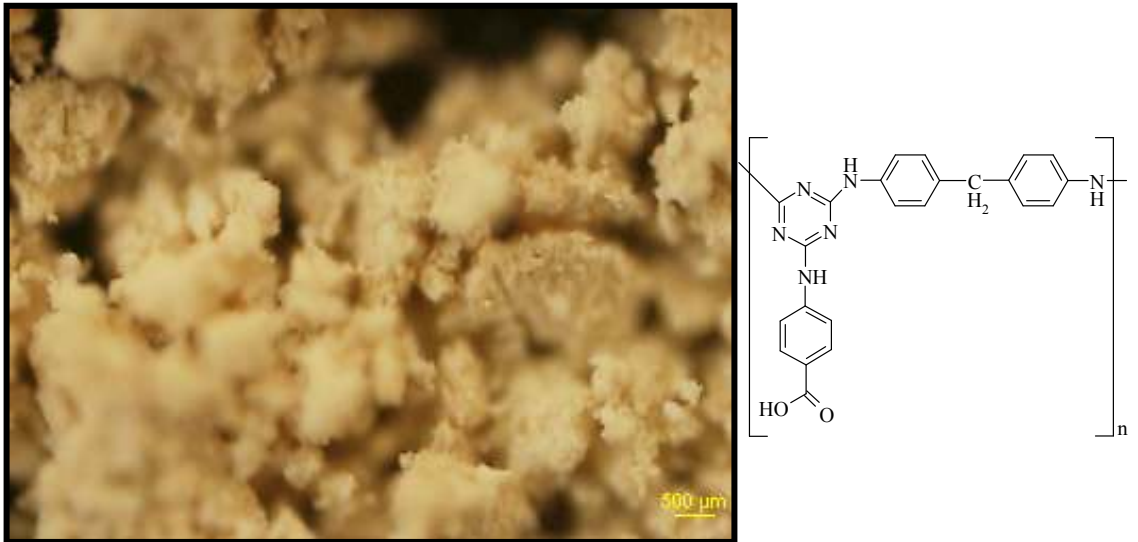
Şekil 7.3.3. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dietilentriamin-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskobu görüntüsü.



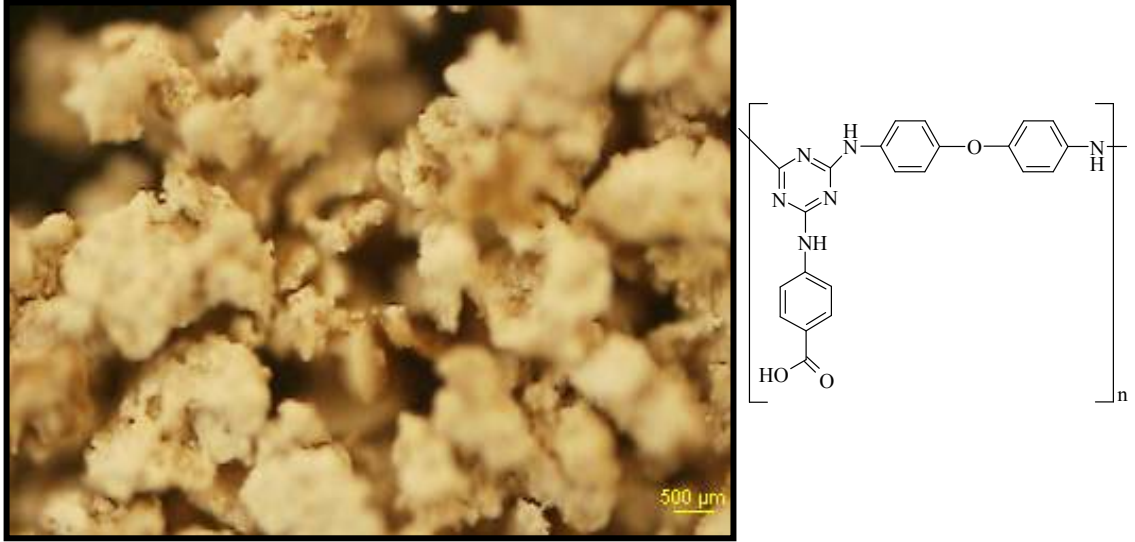
Şekil 7.3.4. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskobu görüntüsü.



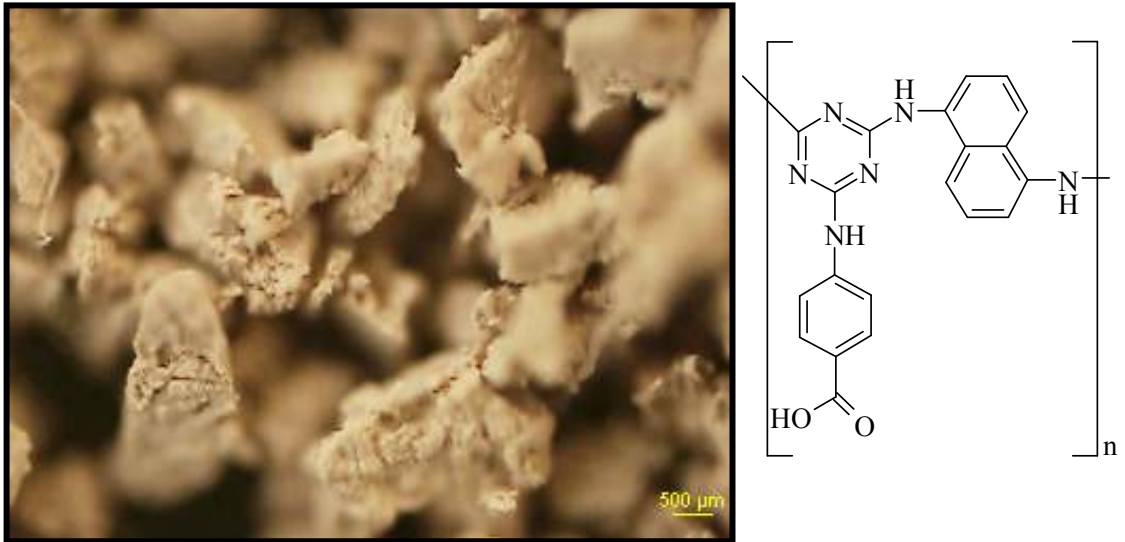
Şekil 7.3.5. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskobu görüntüsü.



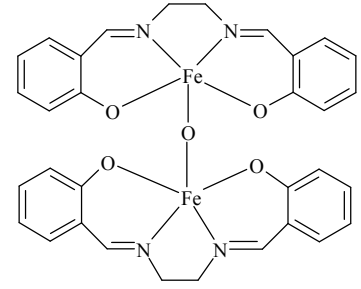
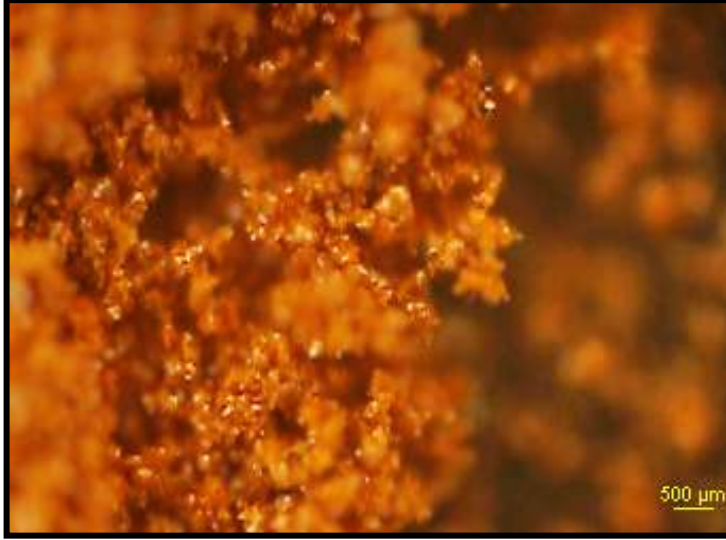
Şekil 7.3.6. Poli[2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskobu görüntüsü.



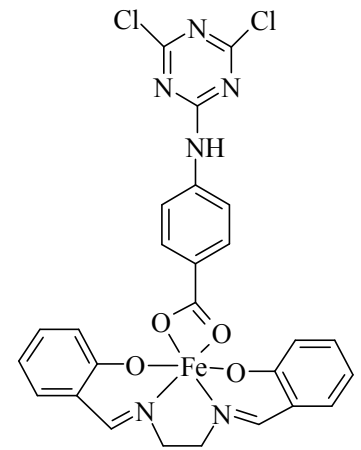
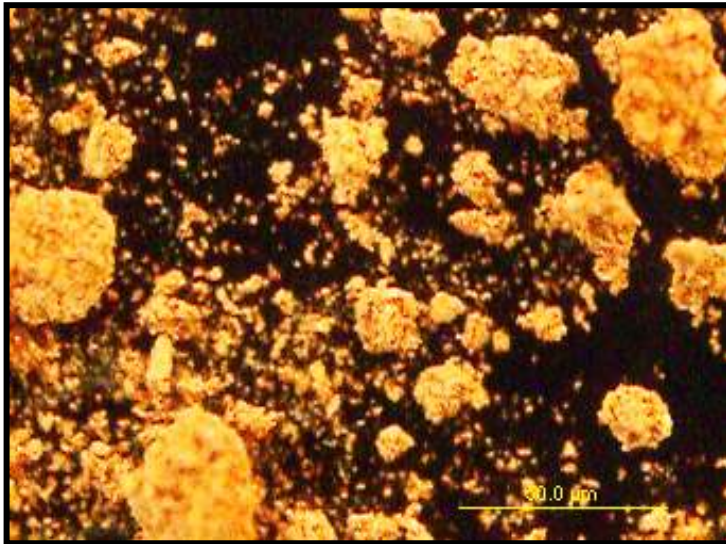
Şekil 7.3.7. Poli[2-(4-karoksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskobu görüntüsü.



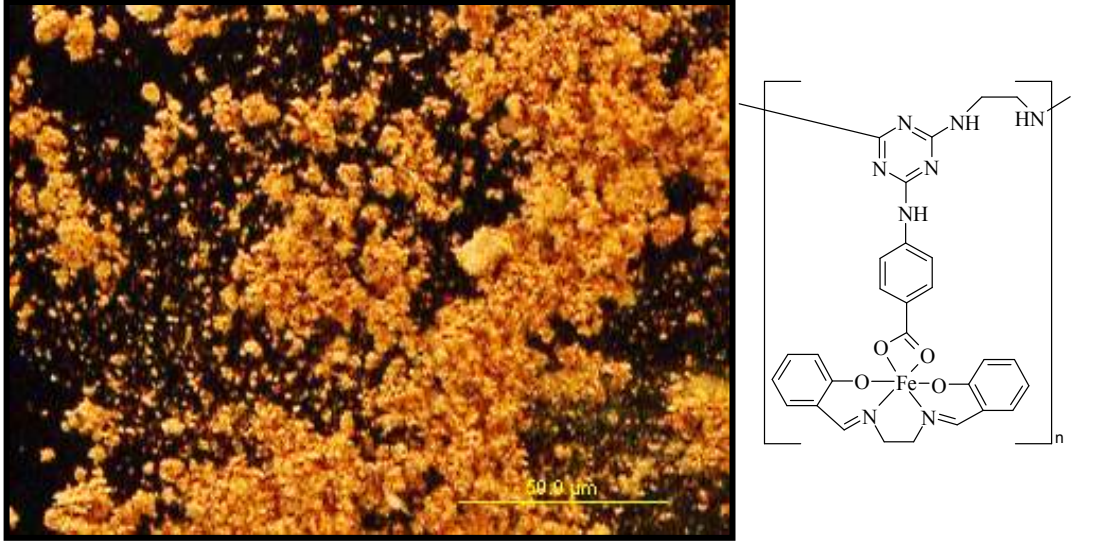
Şekil 7.3.8. Poli[2-(4-karoksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskobu görüntüsü.



Şekil 7.3.8. [$\text{Fe}(\text{salen})_2\text{O}$]'in Işık mikroskobu görüntüsü.



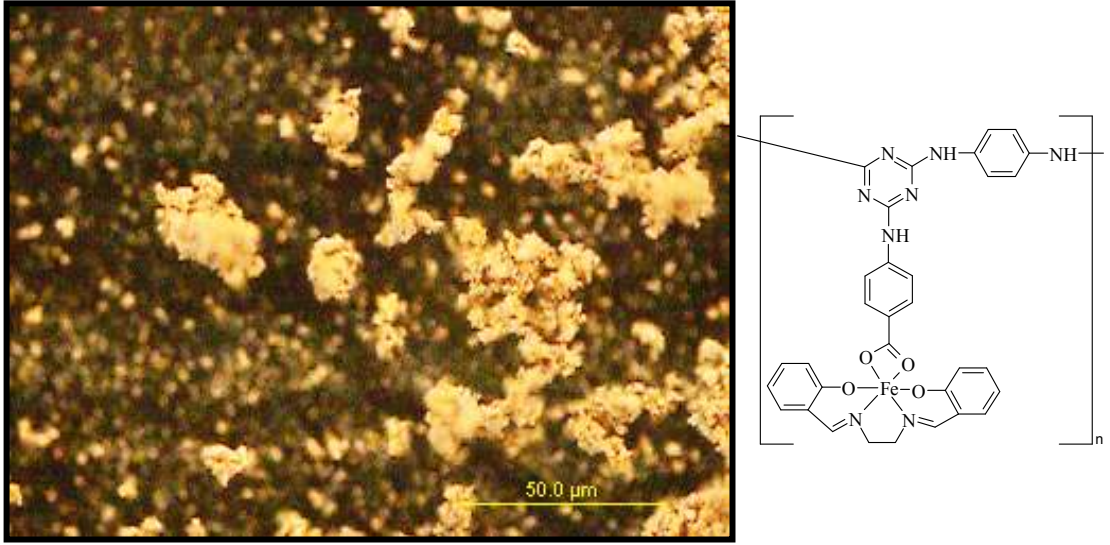
Şekil 7.3.10. $[\text{Fe}(\text{salen})]$ -2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin'in Işık mikroskobu görüntüsü.



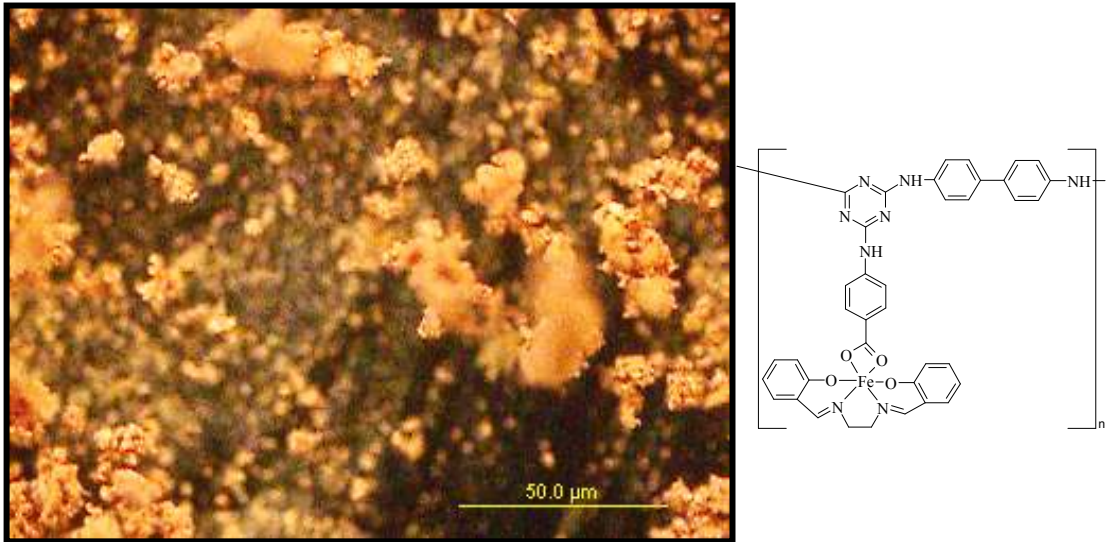
Şekil 7.3.11. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-etilendiamin-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskobu görüntüsü.



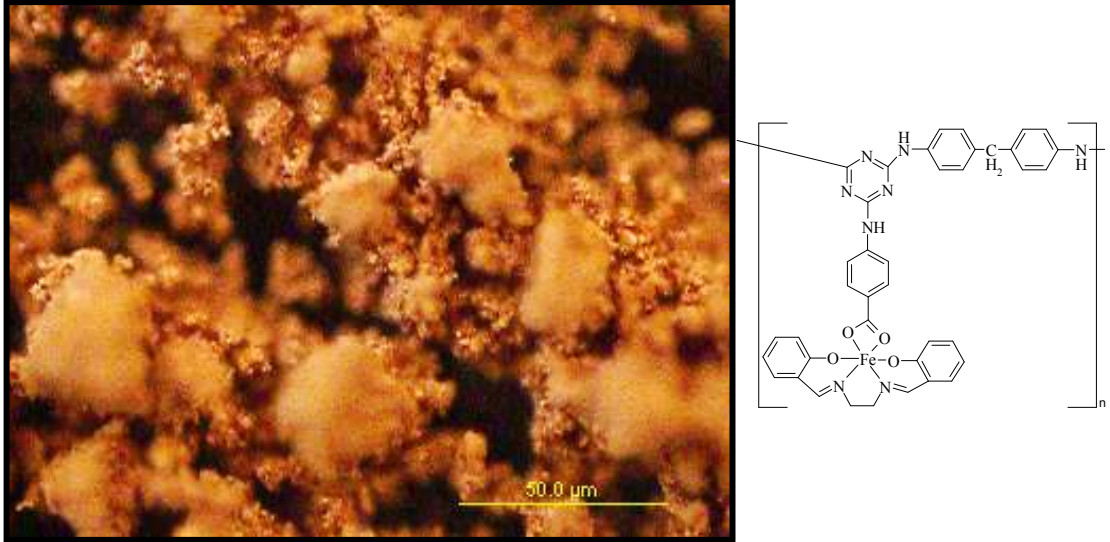
Şekil 7.3.12. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dietilentriamin-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskobu görüntüsü.



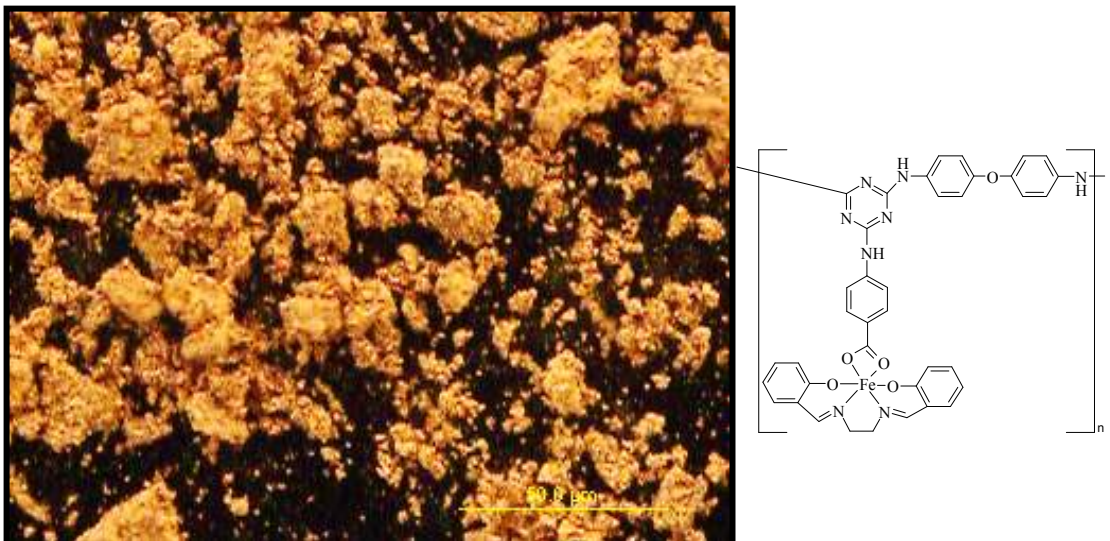
Şekil 7.3.13. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskobu görüntüsü.



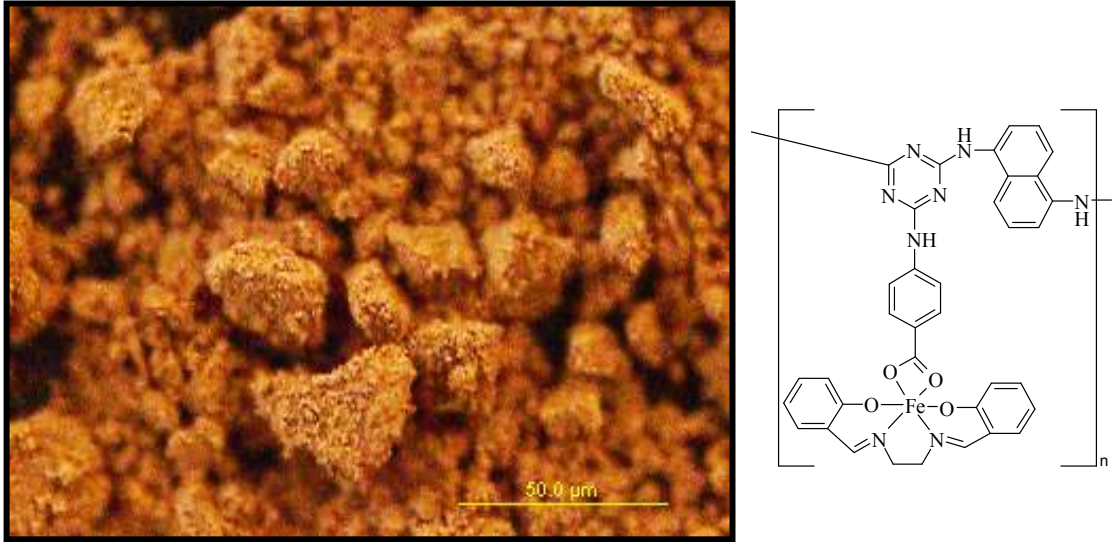
Şekil 7.3.14. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskobu görüntüsü.



Şekil 7.3.15. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karoksifenilamino)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan) 1,3,5-triazin]'in Işık mikroskobu görüntüsü.



Şekil 7.3.16. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karoksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskobu görüntüsü.



Şekil 7.3.17. Poli[{Fe(salen)}-2-(4-karboksifenilamino)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin]'in Işık mikroskobu görüntüsü.