T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI s-TRİAZİNLERİN SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Figen AYDEMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Ocak-2012
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI s-TRİAZİNLERİN SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Figen AYDEMİR

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ

2012, 68 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Yrd. Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Doç. Dr. Mahmut KUŞ

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak siyanür klorür kullanıldı. Siyanür klorür, literatürde verilen metodlardan faydalanılarak asetonlu ortamda üç klor ucundan 5-hidroksiizoftalik asit kullanılarak 0 ^{o}C'de bir yönlü (monopodal) 2,4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin, 25 ^{o}C'de iki yönlü (dipodal) 2-kloro-4,6-bis(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin, 100 ^{o}C'de üç yönlü (tripodal) 2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin bileşikleri sentezlendi. Çok yönlü s-triazinlerin sentezi için, 5-hidroksiizoftalik asit, literatürde verilen metotlardan faydalanılarak hidroksil ucundan kenetleme reaksiyonu yapılarak multipodal s-triazinler sentezlendi. Etanollü ortamda çözülmüş, 2,4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin, 2-kloro-4,6-bis(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin, 2,4,6-tris(3,5-dikarboksifen oksi)-*s*-triazin ligandlarına etanolde çözülmüş ligand kompleksleri $[Fe(salen/saloph)]_2O$, $[Cr(salen/saloph)]_2O$ ilave edilerek çift oksijenle koordine olmuş monopodal, dipodal ve tripodal komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi.

Sonuç olarak, üç farklı ligand ve bu ligandların Fe(III), Cr(III), Mn(III) kompleksleri izole edilerek, elementel analizleri, FT-IR, ^{1}H-NMR, manyetik süsseptibilite ve TGA/DTA spektrumları alınarak yapıları aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: s-Triazin, Siyanür Klorür, 5-hidroksiizoftalik asit, salen Saloph, Geçiş Metalleri

ABSTRACT

MS Thesis

SYNTHESIS OF SOME s-TRIAZINES AND THEIR METAL COMPLEXES INVESTIGATION

Figen AYDEMİR

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

Advisor: Assist. Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ

2012, 68 Pages

Jury;
Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Advisor: Assist. Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Assoc. Prof. Dr. Mahmut KUŞ

In this study, cyanuric chloride was used as a starting material. Cyanuric chloride, given in the literature making use of methods in asetonlu end of the 5-hydroxyisophtalic acid chloride using three-way 0 ^{o}C (monopodal) 2,4-dichloro-6-(3,5-dicarboxyphenoxy)-*s*-triazine, 25 ^{o}C (dipodal) 2-chloro-4,6-bis(3,5-dicarboxyphenoxy)-*s*-triazine, 100 ^{o}C (tripodal) 2,4,6-tris(3,5- dicarboxyphenoxy)-*s*-triazine compounds were synthesized. . Very versatile for the synthesis of s-triazines, 5-hydroxyisophtalic acid, hydroxyl end of the coupling reaction done by making use of the methods given in the literature s-triazines were synthesized multipodal. Dissolved in ethanol, 2,4-dichloro-6-(3,5-dicarboxyphenoxy)-s-triazine, 2-chloro-4,6-bis(3,5-dicarboxyphenoxy)-s-triazines, 2,4,6-tris(3,5-dicarboxyphenoxy)-s-triazines ligands dissolved in ethanol ligand complexes $[Fe(salen/saloph)]_2O$, $[Cr(salen/saloph)]_2O$ monopodal by the addition of double-oxygen-coordinated, dipodal and synthesis of complexes with tripodal was performed.

In conclusion, three different ligands and this ligands of Fe(III), Cr(III) complexes were isolated and their structures were characterized by FT-IR and ^{1}H NMR spectra, elemental analysis, magnetic susceptibility and TGA/DTA spectra.

Key words: Tripod, s-Triazines, Cyanuric chloride, 5-hydroxyisophtalic acid, Salen, Salophen, Transition Metales

ÖNSÖZ

Bu tez Kapsamında s-Triazin Merkezli Bileşiklerin Sentezi ve Bazı Metal Kompleksleri hakkında genel bilgiler verilmiştir.

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Yrd.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 Yrd. Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca Kimya Bölümü Başkanımız Prof. Dr. İbrahim Karataş'a ve Anorganik Kimya A.B.D Başkanı Prof. Dr. H. İsmet Uçan'a teşekkürü borç bilirim.

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

Bu zorlu dönemi geçirmem de bana sabırla ve özenle yardımcı olan eşime, çocuklarıma ve yeğenim Rana DURMUŞ AĞIRSOY'a ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

Figen AYDEMİR
KONYA-2012

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ 1

1.1.Kaynak Araştırması 1
1.2. s-Triazin Bileşikleri 4
1.2.1. s-Triazin yapıları ve özellikleri 5
1.2.2. s-Triazin bileşiklerinin fonksiyonel grupları 6
1.2.3. s-Triazinler'in sınıflandırılması 9
1.2.4. s-Triazinlerin genel özellikleri 11
1.2.5. Kloro-s-triazin reaksiyonları: 13
1.2.6. s-Triazin Bileşiklerinin Metal Kompleksleri 26
1.3. Schiff Bazları 29
1.3.1. Schiff bazı komplekslerinin sınıflandırılması 30
1.3.2. Schiff bazlarının metal kompleksleri 33
1.4. Termal Yöntemler 37
1.4.1. Termogravimetri (TG) 39
1.4.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) 41

2. MATERYAL VE YÖNTEM 43

2.1. Çalışmanın Amacı 43
2.2.Kullanılan Maddeler 44
2.3.Kullanılan Aletler 45
2.4. Deneysel Bölüm 45
2.4.1. N,N□-Bis(salicylidene)ethylenediamine (Salen) sentezi 45
2.4.2. N,N□-Bis(salicylidene)-2-phenylenediamine (Saloph) sentezi 46
2.4.3. Salen/Saloph(Fe(III), Cr(III)) metal komplekslerinin sentezi 46
2.4.4. [Fe(salen/saloph)]Cl, [Cr(salen/saloph)]Cl metal komplekslerinin oksijen köprülü komplekslerinin sentezi 47
2.4.5. 2,4-Dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin sentezi (MNCHIPA) 47
2.4.6. 2-Kloro-4,6-bis(4-karboksifenoksi)-*s*-triazin (DPCHIFA) sentezi 48
2.4.7. 2,4,6-Tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin (TRCHIPA) sentezi 49
2.4.8. 2,4-Dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin'in (MNCHIPA) $[Fe(salen/saloph)]_2O$ ve$[Cr(salen/saloph)]_2O$ komplekslerinin sentezi 50
2.4.9. 2-Kloro-4,6-bis(4-karboksifenoksi)-*s*-triazin'in (DPCHIPA) $[Fe(salen/saloph)]_2O$ ve$[Cr(salen/saloph)]_2O$ komplekslerinin sentezi 51
2.4.10. 2,4,6-Tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin'in (TRCHIPA) $[Fe(salen/saloph)]_2O$ ve$[Cr(salen/saloph)]_2O$ komplekslerinin sentezi 52

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 54

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 57

4.1. Sonuçlar 57
4.2. Öneriler 58

EKLER 62

ÖZGEÇMİŞ 67

KISALTMALAR

BM	Bohr Manyetosu
DCT	Diklorotriazin
DIPEA	N,N-Diizopropilenetilamin
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
UV	Ultra Violet
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
^{1}H NMR	Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance
LC	Liquid Crystals
MF	Melamin-Formaldehit
MS	Mass Spectrometry
CC	2,4,6-trikloro-s-triazin (Siyanür Klorür)
MNCHIPA	2,4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin
DPCHIPA	2-kloro-4,6-bis(3,5-dikarboksilfenoksi)-*s*-triazin
TRCHIPA	2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin

1. GİRİŞ

s-Triazin türevlerinden, siyanür klorür kullanarak çok yönlü s-Triazin bileşikleri sentezlenmiştir. Bu s-Triazin ve hidroksil gruplu molekülün yer değiştirme reaksiyonu ile farklı donör gruba sahip bir, iki ve üç yönlü oksi-s-triazin bileşikleri sentezlenmiştir. Bu tür çok yönlü yapılar monopodal, dipodal ve tripodal moleküller olarak adlandırılmıştır (Sasaki ve Tahmassebi 1994). İlk 4-hidroksikarboksilik asit ile literatüre uygun olarak sentezlenen saloph Schiff bazlarının metal komplekleri ile çift koordinasyonlu bileşikler sentezlenmiş ve yapı tayinleri yapılmıştır. s-Triazin türevleri koordinasyon kimyası, biyokimya, boyar maddeler, plastik sanayiinde, ilaç kimyası, elektronik sanayinde ve ziraat alanında pestisit ve herbisit olarak pek çok sahada önem kazanmaktadır. s-Triazinler bir çok kullanım alanlarının olmasından dolayı bu konuda araştırmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir. Bu yapıların geçiş metalleri ile kompleks vermesi koordinasyon kimyasının yanı sıra biyoinorganik kimya açısından da ayrı bir öneme sahiptir. Son yıllarda s-triazin türevlerinin antitümör, antiviral etkilerinin ortaya çıkması ile farmokolojik alanda önemli bir yere sahip oldukları belirlenmiştir. Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi dolayısıyla elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini mümkün kılmıştır. Ayrıca, bazılarının da sıvı kristal özelliğe sahip olması, bu konular üzerinde çalışmaların artmasına neden olmuştur (Tan ve Bekaroğlu 1983; Candlın ve ark. 1968).

1.1.Kaynak Araştırması

Lowe ve arkadaşları (2000) biyolojik aktivitesi yüksek olan bir (Carofiglio, T., Varotto, A. and Tonellato, U., 2004) ve iki yönlü kloro-s-triazinler üzerine iki yollu çalışmalar yapmışlardır. Buna göre aseton içerisinde çözülmüş olan 4-amino-1-naftol hidroklorür suyla süspansiye edilmiş siyanür klorür üzerine 1:1 oranında soğuk ortamda damla damla ilave edilmiştir. Karışıma su ile çözülmüş $NaHCO_3$ pH 6-7 oluncaya kadar ilave edilerek 1,5 saat karıştırılmıştır. Daha sonra TLC ile (hekzan/etil asetat, 2: 3, v/v) reaksiyon oluşumu kontrol edilmiştir. Elde edilen çözeltiden aseton vakum altında ayrılmıştır. Ham ürün 2-(4-amino-1-naftol)-4,6-dikloro-s-triazin flash kromotografisinde (hekzan/etil asetat, 1: 4 v/v) saflaştırılmıştır. Elde edilen kahverengi toz 360 ^oC 'de bozunmuştur.

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

Ma (2000) Bir yönlü bağlanmalar daha önceden bahsettiğimiz gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Buna örnek bir çok literatür çalışması bulunmaktadır. Bunlardan kloro-s-triazinle 1:1 oranında aminlerle onepot reaksiyonları rahatlıkla gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon soğukta aseton çözcüsünde sulu Na_2CO_3'lı ortamda Siyanür klorür ile 7-amino-4-metilkumarin yavaş yavaş karıştırılmasıyla bir saat içinde gerçekleşmiştir. Saflaştırma işleminde buzlu su ile çöktürdükten sonra soğuk aseton ve su ile yıkanmıştır. Ürün verimi %86 ve erime noktası 210 ^oC olarak gözlenmiştir. Yine Hui Min Ma ve arkadaşları tarafından aynı yöntemlerle 8-aminokinolin ve aminoasitlerle tek yönlü siyanür klorür reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

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

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

Patel ve Patel (2000) tarafından elde edilen monomer (2,6-bis(2-furanilmetilimino)-4-alkoksi-s-triazin) iki tür polimerizasyona tabii tutulmuştur. Solüsyon polimerizasyonu; 2,6-bis(2-furanilmetilimino)-4-alkoksi-s-triazin ve bis(maleimit) bileşikleri 70 ^oC'de ve 8 saat geri soğutucu altında kaynatılmış ve elde edilen ürün soğutulduktan sonra çok miktarda su dökülerek ürün çöktürülmüştür ve süzülerek ayrılmıştır. Daha sonra elde edilen poli(imino-1,3,5-triazin imid) DMF ile saflaştırılmıştır. Bulk polimerizasyonu; Bu reaksiyonda monomer, bis(maleimit) ve

asetik anhidrit karışımının 125-135 ^{o}C'de 10 saat şiddetli çalkalayarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katı poli(imino-1,3,5-triazinimid) süzülerek ayrılmıştır.

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

Schiff bazları genellikle geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks oluşturma kabiliyetine sahip olan bir, iki ya da çok dişli ligand olarak davranırlar (Bukhari 2002). Elde edilen komplekslerinin tersinir olarak oksijen bağlamaları (Lu ve ark. 2003), olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktivite göstermeleri (Olie ve Olive 1984), bazı toksin metallerle kompleks oluşturmaları, elektrokimyasal elektron transferi (Rahaman ve ark. 2005) ve fotokromik özellikleri (Kunkely ve Vogler 2001) bulunması nedeniyle pek çok alanda çalışmalar yapılmaktadır. Ayrıca bu tür bileşikler epoksitlerin asimetrik halka açma ve hidroksilleme, olefinlerin epoksidasyonu, laktit polimerizasyonu dahil geçiş-metal katalizli reaksiyonların geniş bir alanın da aktif katalizörler olarak kullanılmaktadır (Habibi ve ark. 2006; Katsuki 2004).

Schiff bazlarının ve biyolojik olarak aktif komplekslerinin dioksijen taşıyıcı, katalizör, biyolojik makromoleküllerde model sistemler, kanser önleyici radyofarmasötik etkilerinde ve koordinasyon kimyasında şelat ligandlar olarak kullanıldığı bilinmektedir (Unaleroglu 2001; Blower 1998). Schiff bazları ile oluşan Cu(II) ve Zn(II) metal kompleksleri özellikle mononükleer ve dinükleer komplekslerinin böceklerde SOD (Superoxide Dismutase) enziminin aktif alanında kullanıldığı bilinmektedir (Vanco ve ark. 2004; Li ve ark. 2006). Bu bileşikler biyolojik aktivite, antibakteriyel, antifungal ve antikanser aktiflik göstermelerinden dolayı biyolojik, klinik, farmokolojik ve analitik bakımdan çok önemlidir (İsmail 1997; Garnovskii ve ark. 1993; Costamagna ve ark. 1992; Yıldız ve ark. 1998; Desai ve ark. 2001; Al-Allaf 2003; Temel 2004; Mashaly 2004).

İmino grup içeren bileşikler optik iletişim ve optik aletler, elektronik, opto-elektronik ve fotonikler alanındaki çeşitli uygulamalarından dolayı araştırılan önemli bir çalışma alanıdır ve gelecekte kimyasal gelişmeler için uygun maddeler olduğu görülmektedir (Yakuphanoğlu 2005; Iwan ve ark. 2007).

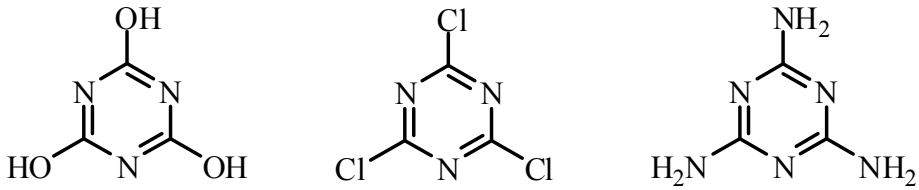
Schiff bazlarının fenil türevleri korozyon inhibitörleri olarak kullanılmıştır (Habibi ve ark. 2006). Son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek birçok Schiff bazı bulunmuştur (Binnemans ve ark. 2006). Bu bileşikler süpermoleküler bileşiklerin eldesinde son derece önemlidir (Zeng 2002; Yıldız 2001; Havyalı ve ark. 2003; Havyalı ve ark. 2004; Prabhakar ve ark. 2005; Gianneschi ve ark. 2006). Schiff bazları yaygın olarak organik sentezlerde amino grubunu koruyucu grup olarak da kullanıldığı bildirilmiştir (Huang ve ark. 2001). UV-Vis (solvakromiklik) spekturuma bağlı çözücülere sahip olan Schiff bazlarının uygun NLO (Non-Lineer Optikçe aktif) maddeler olduğu bildirilmiştir (Alemi 2000). Schiff bazları olarak bilinen azometinler, semi iletkenlik özellikleri ile termal olarak kararlı maddelerin önemli bir sınıfı olarak bilinmektedir (Iwan ve ark. 2007).

1.2. s-Triazin Bileşikleri

s-Triazinler bir benzen halkasındaki üç karbonla N atomunun yer değiştirmesi sonucu oluşan molekülün adlandırılması ile ortaya çıkmıştır. s-Triazinlere, aromatik halka numaralandırılması göz önüne alındığında 1,3,5-triazinolarak da isimlendirilebilir. 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

Doğal bileşikler ve ilaçların çoğu heterosiklik halkalar içerir, bunun için organik ve anorganik kimya alanlarında yapılan bilimsel çalışmaların önemli bir bölümünü heterosiklik bileşiklerle ilgili olanlardır. 1,3,5-Triazinler, diğer bir adıyla s-triazinler hakkında uzun yıllar pek çok çalışmalar yapılmıştır ve bu çalışmalar günümüzde giderek artan bir ilgi ile devam etmektedir. Çalışmalar sonucunda çok çeşitli 1,3,5-triazin türevlerinin elde edildiği ve elde edilen türevlerin endüstride geniş bir kullanım alanına sahip oldukları literatürlerde belirtilmektedir. Ayrıca son yıllarda s-triazin türevlerinin antitümör, antiviral etkilerinin ortaya çıkmasıyla farmakolojik alanında da önemli bir yere sahip oldukları belirlenmiştir (Koç ve ark. 2011).

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 substitusyon reaksiyonları vererek çeşitli s-triazin türevlerinin oluşmasını sağlar (Şekil 1.2).



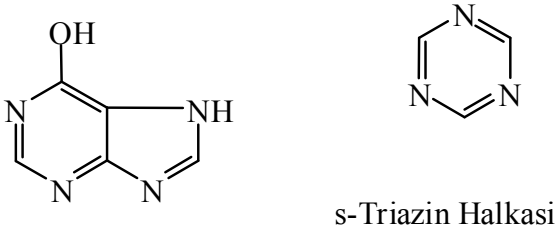
Siyanürik Asit 2,4,6-trihidroksi-s-triazin | Siyanür Klorür 2,4,6-trikloro-s-triazin | Melamine 2,4,6-triamino-s-triazin

Şekil 1.2. Çeşitli s–Triazin molekülleri

1.2.1. s-Triazin yapıları ve özellikleri

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

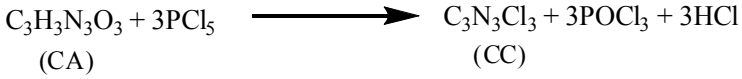
Bu bileşikler simetrik yapıda oldukları için kısaca s-triazin denilmektedir. Tabi ki triazinler'de sadece 1,3,5 türevi değil 1,2,3 veya 1,2,4 türevi gibi değişik türevleri de karşımıza çıkar. Fakat biz triazin bileşiklerinin 1,3,5-triazin çeşitleriyle ilgilenmekteyiz (Şekil 1.2.1).



Ürik Asit | s-Triazin Halkasi 1,3,5-triazin

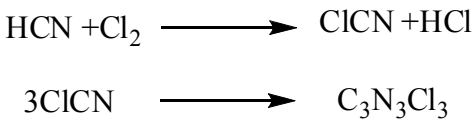
Şekil 1.2.1 s-Triazin örnekleri.

İki farklı elde ediliş yönteminden bahsedebiliriz; Birincisi siyanürük asitin (CA) fosfor pentaklorür ile reaksiyonu sonucu CA, siyanürik klorür'e (CC) dönüşür (Şekil 1.2.2).



Şekil 1.2.2. CA 'ten siyanürik klorür oluşum reaksiyonu

Dikkat etmeliyiz ki, siyanürik klorür, asit klorür gibi reaksiyon vermiştir ve aktif CI içeren N-klorinated bileşiklerinden oldukça farklıdır. İkinci yöntem, siyanürik klorür, siyanoklorür'ün polimerizasyon formundan hazırlanır ki siyanoklorür, hidrojen siyanidin CI atomuyla kolaylıkla bu formuna döner (Şekil 1.2.3.).



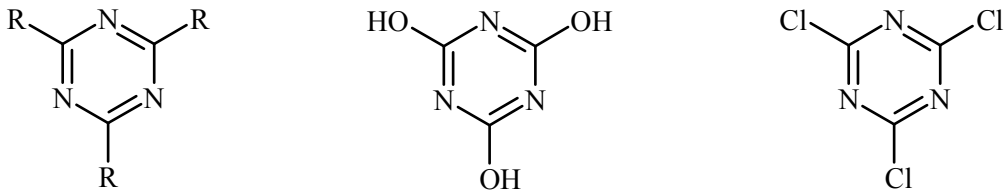
Şekil 1.2.3. Siyano klorürden siyanür klorür (CC) oluşma reaksiyonu

Karbonla yer değiştirmiş olan azot, halka elektronların sayısının artmasına sebep olur ki bu muhtemelen yüksek rezonans enerjisinin sonucudur. Böylece her azot atomu 2 fazla elektronu sahip s-triazin halkasına sunar. 6 bağ yapmış elektron ile 3 pi elektrona sahip olur. s-Traizin'in azot atomlarından dolayı elektron yoğunluğu benzene göre daha fazladır ve buda kararlılıkta büyük rol oynar.

Kimyasal olarak melamin gibi primer amin triazin grupları diazonyum tuzları oluşturmazlar. Siyanürik asitin OH grubu fenol ve naftolün OH grubuna benzemez ve açillemesi çok zordur. Manyetik süssebtibilite çalışmalarında s-triazinin bazı aromatik özellikler gösterdiği saptanmıştır. Benzen ve türevlerinden daha az olmasına rağmen kuvvetli anistopiktir (Erden, 1995).

1.2.2. s-Triazin bileşiklerinin fonksiyonel grupları

Siyanürik adlandırmaya örnek olarak; Siyanürik halojenür, Siyanür Asidi, trialkil siyanürat gösterilebilir (Şekil 1.2.4).



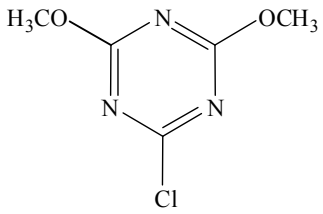
2,4,6-trialkil-s-triazin (Trialkil Siyanürat)

2,4,6-trihidroksi-s-triazin (Siyanür Asidi)

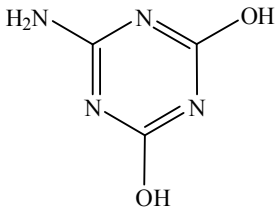
2,4,6-trikloro-s-triazin (Siyanür Klorür)

Şekil 1.2.4 Siyanürik adlandırmaya örnekler.

Fakat her bileşik adlandırılırken siyanürik adlandırma yapılamaz. Bunun sebebiyse; Bu bileşiklerin farklı fonksiyonel grup içermesinden kaynaklanmaktadır. Tek bir grup farklı olabileceği gibi bütün gruplarda birbirinden farklı olabilir. Bunlara örnek olarak (Şekil 1.2.5).



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

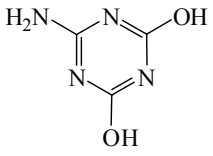


2,4-dihidroksi-6-amino-s-triazin

Şekil 1.2.5 Farklı fonksiyonel gruplu s-triazin molekülleri.

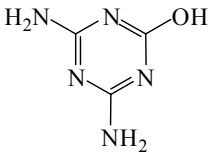
s-Triazin bileşiklerinin diğer önemli bir grubu da 2-substitüe-4,6-diamino-s-triazin'dir. Burada fonksiyonel grup olarak; hidrojen, alkil veya aril grubları olabilir. Genel isimlendirme olarak "Guanamin" denilmektedir *(Şekil 1.1.4)*.

1,3,5-Triazin türevlerinin elde edilmesinde daha çok siyanürik klorür kullanılır (Barnelt, 1930). Guanamidler diamino-s-triazinlerdendir. Bilinen sentezlerinden birisi guanidin tuzlarının ısıtılması ile olur. Guanidin asetat, asetoguanamini verir (Şekil1.3.6.(a)). Guanamindeki amino gruplarının biri ya da ikisi de OH ile yer değiştirilebilir. Guanaminler, rezinlerin oluşumundan bileşimin parçası gibi geniş olarak kullanılırlar (Şekil 1.2.6).



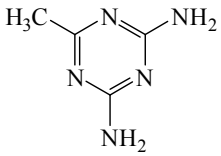
guanamid

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



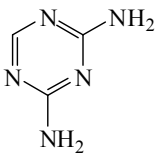
guanid

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



Asetoguanamid

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

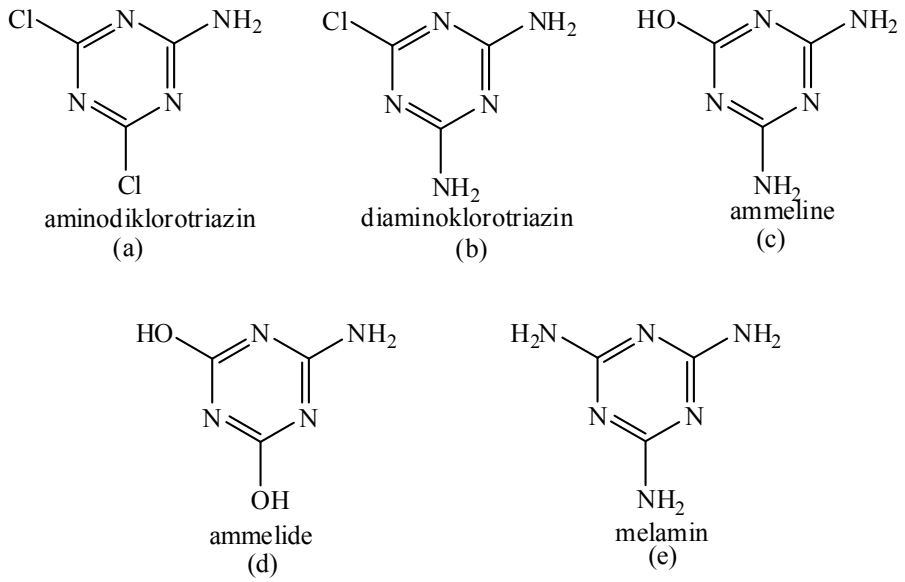


Formoguanamin

2,4-diamino-s-triazin

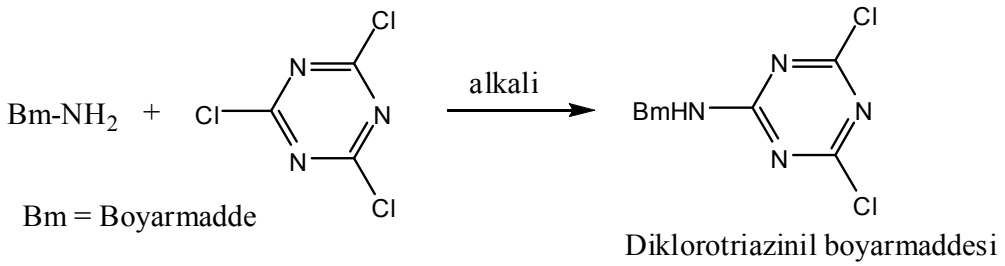
Şekil 1.2.6. s-Triazin moleküllerinin Guanamin yapıları.

Trisübsütiye s-triazinler genellikle siyanürik klorojenin polimerik formuna dönüştüğü siyanürik klorürden oluşurlar. Siyanürik klorürdeki 3 klor atomunun reaktiflikleri farklı oranlardadır, bu yüzden triazinin 1, 2 veya 3 klor atomunun da aynı veya farklı radikallerle yer değiştirmesi mümkündür. Bilinen örnekleri aminodiklorotriazin (Şekil1.2.7.a) ve diamino klorotriazin (Şekil1.2.7.b).Buna uygun olarak aminodihidroksi ve diaminohidroksi türevleride karşımıza sık çıkar. Ammeline (Şekil1.2.7.c) ve ammelide (Şekil1.2.7.d.) bilinenleridir.



Şekil 1.2.7. s-Triazin türevleri

Çok sayıda triazin türevleri biyolojik aktifliklerinden dolayı tarımsal mücadele kimyasalları özellikle herbisit olarak çalışılmıştır (Kazuya K. 1999). Son yıllarda, siyanürik klorür (2,4,6-trikloro-1,2,5-triazin) ün kromatografideki potansiyel kullanımı dikkatleri üzerine çekmiştir. Bu durum nükleofil ile halojenin zincirleme yer değiştirmesinin kolay ve kontrollü olarak gerçekleşmesini sağlayan üç fonksiyonlu yapısından ve siyanürik klorür'ün reaktivitesinden kaynaklanmaktadır. Açık ki siyanürik klorür ve çok fonksiyonlu s-triazin türevleri ayırma biliminin çeşitli alanlardaki uygulamaları için mükemmel adaylardır (Brückner H., 2003).Siyanürik klorür daha bir çok faydalı uygulama alanına sahiptir. Kimyasal bağ ile liflere bağlanabilen boyaların (reaktif boyar madde) yeni bir çeşidi siyanürik klorür türevidir. Bu boyarmaddeler, iki veya üç molekül amino sübstitüye boyarmaddenin siyanürik klorürle reaksiyonundan elde edilir (Şekil1.2.8).

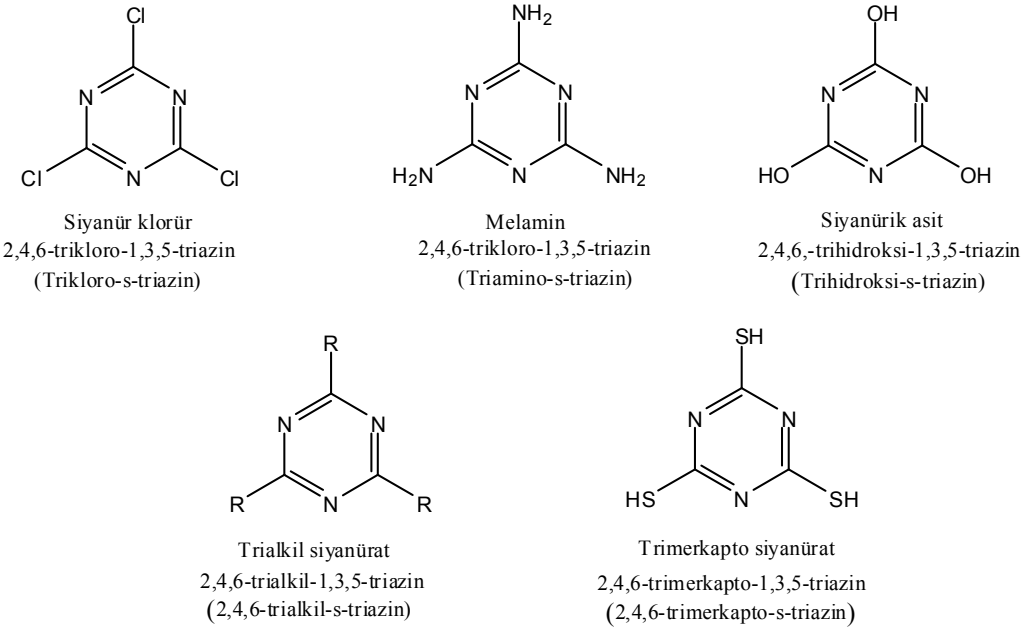


Şekil1.2.8. Diklorotriazinil boyar maddesi

s-Triazin'in bir diğer ilginç türevi bir patlayıcı olan cyclotrimethylenetrinitramine (hexahydro-2,4,6-trinitro-s-triazin, Cyclonit, RDX). Hexamethylenetetramin ve %95-100'lük nitrik asit ile hazırlanır.

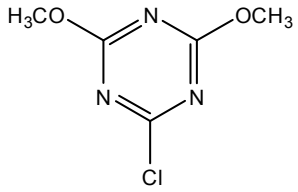
1.2.3. s-Triazinler'in sınıflandırılması

S-triazinler 2,4,6-trisübstütüe-1,3,5-triazin olarak adlandırılırlar. Bilinen en önemli triazinler Şekil1.2.9. de gösterilmiştir.

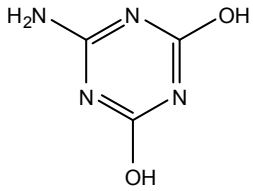


Şekil 1.2.9. Siyanürik adlandırmaya örnekler.

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 Şekil1.2.10 deki yapılar gösterilebilir.



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

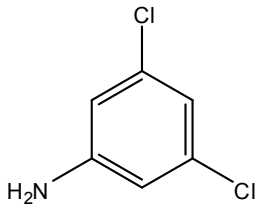


2,4-dihidroksi-6-amino-s-triazin

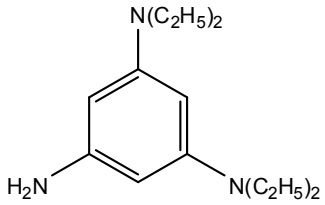
Şekil1.2.10. Farklı fonksiyonel gruplu s-triazin molekülleri

s-Triazinlerin dört serisi oluşturulabilir. (Şekil 1.2.11).

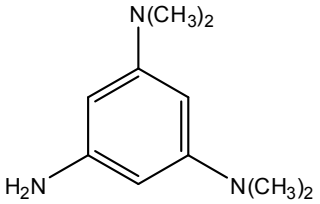
I.Seri: Monoamino-substitue-s-triazinler:



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

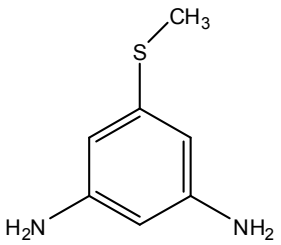


2-amino-4,6-bis(dietilamino)-s-triazin

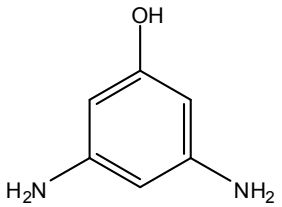


2-amino-4,6-bis(dimetilamino)-s-triazin

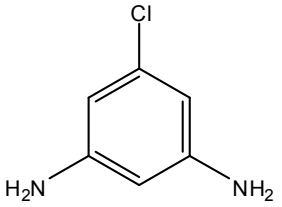
II.Seri: Diamino-substitue-s-triazinler:



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

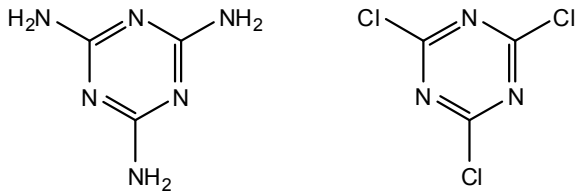


6-hidroksi-2,4-diamino-s-triazin



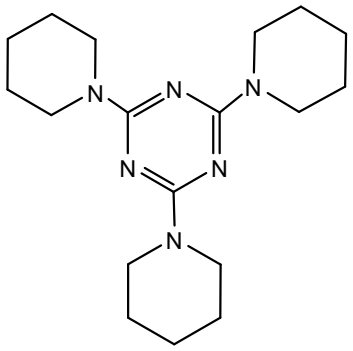
6-kloro-2,4-diamino-s-triazin

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



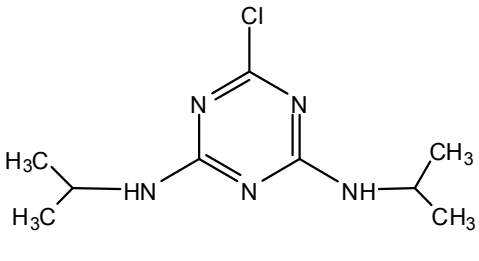
Melamin

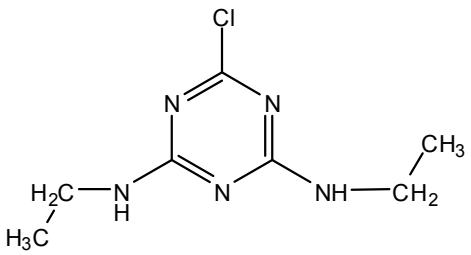
Siyanür klorür



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

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

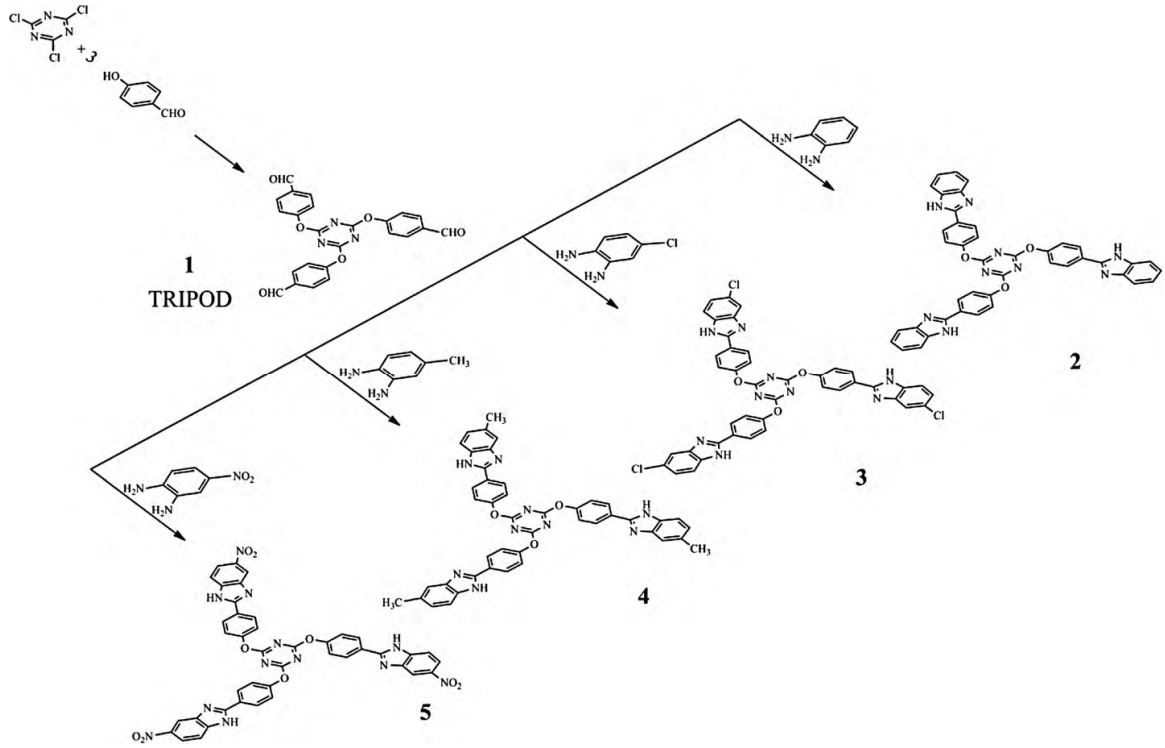




Şekil 1.2.11. s-Triazin moleküllerinin sınıflandırmaları

1.2.4. s-Triazinlerin genel özellikleri

1,3,5-Triazin, diğer bir adıyla s-triazin türevleri günümüzde ilaç sanayinden plastik sanayisine kadar bir çok alanda kullanılmaktadır. s-Triazin türevlerinden melamin, endüstride önemli bir hammaddedir. s-Triazinlerin bir çok kullanım alanlarının olmasından dolayı bu konuda araştırmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir. s-Triazin türevleri geçiş metalleri ile kompleks vermesinden dolayı koordinasyon kimyasında ve biyoinorganik kimyada ayrı bir konuma sahiptir (Koc Ze ve ark 2011) (Tablo 1.2.1) (Şekil 1.2.12).



Şekil 1.2.12. s-Triazin moleküllerinin sınıflandırmaları

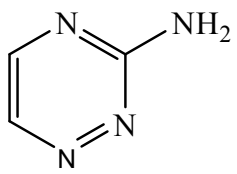
Tablo: 1.3.1. s-Triazin molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Adı	Siyanür klorür, 2,4,6-trikloro-s-triazin, ($C_3N_3Cl_3$)
MA	184,41 g/mol
Çıkış Maddesi	Siyanürik Asit, Siyano klorür
EN	145-147^oC
Bozunma Sıcaklığı	192^oC
Özgül Ağırlığı	1,32g/ml

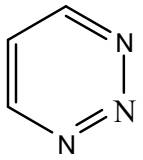
Triazin HCN'nin trimerizasyonundan meydana gelmiştir. Fonksiyonel grupları olarak genellikle klor, amin ve hidroksil grupları içermektedir. Triazin bileşiklerinin büyük çoğunluğu hafif bazik özellik göstermektedir. Ayrıca mükemmel termal ve elektriksel özelliklere sahiptir.

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

Bazen siyanürik kelimesi karşımıza çıkar ki bunun sebebi bu maddenin ürik asitten yola çıkılarak elde edilmesidir (Şekil1.2.13).



3-amino-1,2,4-triazin



1,2,3-triazin

Şekil1.2.13. Değişik s-triazin örnekleri

1.2.5. Kloro-s-triazin reaksiyonları:

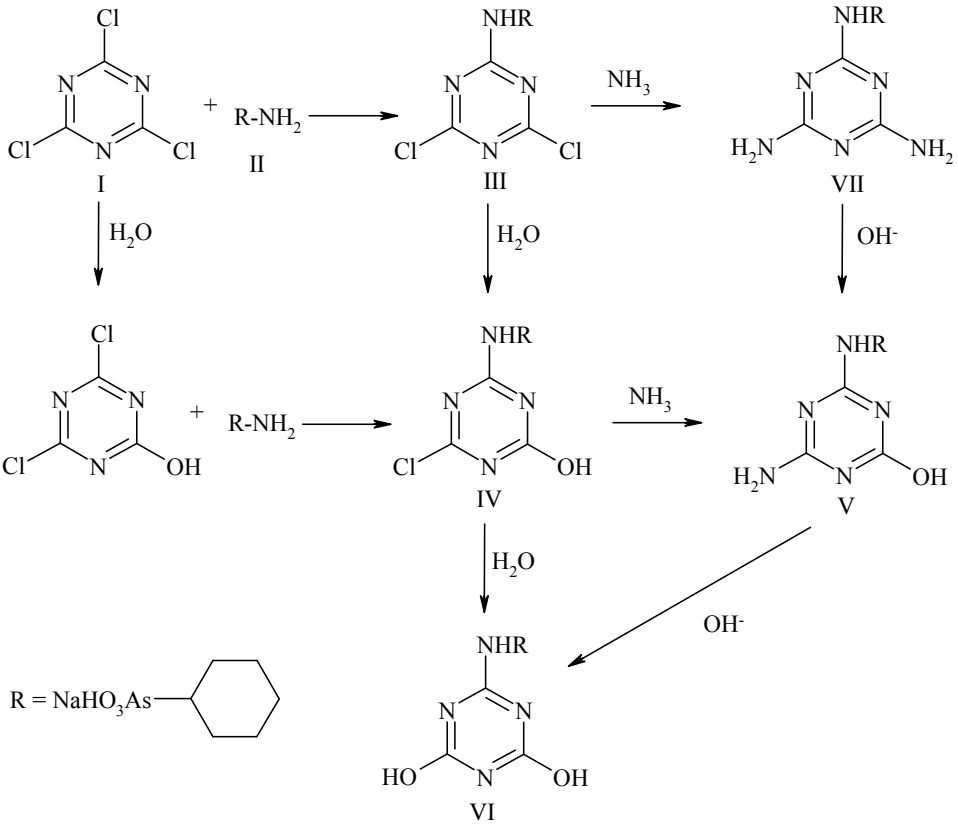
Kloro-s-triazinler; dentrimer, supramoleküler, makrosiklik ve kafes yapılar gibi birçok bileşikte temel bileşen olarak kullanımı yaygındır. Bu konuda yapılan çalışmaları aşağıdaki kısaca özetleyebiliriz.

Tillitson ve ark. (1994) tarafından 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. Bu prosedür de elde edilen azami ürün 15 g civarında saf olarak elde edilmiştir. Daha yüksek oranlarda madde kullanımı safsızlıklar ve reaksiyon oluşmamasına neden olmuştur. Bu başarısızlığın en önemli sebeplerinden biri de yeni kristallenmiş taze siyanür klorür kullanılmamasıdır. Siyanür klorür;

(I) P-arsanil asit

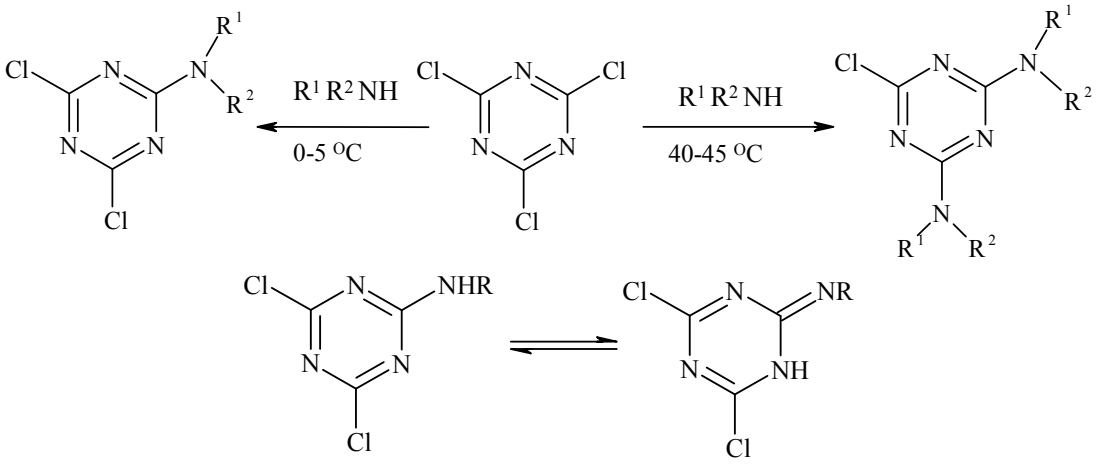
(II) ile 2-(4-arsenoanilino)-4,6-dikloro-s-triazine elde edilmiştir.

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 kondenzasyon reaksiyonu gibi alkali ortamda sentezlenebilmektedir (Şekil1.2.14).



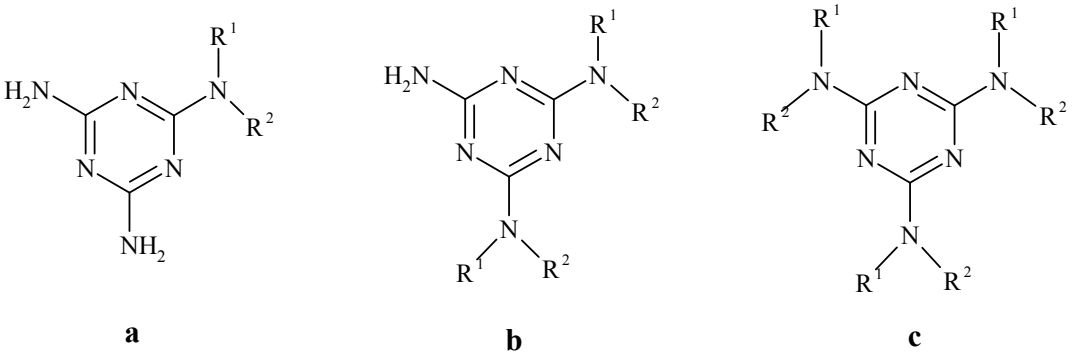
Şekil1.2.14.

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 içine dioxan veya aseton çözeltisi ile siyanür klorürü saflaştırmışlardır. Böylece sulu sistemler kullanarak yüksek verimde kolayca saf ürünler elde etmeyi başarmışlardır. Bu tür reaksiyonlarda asıl önemli olan hususlardan biri de ortamda meydana gelen HCl asitin nötralizasyonu için NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ gibi bazların kullanılması gerekmektedir. 2-amino-4,6-dikloro-s-triazine aminler ile 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) (Şekil1.2.15).



Şekil1.2.15

Dudley ve arkadaşları ek olarak siyanürik klorürün amonyak ve aminler ile 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 amin 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) (Şekil1.2.16).



a **b** **c**

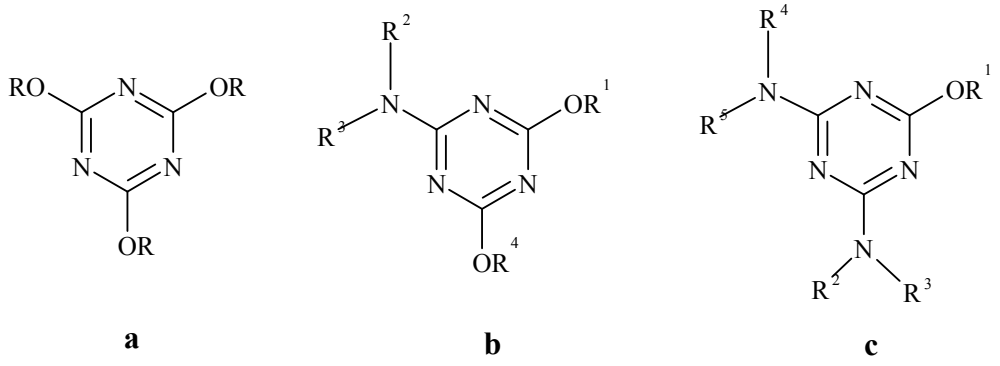
Şekil1.2.16. Siyanürik klorürün amonyak ve aminler ile bir, iki ve üç yönlü yer değiştirmesi.

Dudley ve arkadaşları (1950) tarafından yapılan diğer çalışmalarda Alkoksi-striazinler, 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.

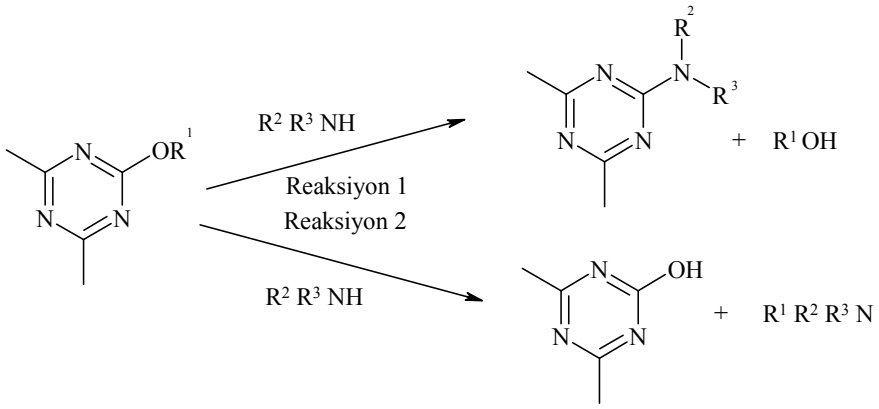
Bunun yanında 2-amino-4,6-dikloro-s-triazine ve onun mono-N-sübstitüe türevleri göz ve burun için tahriş edici özelliği tespit edilmiştir. Fakat 2,4-dialkoksi- 6-amino-s-triazinlerde fark edilebilir zararlı bir etkiye rastlanmamıştır.

Kloro-s-triazinlerdeki klor atomların 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) (Şekil1.2.17).



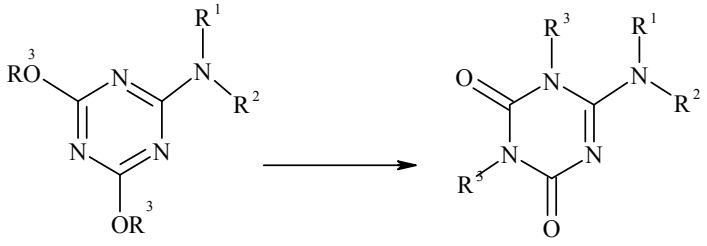
Şekil 1.217. Alkoksi atomlarıyla klor atomlarının basamaklar halinde yer değiştirmesi.

Ariloksi-s-triazin Hofmann tarafından ilk olarak rapor edilmiştir. Hofmann, siyanür klorürün fenol içindeki sodyum fenoksit ile reaksiyonunu meydana getirmiştir. Otto ise alfa- ve beta- 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 °C'de ya da katalizör ile 2,4,6-tris(4-hidroksi-1-naftil)-s-triazin elde edilmiştir. -5 °C ile15 °C arasında karbondisülfit ile 2-kloro-4,6-bis(4-hidroksi-1-naftil)-s-triazine elde etmiştir. Trietil siyanüratın etoksi grupları 170-180 °C'de sulu amonyak ile yer değiştirilebilir. Trialkil siyanüratlar ve alkil eterler ya da esterler siyanür klorürden de elde edilebilir, fakat bu ürünün bu yolla elde edilmesi zor ve etkisizdir. Alkoksi-s-triazinlerin N-sübstitüe amino-s-triazin aminler ile temiz bir reaksiyonu gerçekleştirilememiştir. Bir yan reaksiyon olarak hidroksi-s-triazinler meydana gelmiştir (Şekil1.2.18).



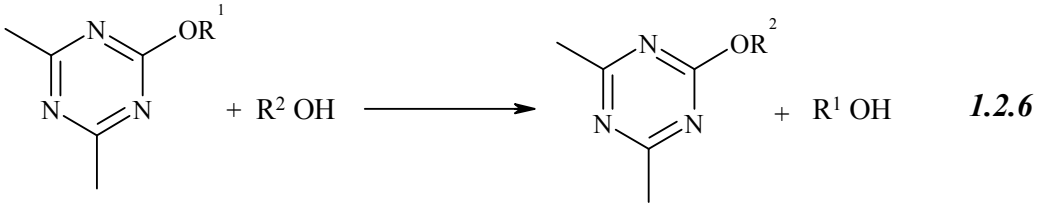
Şekil 1.2.18. s-Triazinlerin yan ürün oluşumu

s-Triazin türevlerinin diğer çalışmalarına bağlı olarak 2-amino-4,6-dialkoksis-triazin termal kararlılığı incelenmiştir. Bütün bu çalışmalar yeniden düzenlenmiş ve bu çalışmalar, trialkil ve dialkil siyanüratların sıcaklık yükselmesiyle yapılarının yeniden aydınlatılması mümkün olmuştur (Dudley ve ark. 1950) (Şekil1.2.19).



Şekil1.2.19. Trialkil ve dialkil siyanüratlarda sıcaklık yükselmesiyle yapı değişimi.

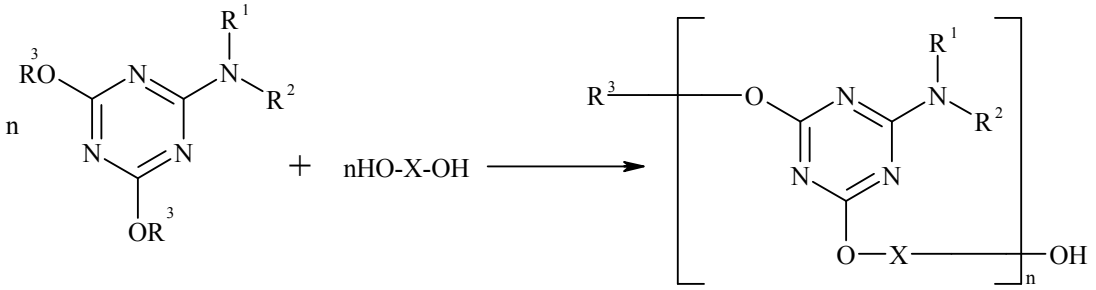
Aşağıdaki reaksiyonda ester olarak bilinen alkoksi-s-triazinler, genel reaksiyonlar takip edilerek transesterifikasyon anlatılmıştır. Bu reaksiyon monomerik materyallerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir metottur. Fakat reçine olarak meydana gelen maddeler çeşitli endüstriyel alanlarda kullanımsızdır. Gerekli şartları elde etmek için katalizörler kullanılmıştır. Hofmann, mutlak etanol içinde sodyum etoksitin ekivalent miktarı ile ısıtıldığında trimetil siyanürattan trietil siyanürat elde etmiştir. Yeni yapılan çalışmalarda bir alkoksitin sadece katalitik miktarının reaksiyon şartları için yeterli olduğunu ispatlamıştır ve bu 2-amino-4,6-dialkoksi-s-triazinden 2-alkoksi-4,6-diamino-s-triazin alkollü ortamda elde edilmesi denenmiştir (Dudley ve ark. 1950) (Şekil1.2.20) .



1.2.6

Şekil 1.2.20

Büyük moleküllü termoplastik polyamelid ether ve esterlerin, glikollerle 2-amino-4,6-diolkoksi-s-triazin transesterifikasyonuyla hazırlanmıştır. Triazin polimerler fiberform reçineler ya da dayanıklı ürünler yüksek dereceli kondensasyonlarla başarılamamıştır. Genellikle reaksiyon derecesi % 85-90'da kalmıştır. Buna karşın polimerizasyon derecesi ortalama n = 3-5 de kalmıştır. Bu yüzden elde edilen reçineler genellikle yumuşak bir yapıya sahip olmuştur (Dudley ve ark. 1950) (Şekil 1.2.21) .

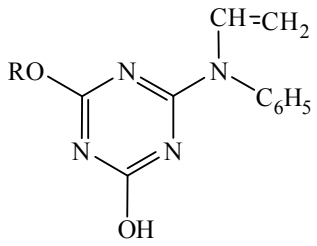


2-amino-4,6-dialkoksi-s-triazin fiberform reçineler

Şekil.1.2.21.

N-sübstitüe alifatik aminlerin ve amidlerin N-vinil türevleri ilk olarak Hanford ve Steven tarafından rapor edilmiştir. Vinil veya vinilidin bileşikleri ile

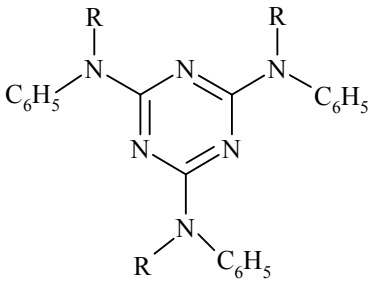
kopolimerizayon veya sadece polimerizasyon oluşturarak kullanışlı ürünler elde edilmiştir. Bu bileşikler N-beta asetoksietilamidlerin karşılıklı prolizi ile hazırlanmıştır. Bir alkoksi-s-triazin grubu basit bir molekül olmazsa N-beta-asetoksietilamino-s-triazinin prolizi ile N-vinilamino-s-triazin hazırlanabilmesi mümkün değildir. Çünkü N-beta-asetoksietil grubu çok kararlıdır. Bu yüzden alkil asetat bağlanarak, hidroksi-N-vinilamino-s-triazin elde edilmiştir (Şekil1.2.22).



Hidroksi-N-vinilfenilamino-s-triazin

Şekil 1.2.22. N-sübstitüe alifatik aminlerin ve amidlerin N-vinil türevleri.

Vinil türevlerinin verdiği β-asetoksietilamino grubunun prolizi zor gerçekleşen bir reaksiyon değildir. Dikkat edildiği takdirde 2,4,6-tris(N-beta- asetoksietilanilino)-s-triazinin prolizide mümkündür (V). Bu reaksiyonlar yüksek verimle meydana gelebilmektedir. Bu üç yönlü yapıların çok daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda bozunma sıcaklığının 350^{o}C'ye kadar çıktığı gözlenmiştir (Şekil1.2.23).



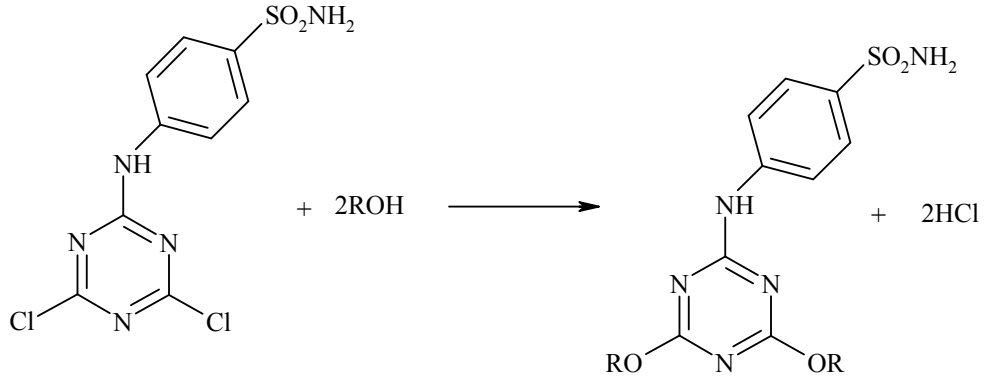
V, R = $CH_3COOCH_2CH_2$-
VI, R = $HOCH_2CH_2$-

2,4,6-tris(N-asetoksietilanilino)-s-triazinin

Şekil1.2.23. Vinil türevlerinin verdiği β-asetoksietilamino grubunun prolizi.

Dalelio (1959) tarafından iyi bilinen alifatik ve aromatik, siyanürik klorürür reaksiyonları gerçekleştirmiştir. Thursten ise bir yönlü amino-kloro-s-triazin sentezlemiştir. Ancak bu siyanür klorür ve Sülfonilamid reaksiyonları ilk önce gerekli

ilgiyi görmemiştir. Daha sonra bu sülfonamid türevlerinin ilaç özellikleri kullanılmaya başlanmıştır. Kloro-s-triazin sülfonilamid ile 0-5 ^{o}C'de aseton çözücüsünde sodyum hidroksitli ortamda 2,4-dikloro-6-(4-sülfamolanilin)-s-triazin elde edilmiştir. Daha sonra bu üründen amin ve alkol ortamda 100 ^{o}C de 2,4-dialkoksi ve 2,4-diamin-6-(4-sülfamolanilin)-s-triazin sentezlenmiştir (White ve ark. 1958) (Şekil.1.2.24).



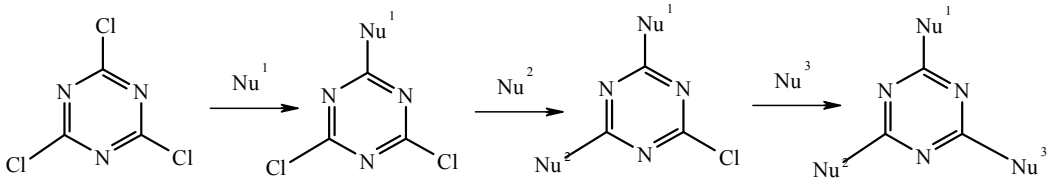
2,4-dikloro-6-(4-sülfamolanilin)-s- triazin

2,4-dialkoksi-6-(4-sülfamols-triazin anilin)-s triazin

Şekil1.2.24.

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

Basamak kontrollü olarak, kloro-s-triazinler çeşitli nüklefillerle yer değiştirme reaksiyonunu zincirleme olarak rahatlıkla verebilmiştir (Massllorens ve ark. 2004) (Şekil1.2.25).



Şekil1.2.25. Siyanürik klorürün aminler ile değişik sıcaklıklarda üç basamakta reaksiyonu.

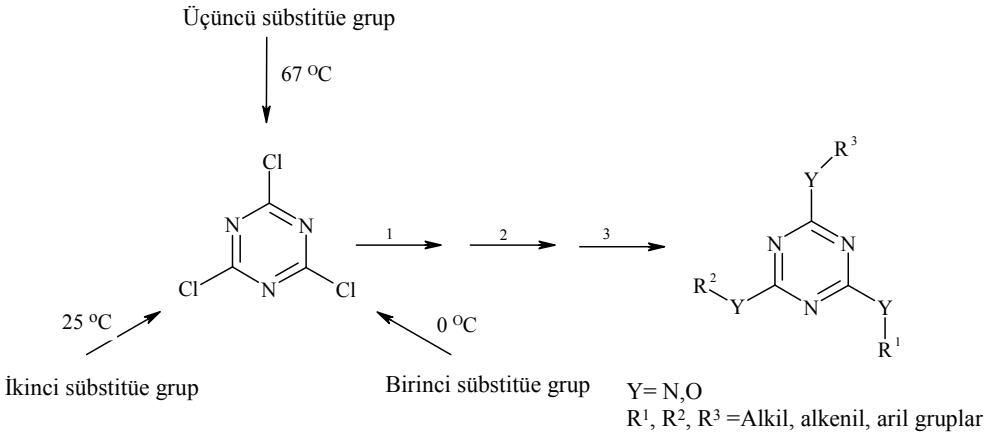
Klor ile yer değiştirme reaksiyonu gerçekleştirecek olan amino grubunun bazik karakteri çok zayıfsa üçüncü klor atomu ile değiştirmesi çok zordur. Siyanürik klorürle

aminlerin reaksiyonunda sterik etki önemli bir rol üstlenir. Engellenmiş aminler zor reaksiyona girerken, engellenmemiş aminler daha hızlı reaksiyon gerçekleştirirler.

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

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

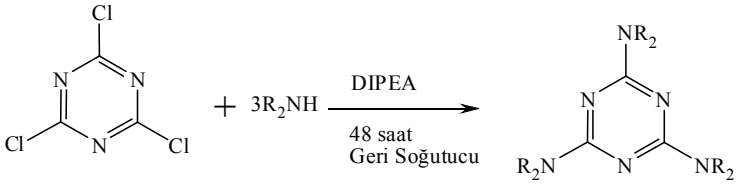
1980'lerden beri supramoleküler polinükleer metal kompleksleri başlıca ilgi odağı olmuştur. Metal merkezi ile molekül içi elektron alışverişi manyetik, redoks ve spektroskopik etkisi kuvvetlidir. s-Triazin bileşikleri herbisit olarak yaygın bir kullanıma sahiptir. Melamin-formaldehit polimerleri de termal ve elektriksel özellikler gösterir. 1,3,5-triazin içeren simetrik bileşiklerin sıcaklık kontrolü ile aminlerle ve diğer nükleofilik moleküllerle zincirleme reaksiyonları %95'e varan verimlerle elde edilebilmektedir. Bu üç yönlü reaksiyonlar one-pot, two-pot ve tri-pot olarak adlandırılabilmektedir. Üç yönlü s-triazin reaksiyonları tek basamakta gerçekleştirilebilmelerine rağmen basamaklar halinde de yapılan uygulamaları vardır. Aşağıdaki reaksiyonda 0 ^{o}C'de birinci klordan bağlanma gerçekleşirken 25 ^{o}C'de ikinci ve 67 ^{o}C'de üçüncü klordan bağlanma gerçekleşmiştir (Gamez 2002) (Şekil1.2.26).



Şekil1.2.26. s-Triazinlerin üç yönlü reaksiyonları.

Kloro-s-triazinler tripodal bağlamak için bir mol s-triazin, 3 mol sübstitüe gruptan kullanarak meydana gelen HCl asidi ise klasik yöntemle kullanılan K_2CO_3 gibi

tuzlar yerine DIPEA (Hunig baz- *N*,*N*-Diisopropylethylamine) ile tuzaklayarak geri soğutucu altında THF çözücüsünde 48 saat içinde reaksiyon meydana getirilmiştir (Gamez 2002) (Şekil1.2.27).

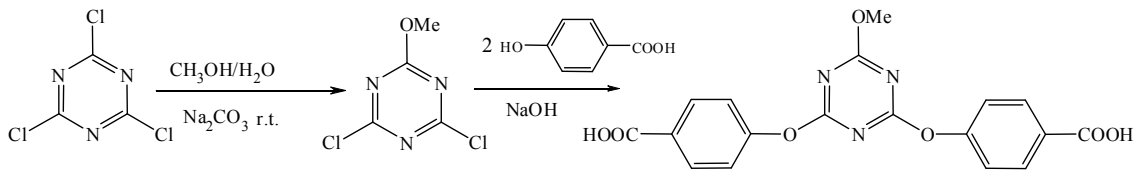


Kloro-s-triazin TRIPODAL

Şekil.1.2.27. Siyanür klorürden Tripod sentezi

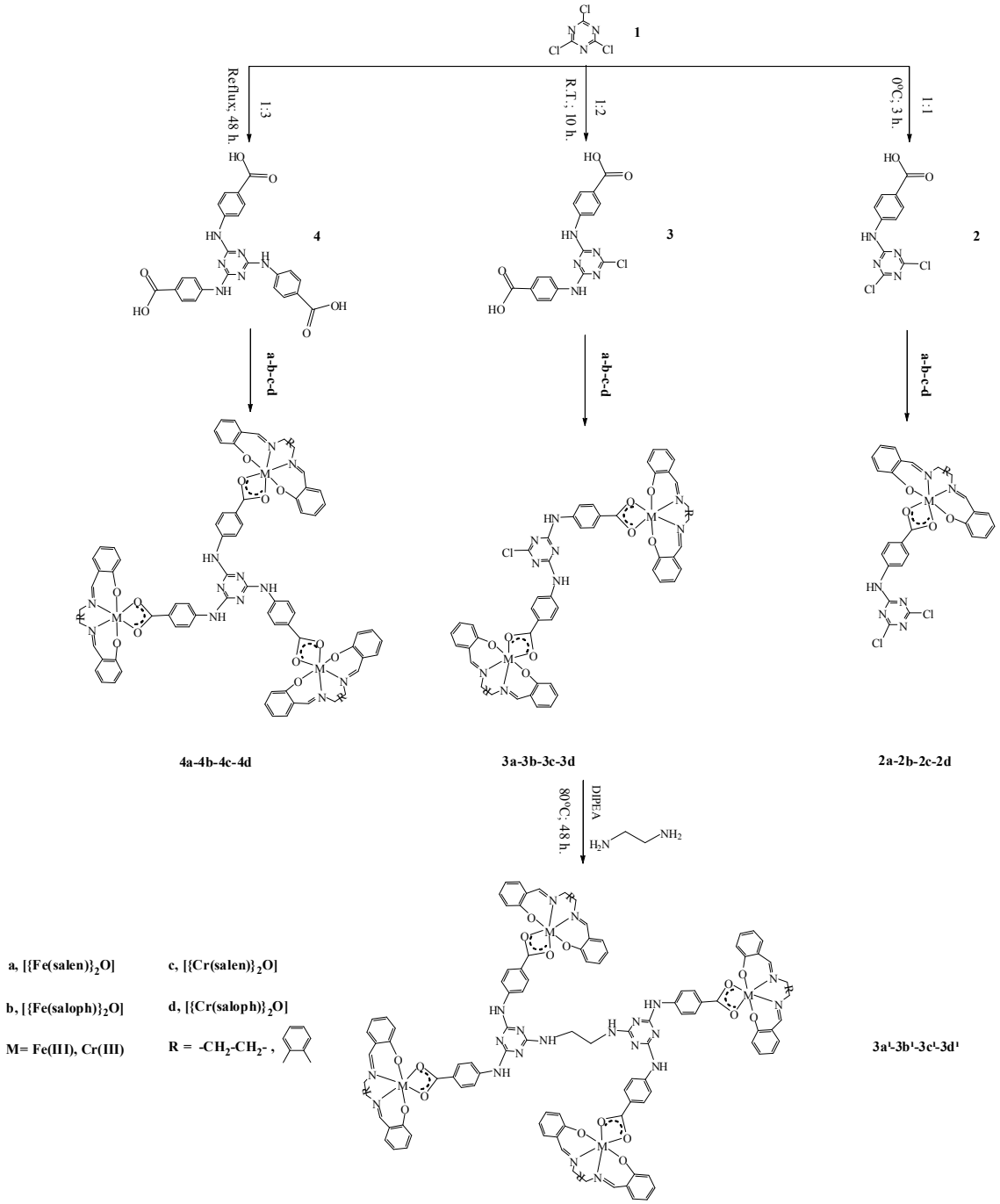
Bu çalışmalara benzer olarak Salunkhe ve arkadaşları Tiyollerle ve alkollerle benzer çalışmalar yapmışlardır. Son yıllarda nükleik asit yapılarının, sentetik olarak yer değiştirmesi çok büyük gelişmeler göstermiştir. Bu bileşikler gen yapılarının teşhis edilmesinde ve potansiyel tedavi özellikleri vardır.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

Bu yapının meydana gelmesinde 2,4-dikloro-6-metoksi-s-triazinin aseton içerisindeki çözeltisine, -5 ^{o}C'de distile su içerisinde çözülmüş p-hidroksi benzaldehitin, sodyum hidroksitli ortamda ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. (Salunkhe ve ark. 1997) (Şekil 1.2.28).



Şekil.1.2.28. Siyanür Klorür'den 2,4-bis(4-karboksifenoksi)-6-metoksi-s-triazin sentezi

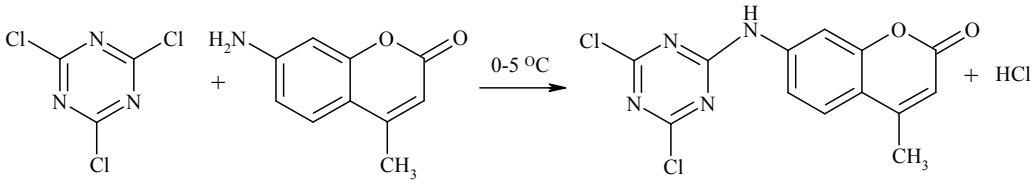
Son zamanlarda yapılan çalışmalarda s-triazin türevlerini çok yönlü bağlanmaları 4-aminobenzoik asit ile amin kenetlenmesi gerçekleştirilerek, bu yeni ligandların $[(M(salen/Saloph)]_2O$ (M=Fe, Cr) kapama kompleksleri elde edilmiştir. (Koç 2011) (Şekil 1.2.29).



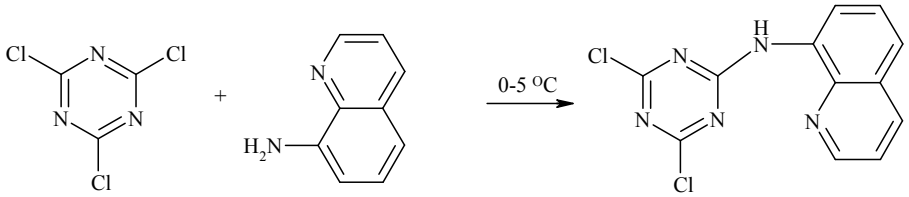
Şekil.1.2.29.

Bir yönlü bağlanmalar daha önceden bahsettiğimiz gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Buna örnek bir çok literatür çalışması bulunmaktadır. Bunlardan

kloro-s-triazinle 1:1 oranında aminler ile onepot (bir yönlü) reaksiyonları rahatlıkla gerçekleşmektedir. Reaksiyon soğukta aseton çözcüsünde sulu Na_2CO_3'lı ortamda Siyanür klorür ile 7-amino-4-metilkumarin yavaş yavaş karıştırılmasıyla bir saat içinde gerçekleşmiştir. Saflaştırma işleminde buzlu su ile çöktürdükten sonra soğuk aseton ve su ile yıkanmıştır. Ürün verimi %86 ve erime noktası 210 ^oC olarak gözlenmiştir. IR spektrumları incelendiğinde 3440(br,NH), 3250(m), 3100(m), 2960(m,CH_3), 2910(w), 2480(w), 1700(s, C=O), 1600-1420(C=C, C=N) 1380, 1300, 1020(C-N, C-O, C-Cl), 860(s, C-H), 850(s, C-Cl), 780(m) cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ(ppm) 7,68-7,88(m, 3H, ArH); 6,25(s, 1H=CHCO); 3,05(s, 1H, NH); 2,48(s, 3H, CH_3) FAB-Ms(m/z): 323(M^+H), Elementel Analiz: $C_{13}H_8O_2N_4Cl_2$ hesaplanan C, 48,33; H, 2,49;N, 17,35; Cl, 21,95 %, bulunan C, 47,24; H, 2,38; N, 16,96; Cl, 21,85 % değerleri elde edilmiştir. Yine Hui Min Ma ve arkadaşları tarafından aynı yöntemlerle 8-aminokinolin ve amin G asit ile tek yönlü siyanür klorür reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Ma ve ark. 2000; Wang ve ark. 2000; Gu ve ark. 2001) (Şekil 1.2.30).



7-amino-4-metilkumarin

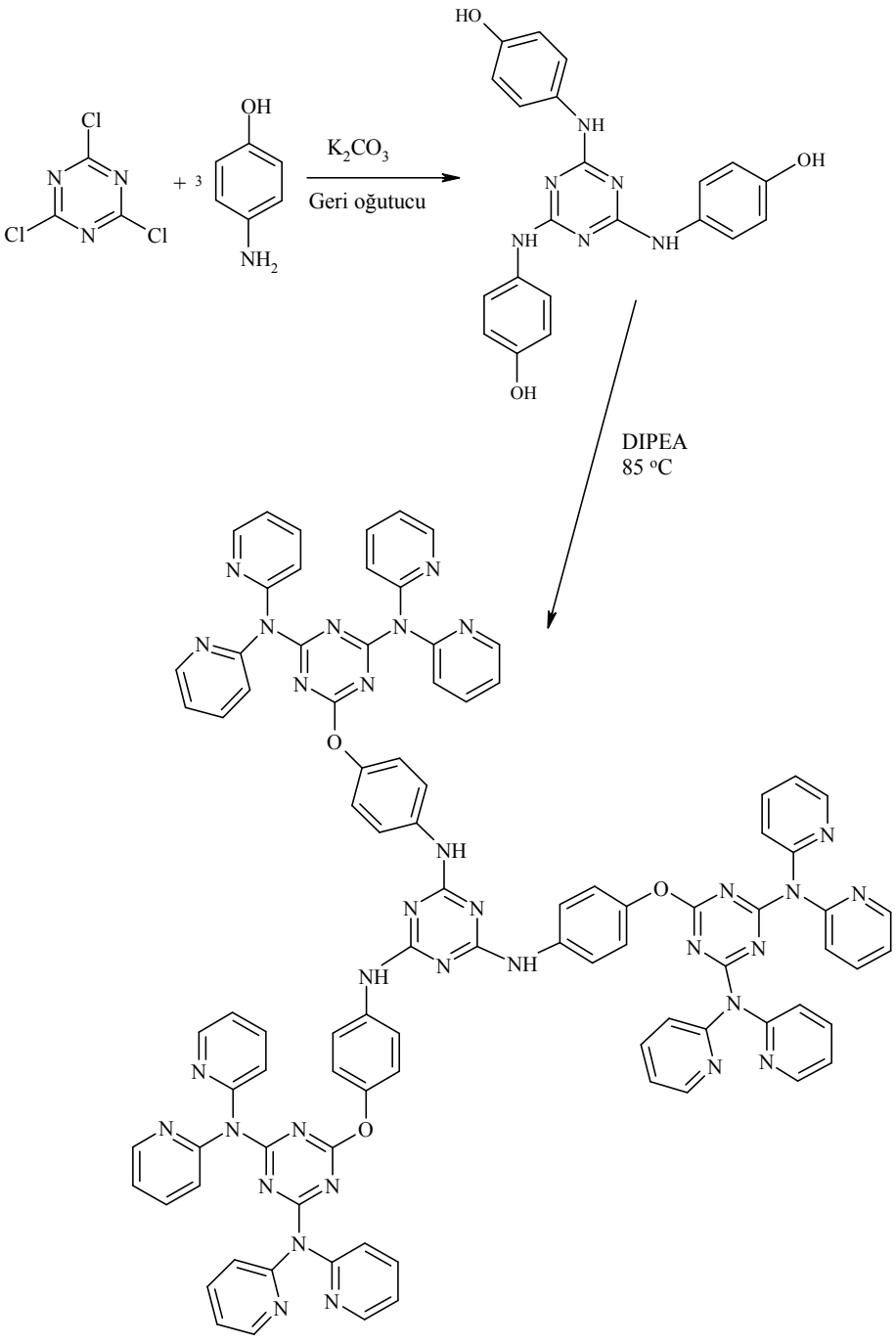


8-aminokinolin

Şekil 1.2.30

.4-aminofenol ile 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin'in sıcaklık kontrollü reaksiyonundan elde edilen bir reaksiyonla aşağıda örneklendirilmiştir. Sübstitütasyonların kimyasal seçiciliği alkol ve amin arasında ki nükleofilliğin büyük farklılığından meydana gelmektedir. Bu tripodal bileşik 2,4,6-tri(4-aminofenol)-1,3,5-triazin aseton çözücüsünde geri soğutucu altında iki gün sonra %89 verimle elde edilmiştir. Hidroksil ve fenol grubu, K_2CO_3 ve DIPEA ile karşılaştığında daha zayıf bir bazdır. Bu nedenle deprotonasyonunda kullanılması kaçınılmazdır (Gamez ve ark. 2002) (Şekil 1.2.31).

.

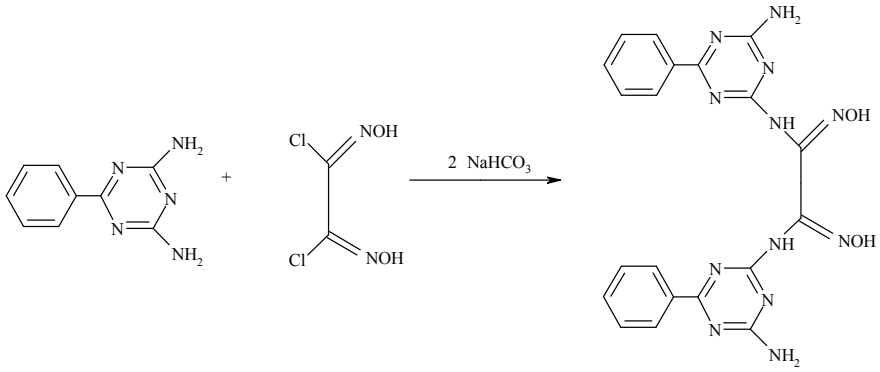


Şekil.1.2.31. Tripod sentezi

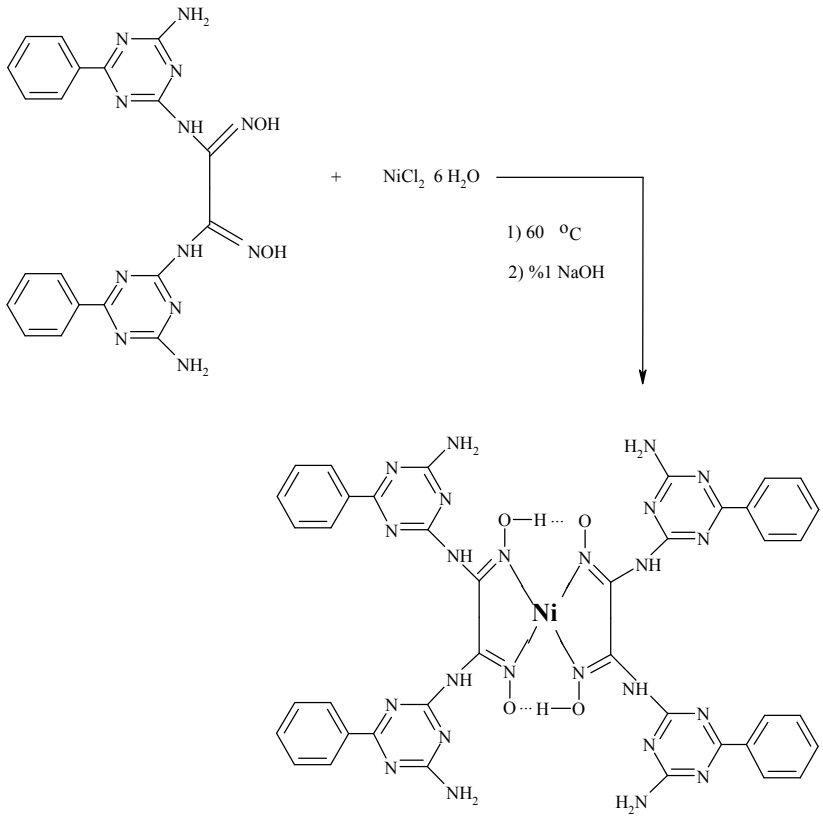
1.2.6. s-Triazin Bileşiklerinin Metal Kompleksleri

2,3-Bis(hidroksimino)-1,4-diaza-aminofenil-s-triazin sentezi, 2,4-diamino-6-fenil-s-triazin'in etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında geri soğutucu altında dikloroantiglioksimin etanolde ki çözeltisi ilave edilerek elde edilmiştir. Daha sonra $NiCl_2.6H_2O$ çözeltisi 60 ^oC sıcaklıkta karıştırılarak ilave edilmiştir (Bozoğlan 2000) (Şekil 1.2.32).

.

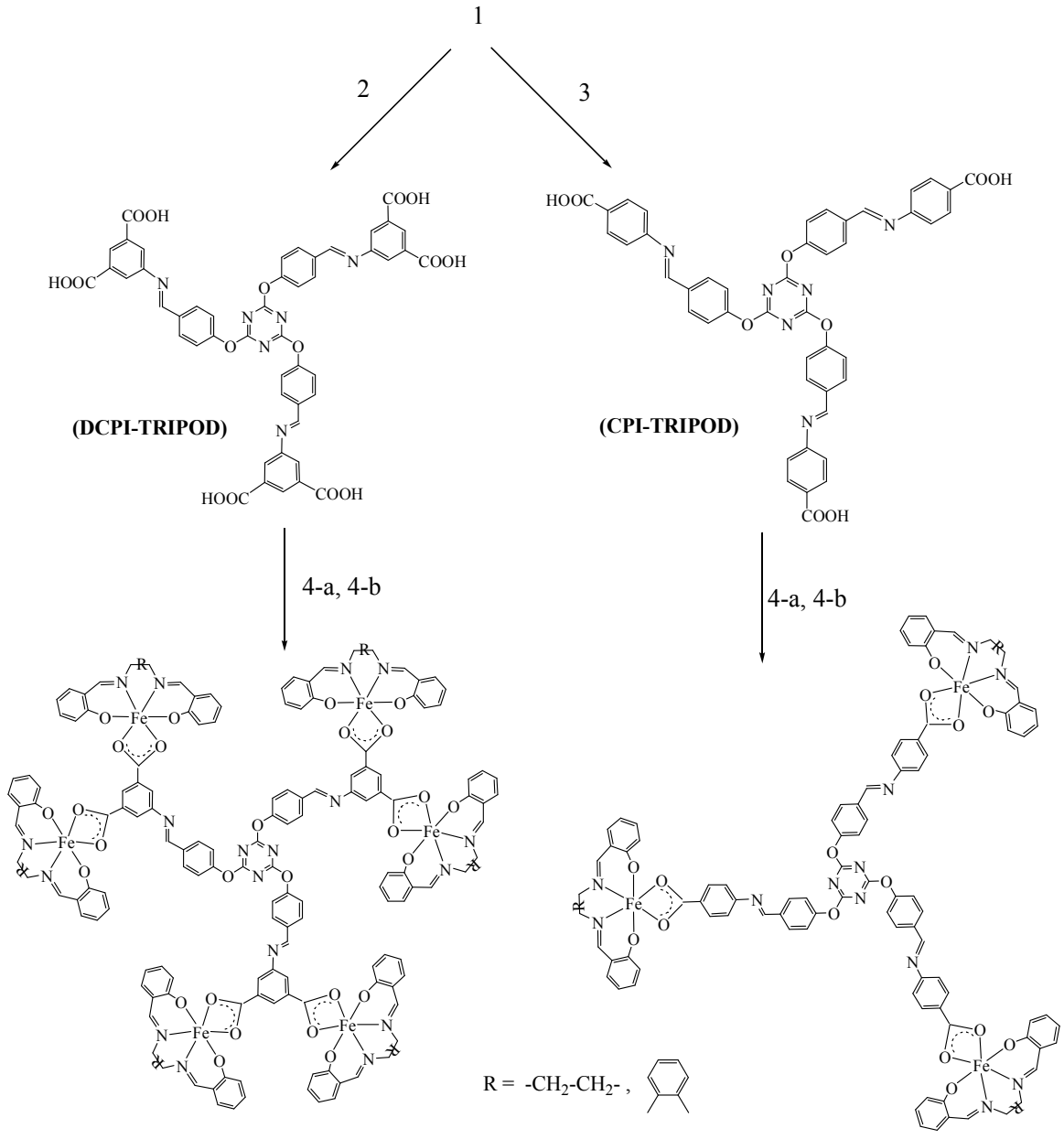


2,3-Bis(hidroksimino)-1,4-diaza-aminofenil-s-triazin reaksiyonu



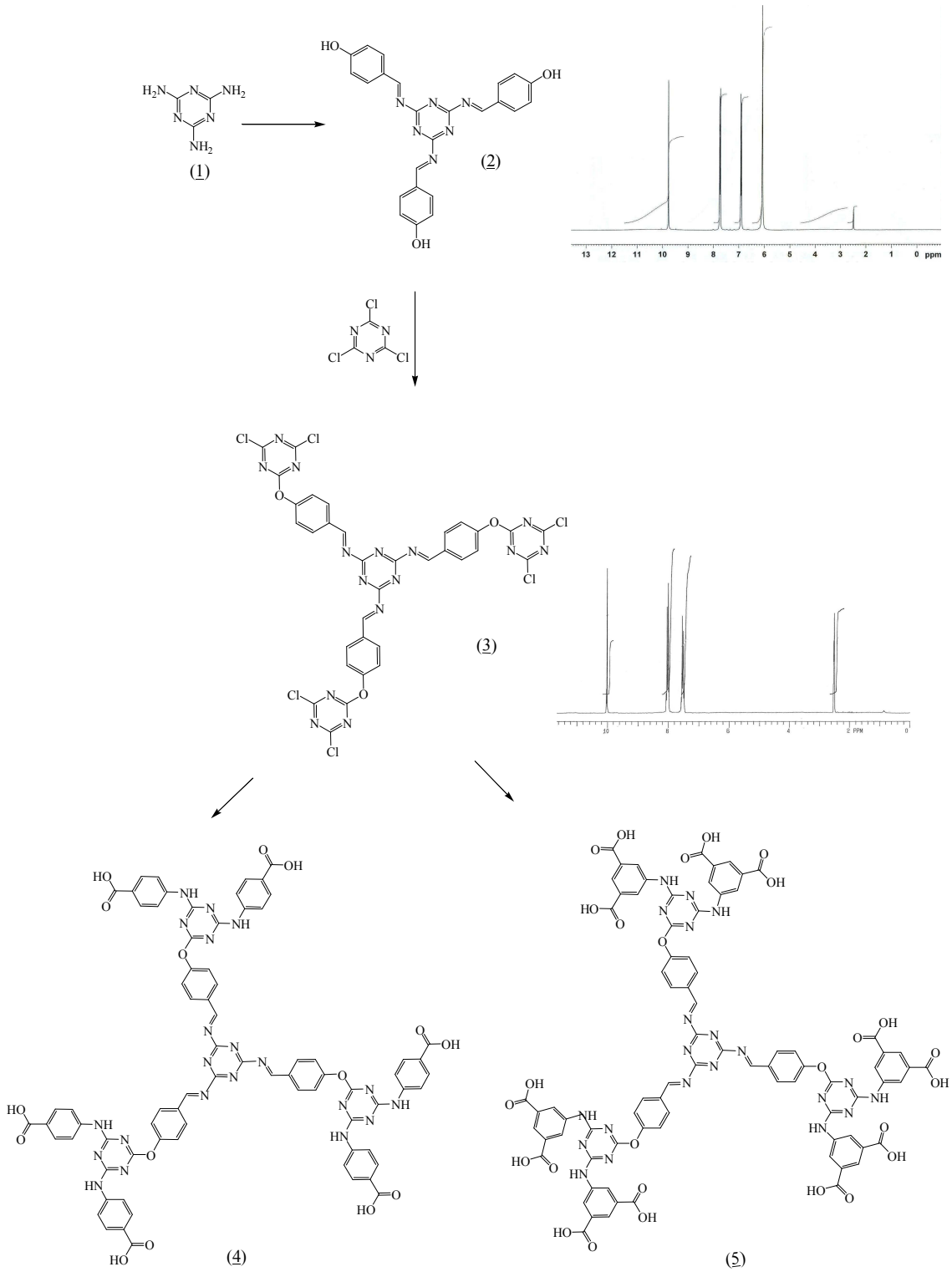
Şekil.1.2.32. 2,3-Bis(hidroksimino)-1,4-diaza-aminofenil-s-triazin-Ni(II) Kompleksi

s-triazin merkezli tripodal yapıların sentezinde yeni kullanılan Schiff bazları ve bunun kompleksleri rahatlıla sentezlenmiştir. Bu konuda ilk olarak siyanür klorür literatüre uygun olarak 4-hidroksibenzaldehit ile hidroksil ucundan reaksiyonu gerçekleştirilmiş daha sonra elde edilen aldehit ile çeşitli karboksil asit uçlu aminler kulanılarak kondenzasyon reaksiyonu ile Schiff bazları elde dilmiştir. Elde edilen bu COOH grupları litertüre uygun olarak sentezlenen $[(Fe/Cr(salen/Saloph)]_2O$ (Kopel ve ark. 1998) ligand kompleksler ile çift oksijen ile koordine olmuş yeni üç yönlü kompleks yapılar elde edilebilmiştir (Koc ve Ucan, 2008) (Şekil 1.2.33).



Şekil.1.2.33

İki farklı s-triazin bileşiği olan melamin ve siyanür klorür reaksiyona sokularak dentrimerik yapılar elde edlmiştir. Yine bu yapıların [(Fe/Cr(salen/Saloph)]$_2$O ligand kompleksleri kullanılarak çift oksijenle koordine edilmiş kompleksler elde edilmiştir.(Koc ve Uysal, 2010) (Şekil 1.2.34).



Şekil.1.2.34

1.3. Schiff Bazları

İlk organik imin, Laurent ve Gerhard tarafından anilin ve benzaldehitin kondenzasyonu sonucu sentezlenmiştir (Laurent ve Gerhard 1850). Schiff bazları olarak da bilinen ve koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve C=N grubu içeren bileşikler bu tür bileşiklerle ilgili birçok araştırma yapılmıştır (Schiff 1864; Haas 1997). Schiff bazları koordinasyon kimyası alanına 1932 yılında ilk defa girmiştir (Pfeiffer 1932). Schiff bazı bileşikleri koordinasyon kimyası ve madde bilimleri alanında birçok ilginç özelliklerinden dolayı gelişme kaydetmiştir (Vance ve ark. 1998; Ziessel 2001). Bu tür bileşikler farklı alanda geniş uygulamaları olan ve koordinasyon kimyasında önemli sınıf ligandlardır. Örneğin, koordinasyon kimyasında salen- ve benzilidin- tipi ligandlar geçiş ve temel grup metaller ile kompleks oluşturmada yaygın olarak kullanılan ligandların en eski sınıfındadır (Dubay 1993; Mohand 1995; Camphell 2001).

Schiff bazları iyi bir azot dönor ligandı (>C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur. Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubun kondenzasyonundan bir karbonil amin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbonil amin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir. Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyonunda reaksiyon dengesi sulu kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α -Pozisyonunda bir sübstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü bu durumlarda başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına meyledebilirler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler. İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir.

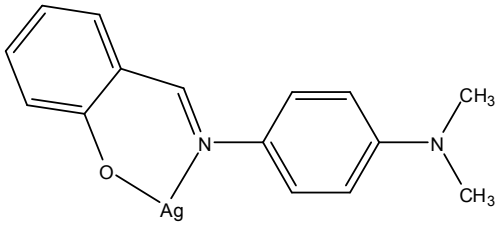
İminlerin hidroliz ve kondenzasyon hızlarına asitin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH'dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve hafif asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. İminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır, zayıf asitlerde iyi sonuçlar alınabilir. Aromatik aminlerin *para* pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler. Azometinler syn ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkânsız kılar (Koç, 2006).

1.3.1. Schiff bazı komplekslerinin sınıflandırılması

Schiff bazlarının metal komplekslerinin sınıflandırılması, bilesigin sahip olduğu dönor atomlar dikkate alınarak yapılır. Buna göre en çok rastlanan metal kompleksleri: N-O, O-N-O, O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, N-N-N-N dönor atom sistemine sahip olanlardır. Bu türden Schiff bazlarının oluşturdugu metal komplekslerine ait örnekler aşağıda gösterilmiştir.

a) NO Tipi Schiff Bazları

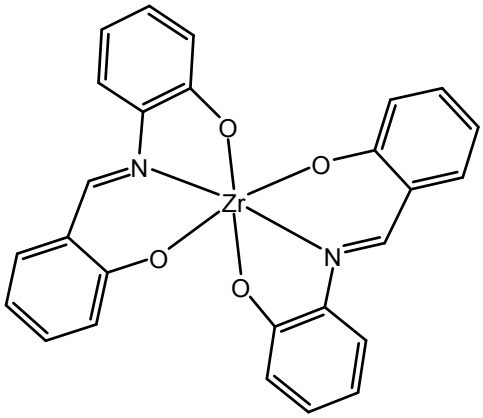
Salisilaldehit ile *p*-N,N'-dimetilanilinin olusturdugu N-O tipindeki Schiff bazı iki dislidir ve Ag^{+} iyonu ile 1:1 kompleks olusturur (Erk ve Baran, 1990) (Şekil 1.3.1).



Şekil.1.3.1

b) ONO Tipi Schiff Bazları

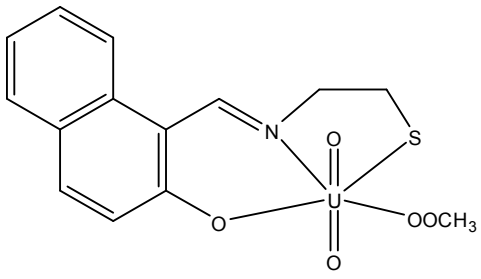
o-Hidroksianilin ile salisilaldehitten türeyen Schiff bazı üç disli koordinasyon özelliğindedir. Zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Zirkonyum komplesinin tahmin edilen geometrisi aşağıdadır (Nath ve Yadav, 1995) (Şekil 1.3.2).



Şekil.1.3.2

c) ONS Tipi Schiff Bazları

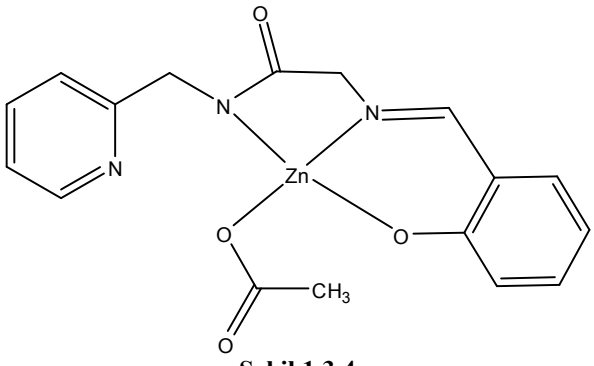
2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiyolden olusan üç dişli ve dibazik özellik taşıyan Schiff bazı bu gruba örnek verilebilir (Syamal ve Singhal, 1981) (Şekil 1.3.3).



Şekil.1.3.3

d) NNO Tipi Schiff Bazları

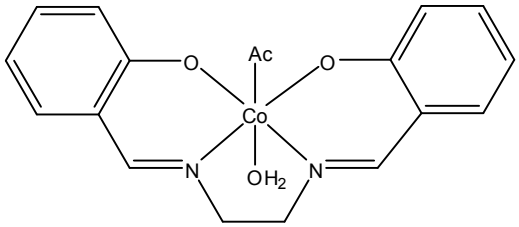
N-(glisil)-α-pikolilamin ile salisilaldehitten olusan ürün N-(salisilideniminoaset)-pikolil bilesiginin bir Zn^{2+} tuzu ile verdigi selat N-N-O tipi Schiff bazı komplekslerine örnektir (Yüksel ve Bekaroglu 1982) (Şekil 1.3.4).



Şekil.1.3.4

e) ONNO Tipi Schiff Bazları

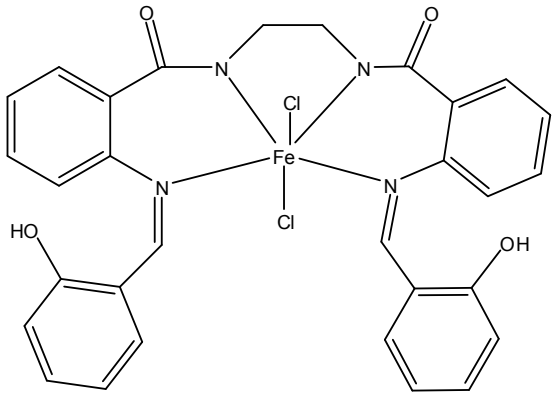
Sübstitüe salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salen'dir. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondenzasyon ürünü olan salen, Co^{3+} ile asetohidrato-N,N'-etilenbis(salisilideniminato)kobalt(III) kompleksini verir. Bu bileşiklerin hemen hepsi dört dişli özellik gösterir ve d-elementleri dısındaki bazı metallerle de kompleksler oluşturabilir (Fontaine vd., 1994) (Şekil 1.3.5).



Şekil.1.3.5

f) N_4 Tipi Schiff Bazları

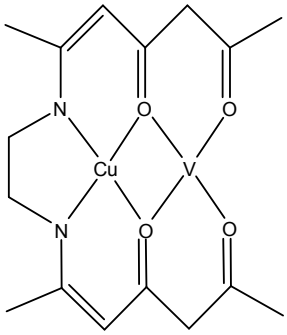
Bu gruba N,N'-bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ile salisilaldehitten olusan N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin'in Fe^{2+} kompleksi örnek olarak verilebilir (Okur ve Bekaroglu, 1981) (Şekil 1.3.6).



Şekil.1.3.6

g) Compartmental türündeki Schiff bazları

Ayrıca Schiff baz ligandları Mn(II)-Mn(II) ya da Mn(II)-Mn(III) metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çesitleri"Compartmental" olarak adlandırılır. Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların alfa, omega-etilendiaminlerle kondensasyonu sonucu elde edilebilir (Şekil 1.3.7).



Şekil.1.3.7

1.3.2. Schiff bazlarının metal kompleksleri

C=N grubunun en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu grubun bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasından dolayıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır, öyle ki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları karbonil bileşiğinin primer aminlerle kondense olarak yaptığı bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler (Yıldırım Uçan, S., 2002).

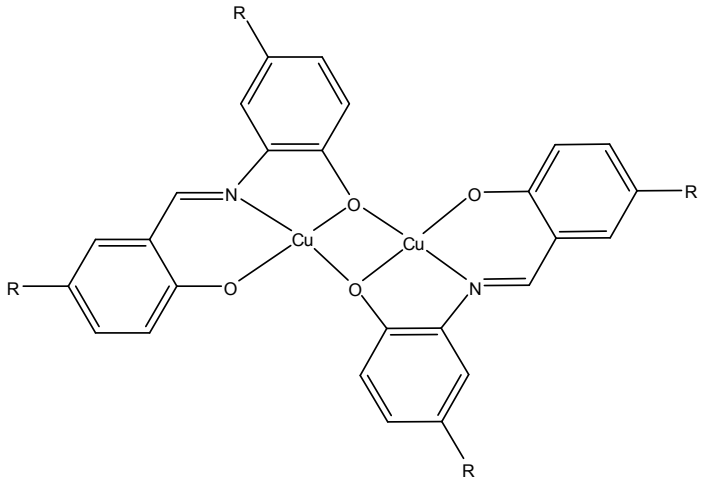
Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff

bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadele de reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır (Karakurt, Ö. 2008).

Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır.

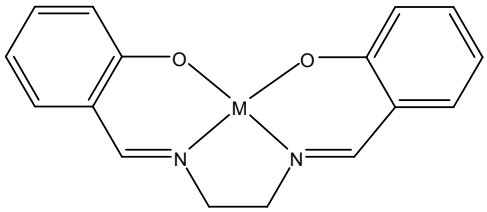
Geçiş metali Schiff bazı kompleksleri, literatürde oldukça geniş bir çalışma alanına sahiptir. Amin ve/veya karbonil bileşikleri beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır (Allan ve ark., 1992).

Geçiş metal iyonları ile sübstitüe ve ansübstitüe o-aminofenol ve 5-sübstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazlar incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür (Şekil 1.3.8).

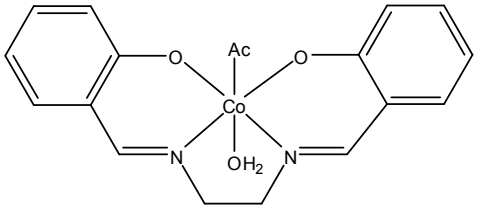


Şekil 1.3.8. Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali

Gölcü ve diğerleri (2005) yaptıkları çalışmada yeni polidente Schiff bazları ile bunların Cd(II) ve Cu(II) komplekserini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin kararlılık sabitlerini, potansiyometrik ölçümlerini ve biyolojik aktivitelerini incelemişlerdir (Gölcü ve diğ., 2005) (Şekil 1.3.9-1.3.10).



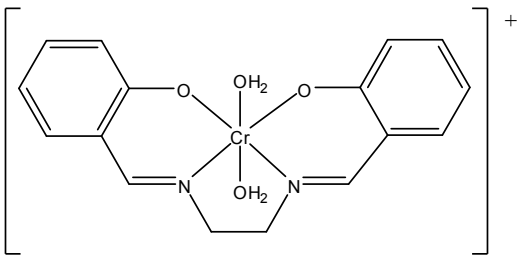
Şekil 1.3.9. Metal-salen kompleksi



Şekil 1.3.10. Co salenkompleksi

a) Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri

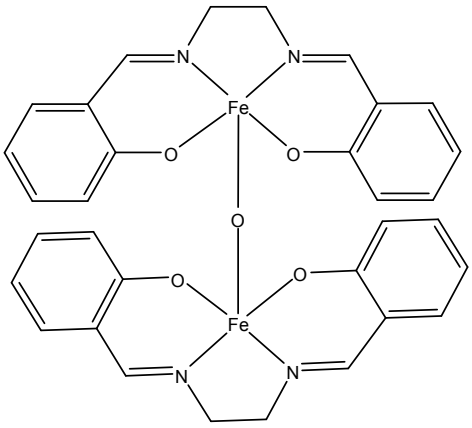
Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri en iyi örneklerden birisi $[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksini verebiliriz $Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksindeki su molekülleri hafifçe oktahedral geometriyi bozmaktadır. Bu durum kristalografik verilerden tespit edilmiştir. (Şekil 1.3.10).



Şekil 1.3.11. $[Cr(Salen)(H2O)_2]^+$ Dört dişli salen katyonik kompleksi.

b) Bazı Schiff bazlarının köprü kompleksleri

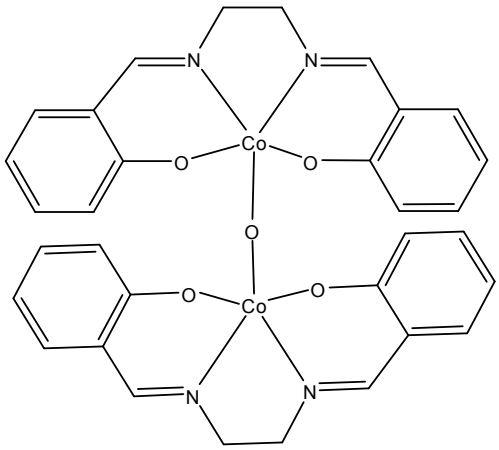
[Fe(Salen)]$_2$O bu komplekste oksijen atomuyla köprü oluşturulmuştur (Kopel ve ark. 1998) (Şekil 1.3.12) .



Şekil 1.3.12. Dört dişli salen oksijen köprülü kompleksi

c) Bazı Schiff bazlarının dimerik kompleksleri

[Co(Salen)] monomerik yapıdan ziyade dimerik yapıyı tercih ettiği gözlenmiştir (Tümer ve ark. 1999) (Şekil 1.3.13).

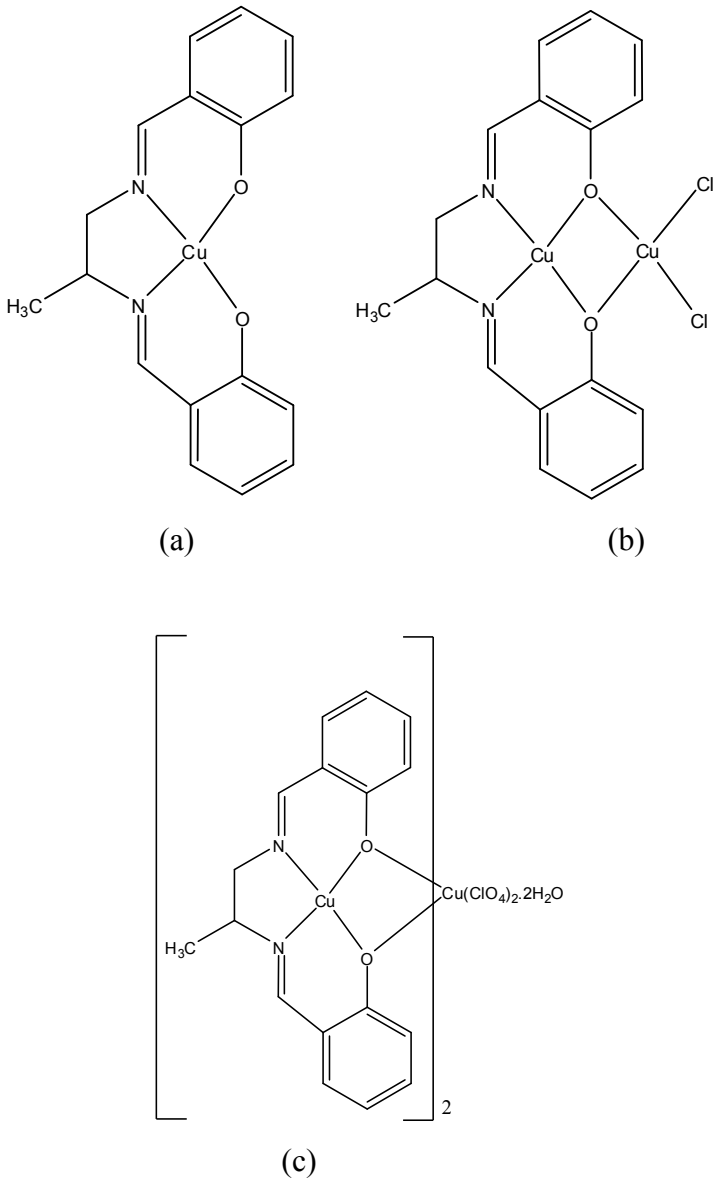


Şekil 1.3.13. [Co(Salen)]$_2$ kompleksinin dimerik yapısı

d) Ligand gibi davranan Schiff baz metal kompleksleri

Salisildiaminler gibi dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri, koordinasyon boyunca iki ve üç çekirdekli metal kompleks formları için, oksijen atomları ile iki dişli şelat olarak rol oynayabilirler. Örneğin (Şekil 1.3.14.a)'daki bakır klorür ile reaksiyonundan, (Şekil 1.3.14.b)'deki binükleer kompleksinden ya da bakır

perklorat ile reaksiyonundan trinükleer kompleksinden (Şekil 1.3.14.c) elde edilmiştir (Şekil 1.3.14.a,b,c).



Şekil 1.3.14. Salisilaldehit ve Cu kompleksleri

1.4. Termal Yöntemler

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belirli bir sıcaklık altında fiziksel özelliklerinde (ağırlık, enerji, manyetik özellik v.s.) meydana gelen değişiklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine **termal analiz metotları** (TA) denir. Son yıllarda, mazisi eskilere dayanan bu yöntemler çok hızlı bir şekilde ilerlemiştir. Örneğin, endüstride, eczalıkta,

inorganik, organik, plastik, metalik, polimerik, seramik ve cam gibi her çeşit maddelerin incelenmesinde kullanılmıştır.

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

Endotermik ve ekzotermik etkiler numunede enerji değişmelerine sebep olur. Bu şekilde numuneyi eritebilmek için numuneyi katı halde bir arada tutan kuvvetlerin yenilmesi gerekmektedir. Numunenin dışarıdan ısı alarak değişikliğe uğraması endotermik bir olaydır. Kaynama ve buharlaşma hal değişikliğine neden olur. Her ikisi de endotermik bir olaydır. Donma ise tam tersine ekzotermik bir olaydır. Termal analizler sabit bir basınç altında gerçekleştirildikleri için geçerli olan termodinamik eşitliği reaksiyon (2.1) Gibbs-Helmholltz eşitliğidir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (2.1)$$

G = Sistemin serbest enerjisi

H = Sistemin entalpisi

S = Sistemin entropisi

T = Sıcaklık (K)

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

Sıcaklığın bağımsız olduğu yöntemlerde Gibbs-Helmholltz eşitliğinin türevi alınırsa;

$$d(\Delta G)/dT = -\Delta S \text{ denklemi elde edilir.} \qquad (2.2)$$

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

1.4.1. Termogravimetri (TG)

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

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

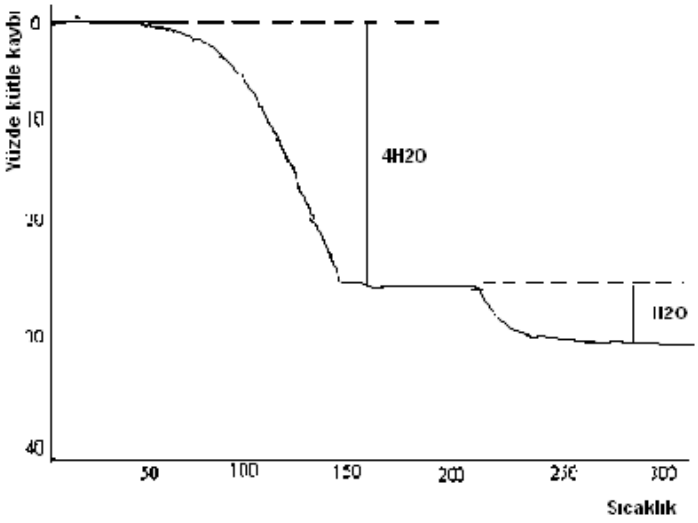
Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir.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

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

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

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

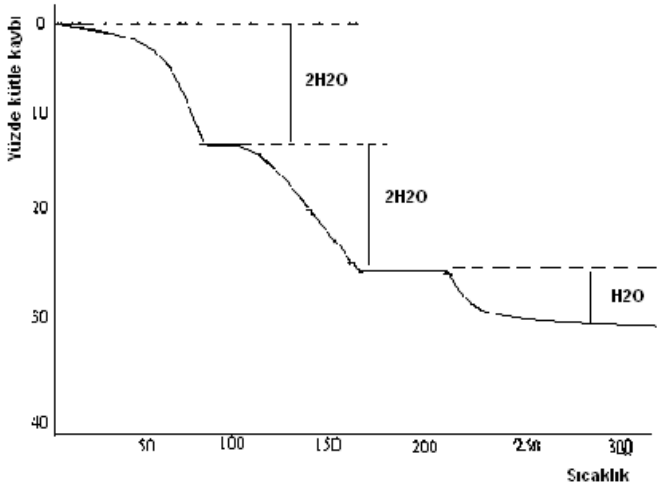
$CuSO_4.5H_2O$ molekülünün termogramını inceleyecek olursak hızlı bir ısıtma yapıldığı taktirde alınan sonuç aşağıdaki gibidir (*Şekil 2.1.1).*



Şekil 2.1.1. $CuSO_4.5H_2O$ molekülünün hızlı ısıtılması ile elde edilen termogramı.

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

Aynı örneğe daha yavaş bir sıcaklık arttırılması uygulandığında termogramda ciddi değişiklikler gözlenmektedir. Yapıdan önce iki H_2O molekülü, daha sonra tekrar iki H_2O molekülü ve son olarakda bir H_2O molekülünün ayrıldığını göstermiştir.. Buda bize ısıtma hızının termogravimetrik analizdeki önemini göstermektedir. Çünkü bilinen bakırın koordinasyon sayısı 4'tür ve her birinin birbirine eşit olması gerekmektedir (*Şekil 2.1.2).*

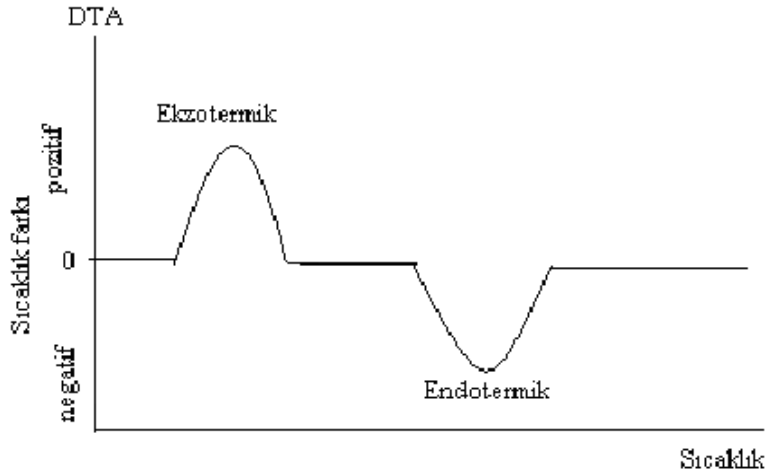


Şekil 2.1.2. $CuSO_4.5H_2O$ molekülünün yavaş ısıtılması ile elde edilen termogramı.

$CaC_2O_4.4H_2O$ örneğinin termogramı alınırsa 150-200 ºC arasında yapıdan su molekülü ayrılır. Sıcaklık 400-500 ºC arasına getirildiği zaman yapıdaki CO_2 ayrılarak geriye $CaCO_3$ kalır ve sıcaklık son olarak 700-850 ºC dereceye getirildiğinde tekrar yapıdan CO_2 ayrılır ve geriye sadece CaO kalır. Burada örneğin % kütle kaybı ve başlangıç miktarı dikkate alınarak yapılan hesaplamalar sonucunda yapıdan ayrılan molekülün ne olduğuna dair bir fikir öne sürmemiz mümkün olacaktır.

1.4.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu yöntemde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde arttırılır. TG'deki gibi sadece kütle kaybına bağımlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. Isının absorblandığı veya açığa çıktığı her numuneye uygulanabilir. Fiziksel olarak absorbsiyon ve kristalizasyon olayı ekzotermik bir olaydır. Desorbsiyon, süblimleşme, erime ve buharlaşma olayları ise ekzotermiktir. Kimyasal olarak ise polimerleşme ve oksitlenme ekzotermik; bozunma, dehidrasyon ve indirgenme olayları ise endotermiktir (*Şekil 2.1.3).*



Şekil2.1.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) bozunma diyagramı.

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

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

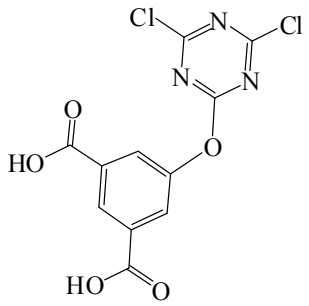
2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın amacı özellikle organik, anorganik, analitik ve biyokimyada büyük öneme sahip olan ve her geçen gün üzerinde daha çok çalışılan s-triazinlerden bazılarının özelliklerini araştırmak ve yeni s-triazin merkezli Schiff Baz kompleksleri sentezlemektir. Bu amaçla siyanür klorürden çıkılarak asetonlu ortamda üç klor ucundan 5-hidroksiizoftalik asit kullanılarak, 0 ^{o}C'de bir yönlü (monopodal), 25 ^{o}C'de iki yönlü (dipodal), 100 ^{o}C'de üç yönlü (tripodal) 1,3,5-triazin bileşikleri sentezlendi. Çok yönlü s-triazinlerin sentezi için, 5-hidroksiizoftalik asit, literatürde verilen metotlardan faydalanılarak hidroksil ucundan kenetleme reaksiyonu yapılarak multipodal s-triazinler sentezlendi. Daha sonra 2,4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin, **(MNCHIPA),** 2-kloro-4,6-bis(3,5-dikarboksilfenoksi)-*s*-triazin **(DPCHIPA),** 2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(TRCHIPA)** ligandlarına etanolde çözülmüş ligand kompleksleri $[Fe(salen/saloph)]_2O$, $[Cr(salen/saloph)]_2O$ ilave edilerek çift oksijenle koordine olmuş monopodal, dipodal ve tripodal komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi

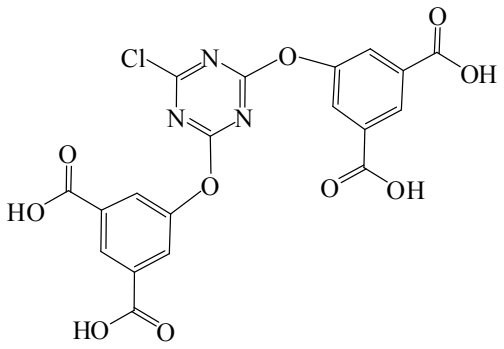
Elde edilen maddelerin yapıları FT-IR, ^{1}H NMR spektrumları, elementel analiz, TGA/DTA ve manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Elde edilen çok yönlü s-triazin ligandların isimleri, açık formülleri, kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları aşağıda verilmiştir



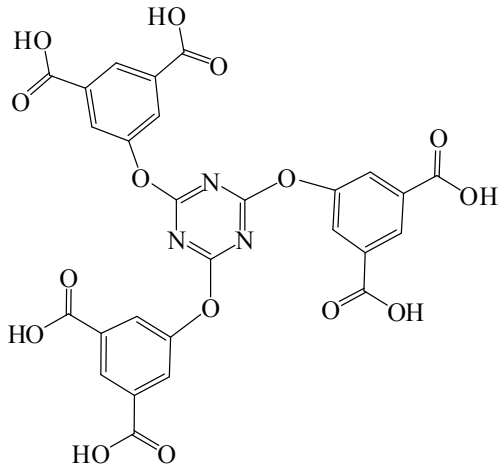
2,4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(MNCHIPA)**
$C_{11}H_5N_3O_5Cl_2$ MA:330.08 gr/mol

Şekil 2.2.1.



2-kloro-4,6-bis(3,5-dikarboksilfenoksi)-*s*-triazin **(DPCHIPA)**
$C_{19}H_{10}N_3O_{10}Cl$ MA: 475,75gr/mol

Şekil 2.2.2.



2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin (**TRCHIPA)**
$C_{27}H_{15}N_3O_{15}$ MA: 621,05 gr/mol

Şekil 2.2.3

2.2.Kullanılan Maddeler

Çalışmada kullanılan maddeler Merck, Fluka ve Aldrich'ten temin edilmiştir. Etil alkol, metil alkol, etil asetat, n-hexzan, siyanür klorür, salisilaldehit, 1,2-fenilendiamin, $FeCl_3$, $CrCl_3.6H_2O$, 5-hidroksiizoftalik asit, NaOH, K_2CO_3 ve Na_2HCO_3 susuz Na_2SO_4, kullanılmıştır.

2.3.Kullanılan Aletler

-IR-Spektrofotometresi: Perkın Elmer 1600 Spectrum 100 ATR, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-^{1}H NMR Spektrometresi: Varian, 400 M spectrometre, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

-Elementel Analiz: (C, H, N) were performed using a Leco, CHNS-932, MALATYA.

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

-Erime Noktası Tayin Cihazı: Optimelt Automated Melting Point System (Digital Image Processing Technology), Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

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

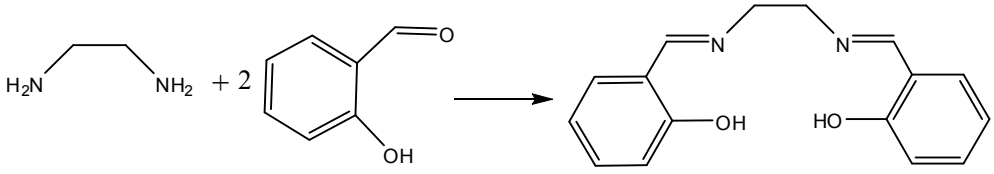
- TGA/DTA: Shimadzu DTA 50 and TG 50 H on 5 mg samples, , Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

2.4. Deneysel Bölüm

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

2.4.1. N,N□-Bis(salicylidene)ethylenediamine (Salen) sentezi

1,2-Etilendiamin (0.023 mol, 1.38 g) 15 ml etanol içerisinde 50 ^{o}C de çözülür. Üzerine salisilaldehit (0.047 mol, 5 ml) damla damla ilave edilir. Meydana gelen sarı renkli çökelek vakumda süzülür, etanolde yıkanır. Daha sonra kristal yapı etüvde kurutulur (Kopel ve ark., 1998) (Şekil 2.4.1).

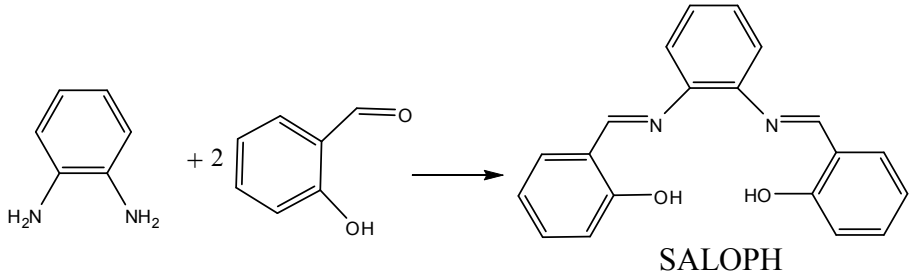


SALEN

Şekil 2.4.1. Salen ligandının sentezi

2.4.2. N,N□-Bis(salicylidene)-2-phenylenediamine (Saloph) sentezi

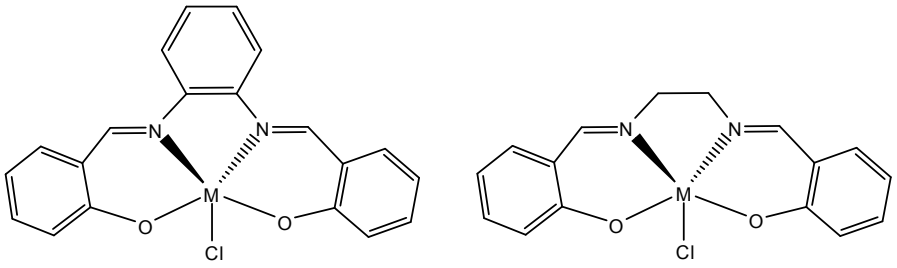
1,2-Fenilendiamin (0.0235 mol, 2.54 g) 15 ml etanol içerisinde 50 ^{o}C de çözülür. Daha sonra salisilaldehit (0.047 mol, 5 ml) damla damla ilave edilir. Meydana gelen turuncu renkli çökelek vakumda süzülür, etanolde yıkanır. Daha sonra kristal yapı etüvde kurutulur (Kopel ve ark., 1998) (Şekil 2.4.2).



Şekil 2.4.2. Saloph ligandının sentezi

2.4.3. Salen/Saloph(Fe(III), Cr(III)) metal komplekslerinin sentezi

(0.00316 mol, 0.7 gr) saloph 20 mL etanolde geri soğutucu altında çözülür. Üzerine (0.0021 mol, 0.42 gr) $FeCl_3$ veya (0.0021 mol, 0.42 gr) $CrCl_3$ ilave edilip maddelerin tamamen çözülmesi için sıcaklık 60-70 ^{o}C'de 10 dk. Karıştırıldı. Daha sonra ekivalent miktarda trietilamin ilave edildi. Aynı sıcaklıkta 1 saat sonra oluşan kristaller vakum altında süzülür, metanol, dietil eter ile yıkanır. Vakumlu etüvde kurutulur (Gembicky ve ark., 2000) (Şekil 2.4.3).



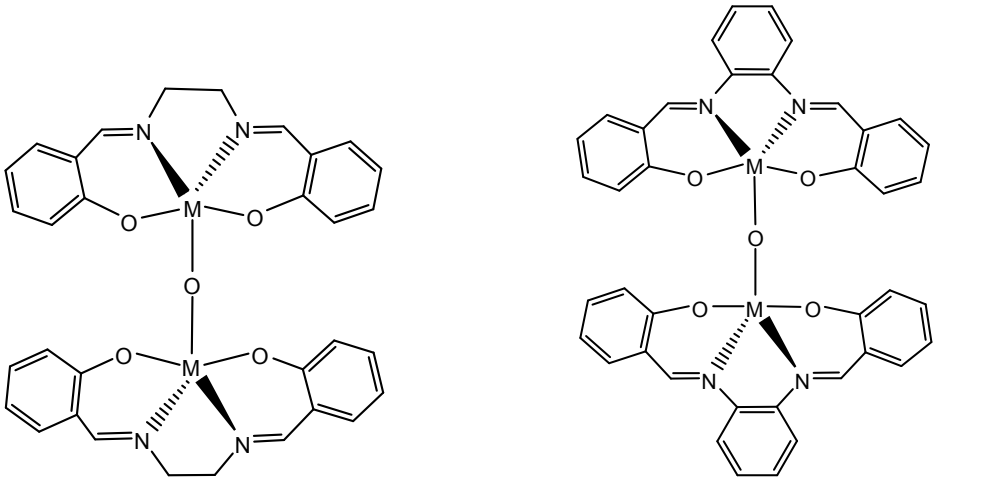
[M(saloph)]Cl [M(salen)]Cl

M = Fe(III), Cr(III)

Şekil 2.4.3. Salen ve salop metal kompleklerinin sentezi

2.4.4. [Fe(salen/saloph)]Cl, [Cr(salen/saloph)]Cl metal komplekslerinin oksijen köprülü komplekslerinin sentezi

Elde edilen [Fe(salen/saloph)]Cl veya [Cr(salen/saloph)]Cl komplekslerinin sıcak etonollü çözeltisine karıştırarak %26 NH_4OH ilave edilir, sırasıyla elde edilen kahverengi ve yeşil çökelti vakum altında süzülür ve metanol, dietil eter ile yıkanır. Vakumlu etüvde kurutulur (Kopel ve ark., 1998) (Şekil 2.4.4).



$[M(salen)]_2O$ $[M(saloph)]_2O$

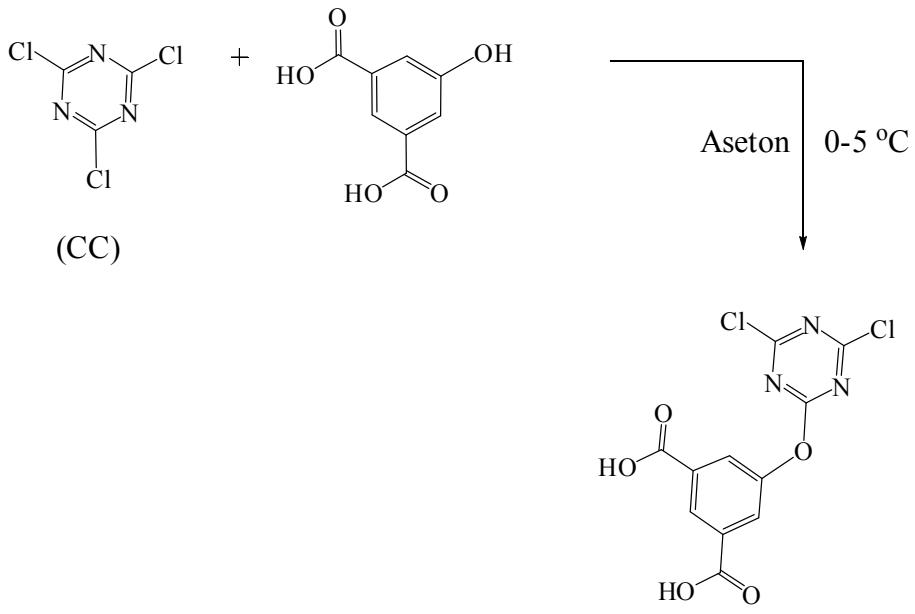
M = Fe(III), Cr(III)

Şekil 2.4.4. Dimerik salen ve salop metalik kompleksi

2.4.5. 2,4-Dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin sentezi (MNCHIPA)

Siyanür klorür (1.84 g, 10 mmol) 50 mL asetondaki çözeltisi üzerine 5-hidroksiisoftalik asitin (1.82 g, 10 mmol) aseton/su (25/25 mL) ki çözeltisi 0-5^oC'de damla damla karıştırılarak ilave edildi. Meydana gelen çamurumsu siyanür klorür üzerine $NaHCO_3$ (2.10 g, 25 mmol) 50 mL sudaki çözelitsi (pH 6-7) ilave edilir. 3 saat sonra ince tabaka kromotagrafisi ile (hekzan/etilasetat: 1:4 v/v) kontrol edilerek reaksiyon sonlandırılır. Elde edilen çökelek Fujiwara testi ile klor tayini yapılır. Daha sonra vakum ile aseton buharlaştırılır. Ham ürün su (100 mL) süspansiyonu hazırlanarak süzülür elde edilen süzüntüye 5M HCl ilave edilerek pH 4'e getirilir. Elde edilen çökelek su ile yıkanır (Şekil 2.4.5).

FT-IR(cm^{-1}): 3299 (OH), (C=O) 1694, 1575 (C=N triazine), 1358 (COC). ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm), 13.60 (s, 2H, OH), 8.10 (s, 1H, $CH_{arom.}$), 7.99 (d, 2H, J = 21.00 Hz). ^{13}C NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm), 167.40, 164.41, 154.87, 141.72, 181.02, 127.07, 212.22. Hesaplanan (Bulunan): C 40.03, (40.09), H 1.53, (1.48), N 12.73 (12.70).



2,4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-1,3,5-triazin **(MNCHIPA)**

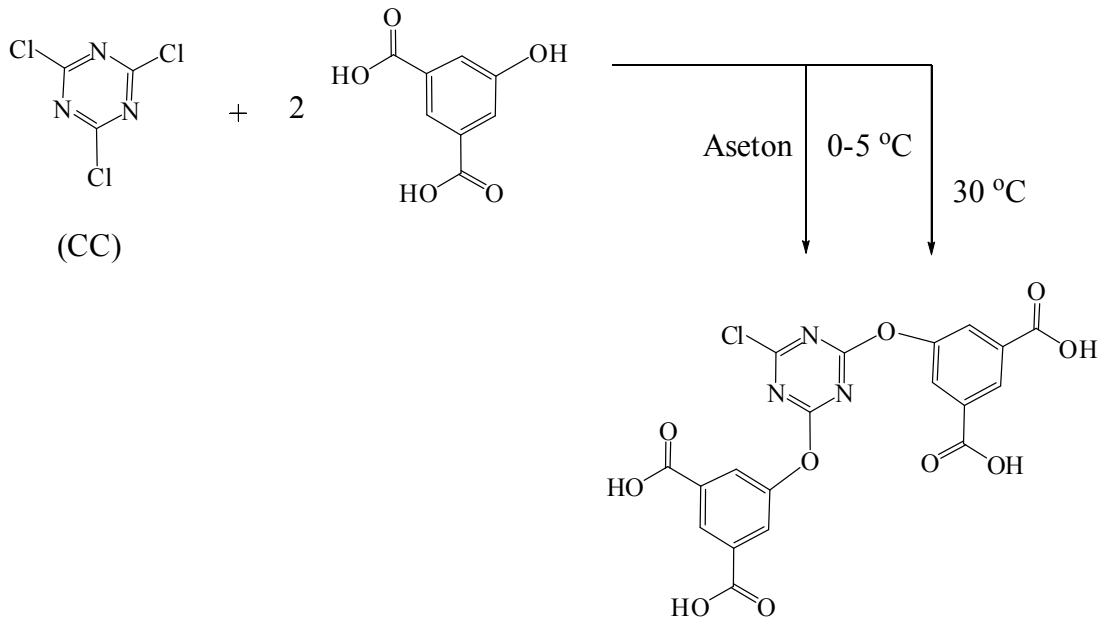
Şekil 2.4.5.

2.4.6. 2-Kloro-4,6-bis(4-karboksifenoksi)-*s*-triazin (DPCHIPA) sentezi

Siyanür klorür (1.84 g, 10 mmol) 50 mL asetondaki çözeltisi üzerine 5-hidroksiisoftalik asitin (1.82 g, 10 mmol) aseton/su (25/25 mL) ki çözeltisi 0-5°C'de damla damla karıştırılarak ilave edildi. Meydana gelen çamurumsu siyanür klorür üzerine $NaHCO_3$ (2.10 g, 25 mmol) 50 mL sudaki çözelitsi (pH 6-7) ilave edilir. 3 saat sonra ince tabaka kromotagrafisi ile (hekzan/etilasetat: 1:4 v/v) kontrol edilerek reaksiyon sonlandırılır. Elde edilen çökelek Fujiwara testi ile klor tayini yapılır. Daha sonra sıcaklık 25 °C'ye çıkarılır, 2 saat sonra sıcaklık 30 °C'ye kadar yükseltilir ve 5-hidroksiisoftalik asitin (1.82 g, 10 mmol) aseton/su (25/25 mL) ki çözeltisi ve $NaHCO_3$ (2.10 g, 25 mmol) 50 mL sudaki çözelitsi damla damla karıştırılarak ilave edilir. Sıcaklık 40°C'ye çıkarılarak 3 saat karıştırılır. Elde edilen üründen vakum ile aseton buharlaştırılır. Ham ürün su ile (100 mL) süspansiyonu hazırlanarak süzülür, elde edilen

süzüntüye 5M HCl ilave edilerek pH 4'e getirilir. Elde edilen çökelti su ile yıkanır (Şekil 2.4.6).

FT-IR(cm^{-1}): 3284 (OH), (C=O) 1748, 1571 (C=N triazine), 1382 (COC). ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm), 13.62 (s, 4H, OH), 7.95 (s, 2H, $CH_{arom.}$), 7.86 (d, 4H, J = 21.00 Hz). Hesaplanan (Bulunan): C 47.97, (47.92), H 2.12, (2.08), N 8.83(8.78).



2-kloro-4,6-(2,5-dikarboksifenilfenoksi)-1,3,5-triazin **(DPCHIPA)**

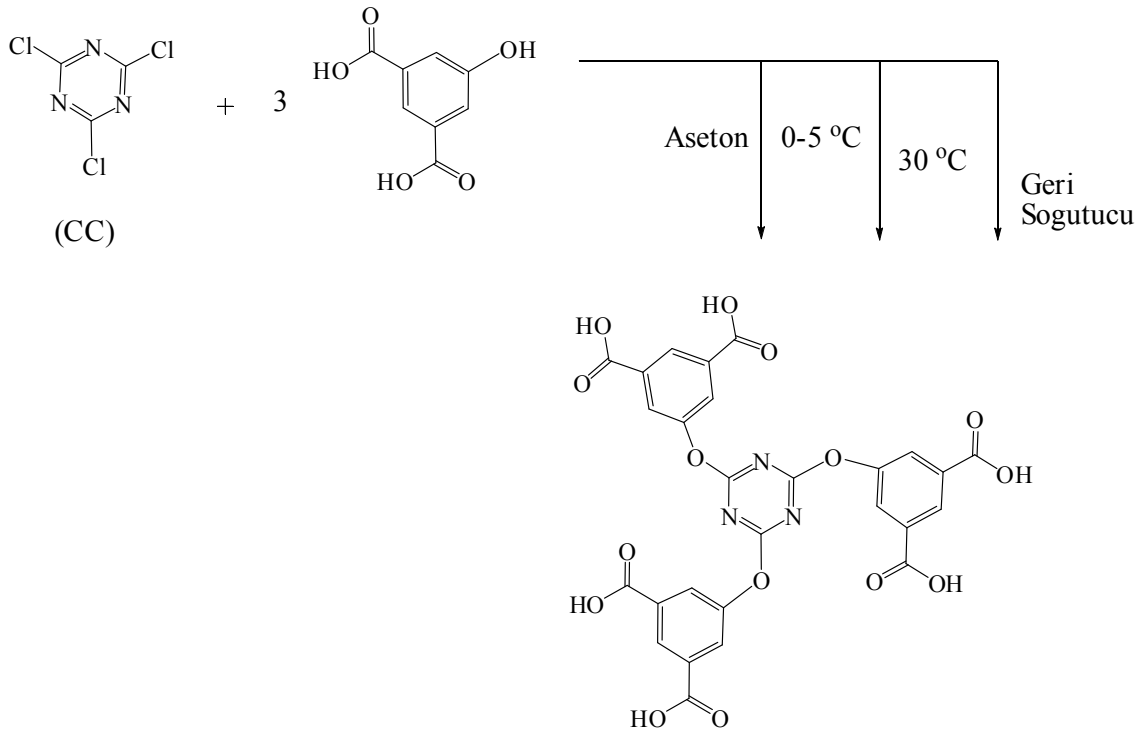
Şekil 2.4.6.

2.4.7. 2,4,6-Tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin (TRCHIPA) sentezi

Siyanür klorür (1.84 g, 10 mmol) 50 mL asetondaki çözeltisi üzerine 5-hidroksiisoftalik asitin (5.46 g, 30 mmol) aseton/su (25/25 mL) ki çözeltisi 0-5°C'de damla damla karıştırılarak ilave edildi. Meydana gelen çamurumsu siyanür klorür üzerine $NaHCO_3$ (6.30 g, 75 mmol) 50 mL sudaki çözelitsi (pH 6-7) ilave edilir. Daha sonra sıcaklık kademeli olarak önce 25 °C, 40 °C, 60 °C'ye kadar yükseltilir. 3 saat sonra geri soğutucu altında 48 saat karıştırılarak kaynatılır. İnce tabaka kromotagrafisi ile (hekzan/etilasetat: 1:4 v/v) kontrol edilerek reaksiyon sonlandırılır. Elde edilen çökelek Fujiwara testi ile klor tayini yapılır. Daha sonra vakum ile aseton buharlaştırılır.

Ham ürün su ile (100 mL) süspansiyonu hazırlanarak süzülür elde edilen süzüntüye 5M HCl ilave edilerek pH 4'e getirilir. Elde edilen çökelek su ile yıkanır (Şekil 2.4.7).

FT-IR(cm^{-1}): 3260 (OH), (C=O) 1717, 1563 (C=N triazine), 1360 (COC). ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm), 13.65 (s, 6H, OH), 8.04 (s, 3H, $CH_{arom.}$), 7.90 (d, 6H, J = 21.00 Hz). Hesaplanan (Bulunan): C 53.19, (52.15), H 2.43, (2.41), N 6.76(6.78).



2,4,6-(5-dikarboksiformilfenoksi)-1,3,5-triazin (**TRCHIPA)**

Şekil 2.4.7

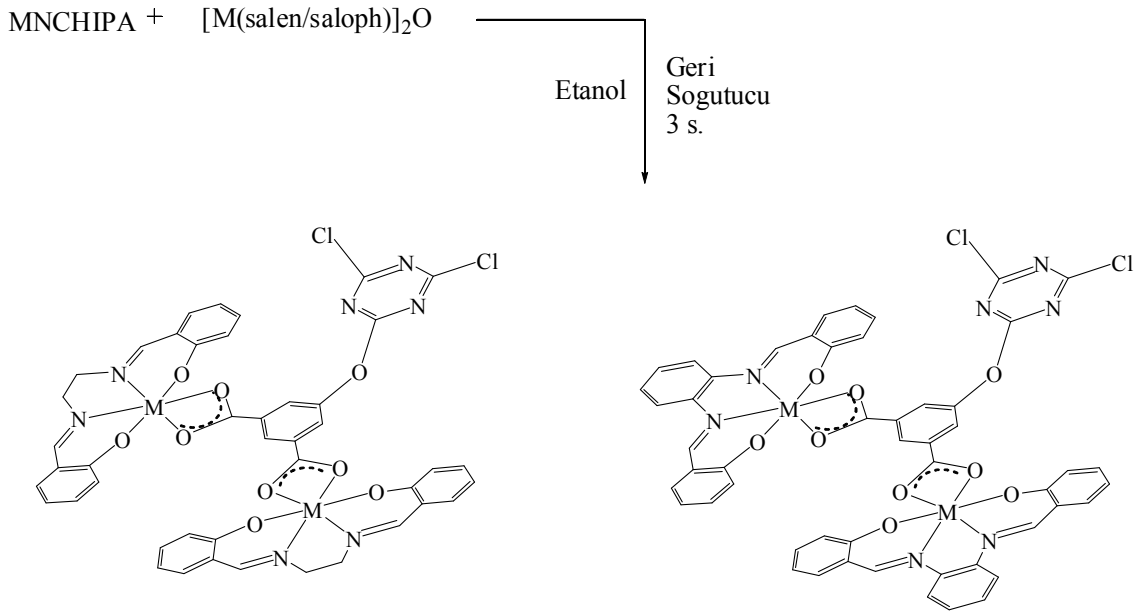
2.4.8. 2,4-Dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin'in (MNCHIPA) [Fe(salen/saloph)]$_2$O ve [Cr(salen/saloph)]$_2$O komplekslerinin sentezi

2,4-Dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin'in (1 mmol 0.48 g.) 20 mL etanolde ki süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlanarak, üzerine sırasıyla 2 mmol [Fe(salen/saloph)]$_2$O ve [Cr(salen/saloph)]$_2$O 20 mL etanolde ki çözeltileri ilave edildi. 80 ^{o}C civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak, soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Elde edililen çözelti üzerine 50

mL su ilave edilerek süzüldü ve suyla yıkandı. Bir gece bekletilip vakumda süzülür ve etüvde kurutulur (Şekil 2.4.8).

$[Fe(salen)]_2O$ FT-IR(cm^{-1}): 2873 (CH), 1685 ($CH=N_{salen}$), 1578 ($C=N_{triazin}$), 1423 (COO), 1330 (COC).

$[Cr(saloph)]_2O$ FT-IR(cm^{-1}): 2875 (CH), 1687 ($CH=N_{saloph}$), 1570 ($C=N_{triazin}$), 1427 (COO), 1337 (COC).



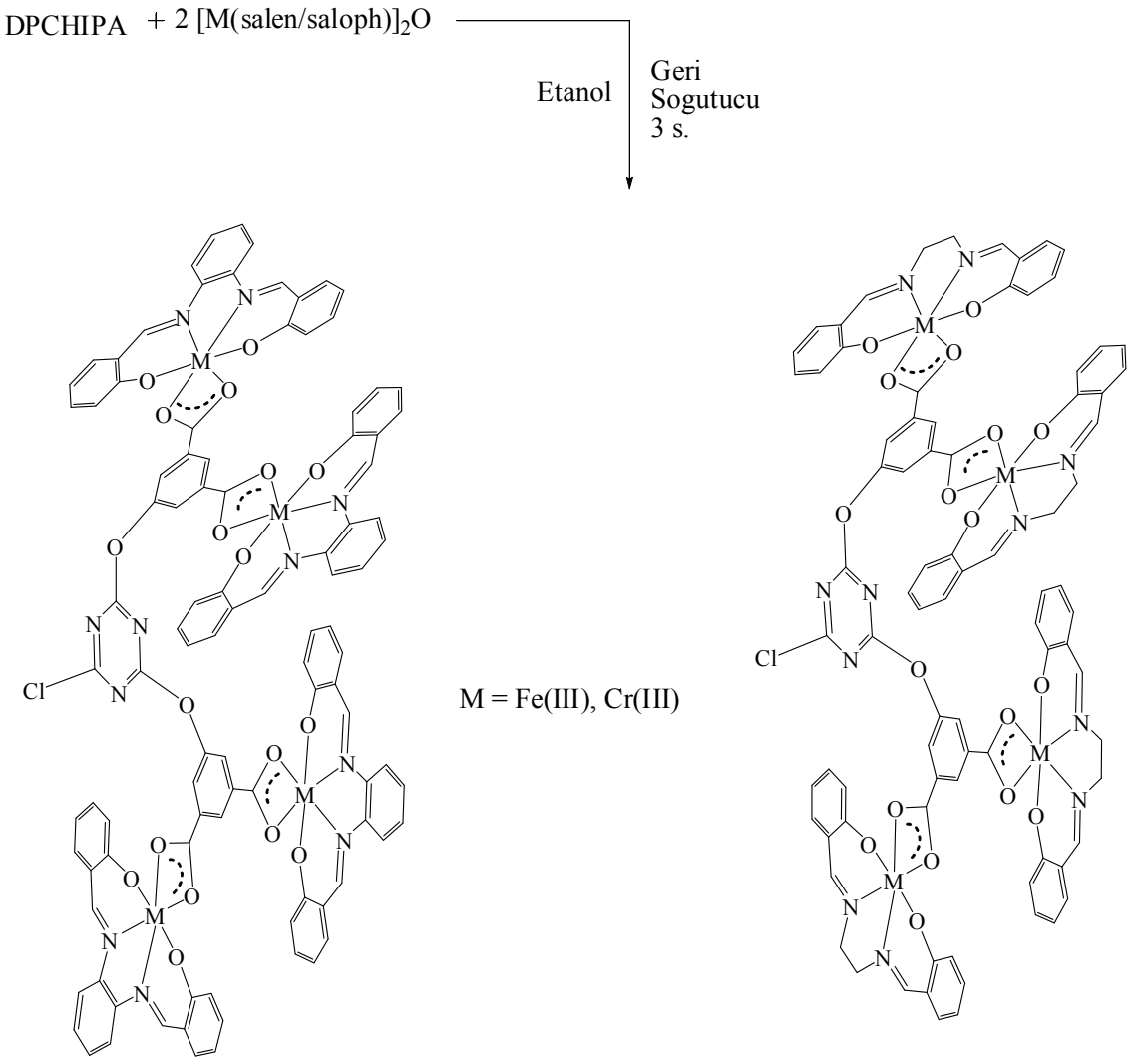
Şekil 2.4.8.

2.4.9. 2-Kloro-4,6-bis(4-karboksifenoksi)-*s*-triazin'in (DPCHIPA) $[Fe(salen/saloph)]_2O$ ve $[Cr(salen/saloph)]_2O$ komplekslerinin sentezi

2-Kloro-4,6-bis(4-karboksifenoksi)-*s*-triazin'in (1 mmol 0,33 g.) 20 mL etanolde ki süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlanarak, üzerine sırasıyla 1 mmol $[Fe(salen/saloph)]_2O$ ve $[Cr(salen/saloph)]_2O$ 20 mL etanolde ki çözeltileri ilave edildi. 80 ^oC civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak, soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Elde edililen çözelti üzerine 50 mL su ilave edilerek süzüldü ve suyla yıkandı. Bir gece bekletilip vakumda süzülür ve etüvde kurutulur. (Şekil 2.4.9).

[Fe(salen)]$_2$O FT-IR(cm^{-1}): 2887 (CH), 1604 (CH=N$_{salen}$), 1575 (C=N$_{triazin}$), 1430 (COO), 1365 (COC)

[Cr(saloph)]$_2$O FT-IR(cm^{-1}): 2897 (CH), 1628 (CH=N$_{saloph}$), 1578 (C=N$_{triazin}$), 1437 (COO), 1358 (COC).



Şekil 2.4.9.

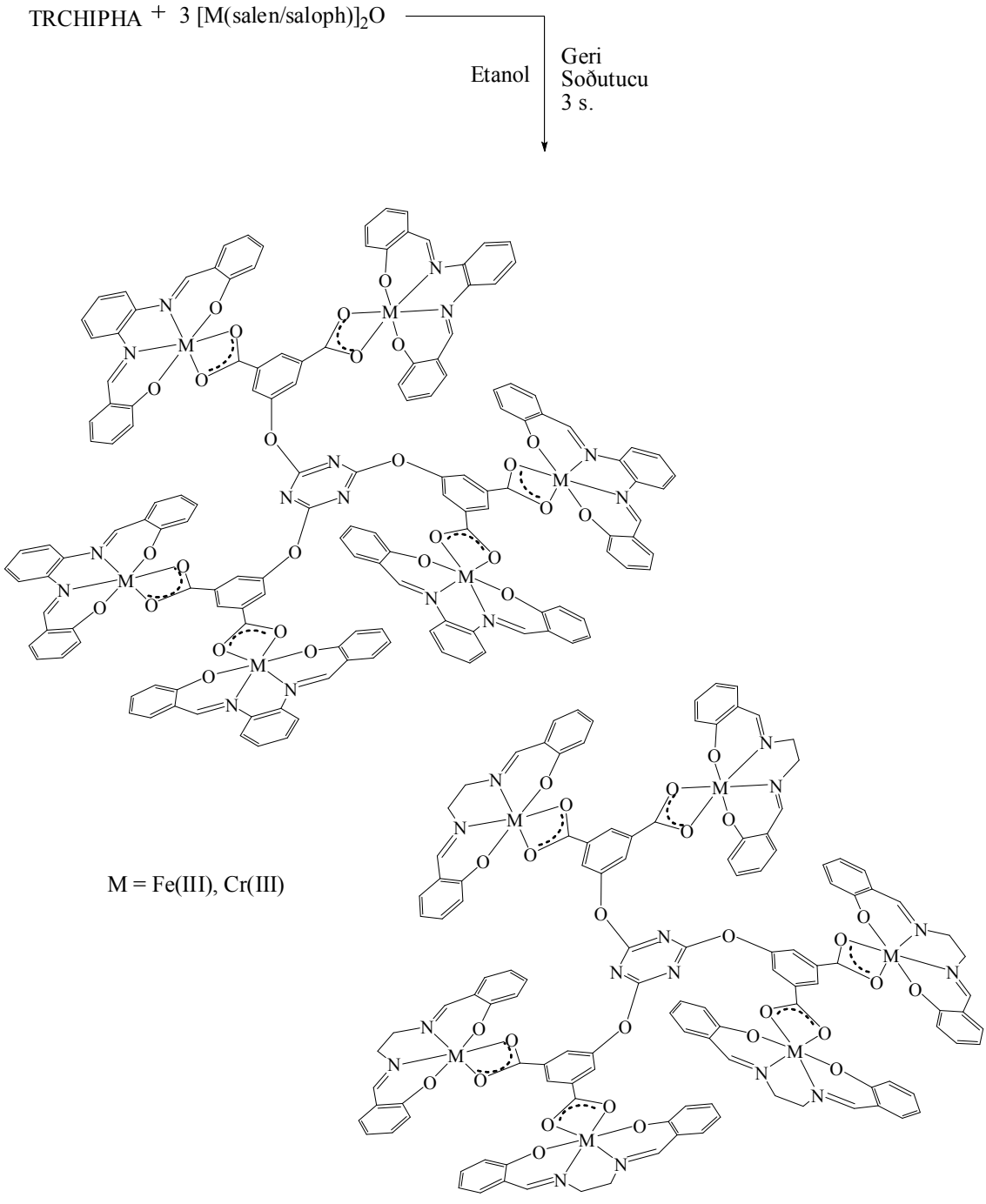
2.4.10. 2,4,6-Tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin'in (TRCHIPA) [Fe(salen/saloph)]$_2$O ve [Cr(salen/saloph)]$_2$O komplekslerinin sentezi

2,4-Dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin'in (1 mmol 0,62 g.) 20 mL etanolde ki süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlanarak, üzerine sırasıyla 3 mmol [Fe(salen/saloph)]$_2$O ve [Cr(salen/saloph)]$_2$O 20 mL etanolde ki çözeltileri ilave edildi. 80 ^{o}C civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak, soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Elde edililen çözelti üzerine 50

mL su ilave edilerek süzüldü ve suyla yıkandı., bir gece bekletilip vakumda süzülür ve etüvde kurutulur (Şekil 2.4.10).

$[Fe(salen)]_2O$ FT-IR(cm^{-1}): 3010 (CH), 1623 ($CH=N_{salen}$), 1566 ($C=N_{triazin}$), 1432 (COO), 1320 (COC).

$[Cr(saloph)]_2O$ FT-IR(cm^{-1}): 2997 (CH), 1627 ($CH=N_{saloph}$), 1570 ($C=N_{triazin}$), 1438 (COO), 1347 (COC).



Şekil 2.4.10.

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılan siyanür klorür ve 5-hidrosiizoftalik asitin asetonlu ve sulu ortam içerisinde, $NaHCO_3$ süspansiyonu ile. 2,4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(MNCHIPA)**, 2-kloro-4,6-bis(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(DPCHIPA)** ve 2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(TRCHIPA)** elde edildi. Bu reaksiyonlar klor ve hidroksil gruplu molekülllerin kenetlenme reaksiyonu ile çok yönlü s-triain merkezli bileşikler sentezlenmiştir. Bu tür çok yönlü s-triazin yapıları 1 mol 0^oC, 2 mol 40^oC ve 3 mol 100^oC'de, bir iki ve üç yönlü ligandlar elde edilmiştir. Bu çok yönlü yapılara **MONOPODA**L, **DIPODAL** ve **TRIPODAL** moleküller olarak adlandırıldı.

Sentezlenen ligandların yapıları, ^1H NMR, FT-IR ve Elementel Analiz analizlerinden faydalanarak aydınlatıldı. Etanollü ortamda çözülmüş, 2,4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(MNCHIPA)**, 2-kloro-4,6-bis(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(DPCHIPA)** ve 2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(TRCHIPA)** ligandlarına yine etanolde çözülmüş $[Fe(salen/salop)]_2O$, $[Cr(salen/salop)]_2O$, ligandlarıyla çift oksijenle koordine olmuş dipodal komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi Bu komplekslerin elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatıldı. Ayrıca bu kompleksler arasından bazı örnekler seçilerek TGA/DTA ölçümleri yapıldı.

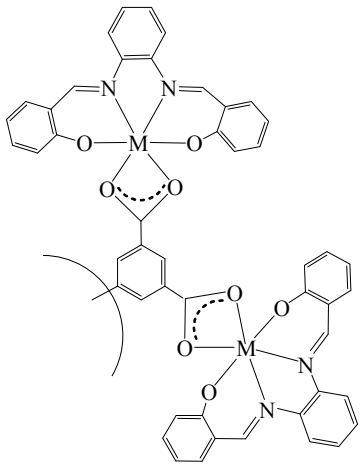
Ligandların ^1H NMR çalışmalarına bakıldığında, 2,4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(MNCHIPA)**, 2-kloro-4,6-bis(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(DPCHIPA)** ve 2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(TRCHIPA)** ligandlarında ^1H NMR spektrumunda OH protonları incelendiğinde (Şekil 3.10), 9.60 ppm de OH protonlarına karşılık gelen bir singlet kimyasal kayma değerinin gözlenmediği onun yerine asit gruplarının OH protonlarına ait sırasıyla 13.60-13.67-13.95 ppm değerleri gözlenmiştir. Ayrıca her farklı yönün bağlanmasında hidrojen sayıları artarak beklenen sonuçları vermiştir.(Şekil 3.9).

Ligandların ve bunların metal komplekslerinin FT-IR spektral verileri deneysel bölümde ayrı ayrı verilmiştir. Bu değerleri incelediğimizde; 2,4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(MNCHIPA)**, 2-kloro-4,6-bis(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(DPCHIPA)** ve 2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(TRCHIPA)** ligandlarının FT-IR spektral verilerinde meydana gelen asit OH titreşimleri 3299-3284-

3260 cm^{-1}'de sırasında geniş pikler vermiştir. Bunun yanında meydana gelen COC titreşimleride kenetleme reaksiyonunun oluşması hakkında bilgi vermektedir.

2,4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(MNCHIPA)**, 2-kloro-4,6-bis(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(DPCHIPA)** ve 2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(TRCHIPA)** ligandlarının ve $[Fe(salen/saloph)]_2O$ $[Cr(salen/saloph)]_2O$ ligand kompleksleri ile elde edilen koordinasyon bileşiklerinin IR bandları alınmış ve bu maddelerin sentezlendiği düşünülmüştür. IR bandlarına bakıldığında, her üç liganda da bulunan OH gruplarının IR bandları kompleks yapıların oluşumundan sonra kaybolduğu gözlenmiştir. Liganlarında 3299-3284-3260 cm^{-1}'de gözlenen -COOH bandı gözlenmemesinin nedeni metallerin, -COOH'ın hidrojenini koparark oksijen üzerinden koordine olduğunu göstermektedir. Komplekslerin meydana gelmesi sonucunda oluşan Schiff bazı salen/saloph C=N pikleri de 1685-1623-1604 cm^{-1}'de gözlenmiştir.

Karboksil asit grubundan gelen 1694-1717-1748 cm^{-1}'deki C=O bandı köprülü bileşiklerin oluşmasıyla konjügasyon ile 1430-1432-1438 cm^{-1} dönüşmüştür. Bunun yanında diğer bir band olarak COO^- iyonları literatüre uygun olarak 1390 cm^{-1} civarında da görülmektedir. (Kopel ve ark. 1998) (Şekil 3.1-8).



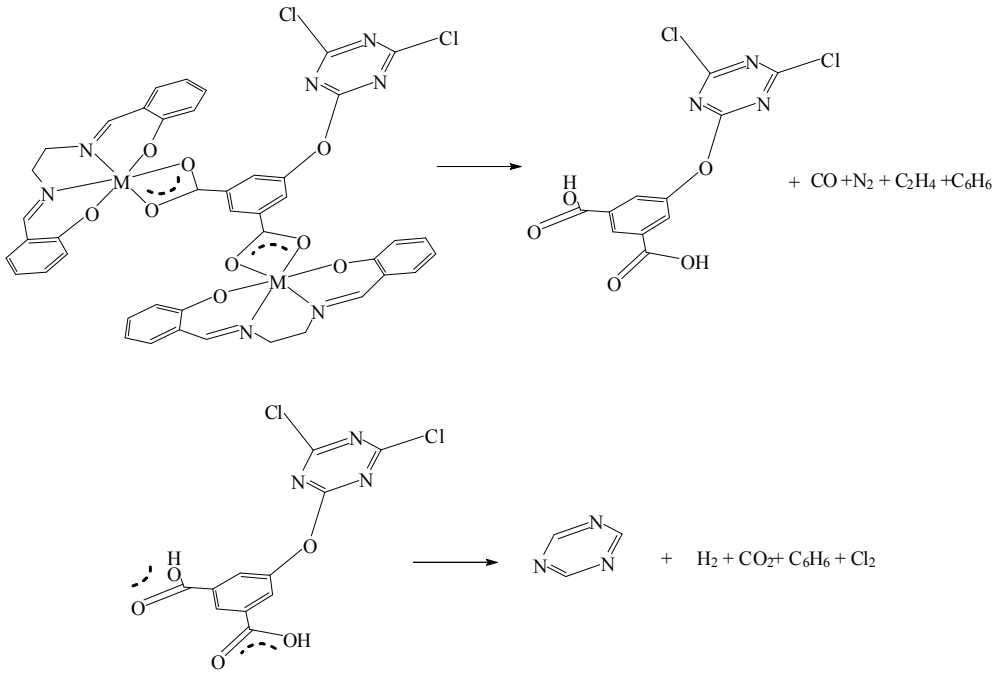
Şekil 3.1. MNCHIPA, DPCHIPA, TRCHIPA 1,3,5-triazinlerinin koordinasyon bileşikleri.

2,4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(MNCHIPA)**, 2-kloro-4,6-bis(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(DPCHIPA)** ve 2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(TRCHIPA)** ligandlarının $[Fe(salen/salop)]_2O$, $[Cr(salen/salop)]_2O$, çift oksijenle koordine olmuş komplekslerinde ölçülen manyetik susseptibilite değerlerinde düşük spinli olduğu tespit edilmiştir. Ligandların d^5 metal iyonu düzenine sahip

[{Fe(salen)}$_2$O] ve [{Fe(saloph)}$_2$O] köprülü kompleksleri paramanyetik ve sırasıyla her bir metal atomu için 1.77-1.75 arasında BM değerlerine sahiptir. **DIPODAL** ligandların d^3 metal iyonu düzenine sahip [{Cr(salen)}$_2$O] ve [{Fe/Cr(saloph)}$_2$O] köprülü kompleksleri de paramanyetik ve 3.52-3.30 arasında BM değerlerine sahiptir. Bu sonuçlara göre çift oksijenle koordine olmuş komplekslerinin oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir (Kopel ve ark. 1998). **K**omplekslerin geometrileri manyetiklik değerleri ve elementel analiz sonuçları hakkında Tablo 3.1'de bilgi vermektedir.

Ligandlar hakkında şimdiye kadar literatüre benzer çalışmalara rastlanılmasına karşılık triazin merkezli 5-hidroksiizoftalik asit ile ilgili bir bileşiğe rastlanmamıştır. kompleksleri ile ilgili çift oksijen ile koordine olmuş çalışmalar literatürde mevcuttur. Elde edilen kompleksler DMSO, THF ve DMF'de çözünmektedir. Kompleks oluşumu sırasında çözünme ve kompleksleşme reaksiyonu ard arda gerçekleşmekte ve renk değişimi ile kompleksleşmenin tamamlandığı anlaşılmaktadır.

2,4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(MNCHIPA)**, 2-kloro-4,6-bis(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(DPCHIPA)** ve 2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(TRCHIPA)** ligandlarının oluşturduğu komplekslerinin 0-900 ^oC arasında TGA/DTA ölçümleri yapıldı. Analiz sonuçlarından bir örnekle yapılan yorumlar, 4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(MNCHIPA)**ligandının [{Fe(salen)}$_2$O] köprülü kompleksinin TGA/DTA diyagramına göre, ilk olarak gaz halinde CO, N_2 C_2H_4 ve C_6H_6 ortamdan uzaklaşmakta ve 275 ^oC'de % 53.92 (hesaplanan %54.62) kütle kaybı olduğu gözlenmektedir ve ikinci bozunmada gaz halinde H_2, CO_2, C_6H_6, Cl_2 ortamdan uzaklaşmakta ve 485 ^oC'de kütle kaybı %26.78 (hesaplanan %27.29) olduğu gözlenmiştir. 750 ^oC'de kütle kaybı tamamlandı. Toplam kütle kaybı %80.70 olarak tespit edilmiştir (Teorik: %81.91). Fakat 900 ^oC'de hala madde tükenmediği için kütle kaybı devam etmektedir. Kalan miktarın triazin merkezi ve metal oksitler olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 3.2

Sonuç olarak bu çalışmada, literatürde rastlanmayan 3 adet çok yönlü ligand ve bunların 12 adet $[Fe(salen/salop)]_2O$, $[Cr(salen/salop)]_2O$ kompleksleri sentezlendi. Bunların yapıları ^1H NMR, FT-IR, manyetik susseptibilite, elementel analiz, TGA/DTA termal analiz yöntemleri ile aydınlatılmaya çalışıldı.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar

Çalışmada s-triazin merkezli çok yönlüligandlar sentezlenmiştir. Buradan elde ettiğimiz ligandlar aracılığı ile salen ve saloph geçiş metal kompleksleri oluşturulmuştur. Elde ettiğimiz ligandların manyetik ve termal özellikleri incelenerek yeni materyaller oluşturulmaya çalışılmıştır.

Bu elde ettiğimiz s-triazin merkezli çok yönlü ligandlar ve salen ve saloph metal komplekslerinin sonuçları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

i. Siyanür klorür ve 5-aminoizoftalik asitin bir iki ve üç yönlü reaksiyonu ile 2,4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(MNCHIPA)**, 2-kloro-4,6-bis(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(DPCHIPA)** ve 2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin **(TRCHIPA)** ligandları elde edildi.

ii. s-Triazin merkezli ligandlar ile $[Fe(salen/saloph)]_2O$, $[Cr(salen/saloph)]_2O$, ligandlarıyla çift oksijenle koordine olmuş dipodal komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi.

iii. Elde edilen monopodal, dipodal ve tripodal komplekslerin manyetik ve termal özellikleri incelendi.

4.2. Öneriler

s-Triazin türevleri koordinasyon kimyası, biyokimya, boyar maddeler, plastik sanayiinde, ilaç kimyası, elektronik sanayinde ve ziraat alanında pestisit olarak pek çok sahada önem kazanmaktadır. s-Triazinler bir çok kullanım alanlarının olmasından dolayı bu konuda araştırmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir. Bu yapıların geçiş metalleri ile kompleks vermesi koordinasyon kimyasının yanı sıra biyoinorganik kimya açısından da ayrı bir öneme sahiptir. Son yıllarda s-triazin türevlerinin antitümör, antiviral etkilerinin ortaya çıkması ile farmokolojik alanda önemli bir yere sahip oldukları belirlenmiştir. Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi dolayısıyla elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini mümkün kılmıştır.

Bunun yanı sıra Materyal Kimyasında, son yıllarda önem kazanan Moleküler Materyaller ile ilgili çalışmaların önemi hızla artmaktadır. Fakat yapılan literatür çalışmalarında, s-triazinlerin bu konuda ve özellikle koordinasyon alanında çok fazla çalışmaya rastlanmamıştır. Bizim amacımız bu yönde çalışmalarımızı geliştirmek bunun yanında elde ettiğimiz kompleks yapıların klasik koordinasyon bileşiklerinden çıkarıp daha çok kapama kompleksleri haline dönüştürerek, s-triazin özelliklerini öne çıkarmaktır. Bu konu ile ilgili Daha önceden yaptığımız çalışmaların ışığında özellikle çift oksijen ile koordine olan yapılarda meydana gelen şelat halkası komplekslerin kararlılığını artırdığı ve manyetik moment çalışmalarında yapının düşük spinli olduğunu ortaya çıkmıştır. Bu çalışmamızda kompleks sayısını aynı molekül üzerinde artırarak elde ettiğimiz yapıların tahmin ettiğimiz moleküler manyetik değerlerini yükseltebilmekteyiz.

KAYNAKLAR

Al-Allaf, T.A.K., Rashan, W.J., Stelzner, A. ve Powel, D.R. (2003), *Appl. Organomet. Chem*.

Alemi, A.A. ve Shaabani, B. (2000), *Acta. Chim. Slov*., **47**, 363-369.

Binnemans, K., Lodewyckx, K., Cardinaels, T., Parac-Vogt, T.N., Bourgogne, C., Guillon, D. ve Donnio, B. (2006), *Eur. J. Inorg. Chem*., **150**.

Bozoğlan, M., 2000, "Bir Alkilamino-s-Triazin Glioksim Sentezi ve Bazı Geçiş Metalleri ile Komplekslerinin Hazırlanması", Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Bukhari, I.H., (2002), "Preparation, Characterization and biological evaluation of Schiff-base metal complexes of some drug substances," Doktora tezi, Bahauddin Zakeriya Üniv., Pakistan.

Calligaris, M., Nardin, G., Randaccio, L. (1972), Coord. Chem. Rev. **7**, 385.

Candlın, J.P., Taylor, K.A. and Thompson, D. T., 1968, "Reactions of Transition Metal Complexes", Elsevier, Amsterdam, **87**.

Carofiglio, T., Varotto, A. and Tonellato, U., 2004, "One Pot Synthesis of Cyanuric Acid-Bridged Porpyhyrin-Porphyrin Dyads", J. Org. Chem., **69**, 8121.

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

Dubay, S.D., Singh, K. ve Tandon, J.P. (1993), *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem*., **23**, 1251.

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.

Erk, B., Baran, Y., 1990. Kinetics of Complexation of the Schiff Base (DMAPS) with Copper (II) and Silver (II) in Methanol. Chimica Acta Turcica, **18**.

Figueiredo, J.L., Silva,A.R., Freire, C., Castro, B. and Freitas, M.M.A., 2001, "Anchoring of a Nickel(II) Schiff Base Complex onto Activated Carbon Mediated by Cyanuric Chloride", Microporous and Mesoporous Materials, **46**, **211**

Fontaine, B., Danielle, F., Christen, G., 1994, USA. 5.281-(C1.514-6: A 61 K 37/14)

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.

Garnovskii, A.D., Nivorozhkin, A.L. ve Minkin,V.I. (1993), *Coord*. *Chem*. *Rew*.,126**, 1-69**.

Habibi, M.H., Montazerozohori, M., Lalegani, A., Harrington, R.W. ve Clegg, W. (2006), *J*. *Fluorine Chem*., 127(6), **769-773**.

Ismail, Z.K., El-Dissouky, A. and Shehada, A.Z. (1997), "Spectroscopic and magnetic studies on some Copper (II) complexes of antipyrine schiff base derivatives" *Polyhedron*, 16(17), 2909-2916.

Iwan, A., Kaczmarczyk, B., Janeczek, H., Sek, D. ve Ostrowski, S. (2007), "Similarities and differences between azomethines and ketimines: Synthesis, materials characterization and structure of novel imines compounds," *Spectrochim*. *Acta Part A*: *Mol*. *Biomol*. *Spectrosc*.**., 66, 1030-1041.**

Karakurt, Ö., 2008, İlaç öncüsü bazı piridin schiff bazlarının sentezi ve indirgenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi*,1-18.

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., 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-triazin and 2,4,6-tris(4-carboxyphenylimino-4'-formylphenoxy)-1,3,5-triazin", *Transition Metal Chemistry*, **32**, 597-602.

Koç, Z.E., S. Uysal, **2010,** "Synthesis and Characterization of Dendrimeric Bridged Salen/SalophComplexes and Investigation of Their Magnetic and Thermal Behaviors", *Helvetica Chimica Acta*, **93**, 910-919.

Koç, Z.E., 2011 "Complexes of Iron(III) and Chromium(III) Salen and Salophen Schiff Bases with Bridging 1,3,5-Triazine Derived Multidirectional Ligands", *Journal of Heterocyclic Chemistry*, Basımda, DOI:10.1002/jhet.577.

Kopel, E., 1998 "Complexes of iron(III) salen and saloph Schiff bases with bridging dicarboxylic and tricarboxylic acids", Transition Metal Chemistry, **23**, 139.

Kunkely, H. ve Vogler, A. (2001), J. Photochem. Photobiol. A: Chem*.,* **138,** 51-54.

Laurent, ve Gerhard, C.R. (1850), Trav. Chim., **117-114**.

Lowe, C.R. and Yang, X., 2003, "Synthesis of Novel Rigid Triazine-Based Calix[6]arenes", Tetrahedron Letters, 44, 1359.

Lu, X., Qin, S.Y., Zhou, Z.Y. ve Yam, V.W.W. (2003), *Inorganica Chimica Acta*, 346(25), 49-56.

Massllorens, J., Roglans, A., Manas, M.M. and Parella T., 2004 "Novel Homo and Heterobimetallic Palladium(0) and Platinum(0) Complexes of Olefinic Mono-, Bis-, and Tris-Macrocyclic Ligands", Organometallics, 23, 2533.

Nath, M., Yadav, R., 1995. Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes of Schiff-Bases Derived from o-Aminobenzyl Alcohol. Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 25(9), 1529-1547.

Okur, A.İ., Bekaroglu, Ö., 1981. Bull. Tech. Univ. İstanbul, 34(2). 34(C.A.96:14544z)

Olie, G.H. ve Olive, S., (1984), "The chemistry of the catalyzes hydrogenation of carbon monoxide, "*Springer*, Berlin, 152.

Patel, M.N. ve Patil, S.H. (1982), "Physicochemical properties of polyazomethine polymers," *J. Macromol. Sci. Chem*. A, **18**(4), 521-533.

Rahaman, S.H., Choowdhury, H., Bose, D., Ghosh, R., Chen-Hsing, G., Barindra Kumar Ghosh, H. (2005), "Synthesis, Structure and properties of mononuclear Cobalt (II) and Cobalt (III) pseudohalide complexes containing.

Sasaki, C., Nakajima, K.ve Kojima, M. (1991), *Bull*. *Chem*. *Soc*., Jpn, **64,** 1318-1324.

Salunkhe, M.M., Kavitake, B.P. and Patil, S.V., 1997, "Binding of Oligonucleotides by Use of Nonnucleotide Linkers", Tetrhedron, 53, 321.

Syamal, A., Singhal, O.P., 1981. Synthesis and Characterization of New Dioxouranium(VI) Complexes with Tridentate Sulfur Donor Ligands. J. Inorg. Nucl. Chem., 43(11), 2821-2825.

Tümer, et. all., 1999. "Antimicrobial Activity Studies of the Binuclear Metal Complexes Derived from Tridentate Schiff Base Ligands", Transition Met. Chem., 414.

Ünaleroglu, C., Temelli, B. ve Hokelek, T. (2001), *J. Mol*. *Struct*., **570,** 91–95.

Vance, A.L., Alcock, N.W., Heppert, J.A. ve Busch, D.H. (1998), Inorg. Chem., **37**, 6912.

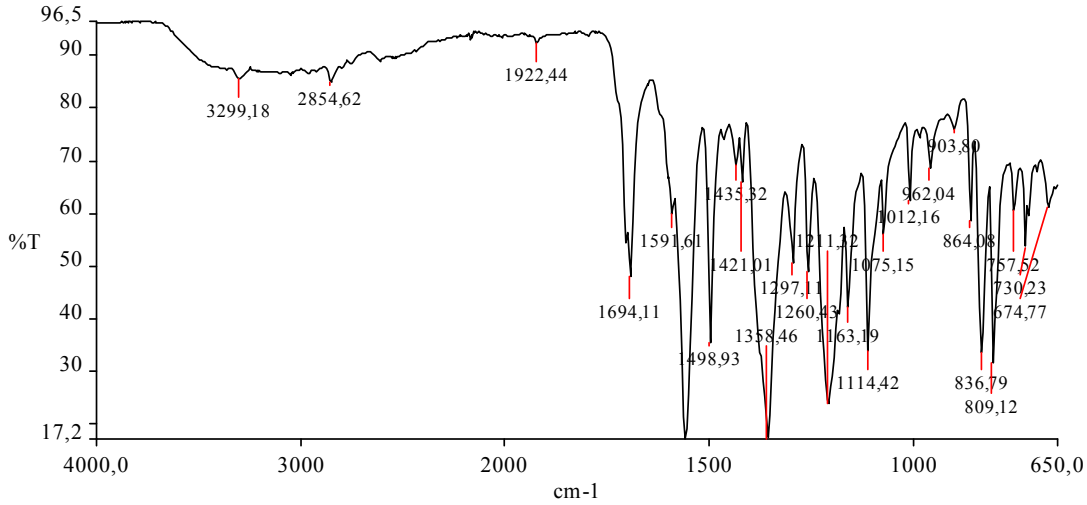
Yıldırım Uçan, S., 2002, İmino oksimli schiff bazlarının sentezi ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, Doktora Tezi, *Niğde Üniversitesi*,5-30.

Yüksel, M., Bekaroglu, Ö., 1982. Some Transition-Metal Complexesof N-(Glycyl)- α-Picolylamine and its Schiff-Base. Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 12(7), 911-922

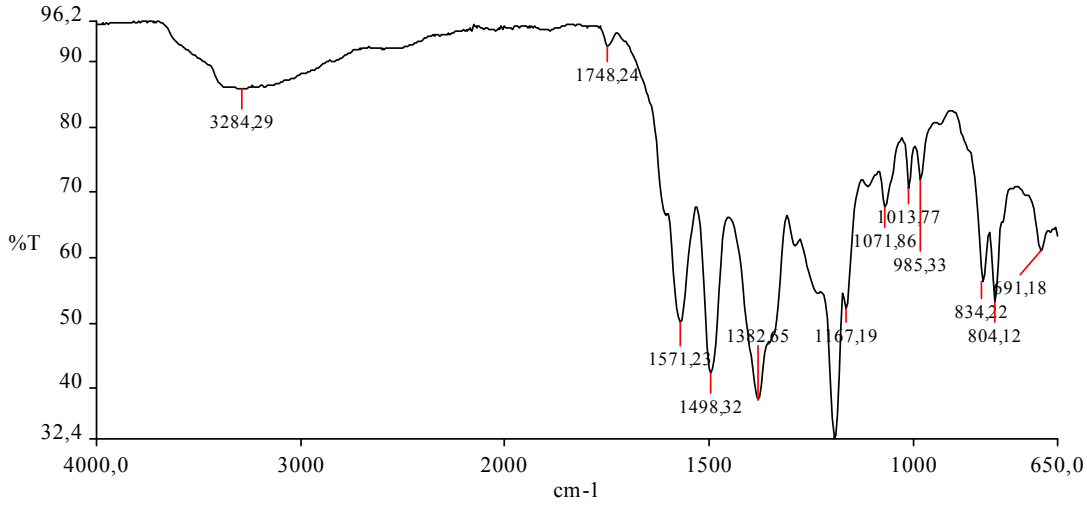
Wang, R., Wang, Y. ve Li, S. (1998), *Gaofenzi Tonghaa*, **1,**33-40.

EKLER

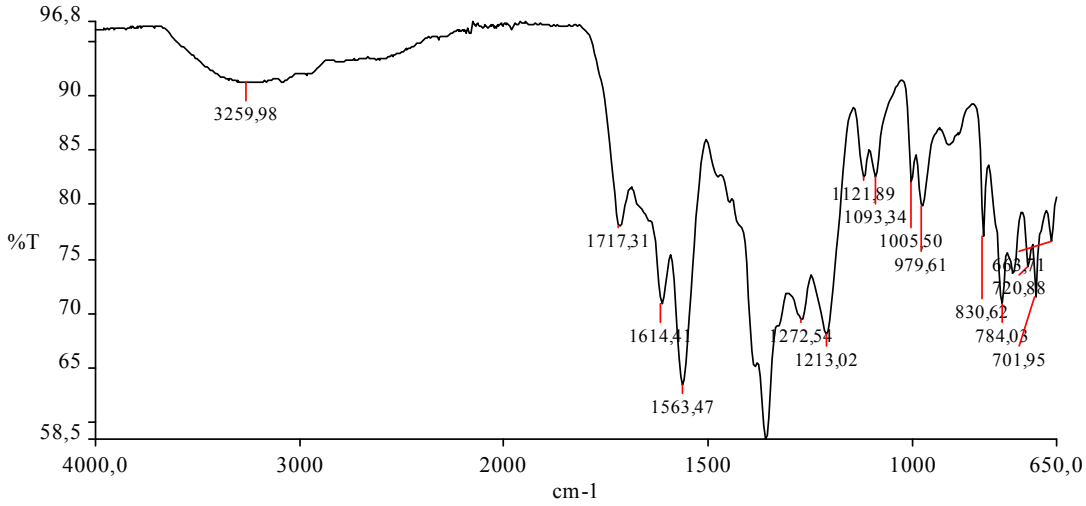
EK-1 Sentezlenen ligand ve komplekslerin FTIR, ^{1}H NMR şekilleri aşağıda verilmiştir



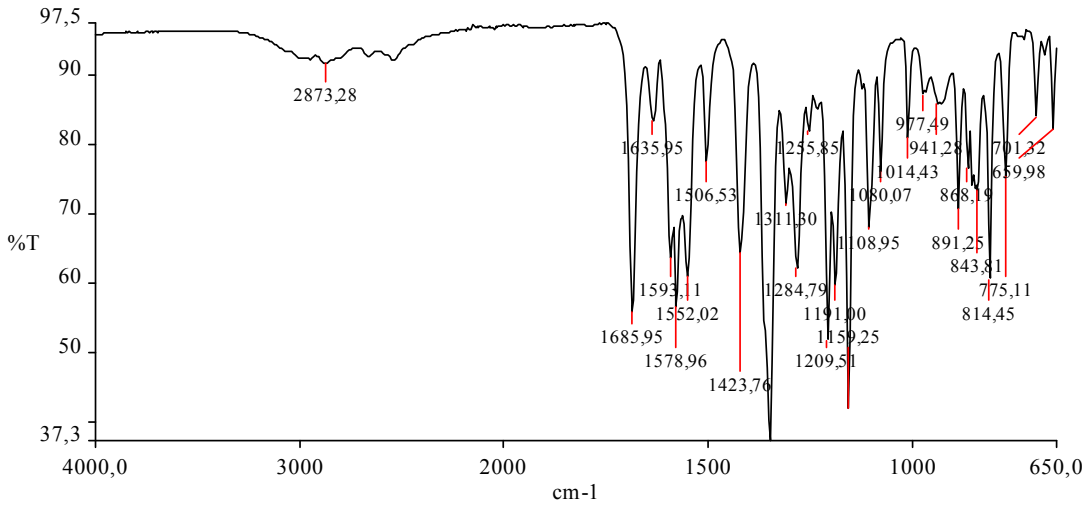
Şekil 3.3. 2,4-dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin



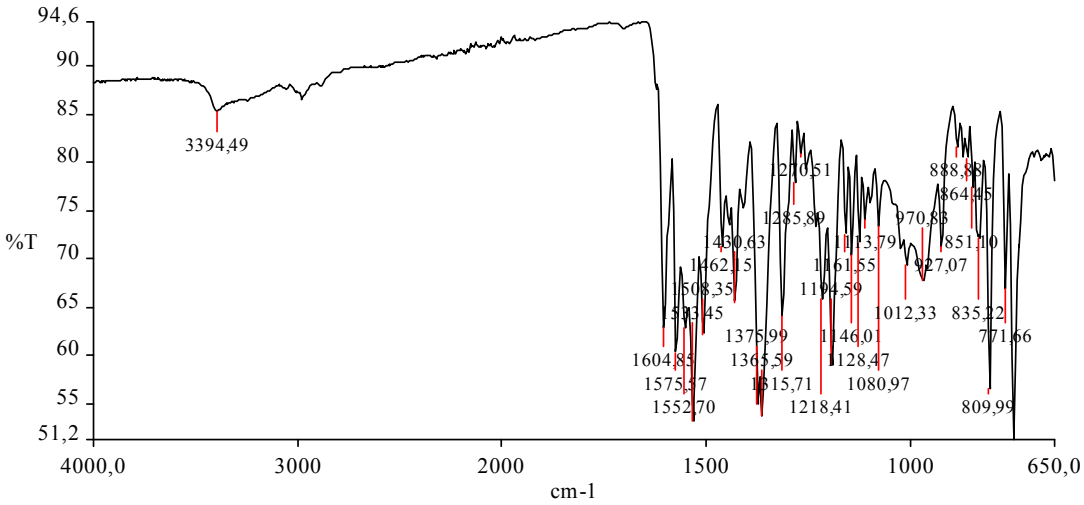
Şekil 3.4. 2-kloro-4,6-bis(3,5-dikarboksilfenoksi)-*s*-triazin



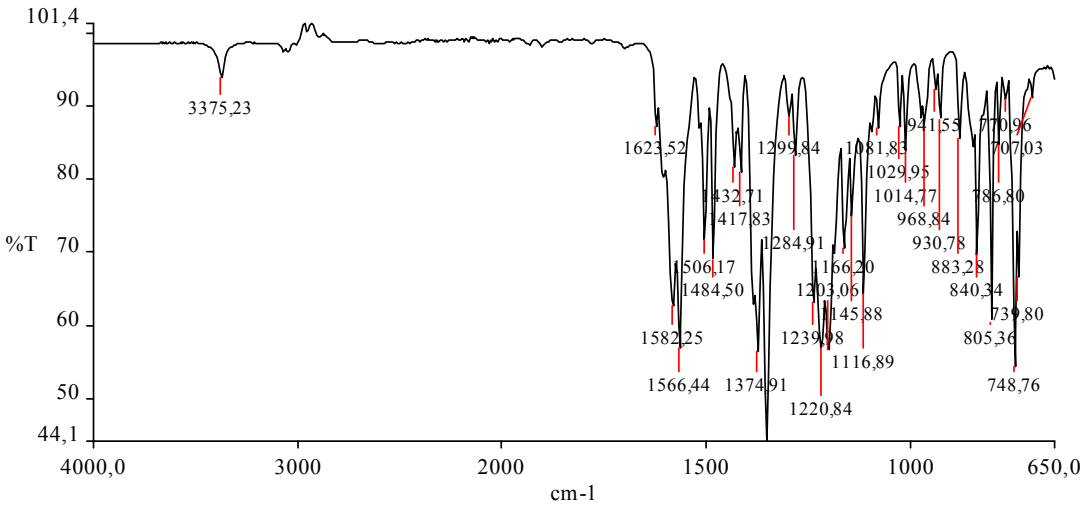
Şekil 3.5. 2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin



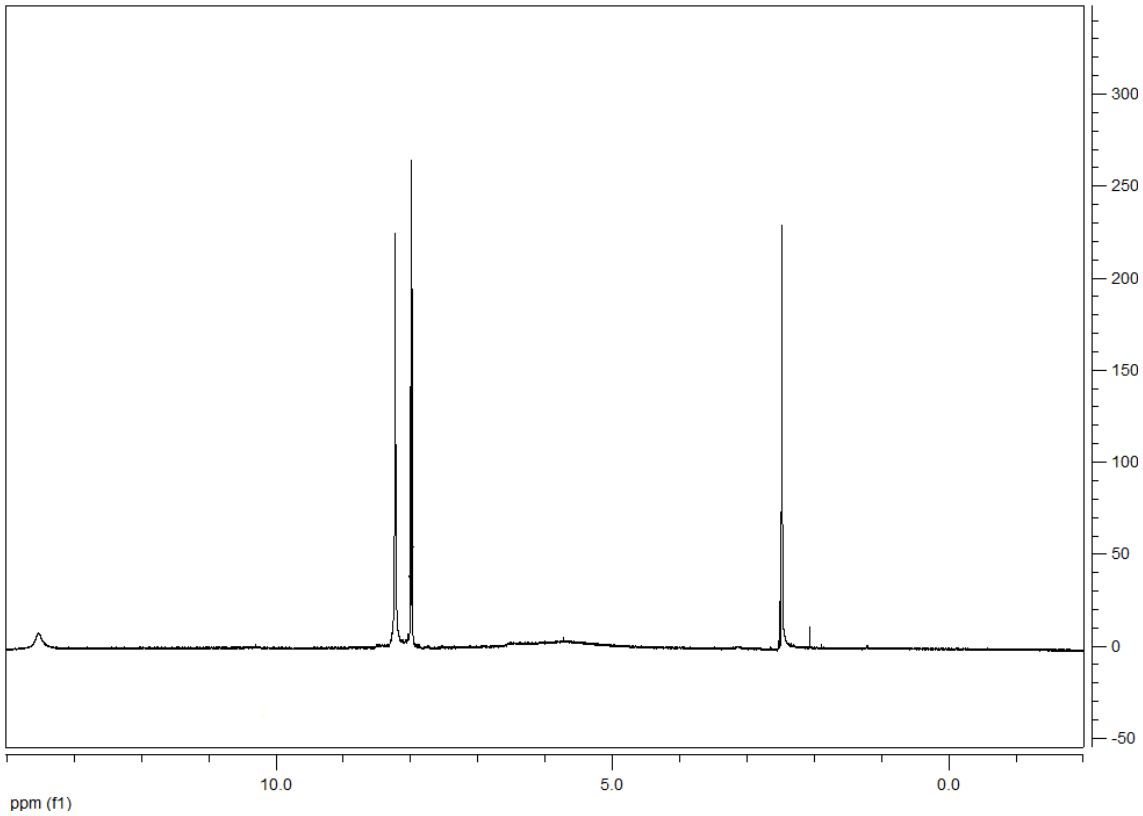
Şekil 3.6. 2,4-Dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin'in $[Fe\ (salen)]_2O$ kompleksi



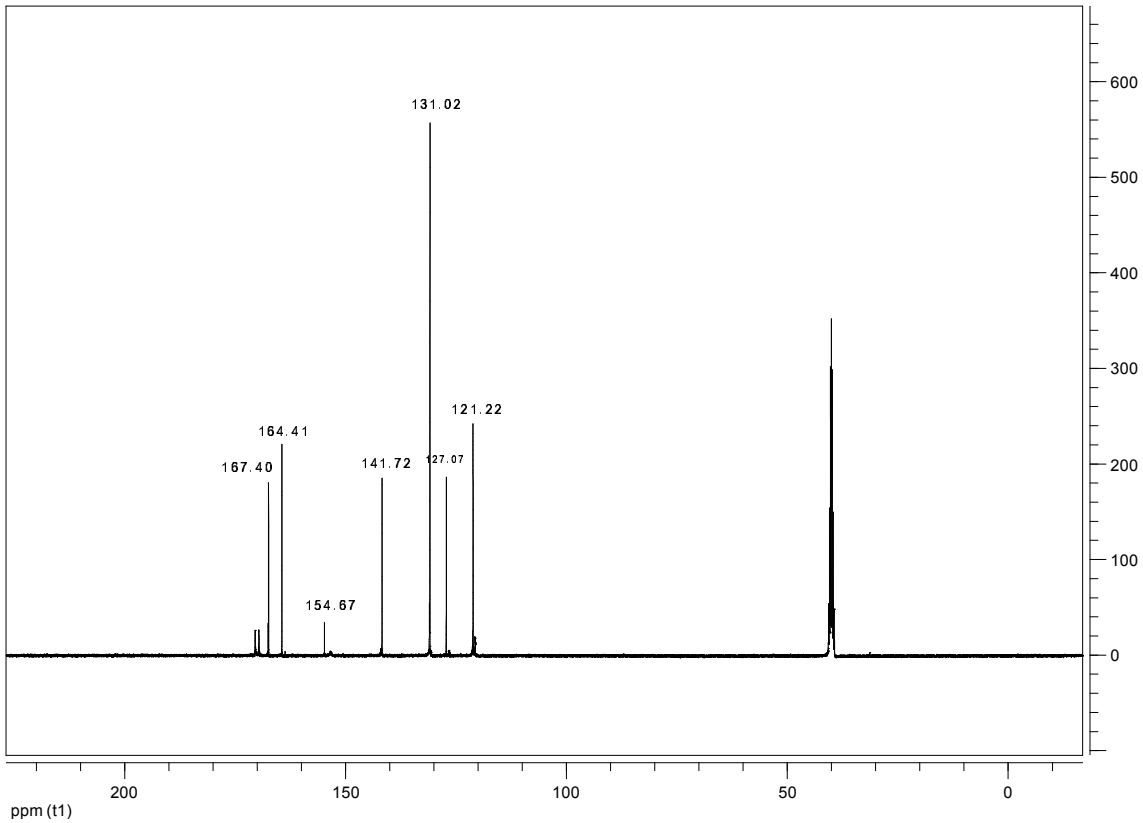
Şekil 3.7. 2-kloro-4,6-bis(3,5-dikarboksilfenoksi)-*s*-triazin'in [Fe (salen)]$_2$O kompleksi



Şekil 3.8. 2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin'in [Fe (salen)]$_2$O kompleksi



Şekil 3.9. 2,4-Dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin'in ^{1}H NMR pikleri



Şekil 3.10. 2,4-Dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-*s*-triazin'in ^{13}C NMR pikleri

EK-2

Tablo 3.1. Ligandların ve 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
$C_{11}H_5N_3O_5Cl_2$ **MNCHIPA**	[330.08] Beyaz	85	258*	-	41.72 (40.52)	1.75 (1.51)	12.14 (12.73)	-
$C_{19}H_{10}N_30_{10}Cl$ **DPCHIPA**	[475,75] Gri	62	292*	-	47.72 (47,97)	2.25 (2,12)	8.54 (8,83)	-
$C_{27}H_{15}N_3O_{15}$ **TRCHIPA**	[621,05] Kirli Beyaz	76	318*	-	51.92 (52,22)	2.38 (2.43)	6.70 (6.76)	-
$C_{43}H_{31}N_7O_9Cl_2Fe_2$ [**MNCHIPA-salenFe**]	[972.34] Kahverengi	75	300>	1.86	52.85 (53,11)	3.38 (3,21)	10.02 (10,08)	11.32 (11.48)
$C_{51}H_{31}N_7O_9Cl_2Fe_2$ [**MNCHIPA-salophFe**]	[1068.43] Kahverengi	67	300>	1.82	57.12 (57,33)	2.88 (2,92)	9.14 (9,17)	10.35 (10.45)
$C_{43}H_{31}N_7O_9Cl_2Cr_2$ [**MNCHIPA-salenCr**]	[964.65] Yeşil	61	300>	3.20	53.50 (53,54)	3.38 (3,24)	10.11 (10.17)	10.65 (10.78)
$C_{51}H_{31}N_7O_9Cl_2Cr_2$ [**MNCHIPA-salophCr**]	[1060.73] Yeşil	68	300>	3.30	57.82 (57,75)	2.98 (2,95)	9.44 (9,24)	9.78 (9.80)
$C_{83}H_{62}N_{11}O_{18}ClFe_4$ [**DPCHIPA-salenFe**]	[1760.28] Kahverengi	57	300>	1.77	56.52 (56,63)	3.48 (3,55)	8.64 (8,75)	12.61 (12.69)
$C_{99}H_{62}N_{11}O_{18}ClFe_4$ [**DPCHIPA salophFe**]	[1952.45] Kahverengi	59	300>	1.71	51.92 (60,90)	2.38 (3,20)	8.54 (7,89)	11.40 (11.44)
$C_{83}H_{66}N_{11}O_{18}ClCr_4$ [**DPCHIPA-salenCr]**	[1748.92] Yeşil	52	300>	3.55	56.92 (57,00)	3.88 (3,80)	8.74 (8,81)	11.82 (11.89)
$C_{99}H_{62}N_{11}O_{18}ClCr_4$ [**DPCHIPA-salophCr**]	[1937.05] Yeşil	58	300>	3.52	61.32 (61,37)	3.38 (3,23)	7.84 (7,95)	10.68 (10.74)
$C_{129}H_{93}N_{15}O_{27}Fe_6$ [**TRCHIPA-salenFe**]	[2620.27] Kahverengi	52	300>	1.78	51.92 (59,13)	2.38 (3,58)	8.54 (8,02)	12.71 (12.78)
$C_{153}H_{93}N_{15}O_{27}Fe_6$ [**TRCHIPA-salophFe**]	[2908.53] Kahverengi	51	300>	1.85	62.92 (63,18)	3.28 (3,22)	7.34 (7,22)	11.48 (11.52)
$C_{129}H_{93}N_{15}O_{27}Cr_6$ [**TRCHIPA-salenCr**]	[2597.18] Yeşil	63	300>	3.48	59.52 (59,66)	3.68 (3,61)	8.04 (8,09)	11.97 (12.01)
$C_{153}H_{93}N_{15}O_{27}Cr_6$ [**TRCHIPA-salophCr**]	[2885.44] Yeşil	61	300>	3.40	63.72 (63,69)	3.28 (3,25)	7.34 (7,28)	10.77 (10.81)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Figen AYDEMİR
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : ANKARA 26/11/1975
Telefon : 0 505 2161765
Faks :
e-mail : Figenertus@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	ANKARA MRU Kimya Meslek Lisesi	1992
Üniversite	:	KONYA Selçuk Ün.Fen-Ed.Fak. Kimya Böl.	1998
Yüksek Lisans	:		
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
1999-…	MEB	Kimya Öğretmeni

YABANCI DİLLER İngilizce (orta seviye)

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER