

**EPOKSİ GRUPLARI İÇEREN s-TRİAZİN  
POLİMER KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**2019  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ**

**NESLİHAN ORHAN**

**EPOKSİ GRUPLARI İÇEREN s-TRIAZİN POLİMER  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Neslihan ORHAN**

**Karabük Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Polimer Mühendisliği Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK  
Mart 2019**

Neslihan ORHAN tarafından hazırlanan “EPOKSİ GRUPLARI İÇEREN s-TRİAZİN POLİMER KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Şaban UYSAL

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Polimer Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 15/03/2019

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ (SÜ)

Üye : Prof. Dr. Selhan KARAGÖZ (KBÜ)

Üye : Doç. Dr. Erdal KOCABAŞ (NEÜ)

Üye : Doç. Dr. Şaban UYSAL (KBÜ)

Üye : Dr. Öğr. Üy. Yasin KANBUR (KBÜ)



.... / .... / 2019

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Filiz ERSÖZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür V.





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

Neslihan ORHAN

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### EPOKSİ GRUPLARI İÇEREN s-TRIAZİN POLİMER KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Neslihan ORHAN

Karabük Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:  
Doç. Dr. Şaban UYSAL  
Mart 2019, 56 sayfa

Bu çalışma da s-triazin temelli epoksi grupları ihtiva eden monomerik kompleksler ve onların polimerik yapıları sentezlenmiştir. Bu sebeple çıkış maddesi olarak siyanürik klorür kullanılmıştır. Siyanürik klorürün -5 °C'da su/aseton ortamında 5-aminoizoftalik asit ile sodyum bikarbonat varlığındaki reaksiyonundan NOÇ olarak kodladığımız 5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit elde edilmiştir. NOÇ, su/aseton ortamında KOH varlığında +2 °C'da epiklorhidrin ile reaksiyona sokularak NOL olarak kodladığımız bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat sentezlenmiştir. NOL' nin 60 °C'da su/etanol ortamında sırasıyla  $Mn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  ve  $Ni^{+2}$  ile reaksiyonlarından monomerik metal kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen bu monomerik metal kompleksleri 1,4-dioksan ortamında DIPEA varlığında 60 °C'da 3,4-dihidroksibenzaldehit ve o-fenilendiamin ile reaksiyonundan polimerik s-triazin tabanlı metal kompleksleri elde edilmiştir. Sentezlediğimiz ligand, monomer ve polimerlerin yapıları  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR,

elementel analiz, FT-IR, TGA, ESI-MS analizleri, UV-vis ve manyetik sussebtibilite ölçümleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

**Anahtar Sözcükler :** s-triazin, epoksi, 3,4-dihidroksibenzaldehit, o-fenilendiamin, epoksi polimer kompleksleri

**Bilim Kodu** : 201.1.112



## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF s-TRIAZINE POLYMER COMPLEXES INCLUDING EPOXY GROUPS**

**Neslihan ORHAN**

**Karabük University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Polymer Engineering**

**Thesis Advisor:  
Assoc. Prof. Dr. Şaban UYSAL  
March 2019, 56 pages**

In this study, it was synthesized that s-triazine based monomeric complexes including epoxy groups and their polymeric structures. For this reason, cyanuric chloride was used as a starting material. 5-(4,6-dichloro-1,3,5-triazine-2-ylamino)isophtalic acid codded as NOÇ has been obtained from the reaction of 5-aminoisophtalic acid and cyanuric chloride at -5 °C with sodium bicarbonate in aqua/acetone media. Bis(oxiran-2-ylmethyl)-5-(4,6-dichloro-1,3,5-triazine-2-ylamino)izophtalate codded as NOL was synthesized from the reaction of epichlorohydrine and NOÇ in aqua/acetone media with KOH at +2 °C. In aqua/ethanol media at 60 °C, monomeric metal complexes were obtained from the reaction of NOL and/or  $Mn^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  ve  $Ni^{+2}$ . s-Triazine based polymeric metal complexes were obtained from the reaction of the monomeric metal complexes and 3,4-dihydroxybenzaldehyde/o-phenilenediamine in 1,4-diaxane media with DIPEA at 60 °C. The structure of ligands, monomers and polymers were

identified by using  $^1\text{H}$ -NMR and  $^{13}\text{C}$ -NMR, FT-IR, ESI-MS, UV-vis spectrophotometers, TGA and elemental analyses, and magnetic susceptibility measurements.

**Keywords** : s-triazine, epoxy, 3,4-dihydroxybenzaldehyde, o-phenylenediamine, epoxy polymer complexes

**Science Code** : 201.1.112



## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren sayın hocam Doç. Dr. Şaban UYSAL 'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

FT-IR spektrumlarının alınmasında laboratuvarını ve cihazlarını kullanımına açan Necmettin ERBAKAN Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi öğretim üyelerinden Fen Fakültesi Dekanı Prof. Dr. Ahmet COŞKUN, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Dekan Yardımcısı Doç. Dr. Erdal KOCABAŞ ve Arş. Gör. Dr. Ahmet Burak SARIGÜNEY' e, manyetik susseptibilite ölçümlerimizi büyük özveri ile gerçekleştiren Selçuk Üniversitesi öğretim üyelerinden Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ' a teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak tez çalışmam boyunca bana vermiş oldukları sonsuz manevi destek, özveri ve anlayışları için değerli annem Şerife ORHAN, babam Kemal ORHAN ve nişanlım Murat KARAKAYA' a içtenlikle teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmamıza KBÜBAP-17-YL-176 proje numarası ile maddi olarak destek veren Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunuyorum.

## İÇİNDEKİLER

|                                                               | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------------------------------------------------|---------------------|
| KABUL .....                                                   | ii                  |
| ÖZET .....                                                    | iv                  |
| ABSTRACT .....                                                | vi                  |
| TEŞEKKÜR .....                                                | viii                |
| İÇİNDEKİLER .....                                             | ix                  |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                         | xii                 |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                       | xv                  |
| SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....                          | xvi                 |
| <br>BÖLÜM 1 .....                                             | <br>1               |
| GİRİŞ .....                                                   | 1                   |
| 1.1.s-Triazin Bileşikleri Hakkında Genel Bilgiler.....        | 2                   |
| 1.1.1.s-Triazin bileşiklerinin elde edilme yöntemleri.....    | 3                   |
| 1.1.2.s-Triazin bileşiklerinin reaksiyonları.....             | 3                   |
| 1.2. Epoksi Nedir? .....                                      | 9                   |
| 1.2.1. Epoksi reçine kimyası.....                             | 10                  |
| 1.2.2. Epoksi reçinelerinin elde edilme yöntemleri.....       | 11                  |
| 1.2.3. Epoksi reçine çeşitleri.....                           | 11                  |
| 1.2.4. Epoksi reçinelerinin kullanım alanları.....            | 11                  |
| 1.2.5. Epoksi bileşiklerinin sentezi, epoksitleme.....        | 12                  |
| 1.2.6. Epoksitlerin Reaksiyonları.....                        | 13                  |
| 1.2.6.1. Epoksitlerin su ile reaksiyonları.....               | 13                  |
| 1.2.6.2. Epoksitlerin nükleofiller ile reaksiyonu.....        | 13                  |
| 1.2.6.3. Epoksitlerin alkollerle reaksiyonu.....              | 14                  |
| 1.2.6.4. Epoksitlerin Grignard bileşikleriyle reaksiyonu..... | 14                  |

|                                                                                                                                                                                   | <b><u>Sayfa</u></b> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 1.2.6.5. Epoksitlerin aminler ile reaksiyonu.....                                                                                                                                 | 15                  |
| 1.2.7. Epiklorhidrin yapısı ve özellikleri.....                                                                                                                                   | 15                  |
| 1.2.8. $\alpha$ -Epoksit bileşiklerin adlandırılması.....                                                                                                                         | 16                  |
| 1.2.9. Epoksi gruplarının metal merkezlerine koordinasyonu.....                                                                                                                   | 18                  |
| <br>BÖLÜM 2 .....                                                                                                                                                                 | <br>19              |
| DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....                                                                                                                                                          | 19                  |
| 2.1. Sentezlenen Ligandlar, Monomerik ve Polimerik Komplekslerin Açık Formülleri.....                                                                                             | 20                  |
| 2.2. 5-(4,6-Dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit Sentezi.....                                                                                                           | 21                  |
| 2.3. Bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat Sentezi.....                                                                                         | 21                  |
| 2.4. Bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat Ligandının Monomerik M(II) (M = $Mn^{2+}$ , $Co^{2+}$ ve $Ni^{2+}$ ) Komplekslerinin Sentezleri..... | 22                  |
| 2.4.1. (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato)Mangan(II) klorür sentezi [ $NOLMnCl_2$ ] (VI).....                                    | 22                  |
| 2.4.2. (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Kobalt(II) asetat sentezi [ $NOLCo(AcO)_2$ ] (VII).....                               | 23                  |
| 2.4.3. (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Nikel(II) klorür sentezi [ $NOLNiCl_2$ ] (VIII).....                                  | 23                  |
| 2.5. Bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat Ligandının Polimer M(II) (M = $Mn^{2+}$ , $Co^{2+}$ ve $Ni^{2+}$ ) Komplekslerinin Sentezleri.....   | 24                  |
| 2.5.1. $NOLMnCl_2$ ' nin 3,4-dihidroksibenzaldehit (IX) ve o-fenilendiamin (X) polimerlerinin sentezi.....                                                                        | 24                  |
| 2.5.2. $NOLCo(AcO)_2$ ' nin 3,4-dihidroksibenzaldehit (XI) ve o-fenilendiamin (XII) polimerlerinin sentezi.....                                                                   | 25                  |
| 2.5.3. $NOLNiCl_2$ ' nin 3,4-dihidroksibenzaldehit (XIII) ve o-fenilendiamin (XIV) polimerlerinin sentezi.....                                                                    | 26                  |
| <br>BÖLÜM 3.....                                                                                                                                                                  | <br>28              |
| SONUÇ VE TARTIŞMA.....                                                                                                                                                            | 28                  |
| 3.1. $^1H$ -NMR ve $^{13}C$ -NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi .....                                                                                                          | 29                  |
| 3.2. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi.....                                                                                                                                 | 32                  |

|                                                                  | <b><u>Sayfa</u></b> |
|------------------------------------------------------------------|---------------------|
| 3.3. Termal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....           | 37                  |
| 3.4. ESI-MS Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....                  | 41                  |
| 3.5. Manyetik Susseptibilite Sonuçlarının Değerlendirilmesi..... | 45                  |
| 3.6. UV-Vis Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....         | 45                  |
| 3.7. Sonuçlar ve Çıkarımlar.....                                 | 50                  |
| <br>KAYNAKLAR.....                                               | <br>51              |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                    | 56                  |



## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                             | <b><u>Sayfa</u></b> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Şekil 1.1. s-Triazinlerin sentez yöntemleri.....                                                                                                                                            | 3                   |
| Şekil 1.2. Çeşitli s-triazin molekülleri.....                                                                                                                                               | 4                   |
| Şekil 1.3. Siyanürik klorürün aminlerle seçimli yer değiştirmesi.....                                                                                                                       | 4                   |
| Şekil 1.4. s-Triazin bazlı poliestere sentezine örnek.....                                                                                                                                  | 6                   |
| Şekil 1.5. Katekol ve/veya karboksilat grupları ihtiva eden monomerik s-triazin kompleksleri ve teraftaldehit ve/veya glutaraldehit ile polimerleştirilmesi.....                            | 7                   |
| Şekil 1.6. Katekol ve/veya karboksilat grupları ihtiva eden salen/salophen şapkalı s-triazin komplekslerinin 1,2-dibromometilbenzen ve/veya o-fenilendialdehit ile polimerleştirilmesi..... | 8                   |
| Şekil 1.7. Karboksilat grubu içeren salen şapkalı s-triazin komplekslerinin çeşitli aminlerle polimerleştirilmesi (R= Çeşitli alkil ve/veya aril grupları).....                             | 8                   |
| Şekil 1.8. Morfolin içeren polimerik s-triazin sentezi.....                                                                                                                                 | 9                   |
| Şekil 1.9. Benzoil hidroperoksitle epoksi sentezi.....                                                                                                                                      | 12                  |
| Şekil 1.10. Benzoil hidroperoksitle epoksi sentezinin reaksiyon mekanizması..                                                                                                               | 12                  |
| Şekil 1.11. Hidrokarbonların oksitlenmesiyle epoksi eldesi.....                                                                                                                             | 13                  |
| Şekil 1.12. Epiklorhidrinin bazik ortamda aminlerle reaksiyonu.....                                                                                                                         | 13                  |
| Şekil 1.13. Epoksitlerin su ile reaksiyonu.....                                                                                                                                             | 13                  |
| Şekil 1.14. Epoksitlerin nükleofiller ile reaksiyon mekanizması.....                                                                                                                        | 14                  |
| Şekil 1.15. Epoksitlerin alkollerle reaksiyonuna örnek.....                                                                                                                                 | 14                  |
| Şekil 1.16. Epoksitlerin Grignard bileşikleriyle reaksiyonuna örnek.....                                                                                                                    | 15                  |
| Şekil 1.17. Epoksitlerin aminlerle reaksiyonuna örnek.....                                                                                                                                  | 15                  |
| Şekil 1.18. Epiklorhidrinin yapısı.....                                                                                                                                                     | 16                  |
| Şekil 1.19. Epiklorhidrin'in nükleofillerle reaksiyon mekanizması.....                                                                                                                      | 16                  |
| Şekil 1.20. Epoksi bileşiklerinin adlandırılmasına örnekler.....                                                                                                                            | 17                  |
| Şekil 1.21. Epoksi gruplarının koordinasyonu.....                                                                                                                                           | 18                  |
| Şekil 2.1. Bu çalışmada sentezlenen tüm bileşiklerin açık formülleri.....                                                                                                                   | 20                  |
| Şekil 2.2. 5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit sentezi.....                                                                                                               | 21                  |

|            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.3. | Bis(oksiran-2-ilmetil)5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat sentezi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 22 |
| Şekil 2.4. | (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Mangan(II) klorür Sentezi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 22 |
| Şekil 2.5. | (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) kobalt(II) asetat sentezi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 23 |
| Şekil 2.6. | (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Nikel(II) klorür sentezi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 24 |
| Şekil 2.7. | NOLMnCl <sub>2</sub> ' nin 3,4-dihidroksibenzaldehit (IX) ve o-fenilendiamin (X) polimerlerinin sentezi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 25 |
| Şekil 2.8. | NOLCo(AcO) <sub>2</sub> ' nin 3,4-dihidroksibenzaldehit (XI) ve o-fenilendiamin (XII) polimerlerinin sentezi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 26 |
| Şekil 2.9. | NOLNiCl <sub>2</sub> ' nin 3,4-dihidroksibenzaldehit (XIII) ve o-fenilendiamin (XIV) polimerlerinin sentezi.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 27 |
| Şekil 3.1. | 5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit ligandının <sup>1</sup> H-NMR (A) ve <sup>1</sup> H-NMR (D <sub>2</sub> O Exchange) (B) spektrumu .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 30 |
| Şekil 3.2. | Bis(oksiran-2-ilmetil)5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat ligandının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 31 |
| Şekil 3.3. | 5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit ligandının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 31 |
| Şekil 3.4. | Bis(oksiran-2-ilmetil)5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat ligandının <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 32 |
| Şekil 3.5. | Elde edilen ligand ve monomerik komplekslerin FT-IR spektrumları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 33 |
| Şekil 3.6. | Elde edilen monomerik komplekslerin 3,4-dihidroksibenzaldehit polimerlerinin FT-IR spektrumları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 34 |
| Şekil 3.7. | Elde edilen monomerik komplekslerin o-fenilendiamin polimerlerinin FT-IR spektrumları.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 35 |
| Şekil 3.8. | 5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit (III), Bis(oksiran-2-ilmetil)5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat (V), (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Mangan(II) klorür (VI), (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Kobalt(II) asetat (VII) ve (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Nikel(II) klorür (VIII)' ün TGA grafikleri ..... | 39 |
| Şekil 3.9. | O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato M(II) X' in (M= Mn(II), Co(II) ve Ni(II) X= Cl <sup>-</sup> ve/veya asetat) 3,4-dihidroksibenzaldehit (IX, XI ve XIII) ve 1,2-fenilendiamin (X, XII ve XIV) polimerlerinin TGA grafikleri .....                                                                                                                                                                                                                          | 41 |

|                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.10. 5-(4,6-Dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit (NOÇ) ve bis-(oksiran-2-ilmetil)5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat (NOL) ligandlarının ESI-MS spektrumları..... | 43 |
| Şekil 3.11. NOLMnCl <sub>2</sub> ve NOLNiCl <sub>2</sub> komplekslerinin 3,4-dihidroksi-benzaldehit polimerlerinin ESI-MS spektrumları.....                                                     | 44 |
| Şekil 3.12. (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Mangan(II) klorür (VI) kompleksinin UV-VIS spektrumu .....                                      | 46 |
| Şekil 3.13. (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Nikel(II) klorür (VIII) kompleksinin UV-VIS spektrumu.....                                      | 46 |
| Şekil 3.14. NOLMnCl <sub>2</sub> (IX) kompleksinin 3,4-dihidroksibenzaldehit polimerlerinin UV-VIS spektrumu.....                                                                               | 47 |
| Şekil 3.15. NOLCo(AcO) <sub>2</sub> 3,4-dihidroksibenzaldehit polimer kompleksinin (XI) UV-VIS spektrumu.....                                                                                   | 48 |
| Şekil 3.16. NOLCo(AcO) <sub>2</sub> (XII) kompleksinin o-fenilendiamin polimerlerinin UV-VIS spektrumu.....                                                                                     | 48 |
| Şekil 3.17. NOLNiCl <sub>2</sub> (XIII) kompleksinin 3,4-dihidroksibenzaldehit polimerlerinin UV-VIS spektrumu.....                                                                             | 49 |
| Şekil 3.18. NOLNiCl <sub>2</sub> (XIV) kompleksinin o-fenilendiamin polimerlerinin UV-VIS spektrumu.....                                                                                        | 49 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 3.1. Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri, elementel ve metal içerikleri..... | 29 |
| Çizelge 3.2. Sentezlenen ligand ve komplekslerinin karakteristik FT-IR bandları.....                | 36 |



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

|                    |                           |
|--------------------|---------------------------|
| $\alpha$           | : Alfa                    |
| $\delta$           | : Kimyasal kayma          |
| $^{\circ}\text{C}$ | : Derece santigrad        |
| $\mu_{\text{eff}}$ | : Efektif manyetik moment |

### KISALTMALAR

|                     |                                                 |
|---------------------|-------------------------------------------------|
| MS                  | : Kütle spektrometre                            |
| ESI                 | : Elektron sprey iyonizasyon                    |
| DIPEA               | : N,N'-Diisopropiletilamin                      |
| DMF                 | : N,N'-dimetilformamit                          |
| DMSO                | : Dimetilsülfoksit                              |
| Siyanürik klorür    | : 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin                  |
| Sa.                 | : Saat                                          |
| g                   | : Gram                                          |
| mL                  | : Mililitre                                     |
| Dk                  | : Dakika                                        |
| BN                  | : Bozunma noktası                               |
| EN                  | : Erime noktası                                 |
| BM                  | : Bohr manyetosu                                |
| TGA                 | : Termal gravimetrik analiz                     |
| FTIR                | : Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrofotometre |
| $^1\text{H}$ NMR    | : Proton nükleer manyetik rezonans              |
| $^{13}\text{C}$ NMR | : Karbon nükleer manyetik rezonans              |
| UV-Vis              | : Ultra viole görünür bölge                     |
| TLC                 | : İnce tabaka kromatografisi                    |

|                         |                                                                                                          |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AES                     | : Atomik emisyon spektrofotometresi                                                                      |
| EtOH                    | : Etil alkol                                                                                             |
| M.A.                    | : Molekül ağırlığı                                                                                       |
| NOÇ                     | : 5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit                                                  |
| NOL                     | : Bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino) izoftalat                               |
| NOLMnCl <sub>2</sub>    | : (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Mangan(II) klorür |
| NOLCo(AcO) <sub>2</sub> | : (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Kobalt(II) asetat |
| NOLNiCl <sub>2</sub>    | : (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Nikel(II) klorür  |

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

s-Triazin bileşikleri, ilaç sanayisinde [1], polimer sanayisinde [2], iyon değiştirici reçine üretiminde [3], birçok kanser çeşidinin kemoterapik yolla tedavisinde [4], ağaç endüstrisinde [5, 6], reaktif boya olarak [5, 6], tekstil sanayisinde [7, 8], elektrik sanayisinde [9, 10], ışığa duyarlı optik anahtar ve görüntü kaydedicilerin üretiminde [11, 12], atık suların arıtılmasında [13], pestisit ve herbisit olarak [14, 15] kullanılmaktadır.

Biz bu çalışmamızda s-triazin temelli ısıya ve korozyona karşı dayanıklı, manyetik alana duyarlı, inorganik polimerler sentezledik. Bu tür manyetik polimerlerin manyetik alanda şişme ve büzülme davranışları gösterdiği ve bu özelliklerinin ilaçların kontrollü salınımında ve yapay kas uygulamalarında kullanıldığı bilinmektedir [16].

Çalışmamızda siyanürik klorür çıkış maddesi olarak kullanılmıştır. Siyanürik klorüre 5-aminoizoftalik asit tek yönlü olarak bağlanmış. Elde ettiğimiz ürünün karboksilik asit OH grupları epiklorhidrin ile etkileştirilip epoksi grupları içeren hedef monomer ligand elde edilmiştir. Epoksi grupları bulunduran bu son ligandın  $M^{2+}$  ( $M = Mn, Co, Ni$ ) tuzlarıyla etil alkol/su ortamında oktahedral geometride monomerik kompleksleri elde edilmiştir. Bu monomerik kompleksler 1,4-dioksan ortamında 3,4-dihidroksibenzaldehit ve/veya 1,2-fenilendiamin ile polimerleştirilmiştir. Elde edilen bu polimerlerin yapıları çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılarak aydınlatılmış ve 50–900 °C aralığında termal davranışları incelenmiştir. Daha sonra bu polimerlerin manyetik süssebtibilite ölçümleri yapıp değerlendirilmiştir. Çalışmamız sonunda sentezlediğimiz inorganik polimerlerin termal mukavemeti yüksek, korozyona ve fiziksel aşınmaya karşı dayanıklı olmasını beklemekteyiz. Bu inorganik polimerlerin manyetik özelliğe sahip olmasından dolayı akıllı polimer teknolojisinde de kullanılabileceğini düşünüyoruz.

### 1.1. s-Triazin Bileşikleri Hakkında Genel Bilgiler

s-Triazin HCN'nin trimerizasyonundan elde edilir. Genellikle fonksiyonel grup olarak klor, amin ve hidroksil gruplarını içerir. Bu bileşiklerin büyük çoğunluğu zayıf bazik özellik göstermektedir. Ayrıca mükemmel termal kararlılığa sahiptir. Triazinler'de sadece 1,3,5 türevi değil 1,2,3 veya 1,2,4 türevi gibi değişik türevleri de karşımıza çıkar. Aromatik halka adlandırmasında bu bileşik 1,3,5-triazin olarak adlandırılır. Bu bileşiklerin endüstride geniş bir kullanım alanına sahip oldukları literatürlerde belirtilmektedir [17]. Simetrik yapıya sahip oldukları için önceleri sym ön eki kullanılarak adlandırılan bu bileşik daha sonra kısaltılarak kısaca s-triazin olarak adlandırılmaktadır. s-Triazin molekülü ürik asitten yola çıkarak elde edildiği için adlandırılırken siyanürik kelimesi de kullanılır. İlk kez bu adlandırmayı 1926 yılında Diels ve Licthe kullanmıştır. Son yıllarda s-triazin türevlerinin anti-tümör, antiviral etkilerinin ortaya çıkmasıyla farmakoloji alanında da önemli bir yere sahip oldukları belirlenmiştir [18].

Kimyasal olarak melamin gibi primer amin triazin grupları diazonyum tuzları oluşturmazlar. Siyanürik asidin OH grubu fenol ve naftolün OH grubuna benzemez ve açılması çok zordur. Manyetik süssebtibilite çalışmalarında s-triazinin bazı aromatik özellikler gösterdiği saptanmıştır. Benzen ve türevlerinden daha az olmasına rağmen kuvvetli anistopiktir [19].

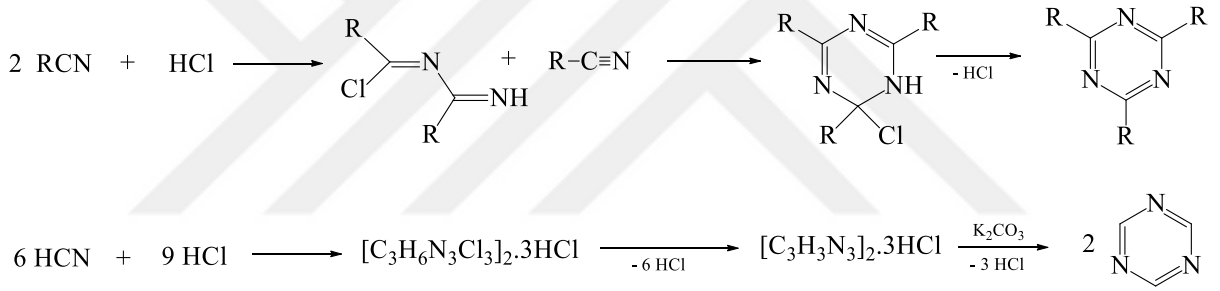
s-Triazin çekirdeğinin rezonans kararlılık enerjisi Pauling tarafından 82,5 kkal/mol hesaplanmıştır. Benzen için bu değer 36 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Azot atomları halkaya benzene göre 6 elektron daha fazladan verdiği için, s-triazin halkası daha yüksek rezonans enerjisine sahip olmaktadır. Böylelikle 3 tane  $\pi$ -bağı olur. s-Triazin halkasının azot atomlarından dolayı elektronları benzene göre daha yoğundur. Bu durum kararlılığı fazlasıyla etkilemektedir. Rombohedral yapıda kristaller oluşturur ve yüksek oranda ışığı yansıtır. s-Triazinin erime noktası 86 °C, kaynama noktası 114 °C ve aynı zamanda uçucu özelliğe sahiptir [20].

### 1.1.1. s-Triazin bileşiklerinin elde ediliş yöntemleri

s-Triazinler HCN' ün trimerizasyonu ile elde edilirler. Triazinlerin üretilmesinde bilinen iki yöntem uygulanır.

Bunlardan ilki; HCN ile 1,5 katı kadar HCl' nin tepkimesinden %55-60 verimle elde edilir [20].

İkincisi ise; 2:1 oranda nitril ve HCl arasındaki reaksiyondan; trialkil siyanürat elde edilir. Nitrillerin asit katalizörlüğünde oluşturduğu polimerik maddenin mekanizması 1954'de Grundman tarafından bir çeşit Diels-Alder reaksiyonu olarak adlandırılmıştır (Şekil 1.1) [20, 21].

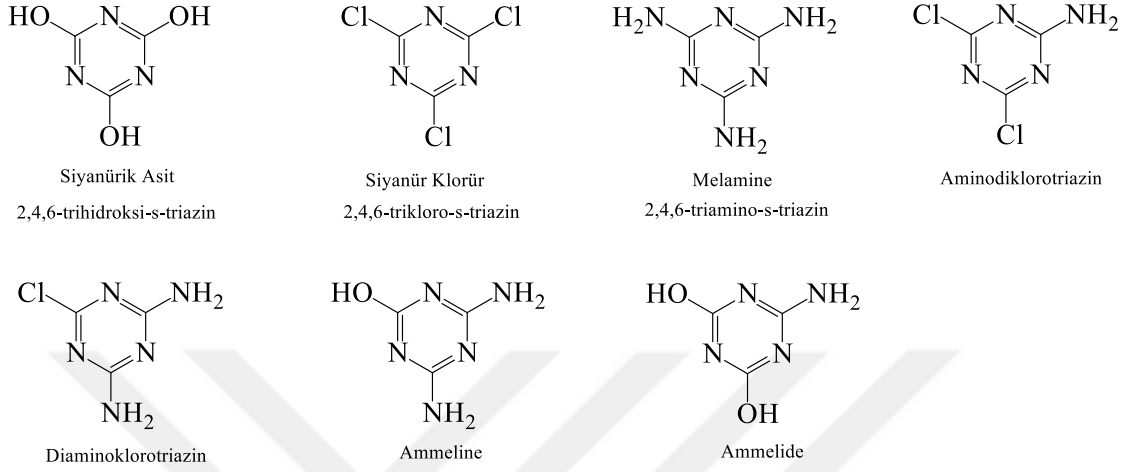


Şekil 1.1. s-Triazinlerin sentez yöntemleri.

### 1.1.2. s-Triazin bileşiklerinin reaksiyonları

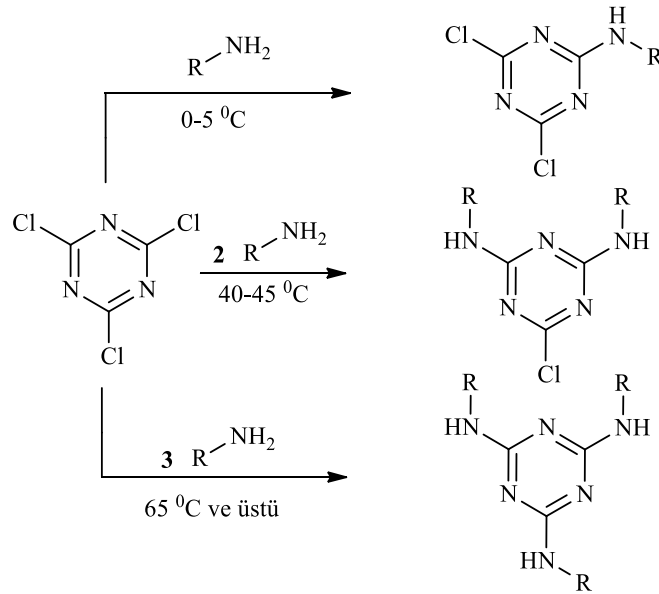
Oldukça fazla kullanım alanına sahip olan kloro-s-triazinler supramoleküller, makrosiklik ve kafes yapıların temel bileşenleridir. Siyanürik klorür, s-triazin türevlerinin elde edilme reaksiyonlarında genellikle en çok tercih edilen çıkış maddelerinden biridir. Bunun sebebi klor atomlarının çeşitli nükleofillerle yer değiştirebilmesidir. Klor atomlarının kontrollü sıcaklık altında sistematik olarak değiştirilmesi, kolaylıkla elde edilebilen ve düşük maliyetli reaktiflerin hazırlanabilmesi için gereklidir. Yapılmış olan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

2,4,6-trikloro-s-triazin aromatik, primer ve sekonder aminlerle de süstitüsyon reaksiyonları vererek çeşitli s-triazin türevlerini oluşturur (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Çeşitli s-triazin molekülleri.

Siyanürük klorürün çeşitli süstitüentlerle düşük sıcaklıkta (0-5 °C) tek ve 40-45 °C'da çift yönlü yer değıştirebileceği gibi yüksek sıcaklıklarda ise tüm klor atomlarının da yer değıştirebileceği Dudley ve arkadaşları tarafından ortaya konmuştur (Şekil 1.3) [22].



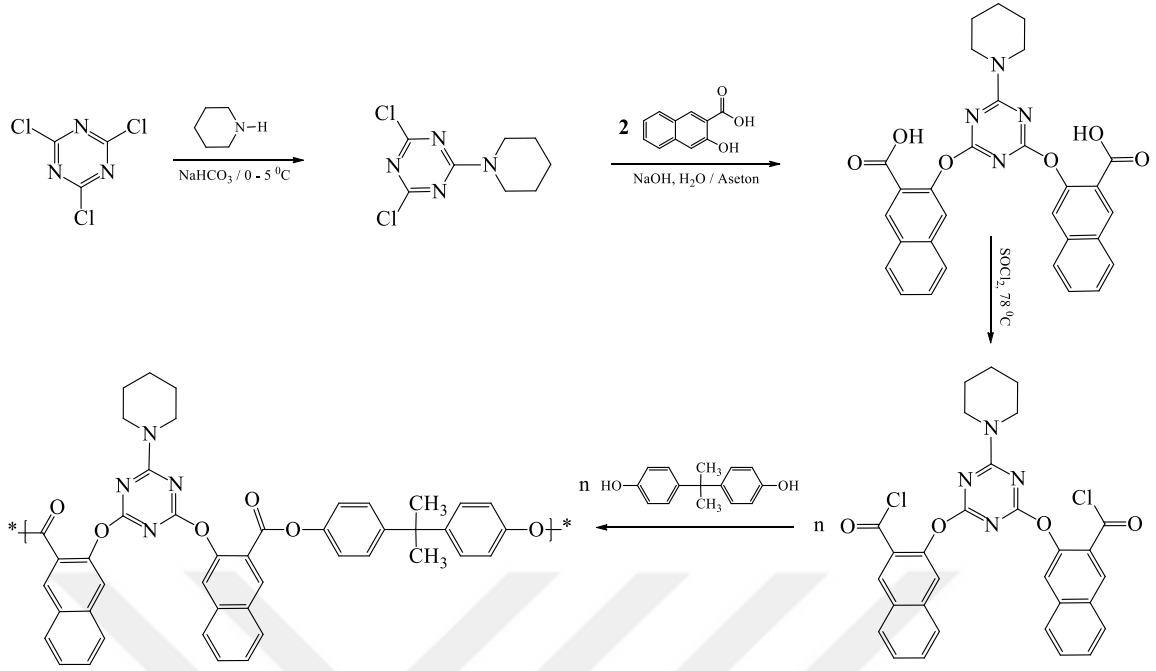
Şekil 1.3. Siyanürük klorürün aminlerle seçimli yer değıştirmesi.

s-Triazin türevlerinden melamin, endüstride önemli bir hammadde olarak kullanılmaktadır. s-Triazinlerin bir çok kullanım alanının olması bu konudaki araştırmaları cazip hale getirmektedir. s-Triazin türevleri geçiş metalleri ile kompleks vermesinden dolayı koordinasyon kimyasında ve biyoinorganik kimyada ayrı bir öneme sahiptir.

Siyanürik klorürdeki 3 klor atomunun da reaktiflikleri farklı oranlarda olmasından dolayı, triazinin 1, 2 veya 3 klor atomunun da aynı veya farklı radikallerle farklı şartlarda yer değiştirmesi mümkündür. Bilinen örnekleri aminodiklorotriazin, diaminoklorotriazin, diaminohidroksitriazin, aminodihidroksitriazin, ammelide ve melamin bilinenleridir.

Sıcaklık ve baz katalizörlüğünde siyanürik klorürün klor atomlarının yer değiştirmesi iki etkiye dayanır. Alkoksî atomları klor atomlarıyla basamaklı olarak yer değiştirir. Uygun sıcaklıklarda, 2,4-dikloro-6-metoksi-s-triazin ve 2-kloro-4,6-dimetoksi-s-triazin, alkol ortamında sodyum bikarbonat ve siyanürik klorürün reaksiyonuyla oldukça iyi bir verimle elde edilmişlerdir. Bunun yanı sıra 2-alkoksî-4-amino-6-kloro-s-triazin, sodyum karbonat'ın allil alkoldeki karışımı ile 2-amino-4,6-dikloro-s-triazin'in reaksiyonundan elde edilmiştir [23].

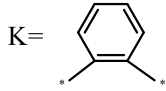
s-Triazin merkezli polimerler ve türevleri 1950'lerden günümüze kadar kapsamlı bir şekilde araştırılmış ve kullanılmıştır. Termal kararlılığa sahip polimerler üzerine oldukça fazla literatür bulunmaktadır. Bu polimerlerde heterosiklik ve aromatik halkalar ana zinciri oluştururlar ve bu şekilde benzersiz bir yapıya sahiptirler. Bu polimerler yüksek camsı geçiş sıcaklığına ve termal kararlılığa sahiptirler. Yüksek molekül ağırlıklarına sahip lineer polyesterler mükemmel özelliklere sahip sentetik elyaf özelliği gösterirler. Polyesterlerin diasitkloridlerin diollerle polikondenzasyonundan lineer olarak sentezi hakkında birçok çalışma mevcuttur (Şekil 1.4) [24].



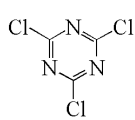
Şekil 1.4. s-Triazin bazlı poliester sentezine örnek.

Uysal ve Uçan, melaminin oda sıcaklığında karboksil ve/veya katekol grupları ihtiva eden reaktiflerle reaksiyonundan mono-süstitüe s-triazin türevleri elde etmişlerdir (Şekil 1.5). Karboksil ve/veya katekol grupları içeren monomerik s-triazin bileşiklerinin salen/salophen başlangıç kompleksleri ile reaksiyonundan salen ve/veya salophen şapkalı monomerik kompleksler sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Uysal ve Uçan elde ettikleri monomerik yapıdaki bu bileşikleri tereftaldehit ve/veya glutaraldehit ile polimerleştirerek lineer yapıda polimerik s-triazin komplekslerini elde etmişlerdir [25, 26].



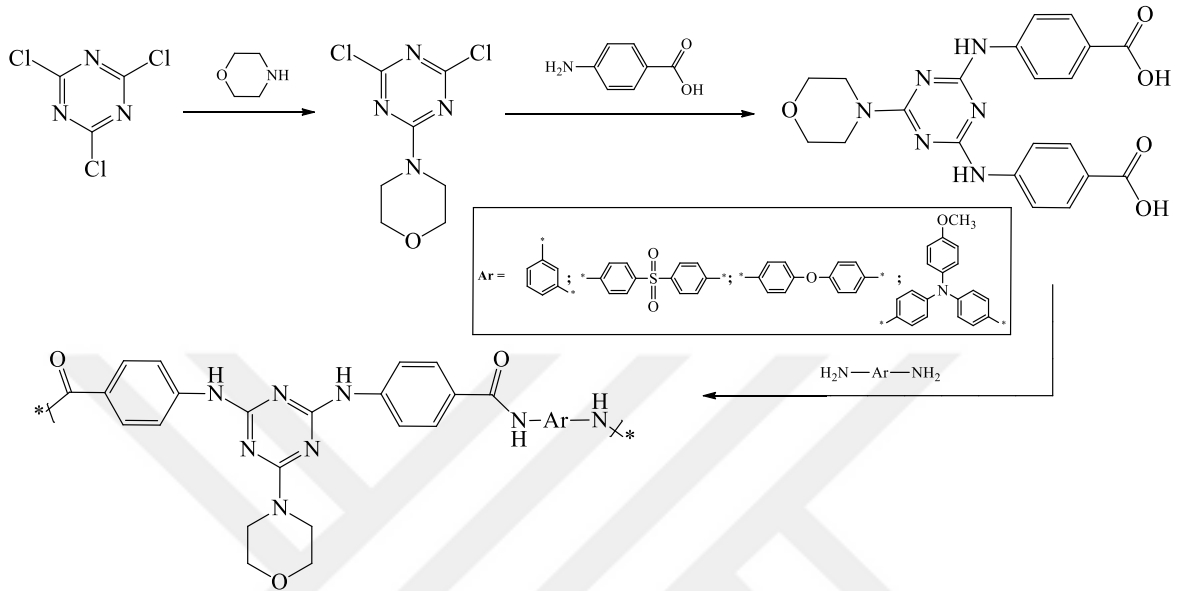


Siyanürik klorür ve p-aminobenzoik asitin tek yönlü reaksiyonundan elde edilen ligand, Karataş ve Uçan tarafından 2011 yılında [(FeSalen)<sub>2</sub>O] köprü kompleksi ile etkileştirilerek [FeSalen] şapkalı monomerik kompleks elde edilmiş ve farklı polimerleştiriciler ile lineer polimerik kompleksler elde edilmiştir (Şekil 1.7) [28].



Dinari ve Haghighi 2017 yılında, siyanürik klorür ile morfolinin reaksiyonundan 2,4-dikloro-6-morfolino-1,3,5-triazin elde etmişler ve elde ettikleri ürünü 4-aminobenzoik asit ile etkileştirerek yeni bir dikarboksilik asit içeren triazine monomer elde ettiler. Yapısını

çeşitli tekniklerle aydınlatıldılar. Bu diasitin çeşitli aromatik diaminlerle doğrudan polikondensasyonu bir ergimiş iyonik sıvı olan tetrabutylamonyum bromür içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.8) [29].



Şekil 1.8. Morfolin içeren polimerik s-triazin sentezi.

## 1.2. Epoksi Nedir?

Epoksi; epoksi veya poliepoksit katalizatör ajan ile kimyasal reaksiyona girdiğinde sertleşen ve kürünü alan sentetik reçinedir. Epoksi ilk kalsiyumu yapıştırma gücünden dolayı dişçilik ve tıp sektörüne yönelik kullanılmıştır. Zamanla mukavemet özelliği ve yapışma kuvveti sebebiyle inşaat sektörüne, cam takviyeli plastik üretimine adapte edilmiştir. Bu bileşenler içerisine beton agregalarında olduğu gibi bazı viskozite ve yoğunluk arttırıcı bileşenler eklenerek modifikasyonu sağlanmış, tıp ilaç taşımacılık inşaat gibi kuvvetli hijyenik ve dekoratif görselliğe hitap eden zemin kaplamaları, yapıştırıcılar, boya ve kalıpcılık sanayine yönelik ürünler ortaya çıkmıştır. Likit olarak uygulanan ve kuruduktan sonra suya, asitlere ve alkaliye dirençli bir madde haline gelen zaman içerisinde bu direncini yitirmeyen, kolay temizlenen, mekanik mukavemeti yüksek, tekne yapımı ve onarımı dahil birçok alanda kullanılan yapıştırıcı bir kimyasal reçinedir [30].

Epoksi reçineler; termosetler grubunda yer alırlar. Endüstride oldukça sık kullanılırlar ve yapışma gücü yüksek olan kimyasal reçinelerdir. Polyester gibi polimer bir bileşik olan epoksi yapıştırma, koruyucu kaplama ve taşıyıcı malzeme olarak kullanılır. Kimyasal yapısından dolayı suya, aside, alkaliye dirençleri oldukça yüksektir. Epoksi reçineler zamanla bu özelliklerini kaybetmezler.

Diğer termoset plastikler gibi, epoksiler genellikle iki bileşenlidirler ve belli bir süre sonra sıvı halden katı hale geçerler. Takip eden bir iki hafta içinde olgunlaşarak son sertliğe ulaşırlar. Epoksiler fiziksel dış etkenlere karşı dayanıklıdırlar ve boyutları kararlıdır. Ayrıca elektriğe ve ısıya karşı dirençlidirler. Epoksiler estetikler, sürtünmeye ve aşınmaya karşı dayanıklı yüzeylere sahiptir. Oldukça kolay temizlenirler, hijyeniktirler, yağ ve kimyasallara karşı dirençlidirler, çözücü içermez, kaymaz, kokusuzdurlar, kolay ve hızlı uygulanır, yüksek mekanik direnç sağlar.

### **1.2.1. Epoksi reçine kimyası**

Epoksi reçineler düşük moleküler ağırlıklı ön polimer ya da normalde en az iki epoksit grubu içeren yüksek molekül ağırlıklı polimerdir. Epoksit grubu, bazen glisidil ya da oksiran grubu olarak da adlandırılır.

Epoksi reçinelerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri  $n$  değerine bağlı olarak değişir. Küçük  $n$  değerine sahip polimerler akışkan iken,  $n$  değeri 25 civarına olan polimerler ise oda sıcaklığında katıdırlar. Yüksek  $n$  değerine sahip epoksitler mekanik dayanım gerektiren uygulamalarda kullanılırken, düşük  $n$  değerli epoksitler kaplama ve kompozit malzeme hazırlama gibi sektörlerde kullanılmaktadır. Epoksit içeriği epoksi reçineler için önemli bir kriterdir. Yaygın olarak epoksit sayısı olarak ifade edilir [31].

Epoksi reçineler geniş bir yelpaze de üretilmektedir. Günümüzde epoksi reçine üretimi için gerekli olan hammaddelerin çoğu petrol türeviyken, bazı bitkisel kaynaklarda kullanılabilir.

### **1.2.2. Epoksi reçinelerinin elde edilme yöntemleri**

Epoksi reçineler oda sıcaklığında 8-10 saatte sertleşme gösterirler. Bazı reçineler ise 100 °C' ın üzerindeki sıcaklıklarda fırınlanmalıdır. Epoksi kalıp reçinelerinin bazı avantajları vardır. Epoksi ile çalışırken herhangi bir modeli veya kalıbı kısa sürede ve ucuza yapılabilir. Yapışma özellikleri yüksek olmasından dolayı katlar halinde uygulanabilir. Düşük çekme özellikleri sayesinde küçük toleranslarda çalışılabilir. Yalıtkan olması bozunmayı önler. Ayrıca epoksi reçineleri mekanik işlemeye elverişlidir.

Epoksi reçineleri, epiklorohidrin (ECH) yaygın ismiyle klorometil okziranın, asidik H atomlarına sahip hidroksil veya karboksil grupları içeren bileşiklerle tepkimeye sokularak sırasıyla glisidil eter veya glisidil ester yapılarının oluşturulması sonucunda elde edilir. Diglisidil eter yapıları içeren epoksi reçinelerinde kullanılan -OH fonksiyonlu bileşiğin türü ve polimerleşme derecesi, oluşan reçinenin kimyasal ve fiziksel özelliğini belirler.

### **1.2.3. Epoksi reçine çeşitleri**

Başlıca epoksi reçine sentezinde kullanılan -OH fonksiyonlu bileşik türlerine göre oluşan epoksi reçineleri şunlardır;

Bisfenol A (BPA) esaslı epoksi reçineler; Bisfenol F (BPF) esaslı epoksi reçineleri; Novalak reçinesi esaslı epoksi reçineler; Alifatik poliol esaslı epoksi reçineleri; Sikloalifatik epoksi reçineleri ve Epoksi fonksiyonlu akrilik reçineler

### **1.2.4. Epoksi reçinelerinin kullanım alanları**

Epoksi reçinesi günümüzde birçok yerde, geniş kullanım alanlarıyla hayatın değişilmez bir parçası olmuştur. Epoksi reçinesinin kullanıldığı bazı alanlar aşağıda sıralanmıştır.

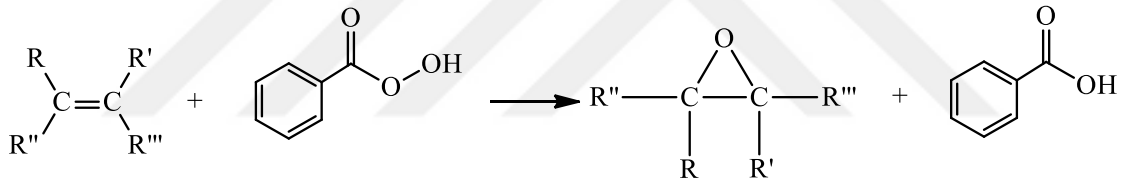
Beton yüzey kaplamalarında yapıştırıcı olarak, Uçakların çeşitli imalat aşamalarında, Kalıp ve geçici kalıplarda, Dolgu bileşiği olarak gemi, otomobil ve plastik tamirlerinde, Binalarda, otoyol inşaatlarında, çatlakların doldurulmasında ve yüksek kimyasal direnç istenen

yerlerde, Elektrik ve elektronik cihazlarda, Uydu ve uzay teknolojisinde, yüzey kaplamalarında ve çelik konstrüksiyon kaplamalarında, dekoratif döşeme uygulamalarında, spor salonu, döşeme vernikleri ve yer karolarında, Dişçilik, ameliyat ve protez uygulamalarında katkı malzemesi olarak da kullanılır [32, 33].

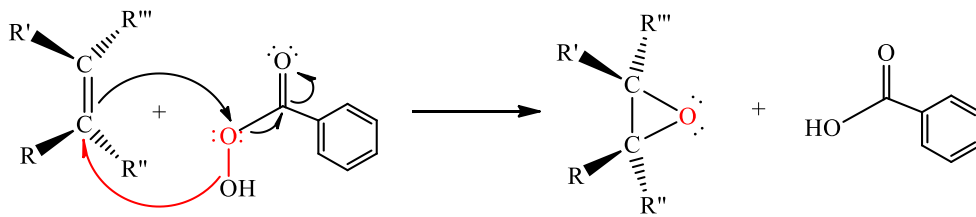
### 1.2.5. Epoksi bileşiklerinin sentezi, epoksitleme

Yapısında epoksit halkası bulunan organik bileşikler aşağıdaki üç yöntemle sentezlenirler [30, 34].

A. Doymamış hidrokarbonların herhangi bir organik peroksit (asetil veya benzoil peroksit gibi) ile reaksiyonundan sentezlenir. Bu işleme epoksitleme denir. Bu reaksiyon esnasında peroksi asit alkene bir oksijen atomu transfer eder (Şekil 1.9). Bu reaksiyon mekanizması Şekil 1.10'da verilmiştir.

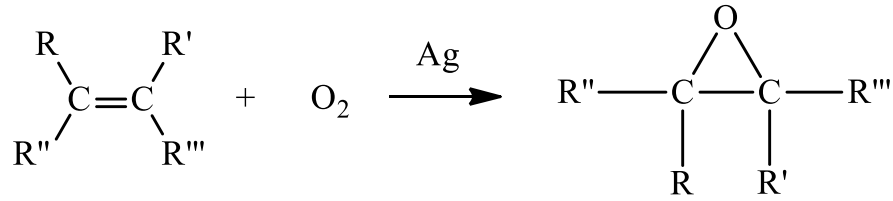


Şekil 1.9. Benzoil hidroperoksitle epoksi sentezi.



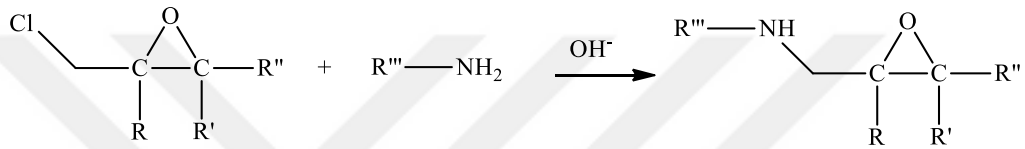
Şekil 1.10. Benzoil hidroperoksitle epoksi sentezinin reaksiyon mekanizması.

B. Doymamış hidrokarbonların Ag katalizörü varlığında oksijen veya havanın oksijeni ile oksitlenmesi reaksiyonundan sentezlenir (Şekil 1.11).



Şekil 1.11. Hidrokarbonların oksitlenmesiyle epoksi eldesi.

C. Nükleofillerle  $\alpha$ -halohidrinlerin baz katalizörlüğünde karşılıklı reaksiyonundan elde edilirler (Şekil 1.12).

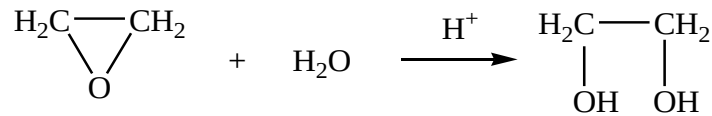


Şekil 1.12. Epiklorhidrinin bazik ortamda aminlerle reaksiyonu.

## 1.2.6. Epoksitlerin reaksiyonları

### 1.2.6.1. Epoksitlerin su ile reaksiyonları

Epoksitlerin su ile asit veya baz katalizörlüğünde tepkimesinden glikoller sentezlenir (Şekil 1.13) [34].

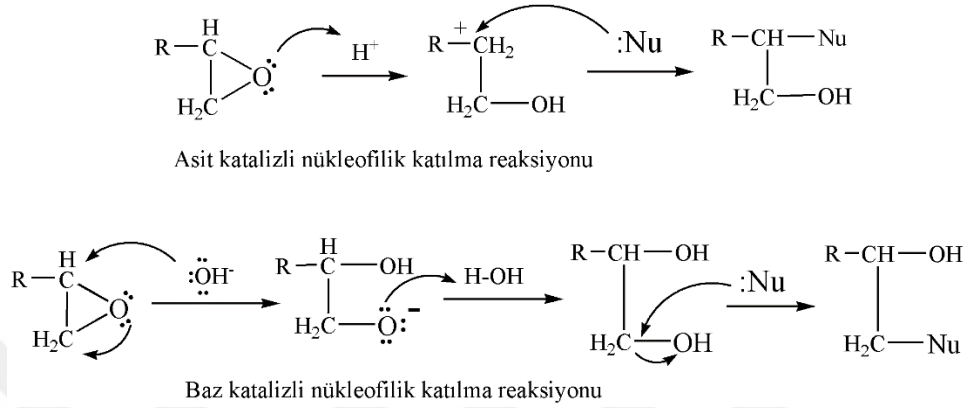


Şekil 1.13. Epoksitlerin su ile reaksiyonu.

### 1.2.6.2. Epoksitlerin nükleofiller ile reaksiyonu

Epoksitler nükleofiller ile de reaksiyonları asit ve baz katalizli olmak üzere iki mekanizma üzerinden yürümektedir. Bu tepkimelerle fonksiyonel yeni ürünler elde edilir. Asit katalizli mekanizmada nükleofil epoksi daha fazla sübstitüe olmuş karbonuna saldırarak ürün

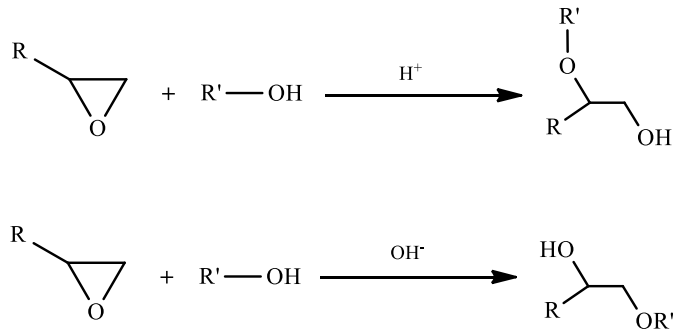
oluştururken, baz katalizli mekanizmada daha az sübstitüe olmuş epoksi karbonuna saldırarak reaksiyon verir. Aşağıda epoksi grubunun asit ve baz katalizli reaksiyon mekanizmaları verilmiştir (Şekil 1.14) [34].



Şekil 1.14. Epoksitlerin nükleofiller ile reaksiyon mekanizması.

### 1.2.6.3. Epoksitlerin alkollerle reaksiyonu

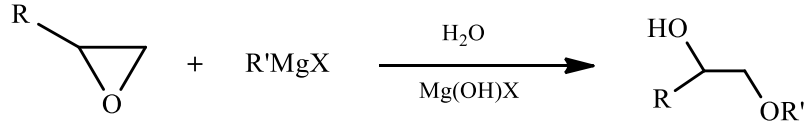
Epoksitlerin alkollerle reaksiyonu sonucu alkoksi grupları içeren primer ve/veya sekonder alkoller oluşur (Şekil 1.15) [34].



Şekil 1.15. Epoksitlerin alkollerle reaksiyonuna örnek.

### 1.2.6.4. Epoksitlerin Grignard bileşikleriyle reaksiyonu

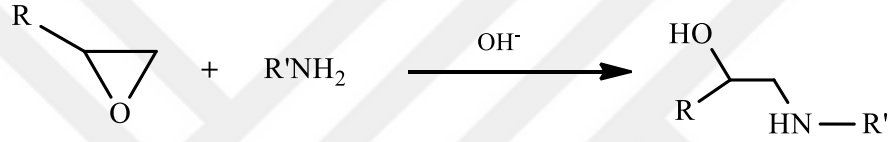
Epoksitlerin Grignard bileşikleriyle reaksiyonu sonucu da alkoksi grupları içeren alkoller oluşur (Şekil 1.16) [34].



Şekil 1.16. Epoksitlerin Grignard bileşikleriyle reaksiyonuna örnek.

#### 1.2.6.5. Epoksitlerin aminler ile reaksiyonu

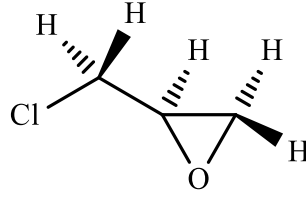
Epoksitlerin aminler ile reaksiyonu sonucu amin grupları içeren sekonder alkoller oluşur (Şekil 1.17) [34].



Şekil 1.17. Epoksitlerin aminlerle reaksiyonuna örnek.

#### 1.2.7. Epiklorhidrin yapısı ve özellikleri

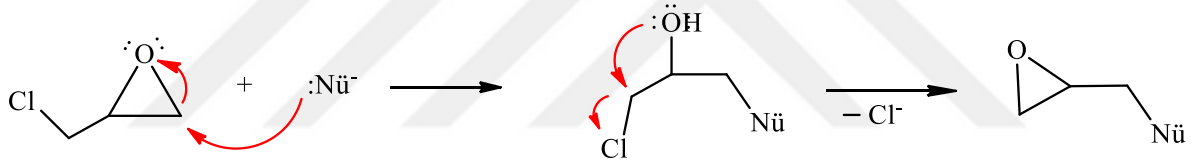
Epiklorhidrin, propilenden yola çıkılarak sentezlenir. Sentetik gliserin üretim işleminin ara ürünüdür. Renksiz ve uçucu bir sıvıdır. Organik ve klorlu epoksit bir bileşiktir. Ancak, bir halohidrin değildir. Epiklorohidrinden elde edilmiş polimerler ve poliamid-epiklorohidrin reçineler, poşet çay ve kahve filtreleri, et ürünleri muhafazaları ve gıda endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sarımsak benzeri kokusu olan renksiz bir sıvı olan epiklorhidrin, çoğu polar organik çözücülerde ve kısmen de suda çözünür. Erime ve kaynama noktası sırasıyla -25.6 °C ve 117.9 °C dır. Yanıcı ve orta toksik bir maddedir. Molekül ağırlığı 92.52 g/mol dür. Molekül formülü Şekil 1.18. de verilmiştir. Epiklorohidrin yüksek derecede reaktif bir maddedir ve plastik gliserol, tutkal, epoksi ve elastomerler ve reçinelerin üretiminde yaygın olarak kullanılır. Birçok organik bileşiğin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılır.



Şekil 1.18. Epiklorohidrinin yapısı.

Epiklorohidrin Sephadex boyut dışlama kromatografisi reçinelerinin üretimi için çapraz bağlama maddesi olarak da sıkça kullanılmaktadır. Epiklorohidrin green (yeşil) polimerizasyon reaktifi olarak da karşımıza çıkar [35].

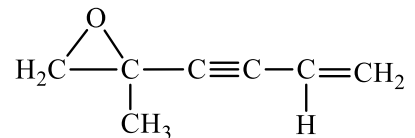
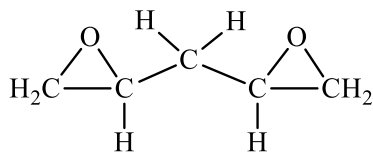
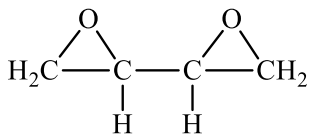
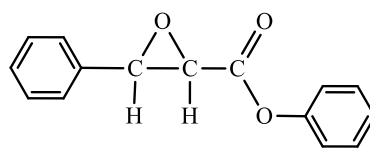
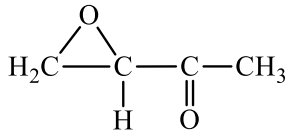
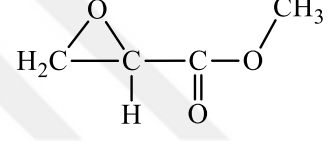
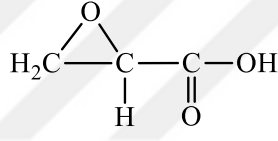
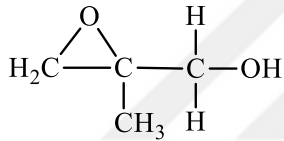
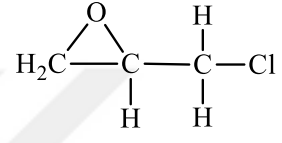
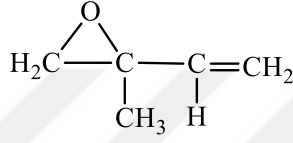
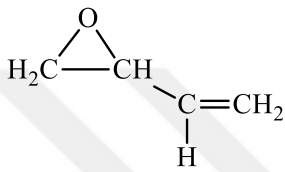
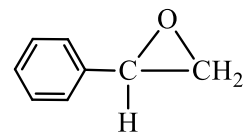
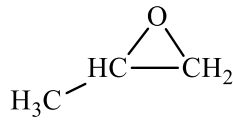
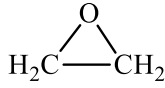
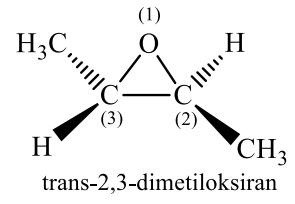
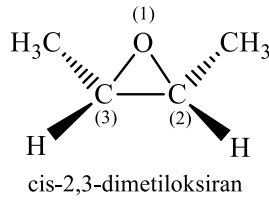
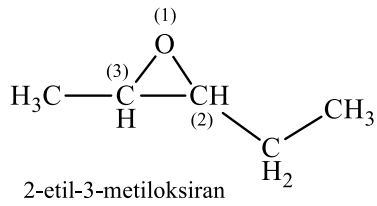
Epiklorohidrin su ile karışabilen çözücülerde su katalizörlüğünde bazik ortamda 0-5 °C arasında klor atomu nükleofillerle yerdeğiştirme reaksiyonu vererek epoksi süstitüentli bileşikler elde edilir [35, 36]. Reaksiyon mekanizması Şekil 19’de verilmektedir.



Şekil 1.19. Epiklorohidrin’in nükleofillerle reaksiyon mekanizması.

### 1.2.8. $\alpha$ -Epoksit bileşiklerin adlandırılması

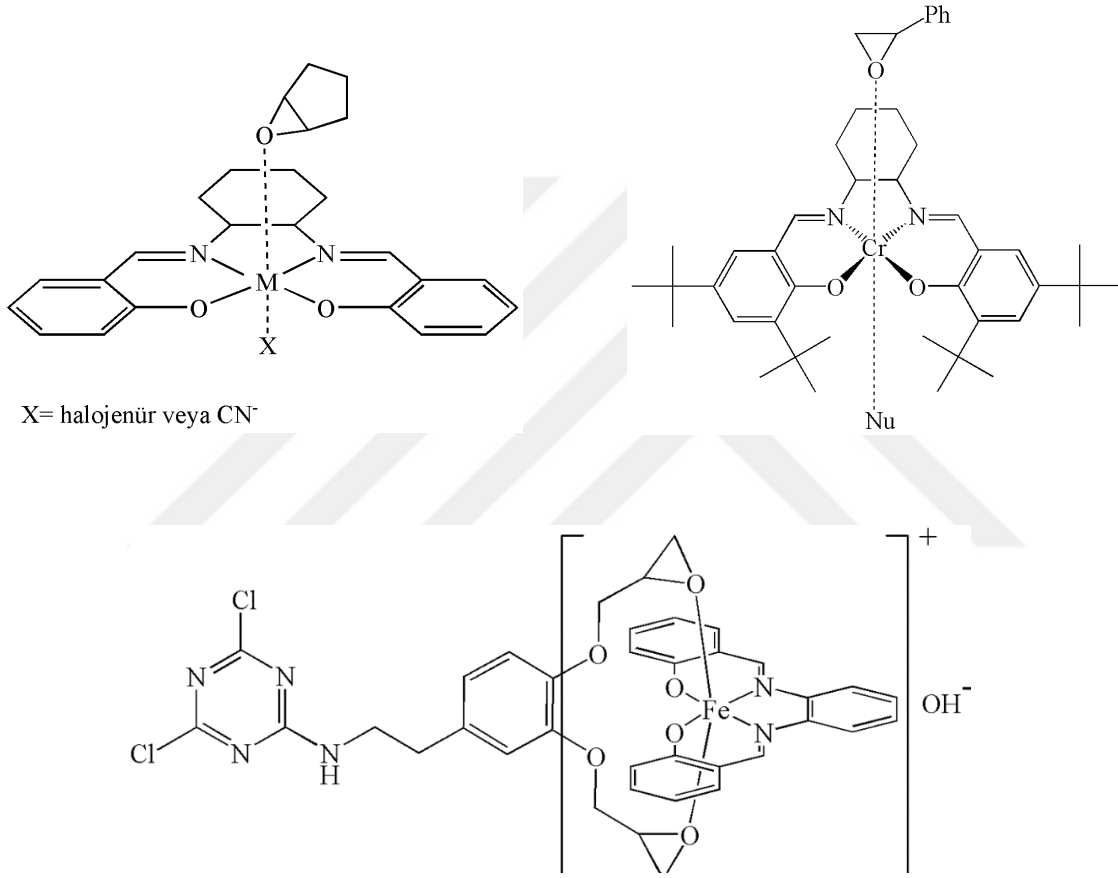
$\alpha$ -Epoksit bileşiklerinin IUPAC kurallarına göre adlandırılmasında epoksitlere oksiranlar denir. Epoksit halkasının numaralanmasında, oksijene daima 1 rakamı verilir. Konuyla ilgili örnekler Şekil 1.20’de verilmiştir.



Şekil 1.20. Epoksi bileşiklerinin adlandırılmasına örnekler.

### 1.2.9. Epoksi gruplarının metal merkezlerine koordinasyonu

Epoksi grupları yapılarındaki oksijen atomları üzerindeki ortaklanmamış elektronları kullanarak metal atomlarına koordine olabilirler. Yapmış olduğumuz literatür araştırmaları bize komplekslerde oksiran grubunun karedüzlem ve karepiramit komplekslerin merkezi atomuna aksiyal pozisyon(lar)dan koordine olduğunu gösterdi (Şekil 1.21) [34, 37].



Şekil 1.21. Epoksi gruplarının koordinasyonu.

## BÖLÜM 2

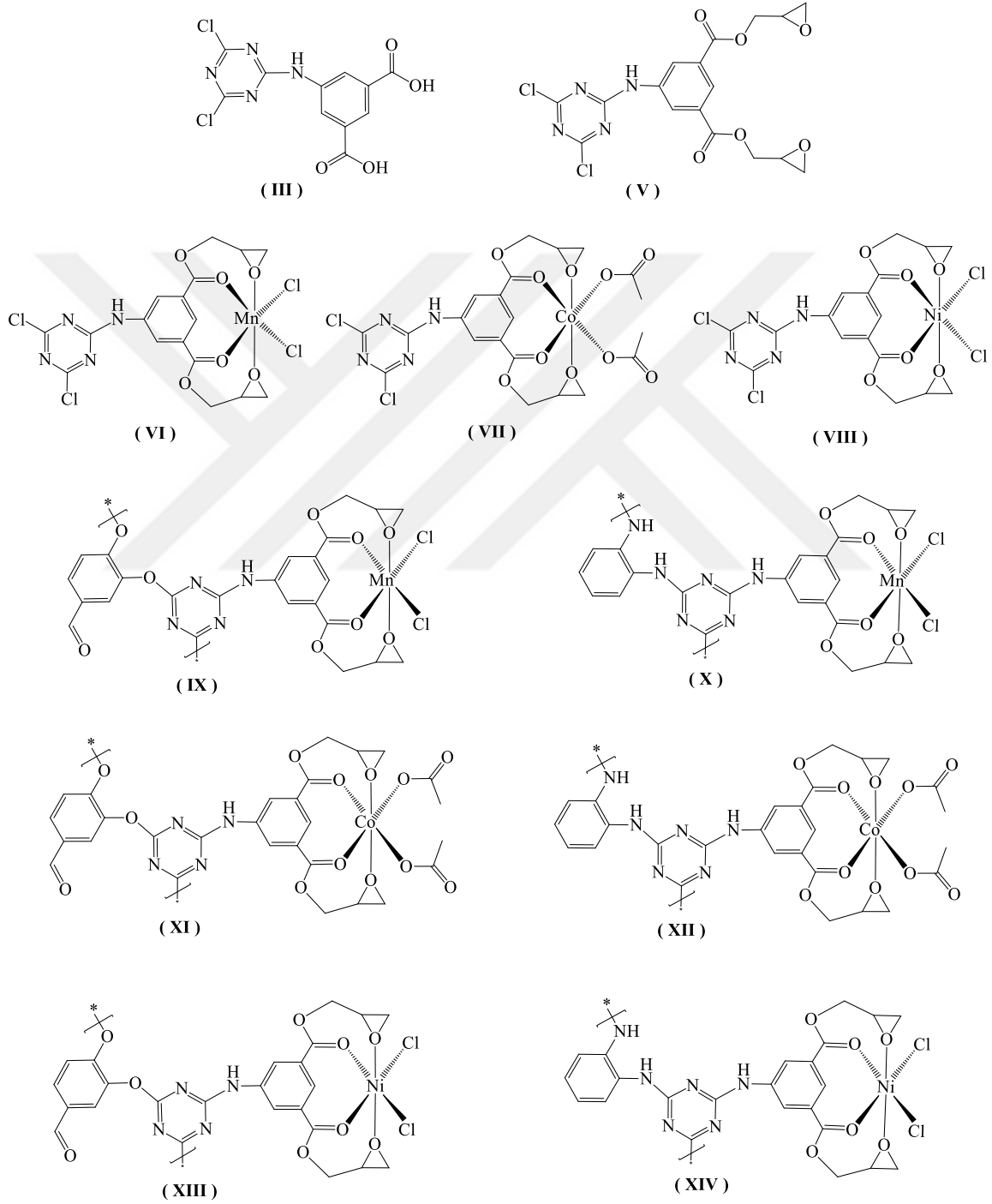
### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında Agilent Annual Refill (400 MHz) cihazında alınmıştır. Bileşiklerin kütle spektrumları Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında Thermo TSQ Quantum Access cihazında ESI (+) metodu kullanılarak alınmıştır. Bileşiklerin elementel analizleri (C, H, N) LECO 932 CHNS (Leco-932, St. Joseph, MI, USA) cihazında yapılmıştır. Sentezlenen kompleks bileşiklerin FTIR spektrumları Necmettin ERBAKAN Üniversitesi Ahmet KELEŞOĞLU Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Anabilim Dalında Thermo SCIENTIFIC NICOLET İS5 marka cihazda İD5 ATR aparatı kullanılarak alınmıştır. Bileşiklerin UV spektrumları Karabük Üniversitesi MARGEM de Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis spektrofotometresinde yapılmıştır. Bileşiklerin TGA-DTA analizleri Karabük Üniversitesi MARGEM de HITACHI marka STA7300 model Thermal Analysis System cihazında yapılmıştır. Komplekslerin manyetik susseptibilite ölçümleri Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesinde, kalibrant olarak  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  ile Gouy metodu kullanılarak Sheerwood Scientific MX Gouy cihazında gerçekleştirildi. Komplekslerdeki metal miktarları Varian, Vista AX CCD Simultaneous model ICP-AES spektrofotometre ile tespit edildi.

Bu çalışmada kullanılan siyanürik klorür (sigma), 5-aminoizoftalik asit (sigma), epiklorhidrin (Merck), 1,2-fenilendiamin (Merck), 3,4-dihidroksibenzaldehit (Sigma), Mangan(II) klorür tetrahidrat (Merck), kobalt(II) asetat heksahidrat (Merck), Nikel(II) klorür heksahidrat (Merck), sodyum bikarbonat (Merck), potasyum hidroksit (merck), hidroklorik asit (Merck), N,N-diisopropiletilamine (Sigma), çözücülerden 1,4-dioksan (merck), dietileter (Merck), aseton (Merck), etanol (Merck), metanol (Merck), n-hekzan (Merck) firmalarından satın alınmıştır.

## 2.1. Sentezlenen Ligandlar, Monomerik ve Polimerik Komplekslerin Açık Formülleri

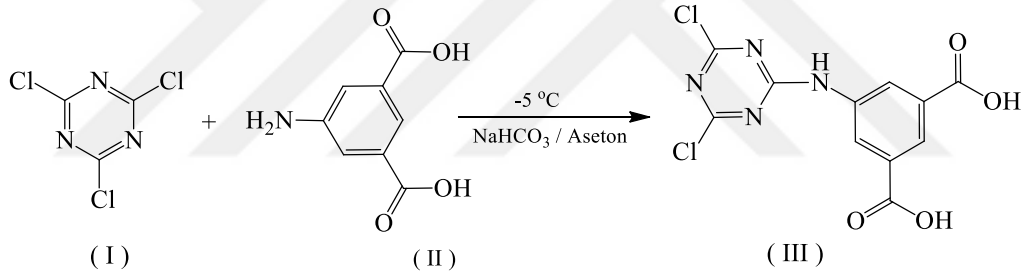
Çalışmamızda sentezlediğimiz ligand, monomer ve polimer komplekslerin açık formülleri Şekil 2.1 de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Bu çalışmada sentezlenen tüm bileşiklerin açık formülleri.

## 2.2. 5-(4,6-Dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik Asit Sentezi

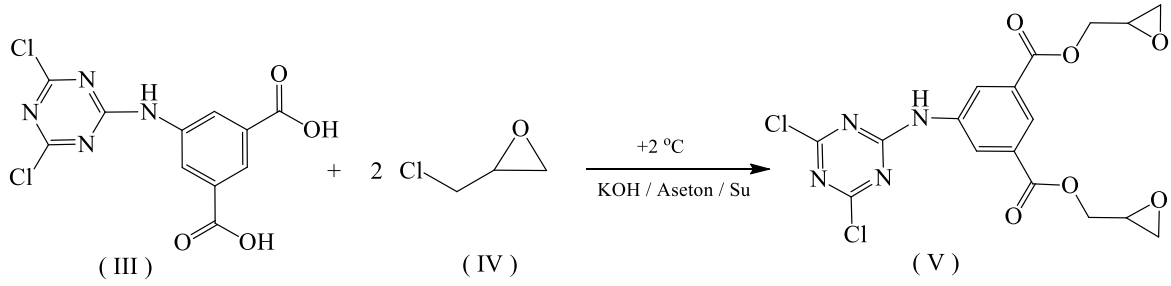
Sodyum bikarbonat (0.84 g, 10.00 mmol) 20 mL suda çözülür, 20 mL asetonda çözülmüş siyanürik klorür (1.84 g 10.00 mmol) üzerine -5 °C'da 15 dakikada sürekli karıştırılarak damla damla ilave edilir. 30 dakika sonra, 5-aminoizoftalik asit (1.81 g, 10.00 mmol) 20 mL asetonda çözülür. Bu hazırlanan ikinci çözelti 10 dakika oda sıcaklığında karıştırılır. Bu çözelti -5 °C'da karışmakta olan ilk çözeltinin üzerine 30 dakikada damla damla sürekli karıştırılarak ilave edilir. Bu karışım 2 saat daha -5 °C'da karıştırmaya devam edilir. Sodyum bikarbonat (0.84 g, 10.00 mmol) 20 mL suda çözülür ve bu çözeltinin üzerine bir defada ilave edilerek 3 saat daha -5 °C'da karıştırılır. Son olarak sistemin pH' sı 5.50 civarına 1.00 M HCl ile ayarlanır. Karışım soğutucuda 12 saat olgunlaşmaya bırakılır. Oluşan beyaz çökelek hızla süzülerek 10 mL dietileterle yıkanarak vakumda kurutulmaya bırakılır (Şekil 2.2).



Şekil 2.2. 5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit sentezi.

## 2.3. Bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat Sentezi

5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)isofthalik asit (0.99 g, 3.00 mmol) 20 mL asetonda çözülerek +2 °C'a kadar soğutulur. KOH (0.34 g, 6.00 mmol) 20 mL suda çözülür ve bu çözeltinin üzerine ilave edilir. 30 dakika sonra +2 °C'da karışmakta olan bu çözeltinin üzerine epiklorhidrin (0.52 mL, 6.00 mmol %10 fazlasıyla) 20 mL asetonda çözülerek 15 dakikada damla damla ilave edilir. Aynı sıcaklıkta 3 saat daha karıştırılır. Son olarak sistemin pH' sı 7.00 civarına 1.00 M HCl ile ayarlanır. Karışım soğutucuda 12 saat olgunlaşmaya bırakılır. Oluşan sarı renkli katı hızla süzülerek 10.00 mL dietileterle yıkanır ve vakumda kurutulur (Şekil 2.3).

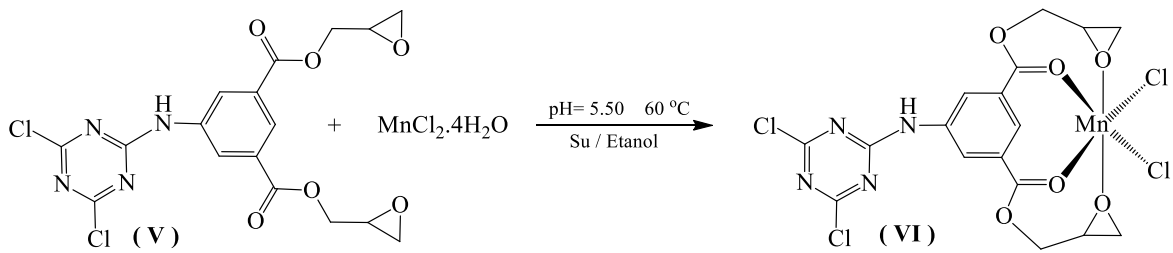


Şekil 2.3. Bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat sentezi.

## 2.4. Bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat Ligandının Monomerik M(II) (M = Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup>) Komplekslerinin Sentezleri

### 2.4.1. (O,O,O',O')-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Mangan(II) klorür sentezi [NOLMnCl<sub>2</sub>] (VI)

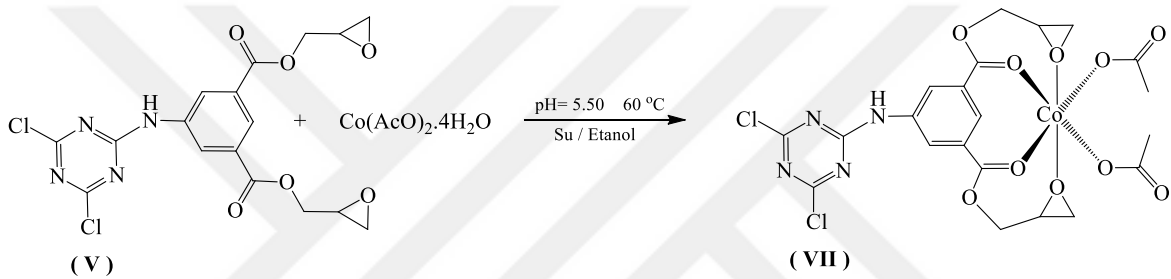
Mangan(II) klorür tetrahidrat (0.20 g, 1.00 mmol) 10 mL suda çözülür, 10.00 mL etil alkolde çözülmüş bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat (V) (0.44 g, 1.00 mmol) üzerine 60 °C'da yavaş yavaş ilave edilir. 2-3 saat 60 °C'da reaksiyon karıştırılır. 2 saat sonra sistemin pH' ısı 5.50 civarına 1.00 M lık KOH ile ayarlanır. 3 saat daha 60 °C'da karıştırılır. Çözelti oda sıcaklığında olgunlaşmaya bırakılır. Olgunlaşan açık kahve renkli çökelek hızla süzülür. 10.00 mL dietileterle yıkanarak vakumda kurutulmaya bırakılır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. (O,O,O',O')-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Mangan(II) klorür sentezi.

#### 2.4.2. (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Kobalt(II) asetat sentezi [NOLCo(AcO)<sub>2</sub>] (VII)

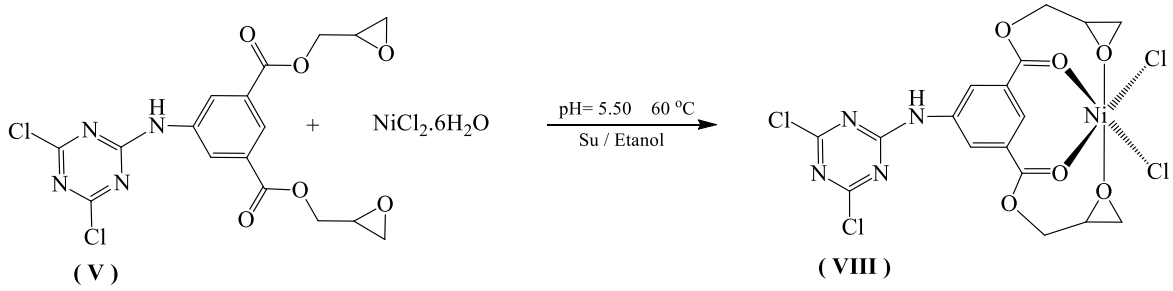
Kobalt(II) asetat tetrahidrat (0.25 g, 1.00 mmol) 10.00 mL suda çözülür, 10.00 mL etil alkolde çözölmüş bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat (V) (0.44 g, 1.00 mmol) üzerine 60 °C'da yavaş yavaş ilave edilir. 2-3 saat 60 °C'da reaksiyon karıştırılır. 2 saat sonra sistemin pH' sı 5.50 civarına 1.00 M lık KOH ile ayarlanır. 3 saat daha 60 °C'da karıştırılır. Çözelti oda sıcaklığında olgunlaşmaya bırakılır. Olgunlaşan açık mor renkli çökelek hızla süzölür. 10.00 mL dietileterle yıkanarak vakumda kurutulmaya bırakılır (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) kobalt(II) asetat sentezi.

#### 2.4.3. (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Nikel(II) klorür sentezi [NOLNiCl<sub>2</sub>] (VIII)

Ni (II) klorür heksahidrat (0.24 g, 1.00 mmol) 10.00 mL suda çözölür, 10.00 mL etil alkolde çözölmüş bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat (V) (0.44 g, 1.00 mmol) üzerine 60 °C'da yavaş yavaş ilave edilir. 2-3 saat 60 °C'da reaksiyon karıştırılır. 2 saat sonra sistemin pH' sı 5.50 civarına 1.00 M lık KOH ile ayarlanır. 3 saat daha 60 °C'da karıştırılır. Çözelti oda sıcaklığında olgunlaşmaya bırakılır. Olgunlaşan sırasıyla açık yeşil renkli çökelek hızla süzölür. 10.00 mL dietileterle yıkanarak vakumda kurutulmaya bırakılır (Şekil 2.6).

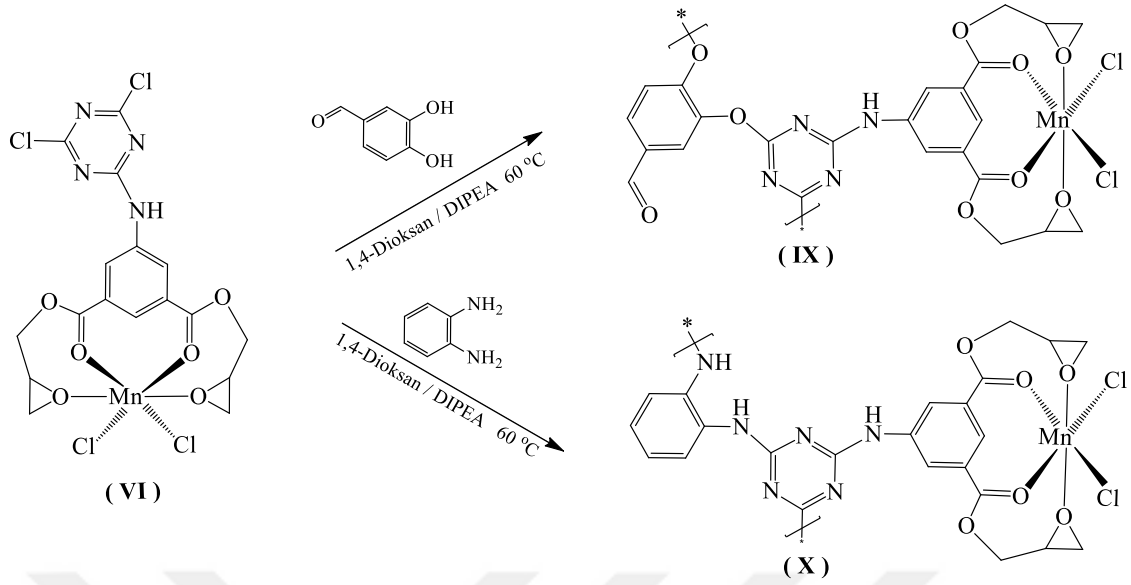


Şekil 2.6. (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Nikel(II) klorür sentezi.

## 2.5. Bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat Ligandının Polimer M(II) (M = Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup>) Komplekslerinin Sentezleri

### 2.5.1. NOLMnCl<sub>2</sub>'nin 3,4-dihidroksibenzaldehit (IX) ve o-fenilendiamin (X) polimerlerinin sentezi

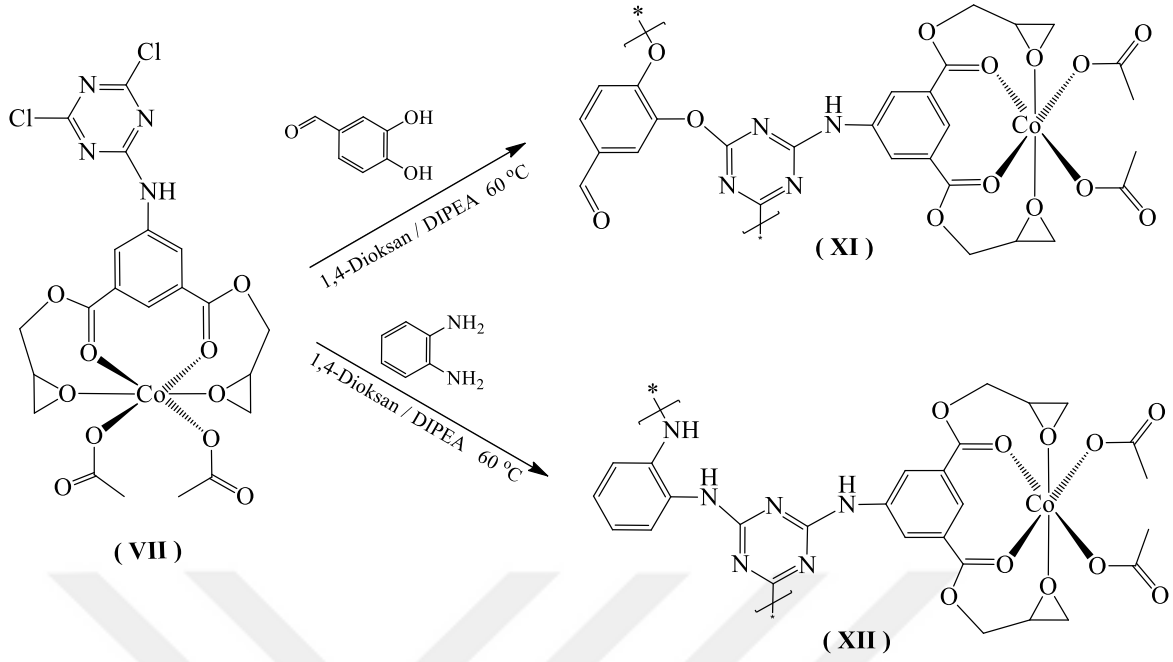
**VI** (1.00 mmol, 0.57 g) 20 mL 1,4-diokzan da 60 °C' da çözülür. 3,4- dihidroksibenzaldehit (1.00 mmol, 0.14 g) ve/veya o-fenilendiamin (1.00 mmol, 0.11 g) 60 °C'da sürekli karışmakta olan bu çözelti üzerine eklenir. Daha sonra N,N-diisopropiletilamin (DİPEA) (1.00 mmol, 0.17 mL) ilave edilir. Reaksiyon 48 saat sonra sonlandırılır. Oda sıcaklığında olgunlaşmaya bırakılır. 3,4-dihidroksibenzaldehit varlığında oluşan koyu yeşil renkli çökelek (**IX**) ve o-fenilendiamin varlığında oluşan sütlü kahve rengi çökelek (**X**) hızla süzülür. 10.00 mL dietileter ile yıkanır ve vakumda kurutulur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. NOLMnCl<sub>2</sub>'nin 3,4-dihidroksibenzaldehit (IX) ve o-fenilendiamin (X) polimerlerinin sentezi.

### 2.5.2. NOLCo(AcO)<sub>2</sub>'nin 3,4-dihidroksibenzaldehit (XI) ve o-fenilendiamin (XII) polimerlerinin sentezi

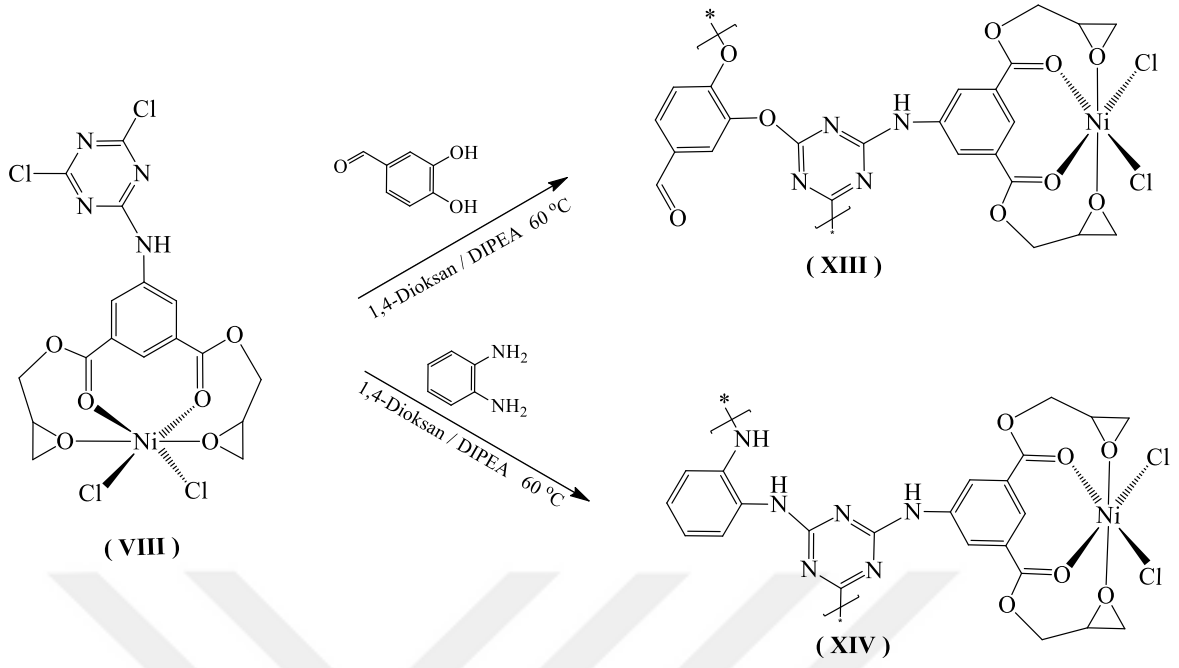
**VII** (1.00 mmol, 0.62 g) 20 ml 1,4-dioksan da 60 °C'da çözülür. 3,4- dihidroksibenzaldehit (1.00 mmol, 0.14 g) ve/veya o-fenilendiamin (1.00 mmol, 0.11 g) 60 °C'da sürekli karışmakta olan bu çözelti üzerine eklenir. Daha sonra N,N-diisopropiletilamin (DIPEA) (1.00 mmol, 0.17 mL) ilave edilir. Reaksiyon 48 saat sonra sonlandırılır. Oda sıcaklığında olgunlaşmaya bırakılır. 3,4-dihidroksibenzaldehit varlığında oluşan koyu mor renkli çökelek (**XI**) ve o-fenilendiamin varlığında oluşan koyu mor renkli çökelek (**XII**) hızla süzülür. 10.00 mL dietileterle yıkanır ve vakumda kurutulur (Şekil 2.8).



Şekil 2.8.  $\text{NOLCo}(\text{AcO})_2$ ' nin 3,4-dihidroksibenzaldehit (XI) ve o-fenilendiamin (XII) polimerlerinin sentezi.

### 2.5.3. $\text{NOLNiCl}_2$ ' nin 3,4-dihidroksibenzaldehit (XIII) ve o-fenilendiamin (XIV) polimerlerinin sentezi

**VIII** (1.00 mmol, 0.57 g) 20 mL 1,4-diokzan da 60 °C'da çözülür. Daha sonra 3,4-dihidroksibenzaldehit (1.00 mmol, 0.14 g) ve/veya o-fenilendiamin (1.00 mmol, 0.11 g) 60 °C'da sürekli karışmakta olan bu çözelti üzerine eklenir. Daha sonra N,N-diisopropiletilamin (DIPEA) (1.00 mmol, 0.17 mL) ilave edilir. Reaksiyon 48 saat sonra sonlandırılır. Oda sıcaklığında olgunlaşmaya bırakılır. 3,4-dihidroksibenzaldehit varlığında oluşan açık kahve renkli çökelek (**XIII**) ve o-fenilendiamin varlığında oluşan yeşil renkli çökelek (**XIV**) hızla süzülür. 10.00 mL dietileterle yıkanır ve vakumda kurutulur (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. NOLNiCl<sub>2</sub>' nin 3,4-dihidroksibenzaldehit (XIII) ve o-fenilendiamin (XIV) polimerlerinin sentezi.

## BÖLÜM 3

### SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin kullanılmıştır. Aseton ortamında sodyum bikarbonat varlığında siyanürik klorürün 5-aminoizoftalik asit ile -5 °C'daki reaksiyonundan 5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit (III) elde edilmiştir. Reaksiyonun tek yönlü gerçekleştiğini doğrulamak için Fujiwara testi yapılmış ve sonuç pozitif olarak değerlendirilmiştir [38]. Aseton/su ortamında KOH varlığında III ile epiklorhidrin 1:2 mol oranında epiklorhidrinin %10 fazlası kullanılarak +2 °C'da gerçekleştirilen reaksiyonda bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat (V) elde edilmiştir. Elde ettiğimiz bu hedef monomer ligandın <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, elementel analiz ve ESI-MS analizleri yapıp, yapıları aydınlatılmıştır. V' in etilalkol ortamında 60 °C'da MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ve NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ile etkileşmesinden bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat ligandının monomerik metal (Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup>) kompleksleri (VI, VII ve VIII) elde edilmiştir. Bu komplekslerin yapıları da FT-IR, elementel analiz, ESI-MS, TGA ve manyetik süssebtibilite analizleri kullanılarak yapıları aydınlatıldı (Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2). Komplekslerdeki metal miktarları ICP-AES spektroskopisi kullanılarak belirlenmiştir. Bu monomerik kompleksler 60 °C'da DİPEA varlığında 1,4-dioksan ortamında 1:1 mol oranında 3,4-dihidroksibenzaldehit ve/veya o-fenilendiamin ile polimerleştirilerek epoksi grupları bulunduran polimerik s-triazin kompleksleri (IX-XIV) elde edilmiştir. Elde ettiğimiz bu polimerik komplekslerin yapıları FT-IR, elementel analiz, ESI-MS, TGA ve manyetik süssebtibilite analizleri kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır (Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2). ICP-AES spektroskopisi kullanılarak bu polimerlerin yapılarındaki metal miktarları belirlendi. Yapılan vizkozimetre ile molekül ağırlığı tayini çalışması ile polimerlerin polimerleşme dereceleri belirlenmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri, elementel ve metal içerikleri.

| Bileşikler<br>[Empirik Formül]                                                                            | $\mu_{\text{eff}}$<br>(B.M.)<br>296 K | Bozunma<br>Sıcaklığı °C<br>Renk | [M <sub>w</sub> ]<br>Verim % | İçerik (%)<br>Hesaplanan/Bulunan |                     |                       |                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|------------------------------|----------------------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                                                                           |                                       |                                 |                              | C                                | H                   | N                     | M**                   |
| C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub><br>(III)                     | Dia                                   | 197<br>Beyaz                    | [327.98]<br>84               | 40.154<br><b>0.12</b>            | 1.84<br><b>1.83</b> | 17.02<br><b>16.96</b> | -                     |
| C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub><br>(V)                      | Dia                                   | 265<br>Sarı                     | [440.03]<br>65               | 46.284<br><b>6.15</b>            | 3.20<br><b>3.18</b> | 12.70<br><b>12.66</b> | -                     |
| C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> Mn<br>(VI)                  | 5.84                                  | 365<br>Açık Kahve               | [566.90]<br>62               | 36.01<br><b>35.94</b>            | 2.49<br><b>2.47</b> | 9.88<br><b>9.85</b>   | 9.69<br><b>9.66</b>   |
| C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> Co<br>(VII)                | 3.82                                  | 415<br>Mor                      | [616.99]<br>65               | 40.80<br><b>40.74</b>            | 3.26<br><b>3.23</b> | 9.06<br><b>9.05</b>   | 9.53<br><b>9.50</b>   |
| C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> Ni<br>(VIII)                | 2.79                                  | 400<br>Açık yeşil               | [569.90]<br>67               | 35.77<br><b>35.73</b>            | 2.47<br><b>2.45</b> | 9.82<br><b>9.81</b>   | 10.28<br><b>10.25</b> |
| [C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> Mn] <sub>n</sub><br>(IX)   | 5.76                                  | 395<br>Koyu yeşil               | [632.27]<br>58               | 45.59<br><b>45.54</b>            | 2.87<br><b>2.84</b> | 8.86<br><b>8.84</b>   | 8.69<br><b>8.65</b>   |
| [C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Mn] <sub>n</sub><br>(X)    | 5.78                                  | 380<br>Kahve                    | [602.29] <sub>n</sub><br>55  | 45.87<br><b>45.83</b>            | 3.35<br><b>3.31</b> | 13.95<br><b>13.90</b> | 9.12<br><b>9.10</b>   |
| [C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>13</sub> Co] <sub>n</sub><br>(XI)                  | 3.77                                  | 430<br>Koyu mor                 | [683.44] <sub>n</sub><br>52  | 49.21<br><b>49.15</b>            | 3.54<br><b>3.51</b> | 8.20<br><b>8.16</b>   | 8.62<br><b>8.60</b>   |
| [C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> Co] <sub>n</sub><br>(XII)                 | 3.79                                  | 425<br>Koyu mor                 | [653.46] <sub>n</sub><br>57  | 49.63<br><b>49.54</b>            | 4.01<br><b>3.98</b> | 12.86<br><b>12.77</b> | 9.02<br><b>9.00</b>   |
| [C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> Ni] <sub>n</sub><br>(XIII) | 2.75                                  | 385<br>Açık kahve               | [636.02] <sub>n</sub><br>59  | 45.32<br><b>45.25</b>            | 2.85<br><b>2.84</b> | 8.81<br><b>8.80</b>   | 9.23<br><b>9.21</b>   |
| [C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Ni] <sub>n</sub><br>(XIV)  | 2.76                                  | 405<br>Yeşil                    | [606.04] <sub>n</sub><br>60  | 45.58<br><b>45.49</b>            | 3.33<br><b>3.30</b> | 13.87<br><b>13.80</b> | 9.68<br><b>9.65</b>   |

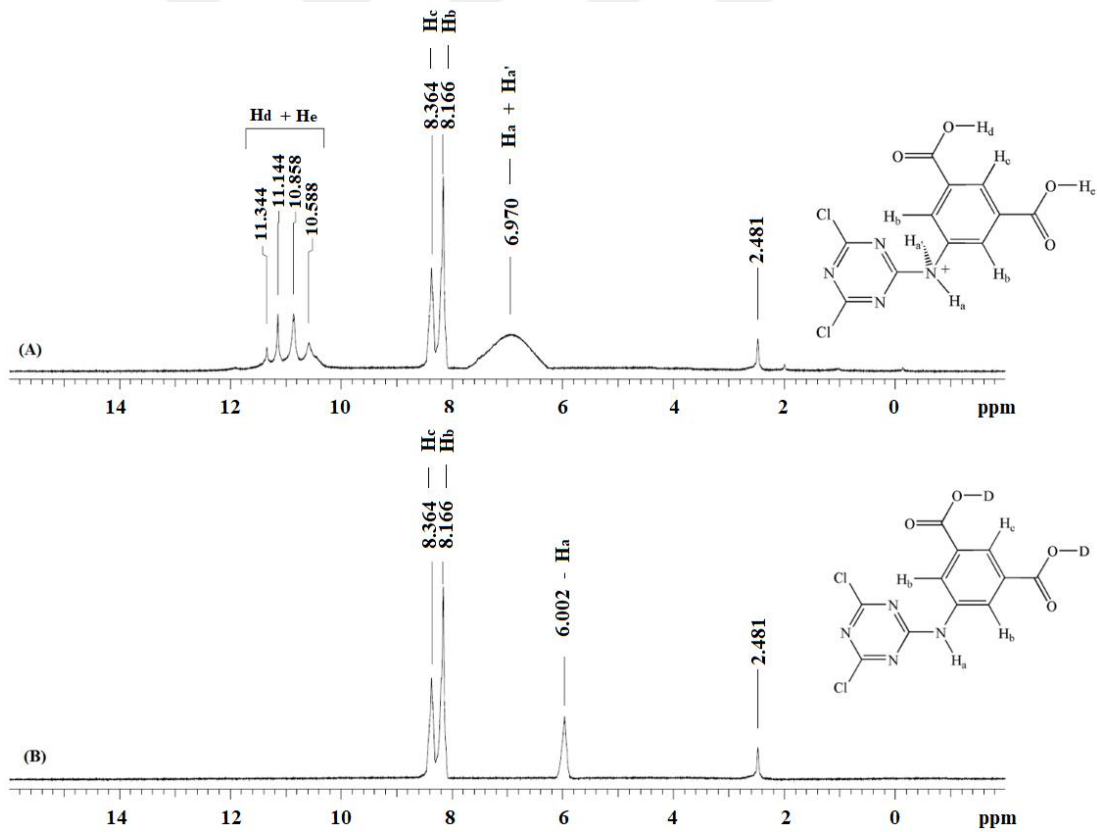
\*\* M = Mn(II), Co(II) ve Ni(II),  $\mu_{\text{eff}}$  = Efektif manyetik moment

### 3.1. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

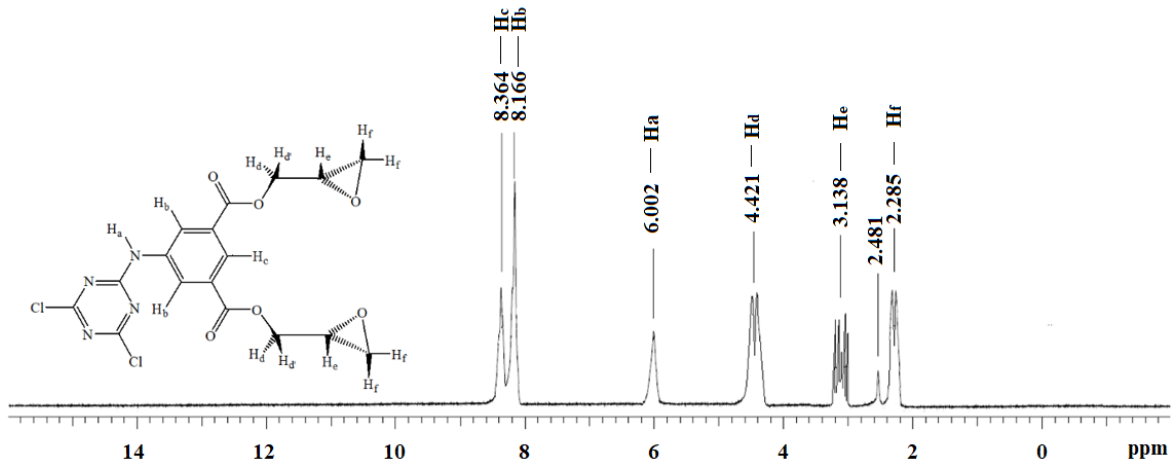
Hedef ligand olarak elde ettiğimiz III ve V' in <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarını incelediğimizde (Şekil 3.1.A ve Şekil 3.2); III için 6.970 ppm de asit grubundan amin grubuna proton göçünden dolayı 2 H' e karşılık gözlenen singlet s-triazin halkasına bağlı sekonder -NH<sub>2</sub><sup>+</sup>- grubuna, 8.166 ppm' de 2 H' e karşılık gözlenen singlet ve 8.364 ppm' de 1 H' e karşılık gözlenen singlet aromatik C-H gruplarına, 10.588 ppm ile 11.344 ppm arasında toplam 2 H' e karşılık gözlenen 4 adet singlet asidik OH gruplarına grubuna ait olduğunu düşünmekteyiz, asidik hidrojenlerin spektrumda bu şekilde gözlenmesinin sebebi bu hidrojenlerin farklı çevreleri görmesi ve aynı zamanda uzak bağ etkileşimlerinden dolayıdır. Yapılan D<sub>2</sub>O ilavesi sonucu alınan <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 10.588-11.344 ppm aralığındaki bu piklerin kaybolması ve 6.970 ppm' de hafif geniş olarak gözlenen NH<sub>2</sub><sup>+</sup> grubuna ait pikin kaybolması ve yerine 6.002 ppm' de 1 H' e karşılık singletin ortaya çıkması düşüncemizi desteklemektedir (Şekil 3.1.B). Benzer şekilde V için bir önceki spektrumda asidik OH

grupları için gözlenen 10.588-11.344 ppm aralığındaki piklerin kaybolması ve bunun yerine oksiran gruplarına ait 4.421 ppm deki 4 H' e karşılık dublet ve 3.138 ppm deki 2 H' e karşılık multipler ve ayrıca 2.285 ppm de oksiran halkasına ait 4 H' e karşılık gözlediğimiz dublet pikler orijinal ürünlerin oluştuğunu kanıtlamıştır (Şekil 3.2) [34, 39, 40, 41].

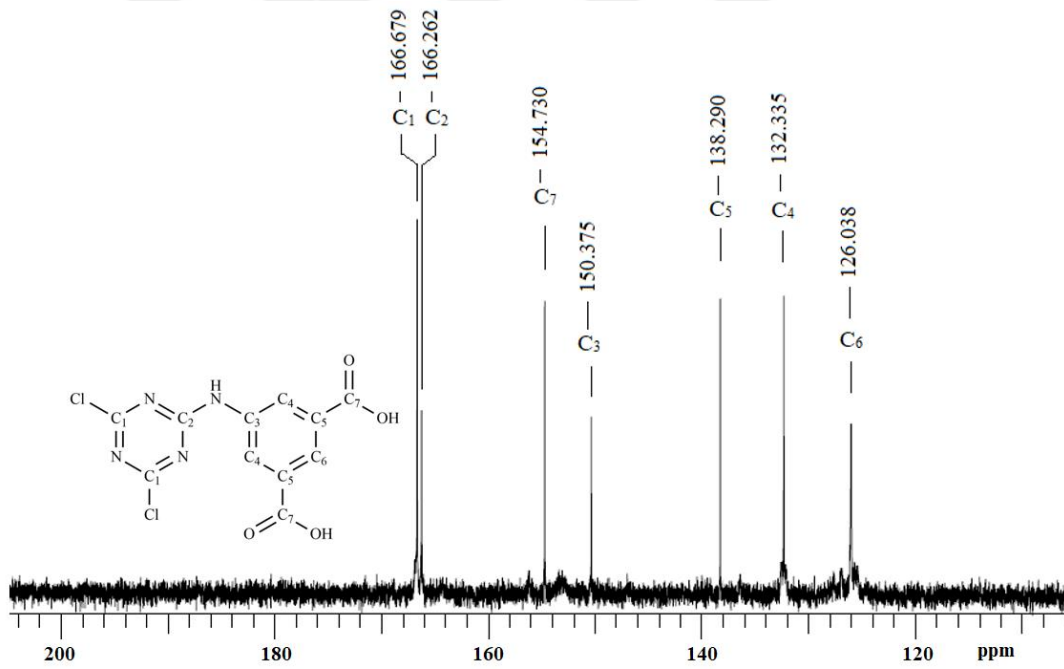
Bu ligandların  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarına baktığımızda III için (Şekil 3.3) 166.679 ppm ( $\text{C}_1$ ), 166.262 ppm ( $\text{C}_2$ ), 154.730 ppm ( $\text{C}_7$ ), 150.375 ppm ( $\text{C}_3$ ), 138.290 ppm ( $\text{C}_5$ ), 132.335 ppm ( $\text{C}_4$ ), 126.038 ppm ( $\text{C}_6$ ); V için (Şekil 3.4) ise 166.679 ppm ( $\text{C}_1$ ), 166.262 ppm ( $\text{C}_2$ ), 154.730 ppm ( $\text{C}_7$ ), 150.375 ppm ( $\text{C}_3$ ), 138.290 ppm ( $\text{C}_5$ ), 132.335 ppm ( $\text{C}_4$ ), 126.038 ppm ( $\text{C}_6$ ), 66.481 ppm ( $\text{C}_8$ ), 49.662 ppm ( $\text{C}_9$ ), 44.445 ppm ( $\text{C}_{10}$ ) karbon piklerini görmekteyiz. Kaydedilen bu  $^{13}\text{C}$  rezonansları da yapıları doğrulamakta ve literatürle [34, 39, 40, 41] uyum içindedir.



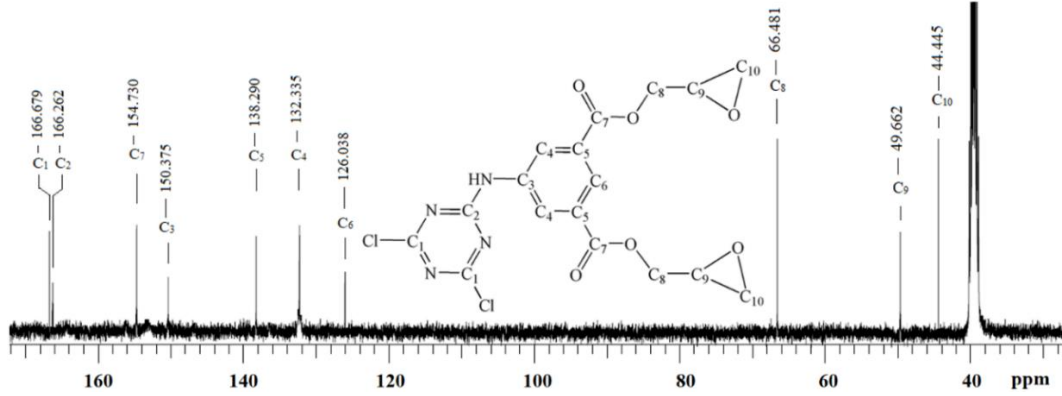
Şekil 3.1. 5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit ligandının  $^1\text{H}$ -NMR (A) ve  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{D}_2\text{O}$  Exchange) (B) spektrumu.



Şekil 3.2. Bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat ligandının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.



Şekil 3.3. 5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit ligandının <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.



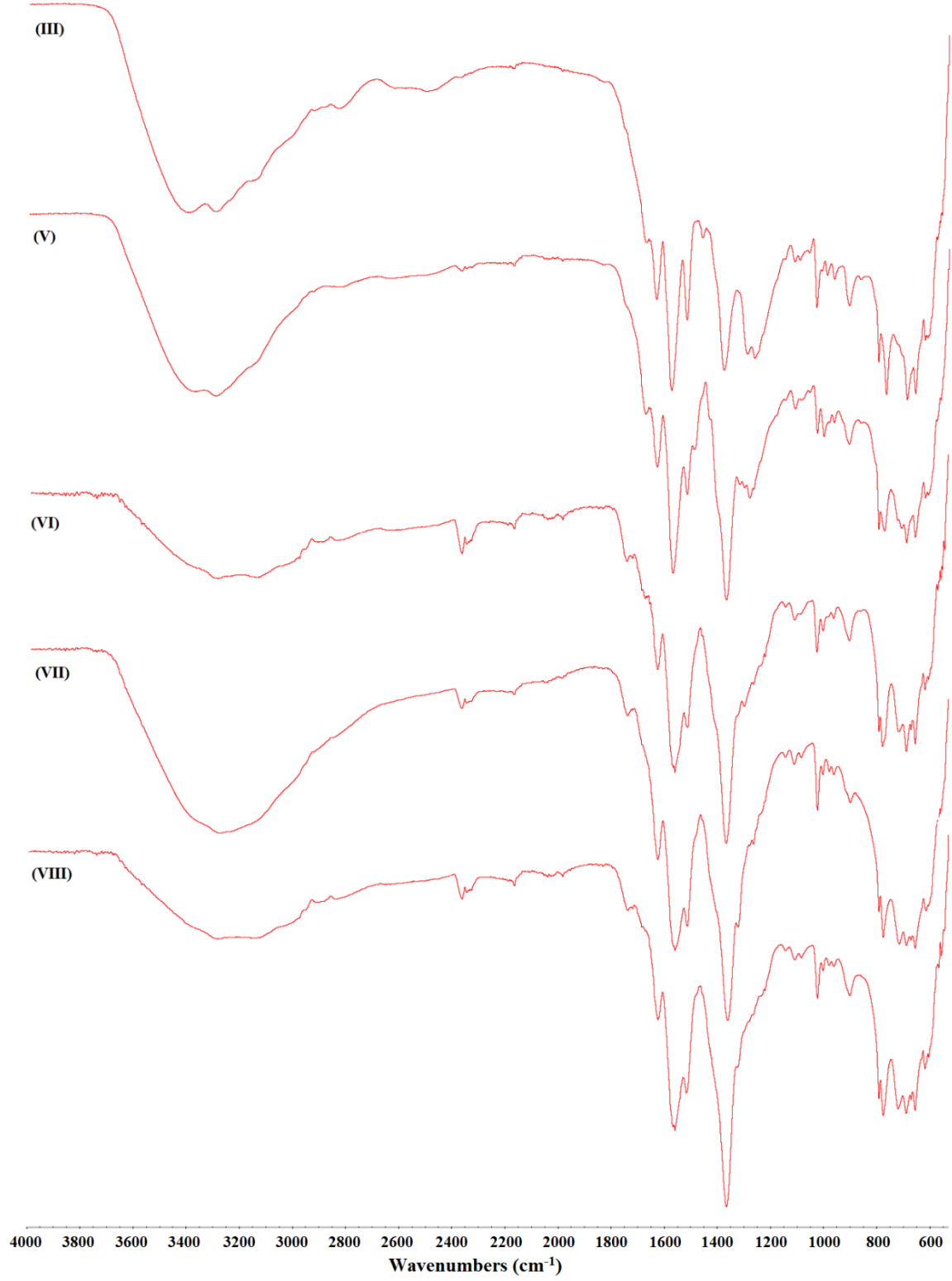
Şekil 3.4. Bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat ligandının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

### 3.2. FT-IR Spektrumlarının Değerlendirilmesi

Sentezlediğimiz ligand ve komplekslerin FT-IR spektrumları alınarak gözlediğimiz bantlar Çizelge 3.2. de özetlenmiştir. İlk olarak sentezlediğimiz ligandlar III ve V' in FT-IR spektrumuna (Şekil 3.5) baktığımızda, merkezi s-triazin grubundan kaynaklı C=N bandları sırasıyla  $1625\text{ cm}^{-1}$  ve  $1622\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Ligand III ve V için sırasıyla  $1666\text{ cm}^{-1}$  ve  $1667\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen karbonil grubuna ait bandlar ve ligand III için gözlenen  $3391\text{ cm}^{-1}$  de ki N-H gerilme ve  $1510\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen N-H eğilme bandları, 5-aminoizoftalik asidin s-triazin halkasına bağlandığını, ligand V için gözlenen  $1275\text{ cm}^{-1}$  de ki oksiran halka gerilme ve  $900\text{ cm}^{-1}$  de ki oksiran halka eğilme bandlarının gözlenmesi ve ligand III için gözlenen  $3287\text{ cm}^{-1}$  de ki OH bandının kaybolması da epiklorhidrin grubunun ligand III' ün karboksilat gruplarına bağlandığını göstermiştir. İlave olarak, ligand III için  $1371\text{ cm}^{-1}$ ' de gözlenen COO eğilme bandının ligand V için  $9\text{ cm}^{-1}$  daha düşük dalga sayısında gözlenmesi de epiklorhidrin grubunun karboksilat gruplarına bağlandığını ispatlamıştır [25-27, 39-49].

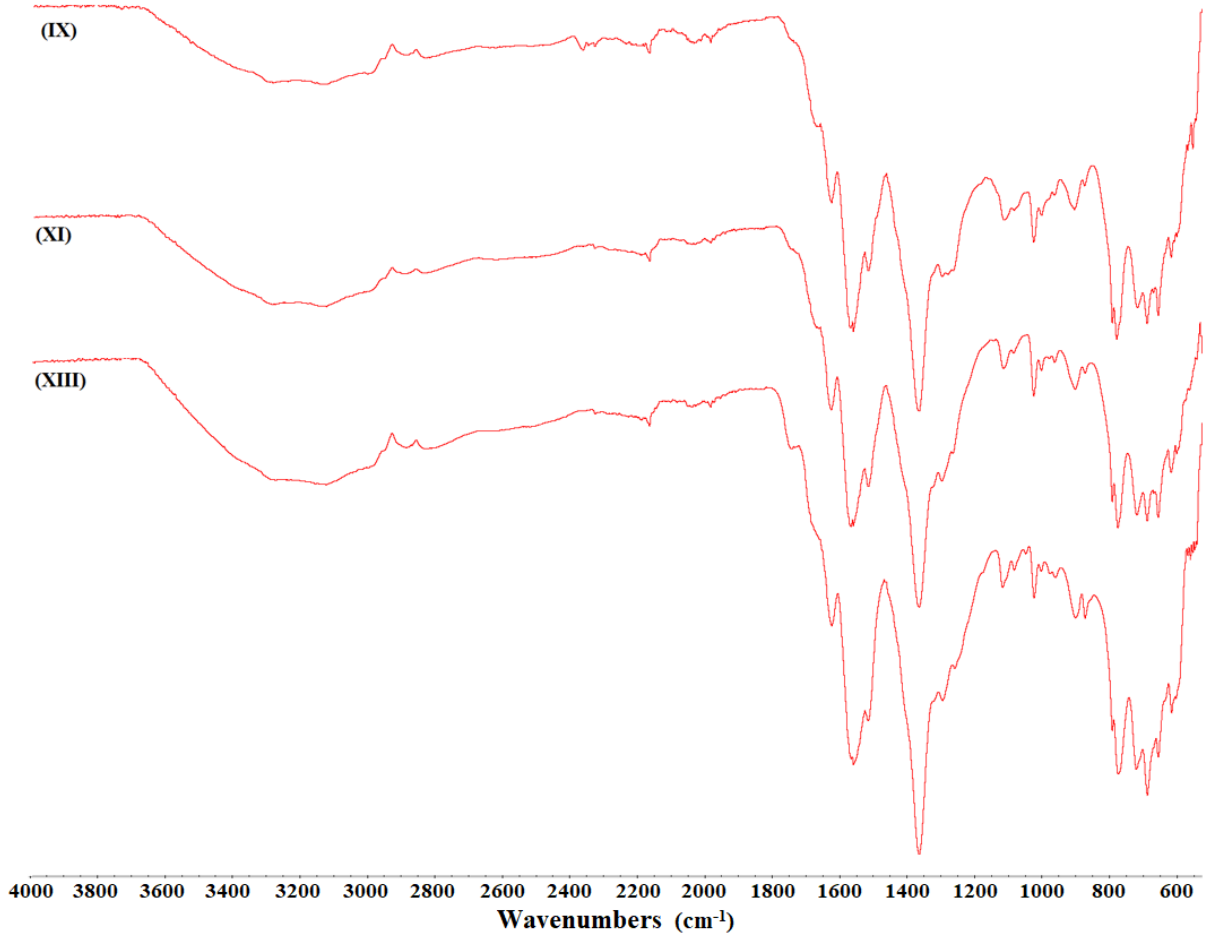
Sentezlendiğimiz monomer komplekslerin FT-IR spektrumlarını incelediğimizde (Şekil 3.5) ligand V' den farklı olarak komplekslerdeki karbonil gruplarına ait titreşim frekanslarının yaklaşık  $71\text{--}67\text{ cm}^{-1}$  daha yüksek dalga sayısında gözlenmesi, oksiran gruplarına ait oksiran halka gerilme titreşimlerinin yaklaşık  $21\text{--}45\text{ cm}^{-1}$  daha yüksek dalga sayısında gözlenmesi

ligandın metale karbonil oksijeni ve oksiran halkası üzerindeki oksijen üzerinden koordine olduğunu kanıtlamaktadır [37].



Şekil 3.5. Elde edilen ligand ve monomerik komplekslerin FT-IR spektrumları.

Sentezlediğimiz polimer komplekslerin FT-IR spektrumlarını incelediğimizde (Şekil 3.6 ve Şekil 3.7) de monomer komplekslerden farklı olarak polimerleştirici gruplara ait bandlar gözlemekteyiz. Bu bandlar polimerler IX, XI ve XIII için  $1260\text{ cm}^{-1}$ ,  $1294\text{ cm}^{-1}$  ve  $1292\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen C-O fenolik gerilme bandları ve  $1660\text{ cm}^{-1}$ ,  $1662\text{ cm}^{-1}$  ve  $1682\text{ cm}^{-1}$  de gözlenen aldehydik C=O bandlarıdır.



Şekil 3.6. Elde edilen monomerik komplekslerin 3,4-dihidroksibenzaldehit polimerlerinin FT-IR spektrumları.



Şekil 3.7. Elde edilen monomerik komplekslerin o-fenilendiamin polimerlerinin FT-IR spektrumları.

Çizelge 3.2. Sentezlenen ligand ve komplekslerinin karakteristik FT-IR bandları (cm<sup>-1</sup>).

| Bileşikler<br>(Empirik Formül)                                                                            | Bileşiklerin FT-IR Dataları (v <sub>max</sub> /cm <sup>-1</sup> ) |                     |                          |              |                         |                                                   |      |                        |      |             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------|--------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------------------------------|------|------------------------|------|-------------|
|                                                                                                           | C=N <sub>trz</sub>                                                | C-H <sub>arom</sub> | C-H <sub>alif</sub>      | C=O          | C-C <sub>aromatik</sub> | N-H                                               | COO  | C-O <sub>fenolik</sub> | OH   | Oksiran     |
| C <sub>11</sub> H <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub><br>(III)                     | 1625                                                              | 3125<br>3150        | -                        | 1666         | 1451, 1568              | 3391 <sub>gerilme</sub><br>1510 <sub>egilme</sub> | 1371 | -                      | 3287 | -           |
| C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub><br>(V)                      | 1622                                                              | 3285<br>(Geniş)     | 2910, 2970<br>2805       | 1667         | 1564, 1482              | 3370 <sub>gerilme</sub><br>1510 <sub>egilme</sub> | 1362 | -                      | -    | 1275<br>900 |
| C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> Mn<br>(VI)                  | 1622                                                              | 3131<br>(Geniş)     | 2831<br>2903             | 1738         | 1557                    | 1278 <sub>gerilme</sub><br>1510 <sub>egilme</sub> | 1364 | -                      | -    | 1296<br>900 |
| C <sub>21</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> Co<br>(VII)                | 1622                                                              | 3272<br>(Geniş)     | 3272<br>(Geniş)          | 1734         | 1557                    | 3272 <sub>gerilme</sub><br>1511 <sub>egilme</sub> | 1359 | -                      | -    | 1319<br>897 |
| C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> Ni<br>(VIII)                | 1621                                                              | 3278<br>(Geniş)     | 2903<br>2838             | 1734         | 1557                    | 3278 <sub>gerilme</sub><br>1514 <sub>egilme</sub> | 1362 | -                      | -    | 1320<br>899 |
| [C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> Mn] <sub>n</sub><br>(IX)   | 1621                                                              | 3138                | 2827, 2880<br>2950, 2980 | 1660<br>1745 | 1557, 1563              | 3277 <sub>gerilme</sub><br>1512 <sub>egilme</sub> | 1361 | 1260                   | -    | 1293<br>900 |
| [C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Mn] <sub>n</sub><br>(X)    | 1622                                                              | 3120<br>(Geniş)     | 2807<br>2882             | 1745         | 1557, 1563              | 3271 <sub>gerilme</sub><br>1510 <sub>egilme</sub> | 1360 | -                      | -    | 900<br>1261 |
| [C <sub>28</sub> H <sub>24</sub> N <sub>4</sub> O <sub>13</sub> Co] <sub>n</sub><br>(XI)                  | 1622                                                              | 3119<br>(Geniş)     | 2884, 2825<br>2950       | 1662<br>1745 | 1557, 1563              | 3285 <sub>gerilme</sub><br>1513 <sub>egilme</sub> | 1361 | 1294                   | -    | 1262<br>899 |
| [C <sub>27</sub> H <sub>26</sub> N <sub>6</sub> O <sub>10</sub> Co] <sub>n</sub><br>(XII)                 | 1622                                                              | 3138<br>(Geniş)     | 2825<br>2882             | 1745         | 1563                    | 3275 <sub>gerilme</sub><br>1511 <sub>egilme</sub> | 1361 | -                      | -    | 1261<br>900 |
| [C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> Ni] <sub>n</sub><br>(XIII) | 1621                                                              | 3119<br>(Geniş)     | 2825<br>2882             | 1682<br>1741 | 1556, 1563              | 3275 <sub>gerilme</sub><br>1514 <sub>egilme</sub> | 1361 | 1292                   | -    | 1256<br>899 |
| [C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> Ni] <sub>n</sub><br>(XIV)  | 1622                                                              | 3138<br>(Geniş)     | 2812<br>2882             | 1663         | 1512, 1558              | 3275 <sub>gerilme</sub><br>1514 <sub>egilme</sub> | 1365 | -                      | -    | 1260<br>900 |

### 3.3. Termal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Elde ettiğimiz ligandlar, monomer ve polimer komplekslerin termal analizleri yapılmıştır. Bunun için numunelerden aldığımız 0.001 g örnek 50-900 °C arasında 10 °C/dak hızla azot atmosferinde ısıtılmıştır. Termal analiz sonucu elde ettiğimiz TGA grafiklerini yorumlarsak:

III numaralı ara ligandın TGA grafiğine bakıldığında yapının 2 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta (80-320 °C arasında) %27.36 olarak hesapladığımız teorik bozunma ile %25.53 olarak tayin ettiğimiz deneysel bozunma uyum içerisinde. İlk basamakta ki bu deneysel bozunma teorik olarak benzen halkasına 3,5 pozisyonunda bağlı karbonat grubunun kütesine karşılık gelmektedir. Isıtma işlemine 900 °C’de son verildiğinden dolayı bu sıcaklıktan sonraki bozunmalar gözlenememiştir. Deneysel bozunma toplamda %73.96’da kalmıştır. (Şekil 3.8).

V numaralı hedef ligandın TGA grafiğine bakıldığında 3 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta (80-365 °C arasında) %25.88 olarak hesapladığımız teorik bozunma ile %23.12 olarak tayin ettiğimiz deneysel bozunma uyum içerisinde. İlk basamakta ki bu deneysel bozunma teorik olarak benzen halkasına 3,5 pozisyonunda bağlı metiloksiran gruplarının kütesine karşılık gelmektedir. İkinci basamakta (365-445 °C arasında) %19.95 olarak hesapladığımız teorik bozunma ile %12.28 olarak tayin ettiğimiz deneysel bozunma uyum içerisinde. İkinci basamakta ki bu bozunma teorik olarak benzen halkasına 3,5 pozisyonunda bağlı karbonat gruplarının kütesine karşılık gelmektedir. Isıtma işlemine 900 °C’de son verildiğinden dolayı bu sıcaklıktan sonraki bozunmalar gözlenememiştir. Deneysel bozunma toplamda %69.53’ da kalmıştır. (Şekil 3.8).

VI numaralı monomerin TGA grafiğine bakıldığında yapının 3 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta (95-385 °C arasında) %20.13 olarak hesapladığımız teorik bozunma ile %14.78 olarak gördüğümüz deneysel bozunma uyum içerisinde. İlk basamakta ki bu deneysel bozunma teorik olarak metiloksiran gruplarının kütesine karşılık gelmektedir. İkinci basamakta (385-481 °C arasında) %15.52 olarak hesapladığımız teorik bozunma ile %16.22 olarak tespit ettiğimiz deneysel bozunma uyum içerisinde. İkinci basamakta ki bu bozunma teorik olarak benzen halkasına 3,5 pozisyonunda bağlı karbonat gruplarının kütesine karşılık gelmektedir. Üçüncü basamakta ise; ısıtma işlemine 900 °C’da

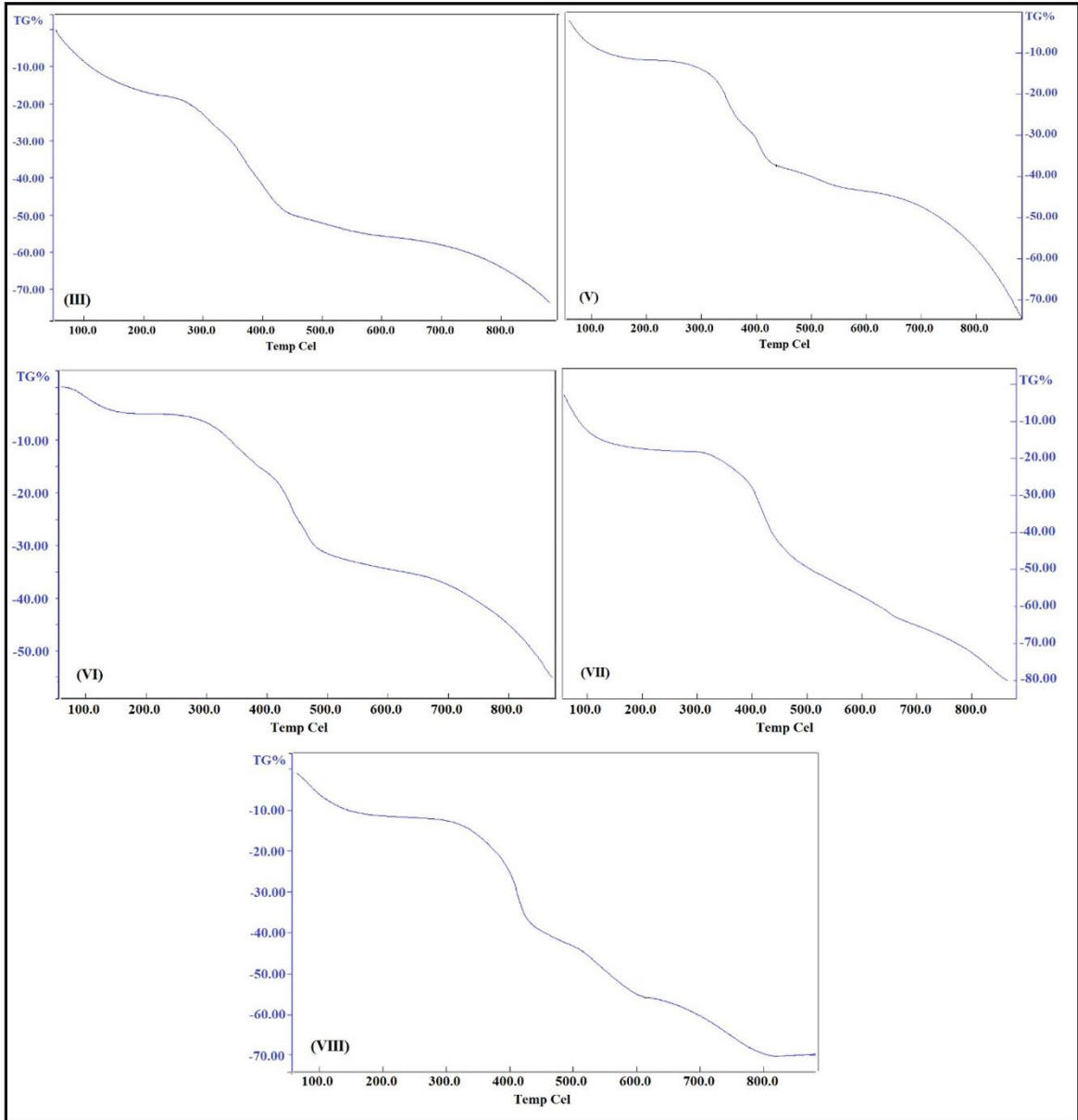
son verildiğinden dolayı bu sıcaklıktan sonraki bozunmalar gözlenememiştir. Deneysel bozunma toplamda %56.00' da kalmıştır. (Şekil 3.8).

VII numaralı monomerin TGA grafiğine bakıldığında yapının 2 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta (73-425 °C arasında) %37.56 olarak hesapladığımız teorik bozunma ile %33.63 olarak gördüğümüz deneysel bozunma uyum içerisindedir. İlk basamakta ki bu deneysel bozunma teorik olarak kobalta aksiyel pozisyonundan koordine asetat grupları ve kobalta ekvatoryal pozisyonundan koordine metiloksiran gruplarının toplam kütesine karşılık gelmektedir. Isıtma işlemine 900 °C'da son verildiğinden dolayı 425 °C'dan sonraki bozunmalar tek basamak olarak gözlenmiştir. Deneysel bozunma toplamda %77.71' da kalmıştır (Şekil 3.8).

VIII numaralı monomerin TGA grafiğine bakıldığında yapının 3 basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamakta (90-467 °C arasında) %35.41 olarak hesapladığımız teorik bozunma ile %40.04 olarak tespit ettiğimiz deneysel bozunma uyum içerisindedir. İlk basamakta ki bu deneysel bozunma teorik olarak benzen halkasına 3,5 pozisyonunda bağlı metil oksiran ve benzen halkasına 3,5 pozisyonunda bağlı karbonat gruplarının toplam kütesine karşılık gelmektedir. İkinci basamakta (467-612 °C arasında) %13.15 olarak hesapladığımız teorik bozunma ile %15.14 olarak gördüğümüz deneysel bozunma uyum içerisindedir. İkinci basamaktaki bu bozunma teorik olarak geriye kalan yapıdaki benzen halkasının kütesine karşılık gelmektedir. Son basamakta ise (612-827 °C arasında) %12.44 olarak hesapladığımız teorik bozunma ile %14.45 olarak bulduğumuz deneysel bozunma uyum içerisindedir. Üçüncü basamakta ki bu bozunma teorik olarak s-triazin halkasına bağlı iki klor atomunun kütesine denk gelmektedir. Isıtma işlemine 900 °C'da son verilmiştir. 900 °C'da bozunmadan kalan  $\text{NiCl}_2$  ve s-triazin halkasının olduğu düşünülmektedir (Şekil 3.8).

IX ve X numaralı polimerlerin TGA grafiklerine bakıldığında yapıların 2 ana basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamaklarda esas bozunmalar yaklaşık 200-580 °C arasında gözlenmektedir. Bu basamaklarda polimer yapılar yaklaşık %31.50 kütle kaybına uğramıştır. Bu kütle kaybı teorik olarak hesapladığımız benzen halkasına 3 ve 5 pozisyonlarında bağlı ve Mn(II) iyonuna koordine tüm grupların yapıdan ayrıldığını ve ana iskeletteki metal koordinasyonunun bozulduğunu göstermektedir. 580-900 °C arasında

gözlenebilen son basamakta gözlenen yaklaşık toplam %14 lük kütle kayıpları ana iskelette triazine bağlı anilin grubunun kütesine karşılık gelmektedir. Isıtma işlemine 900 °C’da son verilmiştir. 900 °C’da bozunmadan kalan  $MnCl_2$  ve ana polimerik zincir iskeletinin olduğu düşünülmektedir. Isıtma işlemi 900 °C’da sonlandırıldığından dolayı ana polimerik zincirlerin bozunmalarının tamamlanması gözlenememiştir (Şekil 3.9).

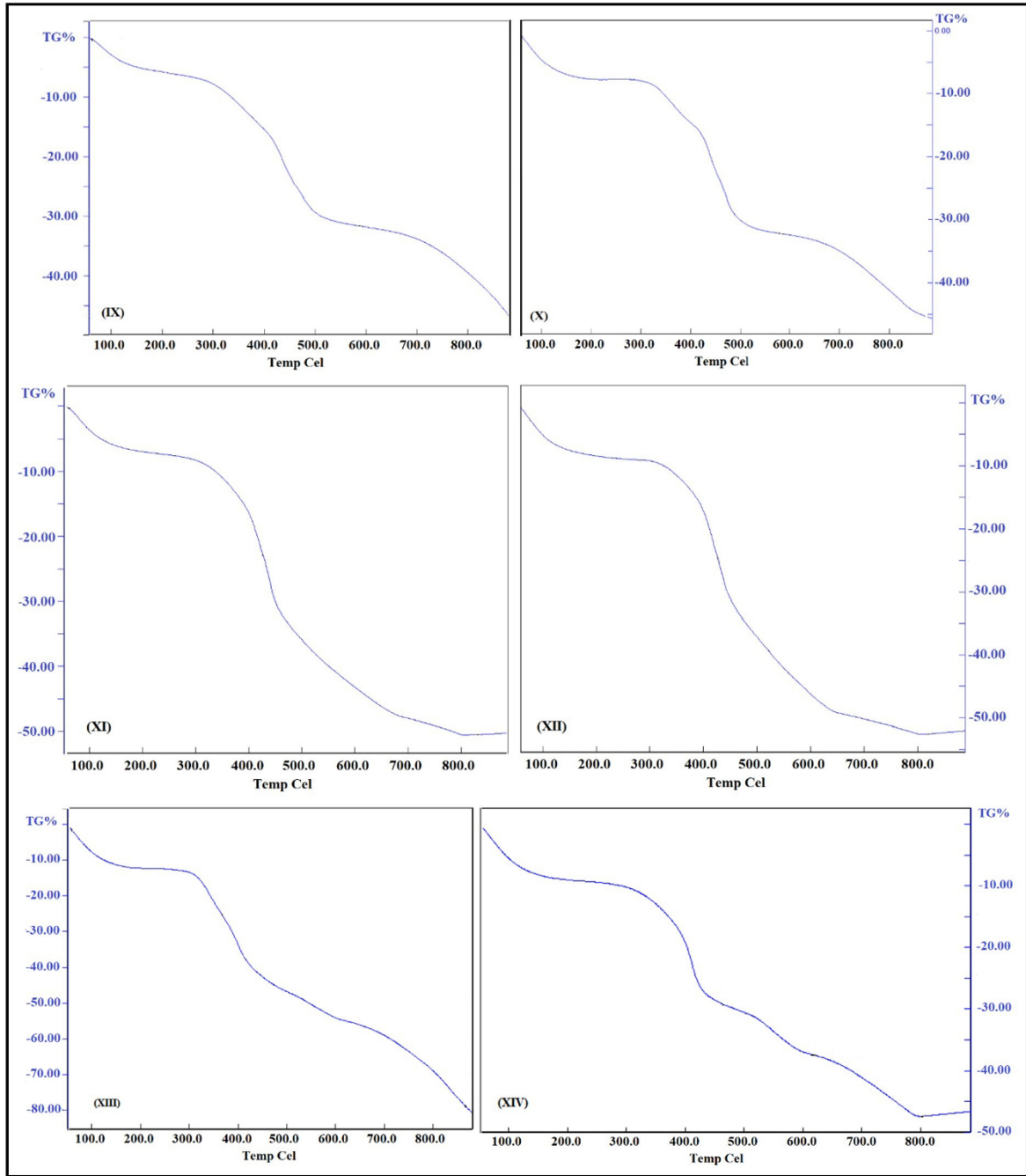


Şekil 3.8. 5-(4,6-Dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit (III), Bis(oksiran-2-ilmetil)5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat (V), (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-di-kloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) mangan(II) klorür (VI), (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) kobalt(II) asetat (VII) ve (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) nikel(II) klorür (VIII)' ün TGA grafikleri.

XI ve XII numaralı polimerlerin TGA grafiklerine bakıldığında yapıların 2 basamakta bozundukları görülmektedir. İlk basamakta (200-451 °C arasında) sırasıyla %33,98 ve %35,54 olarak hesapladığımız teorik bozunma ile %30,02 ve %30,00 olarak tespit ettiğimiz deneysel bozunma uyum içerisinde. İlk basamakta ki bu deneysel bozunma teorik olarak kobalt (II) iyonuna aksiyel pozisyonundan bağlı koordine asetat grupları ve kobalt (II) iyonuna ekvatoryal pozisyonundan koordine metiloksiran gruplarının kütlelerine denk geldiği düşünülmektedir. İkinci basamaklarda ise (448-820 °C arasında) sırasıyla %23,87 ve %24,96 olarak hesapladığımız teorik bozunma ile %20,03 ve %22,00 olarak tespit ettiğimiz deneysel bozunmalar uyum içerisinde. İkinci basamakta ki bu deneysel bozunmalar teorik olarak geriye kalan yapılardaki 3,5-dikarboksibenzenin kütlelerine denk geldiği düşünülmektedir. Isıtma işlemlerine 900 °C’da son verilmiştir. 900 °C’da bozunmadan kalan kısımlar ana polimerik zincirler ve metal oksitler olduğu düşünülmektedir (Şekil 3.9).

XIII ve XIV numaralı polimerlerin TGA grafiklerine bakıldığında yapıların 2 ana basamakta bozunduğu görülmektedir. İlk basamaklarda esas bozunmalar yaklaşık 300-500 °C arasında gözlenmektedir. Bu basamaklarda polimer yapılar yaklaşık %35 kütle kaybına uğramıştır. Bu kütle kaybı teorik olarak hesapladığımız benzen halkasına 3 ve 5 pozisyonunda bağlı metiloksiran ve karbonat gruplarının yapıdan ayrıldığını ve ana iskeletteki metal koordinasyonunun bozulduğunu göstermektedir. 500-900 °C arasında gözlenebilen son basamaklardaki yaklaşık %44 lık kütle kayıpları geriye kalan yapıdaki s-triazin grubunun etrafındaki benzen halkalarının sırasıyla yapıdan ayrıldığını ve sonuç olarak ana polimer zincirinin parçalandığını göstermektedir. Isıtma işlemine 900 °C’da son verilmiştir. 900 °C’da bozunmadan kalan  $\text{NiCl}_2$  ve s-triazin halkasıdır (Şekil 3.9).

Yukarıda yapmış olduğumuz TGA tartışmalarında Mn(II) ve Co(II) koordinasyon polimerlerinin ana zincirlerinin 900 °C’a kadar bozunmadan kaldığı, Ni(II) koordinasyon polimerlerinin ana zincirlerinin ise 500 °C’dan sonra bozunmaya başladığı görülmektedir. Buradan Ni(II) tuzlarının s-triazin polimer zincirlerinin bozunmasında katalitik etki gösterdiği sonucunu çıkarabiliriz.



Şekil 3.9. O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato M(II) X' in (M= Mn(II), Co(II) ve Ni(II) X= Cl<sup>-</sup> ve/veya asetat) 3,4-dihidroksibenzaldehit (IX, XI ve XIII) ve 1,2-fenilendiamin (X, XII ve XIV) polimerlerinin TGA grafikleri.

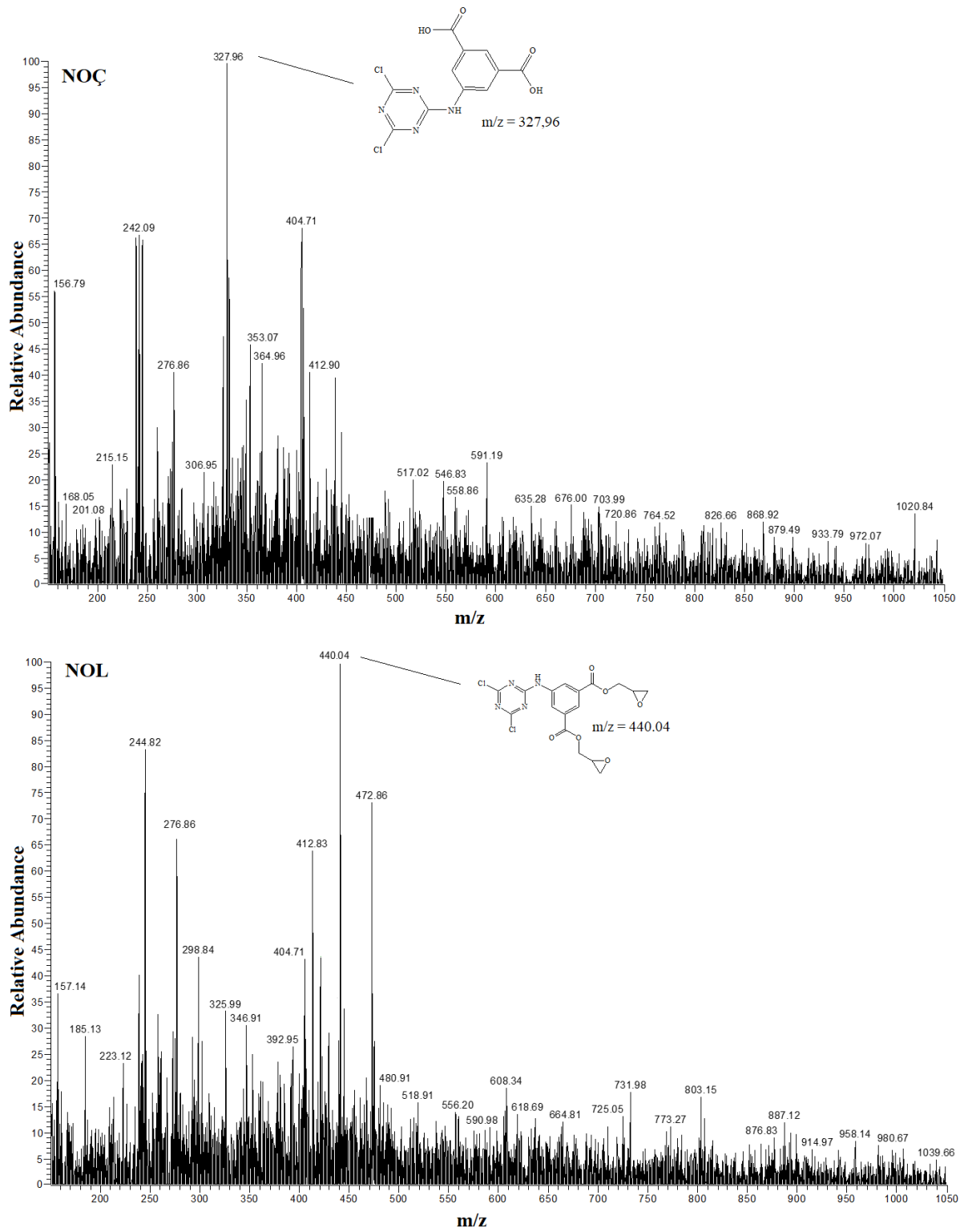
### 3.4. ESI-MS Sonuçlarının Değerlendirilmesi

5-(4,6-Dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit (**III**) ve bis(oksiran-2-ilmetil)5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat (**V**) ligandlarının elektron spray iyonizasyon (ESI)

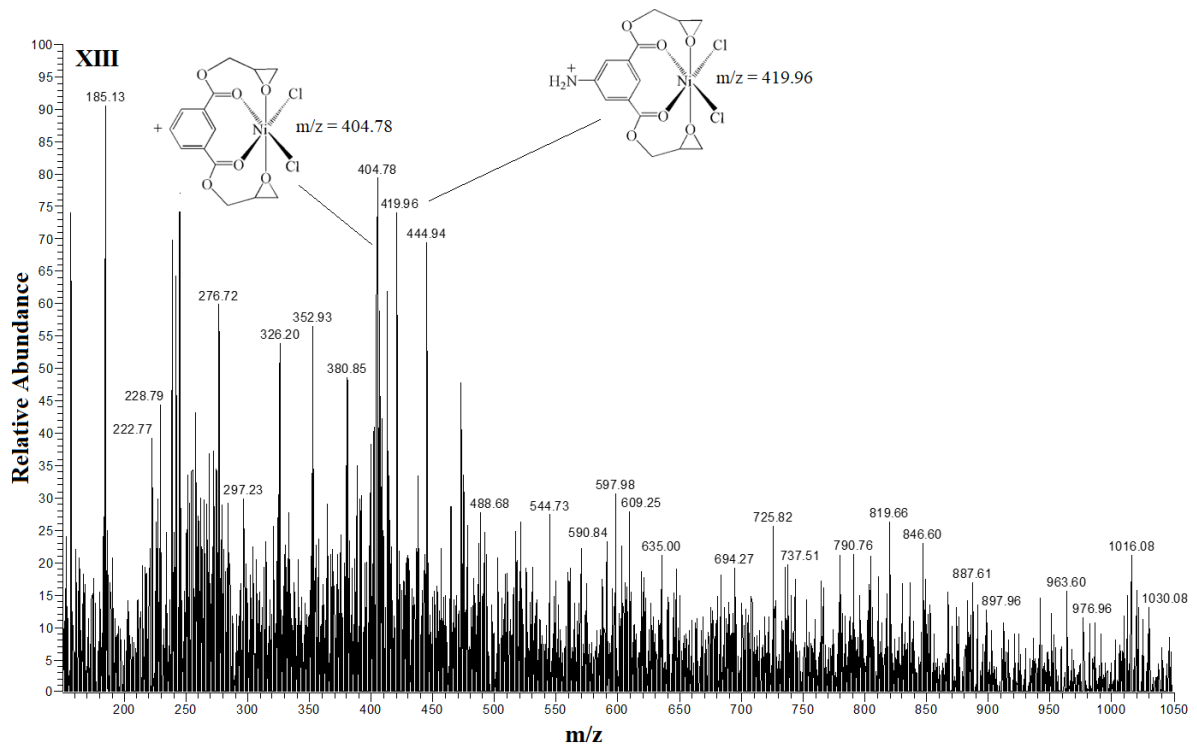
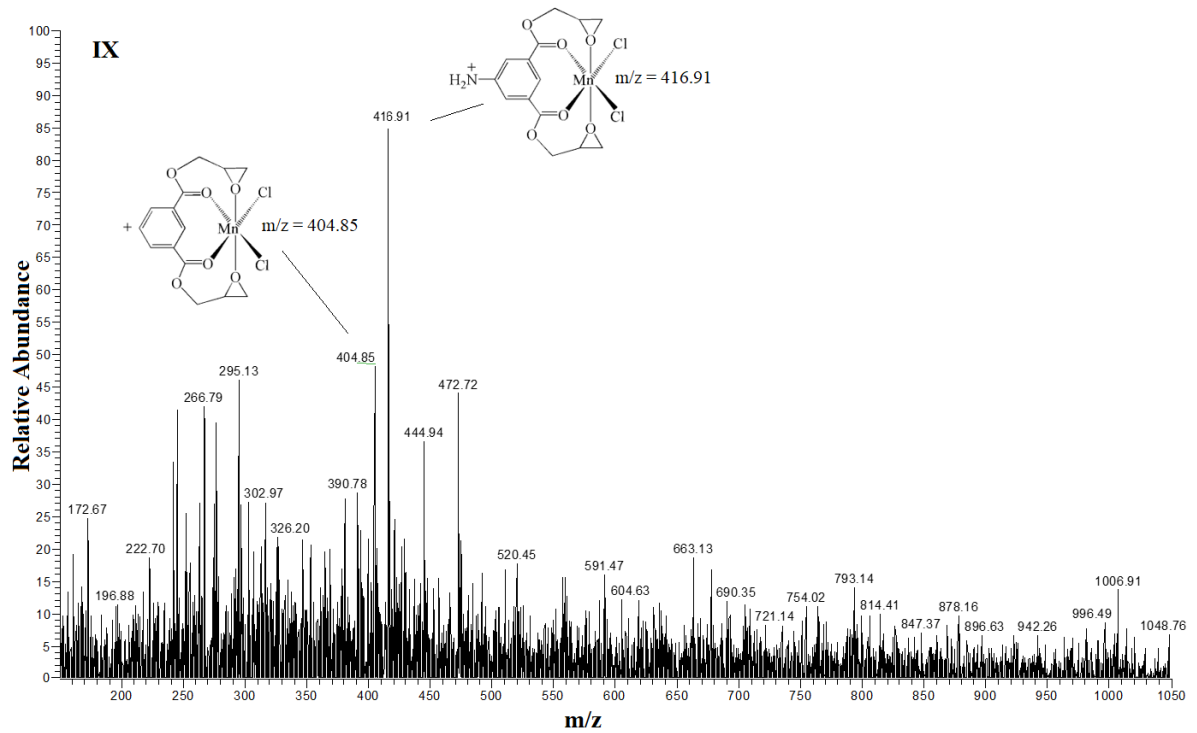
yöntemiyle kütle spektrumları alındı. III ve V bileşikleri için sırasıyla gözlenen ana pikler  $m/z = 327.96$  (R.A. = %100) ve  $m/z = 440.04$  (R.A. = %100) olarak gözlenmiş olup, bu pikler ligandların yapılarını ispatlamaktadır (Şekil 3.10).

NOLMnCl<sub>2</sub> (IX) ve NOLNiCl<sub>2</sub> (XIII) komplekslerinin 3,4-dihidroksibenzaldehit polimerlerinin de elektron spray iyonizasyon (ESI) yöntemiyle kütle spektrumları alındı. Elde edilen spektrumlarda polimerlerin parçalanma ürünleri olarak gözlediğimiz NOLMnCl<sub>2</sub>'nin 3,4-dihidroksibenzaldehit polimeri (IX) için gözlenen  $m/z = 404.85$  (R.A. = %48) ve  $m/z = 416.91$  (R.A. = %85) pikleri ve NOLNiCl<sub>2</sub> komplekslerinin 3,4-dihidroksibenzaldehit polimeri için gözlenen  $m/z = 404.78$  (R.A. = %79) ve  $m/z = 419.96$  (R.A. = %73) pikleri gözlenmiştir. Bu piklere karşılık gelen molekül parçaları spektrumlar üzerinde gösterilmiştir (Şekil 3.11).

Bu çalışmada sentezlediğimiz tüm polimerlerin (IX-XIV) ortalama molekül ağırlıklarını tespit etmek amacıyla, vizkozitelerini Ostwald vizkozimetresini kullanılarak ölçtük. Ölçüm sonucu elde ettiğimiz değerler sırası ile şu şekildedir: 0.683, 0.680, 0.818, 0.774, 0.781 ve 0.738.  $\eta = k\mu^\alpha$  ( $\mu$ = molekül ağırlığı) eşitliğini kullanarak ( $k$  ve  $\alpha$  sabitleri daha önceki çalışmalara göre  $1.7 \times 10^{-4}$  ve 0.78 olarak alındı) elde ettiğimiz polimerlerin toplam molekül ağırlıkları hesaplandı [27, 50, 51]. Bu polimer komplekslerinin molekül ağırlıklarını belirlemede polisitiren standart olarak kullanıldı [50]. Elde ettiğimiz komplekslerin küresel tip yapıya sahip olmalarından dolayı deneysel molekül ağırlıkları nispeten düşük olarak hesaplanmıştır. Elde ettiğimiz polimerik komplekslerin bu yöntemle tespit ettiğimiz ortalama molekül ağırlıkları (IX-XIII) için sırasıyla 41720, 41550, 52620, 49000, 49600 ve 46050 g/mol dır. Bu veriler ışığında her bir polimerik kompleksin Mn(II) kompleksleri için sırasıyla ortalama 66 ve 69; Co(II) ve Ni(II) kompleksleri için ise 75 ila 78 monomer biriminden oluştuğu sonucu çıkarılmıştır [27, 50, 51]. Mn(II) polimerik komplekslerinin nispeten daha az monomerik birimden oluşması paramanyetik karakterlerinin diğerlerine göre nispeten daha fazla olmasından dolayıdır. Daha fazla paramanyetik karakterin monomer birimlerin birbirlerine yaklaşmasını ve dolayısıyla polimerleşmeyi nispeten zorlaştırdığını düşünmekteyiz.



Şekil 3.10. 5-(4,6-Dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit (**NOÇ**) ve bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat (**NOL**) ligandlarının ESI-MS spektrumları.



Şekil 3.11. NOLMnCl<sub>2</sub> ve NOLNiCl<sub>2</sub> komplekslerinin 3,4-dihidroksibenzaldehit polimerlerinin ESI-MS spektrumları.

### 3.5. Manyetik Susseptibilite Sonuçlarının Değerlendirilmesi

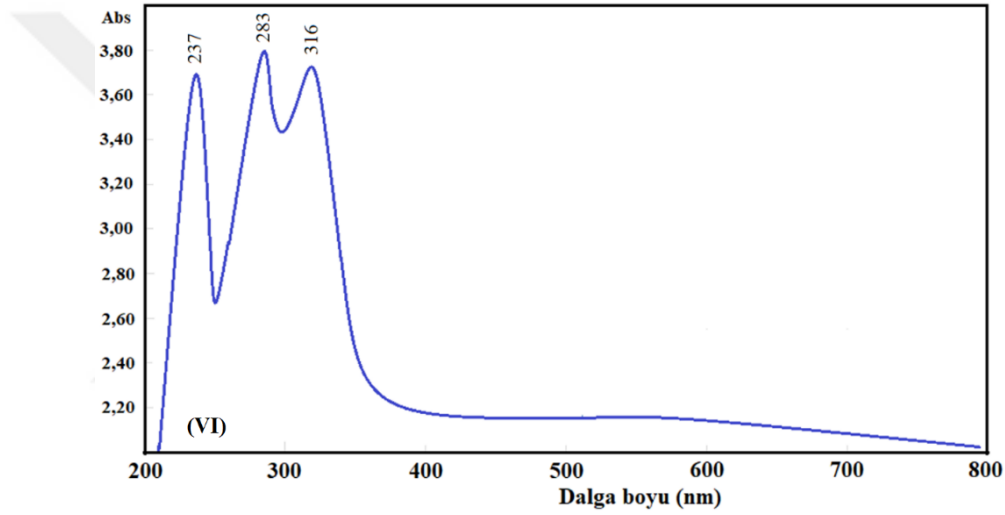
Çalışmamızda sentezlediğimiz monomerik ve polimerik komplekslerin manyetik karakterleri ve geometrileri hakkında bilgi edinmek amacıyla 25 °C'da efektif manyetik moment değerleri ölçülmüştür. Tüm komplekslerin B.M. (Bohr Manyetonu) cinsinden  $\mu_{eff}$  (efektif manyetik moment) değerleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

Hedef ligand olarak sentezlediğimiz bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat (NOL)'ın monomerik kompleksleri olan NOLMnCl<sub>2</sub> (VI), NOLCo(OAc)<sub>2</sub> (VII) ve NOLNiCl<sub>2</sub> (VIII) kompleksleri paramanyetik olarak ölçülmüştür. Bu monomerik kompleksler için sırasıyla, zayıf alan yüksek spin d<sup>5</sup> Mn(II) iyonu için t<sub>2g</sub><sup>3</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup> elektron düzeniyle 5,84 B.M., zayıf alan yüksek spin d<sup>7</sup> Co(II) iyonu için t<sub>2g</sub><sup>5</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup> elektron düzeniyle 3,82 B.M. ve zayıf alan yüksek spin d<sup>8</sup> Ni(II) iyonu için t<sub>2g</sub><sup>6</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup> elektron düzeniyle 2,79 B.M. değerleri elde edilmiştir. Elde ettiğimiz sonuçlara göre bu komplekslerin oktahedral geometriye sahip oldukları kanaatine varılmıştır. Bu komplekslerin 3,4-dihidroksibenzaldehit ve o-fenilendiamin ile polimerleştirilmesi sonucu elde edilen polimerik kompleksler (IX-XIV) de paramanyetik olarak ölçülmüştür. Bu polimerler için sırasıyla, IX ve X' un her bir zayıf alan yüksek spin d<sup>5</sup> Mn(II) iyonu için t<sub>2g</sub><sup>3</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup> elektron düzeniyle 5,76 ve 5,78 B.M., XI ve XII' nin her bir zayıf alan yüksek spin d<sup>7</sup> Co(II) iyonu için t<sub>2g</sub><sup>5</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup> elektron düzeniyle 3,77 ve 3,79 B.M. ve XIII ve XIV' ün her bir zayıf alan yüksek spin d<sup>8</sup> Ni(II) iyonu için t<sub>2g</sub><sup>6</sup>e<sub>g</sub><sup>2</sup> elektron düzeniyle 2,75 ve 2,76 B.M. değerleri elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre tüm bu polimerik kompleksler de her bir metal merkezi için oktahedral geometride koordine oldukları kanaatine varılmıştır [25-27, 39-49, 52, 53].

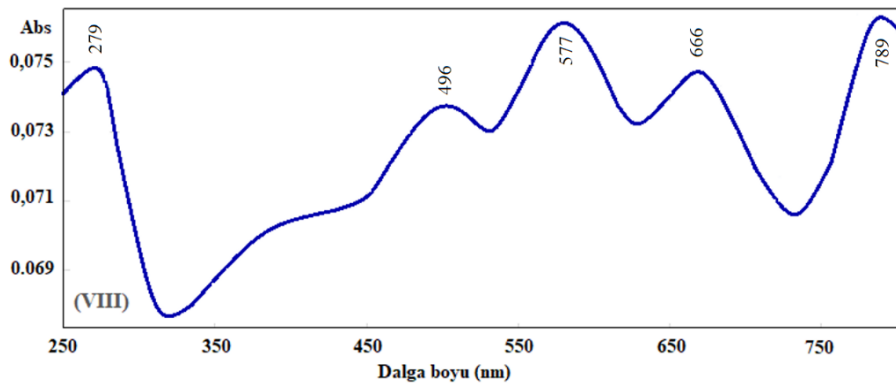
### 3.6. UV-Vis Spektrum Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çalışmamızda sentezlediğimiz monomer ve polimer komplekslerin geometrik yapılarını açıklamak amacıyla etanol ortamında 200-800 nm aralığında bazılarının uv-vis spektrumları alınmıştır. Spektrumları değerlendirirsek; NOLMnCl<sub>2</sub> (VI) ve NOLNiCl<sub>2</sub> (VIII) monomer komplekslerinin uv-vis spektrumlarında (VI) için 237 nm dalga boyunda gözlenen uv bandı molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine, her ikisi için de 283 nm ve 279 nm dalga boyunda gözlenen uv bandları ise  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait olduklarını düşünmekteyiz. NOLMnCl<sub>2</sub> (VI) monomer kompleksinin uv-vis spektrumlarında 316 nm de gözlediğimiz elektronik geçiş L→M

( $\pi \rightarrow e_g$ ) yük transfer geçişine atfedilmektedir. (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Mangan (II) klorür (VI) kompleksinde Mangan(II) iyonu  $d^5$  elektronik düzenine sahip olduğu için oktahedral alanda yarılmamayacağından ligand alan geçişleri gözlenememiştir. (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Nikel(II) klorür (VIII) kompleksinde Nikel(II) iyonu için ise  $d^8$  elektronik düzenindeki elektronik geçişler uv-vis spektrumunda görünür bölgede  ${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  789 nm,  ${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  577 nm,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  666 nm ve  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  496 nm dalga boylarında gözlenmiştir. Bu da bize Nikel(II) iyonunun oktahedral alanda koordine olduğunu göstermiştir (Şekil 3.12 ve Şekil 3.13) [34, 52, 54, 55].

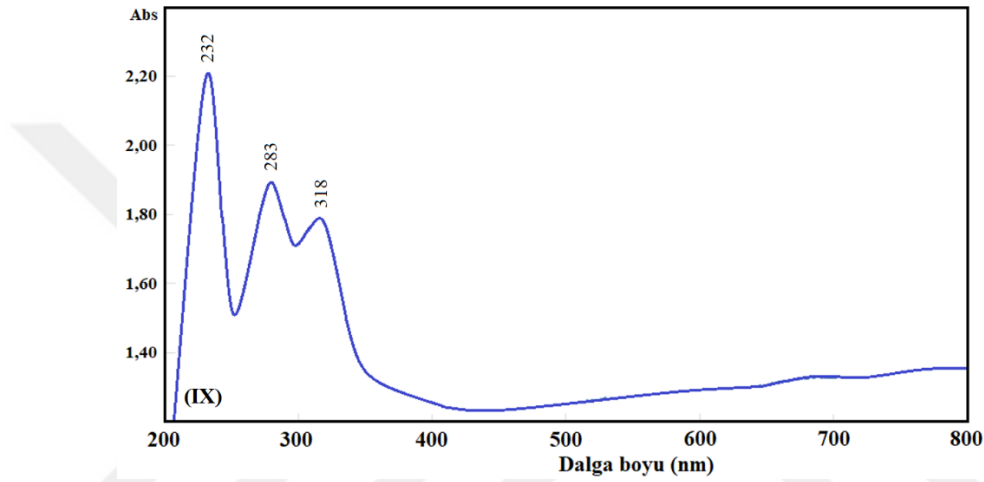


Şekil 3.12. (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Mangan(II) klorür (VI) kompleksinin UV-VIS spektrumu.



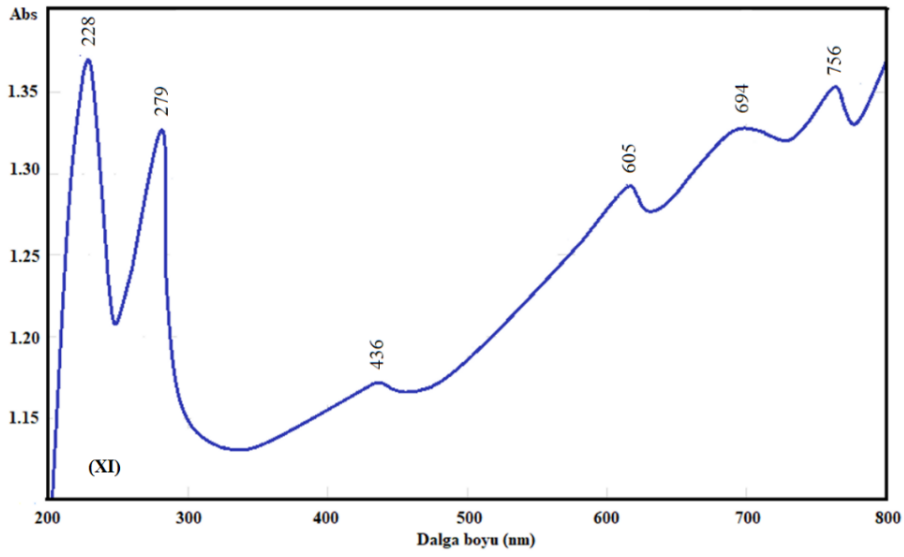
Şekil 3.13. (O,O,O',O'-bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalato) Nikel(II) klorür (VIII) kompleksinin UV-VIS spektrumu.

NOLMnCl<sub>2</sub> (IX) kompleksinin 3,4-dihidroksibenzaldehit polimerlerinin UV-VIS spektrumunda 232 nm dalga boyunda gözlenen uv bandı molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine, 283 nm dalga boyunda gözlenen uv bandı molekül içi  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine aittir. Bu kompleksin uv-vis spektrumunda 318 nm de gözlediğimiz elektronik geçiş  $L \rightarrow M$  ( $\pi \rightarrow e_g$ ) yük transfer geçişine atfedilmektedir. Mangan(II) iyonu  $d^5$  elektronik düzenine sahip olduğu için oktahedral alanda yarıлма olmayacağından ligand alan geçişleri bu bileşik için de gözlenememiştir (Şekil 3.14) [34, 52, 54, 55].

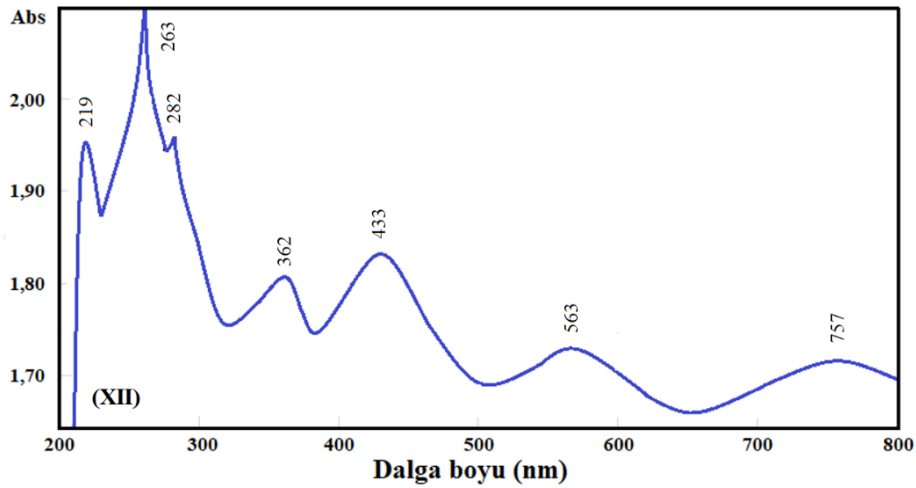


Şekil 3.14. NOLMnCl<sub>2</sub> (IX) kompleksinin 3,4-dihidroksibenzaldehit polimerlerinin UV-VIS spektrumu.

NOLCo(AcO)<sub>2</sub>' nin 3,4-dihidroksibenzaldehit (XI) ve o-fenilendiamin (XII) polimer komplekslerinin uv-vis spektrumlarında sırasıyla 228 nm ve 219 nm dalga boylarında gözlenen uv bandları molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, her ikisi için de sırasıyla 279 nm ve 263, 282 nm dalga boylarında gözlenen uv bandları ise  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine aittir. XII nolu polimer kompleksin uv-vis spektrumlarında 362 nm de gözlediğimiz elektronik geçiş  $L \rightarrow M$  ( $\pi \rightarrow t_{2g}$ ) yük transfer geçişine atfedilmektedir. Bu komplekslerde  $d^7$  elektronik düzenindeki kobalt(II) iyonu için ligand alan elektronik geçişleri uv-vis spektrumunda görünür bölgede sırasıyla  $^4T_{2g} \rightarrow ^4A_{2g}$  geçişi 756 nm ve 757 nm de,  $^4T_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(P)$  geçişi 605 nm ve 563 nm de,  $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4A_{2g}$  694 nm de ve  $^4T_{1g}(F) \rightarrow ^4T_{1g}(P)$  436 nm ve 433 nm dalga boylarında gözlenmiştir. Bu da bize kobalt(II) iyonunun oktahedral alanda koordine olduğunu göstermiştir (Şekil 3.15 ve Şekil 3.16) [34, 52, 54, 55].



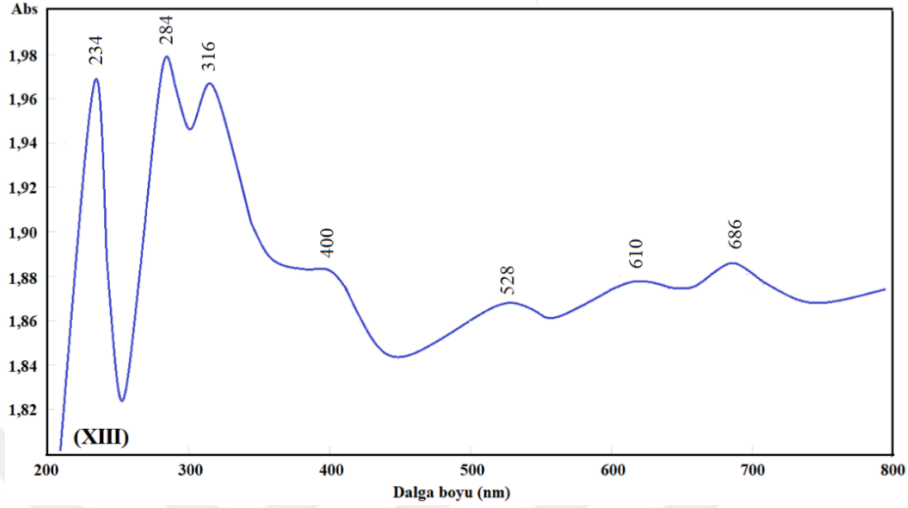
Şekil 3.15. NOLCo(AcO)<sub>2</sub> 3,4-dihidroksibenzaldehit polimer kompleksinin (XI) UV-VIS spektrumu.



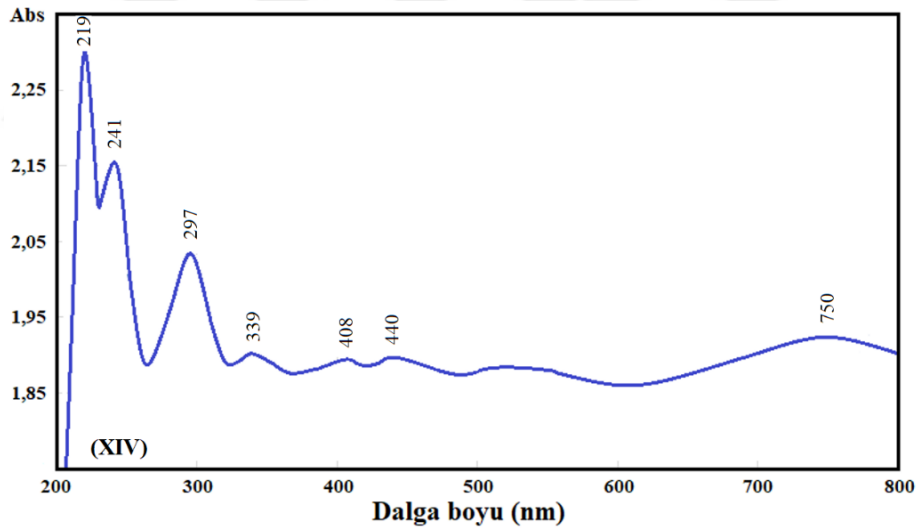
Şekil 3.16. NOLCo(AcO)<sub>2</sub> (XII) kompleksinin o-fenilendiamin polimerlerinin UV-VIS spektrumu.

NOLNiCl<sub>2</sub>'nin 3,4-dihidroksibenzaldehit (XIII) ve o-fenilendiamin (XIV) polimer komplekslerinin uv-vis spektrumlarında sırasıyla 234 nm ve 219, 241 nm dalga boylarında gözlenen uv bandları molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine, her ikisi için de sırasıyla 284 nm ve 297 nm dalga boylarında gözlenen uv bandları ise  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine aittir. Bu komplekslerin uv-vis spektrumlarında sırasıyla 316 nm ve 339 nm de gözlediğimiz elektronik geçişler  $L \rightarrow M$  (sırasıyla  $\pi \rightarrow e_g$  ve  $\pi \rightarrow t_{2g}$ ) yük transfer geçişlerine atfedilmektedir. Bu komplekslerde  $d^8$  elektronik düzenindeki Nikel(II) iyonu için ligand alan elektronik geçişleri uv-vis spektrumunda görünür bölgede sırasıyla  ${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  686 nm ve 750 nm de,  ${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  528 nm ve 524 nm de,  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$  610 nm ve 440 nm de ve  ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$  400

nm ve 408 nm dalga boylarında gözlenmiştir. Bu da bize Nikel(II) iyonunun oktahedral alanda koordine olduğunu göstermiştir (Şekil 3.17 ve Şekil 3.18) [34, 52, 54, 55].



Şekil 3.17. NOLNiCl<sub>2</sub> (XIII) kompleksinin 3,4-dihidroksibenzaldehit polimerlerinin UV-VIS spektrumu.



Şekil 3.18. NOLNiCl<sub>2</sub> (XIV) kompleksinin o-fenilendiamin polimerlerinin UV-VIS spektrumu.

### 3.7. Sonuçlar ve ıkarımlar

1. Bu çalışmada çıkış maddesi olarak 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (Siyanürik klorür) kullanıldı. Siyanürik klorürün sodyum bikarbonat katalizörlüğünde aseton ortamında -5 C’da 5-aminoizoftalik asit ile tek yönlü reaksiyonundan 5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalik asit (III) “NO” elde edildi.
2. NO aseton ortamında KOH katalizörlüğünde +2 C’da epiklorhidrin ile 1:2 mol oranın da reaksiyona sokularak bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat (V) “NOL” elde edildi.
3. Elde ettiğimiz bu monomerik ara ligandın ve hedef ligandın <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR elementel analiz ve ESI-MS spektrumları alınıp analizleri yapılarak yapıları aydınlatıldı.
4. NOL ligandının etanol ortamında 60 C’da MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ve NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O ile etkileşmesinden bis(oksiran-2-ilmetil)-5-(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-ilamino)izoftalat ligandının monomerik kompleksleri (VI, VII ve VIII) elde edildi. Bu monomerik komplekslerin yapıları da FT-IR, elementel analiz, ESI-MS, TGA ve manyetik süssebtibilite analizleri kullanılarak aydınlatıldı. ICP-AES spektroskopisi kullanılarak bu monomerlerin yapılarındaki metal miktarları belirlendi.
5. Elde ettiğimiz bu monomerik kompleksler 1,4-dioksan ortamında DIPEA varlığında 60 C’da 3,4-dihidroksibenzaldehit ve o-fenilendiamin ile polimerleştirilerek oksiran grupları içeren polimerik s-triazin kompleksleri elde edildi. Bu polimerik komplekslerin yapıları da FT-IR, elementel analiz, ESI-MS, TGA ve manyetik süssebtibilite analizleri kullanılarak aydınlatıldı. ICP-AES spektroskopisi kullanılarak bu polimerlerin yapılarındaki metal miktarları belirlendi. Yapılan vizkozimetre ile molekül ağırlığı tayini çalışması sonucu polimerlerin polimerleşme dereceleri belirlendi. Ayrıca bu komplekslerin TGA, UV-Vis ve ESI-MS analizleri yapılarak değeriendirildi.
6. Mn(II) ve Co(II) koordinasyon polimerlerinin ana zincirlerinin 900 C’a kadar bozunmadan kaldığı, Ni(II) koordinasyon polimerlerinin ana zincirlerinin ise 500 C’dan sonra bozunmaya başladığı tespit edildi. Buradan Ni(II) tuzlarının s-triazin polimer zincirlerinin bozunmasında katalitik etki gösterdiği sonucuna varıldı.
7. UV-Vis spektroskopisi ve manyetik moment ölçümlerinden tüm monomerik ve polimerik yapıların yüksek spin düşük alanda oktahedral geometride koordine olduğı tespit edildi.

## KAYNAKLAR

1. Shohamy, D., Myers, C.E., Grossman, S., Sage, J., Gluck, M.A., "The role of dopamine in cognitive sequence learning: evidence from Parkinson's disease" ***Behav. Brain Res.*** 156, 191-199 (2005).
2. Horacek, H., Pieh, S., "The importance of intumescent systems for fire protection of plastic materials" ***Polym. Int.*** 49, 10, 1106-1114 (2000).
3. Lu, F., Astruc, D., "Nanomaterials for removal of toxic elements from water" ***Coord. Chem. Rev.*** 356, 147-164 (2018).
4. Demirci, S., Dogan, A., Turkmen, N.B., Telci, D., Rizvanov, A.A., Sahin, F., "Schiff base-Poloxamer P85 combination demonstrates chemotherapeutic effect on prostate cancer cells in vitro" ***Biomed. Pharmacother.*** 86, 492-501 (2017).
5. Naz, A., Arun, S., Narvi, S.S., Alam, M.S., Singh, A., Bhartiya, P., Dutta, P.K., "Cu(II)-carboxymethyl chitosan-silane schiff base complex grafted on nano silica: structural evolution, antibacterial performance and dyedegradation ability" ***Int. J. Biol. Macromol.*** 110, 215-226 (2018).
6. Al-Hamdani, A.A.S., Balkhi, A.M., Falah, A., Shaker, S.A., "Synthesis and investigation of thermal properties of vanadyl complexes with azo-containing Schiff-base dyes" ***J. Saudi Chem. Soc.*** 20, 487-501 (2016).
7. Wu, J., Chen, L., Fu, T., Zhao, H., Guo, D., Wang, X., Wang, Y., "New application for aromatic Schiff base: high efficient flameretardant and anti-dripping action for polyesters" ***Chem. Eng. J.*** 336, 622-632 (2018).
8. Agathian, K., Kannammal, L., Meenarathi, B., Kailash, S., Anbarasan, R., "Synthesis, characterization and adsorption behavior of cotton fiberbased Schiff base" ***Int. J. Biol. Macromol.*** 107, 1102-1112 (2018).
9. Gonul, I., Ay, B., Karaca, S., Sahin, O., Serin, S., "Novel copper(II) complexes of two tridentate ONN type ligands: Synthesis, characterization, electrical conductivity and luminescence properties" ***Inorg. Chim. Acta***, 477, 75-83 (2018).
10. Roy, S., Mondal, T.K., Layek, A., Saha, R., Sinha, C., "Structure, spectra and electrical conductivity of copper(I) and silver(I) phosphino bridging mixed ligand complexes with coumarinyl Schiff base" ***Inorg. Chim. Acta***, 469, 523-535 (2018).
11. Mahler, J., Rafler, G., "Modified melamine resins for optical applications" ***Opt. Mater.*** 12, 363-368 (1999).

12. Nuyken, O., Scherer, C., Baidl, A., Brenner, A.R., Dahn, U., Gärtner, R., Kaiser-Röhrich, S., Kollefrath, R., Matusche, P., Voit, B., "Azo-group-containing polymers for use in communications technologies" **Prog. Polym. Sci.** 22, 1, 93–183 (1997).
13. Lu, F., Astruc, D., "Nanomaterials for removal of toxic elements from water" **Coord. Chem. Rev.** 356, 147–164 (2018).
14. Hoog, D.P., Gamez, P., Dressen W.L., Reedijk, J., "New polydentate and polynucleating N-donor ligands from amines and 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine" **Tetrahedron Lett.**, 43, 38, 6783-6786 (2002).
15. Patel, H.S., Patel, V.C., "Polyimides containing s-triazine ring" **Eur. Polym. J.**, 37, 11, 2263-2271 (2001).
16. Hua, X., Wang, Y., Xua, M., Zhanga, L., Zhangb, J., Dong, W., "Mechanical testing and reinforcing mechanisms of a magnetic field-sensitive hydrogel prepared by microwave-assisted polymerization" **Polymer Testing**, 71, 344–351 (2018).
17. Gamez, P., Hoog, D.P., Dressen, W.L., Reedijk, J., "New polydentate and polynucleating N-donor ligands from amines and 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine" **Tetrahedron Letters**, 43, 6783 (2002).
18. Bagga, K., Dua, G., Williams, G., Simmonds, R. J. "Synthesis of glycosides in which the aglycon is an N-(Hydroxymethyl)amino-1,3,5-triazine derivative" *Glycoconjugate Journal* 14, 519-521 (1997).
19. Aydemir, F "Bazı s-Triazinlerin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi", **S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi**, 68 sayfa, (2012).
20. Grundmann, C., Kreutzberger, A., "American Cyanamid Co. Unpublished Data", **J. Am. Chem. Soc.**, 76, 632, (1954).
21. Koç, Z.E., "Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi", **S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi**, 196 sayfa, (2006).
22. Dudley, J.R., Thurston, J.T., Kaiser, D.W., Hechenbleikner, I., Schaefer, F.C., Hansen, D.H., "Cyanuric Chloride Derivates. I. Aminochloro-s-triazines", **J. Am. Chem. Soc.**, 73, 2981 (1951).
23. Dudley, H. C., "New Compounds. Gallium Citrate and Radio-gallium ( $Ga^{72}$ ) Citrate<sup>1,2</sup>" **J. Am. Chem. Soc.**, 72, 3822 (1950).
24. Patel, P.M., Patel, S.K., Patel, K.C., "Synthesis and characterization of polyesters based on s-triazine", **Eur. Polym. J.**, 36, 861-865 (2000).

25. Uysal, Ş., Uçan, H.I., “The synthesis and characterization of single substitute melamine cored Schiff bases and their [Fe(III) and Cr(III)] complexes” *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 68, 1, 165-173 (2010).
26. Uysal, Ş., Uçan, H.I., “The Synthesis and Characterization of Melamine Based and [Fe/CrSalen] or [Fe/CrSalophen] Capped Polimer Schiff Base Complexes” *J Inorg Organomet Polym.*, 20, 4, 720-726 (2010).
27. Uysal, Ş., “Synthesis of melamine based polymer complexes and their thermal degradations and magnetic properties” *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 76, 1-2, 223-230 (2013).
28. Karataş, E., Uçan, H.I., “The Synthesis and Characterization of s-Triazine-Cored and [Fe(III)Salen]-Capped Polymer Complexes” *J Inorg Organomet Polym*, 21, 688–693 (2011).
29. Dinari, M., Haghighi, A., “Synthesis and characterization of new heat-resistant polyamides bearing an s-triazine ring under green conditions”, *J Polym Res*, 24, 29, 2-9 (2017).
30. Yılmaz, E., “Epoksi/Kaolin kompozitlerinin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi *S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 65 sayfa, (2013).
31. Mc Aninch, I.M., Palmese, G.R., Lenhart, J.L., La Scala, J. J., “Epoxy-amine networks with varying epoxy polydispersity” *J. App. Polym. Sci.*, 41503 (2015) DOI: 10.1002/APP.41503
32. Maruszewski, K., Strek, W., Jasiorski, M., v.d., “Technology and applications of sol-gel materials” *Radiation Effects and Defects in Solids*, 158, 439–450 (2003).
33. Yüksel, K.Ş., “Epoksi-fonksiyonelli silikat içerikli polimer nanokompozitlerin sentezi ve Karakterizasyonu” *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 72 sayfa, (2015).
34. Tekin, O., Uysal, Ş., “Synthesis and Characterizations of s-Triazine Polymeric Complexes Including Epoxy Groups: Investigation of Their Magnetic and Thermal Properties” *J Inorg Organomet Polym*, (2019) (Baskıda). Doi: 10.1007/s10904-019-01132-0
35. Seghier, S., Belbachir, M., “Green Polymerization of 4-(Oxiran-2-ylmethyl)-morpholine” *Arab J Sci Eng*, 41, 2171–2177 (2016).
36. Kaya, İ., Gül, M., “Synthesis, characterization and some properties of epoxy resins containing azomethine bonding” *Chinese J. Polym. Sci.*, 31, 8, 1087-1095 (2013).

37. Hansen, K.B., Leighton, J.L., Jacobsen E.N., "On the mechanism of asymmetric nucleophilic ring-opening of epoxides catalyzed by (salen)Cr<sup>III</sup> complexes" **J. Am. Chem. Soc.**, 118, 10924-10925 (1996).
38. Q. Fang, X. Ding, X. Wu, L. Jiang, Synthesis and characterization of a novel monomer containing two allylphenoxy groups and one s-triazine ring and the properties of its copolymer with 4,4'-bismaleimidodiphenylmethane (BMDPM), **Polymer**, 42 (2001) 7595–7602
39. Uysal, S., Koc, Z.E., "Synthesis and characterization of dendrimeric melamine cored [salen/salophFe(III)] and [salen/salophCr(III)] capped complexes and their magnetic behaviors" **J. Hazard. Mater.**, 175 (1-3) 532-539 (2010).
40. Koç Z.E., Uçan H.İ., "Complexes of iron(III) salen and saloph Schiff bases with bridging 2,4,6-tris(2,5-dicarboxyphenylimino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazine and 2,4,6-tris(4-carboxyphenylimino-4'-formylphenoxy)-1,3,5-triazine", **Transit. Met. Chem.**, 32: 597-602 (2007).
41. Koc, Z.E., Uysal, S., "Synthesis and characterization of dendrimeric bridged salen/saloph complexes and investigation of their magnetic and thermal behaviors", **Helv. Chim. Acta**, 93, 5, 910-919 (2010).
42. Uysal, Ş., Koç, Z.E., "Synthesis and characterization of dopamine substitute tripodal trinuclear [(salen/salophen/salpropen)M] (M=Cr(III), Mn(III), Fe(III) ions) capped s-triazine complexes: Investigation of their thermal and magnetic properties", **J. Mol. Struct.**, 1109: 119-126 (2016).
43. Koç, Z.E., Uysal, Ş., "Synthesis and Characterization of Tripodal Oxy-Schiff base (2,4,6-Tris(4-Carboxymethylenephanylimino-4'-formylphenoxy)-1,3,5-triazine) and the Thermal and Magnetic Properties of its Fe(III)/Cr(III) Complexes", **J Inorg Organomet Polym**, 21, 3, 400-406 (2011).
44. Uysal, Ş., Koç, Z.E., Çelikkilek, Ş., Uçan, H.İ., "Synthesis of star-shaped macro molecular schiff base complexes having melamine cores and their magnetic and thermal behaviors", **Synth. Commun.**, 42, 7, 1033-1044 (2012).
45. Uysal, Ş., Uçan, H.İ., "The synthesis and characterization of 2,4,6-tris(3,4-dihydroxybenzimidino)-1,3,5-triazine and its [salen/salophenFe(III)] and [salen/salophenCr(III)] capped complexes", **J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.**, 65, 3, 403-409 (2009).
46. Uysal, Ş., Uçan, H.İ., "The synthesis and characterization of melamine based Schiff bases and its trinuclear [salen/salophenFe(III)] and [salen/salophenCr(III)] capped complexes", **J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.**, 65, 3, 299-304 (2009).
47. Uysal, S., Kurşunlu, A.N., "The Synthesis and Characterization of Star Shaped Metal Complexes of Triazine Cored Schiff Bases: Their Thermal Decompositions and Magnetic Moment Values", **J Inorg Organomet Polym**, 21, 2, 291-296 (2011).

48. Koç, Z.E., “Complexes of iron(III) and chromium(III) salen and salophen Schiff bases with bridging 1,3,5-triazine derived multidirectional ligands” *J. Heterocyclic Chem.*, 48, 4, 769-775 (2011).
49. Uysal, Ş., Koç, Z.E., “The synthesis and characterization of (MSalen/salophen/saldeta/salpy) [M=Fe(III) or Cr(III)] capped heteromultinuclear schiff bases-dioxime Ni(II) complexes: Their thermal and magnetic behaviours” *J. Mol. Struct.*, 1165, 14-22 (2018).
50. Mahapatra, S.S., Karak, N., “s-Triazine containing flame retardant hyperbranched polyamines: synthesis, characterization and properties evaluation” *Polym. Degrad. Stab.*, 92, 947 (2007).
51. Gao, C., Yan, D., “Hyperbranched polymers: from synthesis to applications” *Prog. Polym. Sci.* 29, 183 (2004).
52. İşçi, B., Uysal, Ş., “The synthesis and characterization of [M(salen/salophen/saldeta)] [M=Cr(III), Mn(III) or Fe(III)] capped s-triazine cored tripodal trinuclear Schiff bases complexes” *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 92, 3-4, (2018).
53. Kopel, P., Sindelar, Z., Klicka, R., “Complexes of iron(III) salen and saloph Schiff bases with bridging dicarboxylic and tricarboxylic acids”, *Transit. Metal Chem.* 23, 2, 139–142 (1998).
54. Lever, A.B.P., “Charge transfer spectra of transition metal complexes” *J. Chem. Educ.*, 51, 612-616, (1974) DOI:10.1021/ed051p612
55. Uysal, S., Kurşunlu, A.N., “The Synthesis and Characterization of Star Shaped Metal Complexes of Triazine Cored Schiff Bases: Their Thermal Decompositions and Magnetic Moment Values”, *J Inorg Organomet Polym*, 21, 2: 291-296 (2011).

## **ÖZGEÇMİŞ**

1991 Karabük doğumlu Neslihan ORHAN ilköğretim ve ortaöğretim tahsilini Karabük’ de tamamladı. 2015 yılında Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim dalından mezun olduktan sonra yine 2015 yılında Gaziosmanpaşa Üniversitesi Eğitim Fakültesin den Pedagojik Formasyon belgesi aldı. Karabük ilinde çeşitli okullarda ücretli öğretmenlik yaptı. Şu an Karabük ilinde özel bir kurum da Fen Bilgisi Öğretmeni olarak görev yapmaktadır. Ultraviyole görünür bölge spektrometresi, Infrared spektrometresi, X-ray spektrometresi, Nükleer manyetik rezonans spektrometresi ve Atomik absorpsiyon spektrometresi cihazlarını kullanabilmektedir. 2015 yılında Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Polimer Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Öğrenimine başladı ve halen devam etmektedir.

## **ADRES BİLGİLERİ**

Adres : Kayabaşı Mah. Engin Sok. Özkara Sitesi No 25/21 Merkez/KARABÜK  
Tel : 0 546 651 78 60  
E-posta : Neslihan.orhan91@gmail.com