



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

s-TRİAZİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ ve ONLARIN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Sema YILDIRIM

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Kasım-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

s-TRİAZİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ ve ONLARIN BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Sema YILDIRIM

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ

2014, 72 sayfa

Jüri
Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Doç. Dr. Nuriye KOÇAK

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak trikloromelamin kullanıldı. Trikloromelamin, sodyum karbonat ve tetrahidrofuranlı ortamda etanolamin ile reaksiyona girerek, 2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin **[MCMEA]** ve 2,4,6-tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCMEA]** elde edildi. Aynı zamanda trikloromelamin ile tetrahidrofuranlı ortamda 4-aminofenol ile reaksiyona girerek 2,4,6-tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCM4AF]** elde edildi.

Etanollü ortamda çözülmüş, , 2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin ve 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin ligandlarına, etanolde çözülmüş olan Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) asetat tuzları ilave edilerek renkli kompleksler elde edildi. Bunun yanında, 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin ligandına, [Fe(salen)]Cl ve [Mn(salen)]Cl ligandlarının eklenmesiyle tek oksijenle koordine olmuş tripodal komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi.

Sonuç olarak, üç farklı ligand ve kompleksleri izole edilerek, elementel analizleri, FT-IR, ^{13}C-NMR ve manyetik susseptibiliteleri alınarak yapıları aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: s-Triazin, Salen, Trikloromelamin, Geçiş Metal Kompleksleri

ABSTRACT

MS THESIS

THE SYNTHESIS of s-TRIAZINE COMPOUNDS and INVESTIGATION of SOME of THEIR METAL COMPLEXES

Sema YILDIRIM

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN CHEMISTRY

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

2014, 72 Pages

Jury
Assoc. Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Assoc. Prof. Dr. Nuriye KOÇAK

In this study, trichloromelamine was used as a starting material. 2-(chloroamino)-4,6-di(hydroxyethylhydrazino)-1,3,5-triazin **[MCMEA]** and 2,4,6-Tris(hydroxyethylhydrazino)-1,3,5-triazine **[TCMEA]** was obtained from the reaction of trichloromelamine with ethanolamine in the presence of sodium carbonate of tetrahydrofuran. At the same time, 2,4,6-Tris(p-hydroxyphenylhydrazino)-1,3,5-triazine **[TCM4AF]** was obtained from the reaction of trichloromelamine with 4-aminophenol in the presence of tetrahydrofuran.

The colored complexes were precipitated by the addition of acetate salts of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) to the solution of 2,4,6-Tris(hydroxyethylhydrazino)-1,3,5-triazine dissolved in ethanol. In addition to this, 2,4,6-Tris(p-hydroxyphenylhydrazino)-1,3,5-triazine of ligand, dissolved in ethanol [Fe(salen)]Cl, [Mn(salen)]Cl, ligands were obtained by adding a single oxygen-coordinated complexes were tripodal.

In conclusion, two different ligands and their complexes were isolated and their structures were characterized by FT-IR and ^{1}H NMR spectra, elementary analysis and magnetic susceptibility.

Keywords: s-Triazines, Salen, Trichloromelamine, Transition Metal Complexes

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans tez çalışmalarımın planlanması, yürütülmesi ve sonuçlandırılmasında yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen danışmanım Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, Kimya Bölüm Başkanı Prof.Dr. Halil İsmet UÇAN'a, Anorganik Kimya Anabilim Dalı çalışma arkadaşlarıma ve Kimya Bölümü Öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

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

Beni yetiştiren, hayatsal sürecimde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen başta annem ve babam olmak üzere ve tez çalışmalarım boyunca benden desteğini esirgemeyen arkadaşlarım Çiğdem BAŞBAKICI ve Dilber DENİZ 'e, ve hayatımın her anında yanında olan halam ve enişteme teşekkürü bir borç bilirim.

Sema YILDIRIM
KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1.s-Triazinler 1
1.1.1.s-Triazinler ve sınıflandırılması 2
1.1.2.Klora s-triazin reaksiyonları 4
1.2.Melamin Türevleri 21
1.2.1.Melamin ve türevlerinin genel özellikleri 21
1.2.2.Melamin türevlerinin spesifik reaksiyonları 22
1.2.3. Melamin türevlerinin kullanım alanları 24
1.2.4. Melamin türevlerinin kompleksleri ve kristal yapıları 28

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **37**

2.1. Literatür Özetleri 37
2.2. Çalışmanın Amacı 39

3. MATERYAL VE YÖNTEM **41**

3.1. Kullanılan Maddeler 41
3.2.Kullanılan Aletler 41

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA **41**

4.1. Deneysel Bölüm 41
4.1.1. 2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin [MCMEA] sentezi 42
4.1.2. 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin [TCMEA] sentezi 42
4.1.3. 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin [TCM4AF] sentezi 43
4.1.4. Salen Ligandının Sentezi 44
4.1.5. [Fe((III)/Mn(III)(salen)]Cl komplekslerinin sentezi 44
4.1.6. 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin Fe(III), Mn(III) komplekslerinin sentezi 45
4.1.7. 2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin'in [MCMEA] Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) Komplekslerinin Sentezi 46
4.1.8. 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) Komplekslerinin Sentezi 47

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER **48**

5.1 Sonuçlar 48
5.2 Öneriler 51

KAYNAKLAR 52

EKLER 56

EK-1 Sentezlenen bileşiklerin FTIR, ^{13}C NMR spektrumları ve Fujiwara testleri aşağıda verilmiştir 56
EK-1a FTIR Spektrumları 56
EK-1b ^{13}C NMR Spektrumları 60
EK-1c Fujiwara Testi Sonuçları 61
EK-2 Tablo1. Ligandların ve Bunların Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri 62

ÖZGEÇMİŞ 63

KISALTMALAR

AM-PS	Aminometil Polistiren
BM	Bohr Manyetosu
CS	Çekirdek Kabuğu Sentezi
DIPEA	N,N-Diizopropilenetilamin
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC	Gas Chromatography
^{1}H NMR	Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance
HMM	Hekzometilmelamin
HMPMM	Hidroksimetilpentametilmelamin
MA	Melamine
MCMEA	2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin
MF	Melamin-Formaldehit
MS	Mass Spectrometry
PS	Sülfolanmış Partiküller
PMM	Polimer bağlı Melamin
PMMCu	Polimer baplı Melamin Cu(II) Kompleksi
TCM	Trichloromelamine
TCM4AF	2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin
TCMEA	2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
THM	Termal Hidroliz ve Metilasyon
UV	Ultra Violet

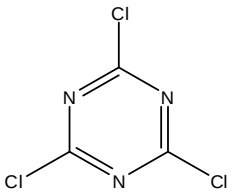
1. GİRİŞ

Heterosiklik bileşikler, halkalarındaki bir ya da birkaç karbon atomunun yerini başka element atomlarının aldığı bir ya da birden çok halkalı organik kimyasal bileşikler sınıfıdır. Nükleik asitler, vitaminler, hormonlar ve pigmentler gibi bazı doğal bileşikler ile ilaçlar, böcek ve ot öldürücüler, boyarmaddeler ve plastikler gibi sanayi ürünleri bu sınıfın en önemli üyeleridir.

Karbon atomlarının zincir gibi birbirine eklendiği halkasız bir bileşikte, iki uçtaki atomların bağlanmasıyla halkalı ya da çevrimsel(siklik) bir bileşik oluşur. Heterosiklik bileşiklerde, halkadaki bir ya da birkaç karbon atomunun yerini başta oksijen, azot ve kükürt olmak üzere başka elementlerin atomları alır; halkadaki bu değişik atomlara hetero atomlar denir (Koç, 2006).

1.1. s-Triazinler

Triazinler bir benzen halkasındaki üç karbonla, azot atomlarının yer değiştirmesi sonucu oluşan heterosiklik bileşiklerdir. Aromatik halka adlandırması göz önüne alındığında bu bileşik için 1,3,5-triazin de denilir. Ayrıca simetrik yapıda oldukları için sym olarak kullanıldı daha sonra kısaltılarak kısaca s-triazin adı verildi (Şekil 1.1.1).



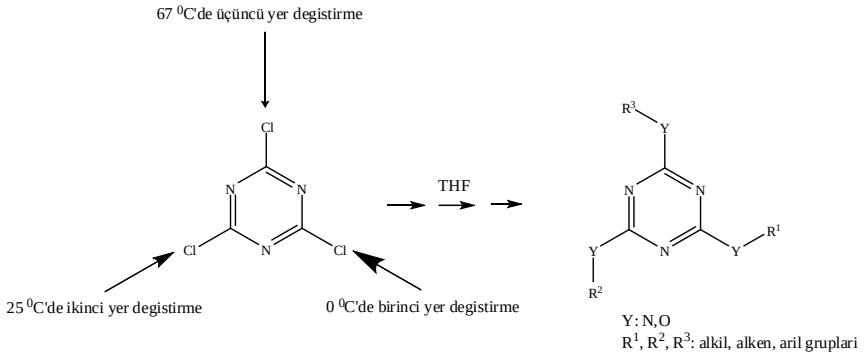
Şekil 1.1.1. s–Triazin molekülü

Bazı adlandırmalar yapılırken karşımıza siyanürik kelimesi çıkar. Bunun sebebi bu maddenin ürik asitten yola çıkılarak elde edilmesidir ve bünyesinde bulunan siyano gruplarından dolayı Diels ve Licthe 1926 yılında ilk kez siyanürik adlandırmayı kullanmıştır.

Çalışmalar sonucunda çok çeşitli 1,3,5-triazin türevlerinin elde edildiği ve elde edilen türevlerin endüstride geniş bir kullanım alanına sahip oldukları literatürlerde belirtilmektedir (Gamez ve arkadaşları 2002). Ayrıca son yıllarda s-triazin türevlerinin

antitümör, antiviral etkilerinin ortaya çıkmasıyla farmakolojik alanında da önemli bir yere sahip oldukları belirlenmiştir (Koç ve ark., 2010, Simmonds ve ark.,1997).

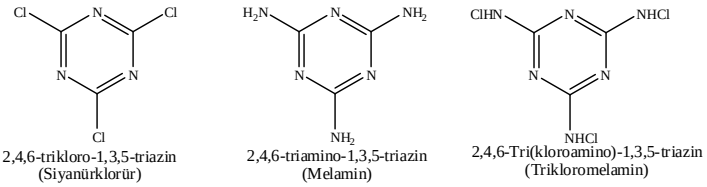
Literatür bilgilerine baktığımız zaman s-triazin türevleri sıcaklık kontrolünde klor atomlarının yer değiştirebilmesinden dolayı genellikle 2,4,6-trikloro-s-triazinden yola çıkılarak elde edilir. 2,4,6-trikloro-s-triazin aromatik, primer ve sekonder aminlerle de sübstitütasyon reaksiyonları vererek çeşitli s-triazin türevlerinin oluşmasını sağlar (Şekil 1.1.2) (Koç, 2010).

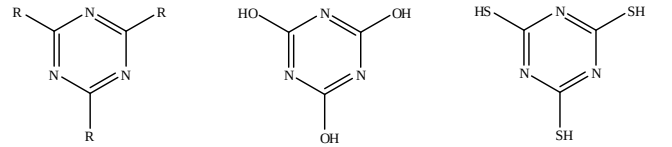


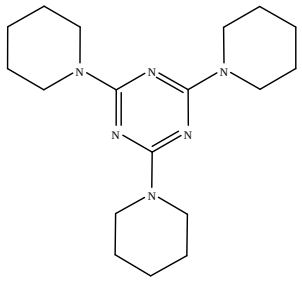
Şekil 1.1.2. 1,3,5-triazinlerin kademeli reaktivitesi

1.1.1.s-Triazinler ve sınıflandırılması

s-Triazinler 2,4,6-trisübstitüe-1,3,5-triazin olarak adlandırılırlar. Bilinen en önemli triazinler şekil 1.1.3 de gösterilmiştir.

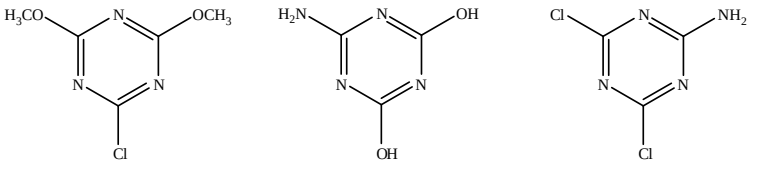


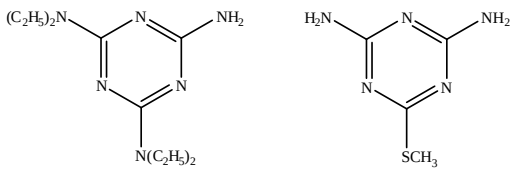




Şekil 1.1.3. s-triazin bileşiklerine örnekler

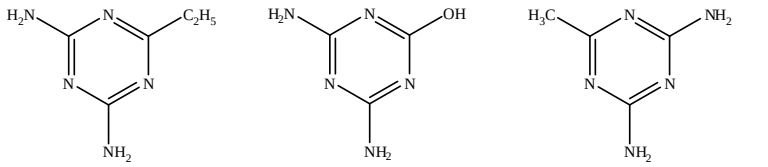
Fakat her bileşik adlandırılırken siyanürik adlandırma yapılamaz. Bunun sebebi ise; bu bileşiklerin farklı fonksiyonel grup içermesinden kaynaklanmaktadır. Tek bir grup farklı olabileceği gibi bütün gruplar da birbirinden farklı olabilir. Bunlara örnek olarak şekil 1.1.4 deki yapılar gösterilebilir.





Şekil 1.1.4. Farklı fonksiyonel gruplu s-triazin molekülleri.

s-Triazin bileşiklerinin diğer önemli bir grubu da 2-sübstitüe-4,6-diamino-s-triazin'dir. Burada fonksiyonel grup olarak; hidrojen, alkil veya aril grupları olabilir. Genel isimlendirme olarak "Guanamin" denilmektedir (Şekil 1.1.5).



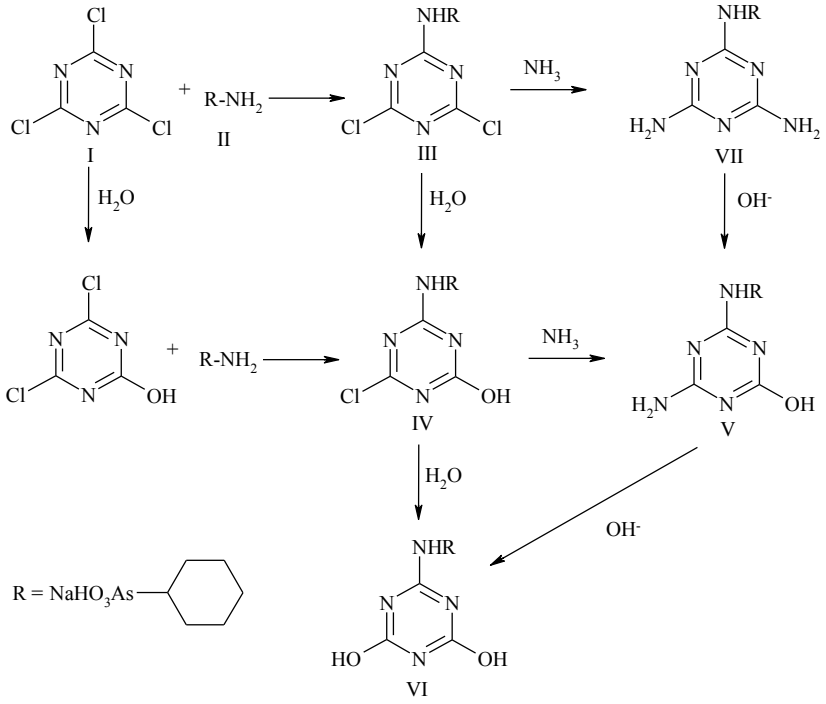
Şekil 1.1.5. s-Triazin moleküllerinin Guanamin yapıları

1.1.2.Kloro s-triazin reaksiyonları

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

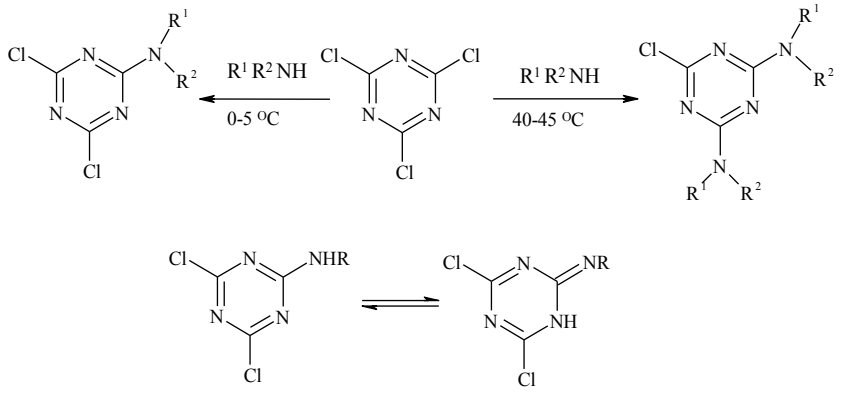
Tillitson ve arkadaşları tarafından 1994 yılında ilk cesaret verici deneysel ve klinik çalışmalar 2-(4-arsenoanilino)-4-6-diamino-s-triazine(VII) ve türevleri ile yapılmıştır. Bu bileşiklerin antmikrobial çalışmaları çok olumlu sonuçlar vermiştir. Aşağıdaki şemada verilen orjinal reaksiyon, yüksek sıcaklık, basınç altında ve bazik ortamda, sulu amonyak, siyanür klorür ve aminobenzenarsenik asitin reaksiyonlarını içermektedir. Daha yüksek oranlarda madde kullanımı safsızlıklar ve reaksiyon oluşmamasına neden olmuştur. Bu başarısızlığın en önemli sebeplerinden biri de yeni kristallenmiş taze siyanür klorür kullanılmamasıdır. Siyanür klorür (I), P-arsanil asit (II) ile 2-(4-arsenoanilino)-4,6-dikloro-s-triazine (III) elde edilmiştir. Buna uygun olarak su ile 4-kloro-6-hidroksi bileşiği sentezlenmiştir. Buna ilaveten amonyak ile basınç altında (V) ve (VI) hidrolitik ürünleri sentezlenmiştir. Bu ürünlerin fiziksel özellikleri birbirlerine çok benzemesine rağmen gerçekte kimyasal olarak çok farklı ürünlerdir.

Bu reaksiyonların yanında başka ürünlerden de bahsedilebilir. p-arsanilik asitin benzer türevleri olan siklik siyano ve guanidin ile p-bromobenzenarsenik asitin disiyanamit, guanidin, biguanidin, siyanojen halojenürler ve siyanamit bileşikleri 2-kloro-4,6-diamino-s-triazine ile p-arsenilik asitin kondensasyon reaksiyonu gibi alkali ortamda sentezlenebilmektedir (Reaksiyon 1.1.1).



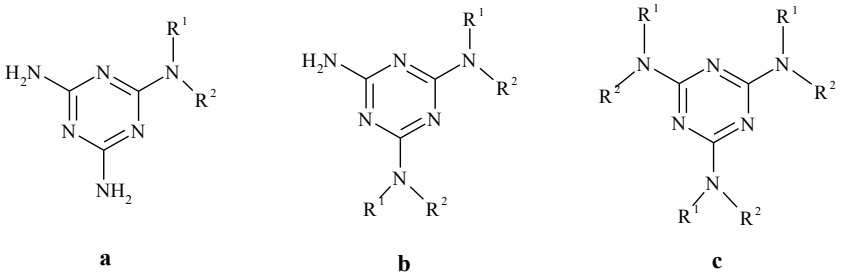
(1.1.1.)

Bu çalışmalar sonucunda Dudley ve arkadaşları 1951 yılında bir dizi reaksiyonla siyanür klorür türevlerine ait zincirleme yayınlar ortaya koymuştur. 2-amino-4,6-dikloro-s-triazine Diels metoduyla değişik şartlarda hazırlanmıştır. Dudley, susuz şartlar altında aminler ve amonyağın siyanür klorür ile reaksiyonlarını başarmak için zaruri bir şart olmadığını ileri sürmüştür. Eğer siyanür klorür saf değilse, sadece su olması yeterli bir şart değildir. Fakat bunun gerçekleştirilmesi çok zor değildir. Buzlu su içinde dioxan veya aseton çözeltisi ile siyanür klorürü saflaştırmışlardır. Böylece sulu sistemler kullanarak yüksek verimde kolayca saf ürünler elde etmeyi başarmışlardır. Bu tür reaksiyonlarda asıl önemli olan hususlardan biri de ortamda meydana gelen HCl asitin nötralizasyonu için NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ gibi bazların kullanılması gerekmektedir. 2-amino-4,6-dikloro-s-triazine aminlerle reaksiyonlarında tek yönlü düşünüldüğü için düşük sıcaklıklar yeterli olmaktadır. Fakat 2,4-diamino-6-kloro-s-triazine gibi çift yönlü amin ile reaksiyonlarında daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır (Dudley ve ark. 1951) (Reaksiyon 1.1.2).



(1.1.2.)

Dudley ve arkadaşları ek olarak siyanürik klorürün amonyak ve aminlerle bir ve iki yönlü yer değiştirebileceği gibi tüm klor atomlarının da yüksek sıcaklıklarda yer değiştirebileceğini ileri sürmüştür. Böylece basit alifatik ve aromatik melaminleri (a,b,c) sulu ortamda yüksek verimle elde etmeyi başarmıştır. Reaksiyon ortamı olarak suyun kullanımı klorotriazinlerin hidrolizi için önemli bir sebep değildir ve ürünün elde edilmesi için büyük kolaylık sağlar. Genellikle sübstitüe melaminlerin oluşumu 80-100 ^{o}C'de gerçekleşmiştir. Uçucu sıvı aminler reaksiyon ortamında kullanıyorsa bu işlemlerin basınç altında gerçekleşmesi gerekmektedir. Diğer taraftan üç yönlü sübstitüe reaksiyonlar 100 ^{o}C ve uzun reaksiyon periyotlarına ihtiyaç vardır. Alkil melaminler zayıf bazik oldukları için reaksiyon sonucunda meydan gelen HCl asidi nötralize etmek için ya daha fazla amin ilave etmek gerekir ya da NaOH gibi bir baz kullanılması gerekmektedir (Dudley ve ark. 1950) (Şekil 1.1.6).



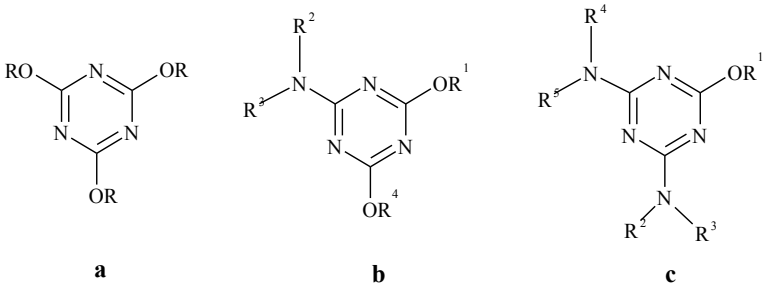
Şekil 1.1.6. Siyanürik klorürün amonyak ve aminlerle bir, iki ve üç yönlü yer değiştirmesi

Dudley ve arkadaşları tarafından 1950 yılında yapılan diğer çalışmalarda alkoksi-s-triazinler, ariloksi-s-triazinler ve vinilamino-s-triazinler elde edilmiştir.

2-alkoksi-4,6-diamino-s-triazinler geniş bir seri olarak Banks ve arkadaşları tarafından ilk kez sentezlenmiştir. Hofmann tarafından da benzer çalışmalar yapılmıştır. Kloro-s-triazinlerin alkollü ortamda sodyum alkoksit ile reaksiyonu gerçekleşmiştir.

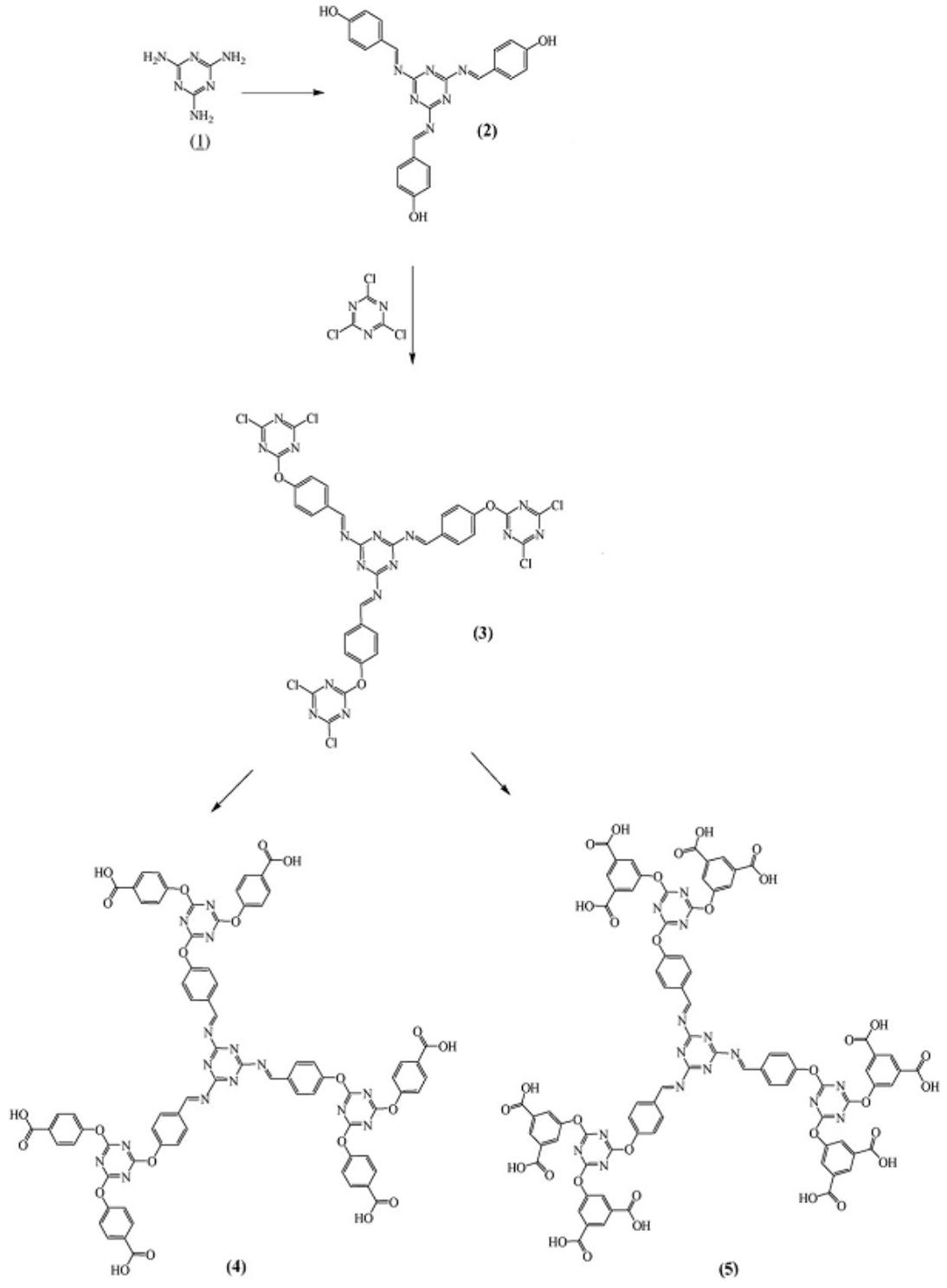
Alkolle kloro-s-triazinlerin reaksiyonunda sıvılaştırılmış olarak kuru HCl ya da Na_2CO_3 kullanımından bahsetmişlerdir. Fakat bu metotlar ikinci derecede önemlidir. Dudley ve arkadaşlarının (1950) ilk çalışmalarında 2,4-dimetoksi-6-anilin-s-triazin ve 2-amino-4,6-dimetoksi-s-triazin bileşikleri Hofmann metodu ile çalışılarak s-triazin türevleri sentezlenmiştir. 2-alkoksi-4,6-diamino-s-triazin ise Banks ve arkadaşları tarafından belirlenen yöntemle sentezlenmiştir ve aynı sonuçlara ulaşılmıştır. Ancak yapılan çalışmalarda verimi artırmak için sodyum hidroksit a, b, c yapılarının büyük numaralı olanlarının hazırlanmasında daha az pratik olan sodyum alkoksit yerine kullanılmıştır. Asit akseptörü olarak sodyum karbonat veya üçüncül aminlerin kullanımı da yeterlidir. Sodyum karbonat siyanurik klorür hızlı reaksiyonunu yavaşlatmak için düşük trialkilsiyanuratların hazırlanmasında tercih edilmiştir. Fakat sodyum hidroksit büyük esterlerin hazırlanmasında daha etkilidir. Bunun yanında 2-amino-4,6-dikloro-s-triazine ve onun mono-N-sübstitüe türevleri göz ve burun için tahriş edici özelliği tespit edilmiştir. Fakat 2,4-dialkoksi-6-amino-s-triazinlerde fark edilebilir zararlı bir etkiye rastlanmamıştır.

Kloro-s-triazinlerdeki klor atomlarının yer değiştirmesi iki faktöre dayalıdır. Bunlar uygun sıcaklık ve baz kullanımıdır. Alkoksi atomlarıyla klor atomlarının yer değiştirmesi basamaklar halinde gerçekleşmektedir. 2,4-dikloro-6-metoksi-s-triazin ve 2-kloro-4,6-dimetoksi-s-triazin uygun sıcaklıkta sodyum bikarbonatın alkoldeki çözeltisi ile syanürik klorürün reaksiyonu iyi verimle sağlanabilmiştir. Ayrıca 2-alkoksi-4-amino-6-kloro-s-triazine sodyum karbonatın allil alkoldeki karışımı ile 2-amino-4,6-dikloro-s-triazinden hazırlanmıştır (Dudley ve ark. 1950) (Şekil 1.1.7).



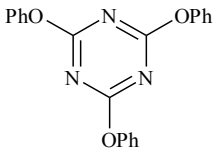
Şekil 1.1.7. Alkoksi atomlarıyla klor atomlarının basamaklar halinde yer değiştirmesi.

İki farklı heterosiklik yapıda olan siyanür ve melamin kullanılarak 2010 yılında Koç ve arkadaşları tarafından Schiff bazı sentezlenerek tripodal ligand ve kompleksler elde edilmiştir (Reaksiyon 1.1.3).



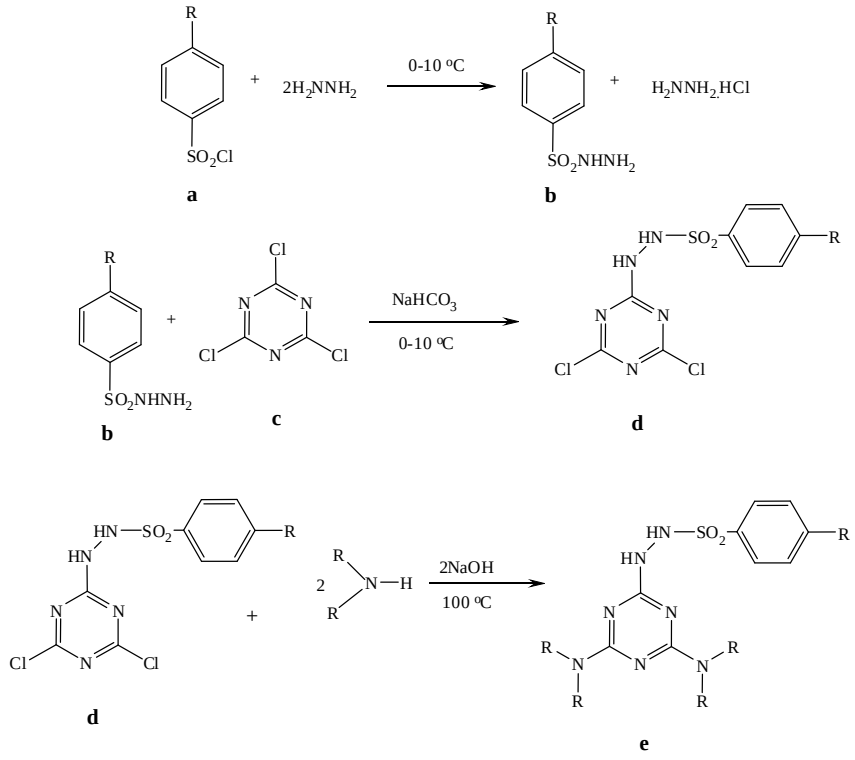
(1.1.3)

İlk olarak ariloksi-s-triazin Hofmann tarafından rapor edilmiştir. Hofmann, siyanür klorürün fenol içindeki sodyum fenoksit ile reaksiyonunu meydana getirmiştir. Otto ise α- ve β- naftol ve alkil fenollerden triaril siyanurat serisi hazırlamıştır. Otto, ekivalent miktarda sodyum fenoksit kullanarak siyanür klorürden elde edilen 2,4-diamino-6-kloro-s-triazin ile 2,4-diamino-6-fenoksi-s-triazine oluşturmuştur. Klason, siyanür klorürün alkol ve fenolle olan reaksiyonlarını sınıflandırmıştır. Siyanür klorürün çözücü olmadan α-naftol reaksiyonu 140 ^{o}C'de ya da katalizör ile 2,4,6-tris(4-hidroksi-1-naftil)-s-triazin elde edilmiştir. -5 ^{o}C ile 15 ^{o}C arasında karbondisülfit ile 2-kloro-4,6-bis(4-hidroksi-1-naftil)-s-triazine elde etmiştir (Thurston ve ark. 1950) (Şekil 1.1.8).



Şekil 1.1.8. Siyanür klorürün fenol içindeki sodyum fenoksit ile reaksiyonu.

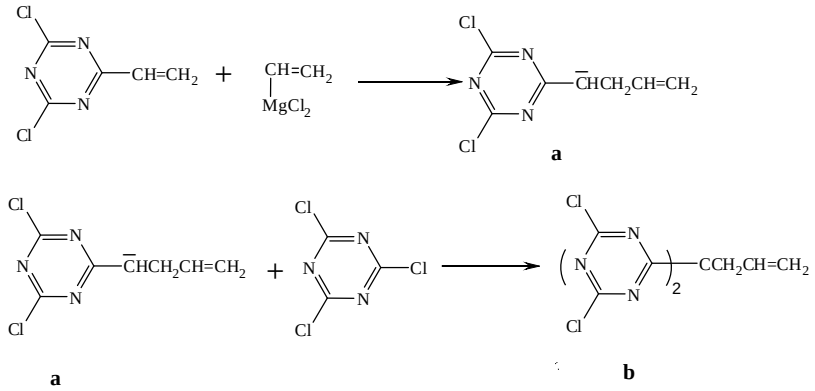
Dalelio (1959) tarafından s-triazinlerin N-sülfonamid türevlerinden farmokolojik özellikteki arilsülfonilhidrazit türevleri başka bir seri olarak sentezlenmiştir. Arilsülfonilhidrazin(b) bir molü ile siyanür klorür (c) 0-10 ^{o}C'de dioksan çözücüsünde sodyumbikarbonat ile 2,4-dikloro-6-(arilsülfonilhidrazit)-s-triazin (d) elde edilmiştir. Bu bileşikler sulu dioksandan iyi verimle elde edilmiştir. Triazin merkezli klor atomlarının ortamda kalması yüzünden safsızlıklar meydana gelmektedir. Bu dikloro-s-triazinin saflaştırılması zor olmasına rağmen su ve toluen ile yıkandığı zaman ürünün saflaştırılması mümkün olmuştur. Bunun yanında bu saflaştırma sırasında madde kaybı da çok olmaktadır. Elde edilen saf ürün analiz için yeterli sonuçları vermektedir, fakat hidratlar sonuçları etkilemektedir. Bu yüzden ürünün 50-100 ^{o}C'de vakum altında kurutulması gerekmektedir. Daha sonra 2,4-dikloro-6-arilsülfonilhidrazit-s-triazin (d) sekonderaminler ile 100 ^{o}C (geri soğutucu sıcaklığı) hidroklorür asit akseptörü olarak sulu sodyum hidroksit kullanarak de 2,4-diamin-6-(arilsülfonilhidrazit)-s-triazin (e) sentezlenmiştir. Fakat sulu dikloro-s-triazin dietilamin reaksiyon ürünü ya çok az ya da hiç sonuç vermemiştir. Bu sorunu bertaraf etmek için ortamda çözücü olarak toluen ve hidroklorik asit akseptörü olarak dietilaminin fazlası kullanıldığı zaman arzu edilen miktarda ve temiz ürün elde edilmiştir (Dalelio ve ark. 1959) (Reaksiyon 1.1.4).



(1.1.4)

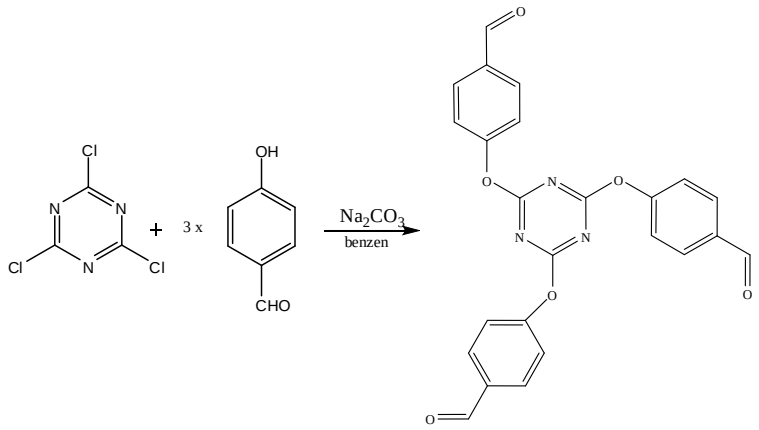
Bader ve Smith (1963) çalışmalarında kloro-s-triazin ile alkil magnezyum halojenürlerin kondensasyonu ile 2-alkil-4,6-dikloro-s-triazinler elde etmiştir. Daha sonra vinilmagnezyum klorür ile –15 ^{o}C'de 2,4-dikloro-6-vinil-s-triazine (I) dönüştürmüştür. Reaksiyon ürününün erime noktası 198 ^{o}C olarak tespit edilmiştir. Fakat bu beklenenden yüksek bir değerdir. IR bandları ise; 925 (C=CH_2), 1648 (C=C), 980 (C=CH), 1520-848 (triazin halkası) değerlerinde gözlenmiştir.

Siyanürükklorür 2,4-dikloro-6-vinil-s-triazine (a) bileşiğiyle 2-pozisyonundaki vinil karbonuna çok hızlı bir şekilde atak yapar ve (b) numaralı ürün oluşmuştur (Bader ve Smith 1963) (Reaksiyon 1.1.5).



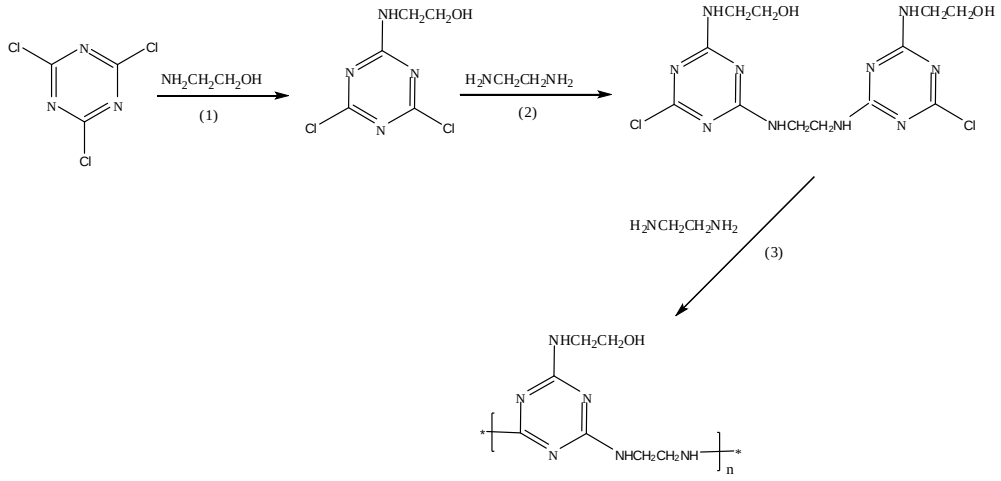
(1.1.5)

Sasaki ve arkadaşları 1994 yılında tripoddan yola çıkarak üç yönlü Schiff bazları elde etmişler ve yapılarını aydınlatmışlardır (Şekil 1.1.9).



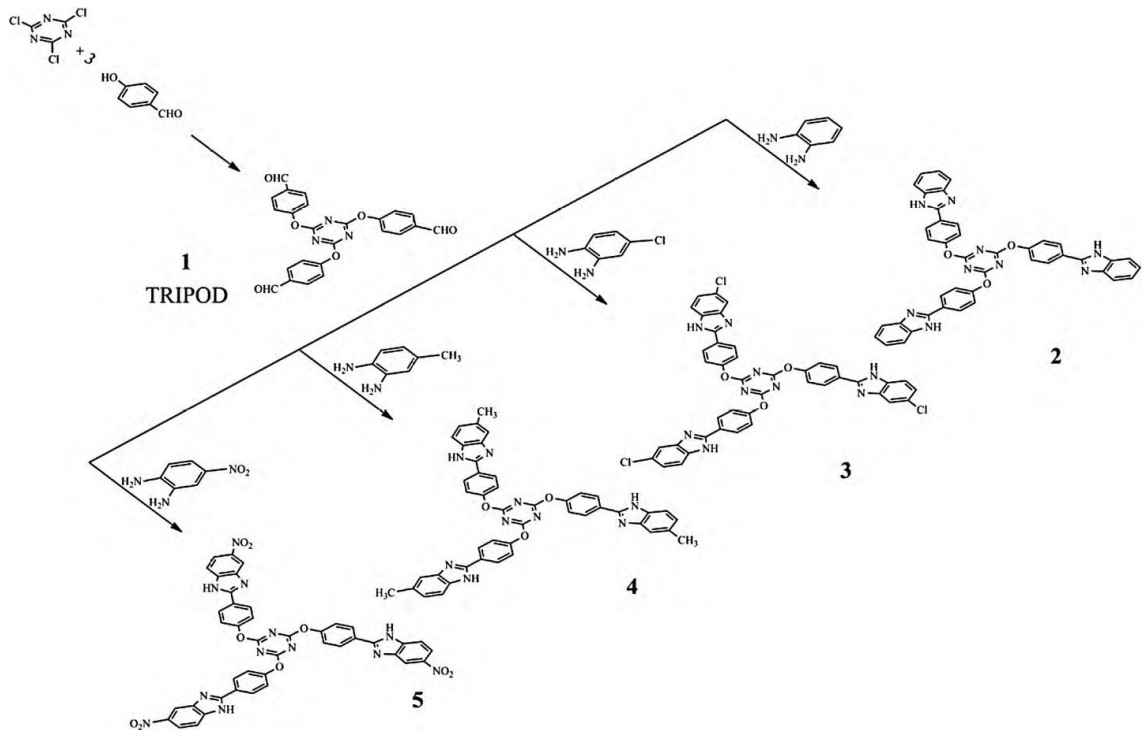
Şekil 1.1.9. 2,4,6-Tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazinTripod' un yapısı

Son yıllarda yapılan s-triazin çalışmaları yeni sentezler ortaya koymuştur. Bu yapılan sentezler makromoleküler s-triazin türevleri içeren hidroksietil amino triazin halkaları etilendiamin içermektedir. Elde edilen triazin, polimer sentezleri sonucunda yangına dayanıklı pek çok materyaller oluşturulmuştur (Li ve Xu, 2005)(Reaksiyon 1.1.6).



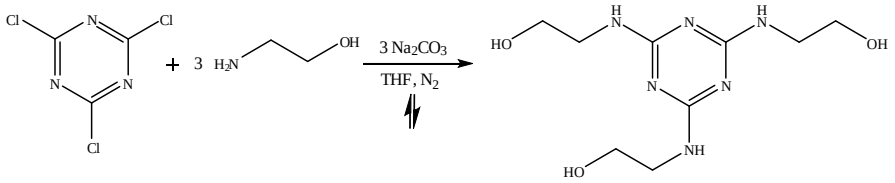
(1.1.6)

Koç ve arkadaşları 2010 yılında siyanürklorür ve 4-hidroksibenzaldehit'den tripodal yapı elde ederek çeşitli imidazol içerikli yapılar elde etmişlerdir (Reaksiyon 1.1.7).

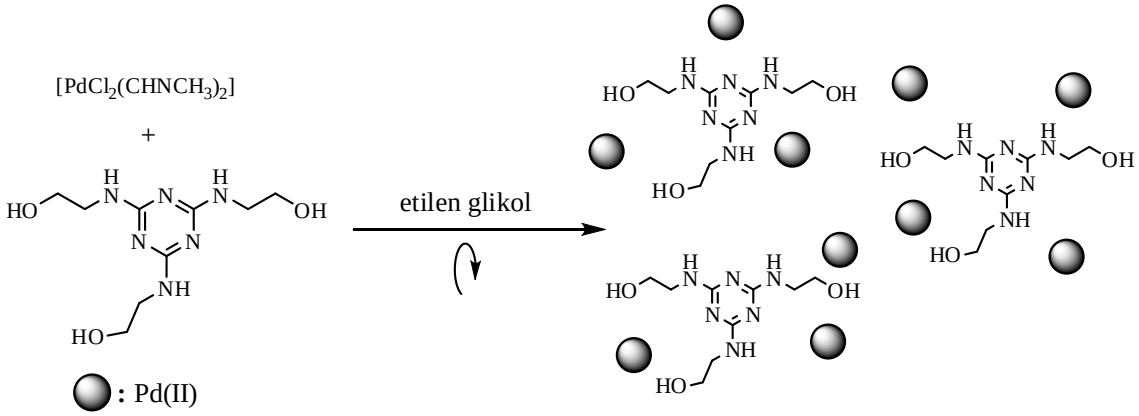


(1.1.7)

Redon ve arkadaşları 2009 yılında homojen ve heterojen Heck reaksiyonları önceden üretilen çeşitli organik ya da inorganik stabilizatör ile stabilize edilmiş Pd nanopartikülleri, tetraalkilamonyum tuzları, özellikle de makro moleküller dendrimerler, iyonik sıvılar, mikroemülsiyonlar, gibi maddelerin çeşitli oksitleri ile katalize edilebilirliğini söylemişlerdir. Başka bir yaklaşım da, Metal nanopartiküllerden kaynaklandığı şüphelenilen organometalik bileşiklerin katalizörlerinin kullanımıdır. Nanoparçacık katalizler sıcak kataliz reaksiyonlarında çevreye karşı en umut verici çözümlerden biridir. Bu maddelerin özellikleri ve sistemlerinin katalitik etkinliklerinin hazırlanması için, parçacık boyutu, parçaçık şekli ve soy metal hazırlama yöntemine son derece bağlıdır. Homojen katalizörlerin karakterizasyonu ve Heck çapraz bağlama reaksiyonu üzerinde paladyum-2,4,6-tris hidroksietilamino-1 ,3,5-triazin nanokompoziti sentezlenmiştir (Reaksiyon 1.1.8 ve 1.1.9).

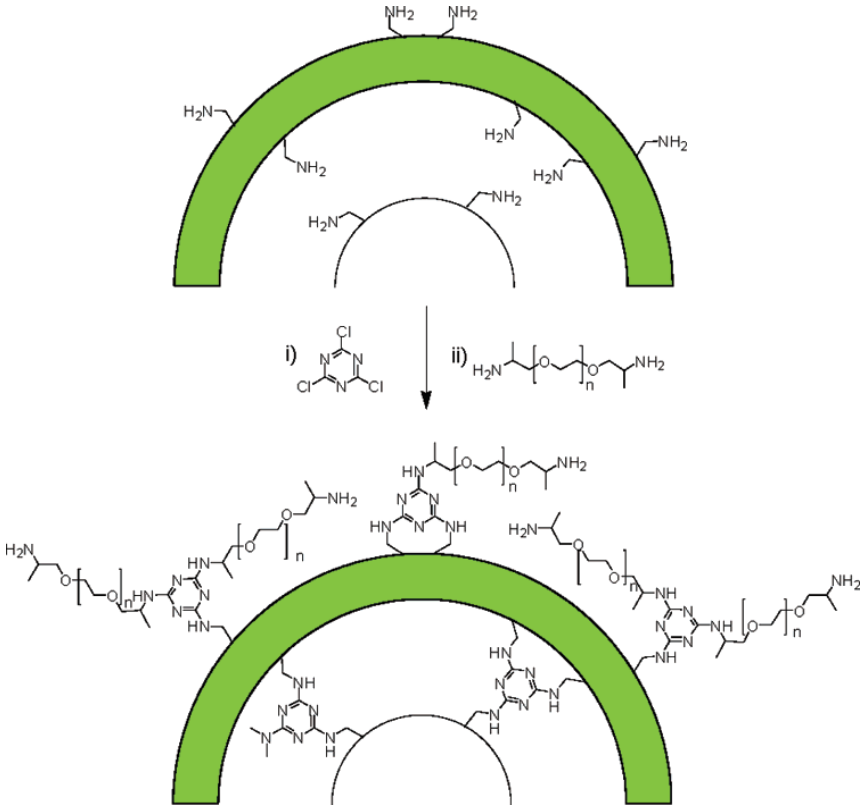


(1.1.8)



(1.1.9)

Katı faz sentezi peptitler/oligonükleotitler ve organik reaksiyonlar için Merrifield tarafından geliştirilmiştir. Katı faz reaksiyonları için genel olarak çapraz bağlanmış jel-tipi reçineler destekleyici olarak kullanılmaktadır. Reaksiyon 1.1.10'da yeni bir çekirdek kabuğu sentezini (CS) rapor etmek isteyen araştırmacı ticari olarak temin edilebilen aminometil polistiren (AM-PS) reçinelerini, bunların özelliklerini ve performanslarını katı fazlı reaksiyonlarında incelemiştir. İlk olarak, AM-PS reçinesi 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin ile çapraz olarak bağlanmıştır. Daha sonra, elde edilen reçineler bir miktar O, O′-bis (2-aminopropil) poli (etilen glikol) ile muamele edildi. Bu aşamada, uzun zincirli Jeffamines seçici çift için reçine boncukları dışında siyanür klorürde ki aktif klorür grupları beklenir. Son olarak reçine üzerinde kalan klorürlerdimetilaminler ile kaplandı (Lee ve arkadaşları, 2004).

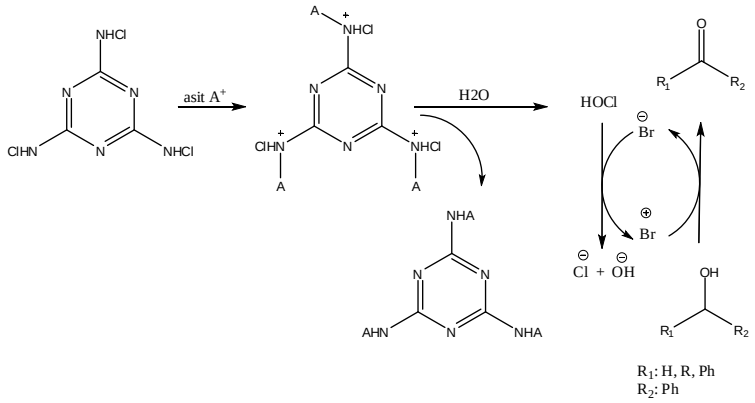


(1.1.10)

N-halo reaktiflerinin bazı spesifik özellikleri, örneğin NX bağının yüksek etkinliği ve onların modlarının farklılıkları, bunların yarılmalarının belirlenmesi ve desteklenmesi organik sentezde geniş uygulama alanına sahiptir. Koşullara bağlı olarak, yüksek reaktiviteye sahip halojen radikalleri, halojen katyonları, halojen anyonları, N-radikalleri, N-katyonları, N-anyonları ve vb. ara ürünler oluşturulabilmektedir.

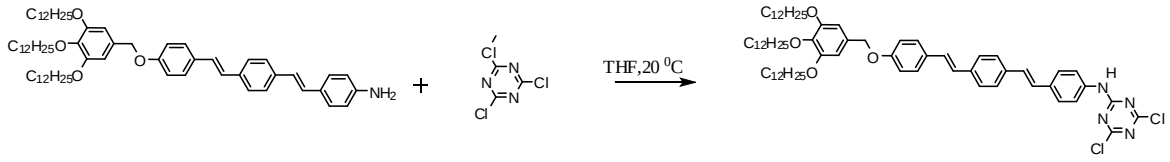
Sonuç olarak, N-halo reaktifler halojenleme, oksidasyon ve koruma gibi ve ayrıca C-X, C-O ve C=O bağlarının oluşumu ile önemli reaksiyonların desteklenmesi için bir potansiyele sahiptir. Kloroaminler, örneğin trikloromelamin (TCM) oksidanların ve klorlama maddelerinin özelliklerinden dolayı ağartma maddesi, dezenfektan ve bakterilerde kullanılır.

Reaksiyon 1.1.11'de $Zr(HSO_4)_4$ gibi asit türleri ve H_2O ile reaksiyona girerek HOCl türlerini oluşturabilen trikloromelamin ile çalışıldı. KBr'de ki Br^- iyon türünü güçlü alkol oksitleyici madde olan Br^+ türü ve HOCl ile oksitleyebiliriz (Mirjalili ve ark., 2009).



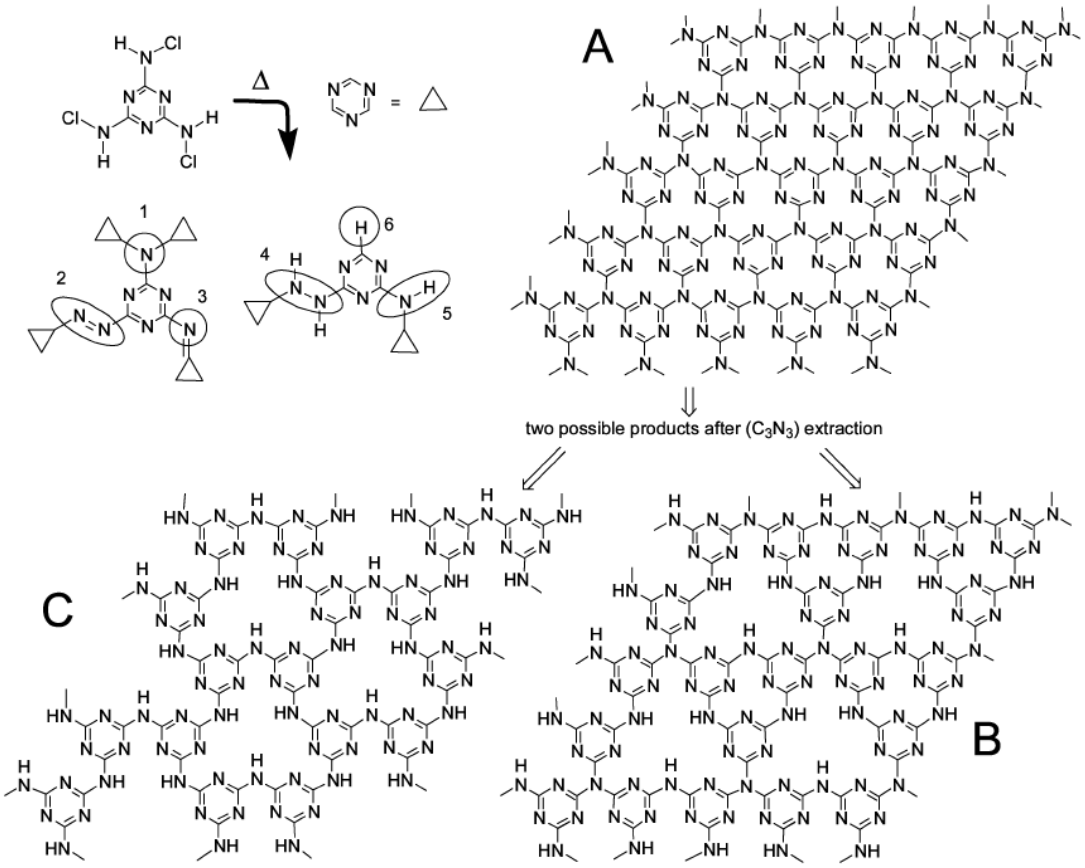
(1.1.11)

Kubota ve arkadaşları 2008 yılında OPV bileşiği ile siyanür klorür reaksiyonu gerçekleştirilerek OPV türevleri elde edilmiştir (Reaksiyon 1.1.12).



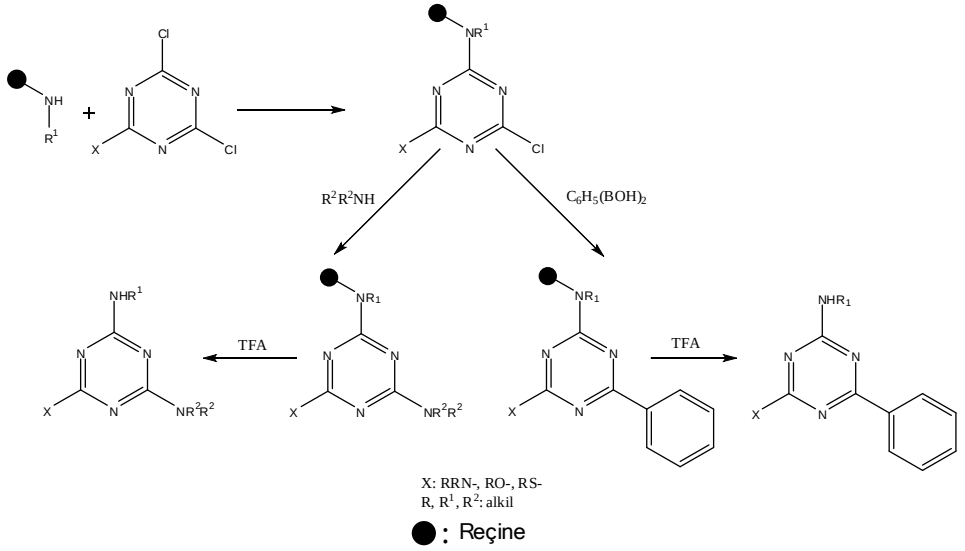
(1.1.12)

Triklоromelamin ayrıştırılarak ve çeşitli triazin halkalarıyla bağlantılı olarak bileşikler üretilebilir (Şekil 1.1.10, 1-5). Düzlemsel C_3N_4 yapıları düzenli yer değiştiren grafit türevleri olarak önerilmiştir (Şekil 1.1.10, Katman A). Kristalografik verilerin temelinde, iki hidrojenli karbon nitrit tabakalı yapılardan C_3N_3 halkalarının çıkarılmasının nitrojen hidrojenasyonu ile ilişkili olduğu öne sürülmüştür. Geriye kalan triazin halkaları ya 2 N-H ve bir düzlemsel üçgen N bağı (Katman B), ya da 3 N-H bağlarından oluşmaktadır (Şekil 1.1.10)(Gillan ve arkadaşları, 2002).



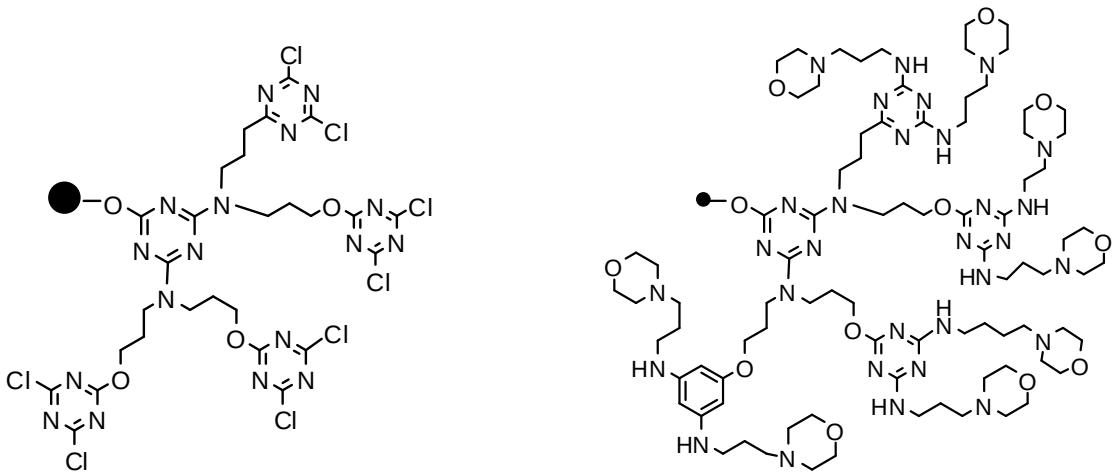
Şekil 1.1.10. Triazin halkalarından kaynaklanan $(C_3N_3)(NHCl)_3$'ün ayrışması ve yapısal modellerinin karşılaştırılması

Chang ve arkadaşları tarafından sentezlenen 2,4,6-tri-sübstitüe ortogonal yapıdaki s-triazin bileşiği sentezlenmiştir. Bunlar indirgenmiş aminler, aldehit reçineleri ve primer aminlerle reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon sonucunda mono sübstitüe dikloro s-triazinler hazırlanarak ayrılmıştır. Tri-sübstitüe türevleri aminlerin nükleofilik reaksiyonları ile elde edilmiştir. Bu reaksiyonlar için fenil boranik asit ile suziki komplink reaksiyonları kullanılmıştır. Elde edilen tri-sübstitüe ürünleri genel olarak yüksek saflıkta elde edilmiştir (Blotny, 2006) (Reaksiyon 1.1.13).



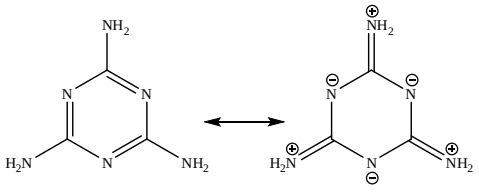
(1.1.13)

Mars tarafından üretilen s-triazin dentrimerler proton ve nükleofil temizleyici olarak kullanılmıştır. Bu tarz ürünler özellikle saflaştırılmada önemli rol oynar (Şekil 1.1.11).



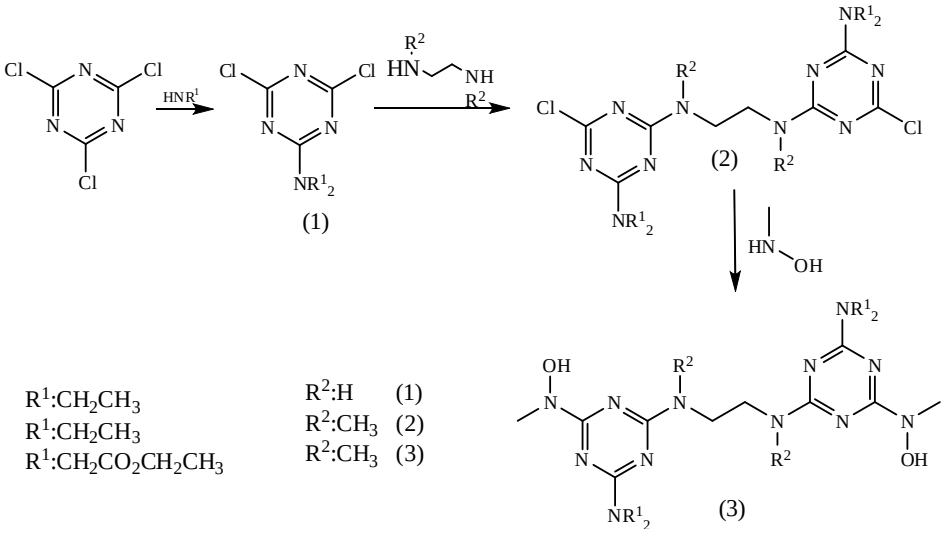
Şekil 1.1.11. s-triazin dentrimerler

1,3,5-triazin merkezli bileşikler yıllardır incelenmiş ve organik sentezlerin çeşitli uygulamaları için kullanılmışlardır. Ayrıca melamin türevleri olarak bilinen 2,4,6-triamino içeren 1,3,5-triazin bileşiklerinin ilginç bir özelliğide, triazin halkasındaki azot atomları ile amino grubundaki azot atomları arasında rezonans etkiden dolayı yüksek elektron yoğunluğu oluşur. Bu etki sonucunda bileşiğin düzlemsel yapıda olduğu ve yer değiştiren azot atomlarının sp^2 karakterinde olduğu gözlenmiştir (Şekil 1.1.12)(Tshuva ve Hermon, 2008).



Şekil 1.1.12. 2,4,6-triamino-1,3,5-triazin'in rezonansı

Diamino-köprülü 1,3,5-triazin bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bunun içinde özellikle dört dişli bis(triazin) bileşiklerinin sentezinde (1 ve 3), azot atomunun donörlerinin yer değiştirmesi ve bunların çözelti içerisindeki dinamik davranışları tartışılmıştır (Reaksiyon 1.1.14)(Tshuva ve Hermon, 2008).

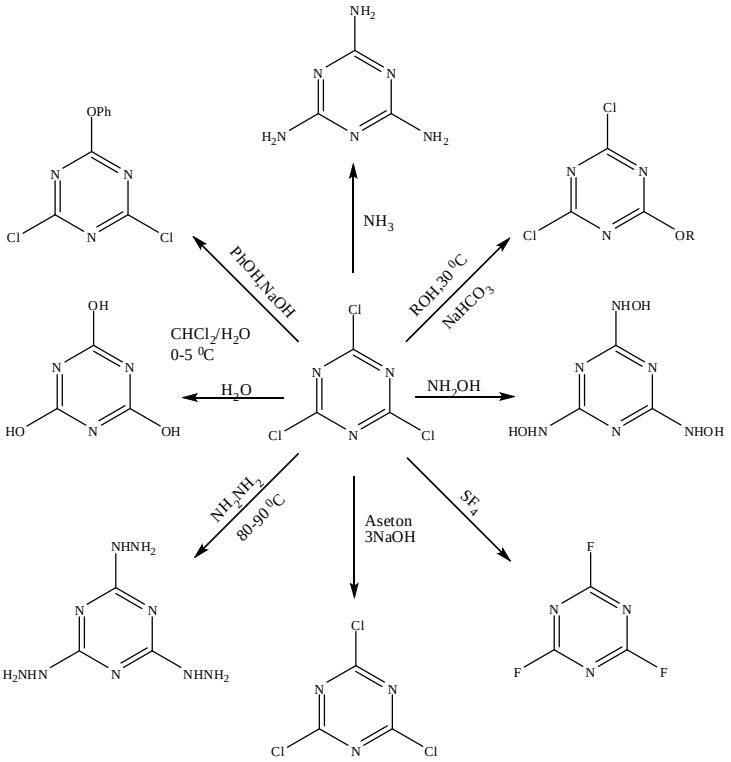


R^1:CH_2CH_3
R^1:CH_2CH_3
R^1:$CH_2CO_2CH_2CH_3$

R^2:H (1)
R^2:CH_3 (2)
R^2:CH_3 (3)

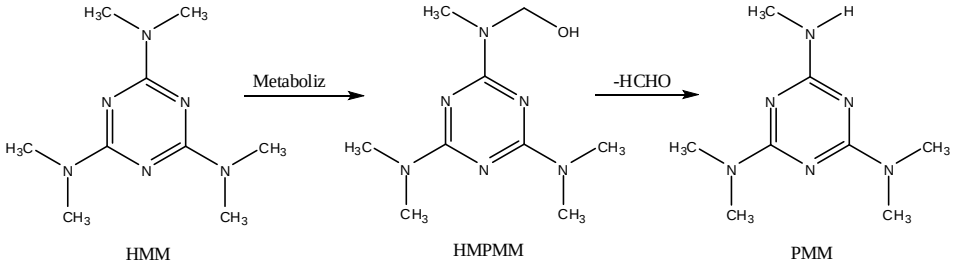
(1.1.14)

Siyanürik klorür, uygun koşullar altında farklı reaktifler ile nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri gerçekleştirilmiş ve siyanür klorür türevleri elde edilmiştir (Reaksiyon 1.1.15).



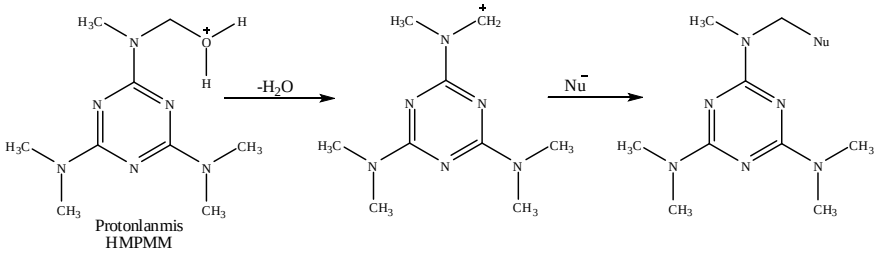
(1.1.15)

Hekzometilmelamin(HMM) yumurtalık kanserine karşı yararlı bir anti-tümör olduğu tespit edilmiştir. Bunun üzerine metabolizma HMPMM yapısını elde etmek için HMM yapısına OH grubu içeren bileşikler elde edilerek, N-CH_2OH grubundaki aktif anti-tümör parçaları görüntülenmesi başarılmıştır (Reaksiyon 1.1.16)(Simmonds ve arkadaşları, 1997).



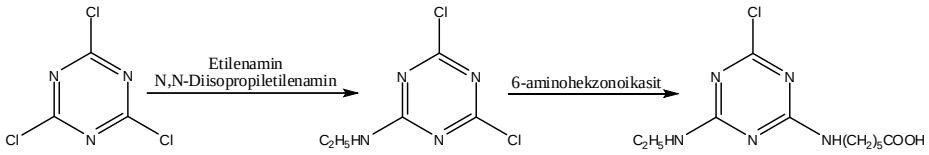
(1.1.16)

HMPMM'nin anti-tümör mekanizmasında ki etkileri belirsizdir ama HMPMM protonlandırıldığı zaman belli nükleofillerle reaksiyona girdiği için daha etkili olduğu ortaya konmuştur (Reaksiyon 1.1.17) (Simmonds ve arkadaşları, 1997).

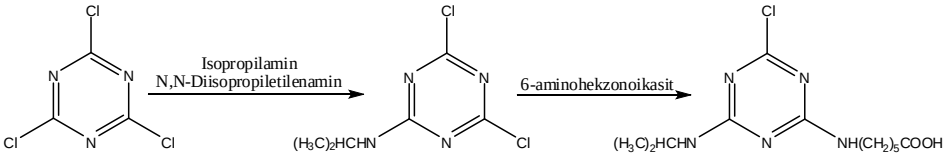


(1.1.17)

Choi ve arkadaşları 2001 yılında N,N-Diisopropiletilenamin katalizörlüğünde siyanür klorür ile etilenaminin reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra elde edilen madde ile 6-aminohekzanoikasitin reaksiyonu sonucunda siyanür klorür türevi maddeler elde edilir (Reaksiyon 1.1.18). Aynı şekilde etilenamin yerine isopropilamin ilede reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Reaksiyon 1.1.19).

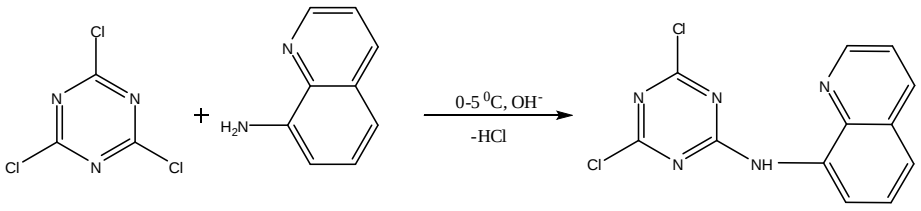


(1.1.18)



(1.1.19)

Siyanürklorür üç klor atomuyla farklı reaktiviteler gösterebilmektedir. Sırasıyla ısı değişikliği yapılarak ve ortalama bir pH da yer değiştirme reaksiyonları gerçekleştirilebilmektedir. Su ve arkadaşları 8-Aminokinolin kullanılarak 0-5 ^{o}C' de tek yönlü (4,6-diklora-1,3,5-triazilamino)kinolin elde edilmiştir (Reaksiyon 1.1.20)(Ma ve ark. 2001).



(1.1.20)

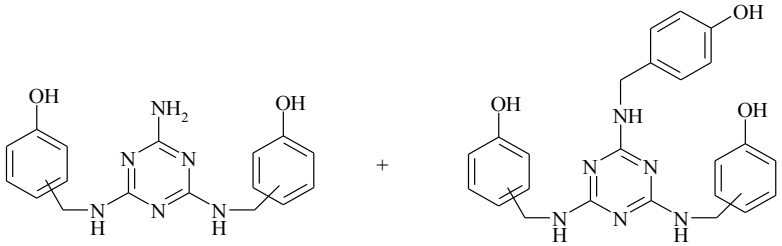
1.2.Melamin Türevleri

1.2.1.Melamin ve türevlerinin genel özellikleri

Melamin ve triklоromelamini karşılaştırdığımızda melaminin erime noktası 350 ^{o}C, triklоromelaminin erime noktası >300 ^{o}C'dir.

Melamin türevleri sanayide genel olarak sıcaklık ayarlayıcı dayanıklı kaplama ürünlerinde çapraz bağlayıcı madde olarak sıkça kullanılır. Yeni melamin türevlerindeki en son gelişmeler kaplama ürünleri için kullanışlı uygun cross-bağlayıcı maddelerin çeşitliliği artırmıştır ve bu teknoloji şimdi su taşıyıcı, çözücü bazı veya toz kaplayıcı sistemler için uygundur. Melamin bazlı cross bağlayıcılar dayanıklılığı sağlamak için alkidler, poliesterler, akrilikler ve epoksi bazlı destek polimerleriyle kullanılır. Tipik uygulamalar otomobiller, metal kutular, mutfak eşyası, çiftçi aletleri ve ahşap ev eşyalarında bulunan kaplayıcılardan oluşur. Kaplayıcıların özelliklerini geliştirmek için yapılan sistematik araştırmalar çeşitli kaplayıcıların son ağ yapısının tamamen anlaşılamadığından dolayı sınırlandırılmıştır. Tüm destek polimerlerinin kimyasal yapısı morfolojisi, oryantasyonu ve dinamiği son madde özelliklerine önemli etkileri vardır. İyileştirilmiş melamin kaplayıcı reçinelerin ağ yapısının analizi yeni analitik teknoloji uygulamalarla geliştirilebilir (Larkin ve ark. 1998).

Fenolik melamin, kresol ve melaminin trimer ve tetramer karışımlarıdır. Fenolik melamin kimyasal yapısında azot içerdiğinden dolayı iyi bir yanmaz maddedir (Zang ve ark. 2004) (Şekil 1.2.1).

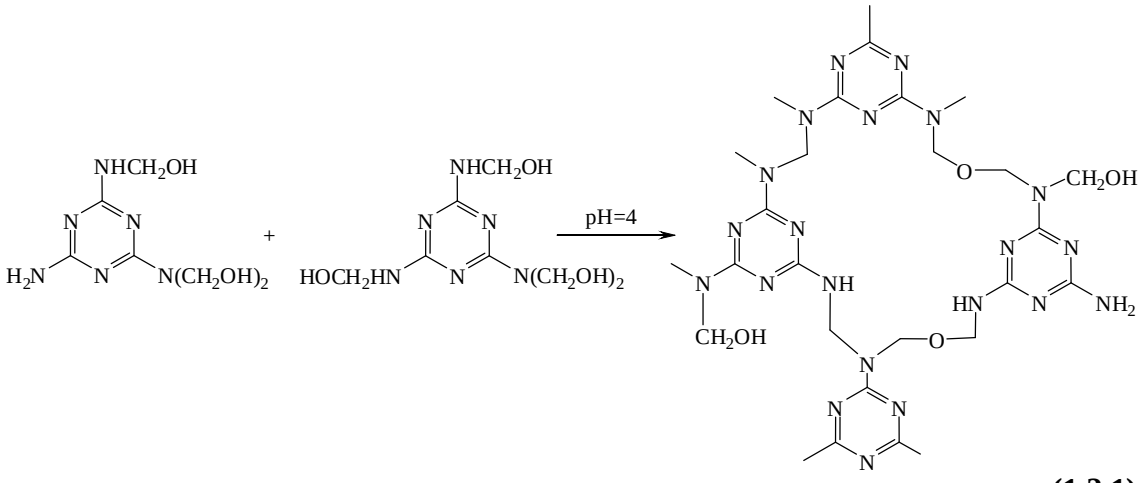


Şekil 1.2.1. Fenolik melamin karışımlarının kimyasal yapısı

Melamin, yapışkanlar, laminatlar ve yanmayı geciktiricilerin üretiminde yüzey kaplama reçinesi, olarak kullanılan melamin-formaldehidin üretininde kullanılmaktadır.

He ve ark. tarafından bileşik özelliklerini ve mekanik kararlılığı geliştirmek amacıyla, bir Melamin-Formaldehit (MF) bileşik tabakası sülfonlanmış partiküller (PS)

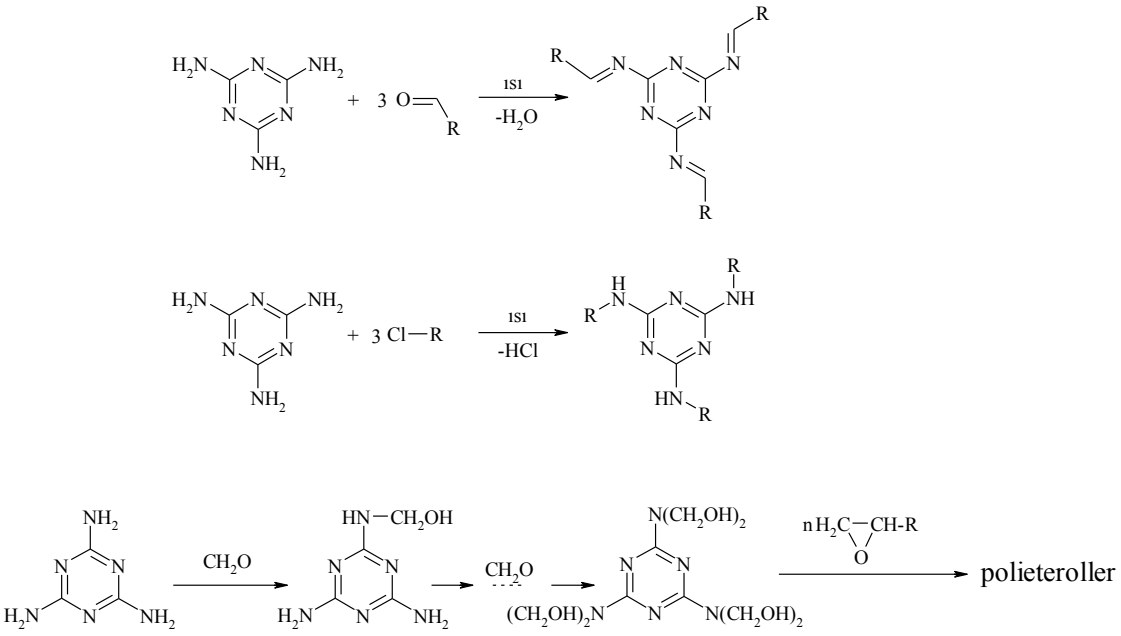
parçacık topluluklarının üzerine eklenmiştir. MF prepolimerinde melamin monomerlerinin amidojen hidrojenleri metilol tarafından kısmen veya tamamen yerinden çıkarılmıştır. Asidik ortamda metiloller veya metilol ve amidojen veya imin grubu arasındaki polikondensasyon reaksiyonlarına rağmen, bu prepolimer eter bağları veya metilen bağlarının her ikisi tarafından da kros bağlanmıştır. Bu ürün kendiliğinden küre şeklini alarak küçülür. Moleküler zincir sonlarının amidojen ve sulu çözeltilerinde zayıf pozitif yüklere sahip iyonize olacak imin gruplarından dolayı çapraz bağlı MF partikülleri negatif yüklü PS topluluklarının yüzeylerini seçmesi ve adsorbe olması beklenmiştir (Reaksiyon 1.2.1) (He ve ark 2005).



(1.2.1)

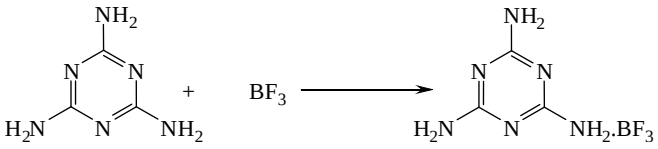
1.2.2.Melamin türevlerinin spesifik reaksiyonları

Melamin türevleri ihtiva ettiği simetrik üç amin grubundan dolayı aminli bileşiklerin vermiş oldukları birçok spesifik reaksiyonu vermektedir. Fakat melamin türevlerinin çözünürlük sorunundan dolayı bu reaksiyonlar oldukça güç şartlarda gerçekleşmektedir. Aynı zamanda s-triazin halkasının oldukça elektronegatif olmasından dolayı amin gruplarının reaksiyon vermesi daha da zorlaşmaktadır. Melamin türevleri aldehitler ve alifatik halojen bileşikleriyle tek yönlü, çift yönlü ve üç yünlü bilinen reaksiyonlarını gerçekleştirmektedir. Bunlara genel örnekler Reaksiyon 1.2.2.'deki reaksiyonlarda verilmiştir.



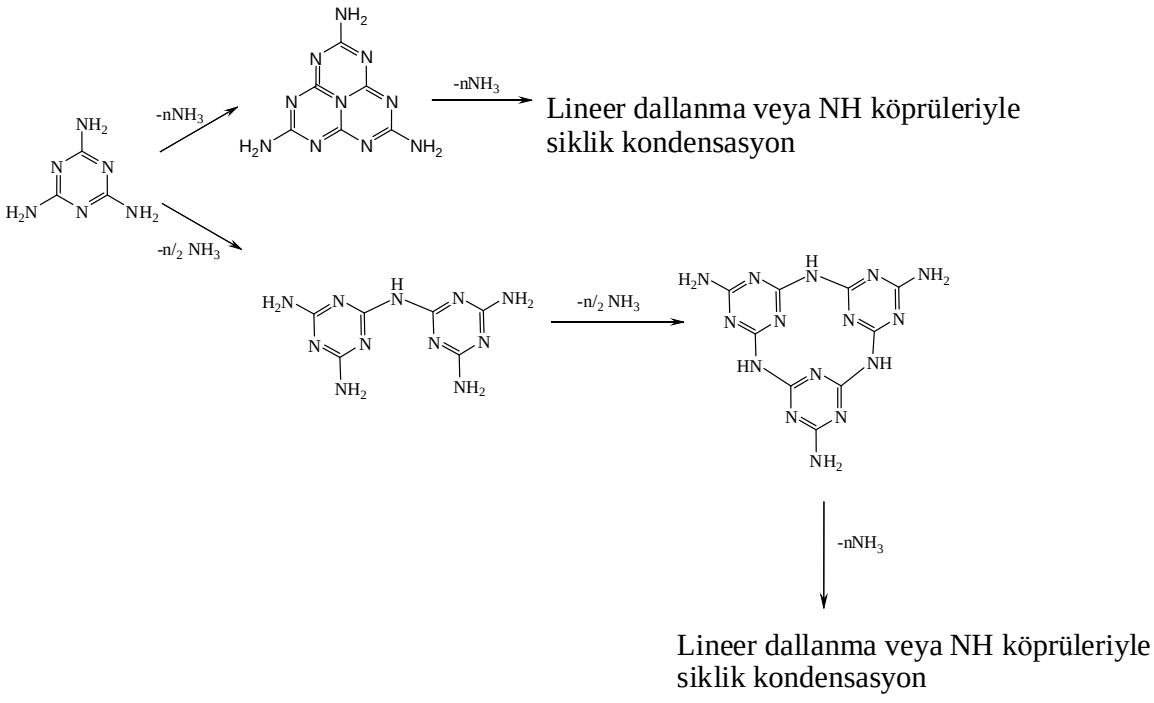
(1.2.2)

Melamin, bortriflorür, trifenilenbor gibi lewis asitleriyle 1:1 mol oranlarında reaksiyon vererek tek amin grubu geçici olarak etkisiz hale getirilebilmektedir. Aynı maddelerle 1:2 mol oranında reaksiyon verdiğinde ise tek amin grubu aktif halde kalarak tek yönlü Schiff bazları ve tek yönlü sübstütüe melamin bileşikleri elde edilebilmektedir (Kreutzberger ve Ferris 1991) (Reaksiyon 1.2.3).



(1.2.3)

Açık havada melaminin termal kondensasyonunda buharlaşmadan önce amonyağın eliminasyonu yer alabilir. Bu FT-IR ölçümleri ile tespit edilebilir. Bu mekanizma Reaksiyon 1.2.4.'da gösterilmiştir. Benzer sonuç melamin formaldehit reçinesinin TGA/FT-IR ölçümleriyle bozunma mekanizmasında da görülmektedir (Liang ve ark. 2005).

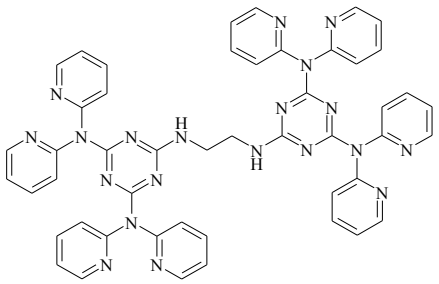


(1.2.4)

1.2.3. Melamin türevlerinin kullanım alanları

Melamin türevleri tarımda istenmeyen bitki öldürücü, ilaç veya mükemmel elektriksel ve termal özelliklere sahip melamin-formaldehit gibi polimer olarak kullanılırlar. Bundan başka s-triazin türevlerinden özellikle melamin, barbutirik asit veya siyanürik asit türevleri arasındaki çok sayıda supramoleküler non kovalent bağlarla açıklanmıştır (Hoog ve ark. 2004).

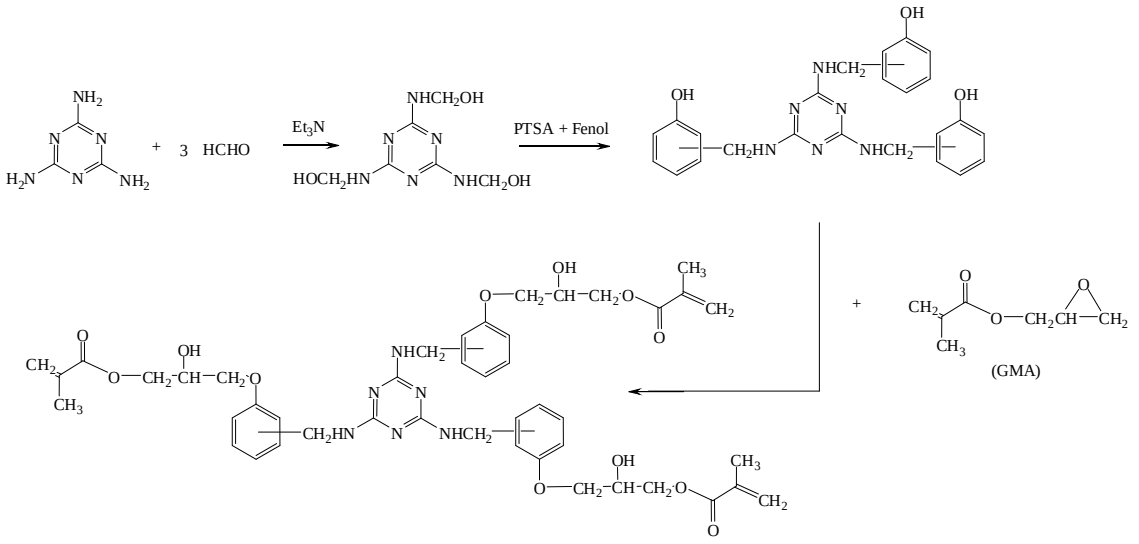
Supramoleküler polinükleer metal komplekslerinin hazırlanması ve tasarlanması dikkate değer kimyasal ve fiziksel özelliklerinden ve en az 2 metal merkezli etkileşiminden dolayı geçen 20 yılda büyüyerek geniş bir ilgi uyandırmıştır. Geçen on yıllar boyunca metal iyon koordinasyonu yoluyla yapılan kendi kendine oluşan sentezlerinde önemli bir gelişme sağlanmıştır. Günümüzdeki çalışmalarda Cu(II) nitrat ve yeni çok dişli polinükleer ligand (N,N´-{2,4-di[(di-piridin-2-il)amin]-1,3,5-triazin}etilendiamin) (opytrizediam) (Şekil 1.2.2)'den oluşan bir hekzanükleer bakır komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve kristal yapıları onların magnetik özellikleriyle birlikte açıklanmıştır (Gamez ve ark. 2002).



Şekil 1.2.2. N,N´-{2,4-di[(di-piridin-2-yl)amin]-1,3,5-triazin}etilendiamin

Leidl ve ark. 2004 yılında melamin reçinesini ve bir melamin poliester ko-polimerini piroliz-GC/MS ve termal hidroliz ve metilasyon (THM) ile geliştirmişlerdir. Klasik piroliz 500ºC civarında karakteristik uçucu ürünleri verir ve hekzametilentetraamin ana üründür. Metillenmiş melaminin bir serisi ve ikinci piroliz ürünleri de bulunmuştur. THM, metilenmiş melaminin yüksek miktarlarını verir ve bu yüzden reçinedeki melamini ve kopolimerleri belirlemek için seçici bir metot sağlar. Bundan anlaşılan sulu tetrametilamonyum hidroksit çözeltisi ile metillenmiş melaminin sentezi için bir preperatif yaklaşım başarıyla geliştirilmiştir.

Işıkla polimerize olabilen reçineler çeşitli uygulamalarda şimdi giderek daha çok giyim endüstrisi, grafik sanatları ve mikroelektroniklerde kullanılmaktadır. Diğer organik polimerlere benzeyen bu reçinelerin başlıca dezavantajı onların yanıcı olmasıdır. Geleneksel olarak yanmayı geciktirici maddeler polimerler ile katkı maddesi olarak yanmayı geciktiricilerin fiziksel olarak karıştırılmasından elde edilmiştir. Ancak katkı maddelerinin yüksek konsantrasyonu genellikle tedavide zorluklara ve ağır parçalanmalara yol açar. İyileştirilmiş filimlerin yanıcılığının azaltılması yoluyla uygulanan diğer etkin bir yöntem polimer iskeletine yanmayı geciktirici parçaların bağlanması yöntemidir (Liang ve ark. 2005) (Reaksiyon 1.2.5).



(1.2.5)

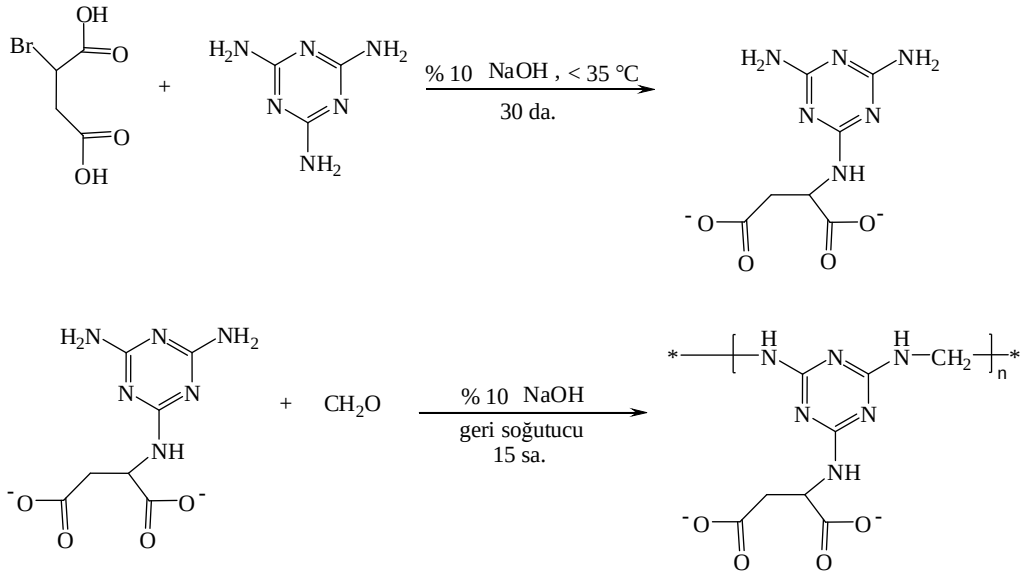
Azot içeren bileşiklerin odaklandığı en önemli nokta çevre dostu olmaları ve yanmayı geciktirici özellikleridir. Asıl avantajları alevlenmesinden dolayı düşük toksidite ve halojen ve dioksin asitlerinin olmayışıdır; ayrıca düşük düzeyde de duman yaymaktadır. Fosfor içeren monomer ve oligomerler de yanmayı geciktirici olarak kullanılır. Ancak çok az bir miktarı azot içeren monomer ve oligomerlerde UV sistemler için yanmayı geciktiriciler olarak rapor edilmiştir.

Melamin ve onun tuzları azot içeren yanmayı geciktirici katkı maddeleri olarak geniş bir alanda kullanılmaktadır. Atmosfer basıncı altında ısıtıldığında erimemektedirler, fakat süblimleşmektedirler. Melaminin yanmayı geciktirici etkisinin bu modu başka yayınlarda da gözden geçirilmiş ve endotermik sublimasyon ve buhar fazı ayrışması içerdiği ortaya çıkmıştır (Liang ve ark. 2005).

Bir asit katalizörlüğünde formaldehitle melamin ve salisilik asitin kondensasyonundan sentezlenen terpolimer reçineleri bilinen metaller için seçici bir iyon değiştirici polimer olduğu ispatlanmıştır. Bu polimerin şelatlaştırıcı iyon değiştirici özellikleri Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Fe(III), Cd(II) ve Pb(II) iyonları üzerinde Gurnule ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır (Gurnule ve ark 2002). Bu metal iyonu tutuculuğunun seçiciliği çalışmasında, metal iyonu içeren bir çözelti ve polimer örnek arasındaki verilen bir metal iyonunun dağılımının ölçümlerini kapsayan bir grup denge metodu uygulanmıştır. Bu çalışma değişik iyonik şiddetlerdeki ortamlarda ve geniş bir pH aralığında gerçekleştirilmiştir. Bu terpolimer Fe(III), Ni(II) ve Cu(II) için Co(II),

Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) den daha yüksek seçicilik göstermektedir (Gurnule ve ark. 2002).

Doğutan ve arkadaşları sudan Cr(VI) nın ayrılmasını ve ayırma işlemi için de yöntem geliştirmişlerdir. Bunun için melamin reçinelerini kullanmışlardır. Biyolojik sistemlerde Cr(III) ün aşırı toksidite göstermesinden yola çıkarak Cr(III) ü Cr(VI)' e yükseltgedikten sonra sentezledikleri reçine ile su numunelerinden ayırmışlardır. Reçinenin sentez reaksiyonu reaksiyon 1.2.6'da verilmiştir. Bromosüksinikasit tek yönlü olarak melamine bağlanarak, melaminin diğer amin uçlarından formaldehit sayesinde polimerleştirilmiştir (Doğutan ve ark. 2003).



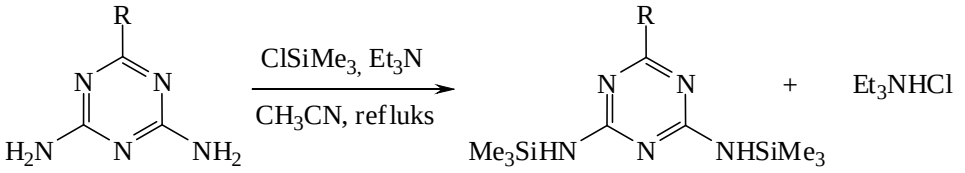
(1.2.6)

Zhang ve arkadaşları p-aminobenzilamininaminleri arasındaki nükleofilik farklılıkların melamin bazlı dentrimerlerin sentezinde kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Newkome ve çalışma arkadaşları da benzer zorluktaki diaminopiridin grupları içeren dentrimerleri çalışmışlar ve başarmışlardır. Newkome ve çalışma arkadaşları gibi Zhang ve çalışma arkadaşları da bağlanan gruplar kadar p-aminobenzilaminin de bir ucunu sonlandırıcı ile kapatarak dentrimerlerin sentezi için kullanmışlardır. Bu dentronları sentez yöntemi siyanürklorür ve p-aminobenzilamin arasındaki molekül içi reaksiyona dayanır. p-aminobenzilaminin alkilamin ve aril grupları arasındaki nükleofifik farklılıklar bir monoklorotriazin ile p-aminobenzilaminin reaksiyonuna yüksek bir verimle seçimli olarak izin verir. ^{1}H-NMR analizleri de bunu doğrulamaktadır (Zhang ve Simanek 2001).

1.2.4. Melamin türevlerinin kompleksleri ve kristal yapıları

Şelatlaşmış diamin ligandları içeren metal komplekslerinin yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu bilinir. En son araştırmalar şelatlaşmış sililamid ligandlarına odaklanmıştır, genellikle karşılık gelen sililaminin deprotonasyonundan hazırlanmaktadır. Böyle ligandlar metal merkezi etrafındaki iyi ayarlanmış elektronik ve sterik çevre ve böylece onun reaktivite etkisi kullanılabilir. Bir örnekte, sililamin ligandları oldukça aktif etilen polimerizasyon kristallerinde kullanılmıştır. En iyi bilinen siliamid ligandları basit aromatik diamin bileşiklerinde temel oluşturur. Bu bağlamda Bree Parker ve arkadaşları sililamid ligandlarının dikkate değer bir ilgiye sahip amino-triazinlere temel oluşturduğunu hissetmişlerdir. Amino-triazinler pahalı değildir ve kolayca elde edilebilir ve C_3N_3 halka sitemlerindeki azot atomlarının varlığı metal merkezlerine farklı koordinasyon olasılıklarını arttırır. Bu bağlamda Bree Parker ve arkadaşları yeni silillenmiş amino triazinlerin sentezini açıkladılar (Parker ve Son 2002).

Seçtikleri başlangıç materyalleri melamin, 2,4-diamino-6-penil-1,3,5-triazin ve 2,4-diamino-6-metil-1,3,5-triazin idi. Onların ilk amacı asetonitrilde geri soğutucu altında kaynatılarak trietilamin varlığında klorotrimetilsilan ile reaksiyonundan bu bileşiklerdeki tüm amino gruplarının monosilil sübstütüsyonu idi. Başlangıç materyallerinin tümü bilinen organik çözücülerde az çözünebilmektedir, fakat silillemeden bileşiklerin çözünürlüklerinde artış beklenir. Bir gece refluks edildikten sonra susuz ortam çalışmalarında karşılık gelen silillenmiş bileşikler orta derecede bir verimle elde edilmiştir (Parker ve Son 2002) (Reaksiyon 1.2.7).

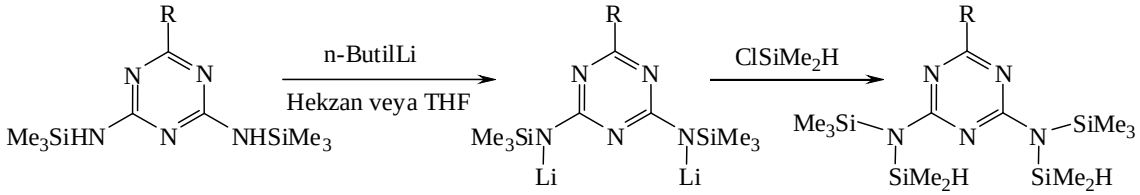


R = NH_2, Ph, Me

(1.2.7)

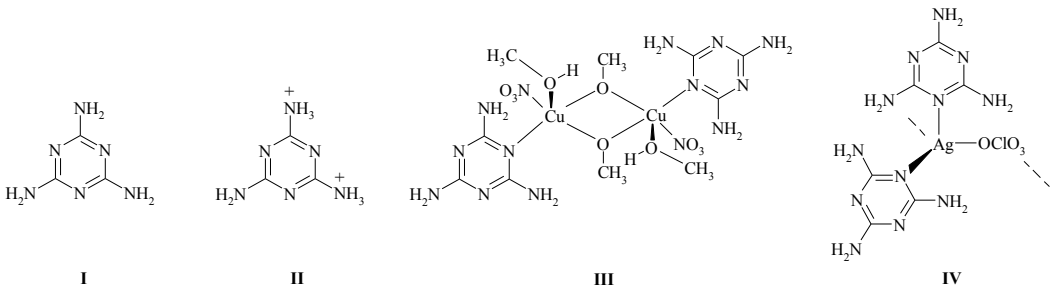
Monosililenmiş aminotriazinlerin hekzan veya THF in her ikisindeki işlemi tahminen lityum sililamid içeren bulanık bir çözeltinin oluşumuyla sonuçlanmıştır. Onlar tamamen silillenmiş ürünün oluşmasından dolayı basit bir klorosilan ile işlenmiş çözeltiler ile sililamidlerin varlığını doğrulamışlardır. Lityum sililamit çözeltilerine

klorodimetilsilanın eklenmesi iyi bir verimle disililenmiş ürünlerin oluşumuna neden olmuştur. Böylece deprotonlanma basamağı doğrulanmıştır (Parker ve Son 2002) (Reaksiyon 1.2.8).



(1.2.8)

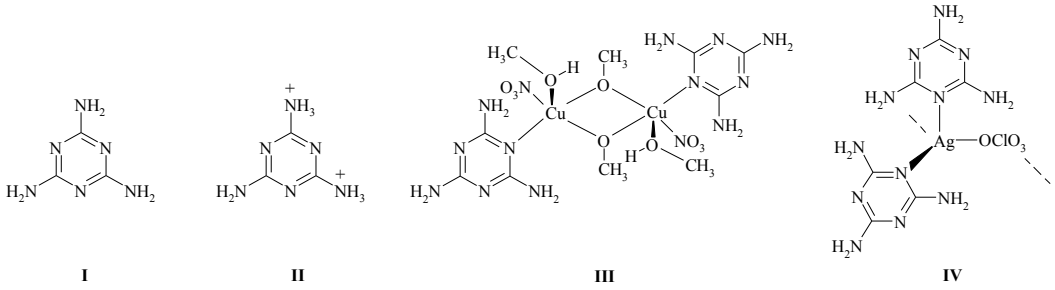
Melaminin formaldehit reçineleri bir monomer olarak bilinir (Wiles ve ark. 2006). Austin ve arkadaşlarının bakır kompleksleri üzerine devam eden çalışmalarının bir kısmında olduğu gibi klorlanmış polimerler için duman bastırıcı ve yanmayı geciktirici katkı maddelerinde, melamin ile bakır tuzları koordinasyon kimyasının bir araştırmasını üstlenmeye karar vermişlerdir (Wiles ve ark. 2006). Bir ligand olarak ümit verici olmasına rağmen, literatürdeki melaminin koordinasyon kimyasındaki araştırmalar dikkate değerdir. Bu gerçek, büyük olasılıkla tüm yaygın çözücülerdeki melaminin oldukça çözünmezliğine borçludur. Bununla birlikte, Wiles ve arkadaşlarının çalışmaları melaminin özellikle sulu ortamda şaşırtıcı bir şekilde saf bir ligand olduğunu da göstermiştir. Gözlemlerden vazgeçmek için muhtemel sebep melaminin sağlam bir ağ yapısı oluşmasına sebep olan geniş hidrojen bağlarıdır (Wiles ve ark.2006)(Şekil 1.2.3).



Şekil 1.2.3. Melamin ve melamin komplekslerine örnekler

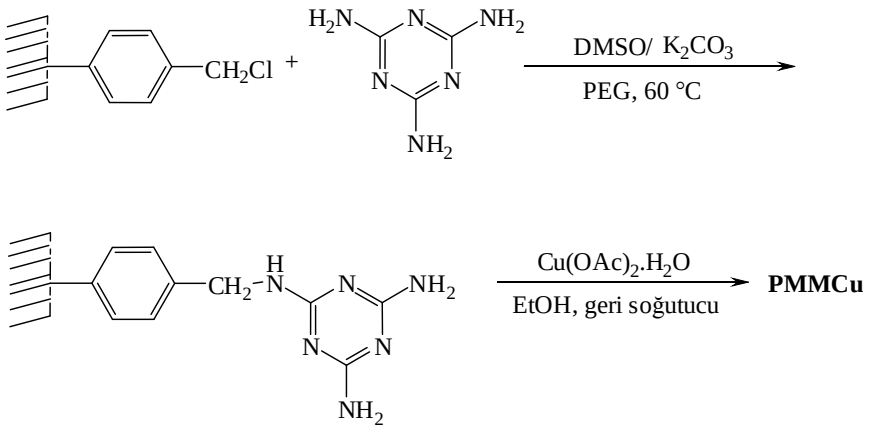
Melaminin bu metal bileşikleri neredeyse yalnızca grup 11 metalleriyle sınırlanmıştır. Çoğunlukla üç kategoriden birine girer: Koordinasyon anyonlarıyla birleşmiş melaminli dikatyon II tuzları, melamin ile birlikte kristallenmiş inorganik

tuzlar ve birkaç yararlı koordinasyon bileşiği oluşturur. Sonraki komplekslerin ikisi yapısal olarak karakterize edilmiştir. Metanoldeki $Cu(NO_3)_2$ ile diasetilmelaminin reksiyonu melamin kompleksini vermiş III, ve su/metanol deki melamin ile $AgClO_4$ ün reaksiyonundan IV elde edilmiştir. Cu(II) komplekslerinden oluşan III dimer birimler melaminin H atomları ve metoksit oksijen atomları veya metanol arasındaki H-bağlarını içerir. Buna ilaveten, molekül içi H-bağları tabaka içindeki dimer birimleri örer. Ag(I) katyonunun yapısı daha basittir. $[Ag(Mel)_2]^+$ birimlerinin oluşumu zayıf perklorat-Ag köprü etkileşimleri vasıtasıyla ve ek olarak melamin H atomları ve perklorat oksijen atomları arasındaki H-bağları tarafından zincirlere bağlıdır. Bu komplekslerin her ikisindeki melaminin koordinasyonu (amin azot atomlarına şelatlaşma kanıtlanmaması ile birlikte) bir aromatik azot atomu yoluyla gerçekleşir (Wiles ve ark. 2006) (Şekil 1.2.4).



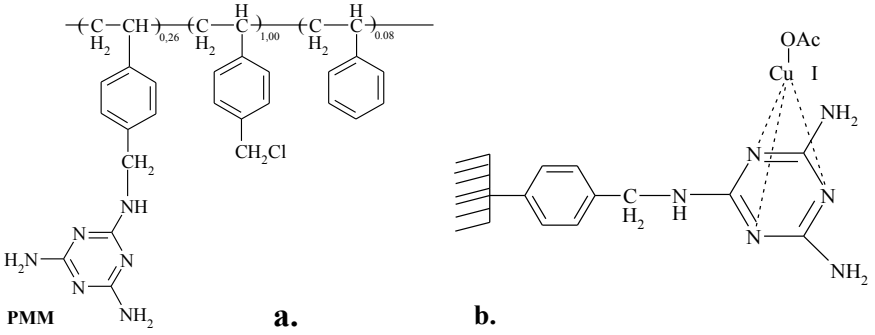
Şekil 1.2.4. Melamin ve melamin komplekslerine örnekler

Üç halka azot atomu ile kararlı 6 üyeli halka bileşiği melamine ve üç amin grubu azot atomları metal iyonları ile kolayca koordine olurlar. Melamin endüstrisindeki metal iyonlarının rolünün anlaşılmasına yardımcı olmak için J.R. Allan ve arkadaşları düşük molekül ağırlığa sahip melaminin geçiş metal iyonu komplekslerini sentezlediler. Ancak polimer bağlı melamin metal iyon kompleksleri son zamanlara kadar tamamen sentezlenmedi. Sunulan makalenin asıl amacı polimer bağlı melamin Cu(II) kompleksinin PMMCu sentezi ve karakterizasyonudur. Polimer bağlı melamin Cu(II) kompleksinin yapısı önerilmiş ve polimer bağlı melamin Cu(II) kompleksinin seçici okisdasyon özellikleri de çalışılmıştır (Wang ve ark. 1997) (Reaksiyon 1.2.9).



(1.2.9)

Melaminin C-N absorbsiyon bandı 1434 cm^{-1} de yer almıştır, fakat yeni C-N bağları gerilme absorbsiyon bantları PMM ve PMMCu için sırasıyla IR spektrumunda 1383 ve 1384 cm^{-1} de gözlenmektedir ve bu da göstermektedir ki Melamin, klorometillenmiş polistiren reçinesine bağlanmıştır. PMMCu kompleksinin IR spektrumu 336 ve 454 cm^{-1} de sırasıyla υN-Cu ve υO-Cu a atfedilen absorbsiyon göstermektedir. Bu gösterir ki, PMM deki asetat ve azot atomlarının her ikisi de Cu(II) ile koordine olmuşlardır (Şekil 1.2.5.a.b).



Şekil 1.2.5. PMM deki asetat ve azot atomlarının her üçününde Cu(II) ile koordinasyonu

PMMCu daki υC=N ve υNH_2 absorbsiyon bandları PMM ninkinden yüksek frekanslara kaymıştır, bu da göstermektedir ki, Cu(II) ye koordine olmuş azot atomu, amin grubu azot atomundan daha ziyade halka azot atomudur (Wang ve ark.1997).

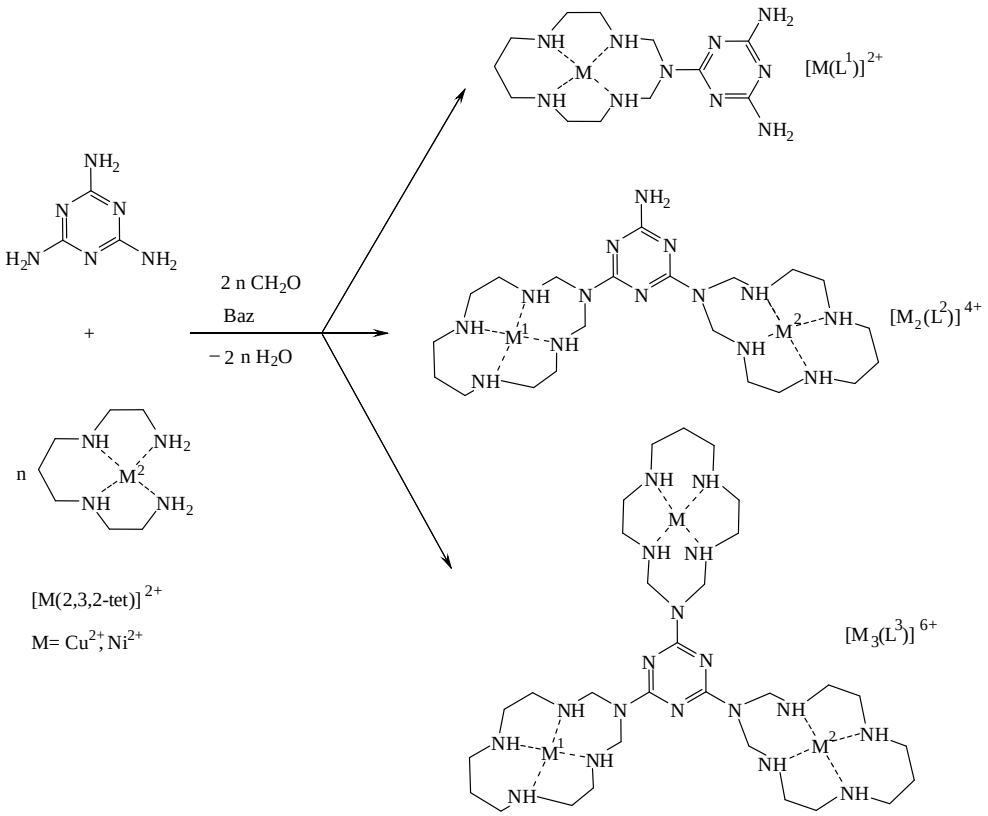
Metaloproteinlerin birçoğu oligonükleer aktif türlere sahiptir. Dinükleer enzim taklitlerindeki yardımcı etkiler geniş ölçüde çalışılmıştır. Birden fazla metal merkezi ile çok aktif katalizörlerin örneklerini içermesi oligonükleer metal katalizörlerinde bazı potansiyellerin olduğunu gösterebilir. Genellikle iki veya daha çok metal iyonu enzimatik katalitik proseslerde farklı fonksiyonlara sahiptir ve bu yüzden, aktif

moleküler katalizörler ve model bileşiklerdeki iki bölge yapısal ve/veya elektronik olarak farklı olabilir. İki farklı koordinasyon bölgesiyle ligandların sentezi, farklı iki metal iyonunun simetrik metal uçlarına koordinasyonu ve özellikle kararsız metal iyonlarıyla ürün karışımlarının ayrılması sorunundan dolayı, kolay değildir. Oligonükleer komplekslerin sıralı sentezleri bu yüzden ilginç bir fikirdir. Ardışık metal iyon yönlenmiş prosesler etkin bir hazırlayıcı teknik olabilir (Comba ve ark 2003).

Bis-tetraazamakrosiklik ligandların birkaç karışık Ni(II) Cu(II) kompleksleri vardır, fakat şimdiye kadar trinükleer kompleksler için herhangi bir açıklama mevcut değildir. $[M^2(2,3,2\text{-tet})]^{2+}$ [2,3,2-tet= bis-*N*,*N*´-(2-aminoethyl)propane-1,3-diamine, M^2 = Ni(II) veya Cu(II)] ın formaldehit ve melamin ile Ni(II) ve Cu(II) yönlenmiş reaksiyonları homometalik mono-, bis- ve tris-makrosiklik ligand komplekslerine sebep olur. Farklı metaller bağlı ürünlerin tek kap reaksiyonlarında oluşması mono- ve bis-makrosiklik ligand komplekslerinin melamin amino gruplarının ikinci veya üçüncü makrosiklik alt birimlerin oluşumundaki parçaların kenetlenmesine yarayabileceği ortaya atılır. Peter Comba ve arkadaşları di- ve tri- nükleer karışık metal kompleksleri için başlangıç maddeleri olarak düzeltilmiş mono-makrosiklik ligand komplekslerini kullanmışlardır (Comba ve ark. 2003).

Homo-oligonükleer bileşiklerle ilgili olarak komplekslerin FT-IR spetrumlarındaki karakteristik bantlardan iyice anlaşılmıştır, ki bunlar: $[NiCu(L^2)]^{4+}$: NH_2 için 1630 cm^{-1}, C=N için 1560 cm^{-1} ve $[NiCu_2(L^3)]^{6+}$ ve $[Ni_2Cu\ (L^3)]^{6+}$: C=N için 1550 cm^{-1} şeklindedir.

Oligonükleer komplekslerin reaksiyonlarında oluşması olasılığı ve aromatik gruplarının sertliğinden dolayı belirli melamin ve aromatik aminler metal bazlı kalıp kondensasyonlarındaki uç gruplar olarak ilgi görmektedir. Halbuki Cu(II) destekli kondensasyondaki anilin tipindeki aminlerin zayıf nükleofilliği istendik mono-, bis- ve tris(makrosiklik) ürünlerin verimlerinin düşüklüğüne sebep olur ve bu da Mannich Reaksiyonunda Ni(II) ile desteklenmiş durumdadır (Comba ve ark. 2003) (Reaksiyon 1.2.10).



(1.2.10)

Melamin bazlı oligomakrosiklik ligand komplekslerinin yapılmasındaki iki faktör; ortaklaşa bağlanma olasılığı ve bis- ve tris ligand sistemlerindeki substratların aktivasyonu ve melaminin protonlanabilmesi ile metal merkezlerindeki boş veya kararsız aksiyal bölgelerdir. Geçiş metal komplekslerinin kararsız aksiyal konumlarına göre nispeten hidrojen bağı ve oluşan bağlar ev sahibi-misafir ilişkisi için önemli bir özellik olarak tarif edilmiştir (Comba ve ark. 2003). Metal kompleks ev sahipleri triçinko(II) ve tetrahedral tetragalyum(III) kompleksi içerir.

Mono ve oligomakrosiklik ligandlar ve onların metal kompleksleri organik ve inorganik misafir moleküller için ev sahibi olarak kullanılırdı. Ev sahibi-misafir etkileşimi π-demetlenmesi ve Van der Waals kuvvetlerinden hidrojen bağlarına ve zayıf koordinatif bağlara değişir. Bunların sonuncusu ilginçtir. Belirli bir şekilde Jahn-Teller aktif Cu(II) komplekslerdeki aksiyal donörlerde olduğu gibi kararsız bölgeler içerdiğinde, koordinatif bağların doğrultusu ve uzunluğu dikkatlice ayarlanması için şekil seçiciliğine izin verir (Comba ve ark. 2003).

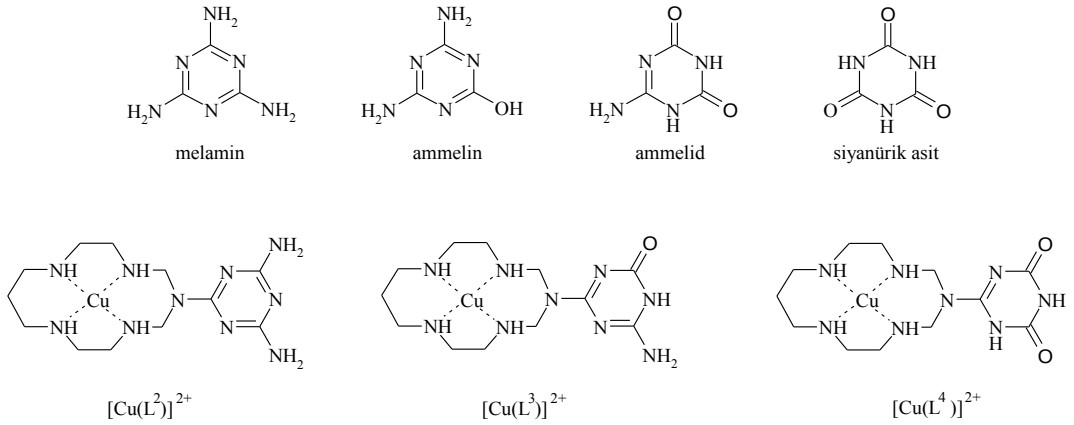
Metal kompleks ev sahiplerinin örnekleri Tris[çinko(II)] bileşiklerinin dönüşümlerini ve bir tetrakis[galyum(II)] kompleks ev sahibi tarafından reaktif organik katyonun kararlılığını içerir (Comba ve ark. 2003).

Kromatografik ayırma mono-, bis-, ve tris(makrosiklik) melamin bazlı ligandların saf Cu(II) komplekslerini vermiştir: $[Cu(L^1)]^{2+}$, $[Cu_2(L^2)]^{4+}$ ve $[Cu_3(L^3)]^{6+}$.

Üç kompleksin elektronik absorbsiyon spektrumu da benzerdir ve üç geçiş oluşmuştur. 515 nm de görünür bölgedeki bu band zayıf koordineli aksiyal donörler ile 14-üyeli tetraazamakrosiklik ligandlar ile komplekslerdeki Cu(II) kromoforun dört kararsız d-d geçişi için karakteristiktir (Comba ve ark. 2003).

Whitesides hidrojen bağlı şeritleri içeren barbitürik asit ve melamin türevlerinin ko-kristalleri üzerine geniş bir şekilde çalışmıştır. Böyle çalışmalarda da açıktır ki; H-bağı, moleküler tanıma, ev sahibi-misafir ve organik kendiliğinden toplanma alanında önemli bir araçtır.

Böyle geçiş metal kompleksleri (Şekil 1.2.6) iyi bağlanma özellikleri ve hidrojen bağ bölgeleriyle birleşmiş bifonksiyonel ligandlara sahiptir. Farklı geçiş metallerinin koordinasyon tercihleri ve yükseltgenme basamakları gibi etkenler mevcut olabilir. Buna ilaveten, metal merkezleri arasındaki molekül içi etkileşim böyle bileşiklerin çalışması için motivasyon sağlamaktadır. Metal merkezleri arasındaki magnetik ve fotofiziksel etkileşimin hidrojen bağlarına doğru yayılabildiğini gösterilmiştir (Bernhardt ve Hayes 1998).



Şekil 1.2.6. İyi bağlanma özellikleri ve hidrojen bağ bölgeleriyle birleşmiş bifonksiyonel ligandlara sahip geçiş metal kompleksleri

Melamine, ammelin ve ammelid gibi aminotriazinler geniş H-bağlarıyla birbirine tutunurlar (Bernhardt ve Hayes 1998). Bu primer amino grupları basit bir şablon sentezdeki makrosiklik bir halkanın kapanması için bir kilit parçası olarak kendilerini sunarlar. Koordine olmuş bir amin koordine olmuş bir imin oluşturmak için aldehit ile reaksiyon verir. Sarkan bir grup gibi makrosiklik boşluk aslında multinükleer

kümelerin kendiliğinden toplanması için ifade edilen olası bileşenler gibi H-bağlı bir yüze sahiptir.

İnfrared spektroskopisi makrosiklik halkadaki melaminin bileşiminin iyi bir göstergesidir. Melamin N-H gerilme absorbsiyonlarını içeren 3450-3125 cm^{-1} bölgesini kapsayan çok kolaylıkla ayırt edilebilen titreşimlere sahiptir. 1670 den 1430 cm^{-1} arasındaki oldukça şiddetli üç veya dört sinyalin oluştuğu ikinci bir bölge triazin halkasının düzlem içi titreşimlerine karşılık gelir. Halkanın düzlem dışı bir hareketinden dolayı ayıran üçüncü bir band sadece 830 cm^{-1} in ötesinde bulunabilir. Barbitürik asit ile melaminin kokristalizasyonu gerçekleşmiştir. N-H gerilme frekansları hidrojen bağının varlığını önerir. Bu sinyaller genellikle 3500-3400 cm^{-1} bölgesinde oluşur fakat, H-bağlarında 150 cm^{-1} fazla düşmektedir. Bu bandların geniş yapısı şiddetli H-bağı etkileşimlerini gösterir (Bernhardt ve Hayes 1998).

Melamindeki üç NH_2 grubunun birisi hidrojen bağı içermez, diğer NH_2 nin her iki H atomu hidrojen bağı içerir, üçüncü NH_2 de sadece bir hidrojen atomu H bağı içerir. Bu yüzden, Raman ve FT-IR spektrumlarında NH_2 için üçlü bant beklenir. En yüksek frekansta (orta şiddetteki raman bandı; 3522 cm^{-1}, şiddetli IR bandı; 3524 cm^{-1}) meydana gelen Raman ve FT-IR bantları serbest NH_2 grubunun gerilme titreşimine atfedilir. Böylece yüksek frekanslar saf melamin için rapor edilmemiştir. Serbest NH_2 grubuna karşılık gelen bu band Ramanda 3488 cm^{-1}, 3416 cm^{-1} da FT-IR de 3498 cm^{-1}, 3417 cm^{-1} de meydana gelir. Saf melamin kristalleri için bu frekans 3471 cm^{-1}, 3421 cm^{-1} de oluşmuştur. 3356 cm^{-1} civarındaki orta şiddetli broad FT-IR bandı ve 3380 cm^{-1}, 3360 cm^{-1} ve 3305 cm^{-1} civarındaki zayıf broad Raman bandı NH_2 grubunun gerilme modundan dolayıdır. Melaminde 1590 cm^{-1} deki orta şiddette broad Raman bandı ve şiddetli FT-IR bandı NH_2 eğilmesine aittir. 1650 cm^{-1} civarında çift dejenere olmuş halka bozulması beklenir (Panicker ve ark.; 2002).

Melamin kristalleri, hidrojen bağlı katı moleküller gibi komşu moleküller arasında N-H···N hidrojen bağları tarafından oluşturulur. İlginç bir şekilde melaminin amino gruplarından bir tanesi H-bağı yapmadığı tespit edilmiştir (Sivashankar ve ark. 2001).

Mathias ve arkadaşları siyanürik asit ve melaminden oluşan hidrojen bağı örgüsündeki bir seri kendi kendine bağlanan supramoleküler toplulukları hazırlamışlardır (Mathias ve ark. 1994). Tasarım araştırmaları, kendi kendine toplanan toplulukların yapı araştırmaları, karakterizasyonu ve hazırlanması, sentezdeki bir strateji

kadar kendi kendine toplamanın değerinin yorumlanmasıda önemlidir. Kendi kendine toplanmanın en son ispatı diğer sistemlerde rapor edilmiştir.

Bernhardt ve arkadaşları bozulmuş heterosikliklere tamamlanması için potansiyel H-bağlı reseptörlerden dolayı eklenmiş triazin makrosiklik komplekslerin doğal bir serisini araştırmışlardır. Cu(II) nin bir eklenmiş melamin azasiklam kompleksinin birlikte kristallenmesi barbiton, barbitürat ve timin ile başarılmıştır. Her seferinde melamin grubu ve heterohalka arasındaki bir tamamlayıcı hidrojen bağlı motifler X-ışınları kristalograf ile aydınlatılmıştır. Sulu ve susuz çözeltilerin herikisindeki bakır makrosikliklerinin elektrokimyasal çalışmaları eşleşmiş H-bağları motifleri ile misafir moleküllerin eklenmesi ile Cu(II/I) redoks çifti 60 mV dan daha fazla kayma göstermiştir. Zn(II) analogları Cu(II) komplekslerinin transmetalasyon yoluyla sentezlenmiştir ve onun misafir bağlarının özellikleri NMR spektoskopisiyle açıklanmıştır. Misafirin eklenmesiyle 0,8 ppm yukarıya ^{1}H-NMR kayması gözlenmiştir ve kararlılık değerleri elektrokimyasal değerlere benzer şekildedir (Bernhardt ve Hayes 2003).

Ma ve arkadaşları 2003 yüksek basınç altındaki kristal yapısını araştırmışlardır. Tek bir melamin molekülü üç amino grubu ve altı üyeli C_3N_3 aromatik halka ile D_{3h} simetrisindedir. C_3N_3 halkası teorik araştırmalar ile tahmin edilen hekzagonal C_3N_4 e oldukça benzerdir ki bunun sertliği de elmasınkini aşabilmektedir.

Molekül kristalindeki zayıf hidrojen bağlarının varlığı ve bu özel tek molekül yapısından dolayı yüksek basınçtan melamin molekülünün kolayca yeniden düzenlenmesi beklenmektedir ve yapısal faz geçişlerine neden olmaktadır. Böylece yüksek basınç ve yüksek sıcaklık metotları kullanılarak süper sert yapıların C_3N_4 sentezi için bir başlangıç maddesi olarak kullanılan melamin dikkatleri oldukça üzerine çekmiştir. 8.7 GPa ın üzerindeki yüksek basınç altındaki melaminin yapısı Raman spektroskopisi ile çalışılmış ve yapısal faz geçişleri gözlenmiştir. Ancak yüksek basınçtaki ayrıntılı kristal yapısının çalışmaları rapor edilmemiştir. Önceki çalışmalarda Ma ve arkadaşları (2003) tarafından basınç altında melaminin yapısal faz geçişleri çalışılmış olup farklı basınçlardaki melaminin kristal yapıları Material Studio kullanılarak elde edilmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

Koç ve Uçan' ın 2007 yılında elde etmiş oldukları yapılar, dört yeni trinükleer Fe (III) kompleksi içeren dört dişli Schiff bazları N,N'-bis(salisiliden)etilendiamin ($SalenH_2$) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin ($SalophH_2$)' i 2,4,6-tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin veya 2,4,6-tris(4-karboksifenil-imino-4´-formilfenoksi)-1,3,5-triazini sentezlediler ve elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, ^{1}H-NMR spektroskopisi, termal analiz ve magnetik süssebtibilite ölçümleri ile karakterize ettiler. Bu kompleksleri karboksilik asitler ile yüksek spinli bozulmuş oktahedral Fe (III) iyonları olarak karakterize etmişlerdir.

Son yıllarda yapılan s-triazin çalışmaları yeni sentezler ortaya koymuştur. Bu yapılan sentezler makromoleküler s-triazin türevleri içeren hidroksietil amino triazin halkaları etilendiamin içermektedir. Elde edilen triazin, polimer sentezleri sonucunda yangına dayanıklı pek çok materyaller oluşturulmuştur (Li ve Xu, 2005).

Redon ve arkadaşları 2009 yılında homojen ve heterojen Heck reaksiyonları önceden üretilen çeşitli organik ya da inorganik stabilizatör ile stabilize edilmiş Pd nanopartikülleri, tetraalkilamonyum tuzları, özellikle de makro moleküller dendrimerler, iyonik sıvılar, mikroemülsiyonlar, gibi maddelerin çeşitli oksitleri ile katalize edilebilirliğini söylemişlerdir. Başka bir yaklaşım da, Metal nanopartiküllerden kaynaklandığı şüphelenilen organometalik bileşiklerin katalizörlerinin kullanımıdır. Nanoparçacık katalizler sıcak kataliz reaksiyonlarında çevreye karşı en umut verici çözümlerden biridir. Bu maddelerin özellikleri ve sistemlerinin katalitik etkinliklerinin hazırlanması için, parçacık boyutu, parçaçık şekli ve soy metal hazırlama yöntemine son derece bağlıdır. Homojen katalizörlerin karakterizasyonu ve Heck çapraz bağlama reaksiyonu üzerinde paladyum-2,4,6-tris hidroksietilamino-1 ,3,5-triazin nanokompoziti sentezlenmiştir.

Katı faz sentezi peptitler/oligonükleotitler ve organik reaksiyonlar için Merrifield tarafından geliştirilmiştir. Katı faz reaksiyonları için genel olarak çapraz bağlanmış jel-tipi reçineler destekleyici olarak kullanılmaktadır. Yeni bir çekirdek kabuğu sentezini (CS) rapor etmek isteyen araştırmacı ticari olarak temin edilebilen aminometil polistiren (AM-PS) reçinelerini, bunların özelliklerini ve performanslarını katı fazlı reaksiyonlarında incelemiştir. İlk olarak, AM-PS reçinesi 2,4,6-trikloro-1,3,5-

triazin ile çapraz olarak bağlanmıştır. Daha sonra, elde edilen reçineler bir miktar O, O′-bis (2-aminopropil) poli (etilen glikol) ile muamele edildi. Bu aşamada, uzun zincirli Jeffamines seçici çift için reçine boncukları dışında siyanür klorürde ki aktif klorür grupları beklenir. Son olarak reçine üzerinde kalan klorürlerdimetilaminler ile kaplandı (Lee ve arkadaşları, 2004).

N-halo reaktiflerinin bazı spesifik özellikleri, örneğin NX bağının yüksek etkinliği ve onların modlarının farklılıkları, bunların yarılmalarının belirlenmesi ve desteklenmesi organik sentezde geniş uygulama alanına sahiptir. Koşullara bağlı olarak, yüksek reaktiviteye sahip halojen radikalleri, halojen katyonları, halojen anyonları, N-radikalleri, N-katyonları, N-anyonları ve vb. ara ürünler oluşturulabilmektedir. Sonuç olarak, N-halo reaktifler halojenleme, oksidasyon ve koruma gibi ve ayrıca C-X, C-O ve C=O bağlarının oluşumu ile önemli reaksiyonların desteklenmesi için bir potansiyele sahiptir. Kloroaminler, örneğin trikloromelamin (TCM) oksidanların ve klorlama maddelerinin özelliklerinden dolayı ağartma maddesi, dezenfektan ve bakterilerde kullanılır (Mirjalili ve arkadaşları, 2009).

Trikloromelamin ayrıştırılarak ve çeşitli triazin halkalarıyla bağlantılı olarak bileşikler üretilebilir. Düzlemsel C_3N_4 yapıları düzenli yer değiştiren grafit türevleri olarak önerilmiştir. Kristalografik verilerin temelinde, iki hidrojenli karbon nitrit tabakalı yapılardan C_3N_3 halkalarının çıkarılmasının nitrojen hidrojenasyonu ile ilişkili olduğu öne sürülmüştür. Geriye kalan triazin halkaları ya 2 N-H ve bir düzlemsel üçgen N bağı ya da 3 N-H bağlarından oluşmaktadır (Gillan ve arkadaşları, 2002).

Chang ve arkadaşları tarafından sentezlenen 2,4,6-tri-sübstitüe ortogonal yapıdaki s-triazin bileşiği sentezlenmiştir. Bunlar indirgenmiş aminler, aldehit reçineleri ve primer aminlerle reaksiyona sokulmuştur. Bu reaksiyon sonucunda mono sübstitüe dikloro s-triazinler hazırlanarak ayrılmıştır. Tri-sübstitüe türevleri aminlerin nükleofilik reaksiyonları ile elde edilmiştir. Bu reaksiyonlar için fenil boranik asit ile suziki komplink reaksiyonları kullanılmıştır. Elde edilen tri-sübstitüe ürünleri genel olarak yüksek saflıkta elde edilmiştir (Blotny, 2006).

1,3,5-triazin merkezli bileşikler yıllardır incelenmiş ve organik sentezlerin çeşitli uygulamaları için kullanılmışlardır. Ayrıca melamin türevleri olarak bilinen 2,4,6-triamino içeren 1,3,5-triazin bileşiklerinin ilginç bir özelliğide, triazin halkasındaki azot atomları ile amino grubundaki azot atomları arasında rezonans etkiden dolayı yüksek elektron yoğunluğu oluşur. Bu etki sonucunda bileşiğin düzlemsel yapıda olduğu ve yer

değiştiren azot atomlarının sp^2 karakterinde olduğu gözlenmiştir (Tshuva ve Hermon, 2008).

Diamino-köprülü 1,3,5-triazin bileşiklerinin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bunun içinde özellikle dört dişli bis(triazin) bileşiklerinin sentezinde , azot atomunun donörlerinin yer değiştirmesi ve bunların çözelti içerisindeki dinamik davranışları tartışılmıştır (Tshuva ve Hermon, 2008).

Hekzometilmelamin(HMM) yumurtalık kanserine karşı yararlı bir anti-tümör olduğu tespit edilmiştir. Bunun üzerine metabolizma HMPMM yapısını elde etmek için HMM yapısına OH grubu içeren bileşikler elde edilerek, N-CH_2OH grubundaki aktif anti-tümör parçaları görüntülenmesi başarılmıştır.(Simmonds ve arkadaşları, 1997)

HMPMM'nin anti-tümör mekanizmasında ki etkileri belirsizdir ama HMPMM protonlandırıldığı zaman belli nükleofillerle reaksiyona girdiği için daha etkili olduğu ortaya konmuştur (Simmonds ve arkadaşları, 1997).

Choi ve arkadaşları 2001 yılında N,N-Diisopropiletilenamin katalizörlüğünde siyanür klorür ile etilenaminin reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra elde edilen madde ile 6-aminohekzanoikasitin reaksiyonu sonucunda siyanür klorür türevi maddeler elde edilir. Aynı şekilde etilenamin yerine isopropilamin ilede reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

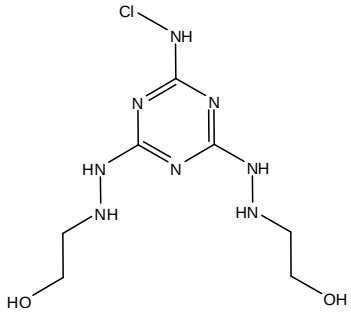
Siyanürklorür üç klor atomuyla farklı reaktiviteler gösterebilmektedir. Sırasıyla ısı değişikliği yapılarak ve ortalama bir pH da yer değiştirme reaksiyonları gerçekleştirilebilmektedir. Su ve arkadaşları 8-Aminokinolin kullanılarak 0-5 C^{0}' de tek yönlü (4,6-diklora-1,3,5-triazilamino)kinolin elde edilmiştir (Ma ve ark. 2003).

2.2. Çalışmanın Amacı

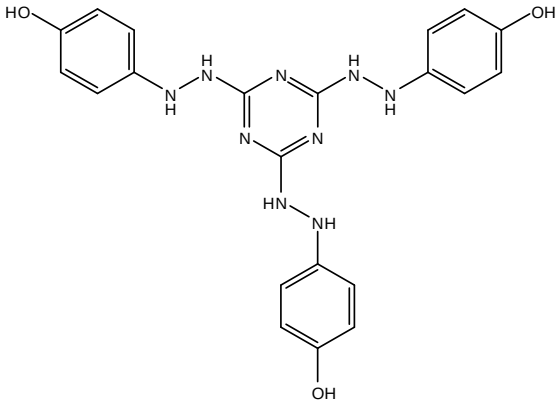
Bu çalışmanın amacı özellikle anorganik, organik, analitik ve biyokimyada büyük öneme sahip olan ve her geçen gün üzerinde daha çok çalışılan s-triazinlerden bazılarının özelliklerini araştırmak ve yeni s-triazin türevleri sentezlemektir. Bu amaçla triklоromelaminden çıkılarak etanolamin ve 4-aminofenol ile reaksiyonu uygun şartlarda gerçekleştirilmiştir. Bu sentezlenen ligandlara literatürde rastlanmamıştır ve benzer literatürlerden faydalanarak orijinal olarak sentezlenmiştir. Triklоromelaminin etanolamin ile reaksiyonu sonucunda elde edilen ligandın daha sonra Ni(II), Cu(II), Co(II) ve Zn(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Bunun yanında literatüre uygun olarak elde edilen salen Schiff bazı ligandları ile [{Fe(salen)}Cl] ve [{Mn(salen)}Cl]

kompleksleri elde edilmiş ve triklоromelaminin 4-aminofenol ile reaksiyonu sonucunda elde edilen ligand ile çeşitli tek oksijen köprülü kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen MCMEA ve TCMEA maddelerinin yapıları FT-IR, ^{13}C NMR spektrumları, elementel analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri ile TCM4AF maddesinin yapısı ise FT-IR, elementel analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

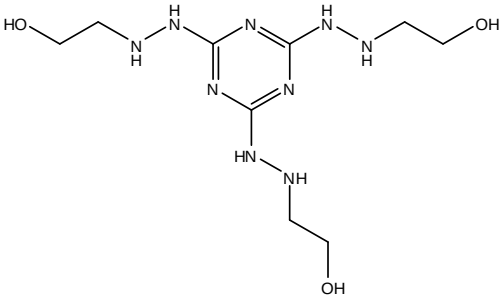
Elde edilen tripodal ligandların amin türevlerinin isimleri, açık formülleri ve kapalı formülleri aşağıda verilmiştir.



$C_7H_{15}ClN_8O_2$ (MCMEA)



$C_{21}H_{21}N_90_3$ (TCM4AF)



$C_9H_{21}N_9O_3$ (TCMEA)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Maddeler

Çalışmada kullanılan maddeler Merck, Fluka ve Aldrich'ten temin edilmiştir Trichloromelamine, tetrahidrofuran, etanolamin, Na_2CO_3, asetik asit, 4-Aminofenol, 1,2-etilendiamin, etil alkol, salisilaldehit, susuz $FeCl_3$, $Mn(NO_3)_3.9H_2O$, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$, $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$ ve $Co(CH_3COO)_2.4H_2O$ kullanılmıştır. Kullanılan bazı reaktifler de laboratuvar şartlarında sentezlendi.

3.2.Kullanılan Aletler

-IR-Spektrofotometresi: Perkin Elmer 1600 Spectrum 100 with Universal ATR Polarization Accessory, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-^{13}C NMR Spektrometresi: Varian, 400 MHz spektrometre. Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-Elementel Analiz: (C, H, N) LECO kullanımı için uygundur, CHNS-932 model analyzer, MALATYA.

-pH metre: İyon analizi EA 940, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-Erime Noktası Tayin Cihazı: Otomatik erime noktası tayini ölçümü için uygundur. Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

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

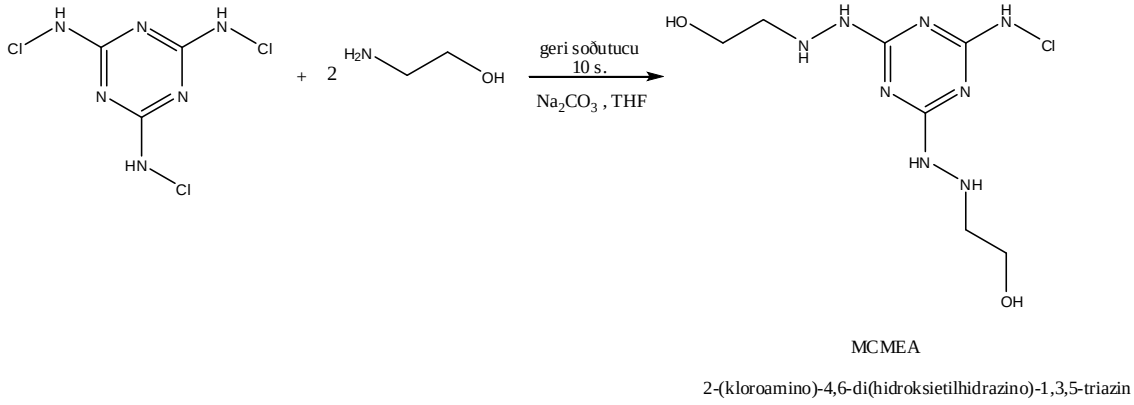
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Deneysel Bölüm

Bu çalışmada, sentezlenen MCMEA ve TCMEA maddelerinin yapıları FT-IR, ^{13}C NMR spektrumları, elementel analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri ile TCM4AF maddesinin yapısı ise FT-IR, elementel analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

4.1.1. 2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin [MCMEA] sentezi

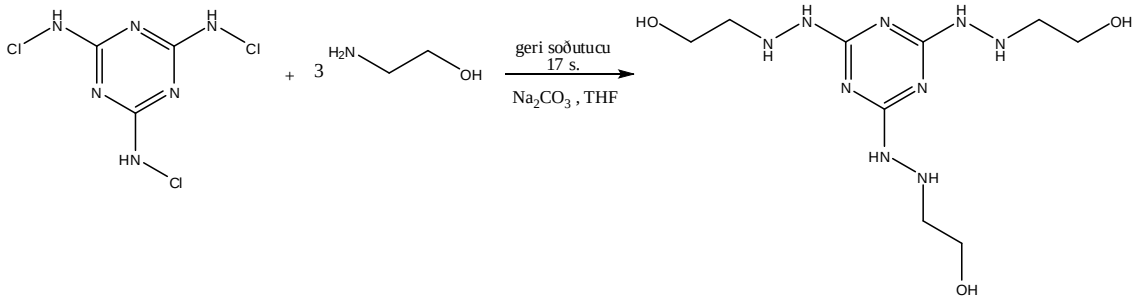
Trikloromelamin (0.23 g, 1 x10^{-3} mol) 25 ml tetrahidrofuran içerisinde ve geri soğutucu altında oda sıcaklığında 60 dk karıştırılır. Karışıma (0.13 mL, 2 x10^{-3} mol) etanolamin damla damla ilave edilir ve meydana gelen süspansiyon 30 dk daha karıştırıldıktan sonra bu karışıma Na_2CO_3 (0.29 g, 3 x10^{-3} mol) ilave edilir. Elde edilen karışım 10 saat 40 ^oC sıcaklıkta geri soğutucu altında karıştırılmaya devam edilir. Daha sonra oluşan beyaz çökelti soğumaya bırakılır ve süzülür. Beyaz çökelek saf suda çözülür ve üzerine asetik asit ilave edilirek ve kristallenmeye bırakılır. Elde edilen kristaller, kalitatif klor tayini için Fujiwara testine tabi tutulmuştur. E.n. : >300 ^oC ; %75 (Şekil 5.1' de IR leri; Şekil 5.10'da ^1H NMR ları gösterilmiştir).



Şekil 4.1.1.2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin sentezi

4.1.2. 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin [TCMEA] sentezi

Trikloromelamin (0.46 g, 2 x10^{-3} mol), 25 mL tetrahidrofuran içerisinde ve geri soğutucu altında oda sıcaklığında 10 dk karıştırılır. Karışıma (0.4 mL, 6 x10^{-3} mol) etanolamin damla damla ilave edilir ve meydana gelen süspansiyon bir müddet karıştırılır. Bu karışıma Na_2CO_3 (0.58 g, 6 x10^{-3} mol) ilave edilir.17 saat 40 ^oC sıcaklıkta geri soğutucu altında karıştırılır. Karışım alınıp soğumaya bırakılır ve süzülür. Oluşan beyaz çökelek saf suda çözülür. Oluşan çözeltinin üzerine asetik asit ilave edilir ve kristallenmeye bırakılır. Elde edilen kristaller, kalitatif klor tayini için Fujiwara testine tabi tutulmuştur. E.n. : >300 ^oC ; %65 (Şekil 5.2' de IR leri; Şekil 5.11'de ^{13}C NMR ları gösterilmiştir).

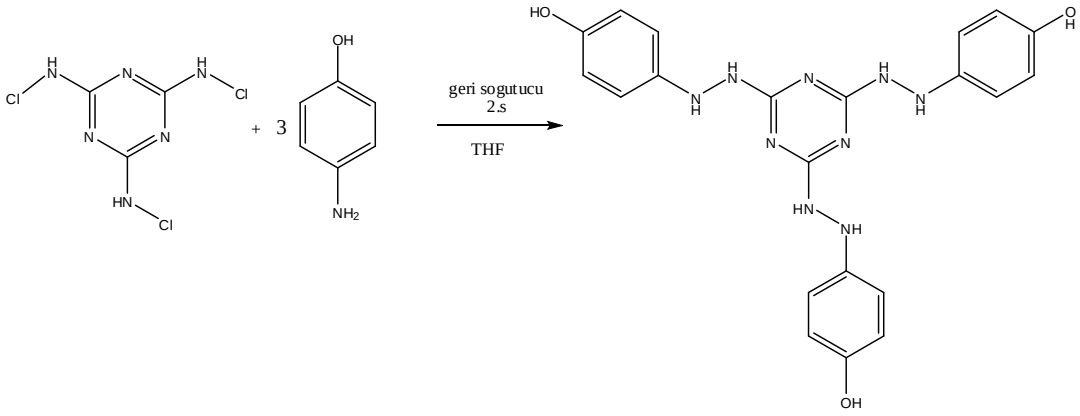


TCMEA
2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin

Şekil 4.1.2. 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazinin sentezi

4.1.3. 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin [TCM4AF] sentezi

Triklоromelamin (0.23 g, 1 x10^{-3} mol), 25 mL tetrahidrofuran içerisinde ve soğutucu altında (-4) ^{o}C civarında çözüldü. Karışım 0 ^{o}C'ye geldiğinde 4-Aminofenol (0.33 g, 3. x10^{-3} mol) ilave edilir ve meydana gelen süspansiyon oda sıcaklığına ulaşana kadar karıştırılır. Karışım oda sıcaklığına ulaştıktan sonra 2 saat 110 ^{o}C'de geri soğutucu altında karıştırılır. Karışım alınıp soğumaya bırakılır ve süzülür. Oluşan bordo renkli süzüntü parafinle kapatılıp kristallenmeye bırakılır. E.n. : 94.5^{o}C ; %72. (Şekil 5.3'de IR leri gösterilmiştir).

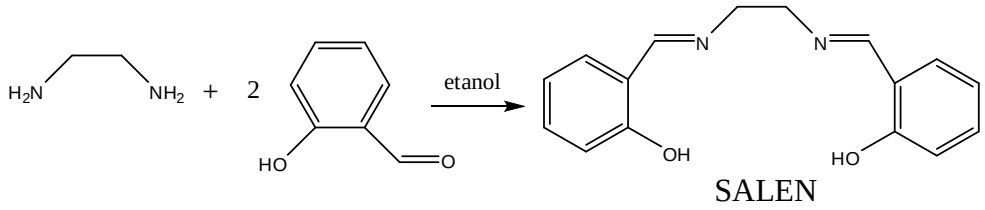


TCM4AF
2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin

Şekil 4.1.3. 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazinin sentezi

4.1.4. Salen ligandının sentezi

Etilendiamin (23 x10^{-3} mol, 1.38 g) 15 mL etanol ilavesiyle 50 ^{o}C de çözülür. 20 dk sonra salisilaldehit (47 x10^{-3} mol, 5 mL) damla damla ilave edilir. Bu arada sarı renkli çökelek gözlenir. Reaksiyon tamamlandığında vakumda süzülür. Sarı renkli kristal yapı etüvde kurutulur.

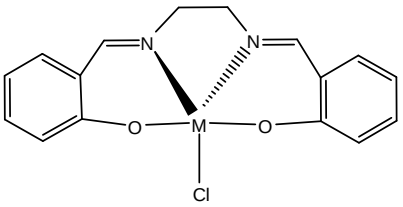


Şekil 4.1.4. Salen ligandının sentezi

4.1.5. [Fe((III)/Mn(III)(salen)]Cl komplekslerinin sentezi

Salen (1 x10^{-3} mol, 0.27 g) 15 mL etanolde geri soğutucu altında çözülür. Susuz $FeCl_3$ 25 mL etanolde çözülerek (1 x10^{-3} mol, 0.16 g) hazırlanan çözelti üzerine damla damla ilave edildi. Daha sonra elde edilen çözelti 70 ^{o}C'de, 10 dk kaynatıldı. Karışım üzerine biraz daha etanol ilave edildi ve 2 saat geri soğutucu altında karıştırıldı ve soğutularak siyah çökelek elde edilir. Çökelek süzüldükten sonra vakumlu desikatörde kurutuldu.E.n. : 357.4 ^{o}C ; %58.

[Fe(III)(salen)]Cl kompleksi koyu kahverengi E.n. : 270 ^{o}C; [Mn(III)(salen)]Cl kompleksi açık sarı E.n. : 210^{o}C.

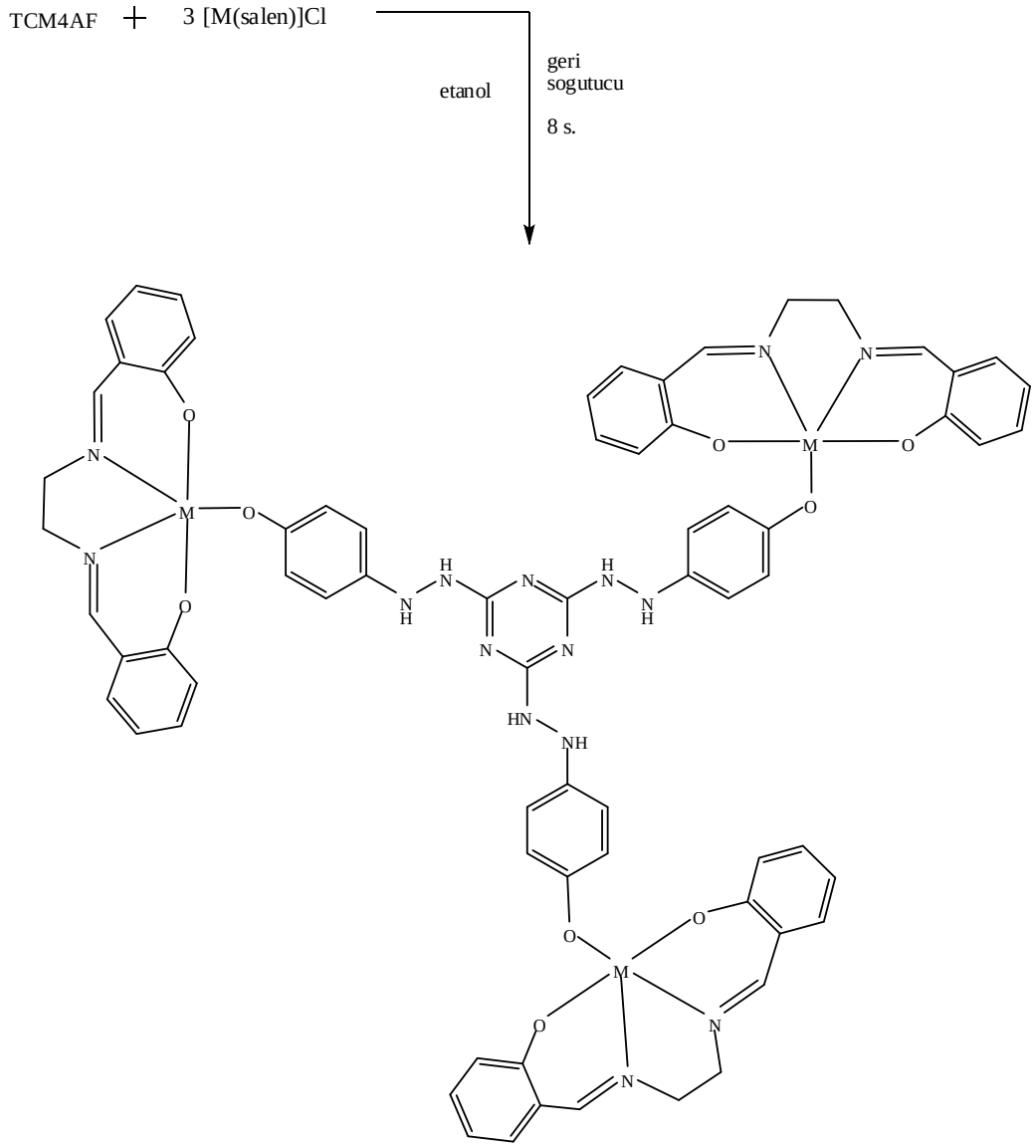


[M(salen)]Cl
M = Fe(III), Mn(III)

Şekil 4.1.5. Salen metal kompleksinin sentezi

4.1.6. 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin Fe(III), Mn(III) komplekslerinin sentezi

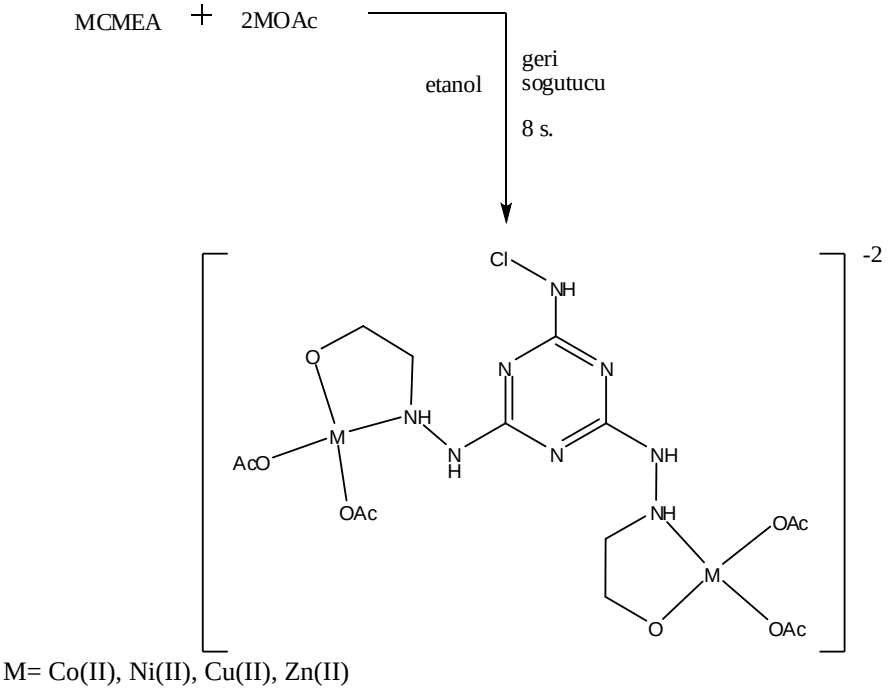
2,4,6-Tris-(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin'in (5 x10^{-4} mol 0,23 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlandı, üzerine sırasıyla (15 x10^{-4} mol 0,54 g.),(15 x10^{-4} mol 0,53 g.) [Fe(salen)]Cl, [Mn(salen)]Cl 20 mL etanolde ki çözeltisi ilave edildi. 90 ^{o}C civarında 8 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan çökelek süzülür ve etüvde kurutulur. [TCM4AFFe$_3$]-: 290 ^{o}C, % 71; [TCM4AFMn$_3$]-: 220.9 ^{o}C, % 53. (Sırasıyla Şekil 5.4'de Fe(III) Kompleksinin; Şekil 5.5'de Mn(III) Kompleksinin IR leri gösterilmiştir).



Şekil 4.1.6. 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin Fe(III), Mn(III) komplekslerinin sentezi

4.1.7. 2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin'in [MCMEA] Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) Komplekslerinin Sentezi

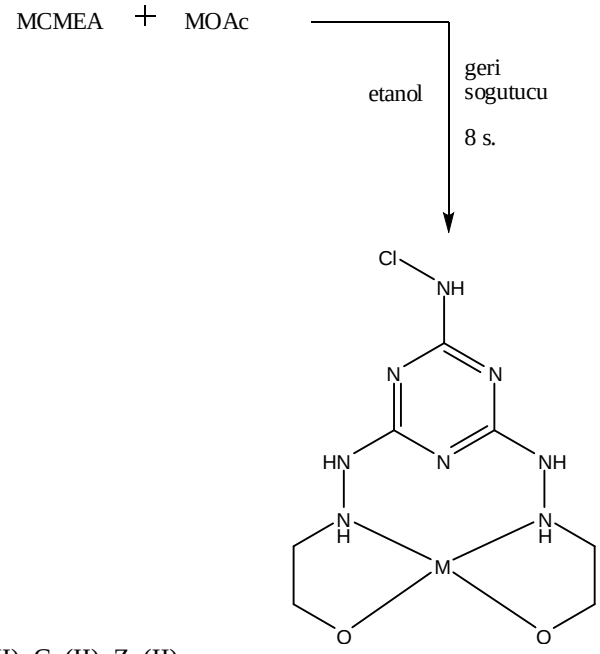
2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin'in (5 $x10^{-4}$ mol, 0.15 g) 20 mL etanolde süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlandı, üzerine sırasıyla (10 $x10^{-4}$ mol, 0.25 g.) $CoCl_2$, (10 $x10^{-4}$ mol, 0.25 g.) $NiCl_2$, (10 $x10^{-4}$ mol, 0.20 g.) $CuCl_2$, (10 $x10^{-4}$ mol, 0.07 g.) $ZnCl_2$, 50 mL etanolde ki çözeltileri ilave edildi. 90 ^oC civarında 8 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan çökelekler süzülür ve etüvde kurutulur. Sırasıyla E.n: 215 ^0C , % 78; E.n: 265 ^oC , % 84; E.n: 210 ^oC , % 63; E.n: 305 ^oC ; % 51.



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

Şekil 4.1.7.a. 2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin'in iki yönlü MOAc Komplekslerinin Sentezi

2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin'in (5 $x10^{-4}$ mol, 0.15 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlandı, üzerine sırasıyla (5 $x10^{-4}$ mol, 0.13 g.) $CoCl_2$, (5 $x10^{-4}$ mol, 0.13 g.) $NiCl_2$, (5 $x10^{-4}$ mol, 0.1 g.) $CuCl_2$, (5 $x10^{-4}$ mol, 0.04 g.) $ZnCl_2$, 50 mL etanolde ki çözeltileri ilave edildi. 90 ^oC civarında 8 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan çökelekler süzülür ve etüvde kurutulur. Sırasıyla E.n: 205 ^0C , % 61; E.n: 187 ^oC , % 83; E.n: 254 ^oC , % 75; E.n: 292 ^oC ; % 56.

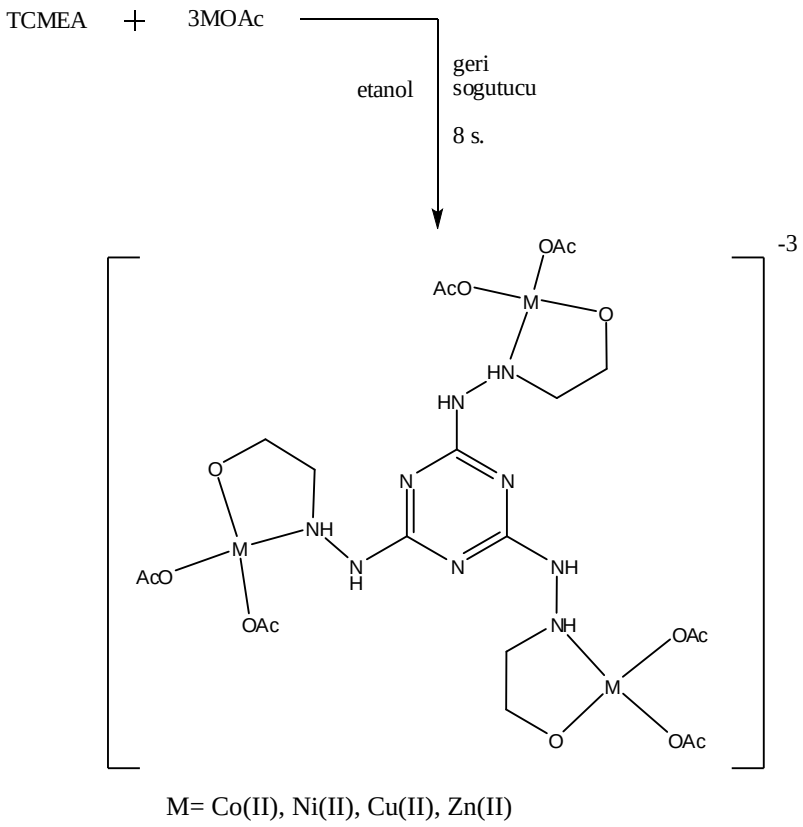


M= Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)

Şekil 4.1.7.b. 2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin'in tek yönlü MOAc Komplekslerinin Sentezi

4.1.8. 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin Zn(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) Komplekslerinin Sentezi

2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin'in (5 $x10^{-4}$ mol, 0.15 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlandı, üzerine (15 $x10^{-4}$ mol, 0.37 g) $CoCl_2$, (15 $x10^{-4}$ mol, 0.37 g) $NiCl_2$, (15 $x10^{-4}$ mol, 0.30 g) $CuCl_2$, (15 $x10^{-4}$ mol, 0.11 g) $ZnCl_2$, 50 mL etanolde ki çözeltileri ilave edildi. 90 ^oC civarında 8 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Oluşan çökelekler süzülür ve etüvde kurutulur. Sırasıyla E.n: 284 ^oC , % 69; E.n: 250 ^oC , % 54; E.n: 310 ^oC , % 48; E.n: >345 ^oC ; % 42. (Sırasıyla Şekil 5.6'da Zn(II) ; Şekil 5.7'de Cu(II); Şekil 5.8'de Co(II); Şekil 5.9'da Ni(II) Komplekslerinin IR leri gösterilmiştir).



Şekil 4.1.8. 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin MOAc Komplekslerinin Sentezi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada esas çıkış maddesi olarak kullanılan 2,4,6-trikloroamino-1,3,5-Triazin **(TCM)**, etanolamin ve 4-aminofenol'ün THF içerisinde bulunan süspansiyonu ile elde edildi. Bu tür çok yönlü yapılar 2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin [**MCMEA],** 2,4,6-tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin [**TCMEA]** ve 2,4,6-tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCM4AF]** molekülleri olarak adlandırıldı. (Koc, Z.E 2011, Sasaki ve Tahmassebi 1994).

2,4,6-trikloroamino-1,3,5-triazin **(TCM)** ile etanolamin ve 4-aminofenol kullanılarak üç farklı ligand sentezlendi.

Sentezlenen MCMEA ve TCMEA maddelerinin yapıları FT-IR, ^{13}C NMR spektrumları, elementel analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri ile TCM4AF maddesinin yapısı ise FT-IR, elementel analiz ve manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin [**MCMEA],** 2,4,6-tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCMEA]** ligandlarına etanolde çözülmüş olan Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), asetat tuzları ilave edilerek renkli kompleksleri elde edildi. Bunların yanında, 2,4,6-tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCM4AF]** ligandına [{Fe(salen)}Cl], [{Mn(salen)}Cl] ve ligand kompleksleri ile tek oksijenle koordine olmuş köprülü kompleks reaksiyonları gerçekleştirildi. Bu komplekslerin elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatıldı.

Ligandların ^{13}C NMR çalışmalarına bakıldığında, 2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin [**MCMEA],** ^{13}C NMR spektrumunda CH_2 karbonlarının sırasıyla 21.72 ve 39.96 ppm de bir singlet kimyasal kayma değerinin meydana geldiği gözlendi. Bunun yanında iki adet triazin karbonu ise 167.17 ve 172.99 ppm'de gözlendi. 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCMEA]** ligandı ise simetrik yapıda bulunduğu için triazin karbonu 179.45 ppm'de tek singlet verdi. CH_2 karbonlarının sırasıyla 25.67 ve 44.95 ppm de bir singlet kimyasal kayma değerinin meydana geldiği gözlendi. 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCM4AF]** ligandı ise herhangi bir çözücüde çözünmediği için NMR sonuçları alınamadı.

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları alındı. Elde edilen ligandlar ve bunların metal komplekslerinin FT-IR spektral verileri deneysel bölümde ayrı ayrı verilmiştir. Bu değerleri incelediğimizde; 2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin [**MCMEA]** ve 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCMEA]** ligandının başlangıç maddelerinde **(TCM)** bulunan NH-Cl 1702 cm^{-1} iken 3338-3250 cm^{-1}'de NH-NH hidrazin gerilme titreşimi olarak izlenmiştir. Bunun yanında etanolamin'den gelen 3364 cm^{-1}'de NH_2 bandı kaybolmuştur. 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCM4AF]** ligandında, 4-aminofenol'den gelen NH_2 gerilme titreşimleri ve **TCM**'den gelen NH-Cl kaybolarak yerine NH-NH hidrazin gerilme titreşimleri olarak gözlenmiştir. Yine benzer olarak Etanolamin'de bulunan NH_2 gerilme titreşimleri, 2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin [**MCMEA],** 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCMEA]** ve 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCM4AF]** ligandlarında kaybolarak, yerine sırasıyla 3100-3216 cm^{-1}'de OH bandları gözlenmektedir.

Sentezlenen ligandlardan 2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin [**MCMEA]** ve 2,4,6-tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCMEA]**'in etanolde çözülmüş olan Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) asetat tuzları ile elde edilen koordinasyon bileşiklerinin IR bandları alınmış ve bunun sonucunda OH bandlarının kaybolduğu gözlenmiştir. Bunların yanında, 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCM4AF]** ligandına [{Fe(salen)}Cl], [{Mn(salen)}Cl] ve ligand kompleksleri ile tek oksijenle koordine olmuş köprülü kompleks reaksiyonları gerçekleştirildi. IR bandlarına bakıldığında, 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCM4AF]** ligandlarında sırasıyla 3100-3216 cm^{-1}'de gözlenen OH bandları, elde edilen ligandların OH grubu ile oksijen üzerinden koordine olarak OH üzerindeki hidrojenini koparark bağlandığını göstermektedir. Metal komplekslerinde ayrıca CH_3COO^-'de bağlı olduğu düşünülerek M-O ve M-N bağlarının sırasıyla 592-560 cm^{-1} ve 603-677 cm^{-1}'de olduğu literatürde belirtilmiştir (Çelik ve ark. 2002).

Sentezlenen ligandlardaki 2926-2851 cm^{-1}'deki CH_2 bandları metal komplekslerinde şiddetini azaltarak 3356-3245 cm^{-1} civarında görülmektedir. (Çelik, C. ve ark, 2002, Kandil, S.S. ve ark., 2004).

Sentezlenen 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCM4AF]** ligandının [{Fe(salen)}Cl], [{Mn(salen)}Cl] ligand kompleksleri ile hazırlanan koordinasyon bileşiklerinin FT-IR bandlarına bakıldığında 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCM4AF]** ligandında ligand komplekslerden gelen Schiff bazın'ın oluşmasıyla 1643-1668 cm^{-1}' de gözlenen C=N bandları bu ligandların meydana geldiğini göstermiştir (Parekh ve ark. 2005).

Sentezlenen ligandlardan, 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCMEA]**'un etanolde çözülmüş olan Co(II), Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) asetat tuzları ile 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCM4AF]** ligandının [{Fe(salen)}Cl], [{Mn(salen)}Cl], ligand kompleksleri ile elde edilen koordinasyon bileşiklerinin manyetik susseptibilite ve elementel analiz sonuçlarına göre sırası ile Co(II), Cu(II), Ni(II) asetat tuzlarının kompleksleri kare düzlem geometriye sahip olduğu düşünülürken, Zn(II) asetat tuzlarının kompleksleri diyamanyetik olduğu için tetrahedral geometriye sahip olduğu düşünülmektedir. [{Fe(salen)}Cl] ve [{Mn(salen)}Cl] ligandlarının kompleksleri ise üçgen çiftpiramit geometriye sahip olduğu tahmin edilmetedir **(Tablo 1)**. Ni(II) kompleksi kare düzlem veya tedrahedral geometri göstermektedir. Bu sonuçlar d^8 metal iyonu düzenine sahip olan Ni(II)

kompleksinin yapısını doğrulamaktadır. (Cotton and Wilkinson 1988; Deveci ve İrez 1996)

2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin **[TCM4AF]** ligandının [{Fe(salen)}Cl], [{Mn(salen)}Cl] komplekslerinde ölçülen manyetik susseptibilite değerlerinde **TCM** komplekslerin geometrileri hakkında bilgi vermektedir. **TCM** ligandının yüksek spinli d^5 metal iyonu düzenine sahip [{Fe(salen)}Cl] kompleksi paramanyetik teorik 5.91 BM değerine sahiptir. Bu sonuçlara göre **TCM** [{Fe(salen)}Cl] kompleksinin üçgençiftpiramidal yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. **TCM** ligandların yüksek spinli d^4 metal iyonu düzenine sahip [{Mn(salen)}Cl] kompleksinin de paramanyetik ve teorik 4.91 BM değerine sahiptir. **(Tablo 1)** Bu sonuçlara göre **TCM** [{Mn(salen)}Cl] kompleksinin de üçgen çiftpiramit geometriye sahip olduğu düşünülmektedir (Kopel ve ark. 1998).

Elde edilen ligandların kompleks oluşumu sırasında kompleksleşme reaksiyonu ard arda gerçekleşmekte ve renk değişimi ile kompleksleşmenin tamamlandığı anlaşılmaktadır. Elde edilen bazı ligand ve kompleksler hiçbir çözücüde çözünmediği için sadece sıcak çözücülerle yıkanarak saflaştırılmıştır.

Sonuç olarak bu çalışmada, literatürde rastlanmayan üç s-triazin merkezli ligand ve bunların Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) asetat tuzları ile [{Fe(salen)}Cl], [{Mn(salen)}Cl] kompleksleri sentezlendi. Bunların yapıları ^{13}C NMR, FT-IR, manyetik susseptibilite, elementel analiz ile aydınlatılmaya çalışıldı.

5.2 Öneriler

Bu çalışmada, kullanılan giriş maddeleri yeni çalışılan ve literatürde karşılaşılmayan ligand ve komplekslerdir. Elde edilen ligand ve komplekslerin özellikle çevre kimyası açısından önem kazanacağı düşüncesindeyiz. Bunu yanında manyetik özellikleri nedeniyle moleküler manyetik materyaller olarak ilerleyen çalışmalarımızda bu konuya daha çok eğilerek yeni ve daha kullanılabilir özellikleri incelenecektir.

KAYNAKLAR

Bader, H. and Smyth, M.N., 1963, "s-Triazines. I. Reactions of Vinylmagnesium Chloride with Cyanuric Chloride", *Am. Cyan. Com. Org. Chem. Div*., 29, 952.

Bernhardt, P.V., and Hayes, E.J., 1998, "Aminotriazines as Locking Fragments in Macrocyclic Synthesis", *Inorganic Chemistry*., 37, 4214-4219.

Bernhardt, P.V., and Hayes, E.J., 2003, "Redox Active Macrocyclic Receptors for Neutral Guests", *Inorganic Chemistry*., 42, 1371-1377.

Blotny, and Grzegorz, 2006, "Recent Applications of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine and İts Derivatives in Organic Synthesis", *Tetrahedron.*, 62, 9507-9522.

Choi, M.J., 2001, "Characterization of *s*-Triazine Antibodies and Comparison of Enzyme İmmunoassay and Biotin-Avidin Enzyme İmmunoassay for The Determination of *s*-Triazine", *Microchemical Journal*., 68, 163-172.

Comba, P., Lampeka, Y.D., and Lotzbeyer, L., 2003, "Macrocyclic Melamine-based Ligand Complexes as Building Blocks for The Metal-directed Synthesis of Heterometallic Di-and Trinuclear Compounds", *European Journal of Inorganic Chem*., 34-37.

Cotton, F.A. and Wilkinson, G., 1988, "Advanced Inorganic Chemistry", p. **725**, John Wiley-Sons, New York, U.S.A.

Çelik, C., Tümer, M. and Serin, S., 2002, "Complexes of Tetradentate Schiff Base Ligands with Divalent Transition Metals", *Synth. And React. İnorg. Met.-Org. Chem*., **32**, 1839.

D'alelio, G.F. and Becker, R.H., 1959, "Preparition of Some Sulfonylhydrazide Derivatives of s-Triazine", *Dept. Chem. Un. Notre Dame*, 24, 1959.

Doğutan, M., Filik, H., and Tor, I., 2003, "Preconcentration and Speciation of Chromium using a Melamine Based Polymeric Sequestering Succinic Acid Resin: its Application for Cr(VI) and Cr(III) Determination in Wastewater", *Talanta*.,59, 1053-1060.

Dudley, J.R., Thurston, J.T., Schaefer, F.C., Hull, C.J., Hansen, D.H. and Adams, P., 1950, "Cyanuric Chloride Derivates. VII. Transesterification Reactions of Alkoxy-s-triazines. Polyammelide Ethers", *J. Am. Chem. Soc*., 73, 2999.

Dudley, J.R, Thurston, J.T., Kaiser, D.W., Hechenbleikner, I., Schaefer, F.C. and Hansen, D.H., 1951, "Cyanuric Chloride Derivates. I. Aminochloro-s-triazines", *J. Am. Chem. Soc*., 73, 2981.

Gamez, P., Hoog, D.P., Dressen W.L. and Reedijk, J., 2002, "New Polydenta and Plynucleating N-donor Ligands from Amines and 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazine", *Tetrahedron Letters*, 43, 6783.

Gillian, E.G., Miller, D.R., and Wang, J., 2002, "Rapid, Facile Synthesis of Nitrogen-Rich Carbon Nitride Powders", *Journel of Materials Chemistry*., 12, 2463-2469.

Gurnule, W.B., Juneja, H.D., and Paliwal,L.J., 2002, "Ion-Exchange Properties of a Salicylic Acid-Melamine-Formaldehyde Terpolymer Resin", *Reactive & Functional Polymers*., 50, 95-100.

He, X.D.,Ge, X.W.W.,and Wang, M.Z., 2005, "Polystyrene/Melamine-Formaldehyde Hollow Microsphere Composite by Self-assembling of Latex Particles at Emulsion Droplet İnterface", *Polymer*., 46, 7598-7604.

Kandil, S.S., El-Dissouky, A. and Ali, G.Y., 2004, "Cobalt(II) and Copper(II) Complexes of (2-Acetylpyridine)-(5,6-Diphenyl-[1,2,4]Triazin-3-yl) Hydrazone" , *J. Coord. Chem*., 57, 105-113.

Koç, Z.E., 2006, Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **8-45***

Koç. Z. E., ve Uçan H. İ. 2007, "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", *Trans. Met. Chem*., 32, 597–602.

Koç, Z.E., and Uysal, Ş., 2010, "Synthesis and Characterization of Dendrimeric Melamine Cored [Salen/SalophFe(III)] and [Salen/SalophCr(III)] Capped Complexes and their Magnetic Behaviors", *Jaurnal of Hazardous Materials.*,175, 532-539.

Koç, Z.E., Bingöl, H., Saf, A.O., Torlak, E., and Coşkun, A., 2010, "Synthesis of Novel Tripodal-benzimidazole from 2,4,6-tris(p-formylphenoxy)-1,3,5-triazine: Structural, Electrochemical and Antimicrobial Studies", *Jaurnal of Hazardous Materials.*,183, 251-255.

Koç, Z.E., 2011, "Complexes of Iron (III) and Chromium (III) Salen and Salophen Schiff Bases with Briding 1,3,5-Triazine derived Multidirectional Ligands", *J. Heterocyclic Chem*., 48, 769.

Koç, Z.E., Çelikbilek, Ş., Uçan, H.İ., Uysal, Ş., 2012, "Synthesis of star-Shaped Macromolecular Schiff Base Complexes Having Melamine Cores and Their Magnetic and Thermal Behaviors", *Synthetic Communications*., 42, 1033-1044.

Kopel, E., 1998 "The Reactions of Ketone Diethyl acetal with Cyanuric Chloride", *Olin Mathiesson Chem. Corp*., **26**, 4705.

Kreutzberger, A., Langner, P., and Stratmann, J., 1991, "Antineoplastic Agents.17.Monosubstituted and Disubstituted 2,4-dichloro-6-diethylamino-1,3,5-triazines", *Archiv Der Pharmazie*., 324, 173-176.

Kubota, s., Yagai, S., Unoike, K., Karatsu, T., and Kitamura, A., 2008. "Cyanurate-Guided Self-Assembly of a Melamine-Capped Oligo(*p*-phenylenevinylene) ", Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications This journal is (c) The Royal Society of Chemistry 2008.

Larkin, P.J., Makowski, M.P., and Colthup, N.B., 1998, " Vibrational Analysis of Some İmportant Group Frequencies of Melamine Derivatives Containing Methoxymethyl, and Carbamate Substituents: Mechanical Coupling of Substituent Vibrations with Triazine Ring Modes", *Vibrational Spectroscopy*., 17, 53-72.

Lee, Y.S., Kim, H., Cho, J.K., and Chung, W.J., 2004, "Core-Shell-Type Resins for Solid-Phase Peptide Synthesis: Comparison with Gel-Type Resins in Solid-Phase Photolytic Cleavage Reaction", *Organic Letters*., 6, 3273-3276.

Lİ, B. and Xu, M., 2005, "Effect of a Novel Charringefoaming Agent on Flame Retardancy and Thermal Degradation of İntumescent Flame Retardant Polypropylene", *Tetrahedron Letters*, 43, 8909.

Liang, H., Asif, A., and She, W., 2005, "Termal Degradation and Flame Retardancy of a Novel Methacrylated Phenolic Melamine used for UV Curable Flame Retardant Coatings", *Polym. Degrad. Stabil*., 87, 495-501.

Ma, H., Wang, Z. and Su, M., 2003, "New Triazine Spectroscopic Reagent for The Separation of DL-Amino Acids by Micellar Electrokinetic Chromatography", *J. Chromatography A*., 955, 125.

Mathias, J.P., Simanek, E.E., and Seto, C.T., 1994, "Design, Preparation, and Characterization of Hydrogen-Bonded Supramolecular Aggregates Based on The Cyanuric Acid Melamine Lattice", *Macromolecular Symposia*., 77, 157-166.

Mirjalili, B.B.F., Akrami, H.R., and Bamoniri, A., 2009, "Trichloromelamine/$Zr(HSO_4)_4$/KBr: An Efficient Heterogeneous Alternative for Oxidation of Alcohols and Diols", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*., 4, 763 – 767.

Parker, B., and Son, D.Y., 2002, "Silylated Amino-Triazines: New Ligands with Potential Multi-Coordination Modes", *Inorganic Chem. Communications*., 5, 516-518.

Parekh, J., Inamdhar, P., Nair, R., Baluja, S. and Chanda, S., 2005, "Synthesis and Antibacterial Activity of Some Schiff Bases Derived from 4-Aminobenzoic Acid", *J. Serb. Chem. Soc*., 70, 1155.

Panicker, C.Y., Varghese, H.T., and John, A., 2002,"Vibrational Spectra of Melamine Diborate, $C_3N_6H_62H_3BO_3$", *Spectrochımıca Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58, 1545-1551.

Redon, R., Pena, N.G.G., Saldivar, V.M.U., and Garcia, j.j., 2009, "Palladium-Triazine Aminoalcohol Nanocomposite, its Reactivity on Heck Reaction", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*., 300, 132–141.

Sasaki, T. and Tahmassebi, D.C., 1994, "Synthesis of a New Trialdehyde Template for Molecular Imprinting", *J. Org. Chem*., 59, 679.

Simmonds, R.J., Bagga, K., Dua, G., and Williams, G., 1997, "Synthesis of Glycosides in which The Aglycon is an N-(Hydroxymethyl)amino-1,3,5-triazine Derivative", *Glycoconjugate Journal*, 14, 519-521.

Sivashankar, K., Ranganathan, A., and Pedireddi, V.R., 2001, "Novel Supramolecular Organizations in Melamine Complexes with 4,4'-bipyridyl and Silver Nitrate", *Jaurnal of Molecular Structure*., 559, 41-48.

Thurston, J.T.,Dudley, J.R., Schaefer, F.C., Hansen, D.H., Hull, C.J., and Adams, P., 1950, "Cyanuric Chloride Derivates. III. Alkoxy-s-triazines", *J. Am. Chem. Soc*., 73, 2986.

Tillitson, E.W., Banks, K.C., Gruhzıt, O.M. and Controulis, J., 1994, "Arylaminoheterocycles. III. Arsenicals of Anilinotriazines", Contribution From The Reserch and Biological Laboratories of Parke, Davis&Company", 1771.

Tshuva, E.Y., and Hermon, T., 2008, "Synthesis and Conformational Analysis of Constrained Ethylene-Bridged Bis(hydroxylamino-1,3,5-triazine) Compounds as Tetradentate Ligands; Structure of Rigid Dinuclear Ti(IV) Complex", *J. Org. Chem*., 73, 5953–5958.

Wang, Y.P., Luo, Y., and Wang, R.M., 1997, "Synthesis and Selective Catalytic Oxidation Properties of Polymer-bound Melamine Copper(II) Complex", *Reactive & Functional Polymers*., 33, 81-85.

Wiles, A.B., Bozzuto, D., and Cahill, C.L., 2006, "Copper(I) and (II) Complexes of Melamine", *Polyhedron*., 25, 776-782.

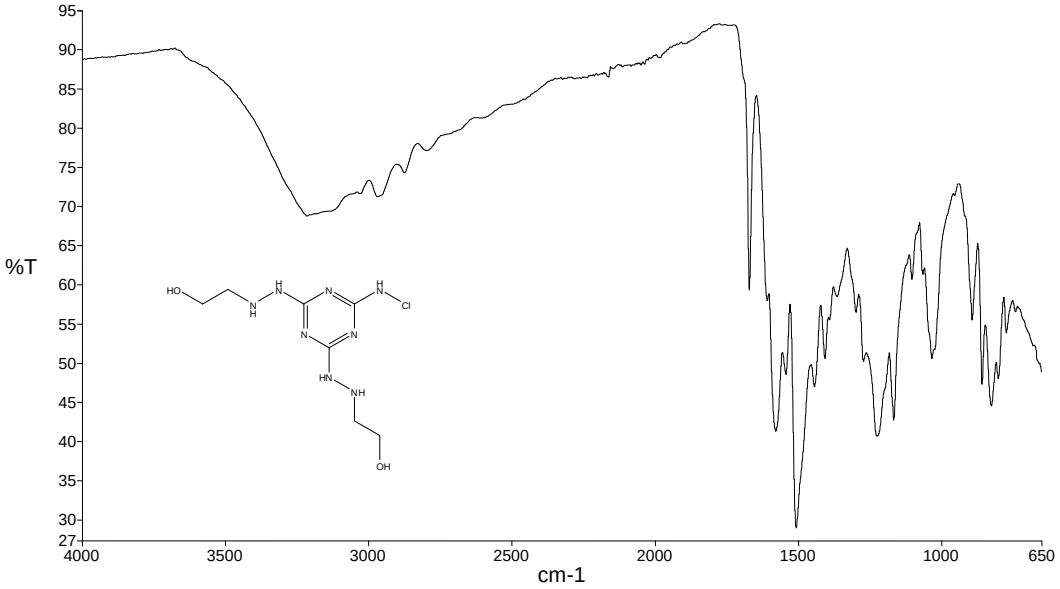
Zang, M.X., Li, Y., and Wang, H., 2004, "Cooperative İnteraction Between The Basic Helix-Loop-Helix Transcription Factor dHAND and Myocyte Enhancer Factor 2C Regulates Myocardial Gene Expression", *J. of Biological Chem*., 279, 54258-54263.

Zhang, W., and Simanek, E.E., 2001, "Synthesis and Characterization of Higher Generation Dendrons Based on Melamine using p-aminobenzylamine. Evidence for molecular recognition of Cu(II) ", *Tetrahedron Letters*., 42, 5355-5357.

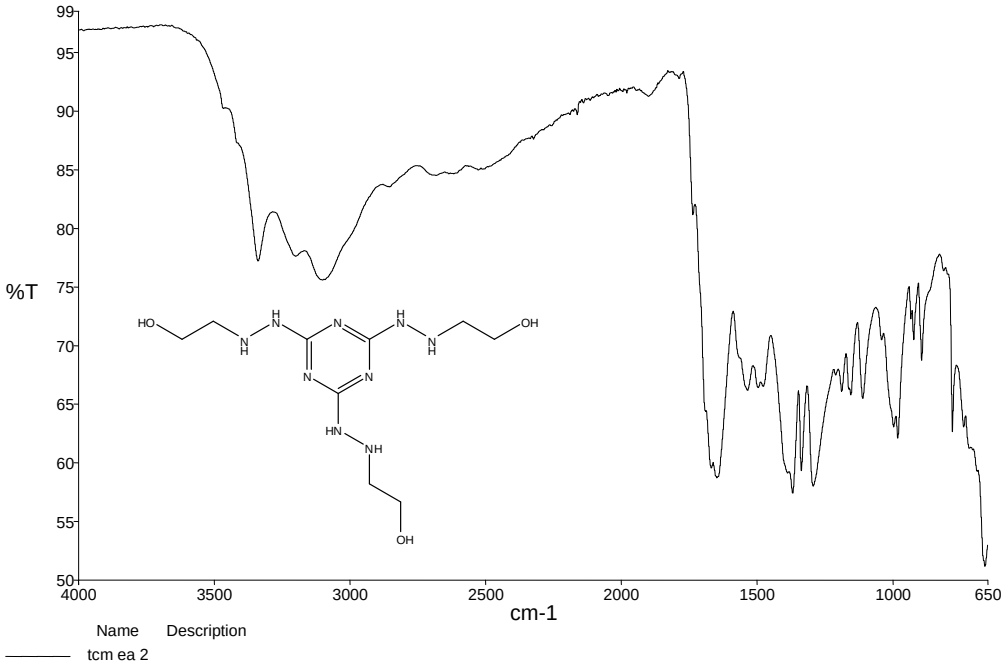
EKLER

EK-1 Sentezlenen bileşiklerin FTIR, ^{13}C NMR spektrumları ve Fujiwara testleri aşağıda verilmiştir.

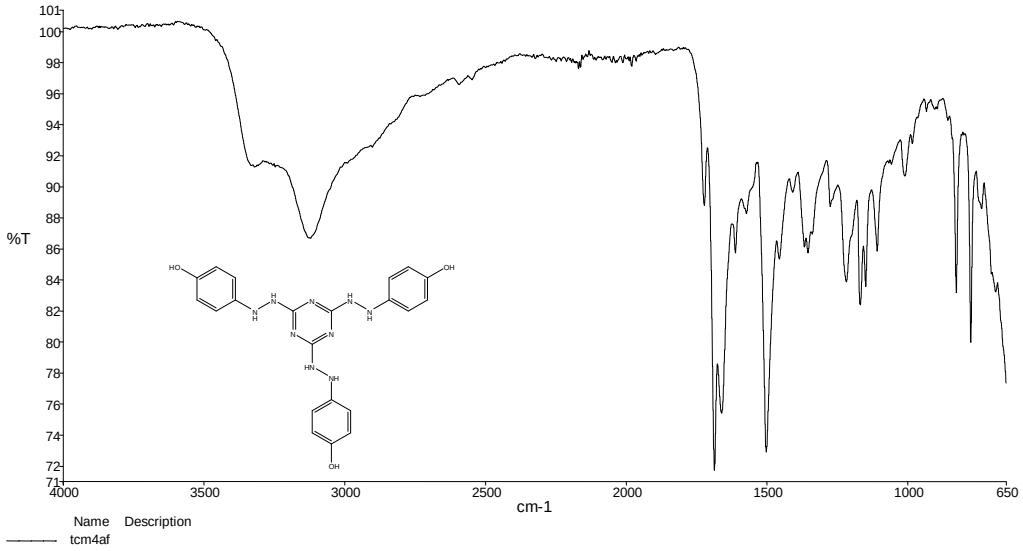
EK-1a. FTIR Spektrumları



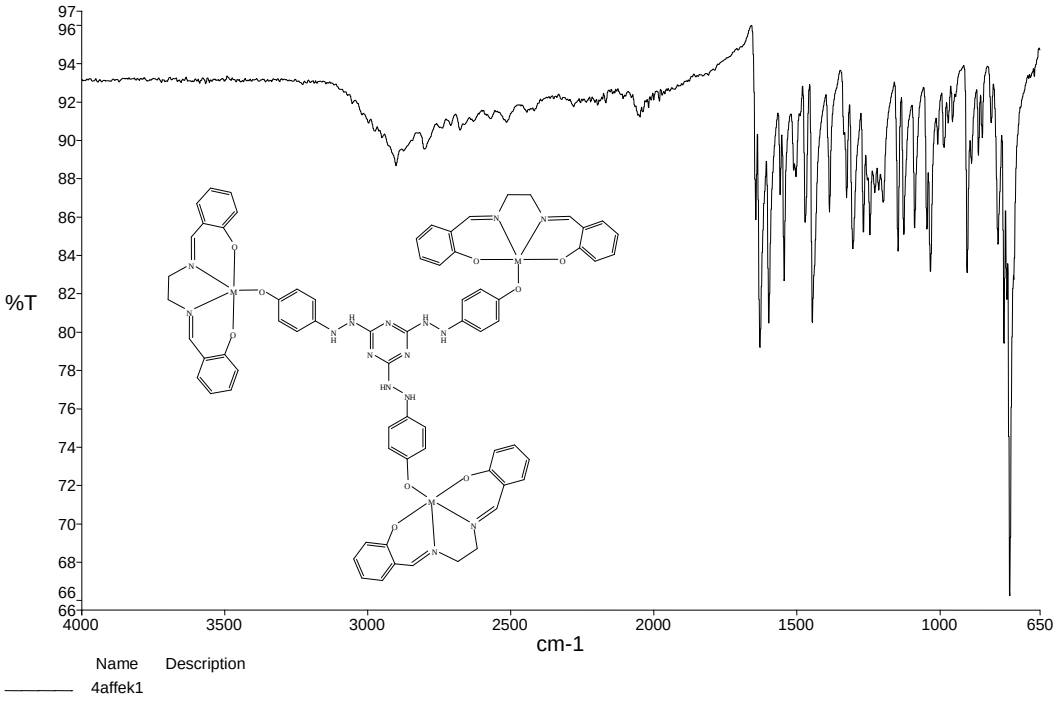
Şekil 5.1.2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin [MCMEA]'in FTIR Spektrumu



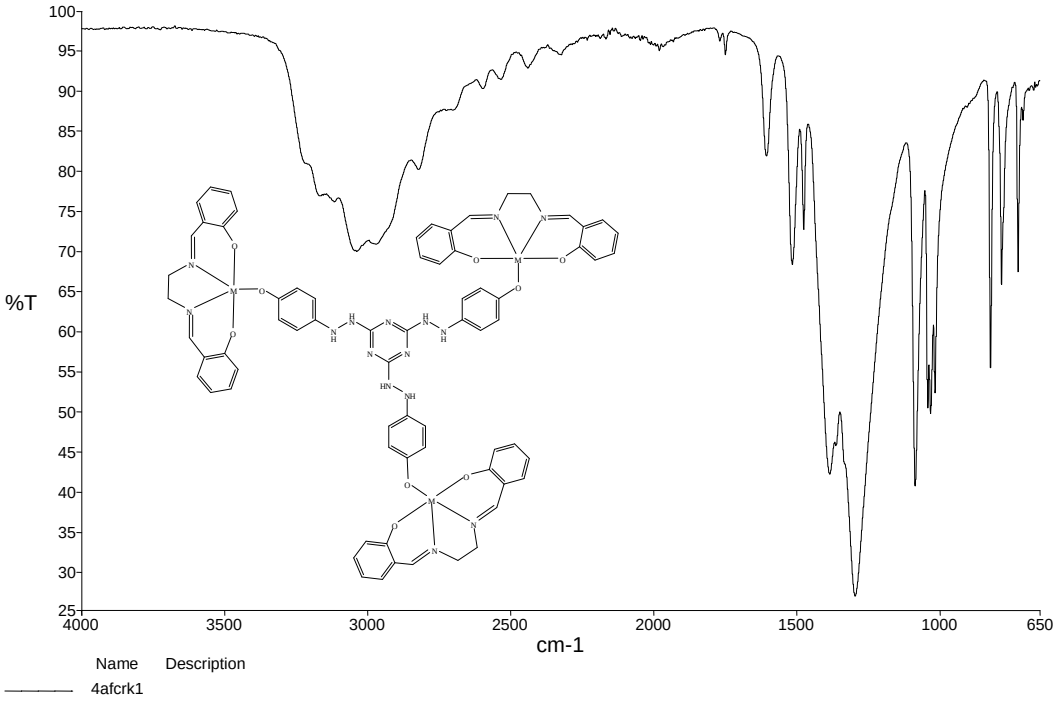
Şekil 5.2. 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin [TCMEA]'nin FTIR Spektrumu



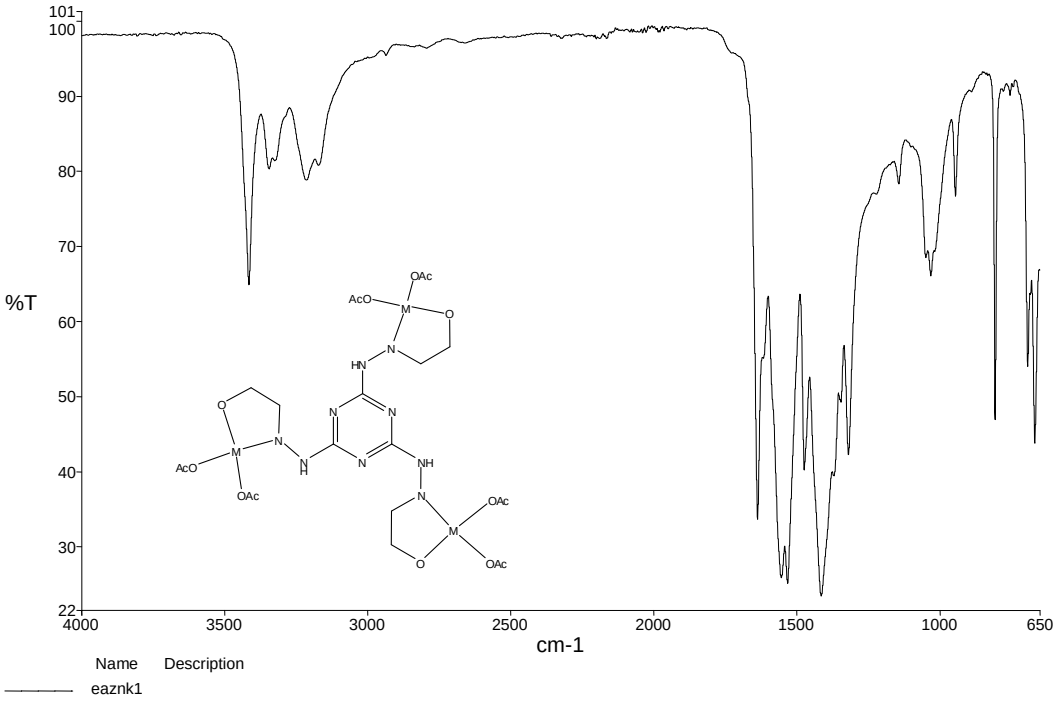
Şekil 5.3. 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin [TCM4AF] ’ in FTIR Spektrumu



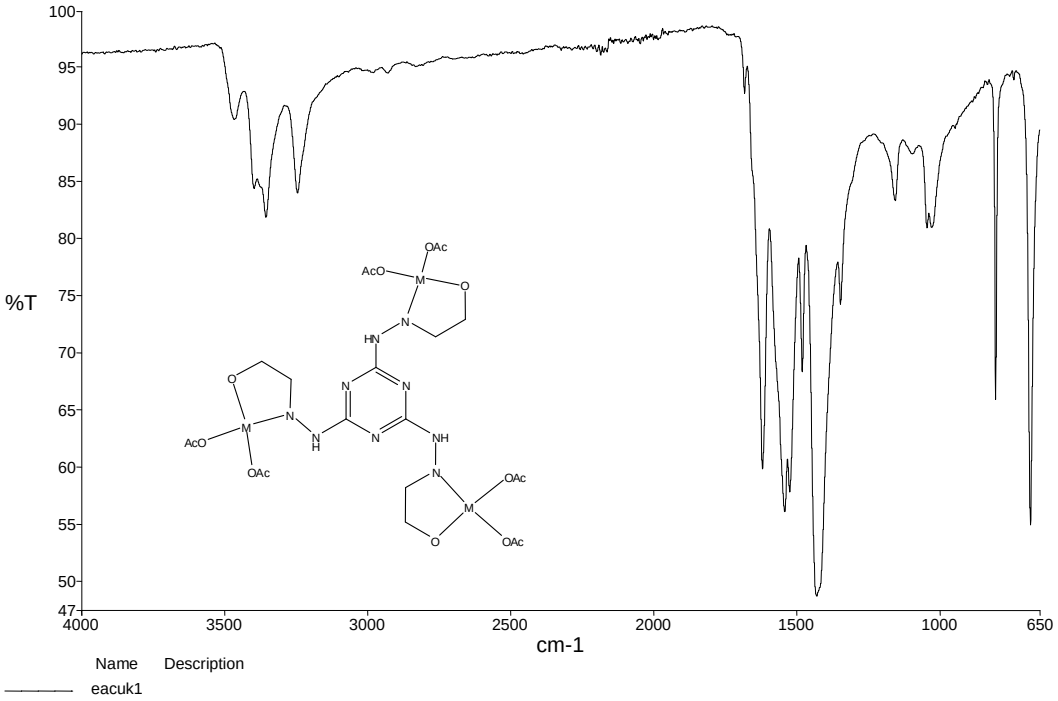
Şekil 5.4. 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin Fe(III) kompleksinin FTIR Spektrumu



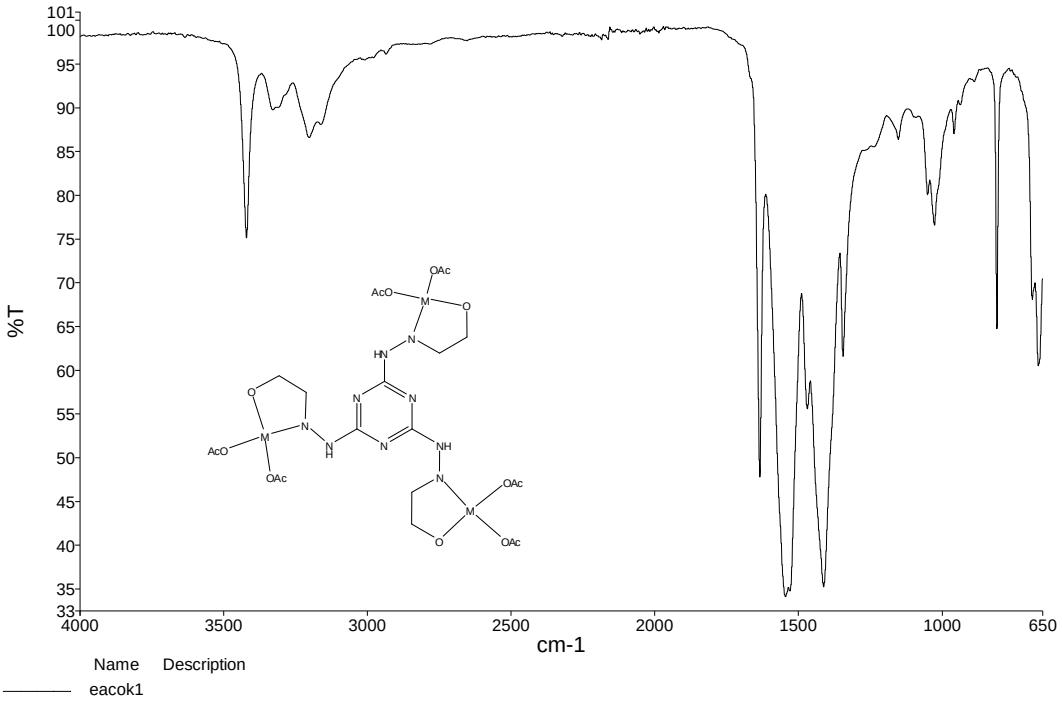
Şekil 5.5. 2,4,6-Tri(p-hidroksifenilhidrazino)-1,3,5-triazin Mn(III) kompleksini FTIR Spektrumu n



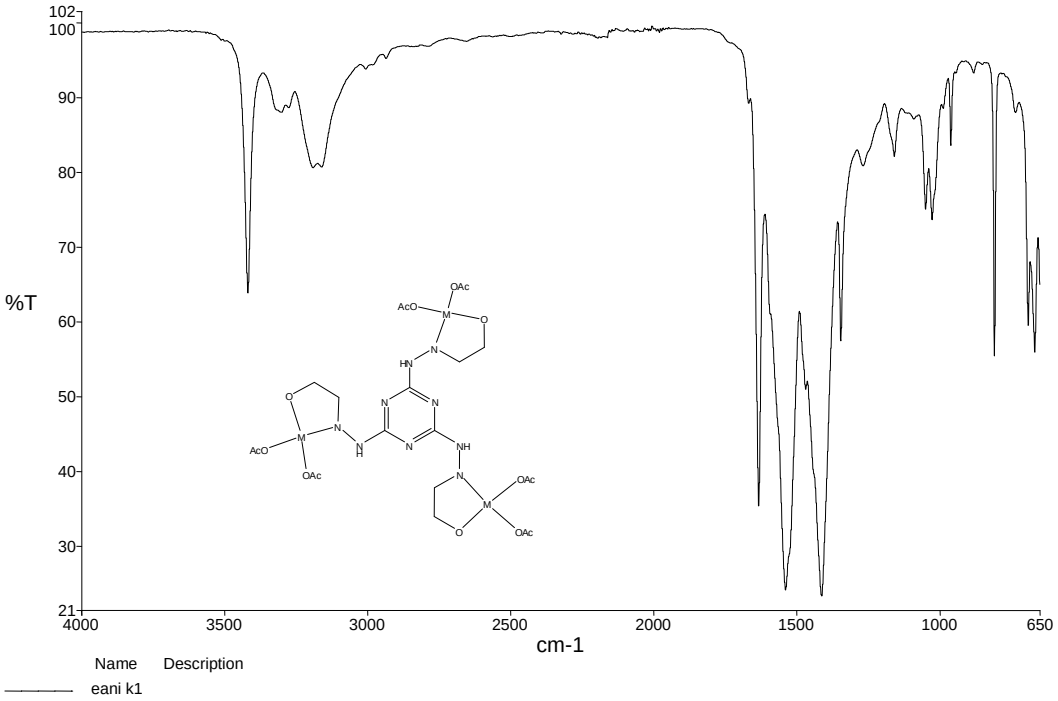
Şekil 5.6. 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin Zn(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu



Şekil 5.7. 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin Cu(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu

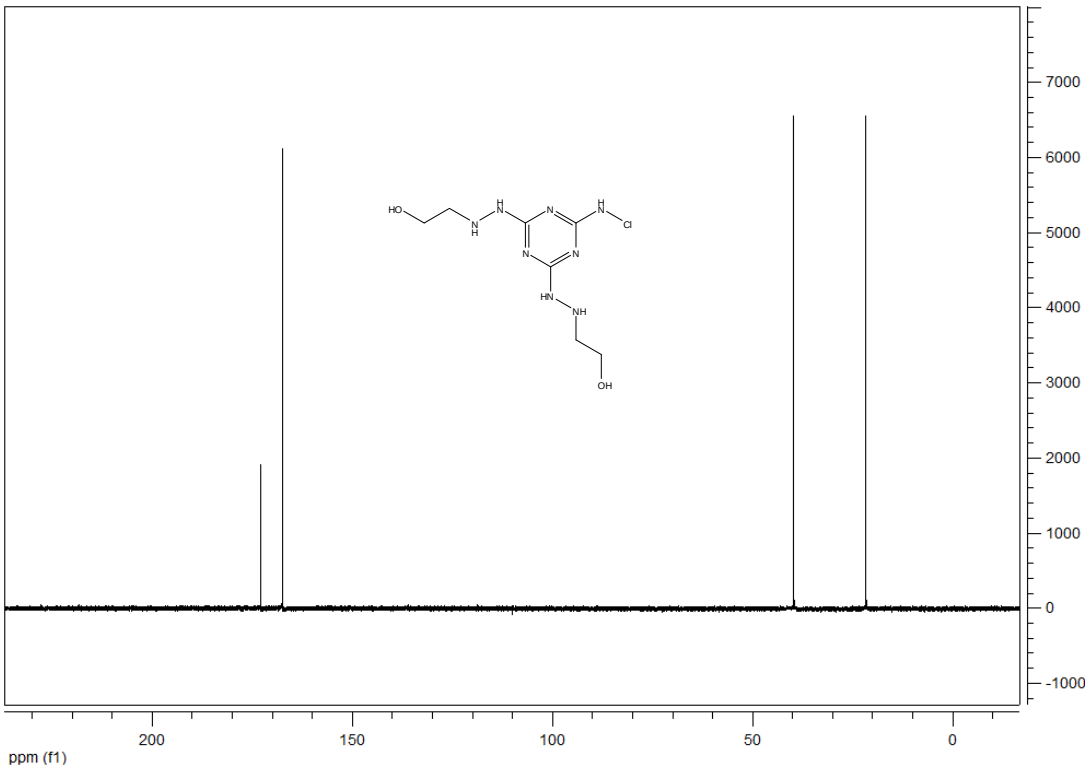


Şekil 5.8. 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin Co(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu

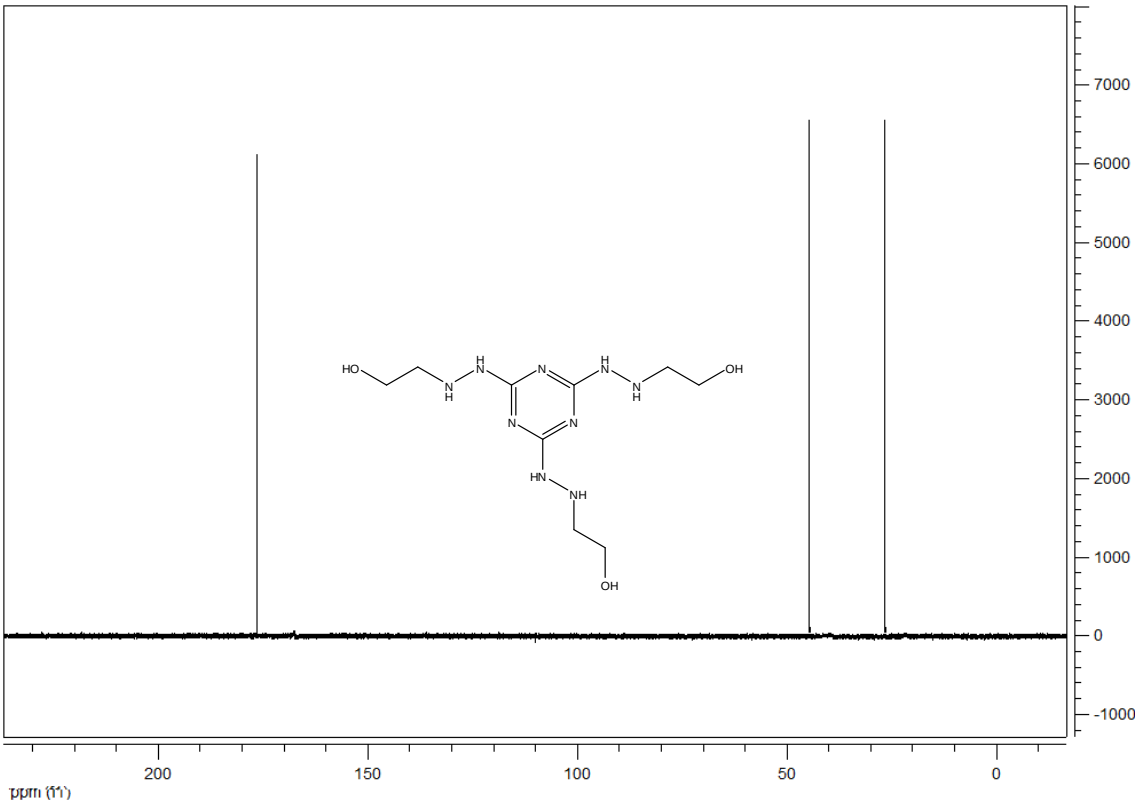


Şekil 5.9. 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin Ni(II) Kompleksinin FTIR Spektrumu

EK-1b. ^{13}C NMR Spektrumları

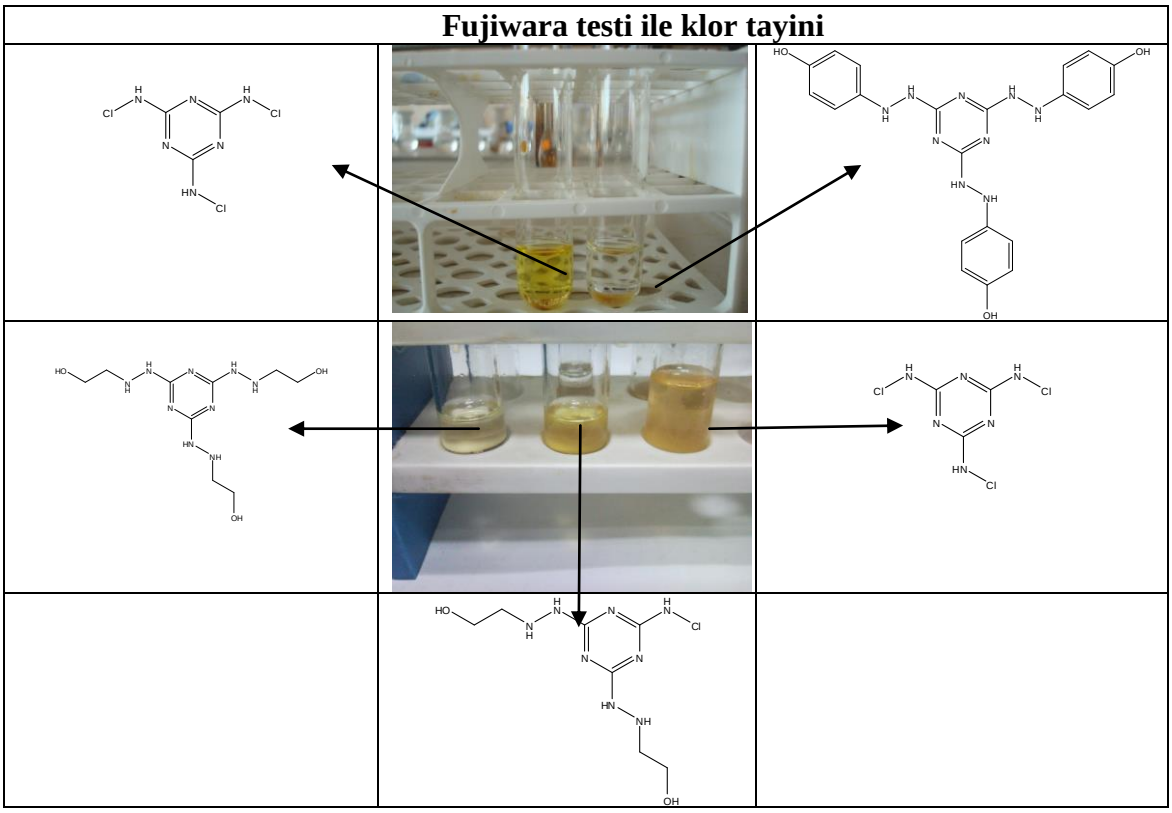


Şekil 5.10.2-(kloroamino)-4,6-di(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin[MCMEA]'nın ^{13}C-NMR Spektrumu



Şekil 5.11. 2,4,6-Tri(hidroksietilhidrazino)-1,3,5-triazin [TCMEA] 'in ^{13}C-NMR Spektrumu

EK-1c. Fujiwara Testi Sonuçları



Şekil 5.12. Fujiwara testi ile klor tayini

EK-2

Tablo1. Ligandların ve Bunların Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri

Compound	M_W Colour	Yield (%)	M.p. (°C)	μ_{eff} (B.M.) 296 K	Found (Calcd.) (%)			
					C	H	N	M
$C_7H_{15}ClN_8O_2$ MCMEA	[278.10] beyaz	75	>300	-	30.85 (30.17)	5.75 (5.42)	40.57 (40.21)	-
$C_9H_{21}N_9O_3$ TCMEA	[303.32] beyaz	65	>300	-	35.17 (35.64)	6.75 (6.98)	40.77 (41.56)	-
$C_{21}H_{21}N_9O_3$ TCM4AF	[447.18] bordo	72	94.5	-	55.09 (56.37)	4.48 (4.73)	27.83 (28.17)	-
$C_{69}H_{60}N_{15}O_9Fe_3$ [TCM4AFFe_3]	[1410.05] Koyu kahve	71	290	5.12	59.47 (58.74)	4.97 (4.29)	13.79 (14.89)	10.84 (11.87)
$C_{69}H_{60}N_{15}O_9Mn_3$ [TCM4AFMn_3]	[1398.29] Açık kahve	53	220.9	4.02	59.67 (59.23)	5.06 (4.32)	13.53 (15.01)	10.26 (11.15)
$C_7H_{11}N_8O_2ClCo$ [MCMEACo]	[333.60] Koyu Sarı	61	205	1.67	24.94 (25.20)	3.12 (3.32)	33.05 (33.59)	17.08 (17.67)
$C_7H_{11}N_8O_2ClNi$ [MCMEANi]	[333.36] Açık Kahve	83	187	dia	24.98 (25.22)	3.05 (3.33)	32.75 (33.61)	17.20 (17.61)
$C_7H_{11}N_8O_2ClCu$ [MCMEACu]	[338.21] Yeşil	75	254	1.70	24.06 (24.86)	3.08 (3.28)	33.01 (33.18)	18.37 (18.79)
$C_7H_{11}N_8O_2ClZn$ [MCMEAZn]	[340.08] Sarı	56	292	dia	24.33 (24.72)	3.08 (3.26)	31.89 (32.95)	18.49 (19.23)
$C_{15}H_{23}N_8O_{10}ClCo_2$ [MCMEACo_2]	[627.99] Turuncu	78	215	1.58	28.06 (28.66)	3.54 (3.69)	16.99 (17.82)	18.07 (18.75)
$C_{15}H_{23}N_8O_{10}ClNi_2$ [MCMEANi_2]-	[628.23] Yeşil	84	265	dia	27.66 (28.68)	3.05 (3.69)	17.01 (17.84)	18.46 (18.69)
$C_{15}H_{23}N_8O_{10}ClCu_2$ [MCMEACu_2]-	[637.94] Yeşil	63	210	1.69	27.84 (28.24)	3.06 (3.63)	16.94 (17.57)	19.02 (19.92)
$C_{15}H_{23}N_8O_{10}ClZn_2$ [MCMEAZn_2]-	[641.66] Beyaz	51	305	dia	27.19 (28.08)	3.11 (3.61)	17.08 (17.46)	19.85 (20.39)
$C_{21}H_{36}N_{12}O_{15}Zn_3$ [TCMEAZn_3]-	[888.03] beyaz	69	284	dia	27.79 (28.25)	3.87 (4.06)	18.20 (18.83)	21.74 (21.98)
$C_{21}H_{36}N_{12}O_{15}Cu_3$ [TCMEACu_3]-	[885.03] turkuaz	54	250	1.73	27.94 (28.43)	4.03 (4.09)	19.06 (18.94)	21.00 (21.49)
$C_{21}H_{36}N_{12}O_{15}Co_3$ [TCMEACo_3]-	[873.04] mor	48	310	1.65	27.65 (28.88)	4.03 (4.15)	19.36 (19.24)	19.45 (20.24)
$C_{21}H_{36}N_{12}O_{15}Ni_3$ [TCMEANi_3]-	[870.05] Fıstık yeşili	42	>345	dia	27.94 (28.90)	4.02 (4.16)	19.33 (19.26)	19.77 (20.18)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sema YILDIRIM
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Kdz.Ereğli-1988
Telefon : 0531 509 32 18
Faks : -
e-mail : yildirimsema87@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Zonguldak Ereğli Lisesi-Kdz.Ereğli-Zonguldak	2005
Üniversite	:	S.Ü Fen Fakültesi Kimya Bölümü-Selçuklu-Konya	2011
Yüksek Lisans	:	S.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D	-
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi

YABANCI DİLLER: İngilizce (iyi)

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR