



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

s-TRİAZİN MERKEZLİ SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Şeyma ÇELİKBİLEK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Eylül-2011
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Şeyma ÇELİKBİLEK

Eylül 2011

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

s-TRİAZİN MERKEZLİ SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Şeyma ÇELİKBİLEK

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ

2011, 104 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Yard. Doç. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Doç. Dr. Ahmet COŞKUN

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak siyanür klorür kullanıldı. Siyanür klorür, literatürde verilen metodlardan faydalanılarak metanollü ortamda $NaHCO_3$ ile tek klor ucu metoksi haline dönüştürülerek, 2,4-dikloro-6-metoksi-1,3,5-triazin olarak sentezlendi. Sonra sodyum karbonat ve benzenli ortamda 4-hidroksibenzaldehit ile reaksiyona girerek, 2,4-di(4-hidroksifenilimino)-6-metoksi-1,3,5-triazin (DİPOD) elde edildi. Dipodal Schiff bazlarının sentezi için, 4-aminofenol, 4-aminobenzoik asit, 5-aminoizofitalik asit molekülleri kullanıldı. Etanollü ortamda çözülmüş, 2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ligandına etanolde çözülmüş [Fe(salen/saloph)]Cl, [Cr(salen/saloph)]Cl, [Mn(salen/saloph)]Cl ligandları ilave edilerek tek oksijenle koordine olmuş dipodal kompleksler elde edildi. Bunun yanında 2,4-bis(4-karboksifenilimino-4'formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ve 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ligandlarına, [Fe(salen/saloph)]Cl, [Cr(salen/saloph)]Cl, [Mn(salen/saloph)]Cl ligandları ilave edilerek tek oksijenle koordine olmuş dipodal kompleksleri ve $[Fe(salen/saloph)]_2O$, $[Cr(salen/saloph)]_2O$, $[Mn(salen/saloph)]_2O$ ligandlarıyla çift oksijenle koordine olmuş dipodal 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: Dipod, Schiff baz, s-Triazin, Salen, Saloph, Siyanür klorür

ABSTRACT

MS Thesis

THE SYNTHESIS of s-TRIAZINE CORED SCHİFF BASES and INVESTIGATION of THEIR SOME METAL COMPLEXES

Şeyma ÇELİKBİLEK

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

2011, 104 Pages

Jury;
Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Advisor: Assist. Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ
Assoc. Prof. Dr. Ahmet COŞKUN

In this study, cyanuric chloride was used as a starting material. Cyanuric chloride, 2,4-dichloro-6-methoxy-1,3,5-triazine was synthesized which given in the literature with methods making use of a single chlorine $NaHCO_3$ and methanol environment by converting the end of the methoxy. Then 2,4-bis(4-formylphenoxy)-6-methoxy-1,3,5-triazine (DIPOD) was obtained from the reaction with 4-hydroxybenzaldehyde in the presence of sodium carbonate of benzene. The amines used in the synthesis of dipodal Schiff's bases are 4-aminophenol, 4-aminobenzoic acid, 5-aminoisophithalic acid. Dissolved in ethanol, 2,4-di(4-hydroxyphenylimino-4'-formylphenoxy)-6-methoxy-1,3,5-triazine by the addition of dissolved in ethanol [Fe(salen/saloph)]Cl, [Cr(salen/saloph)]Cl, [Mn(salen/saloph)]Cl ligands were obtained by adding a single oxygen-coordinated complexes of dipodal. In addition to this, 2,4-di(4-carboxyphenylimino-4'formylphenoxy)-6-methoxy-1,3,5-triazine and 2,4-di(2,5-dicarboxyphenylimino-4'formylphenoxy)-6-methoxy-1,3,5-triazine of ligands, dissolved in ethanol [Fe(salen/salop)]Cl, [Cr(salen/salop)]Cl, [Mn(salen/salop)]Cl ligands were obtained by adding a single oxygen-coordinated complexes of dipodal and $[Fe(salen/saloph)]_2O$, $[Cr(salen/saloph)]_2O$, $[Mn(salen/saloph)]_2O$ synthesis of double-oxygen-coordinated complexes were dipodal.

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

Key words: Dipod, Schiff base, s-Triazines, Salen, Salophen, Cyanuric chloride

ÖNSÖZ

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

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.

Aynı bölümde Yüksek Lisans Öğrencisi olan değerli arkadaşım Abdurrahman YILMAZ'a bana verdiği desteklerden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca şu an çalışmakta olduğum Meram Tıp Fakültesi Tıbbi Genetik Laboratuvarı hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma göstermiş oldukları sabır karşısında teşekkürlerimi borç bilirim.

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

Beni yetiştiren, hayatsal sürecimde maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen başta annem ve babam olmak üzere ve tez çalışmalarım boyunca benden desteğini esirgemeyen abim ablama ve beni her konuda destekleyen nişanlım Mustafa Burak ÇELİK 'e teşekkürü bir borç bilirim.

Şeyma ÇELİKBİLEK
KONYA-2011

İÇİNDEKİLER

1. GİRİŞ.....1

1.1.Kaynak Araştırması 1
1.2.Schiff Bazları.....4
1.2.1.Schiff bazları sentezi.....5
1.2.2 İminlerin katılma reaksiyonları.....12
1.2.3. Schiff Bazlarında Gözlenen Bazı Özellikler 18
1.2.4. Schiff bazı komplekslerinin sınıflandırılması 28
1.2.5. Schiff bazı ligandları.....31
1.2.6. Schiff bazlarının metal kompleksleri 32
1.3. s-Triazinler 37
1.3.1. s-Triazinin elde edilişi.....38
1.3.2. s-Triazin (1,3,5-triazin) türevleri 39
1.3.3. s-Triazinler'in sınıflandırılması 41
1.3.4. s-Triazinlerin genel özellikleri.....43
1.3.5. Kloro-s-triazin reaksiyonları: 45
1.3.6. s-Triazin Bileşiklerinin Metal Kompleksleri.....57
1.3.7. s-Triazin Bileşiklerinin Kaliksaren Yapıları 58
2.1. Termal Yöntemler.....59
2.1.1. Termogravimetri (TG) 60
2.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....62
2.2. Çalışmanın Amacı 63
2.3.Kullanılan Maddeler 65
2.4.Kullanılan Aletler 65
2.5. Deneysel Bölüm 66
2.5.1. 2,4-dikloro-6-metoksi-1,3,5-triazin'in Sentezi:.....66
2.5.2. 2,4-di(p-formilfoneksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'in sentezi :.....67
2.5.3. 2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin sentezi 68
2.5.4. 2,4-bis(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin sentezi 69
2.5.5. 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin sentezi 70
2.5.6.Salen Kompleksinin Sentezi.....71
2.5.7.Salop Kompleksinin Sentezi.....71
2.5.8.Salen – Salop(Fe(III), Cr(III), Mn(III)) Metal Komplekslerinin Sentezi.....71
2.5.9. 2,4-Bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'in-[4,AF-DİPOD]-A1,A2,A3,B1,B2,B3 komplekslerinin sentezi 73
2.5.11. 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'in-[5,AİFA-DİPOD]- A1,A2,A3,B1,B2,B3,C1,C2,C3,D1,D2,D3 komplekslerinin sentezi 81
4.1. Sonuçlar 91
4.2. Öneriler 91

ÖZGEÇMİŞ.....104

KISALTMALAR

BM	Bohr Manyetosu
DCT	Diklorotriazin
DIPEA	N,N-Diizopropilenetilamin
DMF	N,N-Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Diferansiyel Termal 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)
TRIPOD	2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
Metoksi-DİPOD	2,4-di(p-formilfoneksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin
(4,AF)M-DİPOD	2,4-di(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin
(4,ABA)M-DİPOD	2,4-di(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin
(5-AİFA)M-DİPOD	2,4-di(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
UV	Ultra Violet
TLC	Thin Layer Chromatography

1. GİRİŞ

Doğal bileşikler ve ilaçların çoğu heterosiklik halkalar içerir, bunun için organik ve inorganik kimya alanında yapılan bilimsel çalışmaların önemli bir bölümünü heterosiklik bileşiklerle ilgili olanlar teşkil eder. Heterosiklik bileşiklerde oksijen (O), azot (N) ve kükürt (S) gibi hetero atomlardan biri veya birkaçı halkadaki karbon (C) ile yer değiştirmiş olarak bulunur. s-Triazinler de bu gruba dahildir (Fessenden, Hahn GM, Fisher G, Luxton G, Bagshaw MA. 1994 May-Jun). Bu halka sistemi sentetik reçinlerin, ilaçların ve boya kompleksleri gibi birçok maddenin yapısında bulunduğu için endüstriyel öneme sahiptir. Yapısındaki klor atomlarının kontrollü şartlarda kolay sübstitüye olması, özellikle son yıllarda araştırmacıları triazin konusunda çalışma yapmaya yöneltmiştir.

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 ^{o}C 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 ^{o}C'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 ^{o}C 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 ^{o}C 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 tabi tutulmuştur. Solüsyon polimerizasyonu; 2,6-bis(2-furanilmetilimino)-4-alkoksi-s-triazin ve bis(maleimit) bileşikleri 70 ^{o}C'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. 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.

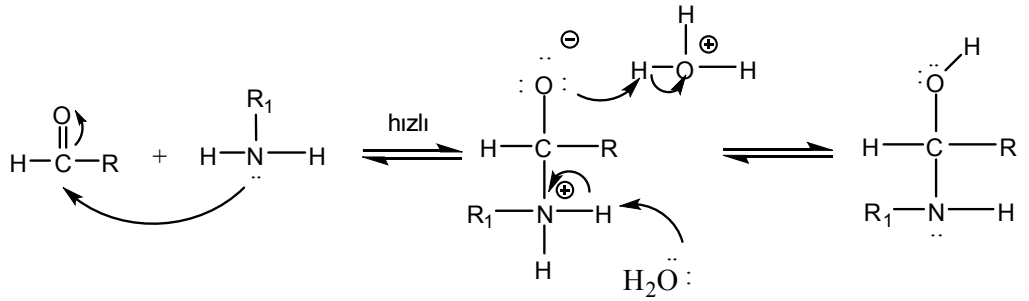
Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler. İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden az reaktiftirler. Asit katalizi 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 imkansız kılar.

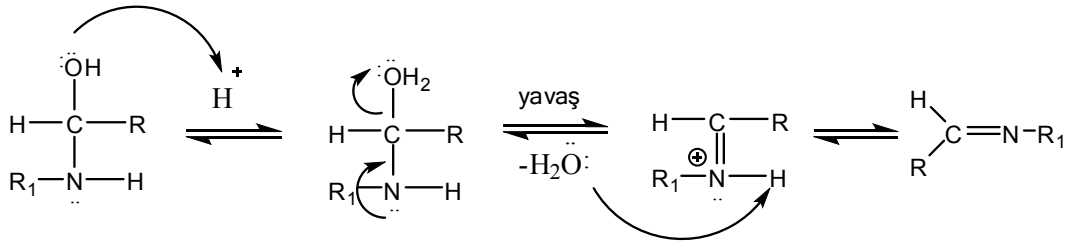
1.2.1. Schiff bazları sentezi

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin tepkimesinden elde edilen Schiff bazlarının sentezi iki ana basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği, ikinci basamakta ise ara bileşiğin dehidratasyonundan Schiff bazı oluşur.

1.Basamak : katılma



2.Basamak: ayrılma



Şekil 1.2.1. Schiff bazı sentezi reaksiyon mekanizması

Bu mekanizmaya göre, reaksiyon sonucu bir mol su olusmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle, ortamın susuz olması gerekmektedir. Schiff bazları aldehit ve ketonların kondensasyon reaksiyonları üzerinden gerçekleşmekte ve reaksiyon mekanizması katılma-ayrılma şeklindedir. Karbonil bileşiklerinin H_2N-Z seklindeki türevlerinin verdiği karbonil-imin bileşikleri genellikle kararlı olup, çoğu kolay kristallenen, kesin erime noktasına sahip bileşiklerdir. Bunlar aldehit veya ketonları tanımak için katı türev olarak yapılabilirler. Bu amaçla, hidroksilamin (H_2N-OH), hidrazin (H_2N-NH_2), fenilhidrazin (Ar-NH-NH_2), p-nitrofenilhidrazin (p-NO_2-C_6H_4-NH-NH_2), anilin (Ar-NH_2) gibi bileşikler kullanılmaktadır.

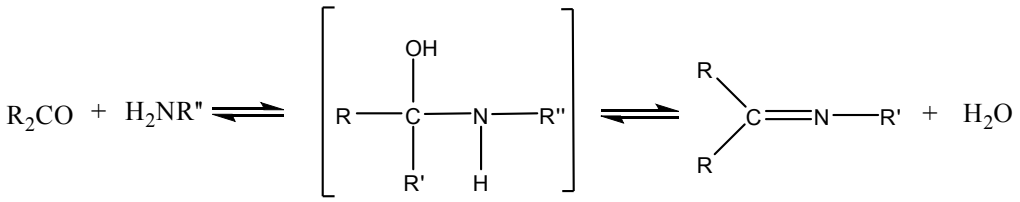
Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Bunun yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir. İmin oluşumu pH'ya bağlıdır.

Çok asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönlenmesinden dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır. Alifatik amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik karakteri nedeniyle alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozunmaya uğrarlar. Bununla birlikte *orto* ve *meta* fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH 2.5

civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiştir (Mederos, 1999). En uygun pH 3-4 civarı olmalıdır (Fessenden & Fessenden, 1992).

1.2.1.1. Aldehit ve ketonların aminlerle reaksiyonu

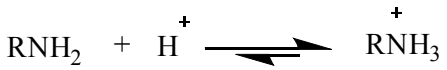
İminleri hazırlamak için en yaygın olarak kullanılan metot, aldehit ve ketonların aminlerle olan reaksiyonudur. Bu reaksiyon ilk defa Schiff tarafından keşfedilmiştir ve genellikle iminler Schiff bazları olarak da adlandırılırlar.



Şekil 1.2.2. Çeşitli aldehit ve ketonlardan Schiff bazı eldesi

Reaksiyon asit katalizlidir ve genellikle karbonil bileşiği ile aminin geri yıkama yapılması ve oluşan suyun ayrılması ile yürür (Layer, 1963). İmin oluşumunun mekanizması, iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır.

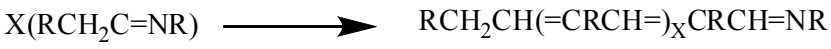
İmin oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir. Protonlanmamış serbest aminin katılması olan ilk basamakta çözelti asidik olursa amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda, normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir.



Şekil 1.2.3. Protonlanmış amin

İlk basamağın aksine, asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını arttırır. Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, birinci basamak daha hızlı, ikinci basamak ise daha yavaş yürür. İminlerin eldesi reaksiyonun mekanizmasını anlamak için amin olarak hidroksilamin veya semikarbazid kullanılmıştır. Karbonil grubunun asitler ile protonlanıp karbonyum iyonunu oluşturduğu ve bu iyonun aminle hızlı bir katılma reaksiyonu verdiği bulunmuştur. Hız belirleyici basamakta, deprotonasyon sonucu I no'lu karbinolamin oluşur ve meydana gelen bu kararsız I no'lu

ara ürün de asit katalizörlü ortamda hızlı bir şekilde suyun uzaklaştırılması ile semikarbazonu verir. İminlerin sentezi için bazı çalışmalarda geri yıkama ile su uzaklaştırılarak mekanizma anlaşılmaya çalışılmıştır. Benzaldehit ile anilinin asit katalizörlü ortamda tribütilamin içeren benzendeki reaksiyonunun aldehit, amin ve katalizör sırası ile ilişkili olduğunu gösterir. Benzaldehit 'in para konumunda elektron verici grupların olması reaksiyonun oluşum hızını azaltırken, anilinlere para konumunda elektron verici grupların bağlı olması ise reaksiyon hızını arttırır. Primer alifatik aldehitler aminlerle genellikle polimerik ürünler verirler. Bu durum, ilk olarak oluşan iminin seri alkol kondenzasyonuna gitmesinden dolayıdır.



Şekil 1.2.4. Polimerik ürünlere örnek

Tersiyer alkil gruplarının bağlı olduğu aminler ve primer aldehitler ise imin verir. Bunun nedeni sterik etkilerin alkol kondenzasyonunu zorlaştırmasıdır. Primer aldehitin alifatik bir amine 0 °C'de yavaşça eklenmesi, bunu takiben potasyum hidroksit katılması, organik maddenin sudan ayrılması ve damıtılmasıyla iminler iyi verimlerle elde edilirler. N-butilidenanilin'in dimerik formu olan (C_6H_5N=CHCH(CH_2CH_3)CH (NHC_6H_5)$CH_2CH_2CH_3$) izole edilmiştir. Bu madde de asidik ortamda veya ısı ile α, β doymamış imin vermek üzere hemen amini kaybeder ve sonuç olarak oda sıcaklığında yada daha düşük sıcaklıkta imin oluşur. Diğer aldehitler de aynı şekilde dimerleri verirler. Alifatik aminler ve aldehitlerin dimerleri verdiğine daha önceden rastlanılmamıştır. Aynı şekilde alifatik ketonlar da dimerleri vermezler.

Sekonder alifatik aldehitler de aminlerle hemen iminleri oluştururlar. Bu tip aldehitlerin sadece tek bir α hidrojeni olmasından dolayı aminin uzaklaştırılması ile α, β doymamış iminin ve bu iminden oluşması beklenen polimerizasyonun gerçekleşmesi olası değildir. Tersiyer alifatik ve aromatik aldehitler aminlerle hemen oda sıcaklığında reaksiyona girerek iminleri verirler. Aromatik aldehitler son derece reaktiftir ve iminler hemen oluşur. Hatta reaksiyon sırasında oluşan suyun uzaklaştırılmasına bile gerek yoktur. Alifatik ketonlar imin oluşturmak için, aminlerle aldehitlere göre daha yavaş reaksiyon verirler. Ketonlar aldehitlerle karşılaştırıldıklarında, aldehitlere göre daha yüksek sıcaklık ve daha uzun reaksiyon süreleri gerektirirler. Bundan dolayı asidik katalizörlerin kullanılması ve reaksiyon karışımından suyun uzaklaştırılması gereklidir. Bu yolla %80-95 verim sağlanabilir.

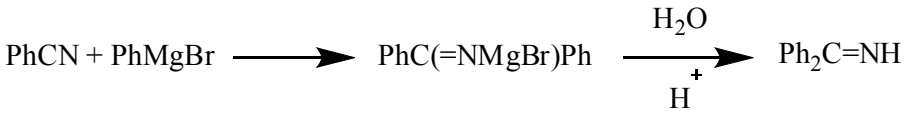
İmin oluşumu, birçok biyokimyasal tepkimede de meydana gelir, çünkü enzimler, genellikle bir aldehit yada keton ile olan tepkimelerinde $–NH_2$ gruplarını kullanırlar. Bir imin bağının oluşumu, görme süreci sırasında meydana gelen tepkimelerin bir basamağında da önemlidir (Solomons ve Fryhle, 2002).

Tablo: 1.2.1. Bazı Aldehit ve Ketonların Karakteristik Erime Noktaları

Aldehit veya Keton	2,4-dinitrofenil hidrazon (°C)	Semikarbozon (°C)	Oksim (°C)
Asetaldehit	168,5	162	46,5
Aseton	128	187 (dec.)	61
Benzaldehit	237	222	35
o-tolualdehit	195	208	49
m-tolualdehit	211	204	60
p tolualdehit	233	234	79
fenilasetaldehit	121	156	103

1.2.1.2. Organometalik bileşiklerle nitrillerin reaksiyonu

Aril siyanüre aril veya alkil Grignard bileşiği eklenip, -15 °C'de hidrolizden sonra, önce HCl sonra da amonyak katılarak %70 verimle ketimin elde edilmiştir.

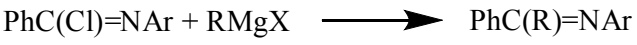


Şekil 1.2.5. Organometaliklerle Schiff bazı sentezi

Organometalik ara ürünün ketimine hidrolizi sırasında dikkatli olunmazsa hidrolizin fazlası ketonu verebilir. 2,2,6-trimetilsikloheksil siyanür ve fenilmagnezyum bromür hidrolize karşı daha dayanıklı ketimin verirler. Ayrıca t-butil-o-tolil ketimin'inde hidrolize karşı dayanıklı olması, belli iminlerin hidrolize ve henüz araştırılmamasına rağmen diğer katılma reaksiyonlarına karşı sterik kararlılığını kanıtlar. Siyanür-Grignard kompleksi susuz amonyaktan çok susuz metanolle daha yavaş bozunduğunda yüksek verimle ketimin oluşturur.

1.2.1.3. Karbon-azot çift bağının organometalik bileşiklerle reaksiyonu

C-kloro-N-benzilidenanilinin klor atomu Grignard reaktifindeki alkil yada aril grupları ile yer değiştirdiğinde yüksek verimde imin elde edilmiştir.



Şekil 1.2.6. Schiff bazı oluşumu

C–hidroksiimin gibi anilid'ler de alkil yada aril Grignard bileşikleri ile %40 verimle ilgili imin bileşiğini verirler. N-kloroimin'lere eterde Grignard bileşiğinin yavaşça eklenmesi ile de %20 verimle nitril ve %50 verimle imin bileşiği elde edilir.



Şekil 1.2.7. Grignard bileşiği ile Schiff bazı oluşumu

1.2.1.4. Aminlerden hidrojen çıkarılması

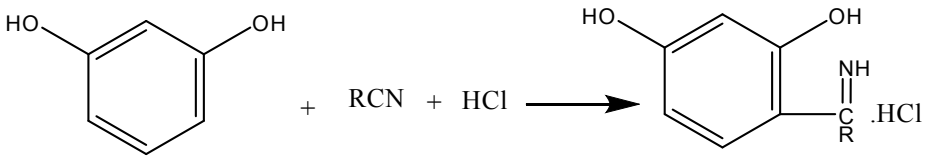
Aminlerden hidrojen çıkarılması ile iminler elde edilir. Sekonder aminlerin dehidrojenasyonu Ni, Pt veya Cr katalizörleri ile 180 ^{o}C'de iminleri verir. Fenollerden, hekzametilentetraamin ve 2-etoksietanol'den hazırlanan sekonder aminler asetik asitte hekzametilentetraamin ile ısıtıldıklarında dehidrojenasyona uğrayarak iminleri verirler.



Şekil 1.2.8. Hidrojen çıkarılmasıyla elde edilen Schiff bazı

1.2.1.5. Fenollerin ve fenol eterlerin nitrillerle reaksiyonu

Fenoller ve onların eterleri, eterde alkil veya aril siyanürlerle HCl yada $ZnCl_2$ katalizörleri varlığında yüksek verimle ketiminleri vermektedir. Reaksiyon, dihidroksi bileşikleri veya onların monoeterlerinde birbirlerine göre meta konumunda iken iyi işler. Fenol ve nitrillerin eterde çözeltinin HCl ile doyurulmasıyla gerçekleşir.



Şekil.1.2.9. Katalizör yardımıyla Schiff bazı sentezi

1.2.1.6. Karbon azot bileşiklerinin indirgenmesi

Alifatik ve aromatik ketonların oksimleri H_2 ve Ni ile basınç altında indirgenerek ketiminleri verir. Asetofenonun oksimi %30 verimle imini verir. Nitriller, Ni veya Pt katalizörlüğünde hidrojenlendiği zaman iminleri meydana getirir fakat genellikle daha fazla indirgenme ile aminin ve onun kondenzasyonlarının oluşmasından dolayı verimler düşüktür.

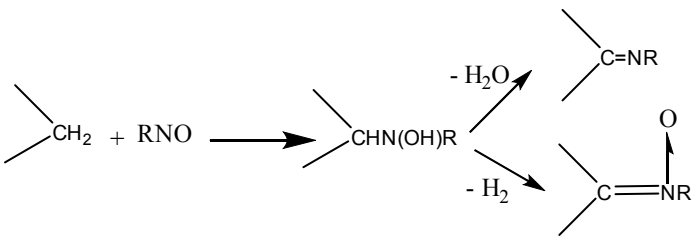


Şekil 1.2.10. Nitrillerin hidrojenlenmesi

Aromatik nitriller aminleri vermek için THF'te $LiAlH_4$ ile indirgenir. Bu aminin izole edilemeyen imine eklenmesi ile amonyak elimine olur ve yeni bir imin oluşur.

1.2.1.7. Aktif hidrojen bileşikleri ile nitro bileşiklerinin reaksiyonu

Önceki çalışmalarda nitroso bileşikleri ile aktif hidrojen içeren bileşiklerinin reaksiyonunun iminleri oluşturduğu belirtilmiştir. Sonraki çalışmalarda ise umulan iminlerden çok nitronların reaksiyon ürünleri olduğu görülmüştür. Son zamanlarda ise reaksiyonda her iki ürününde oluştuğu gözlenmiştir. Bu reaksiyonlarda neyin nitron oluşumunu yada neyin imin oluşumunu sağladığı ilgili çalışmalar devam etmektedir. Benzil siyanür ve p-nitroso-N,N-dimetilanilin'in reaksiyonunda katalizör olarak NaOH gibi kuvvetli baz kullandığında ve yüksek sıcaklıkta iminin, katalizör olarak zayıf baz kullandığında da nitronun oluştuğu bulunmuştur.

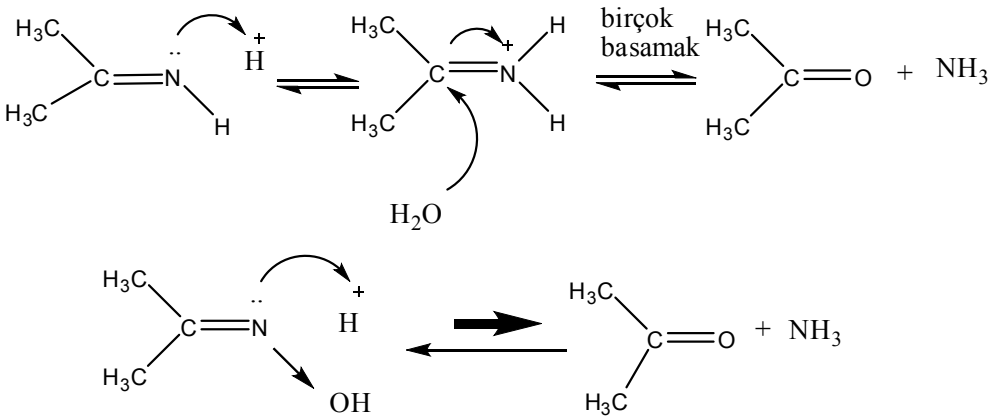


Şekil 1.2.11. Aktif hidrojenle Schiff bazı eldesi

1.2.2. İminlerin katılma reaksiyonları

1.2.2.1. Suyun katılması

İminler hidrolizlendiğinde başlangıç bileşenlerine dönerler. Aniller sulu mineral asitlerle kolayca bozunmaktadır fakat sulu bazlar da kararlıdırlar.

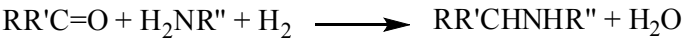


Şekil 1.2.12. Suyun katılması mekanizması

Alüminyum oksit (Al_2O_3) iminlerin hidrolizinde etkili katalizördür (Layer, 1963). İminler kolayca hidroliz olurlar. Hidrolizin başlangıç basamağı, imin azotunun protonlanmasıdır. İmin azotuna elektronegatif bir grubun bağlı olması durumunda azotun bazlığı azalır ve hidroliz engellenir (Fessenden & Fessenden,1992).

1.2.2.2. Hidrojenin katılması

İminler katalitik hidrojenasyonla yada kimyasal belirteçlerle indirgenebilirler. Aminler geri istenildiğinde iminlerin katalitik hidrojenasyonundan kaçınılmalıdır. Pratikte karbonil bileşiğinin ve aminin direk redüktif alkilizasyonu daha yüksek verimli ürün verir. Bu durum özellikle iminlerin alifatik aldiminler gibi alkol kondenzasyon reaksiyonlarına karşı duyarlı olduğu durumlarda açıkça görülür.

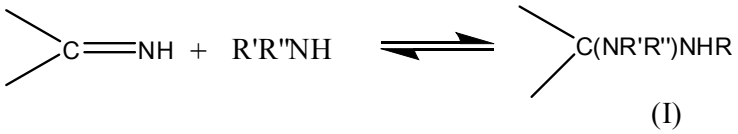


Şekil 1.2.13. Karbonil bileşiklerinin indergenmesi

İminler eğer istenirse aminlere indirgenebilirler. Alifatik aldiminler 50 ^{o}C'de katalitik Pt indirgenmesi ile %40–65 verimde sekonder aminleri verir. Alifatik ketiminler daha yüksek verimde (%83–93) sekonder aminleri vermesi için daha fazla Pt katalizörü ile indirgenir. Bu tip iminler 100 ^{o}C'de Ni ve 200 ^{o}C'de bakır kromit gibi diğer katalizörlerle de indirgenir. N-benzilidenanilin gibi Schiff bazları 50 ^{o}C'de Pt, 100 ^{o}C'de Ni ve 175 ^{o}C'de bakır kromit ile kantitatif ürünlere indirgenir. $LiAlH_4$, $NaAlH_4$, etkili indirgeyicilerdir. Sodyum borhidrür de 0 ^{o}C'de metanolde iminleri indirger. İmino grupları, nitro, kloro, metoksi ve hidroksil grupları gibi diğer grupların varlığında sodyum borhidrür'le seçici olarak indirgenir. Dimetilboran da 20 ^{o}C'de hızlı bir şekilde iminleri indirger.

1.2.2.3. Primer aminlerin katılması

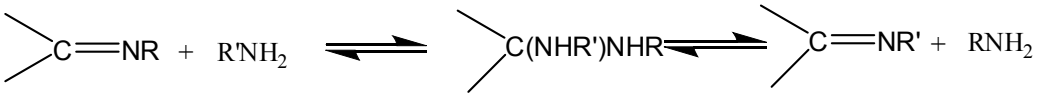
İminlere su katıldığında primer ve sekonder aminler oluşabilir. Ara ürün 1,1-diaminoalkan (I) kararlı değildir ve sekonder amin durumunda reaksiyon oluşmaz, çünkü ara ürünün deaminizasyonu sadece başlangıç bileşenlerini verir.



(I)

Şekil 1.2.14. Amin katılmasında ara ürün oluşumu

Primer aminlerin durumunda ara ürün iki deaminizasyona sahiptir ve yer değiştirme reaksiyonu oluşabilir.

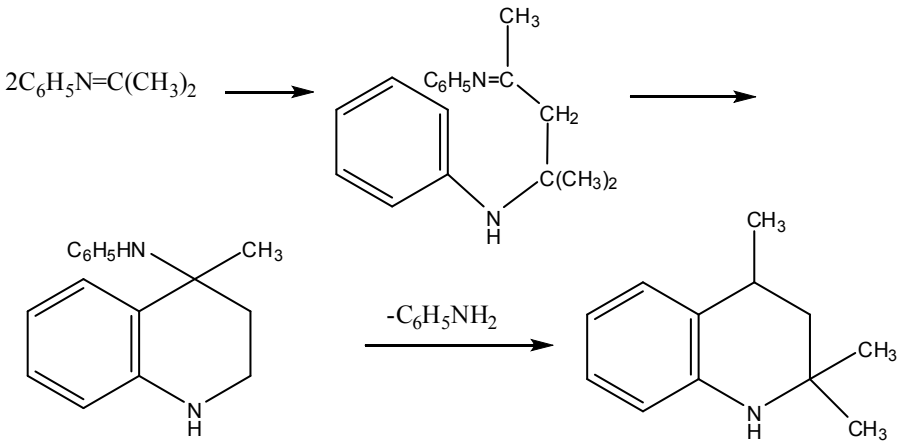


Şekil 1.2.15. İki deaminizasyon oluşumu

Eklenen aminler açığa çıkan aminlerden daha yüksek sıcaklıkta kaynar. Bu yüzden düşük kaynama noktalı aminlerin çıkarılma reaksiyonları tercih edilir. Bu reaksiyonlar aril ve alkil aldimin ve ketimin'lerin her ikisi için de kullanışlıdır.

1.2.2.4. Aktif hidrojen bileşiklerinin katılması

Aktif hidrojen içeren pek çok bileşik iminlere eklenir. α-H içeren alifatik aldehit ve ketonlardan türetilen iminler alkol kondenzasyonuna uğrarlar. Örneğin; N-2-propilidenanilin 2,2,4-trimetilhidroquinolin'i vermek için 100 °C'de HCl'in varlığında kendi kendine reaksiyona girer. Bu da alkol kondenzasyonunu, halkalaşmayı ve deaminizasyonu içerir.

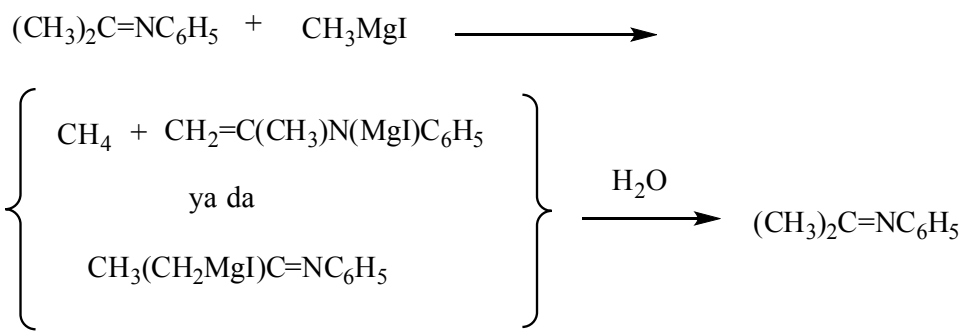


Şekil 1.2.16. Aktif hidrojen katılması reaksiyonu

İminlere aktif hidrojen içeren bileşiklerin katılması reaksiyonlarının çoğu Schiff bazları ile yapılmıştır. Bu iminlerin α-H'leri yoktur ve kendi kendilerine alkol kondenzasyon reaksiyonlarına giremezler. N-benzilidenanilin'e katılan aktif H içeren bileşiklerden asetoasetik ester, benzoilasetik ester, metil etil keton, α-siyanoetil asetat, α-nitroetil asetat, alüminyum klorür katalizöründe α-feniletil keton, α ve β-naftol, nitroasetonitril, etilnitro asetik asit gibi bazılarını örnek olarak gösterebiliriz.

1.2.2.5. Organometalik bileşiklerin katılması

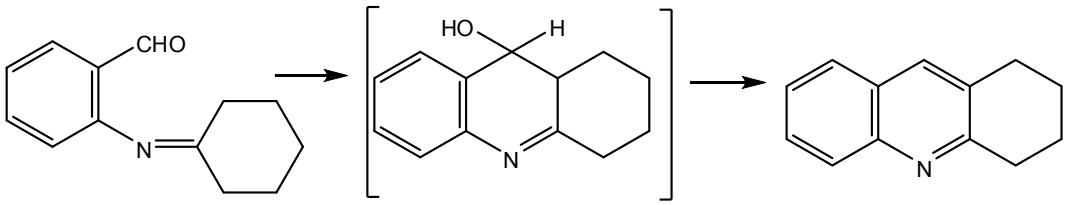
α-Hidrojen içeren alifatik aldiminler ve ketiminler beklendiği gibi Grignard bileşikleriyle katılma reaksiyonu vermezler. Bu iminler Grignard bileşiğini indirgemek için enamin formunda reaksiyon verirler. N-izopropilidenanilin mol başına 1 mol metan vermek için amil eterde CH_3MgI ile reaksiyon verir. Bu anil, reaksiyon ürününün hidrolizi ile tekrar kazanılabilir.



Şekil 1.2.17. Schiff bazları ile organometal bileşiklerin sentezi

1.2.2.6. İmin bileşiklerinin imin–enamin izomerizasyonu

α-H içeren karbonil bileşikleri keto–enol tautomerisini verebilirler. α-H içeren iminler de aynı tip tautomeriyi verirler. Böyle bir izomerizasyon α-H içeren iminlerin pek çok reaksiyonu ile gösterilebilir. Örneğin; N- sikloheksiliden- 2- aminobenzal dehit, 1,2,3,4- tetrahidroazaantrasen oluşumu ile halkalaşmaya gidebilir.



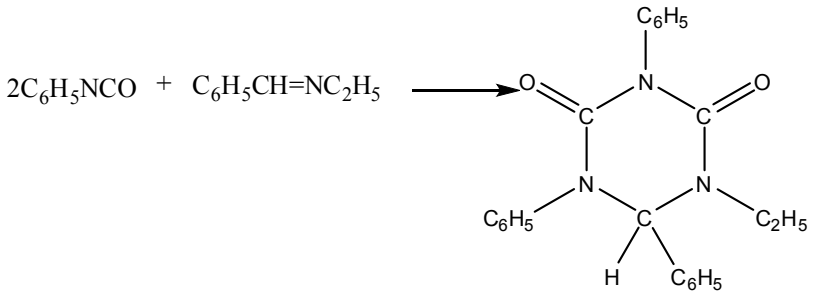
Şekil 1.2.18. İmin bileşiklerinin izomerizasyonu

Son zamanlarda yapılan NMR çalışmaları asetilaseton'un monoimininin %95 oranında enamin formunda olduğunu göstermiştir. İmin–enamin tautomerisi keto–enol tautomerisi ile aynıdır.

1.2.2.7. İminlerin diğer reaksiyonları

1.2.2.7.1. Halka oluşumu içeren reaksiyonları

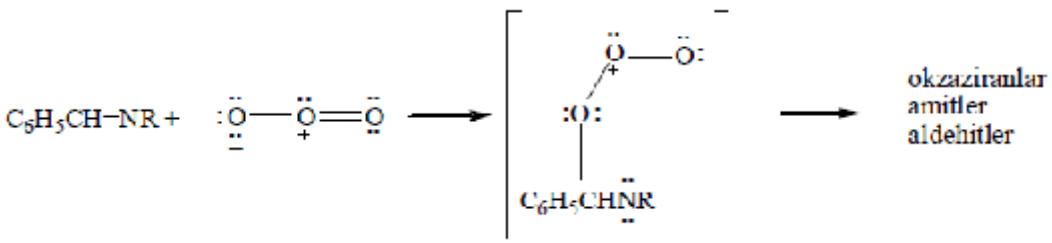
Fenil izosiyanat ve N-benzilidenetilamin aşağıda gösterildiği gibi 200 °C'de reaksiyon verirken, N-benzilidenpropilamin 2 mol hidrosiyanik asitle muamele edildiğinde 1-propil-6-fenil-2,4-diketoheksahidrosiyaniden elde edilir.



Şekil 1.2.19. Halka oluşum reaksiyonu

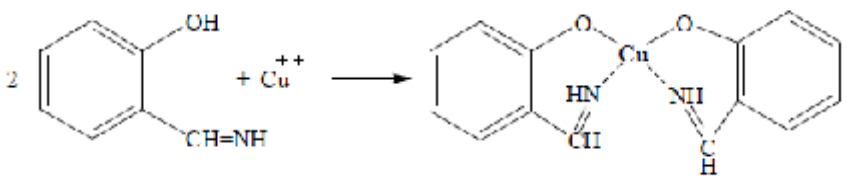
1.2.2.7.2. Halkalaşma dışındaki reaksiyonları

Alifatik ketiminler 375 ^{o}C'de kuvars (SiO_2)'den, doymamış iminler ve amonyak ise 300-400 ^{o}C'de Cu–Zn yada Ag–Zn katalizörlerinden geçirildiğinde nitrilleri verirler. N-benziliden-t-butilamin'i etil asetatta sodyum NaOH ile muamele ettirerek %24 verimle N-t-butilbenzamit, %15 verimle 2-t-butil-3-feniloksaziran ve %40 verimle benzoik asit vermesi için ozonlaştırmıştır. N-sikloheksilidenizobutilamin ve ozon siklohekzanon'la %50 verimle elde edilen yarılma ürünü verir. Benzer bir şekilde N-benzilidenanilin yüksek verimle benzaldehit'i verir. Her iki örnekte okzaziranların kararsız olduğu bilinmektedir. Bu sonuçlarla ozonun elektrofilik reaktif olmasından çok nükleofilik reaktif olarak davrandığı anlaşılmıştır.



Şekil 1.2.20. Ozonun nükleofilik reaktiflik reaksiyonu

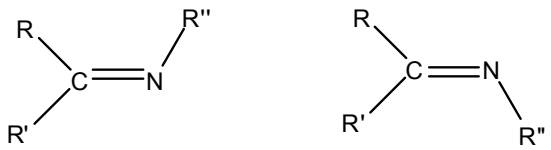
İminler, karbonil bileşiklerinin oluşturduğu komplekslere benzer kompleks oluşumu gösterirler. Metallerle beş yada altı üyeli karakteristik halka oluşumuna sahiptirler. Halka bir ya da iki çift bağ içerir.



Şekil 1.2.21. Salisilaldehit iminlerinin metallerle oluşturduğu kompleks

1.2.2.7.3. İmin bileşiklerinin syn–anti izomerizasyonu

İminlerin çift bağa sahip olması geometrik izomerinin olabileceğini gösterir. N-salisiliden- p-karbometoksianilin 145 ^{o}C'de eriyen yeşil iğneli kristaller olarak bulundu. Bu yeşil kristaller ışığa maruz kaldığında 259 ^{o}C'de eriyen turuncu–kırmızı kristallere dönüştü. Bu da, bileşiğin syn–anti izomerlerinin izolasyonu olarak belirtildi.



Şekil 1.2.22. Schiff bazlarının izomerizasyonu

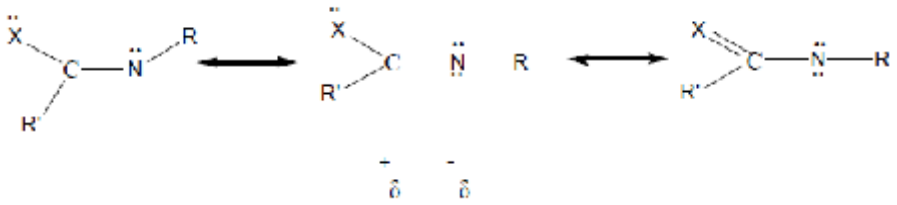
Daha sonraları ise bu durum, geometrik izomerlerden değil de polimorfizmden kaynaklanan bir sonuç olarak savunuldu. Bu görüş sübstitüe benzilidenanilinlerin dipol momentinin sadece anti formunun varlığını gösterdiğinde doğru olarak kabul edildi. N-salisiliden p-karbetoksianilin'in kırmızı ve sarı formlarının dipol momenti aynı bulunmuştur, bu yüzden iki formda olmasına rağmen tek geometrik izomeri göstermiştir. İminlerin syn–anti formlarının izole edilememesi karbon ve azot arasındaki çift bağın kolaylıkla dönmesinden kaynaklanır. Bu muhtemelen polarizasyon ile imino bağlanmasının çift bağ karakterinin daha çok azalmasına neden olan karbona benzeyen azotun elektronegativitesinden meydana gelmektedir.



Şekil 1.2.23. Schiff bazına ait elektron dağılımı

Azoksibenzen kararlı izomerler verir. İmino grubu içeren pek çok madde syn–anti izomerlerine sahiptir. Oksimler, semikarbazonlar ve N-kloro yada bromo iminler kararlı iki formda bulunurlar. İmino grubundaki azota bağlı elektronegatif grubun varlığında, takip eden rezonans yapılardaki negatif değişimler yüzünden oluşan elektrostatik itmeyle meydana gelen polarizasyonun azaldığı çıkartılabilir. Bu imino

gruplarına daha fazla çift bağ karakteri verir ve ayrılabilir geometrik izomer oluşumuna müsade eder. Bunun aksine; imino karbonundaki elektronegatif bir grup içeren imin klorürler daha kararlı bir anti konfigürasyon oluştururlar. Bu gruplar rezonansları ile imin gruptaki polarizasyonu kolaylaştırırlar (Layer, 1963).



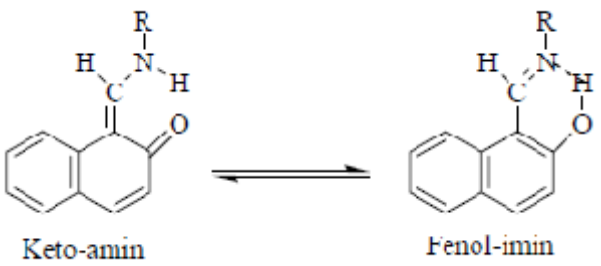
Şekil 1.2.24. İmin gruplarının polarizasyonu

1.2.3. Schiff bazlarında gözlenen bazı özellikler

Schiff bazlarının yapılarını tautomerik transformasyonlar ve farklı tiplerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir.

1.2.3.1. Tautomerleşme

Tautomerik dönüşüm, kimyasal bağların oluşumu ve/veya ayrılmasını içeren ve biçimsel olarak tek moleküler sistemde dinamik bir yöntemdir. Schiff bazlarının tautomerizm özellikleri termokromik ve fotokromik karakteristiklerini ayırt etmekte önemli bir rol oynar (Hökelek ve ark. 2004). Orto hidroksi grup içeren aldehitlerden oluşan Schiff bazlarında fenolimin, keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik form mevcuttur [Salman ve ark. 1990]. Bu tip tautomerik formun varlığı ^{13}C-NMR, ^{1}H-NMR, UV spekroskopik yöntemleri ve X-ışınları kristallografisi metodu ile belirlenmiştir [Hökelek ve ark. 2004; Ünver 2001; Yıldız ve ark. 1998].



Şekil.1.2.25. Keto-enol tautomerizmi

Tautomerizm kelime anlamı olarak Latince tauto (aynı) ve meros (parça) kelimelerinin birleşmesiyle oluşmuş bir tür konum izomeridir. Tautomerler, atomların farklı bir düzende yerleşmiş olmalarına rağmen, birbirlerine hızlı bir şekilde dönüşebilen izomerlerdir. Bu tür izomerlerin özelliği, yapıdaki bir atom veya grubun farklı konumlarda olmasıdır [Mc Murry 1988].

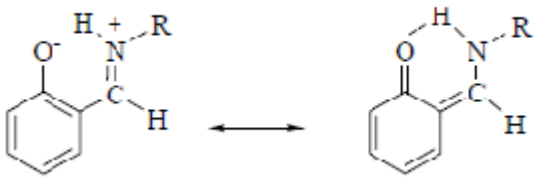
Bir molekül için dengede olan yapısal izomerler olarak da tanımlanan tautomerizm ile izomerizm arasında kesin bir sınırlama yoktur. Ancak, izomerlerin birbirine dönüşümü, tautomerlerin birbirine dönüşümünden çok daha zor ve yavaştır [Katrıtzky ve ark. 1989].

1.2.3.2. Schiff bazlarında tautomerizm

Schiff bazlarının bazıları proton transferinden kaynaklanan keto-enol tautomerizmi özelliğini göstermektedir. Genellikle *orto* hidroksi grup içeren aldehitlerden oluşan bu tür bileşiklerde fenol-imin, keto-amin olmak üzere iki tip tautomerik form mevcuttur (Salman 1990). Schiff bazlarındaki tautomerizmin varlığı birçok yöntemle belirlenebilmektedir. Katı halde ve çözeltide IR, UV ve ^{1}H, ^{13}C-NMR spektroskopisi ve X- ışınları kristolografisi yöntemleri ile belirlenmiştir [Hökelek ve ark. 2000; Yıldız ve ark. 1998; Gavranic ve ark. 1996; Walsh 1995; Salman ve ark. 1991].

2-Hidroksi naftaldehit ile hazırlanan bileşiklerin polar ve apolar çözücülerde UV-görünür bölge spektrumları alınarak yapılan çalışmalarda[Walsh 1995; Calligaris ve ark. 1972], polar çözücülerde 400 nm üzerinde yeni bir band gözlenmiştir. Fakat apolar çözücülerde bu bandın varlığına rastlanmamıştır. Keto-amin tautomerisinin, 2-hidroksi naftaldehit ve anilinden hazırlanan Schiff bazlarında gözlenen bir tautomer olduğu, salisilaldehid ve anilinden hazırlanan Schiff bazlarında ise hem polar hem de apolar çözücülerde alınan spektrumlarda 400 nm üzerindeki dalga boylarında bu yeni bandın ortaya çıkmadığı bulunmuştur. Ancak salisilaldehid türevi Schiff bazlarında asidik çözeltilerde alınan spektrumlarında 400 nm üzerindeki bu bandın çıktığı görülmüştür [Ledbetter 1982]. Koll çalışmasında, keto yapıda Schiff bazlarının zwitter iyonik yapıdan daha az olduğunu göstermiştir. Schiff bazlarda çözücü polaritesinin artması ile UV-Vis spektrumunda bazı değişiklikler elde edilmiştir. Proton transfer formları uzun dalga absorpsiyon bandlarını ortaya çıkartmaktadır (Koll 2003). Bu durumda güçlü asit ve baz çözeltilerinde uzun dalga absorpsiyonu görülmektedir.

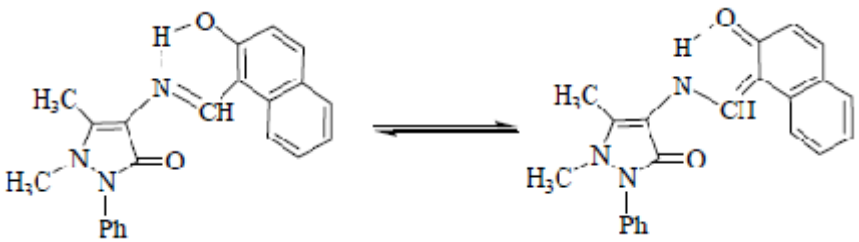
Bruynel ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışmalar sonucunda, değişen pH aralığında sulu çözeltilerde Schiff bazlarının uzun-dalga absorbsiyonu gösterdiği bulunmuştur (Bruynel ve ark. 1966). Bu durum Şekil 1.2.26'de gösterildiği gibi, keto valens ve zwitter iyonik yapılar arasında gerçekleşen rezonans yapı ile açıklanmaktadır (Koll 2003).



zwitter iyonik form keto form

Şekil 1.2.26. Keto-form ile zwitter iyonik-form arasındaki rezonans yapı

Heterosiklik Schiff bazlar etkin biyolojik aktivitelere sahip olmasına rağmen bu bileşiklerin spektroskopik çalışmaları oldukça azdır. Issa ve arkadaşları naftaldehit ve benzaldehit türevleri ile 4-aminoantipiridin'den (Şekil 1.2.27) sentezledikleri bir seri Schiff bazlarının tautomerik özelliklerini UV-Vis., IR, ^{1}H NMR ve floresans spektroskopi yöntemleri ile incelemişlerdir. UV-Vis. absorpsiyon bandları karşılıklı elektronik geçişleri belirlerken, IR bandları ve ^{1}H NMR ise tanısal verileri göstermektedir (Issa ve ark. 2005).



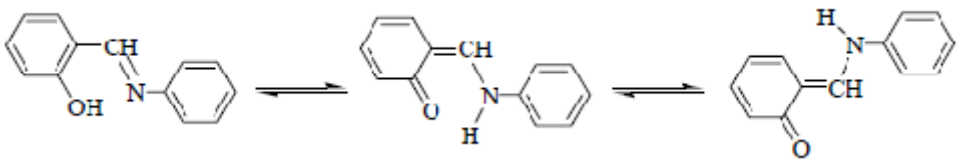
enol-imin (a) keto-amin (b)

Şekil 1.2.27. Schiff bazı keto-enol tautomerizmi

Enol-form (a) kısa-dalga boyu absorpsiyonu, keto-form ise (b) uzun-dalga boyu absorpsiyonu, olarak belirlenmiştir (Şekil 1.2.27) (Bruyneel ve ark. 1966).

Proton tautomerizmi, Schiff bazlarının elektronik yapılarına bağlı olarak ilginç fotokromik ve termokromik özellikler göstermelerine neden olmaktadır. Bu özellikler kristal halde aromatik Schiff bazları için yaygın bir şekilde çalışılmış (Durrve Bouas-

Laurent 1990; Kawato ve ark. 1999). Fotokromik davranış, bileşiklerin farklı moleküler ya da elektronik konfigürasyonlara sahip iki farklı durumda bulunabilme yeteneklerinden kaynaklanır. Fotokromik bileşikler, uygun dalga boyunda elektromanyetik ışımaya maruz kaldıklarında renklerinde ya da genel olarak absorpsiyon spektrumlarında değişim gösterebilirler ve tersinir olarak karanlıkta bulunduklarında ya da farklı dalga boyunda ışımaya maruz kaldıklarında ise orjinal renklerini yeniden kazanırlar (Pieroni 1998). Termokromizm ise, ısı değişiminin neden olduğu maddenin renginde meydana gelen tersinir değişimdir. Sıvı kristaller ve löko boyalar termokromiklerin iki tipidir. En ünlü termokromik kullanım alanı 1970'li yıllardaki sıvı kristaller olmuştur (Brown 1971). Genel olarak termokromik moleküller düzlemsel sistemler iken, fotokromik moleküller ise düzlemsel olmayan sistemlerdir (Hoshino 1988; Gündüz 1993). Termokromik bileşiklerde renk değişimi -CH=N- bağına bağlı *cis* ya da *trans* konumda olabilen (keto-amin ve enol-imin tautomer yapıda molekül içi proton transferi ile oluşan) –OH ve –NH formları arasındaki tautomerik dengeden kaynaklanır (Şekil 1.2.28). Bu tür maddeler UV ışığı ile ışınlama yaparak c*is-trans* izomerizasyonu sonucu fotokromizme sebep olabilirler (Ferringa ve ark. 1993; Rontoyianni ve ark. 1994).



enol-imin *cis* -keto-amin *trans* -keto-amin

Şekil 1.2.28 Anilinlerin fotokromizm ve termokromizm'de üç özel moleküler yapıları

1.2.3.3. Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı

Hidrojen bağları moleküller arası olabildiği gibi molekül içi de olabilir. Orto hidroksi grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı (N-H····O veya N····H-O) iki tiptir. İmin grubuna göre orto pozisyonunda bulunan OH grubu ile imin azotu arasındaki kısa hidrojen bağları, molekülün stereokimyasına bağlı olarak oluşmaktadır. Hidrojen atomu OH grubuna göre bulunduğu bazı mesafelerde, tamamen azot atomuna transfer olmaktadır. Diğer bir

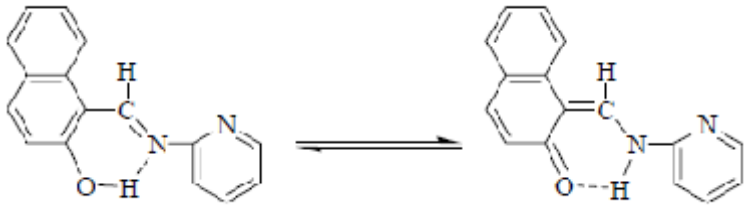
ifadeyle, enol-imin↔keto-amin dengesi baskın olarak keto-amin tarafına kaymaktadır (Şekil 1.2.29) [Walsh 1995; Ledbetter 1982].



fenol-imin keto-amin

Şekil 1.2.29. Orto hidroksi grubu içeren Schiff bazlarında enol-imin↔keto-amin dengesi

Hidrojen bağının tipi molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlı durumda bulunan sübstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca, kullanılan aldehitin türüne bağlıdır. X- ışınları kristallografisi yöntemi ile 2-Hidroksi-1-naftaldehit'ten oluşan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda çok kuvvetli O···H-N şeklinde hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tür hidrojen bağının sonucu olarak bileşik keto formuna kaymaktadır (Şekil 1.2.30) (Ünver ve ark. 2005).



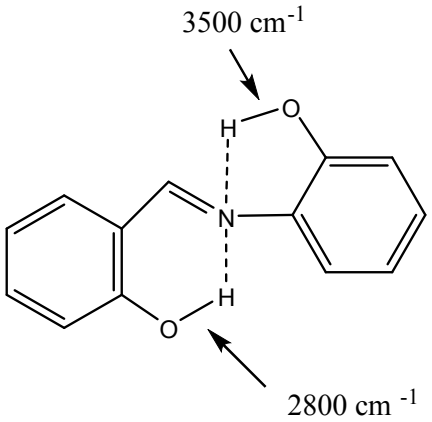
enol-imin keto-amin

Şekil 1.2.30. Hidrojen bağı yapmış enol-imin ve keto-amin tautomer yapıları

Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1,262 Å iken keto-amin formunda C=O bağının uzunluğu 1,222 Å olarak bulunmuştur [Gavranic ve ark. 1996]. Ayrıca, bu etkiden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı gözlenmiştir. Hidrojen bağının varlığı IR, ^{13}C, ^{1}H-NMR spektroskopi yöntemleri ile bulunmuştur. IR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşiklerde 3600 cm^{-1} de görülen OH gerilme titreşimi, hidrojen bağı oluşturmuş bileşiklerde 2300-3300 cm^{-1} arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenmiştir [Freedman 1961].

Yapısında OH grubu bulanan Schiff bazlarında Şekil 1.2.31'de görüldüğü gibi, molekül içi hidrojen bağı oluşması ile beşli ya da altılı yalancı (Pseudo) halka oluşturabilecek yapılar gözlenmiştir. Altılı halkanın, beşli olana göre daha kuvvetli

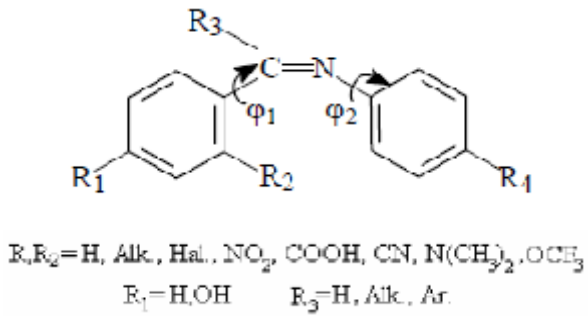
olduğu sonucu spektroskopik yöntemlerle bulunmuştur (Garnovskii ve ark. 1993). Bu tür bileşiklerin IR spektrumlarında iki ayrı O-H gerilme titreşimi görülür. Proton verici OH grubu 2800 cm^{-1}'de, proton alıcı OH ise 3500 cm^{-1}'de absorbsiyon yaptığı bildirilmiştir (Köseoğlu 1991).



Şekil 1.2.31 İki –OH grubu içeren Schiff bazlarında 6- ve pseudo 6- üyeli halka oluşturan molekül içi H bağı

1.2.3.4. Schiff bazlarının stereokimyası

Schiff bazlarının enerjisel olarak tercih edilen konformasyonu düzlemsel olmayan (nonplanar) konformasyondur. Şekil 1.2.32'de gösterildiği gibi N-Ar sübstitüe olanlar genellikle C=N düzlemi ile φ_2 açısı ile döndürülmüş iken aldehit, azometin grubu ile aynı konumdadır (φ_1=0°). Bu konformasyon, kuantum mekaniği hesaplamaları ile de doğrulanmıştır (Garnovskii ve dig., 1993).



Şekil 1.2.32. Schiff bazlarının konformasyonu

Schiff bazlarının düzlemsel olmayan (nonplanar) yapıları, sterik ve elektronik etkilerin toplamı ile hesaplanabilmektedir. Örneğin, amin tarafındaki R_4 grubu (Şekil

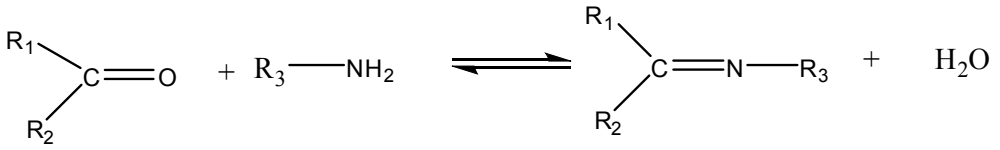
1.2.32) elektron çekici bir grup ise φ_2 açısı büyümekte, elektron verici bir grup ise φ_2 açısı küçülmektedir. o-Hidroksi sübstitüe olan Schiff bazlarında OH grubu molekülün konformasyonuna az bir etki yapmaktadır. Örneğin, N-fenilbenzaldiminde (R_2: H) φ_2 açısı 55.2° iken, N fenilsalisil-aldiminde (R_2:OH) bu açı 49° olarak bulunmuştur. Bu açı katı halde ve çözeltide pek değişmemektedir. N-Fenil-2-hidroksi-1-naftaldiminin açısı kristal halinde 41.3° iken, dioksan çözeltisinde 48° olarak ölçülmüştür. Schiff bazlarının yapılarını tautomerik transformasyonlar ve farklı türlerde oluşan hidrojen bağları belirlemektedir.

1.2.3.5. Schiff bazlarının termokromik ve fotokromik etkileri

Katı hal çalışmalarında Schiff bazı bileşiklerinin aldehit tarafında orto konumunda hidroksil grubunun varlığı hem termokromik (ısıyla renk değiştirme) hem de fotokromik (ışıma ile renk değiştirme) etkilerin temel şartı olarak kabul edilebilir. *o*-Hidroksi Schiff bazlarının büyük bir bölümü ışık ve ısı etkisiyle proton transferi meydana getirirler. Bu özellikleri onların fotokromizm ve termokromizm göstermesine neden olmaktadır. Schiff bazlarının fotokromizm ve termokromizm göstermesinin tek nedeni proton transferi değildir. Kristal ve moleküler yapının bu özelliklerine etkisi büyüktür. Termokromizm gösteren Schiff bazları düzlemsel bir yapıya sahiptir ve sıkı bir biçimde istiflenirlerken, fotokromizm gösteren bileşikler düzlemsel olmayıp daha gevşek bir biçimde istiflenmişlerdir.

1.2.3.6. Schiff bazlarının hidrolizi

Schiff bazlarının oluşum reaksiyonuna göre reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır (Şekil 1.2.33). Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle ortamın susuz olması gerekmektedir. Denge su kaybıyla sağa kayabilir. Bu nedenle azeotropik damıtma ya da Na_2SO_4 gibi nem çekici maddelerle denge sağa kaydırılır. Azeotropik damıtma yapabilmek için kondenzasyonlar genellikle su ile azeotropik bir karışım yapabilen (etanol vb.) bir çözücüde yapılır.

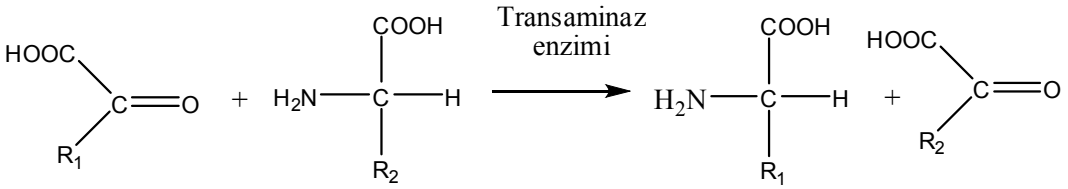


Şekil 1.2.33. Hidroliz reaksiyonu

Azot atomunda en az bir tane ortaklanmamış elektron çifti içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmeyeceği için yüksek verimle izole edilebilirler. Çünkü azot atomuna elektronegatif bir sübstitüent bağlanmış olması iminlerin termodinamik kararlılıklarını hissedilir derecede artırır.

1.2.3.7. Schiff bazlarının biyolojik aktiviteleri

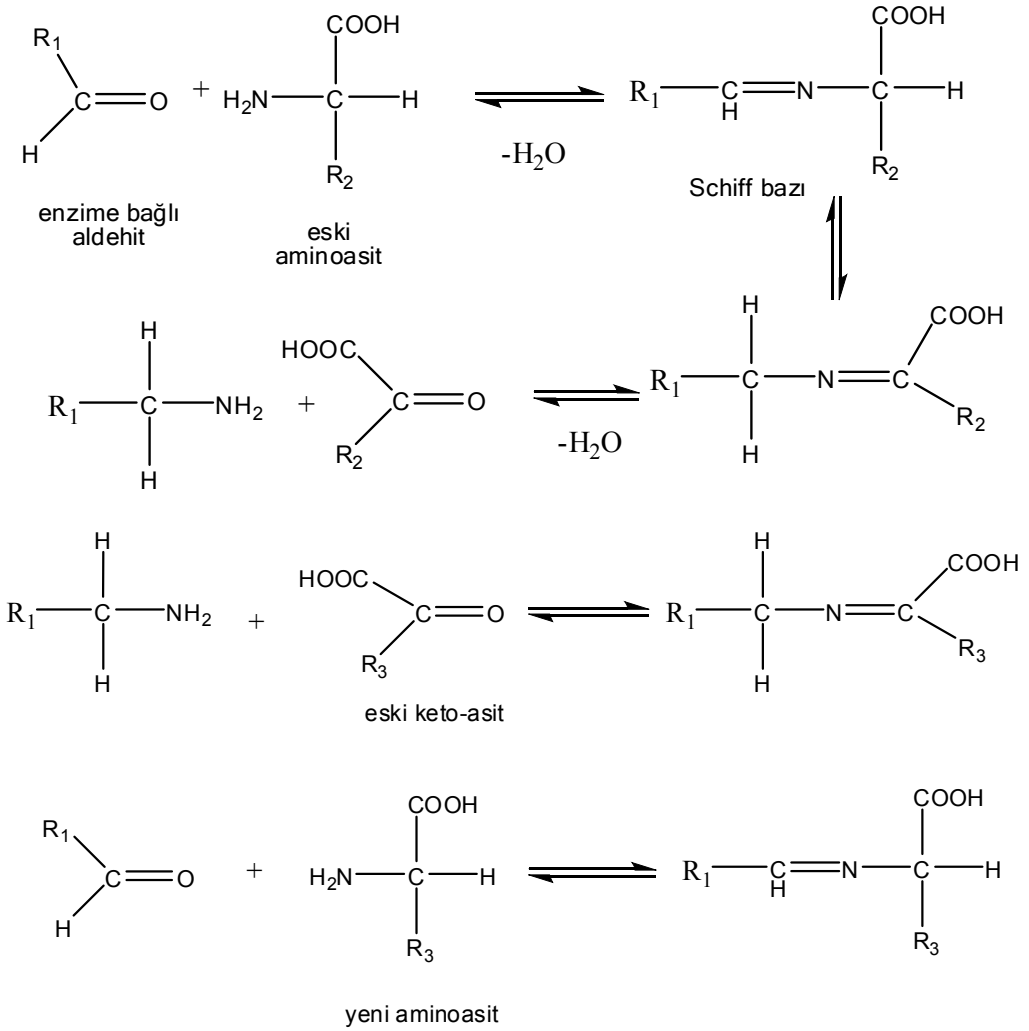
Schiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri aminoasit biyosentezinde oynadıkları roldür. α-Amino asitlerin ($RCH(NH_2)COOH$) biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir. α-Amino asitler, organizmada proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda amino asit içermemesi halinde organizma ihtiyaç fazlası bir amino asidi transaminasyon tepkimesiyle gereksinim duyduğu amino aside dönüştürür. Bu işlemde ihtiyaç fazlası amino asidin amino grubu bir keto-aside taşınır.



keto-asit aminoasit aminoasit keto-asit

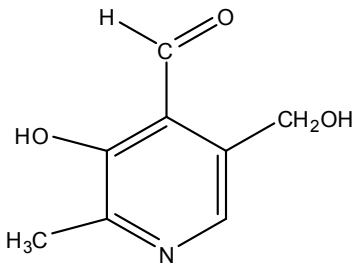
Şekil 1.2.34. Transaminasyon tepkimesi

Organizma için çok önemli olan bu transaminasyon tepkimesinin bir dizi Schiff baz ara ürünü üzerinden yürüdüğü düşünülür.



Şekil 1.2.35. Transaminasyon tepkimesi mekanizmasında Schiff bazı ara ürünleri oluşumu

Ayrıca Schiff bazı verebilen n-alkil-salisilaldehit yapısı pridoksal gibi önemli özellikleri olan temel moleküllere ışık tutmuştur.



Şekil 1.2.36. Pridoksal (B6 Vitamini)

Pridoksal, fosfat ile birleşerek pridoksal fosfatı oluşturur. Bu pridoksal fosfatın aldehit grubu ile enzim içindeki amino asit, bir Schiff bazı meydana getirir(Köksal, 1996). Ayrıca fosfat grubu da enzimin başka bir yerine bağlanır. Bu şekildeki bir enzim sistemine bir aminoasit etki ederek Schiff bazı bağını açar ve kendisi bağlanır. Böylece yeni bir Schiff bazı oluşur. Oluşan Schiff bazı hidroliz olarak amino asitlerden bir keto-asit, pridoksal fosfattan pridoksamin oluşturur.

1.2.3.8. Fiziksel özellikleri

Kristal halde olan sübstitüe N-salisilidenanilin gibi bazı iminlerin de fototropi ve termotropi özellik gösterdiği belirtilmiştir. İminlerin UV ve görünür bölge spektrumları, iminlerin üzerindeki sübstitüentlere bağlıdır. N-alkilidenalkilamin'lerin pek çoğunun da 1670 cm^{-1} Raman çizgisinin yanında yükseliş gösterdiği belirtilmiştir. İminler aynı bölgede Raman çizgisine sahiptir. C=C ve C=O karakteristik frekanslarıyla karşılaştırıldığında yakın değerler verdikleri bulunmuştur (C=C: 1600-1650; C=N: 1650-1670; C=O: 1710-1750 $\Delta\upsilon$, cm^{-1}). İminlerin C=N bağ mesafesi, genellikle ketonların C=O bağ mesafesi ile karşılaştırılması sonucu Raman spektrumlarından bulunmuştur. C=O bağı için ortalama uzaklık 1.215 A^o değerine yakındır. Bu yüzden iminler de kovalent bağlı ve bağ mesafesinin 1.24 A^o olduğu düşünülür. İminlerin IR spektrumlarında R_2C=NH tipindeki tüm dialkil ketiminler C=N bağı için 6.08–6.10 μ bölgesinde absorbsiyon gösterirlerken, konjuge diaril ketiminler 6.24 μ'den daha yüksek dalga boyunda absorbsiyon gösterir. Eğer aril grupları halojen gibi deaktifleyici gruplar ile sübstitüe ise konjugasyondaki azalma absorbsiyon dalga boyundaki azalma ile sonuçlanır. Benzer olarak aril-alkil ketiminler genellikle dialkil ve diaril ketiminlerin arasındaki bir değerde absorbsiyon gösterir. Ketonun absorpsiyonu ondan oluşan imininkine göre daha düşüktür. N–H bağının absorbsiyonu 3.09–3.12 μ arası bölgede oluşur. Çeşitli N-benzilidenanilin'lerin C=N gerilme frekansları 1613–1631 bölgesinde orta yoğunlukta cift bağ gerilmesi olarak bulunur. Alifatik aldiminlerin C=N bağının dipol momentinin 1.4 D olduğu ve bu değerin ketonların dipol moment değeri olan 2.5 D'den düşük olduğu belirlenmiştir. C=N bağının bağ enerjisi Pauling tarafından 94 kcal, Palmer tarafından 132 kcal ve Syrkin tarafından da 139.5 kcal, molar kırınımı ise von Auwers tarafından 1.26 olarak verilmiştir (Layer, 1963).

1.2.3.9. Schiff bazlarının IR spektrumları

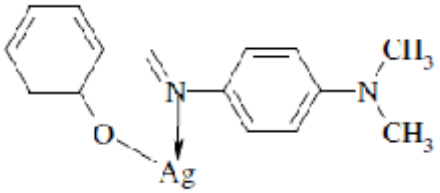
Azometin (>C=N-) grubunun absorbsiyonu 1689-1471 cm^{-1} bölgeleri arasında gözlenmektedir. C=N gerilme titreşimi, değişken şiddette olmakla beraber, C=C gerilme titreşimlerinden daha şiddetlidir. *o*-Hidroksi Schiff bazlarında *keto* formunun delokalize π bağı taşıyan karbonil C=O grubundan kaynaklanan keskin bandlar 1600 cm^{-1}'den daha büyük değerde gözlenmektedir. 5-Nitro-*N*-salisilidenetilamin üzerine yapılan çalışmalarda asetonitril içerisinde alınan spekturumda karbonil frekansının 1680 cm^{-1} geldiği gösterilmiştir. Bu da *keto* karakterin artmasıyla karbonil frekansının yükseldiğini göstermektedir. IR spektrumlarında azometin grubu dışında moleküle bağlı diğer grupların titreşimlerini de gözlemek mümkündür. Nitro grubunun bağlı olması durumunda 1550- 1500 cm^{-1} ve 1360-1290 cm^{-1} bölgesinde iki kuvvetli absorbsiyon gösterir. Molekül içi hidrojen bağlı sistemlerde 3200-2500 cm^{-1} arasında zayıf ve yayvan bir pik meydana gelirken moleküller arası hidrojen bağlı sistemlerde 3550-3450 cm^{-1} arasında absorbsiyon gözlenmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimleri 3100-3000 cm^{-1} bölgesinde ortaya çıkarken aromatik C=C gerilme titreşimleri 1600-1585 cm^{-1} ve 1500- 1400 cm^{-1} bölgesinde ve CH_2 için alifatik C-H asimetrik gerilmesi 2926 cm^{-1} ve simetrik C-H gerilmesi 2853 cm^{-1}, CH_3 için asimetrik C-H gerilmesi 2962 cm^{-1} ve simetrik C-H gerilmesi 2872 cm^{-1} gözlenir. Aromatik halkaya klor bağlanmasıyla oluşan C-Cl bağı gerilme titreşimi 1096-1089 cm^{-1}, florun varlığında C-F gerilme titreşimi 1250-1100 cm^{-1}, C-Br gerilme titreşimi 1090-1025 cm^{-1} ve C-I gerilme titreşimi de 1080-1025 cm^{-1} aralığında gelmektedir.

1.2.4. 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.

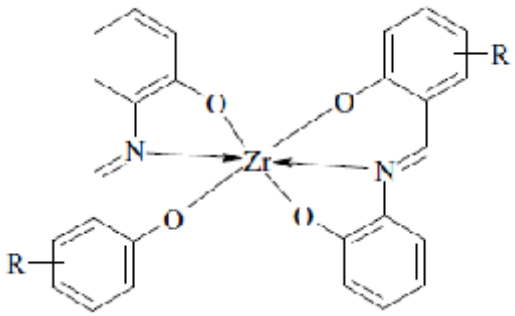
a) N-O Tipi Schiff Bazları

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).



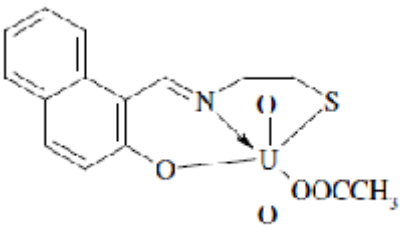
b) O-N-O Tipi Schiff Bazları

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).



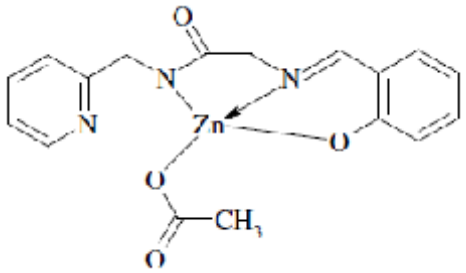
c) O-N-S Tipi Schiff Bazları

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



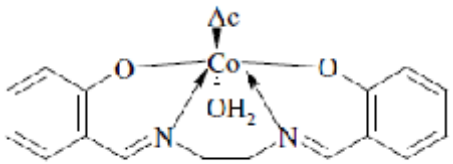
d) N-N-O Tipi Schiff Bazları

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).



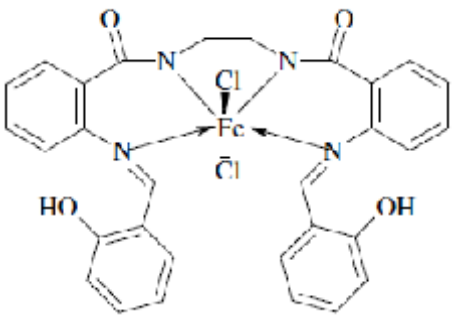
e) O-N-N-O Tipi Schiff Bazları

Sübstitüe salisilaldehitten türeyen Schiff bazları bu gruba girer. En tanınmış üyesi salen'dir. Etilendiamin ile salisilaldehitin kondenzasyon ürünü olan salen, Co^{2+} 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).



f) N-N-N-N Tipi Schiff Bazları

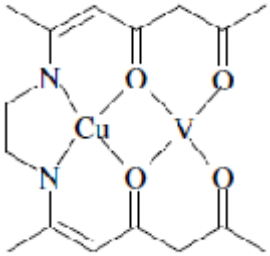
Bu gruba N,N'-bis(2-aminobenzoil)etilendiamin ile salisilaldehitten olusan N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoil)etilendiamin'in Fe^{2+} kompleksi örnek olarak verilebilir (Okur ve Bekaroglu, 1981).



g) Compartmental türündeki Schiff bazları

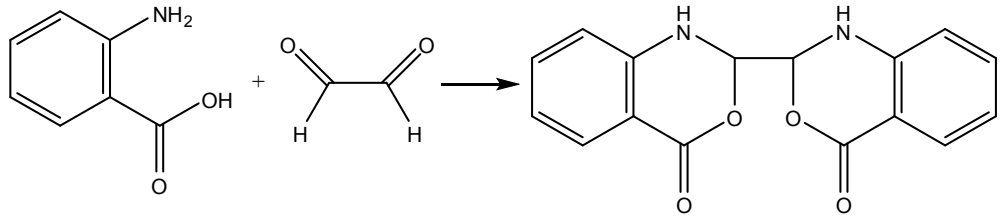
Ayrıca Schiff baz ligandları Mn(II)-Mn(II) ya da Mn(II)-Mn(III) metalleri gibi iki metali bir arada tutabilirler. Metalleri yan yana tutabilen ligand çesitleri"Compartmental"

olarak adlandırılır. Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların alfa, omega-etilendiaminlerle kondensasyonu sonucu elde edilebilir (Koç, 2006).



1.2.5. Schiff bazı ligandları

Bu ligandlar genelde N ve O dönor atomlarını ihtiva ederler Schiff bazları içinde en iyi ligandlar, imin grubuna orto- durumunda –OH, -NH_2, -SH ve –OCH_3 gibi gruplar bulunduranlardır (Jonathan 1970). Bunların reaksiyonları sonunda halkalar meydana gelir.



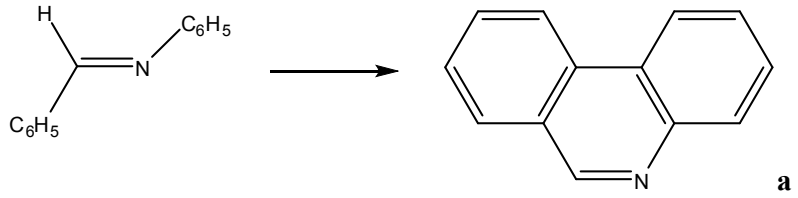
o-aminobenzoikasit diketon 2,2-bis(1,2-dihidro-4-okso-3,1) benzoksazin

Şekil 1.2.37. Ligand örnekleri

OH, -NH_2, -SH ve –OCH_3 gibi gruplar meta- durumunda ise yukarıda görüldüğü gibi halka oluşumu mümkün değildir.

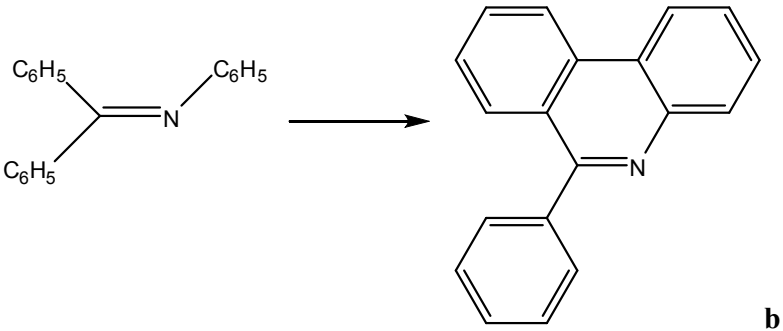
En iyi bilinen Schiff bazlarından bir tanesi bis(salisilaldehit)etilendiamin'dir. Bu bir asidik (iki OH grubu) ve dört dişli (2N, 2O) bir ligandtır. Diğer Schiff bazları mono-, di-, veya tetra- fonksiyonlu olabilir. Altı veya daha fazla dişli çeşitli dönor atomlarının kombinasyonlarına sahip olabilir.

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 çeşitleri "Comparmental" olarak adlandırılır. Bu tip ligandlar 1,3,5-triketonların α,ω-etilendiaminlerle kondensasyon elde edilebilir. Schiff bazlarının triazin yapılarına örnek vermek gerekirse *(*Şekil1.2.38.a,b*)*.



a

N-benzildinanilin Fenantridin



b

N-benzoditrianilin 2-Fenil fenantridin

Şekil1.2.38. a,b Schiff bazlarının halkalı yapıları

1.2.6. 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).

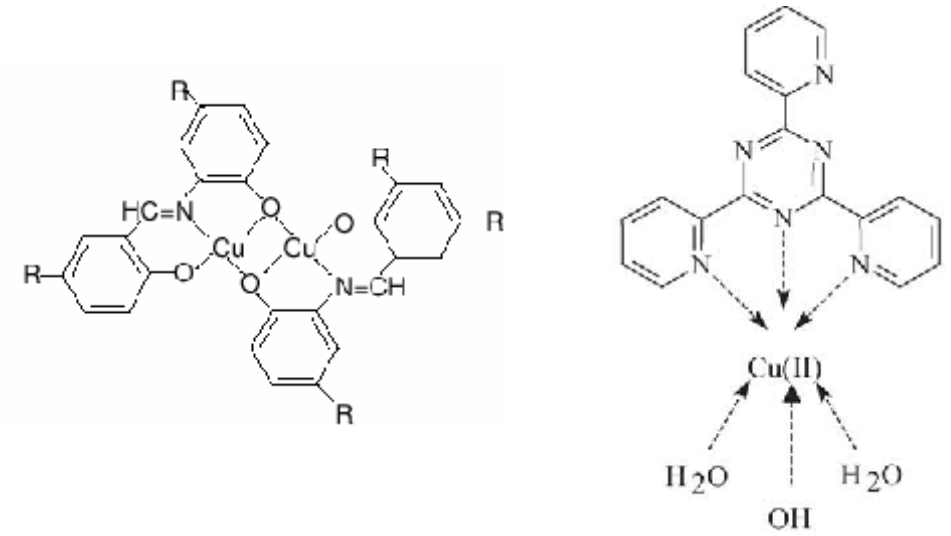
Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde 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 diğ., 1992).

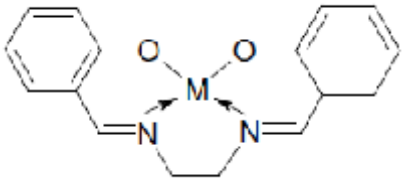
Geçiş metal iyonları ile sübstitüe ve ansübstitüe o-aminofenol ve 5-sübstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazlar incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür (Şekil 1.2.39.).



Şekil 1.2.39. Schiff bazı bakır kompleksinin dimer hali

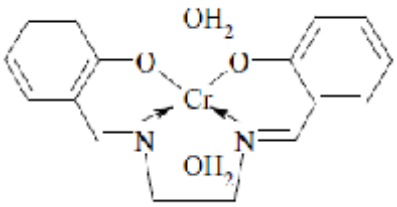
Gölcü ve diğerleri (2005) yaptıkları çalışmada yeni polidente Schiff bazları ile bunların Cd(II) ve Cu(II) komplekserini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin

kararlılık sabitlerini, potansiyometrik ölçümlerini ve biyolojik aktivitelerini incelemişlerdir (Gölcü ve diğ., 2005).



Şekil 1.2.40. Metal-salen kompleksi

Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri Bu tip komplekslere en iyi örneklerden birisi $[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksini verebiliriz (Şekil 1.2.41).

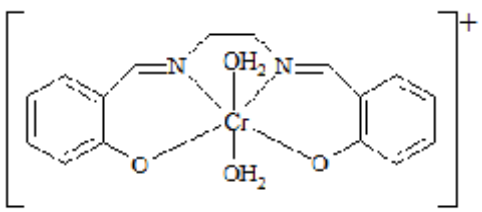


Şekil 1.2.41. $[Cr(Salen)(H2O)_2]^+$ kompleksi

$[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$kompleksindeki su molekülleri hafifçe oktahedral geometriyi bozmaktadır. Bu durum kristalografik verilerden tespit edilmiştir.

1.2.6.1. Bazı Schiff bazlarının katyonik kompleksleri

Bu tip komplekslere en iyi örneklerden birisi $[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksini verebiliriz (Şekil 1.2.42).

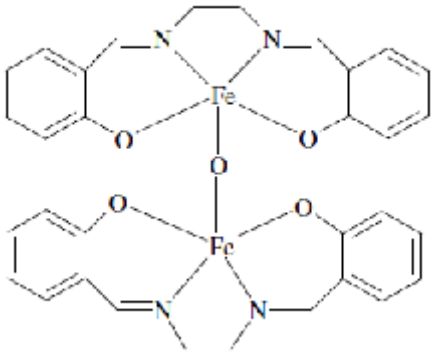


Şekil 1.2.42. Dört dişli salen katyonik kompleksi.

$[Cr(Salen)(H_2O)_2]^+$ kompleksindeki su molekülleri hafifçe oktahedral geometriyi bozmaktadır. Bu durum kristalografik verilerden tespit edilmiştir.

1.2.6.2. Bazı Schiff bazlarının köprü kompleksleri

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

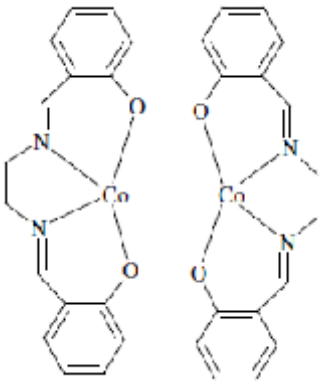


Şekil 1.2.43. Dört dişli salen köprülü kompleksi

Burada kareçiftpiramit yapıda bozulma meydana gelmiştir (Beşli koordinasyon).

1.2.6.3. Bazı Schiff bazlarının dimerik kompleksleri

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

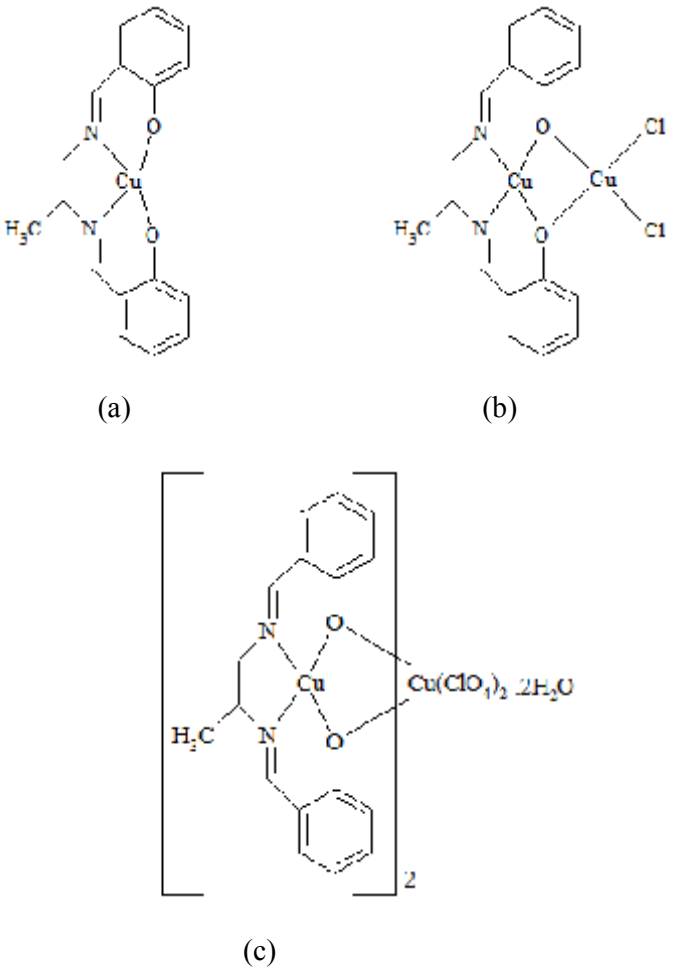


Şekil 1.2.44. [Co(Salen)] kompleksinin dimerik yapısı

1.2.6.4. 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 1.2.45.*a*'daki bakır

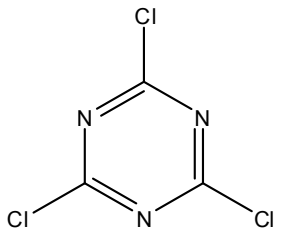
klorür ile reaksiyonundan, (Şekil 1.2.45.b)'deki binükleer kompleksinden ya da bakır perklorat ile reaksiyonundan trinükleer kompleksinden (Şekil 1.2.45.c) elde edilmiştir (Şekil 1.2.45.a,b,c).



Şekil 1.2.45. Salisilaldehit ve Cu kompleksleri

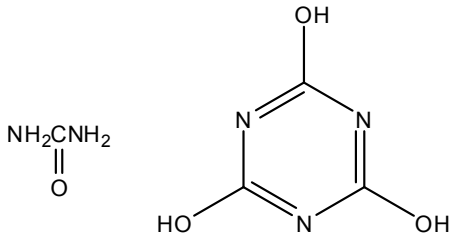
1.3. s-Triazinler

s-Triazinler, bir benzen halkasındaki üç karbonla N atomunun yer değiştirmesi sonucu oluşan molekülün adlandırılması ile ortaya çıkmıştır.



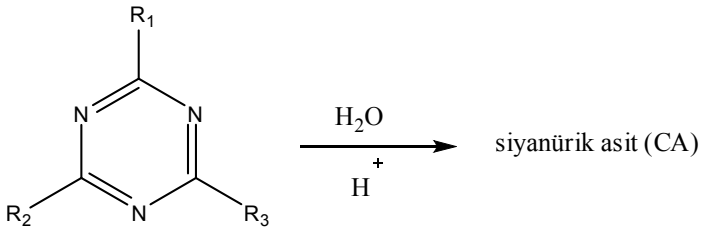
Şekil 1.3.1. s–Triazin molekülü

s-Triazinlere, aromatik halka numaralandırılması göz önüne alındığında 1,3,5-triazinde denir. Çok sık karşımıza çıkan siyanürik klorür olarak adlandırılmasının temel sebebi ise, maddenin siyanürik asitten (CA) yola çıkılarak elde edilmesidir (Şekil 1.3.2).



Şekil 1.3.2. Üre ve triazinin başlangıç maddesi siyanürik asit

Başlangıç materyali gibi bütün üre içeren ürünlerin ticari olarak elde edilme yönteminde temel basamak 200-300 ^{o}C' de ürenin birkaç saat ısıtılmasından meydana gelir. Ürenin diaminizasyonu ile CA oluşur. Siyanürik asit'in ticari önem arz eden yukarıdaki yöntemden hariç bir başka elde ediliş yolu ise; Ammelide ya da melamin' in %10-20' lik H_2SO_4 veya HCl çözeltisinde birkaç saat geri soğutucu altında kaynatılmasıyla olur (Şekil 1.3.3).



Melamin $R_1 = R_2 = R_3 = NH_2$
Ammeline $R_1 = R_2 = NH_2$, $R_3 = OH$
Ammelide $R_1 = NH_2$, $R_2 = R_3 = OH$

Şekil 1.3.3. CA oluşum reaksiyonları

1.3.1. s-Triazinin elde edilişi

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

$$\underset{\text{(CA)}}{C_3H_3N_3O_3} + 3PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{(CC)}}{C_3N_3Cl_3} + 3POCl_3 + 3HCl$$

Şekil 1.3.4. 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 1.3.5).

$$HCN + Cl_2 \longrightarrow ClCN + HCl$$
$$3ClCN \longrightarrow \text{siyanürik klorür}$$

Şekil 1.3.5. Siyano klorürden CC oluşma reaksiyonu

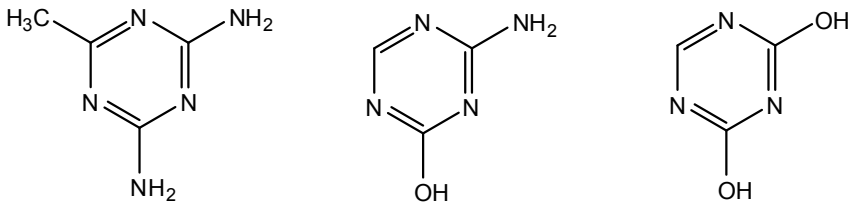
Karbonla yer değiştirmiş olan azot, halka elektronların sayısının artmasına sebep olur ki bu muhtemelen yüksek rezonans enerjisinin sonucudur. Böylece her azot atomu 2 fazla elektronu sahip s-triazin halkasına sunar. 6 bağ yapmış elektron ile 3 pi elektrona sahip olur. s-Traizin'in N atomlarından dolayı 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 süsseptibilite çalışmalarında s-triazinin bazı aromatik

özellikler gösterdiği saptanmıştır. Benzen ve türevlerinden daha az olmasına rağmen kuvvetli anistopiktir (Erden, 1995).

1.3.2. s-Triazin (1,3,5-triazin) türevleri

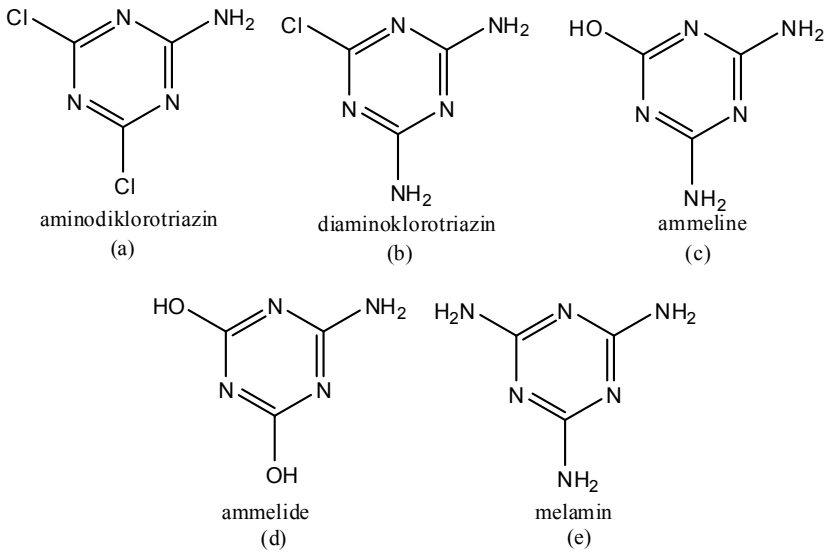
1,3,5-Triazin türevlerinin elde edilmesinde daha çok siyanürik klorür kullanılır (Barnelt, 1930). Guanamidler diamino-s-triazinlerdendir. Bilinen sentezlerinden birisi guanidin tuzlarının ısıtılması ile olur. Guanidin asetat, asetoguanamini verir (Şekil 1.3.6.(a)). Guanamindeki amino gruplarının biri yada ikisi de OH ile yer değiştirilebilir. Guanaminler, rezinlerin oluşumundan bileşimin parçası gibi geniş suretle kullanılırlar.



asetoguanamid (a) guanid (b) guanamid (c)

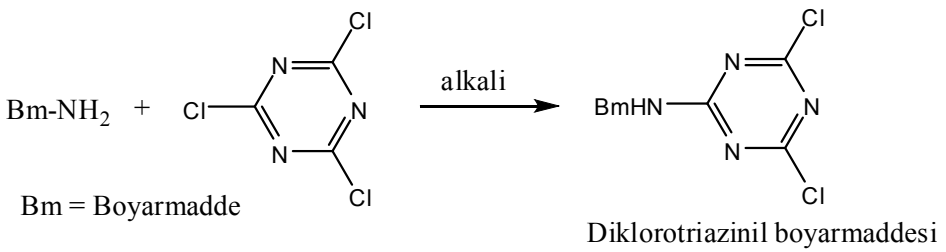
Şekil 1.3.6. asetoguanamid, guanid, guanamid

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 (Şekil 1.3.7.a) ve diamino klorotriazin (Şekil 1.3.7.b).Buna uygun olarak aminodihidroksi ve diaminohidroksi türevleride karşımıza sık çıkar. Ammeline (Şekil 1.3.7.c) ve ammelide (Şekil 1.3.7.d.) bilinenleridir.



Şekil 1.3.7. 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 (Şekil 1.3.8).

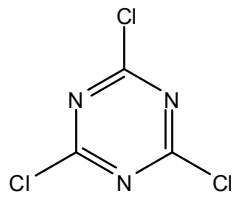


Şekil 1.3.8. Diklorotriazinil boyar maddesi

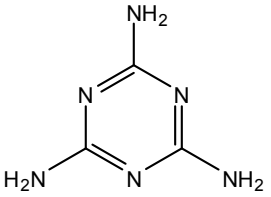
s-Triazin'in bir diğer ilginç türevi bir patlayıcı olan cyclotrimethylenetrinitramine (hexahydro-2, 4, 6-trinitro-s-triazin, Cyclonit, RDX). Hexamethylenetetramin ve %95-100'lük nitrik asit ile hazırlanır.

1.3.3. s-Triazinler'in sınıflandırılması

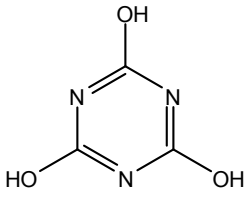
S-triazinler 2,4,6-trisübstütüe-1,3,5-triazin olarak adlandırılırlar. Bilinen en önemli triazinler Şekil 1.3.9. de gösterilmiştir.



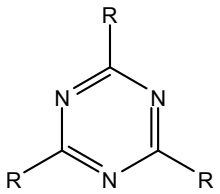
Siyanür klorür
2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin
(Trikloro-s-triazin)



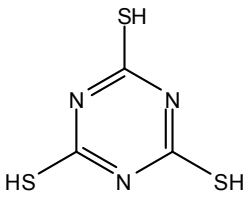
Melamin
2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin
(Triamino-s-triazin)



Siyanürik asit
2,4,6,-trihidroksi-1,3,5-triazin
(Trihidroksi-s-triazin)



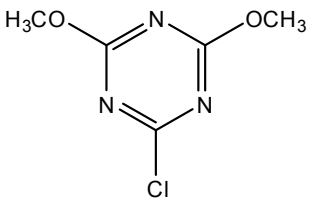
Trialkil siyanürat
2,4,6-trialkil-1,3,5-triazin
(2,4,6-trialkil-s-triazin)



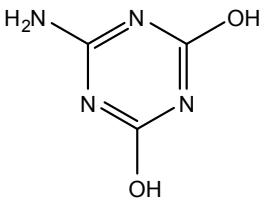
Trimerkapto siyanürat
2,4,6-trimerkapto-1,3,5-triazin
(2,4,6-trimerkapto-s-triazin)

Şekil 1.3.9. 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 Şekil 1.3.10 daki yapılar gösterilebilir.



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

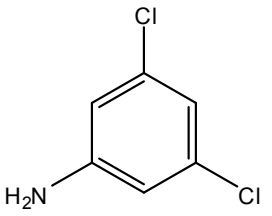


2,4-dihidroksi-6-amino-s-triazin

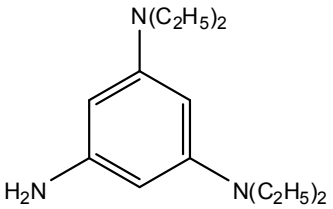
Şekil 1.3.10. Farklı fonksiyonel gruplu s-triazin molekülleri

s-Triazinlerin elementel analiz, IR ve ^{1}H-NMR spektrum sonuçlarına göre dört seri oluşturulabilir. Bunları bu şekilde gruplandırabiliriz (Şekil 1.3.11).

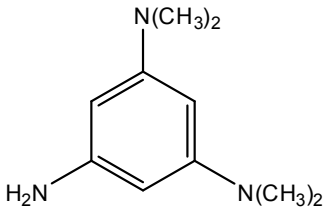
I.Seri: Monoamino-sübstitüye-s-triazinler:



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

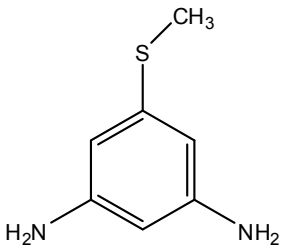


2-amino-4,6-bis(dietilamino)-s-triazin

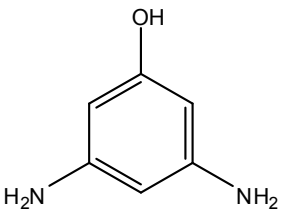


2-amino-4,6-bis(dimetilamino)-s-triazin

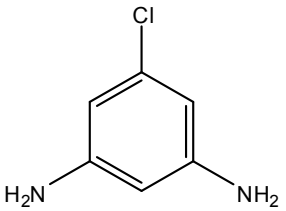
II.Seri: Diamino-sübstitüye-s-triazinler:



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

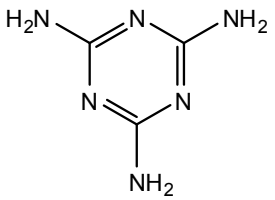


6-hidroksi-2,4-diamino-s-triazin

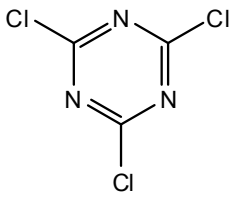


6-kloro-2,4-diamino-s-triazin

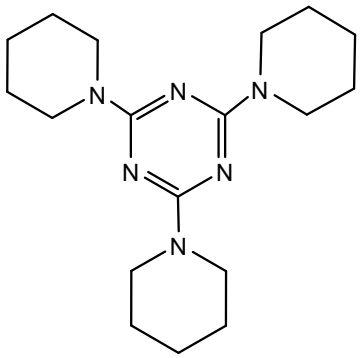
III. Seri: Simetrik-sübstitüye-s-triazinler:



Melamin

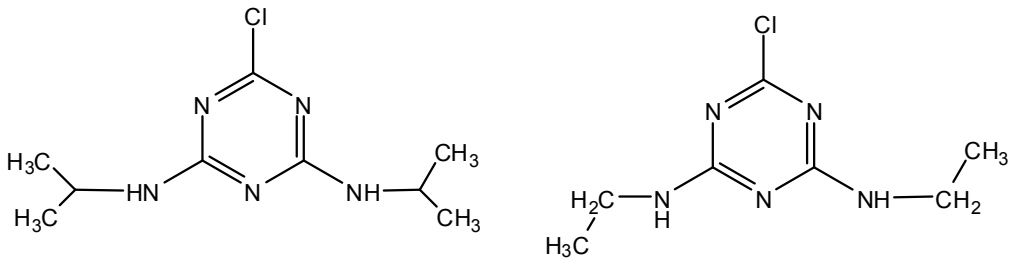


Siyanür klorür



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

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



Şekil 1.3.11. s-Triazin moleküllerinin sınıflandırmaları

1.3.4. s-Triazinlerin genel özellikleri

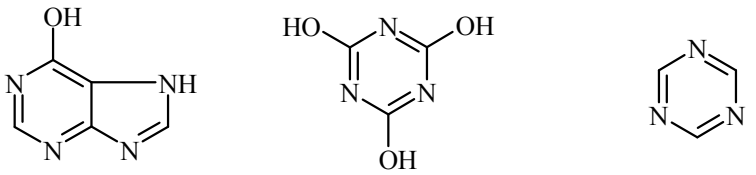
1,3,5-Triazin, diğer bir adıyla s-triazin türevleri günümüzde ilaç sanayinden plastik sanayisine kadar bir çok alanda kullanılmaktadır. s-Triazin türevlerinden melamin, endüstride önemli bir hammaddedir. s-Triazinlerin bir çok kullanım alanlarının olmasından dolayı bu konuda araştırmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir. s-Triazin türevleri geçiş metalleri ile kompleks vermesinden dolayı koordinasyon kimyasında ve biyoinorganik kimyada ayrı bir konuma sahiptir (Tablo 1.3.1).

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 Bozunma Sıcaklığı	145-147°C 192°C
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.

Heterosiklik bileşiklerde, oksijen, azot ve kükürt gibi heteroatomlardan biri veya bir kaçı, halkadaki karbon ile yer değiştirmiş olarak bulunur. s-Triazinler bir benzen halkasındaki üç karbonla, azot atomlarının yer değiştirmesi sonucu oluşan heterosiklik bileşiklerdir. Aromatik halka adlandırması göz önüne alındığında bu molekül 1,3,5-triazin olarak adlandırılır. Bu bileşikler simetrik yapıda oldukları için kısaca s-triazin denilmektedir. 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 (Şekil 1.3.12).



Ürik Asit 2,4,6-trihidroksi-s-triazin s-Triazin Halkasi 1,3,5-triazin

Şekil 1.3.12. Değişik s-triazin örnekleri

1.3.5. Kloro-s-Triazin reaksiyonları:

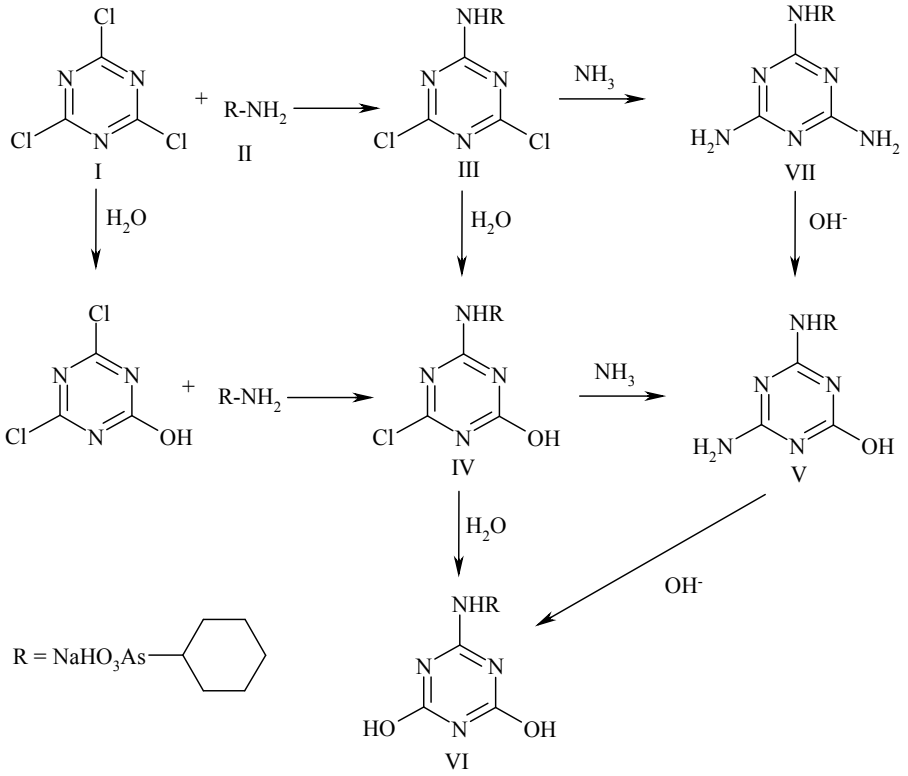
Kloro-s-triazinler; supramoleküler, makrosiklik ve kafes yapılar gibi birçok bileşikte temel bileşen olarak kullanımı yaygındır. Bu konuda yapılan çalışmaları aşağıdaki kısaca özetleyebiliriz.

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 çalı_maları 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

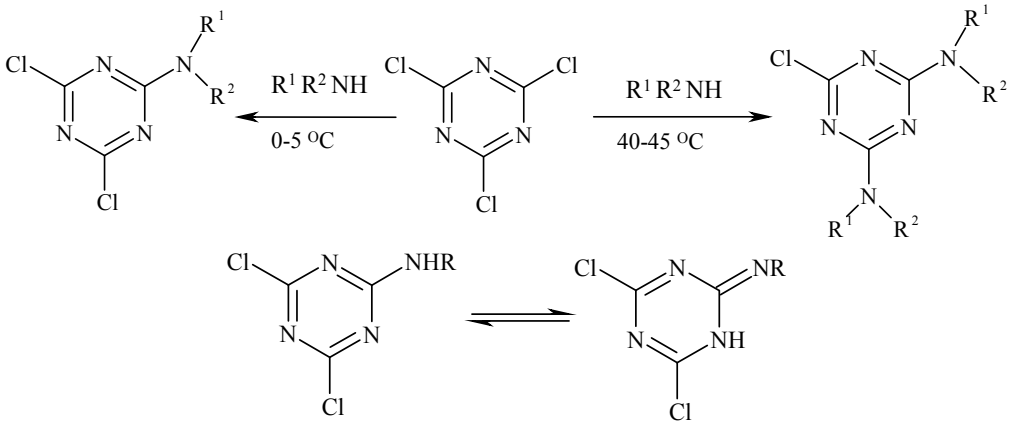
(II) ile 2-(4-arsenoanilino)-4,6-dikloro-s-triazine elde edilmiştir.

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.



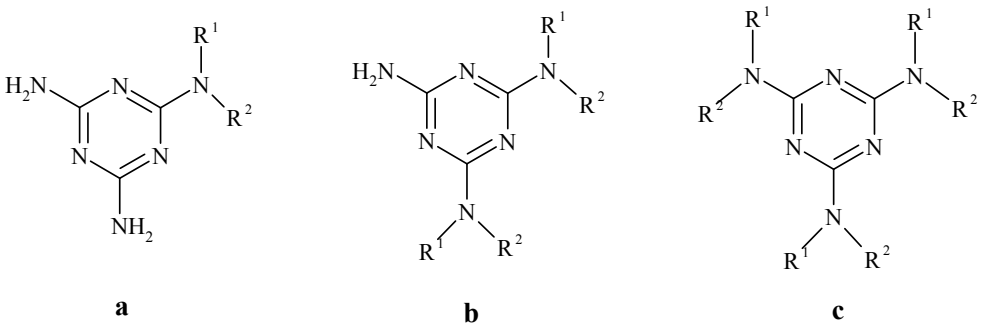
Şekil 1.3.13.

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



Şekil 1.3.14

Dudley ve arkadaşları ek olarak siyanürik klorürün amonyak ve aminlerle bir ve iki yönlü yer değiştirebileceği gibi tüm klor atomlarının da yüksek sıcaklıklarda yer değiştirebileceğini ileri sürmüştür. Böylece basit alifatik ve aromatik melaminleri (a,b,c) sulu ortamda yüksek verimle elde etmeyi başarmıştır. Reaksiyon ortamı olarak suyun kullanımı klorotriazinlerin hidrolizi için önemli bir sebep değildir ve ürünün elde edilmesi için büyük kolaylık sağlar. Genellikle sübstitüe melaminlerin oluşumu 80-100 ^{o}C de gerçekleşmiştir. Uçucu sıvı aminler reaksiyon ortamında kullanıyorsa bu işlemlerin basınç altında gerçekleşmesi gerekmektedir. Diğer taraftan üç yönlü sübstitüe reaksiyonlar 100 ^{o}C ve uzun reaksiyon periyotlarına ihtiyaç vardır. Alkil melaminler zayıf bazik oldukları için reaksiyon sonucunda meydan gelen HCl asidi nötralize etmek için ya daha fazla amin ilave etmek gerekir ya da NaOH gibi bir baz kullanılması gerekmektedir (Dudley ve ark. 1950) (Şekil 1.3.15).



a **b** **c**

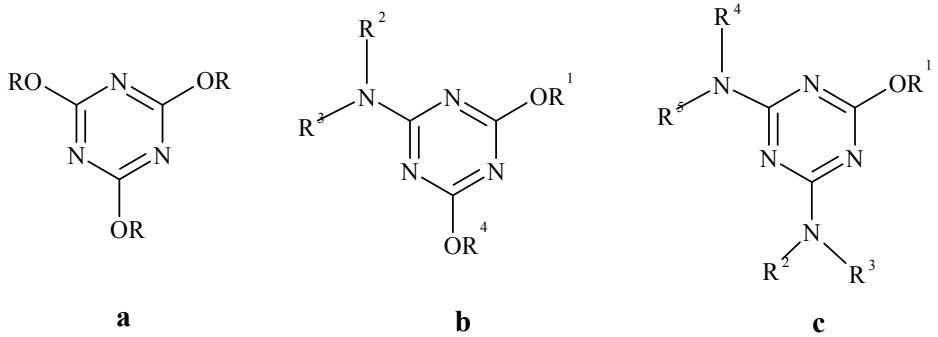
Şekil 1.3.15. Siyanürik klorürün amonyak ve aminlerle bir, iki ve üç yönlü yer değiştirmesi.

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.

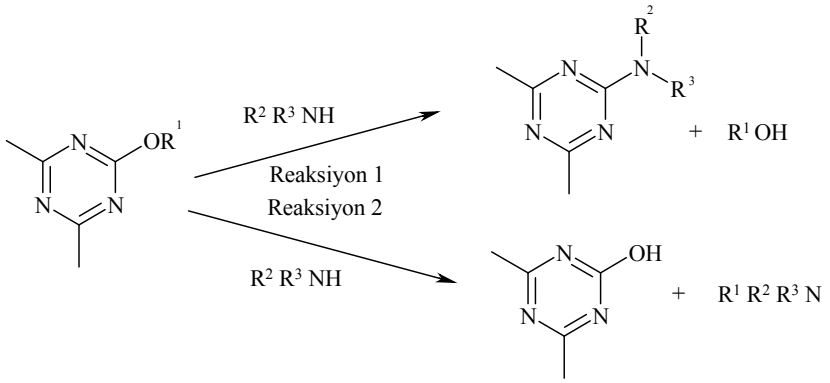
Bunun yanında 2-amino-4,6-dikloro-s-triazine ve onun mono-N-sübstitüe türevleri göz ve burun için tahriş edici özelliği tespit edilmiştir. Fakat 2,4-dialkoksi- 6-amino-s-triazinlerde fark edilebilir zararlı bir etkiye rastlanmamıştır.

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 siyanürik klorürün reaksiyonu iyi verimle sağlanabilmiştir. Ayrıca 2-alkoksi-4-amino-6-kloro-s-triazine sodyum karbonatın allil alkoldeki karışımı ile 2-amino-4,6-dikloro-s-triazinden hazırlanmıştır (Dudley ve ark. 1950).



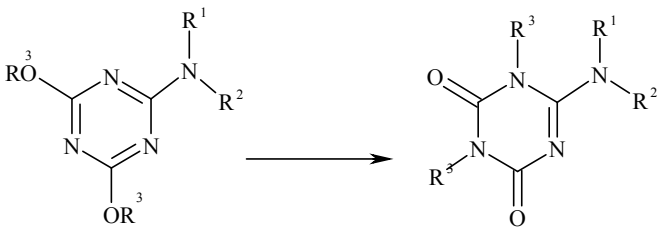
Şekil 1.3.16. Alkoksi atomlarıyla klor atomlarının basamaklar halinde yer değiştirmesi.

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 ºC'de ya da katalizör ile 2,4,6-tris(4-hidroksi-1-naftil)-s-triazin elde edilmiştir. -5 ºC ile15 ºC arasında karbondisülfit ile 2-kloro-4,6-bis(4-hidroksi-1-naftil)-s-triazine elde etmiştir. Trietil siyanüratın etoksi grupları 170-180 ºC'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 aminlerle temiz bir reaksiyonu gerçekleştirilememiştir. Bir yan reaksiyon olarak hidroksi-s-triazinler meydana gelmiştir.



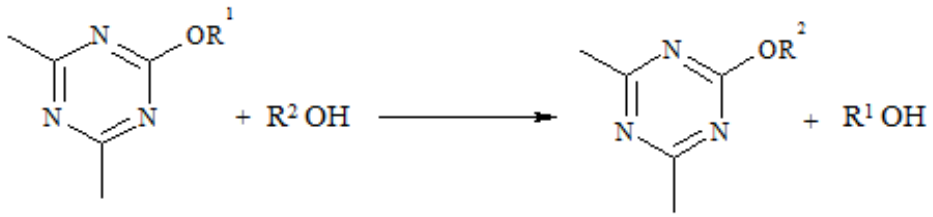
Şekil 1.3.17. OH s-Triazinlerin yan ürün oluşumu

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) (Şekil 1.3.18).



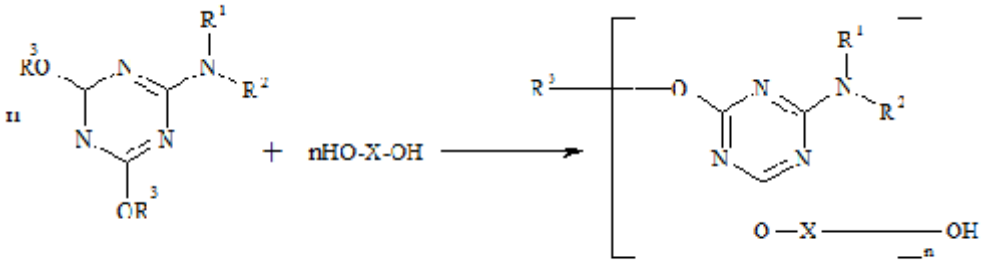
Şekil 1.3.18. Trialkil ve dialkil siyanüratlarda sıcaklık yükselmesiyle yapı değişimi.

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).



Şekil.1.3.19

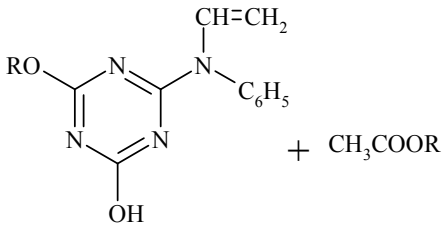
Büyük moleküllü termoplastik polyamelid ether ve esterlerin, glikollerle 2-amino-4,6-diolkoksi-s-triazin transesterifikasyonuyla hazırlanmıştır. Triazin polimerler fiberform reçineler ya da dayanıklı ürünler yüksek dereceli kondensasyonlarla başarılamamıştır. Genellikle reaksiyon derecesi % 85-90 da 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).



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

Şekil 1.3.20

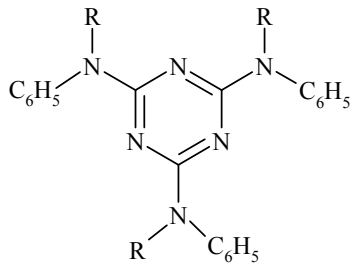
N-sübstitüe alifatik aminlerin ve amidlerin N-vinil türevleri ilk olarak Hanford ve Steven tarafından rapor edilmiştir. Vinil veya vinilidin bileşikleri ile kopolimerizayon veya sadece polimerizasyon oluşturarak kullanışlı ürünler elde edilmiştir. Bu bileşikler N-beta asetoksietilamidlerin karşılıklı prolizi ile hazırlanmıştır. Bir alkoksi-s-triazin grubu basit bir molekül olmazsa N-beta-asetoksietilamino-striazinin prolizi ile N-vinilamino-s-triazin hazırlanabilmesi mümkün değildir. Çünkü N-beta-asetoksietil grubu çok kararlıdır. Bu yüzden beklenen reaksiyonları vermeyebilir. Yerine bir alkil asetat yerleştirilerek, ürün olarak hidroksi-Nvinilamino-s-triazin elde edilmiştir (Şekil 1.3.21).



hidroksi-N-vinilamino-s-triazin

Şekil 1.3.21. 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. şaşırtıcı olarak bu üç yönlü yapıların çok daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda bozunma sıcaklığının 350^{o}C'ye kadar çıktığı gözlenmiştir (Şekil 1.3.22).

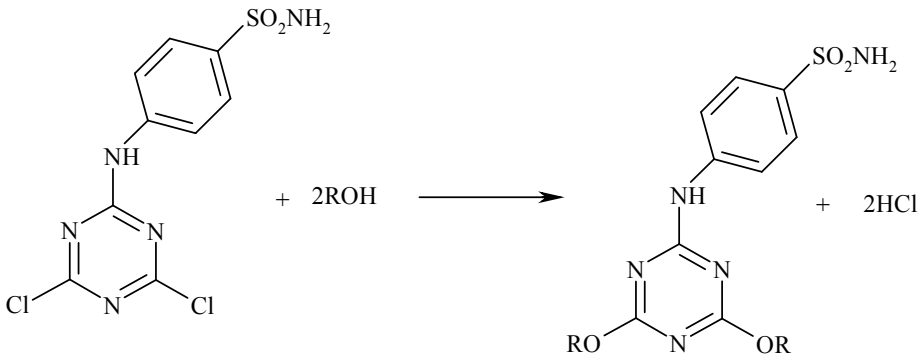


V, R = $CH_3COOCH_2CH_2$-
VI, R = $HOCH_2CH_2$-

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

Şekil 1.3.22. 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.1.3.23).



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

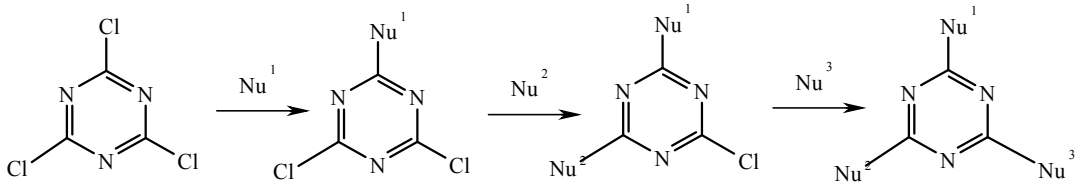
2,4-dialkoksi-6-(4-sülfamols-triazin anilin)-s triazin

Şekil 1.3.23

1.3.5.1. Kloro-s-Triazin bileşiklerinin 1, 2 ve 3 yönlü bağlanmaları

Siyanürik klorür, aminlerle 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 aminlerle 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)



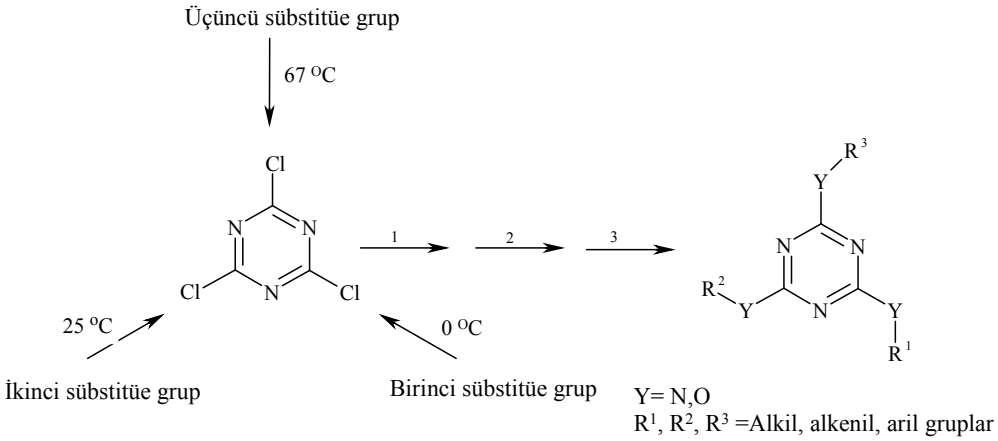
Şekil 1.3.24. Siyanürik klorürün aminlerle değişik sıcaklıklarda üç basamakta reaksiyonu.

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).

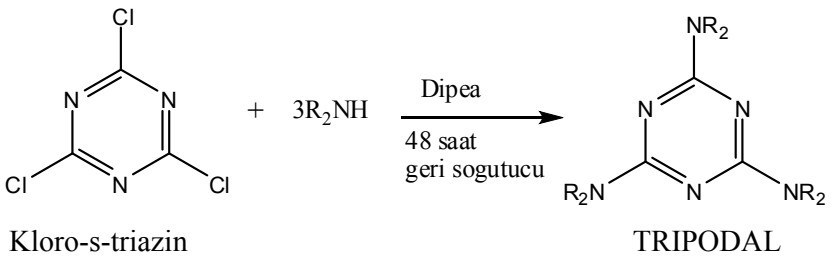
s-Triazinler siyanürik klorürün primer ve sekonder aminlerle reaksiyonları sonucu elde edilmektedir. Bununla birlikte polihalkalı bileşikleri de ısıtma yöntemi ile sentezlenebilmektedir. Sentezlenen yeni bileşikler ilaç sektörlerinden, plastik ve polimer sanayine kadar birçok alanda kullanılmaktadır.

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).



Şekil 1.3.25. 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) ile tuzaklayarak geri soğutucu altında THF çözücüsünde 48 saat içinde reaksiyon meydana getirilmiştir. (Gamez 2002).

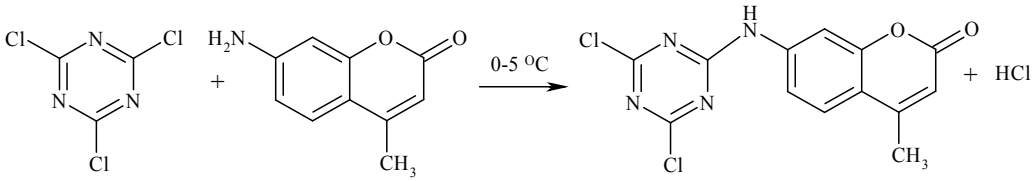


Şekil 1.3.26. Siyanür klorürden Tripod sentezi

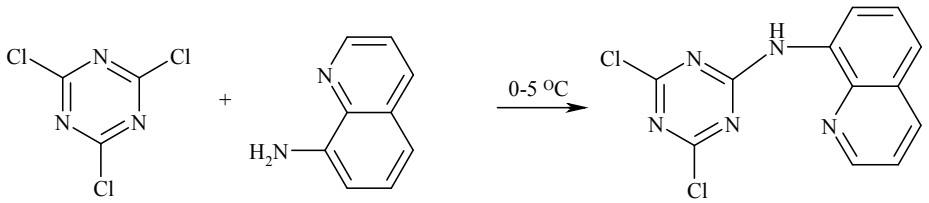
1.3.5.2. Kloro-s-triazinlerin bir ve iki yönlü reaksiyonları

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 (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).



7-amino-4-metilkumarin



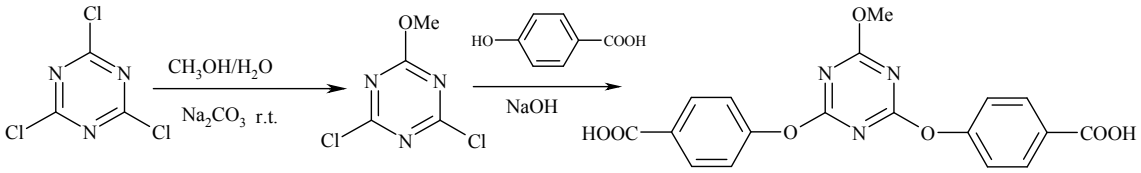
8-aminokinolin

Şekil 1.3.27

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).

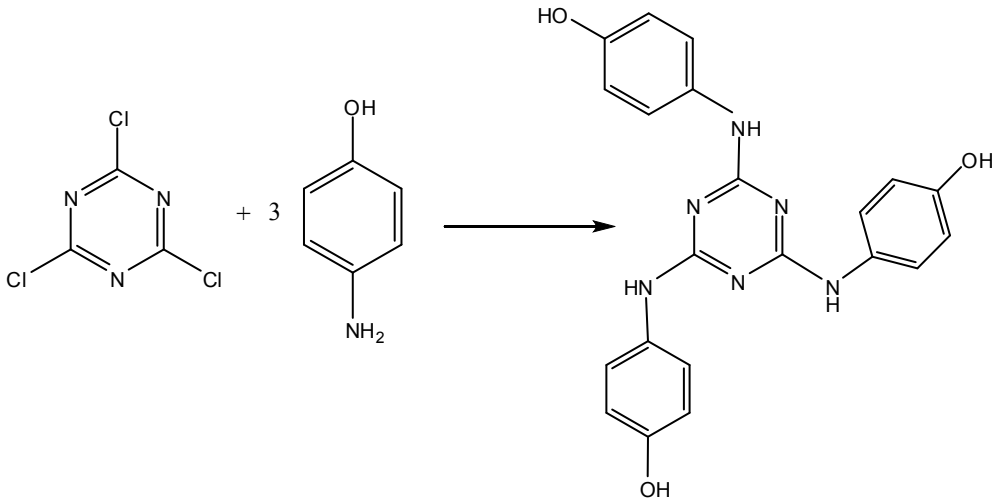
Bu yapının meydana gelmesinde 2,4-dikloro-6-metoksi-s-triazinin aseton içerisindeki çözeltisine, -5 ^{o}C'de distile su içerisinde çözülmüş p-hidroksi benzaldehitin, sodyum hidroksitli ortamda ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen 2,4-bis(4-karboksifenoksi)-6-metoksi-s-triazinin erime noktası 270 ^{o}C ve verimi %95 olarak tespit edilmiştir (Salunkhe ve ark. 1997).



Şekil 1.3.28. CC 'den 2,4-bis(4-karboksifenoksi)-6-metoksi-s-triazin sentezi

1.3.5.3. Kloro-s-triazinlerin üç yönlü (TRIPODAL) reaksiyonları

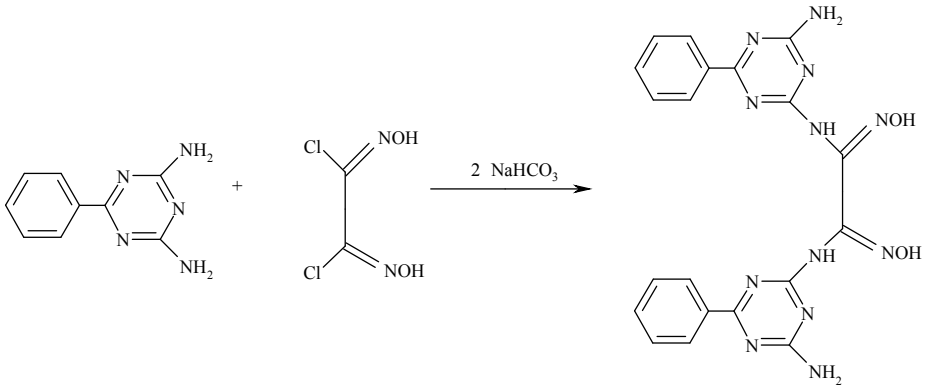
4-aminofenol ile 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin'in sıcaklık kontrollü reaksiyonundan elde edilen bir reaksiyonla aşağıda örneklendirilmiştir. Sübstitütasyonların kimyasal seçiciliği alkol ve amin arasında ki nükleofilliğin büyük farklılığından meydana gelmektedir. Bu tripodal bileşik 2,4,6-tri(4-aminofenol)-1,3,5-triazin 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).



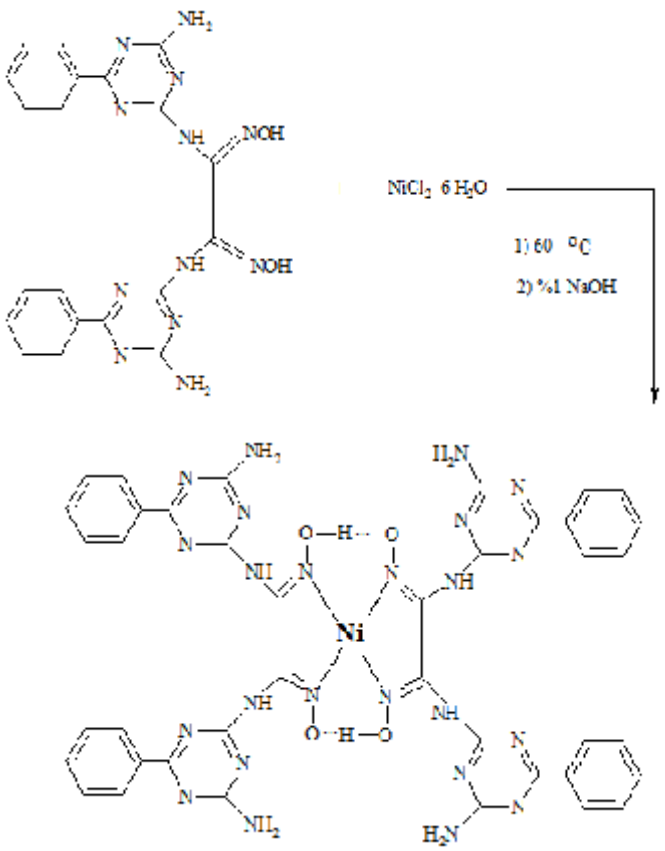
Şekil 1.3.29. Tripod sentezi

1.3.6. 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).



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

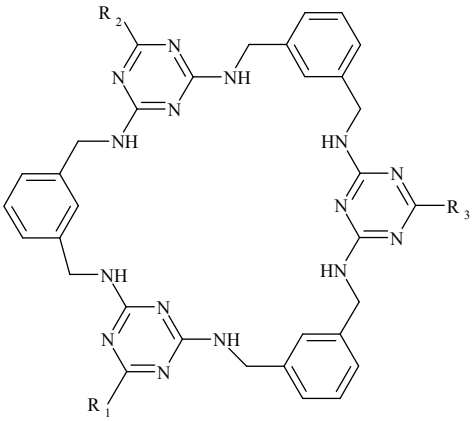


Şekil 1.3.30. 2,3-Bis(hidroksimino)-1,4-diaza-aminofenil-s-triazin-Ni(II) Kompleksi

1.3.7. s-Triazin bileşiklerinin kaliksaren yapıları

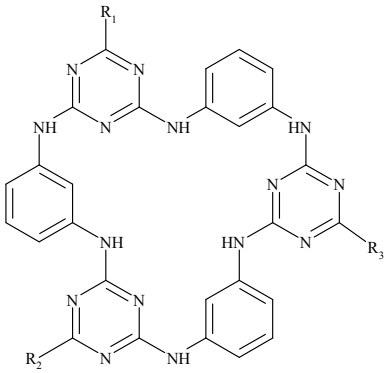
Kaliks(4)arenlerin yeteneklerini tanınmasında ve kararlı bir yapıya sahip olmasında koni konformasyonunun etkisi olduğu konusunda birleşilmiştir. Son yıllarda bulunanlar göstermiştir ki kararlı Kaliks(4)arenlerin hostları farklı stratejilerde kullanılmıştır. Melaminler ile biyolojik moleküllerin tanımlanmasında diğer yaklaşımlarda incelenmiştir. Melaminler urasil, timin ve karbonhidratlar gibi biyolojik moleküllerin tanınması için akseptor ve dönor hidrojen bağlarının her ikisi de elementlerin tanınmasında iyi sonuçlar vermiştir.

Son yıllarda yeni triaminotriazin yapı iskeletli temel reseptörler Cu(I)'in hazırlanmasında substratın bağlayıcılığını durdurucu etkisi gözlenmiştir. Bu sebeple yüzeydeki hidrojen bağlarının bozularak triazin yönünde iki kuvvetli ekzosiklik CN bağlarının oluşması ve urasil için melamin reseptörünün çekiminin yükseltgeyici etkisi bir metal ligand koordinasyon bileşiğinin oluşmasına Cu(I) ile koordine olan iki bipiridin molekülünün reseptör davranışı etkili olmuştur. Son zamanlarda çalışma gruplarının yaptığı çalışmalarda diamin bağlı ve triazin halkalı yapı bloklarından oluşmuş bazı moleküller sentezlenmiştir. Bu çalışmalar göstermiştir ki triazin-ksilendiamin makrosiklik yapılarının siyanürük asit ve glikositlerin bağlayıcı özellikleri ile ilgili umut verici sonuçlar vermiştir (Lowe ve Yang 2003) (Şekil 1.3.31 a,b).



R_1:R_2:R_3: $NH(CH_2)_4CH_3$

a



R_1:R_2:R_3: $NH(CH_2)_4CH_3$

b

Şekil 1.3.31. a,b. s-Triazin bileşiklerinin kaliksaren yapıları.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. 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, eczacılıkta, 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;

$d(\Delta G)/dT = - \Delta S$ denklemi elde edilir. (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).

2.1.1. 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.

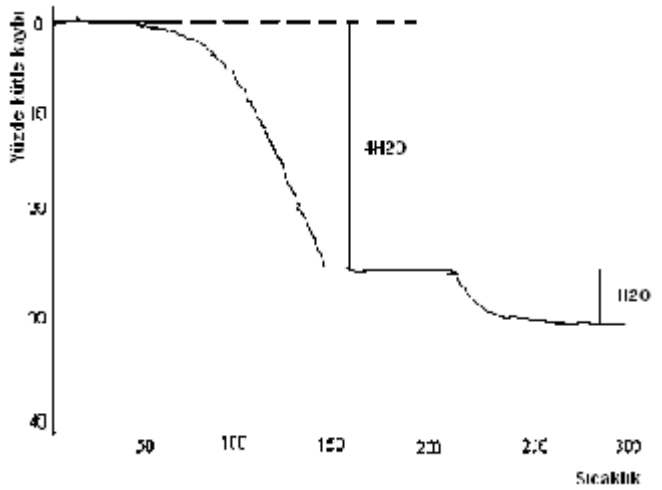
Kullanılan numune miktarı 5 mg ile 50 mg arasında değişmektedir. Örnek kabı ortamda oluşacak gazları adsorplamamalıdır ve hiç bir şekilde kataliz etkisi taşımamalıdır. Bu örnek kabı terazinin içerisine yerleştirilir. Terazinin örnek koyulan kısmının dışındaki diğer bütün kısımları fırından izole edilmiştir. 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.

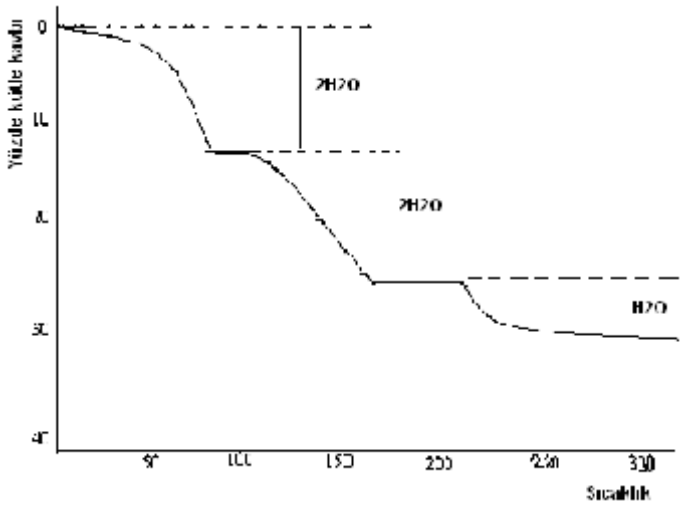
$CuSO_4.5H_2O$ molekülünün termogramını inceleyecek olursak hızlı bir ısıtma yapıldığında alınan sonuç aşağıdaki gibidir (Şekil 2.1.1).



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).

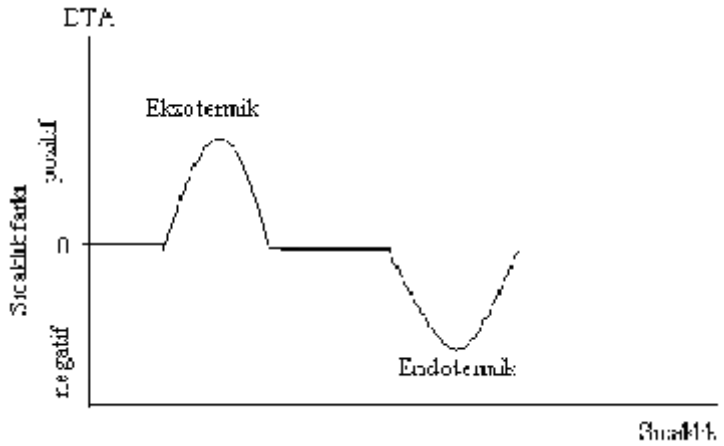


Şekil 2.1.2. $CuSO_4.5H_2O$ molekülünün yavaş ısıtılması ile elde edilen termogramı.

$CaC_2O_4.4H_2O$ 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.

2.1.2. 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).



Şekil 2.1.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) bozunma diyagramı

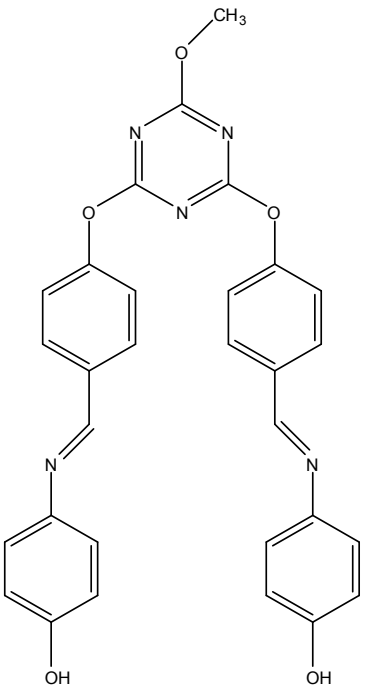
Örnekteki kimyasal tepkime, faz değişimi veya yapısal bir bozunma sonucunda örnek ile referans arasında bir sıcaklık farkı oluşur.

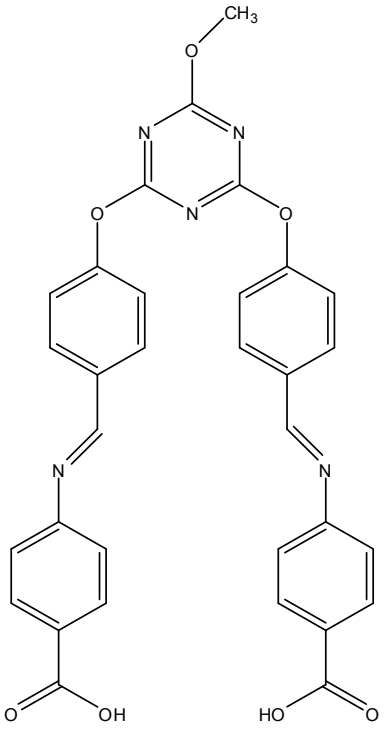
Fırında numune ve referans koymak için birbirinden izole edilmiş iki kap bulunur. Kapların çok yakın bir yerine iki adet termal çift yerleştirilir. Numunenin termal çiftinin çıkışı mikrobilgisayara bağlanır. Bilgisayar numune sıcaklığını arttırırken diğer taraftan fırına giren akım şiddetini kontrol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

2.2. 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 türevleri sentezlemektir. Bu amaçla siyanür klorürden çıkılarak önce tek klor uç metoksillenip daha sonra diğer iki klor uçları p-hidroksibenzaldehit ile reaksiyonu literatüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu iki yönlü dialdehit, çeşitli aminler ile kondensasyon reaksiyonu vermiş ve oksi-Schiff bazları elde edilmiştir. Bu sentezlenen ligandlara literatürde rastlanmamıştır ve benzer literatürlerden faydalanarak orijinal olarak sentezlenmiştir. Elde edilen bu DİPODAL oksi-Schiff baz ligandlardan literatüre uygun olarak elde edilen salen ve saloph Schiff bazları ile daha sonra [Fe(salen/salop)]Cl, [Cr(salen/salop)]Cl, [Mn(salen/salop)]Cl kompleksleri sentezlenmiştir. Bunun yanında

literatüre uygun olarak elde edilen salen ve saloph Schiff bazları ile $[Fe(salen/salop)]_2O$, $[Cr(salen/salop)]_2O$, $[Mn(salen/salop)]_2O$ çift oksijenle koordine olmuş kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen maddelerin yapıları FT-IR, ^1H NMR spektrumları, elementel analiz, TGA/DTA ve manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Elde edilen dipodal ligandların amin türevlerinin isimleri, açık formülleri, kapalı formülleri ve molekül ağırlıkları aşağıda verilmiştir





$C_{30}H_{23}N_5O_5$ 4,AF-DİPOD

2,4-bis(4-hidroksifenilimino- 4'-formilfenoksi) -6- metoksi-1,3,5-triazin

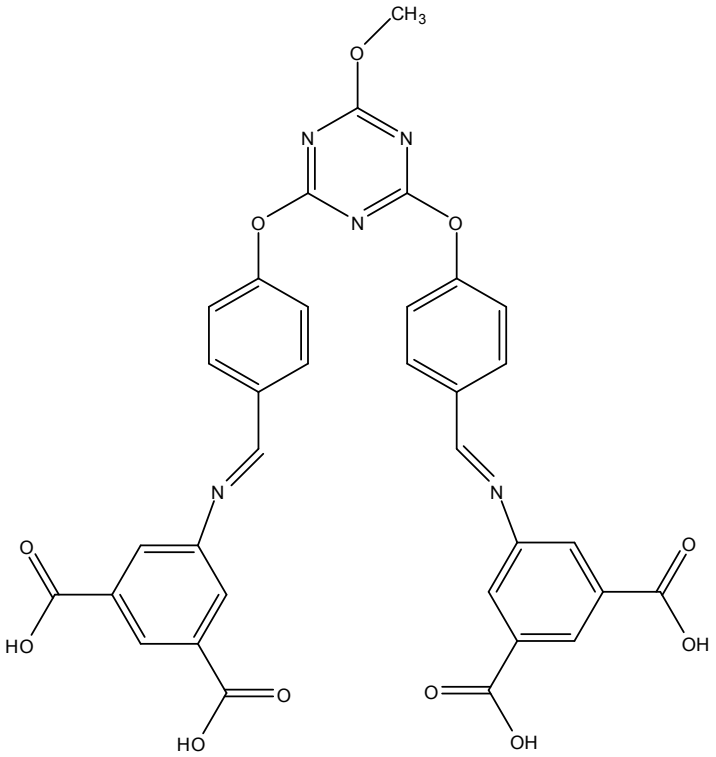
M_W:533,17 gr/mol

$C_{32}H_{23}N_5O_7$ 4,ABA-DİPOD

2,4-bis(4-karboksifenilimino-4' formilfenoksi)-6- metoksi-1,3,5-triazin

M_W:589,55 gr/mol

Şekil 2.2.1



$C_{34}H_{23}N_5O_{11}$ 5-AİFA-DİPOD

2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin

M_W: 677.57 gr/mol

Şekil 2.2.2

2.3. Kullanılan Maddeler

Çalışmada kullanılan maddeler Merck, Fluka ve Aldrich'ten temin edilmiştir. Etil alkol, metil alkol, toluen, etilasetat, benzen, salisilaldehit, etilendiamin, susuz $FeCl_3$, $CrCl_3$, $MnCl_3$, p-hidroksibenzaldehit, 4-aminofenol, 4-aminobenzoik asit, 5-aminoisoftalik asit, NaOH, K_2CO_3, Na_2CO_3 ve susuz Na_2SO_4, kullanılmıştır. Kullanılan bazı reaktifler de laboratuvar şartlarında sentezlendi.

2.4. Kullanılan Aletler

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

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

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

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

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

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

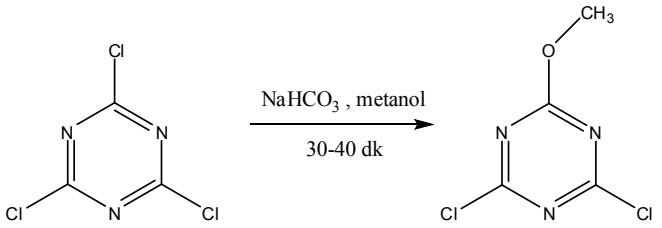
- TGA/DTA: Shimadzu DTA 50 and TG 50 H on 5 mg örnekler, , Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

2.5. Deneysel Bölüm

Bu çalışmada, sentezi yapılan ligand 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.

2.5.1. 2,4-dikloro-6-metoksi-1,3,5-triazin'in Sentezi:

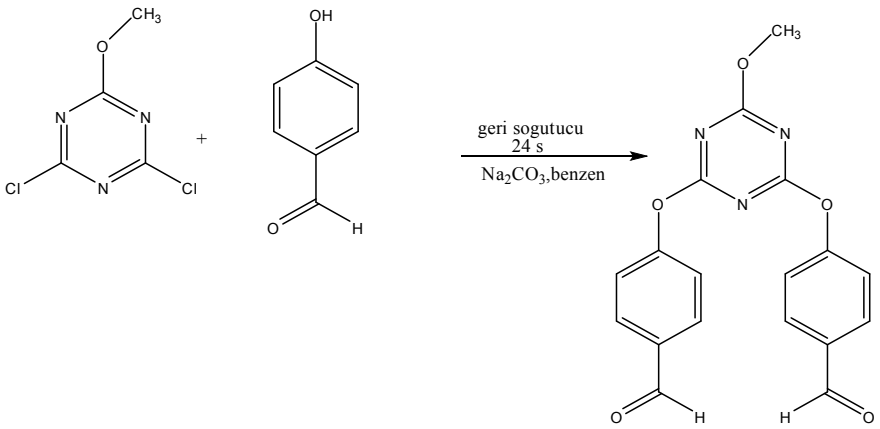
$NaHCO_3$'ın (2.12 g, 2.52 x10^{-2} mol), 15 ml metanol içerisinde süspansiyon halde doygun çözeltisi hazırlanır.15 dk oda sıcaklığında karışırılır. Karışıma (2.30 g, 1.246 x10^{-2} mol) siyanürik klorür ilave edilerek 30 ^{o}C'de yaklaşık 30-40 dakika boyunca gaz çıkışı bitene kadar karıştırılır. Gaz çıkışının bitimiyle tamamlanan reaksiyon üzerine daha önce hazırlanan 50 ml soğuk su içerisine karşım hızlı bir şekilde ilave edilir. Beyaz pamuğumsu yapı meydana geldikten sonra oluşan beyaz çökelek süzülür, su ile yıkanır ve vakumlu desikatörde kurutulur. E.n. : 149 ^{o}C ; %85. (G. M. Vakhatova and L. N. Yakhontov UDC 547.874)



Şekil 2.5.1

2.5.2. 2,4-di(p-formilfoneksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'in sentezi :

2,4-dikloro-6-metoksi-1,3,5-triazin (0.33 g, 1.86 $x10^{-3}$ mol), 25 ml benzen içerisinde ve geri soğutucu altında 120 ^{o}C civarında 10 dk karıştırılır. Karışıma (3.3 g, 3.44 $x10^{-2}$ mol) Na_2CO_3 ilave edilir ve meydana gelen süspansiyon bir müddet karıştırılır. Bu karışıma p-hidroksibenzaldehit (0.5 g, 4.09 $x10^{-2}$mol) ilave edilir. 24 saat aynı sıcaklıkta geri soğutucu altında karıştırılır. Karışım alınıp soğumaya bırakılır ve süzülür. Oluşan beyaz çökelek sıcak etilasetat ile yıkanır. Süzüntü %10'luk Na_2CO_3 ile iki kez, su ile bir kez ekstrakte edilir. Organik faz, susuz Na_2SO_4 ile kurutulur. Karanlık ortamda kristallenmeye bırakılır. E.n. : 158 ^{o}C ; %57. (Şekil 3.4 de IR leri gösterilmiştir)

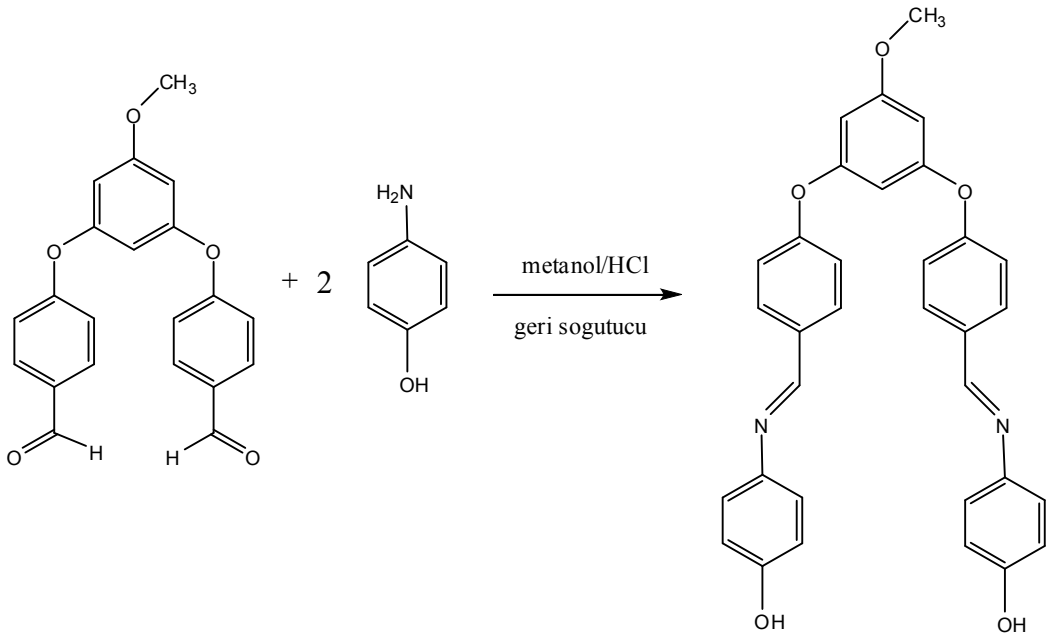


Metoksi-DİPOD

Şekil 2.5.2

2.5.3. 2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin sentezi

15 mL metanol üzerine pipet ile 5 damla 1M'lik HCl asit ve su tutucu olarak bir miktar 3A^{o} moleküler sieves ilave edildi. Hazırlanan bu metanol çözeltisi içerisinde (2 mmol 0.22 g.) 4-aminofenol çözüldü. Elde edilen karışım üzerine 10 mL metanolde süspansiyonu hazırlanan (1 mmol, 0.35 g.) 2,4-di(p-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin yavaş yavaş damlatıldı. Oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra meydana gelen açık sarı renkli ince ham çamurumsu ürün, vakumda süzülerek ayrıldı. Elde edilen ürün etanolde ve sıcak etil asetatla yıkanarak etüvde 70 ^{o}C'de kurutuldu. E.n. : 194 ^{o}C ; %75. FT-IR(cm^{-1}): 3283 (OH), 2937 (CH_3) 1684 (CH=N), 1580 (C=N triazine), 1359 (COC). ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm), 9.60 (s, 2H, OH), 8.56 (s, 2H, $CH_{aliph.}$), 7.92-7.90 (d, 4H, J = 21.00 Hz) 7.33-7.31 (d, 4H, J = 21.00 Hz), 7.17-7.15 (d, 4H, J = 22.00 Hz) 6.79-6.77 (d, 4H, J = 22.00 Hz), 3.84 (s, 3H, CH_3). Hesaplanan (Bulunan): C 63.57, (67.53), H 4.40, (4.35), N 13.17 (13.13).(Şekil3.5)

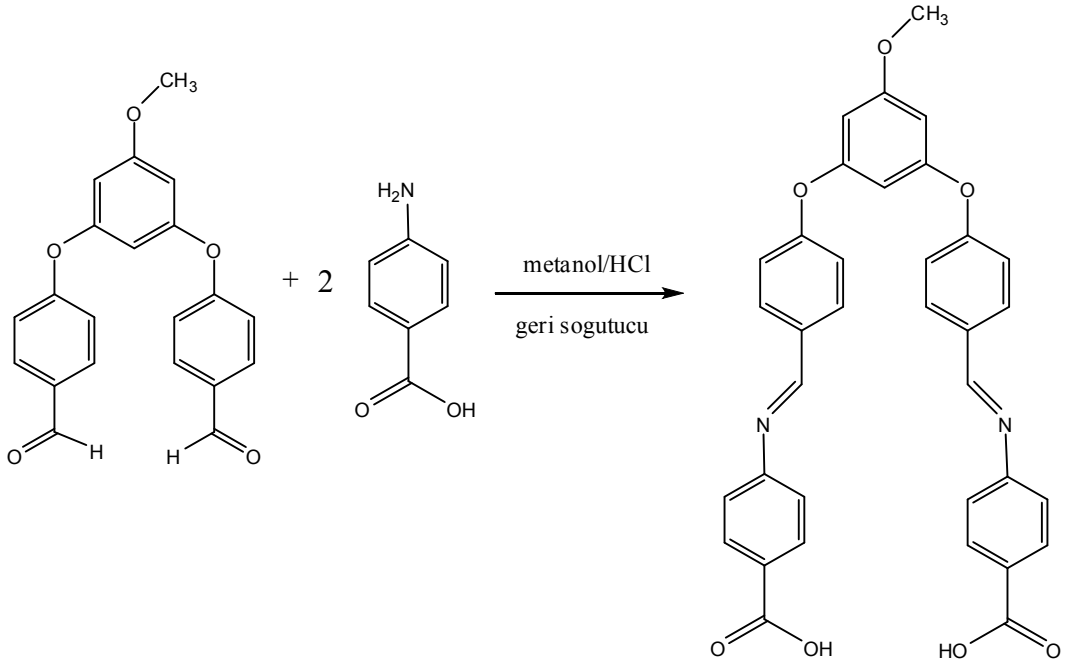


4,AF-DİPOD

Şekil 2.5.3

2.5.4. 2,4-bis(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin sentezi

15 mL metanol üzerine pipet ile 5 damla 1M'lik HCl asit ve su tutucu olarak bir miktar 3-A^{o} moleküler sieves ilave edildi. Hazırlanan bu metanol çözeltisi içerisinde (2 mmol 0.27 g.) 4-aminobenzoik asit çözüldü. Elde edilen karışım üzerine 10 mL metanolde süspansiyonu hazırlanan (1 mmol, 0.35 g.) 2,4-di(p-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin yavaş yavaş damlatıldı. 60 ^{o}C'de sıcaklığında 24 saat karıştırıldıktan sonra meydana gelen açık sarı renkli ince ham çamurumsu ürün, vakumda süzülerek ayrıldı. Elde edilen ürün etanolde ve sıcak etil asetatla yıkanarak etüvde 70 ^{o}C'de kurutuldu. E.n. : 205 ^{o}C ; %53. FT-IR(cm^{-1}): 3200 (COOH), 2873 (CH_3) 1685 (CH=N), 1578 (C=N triazine), 1359 (COC). ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm), 10.00 (s, 2H, COOH), 8.60 (s, 2H, $CH_{aliph.}$), 8.00-7.90 (d,4H, J = 21.00 Hz) 7.65-7.60 (d, 4H, J = 21.00 Hz), 7.50-7.45 (d, 4H, J = 22.00 Hz) 6.60-6.58(d, 4H, J = 22.00 Hz), 4.00 (s, 3H, CH_3). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 67.67 (67.62), H 3.76 (3.70), N 10.53 (10.50). (Şekil 3.6)

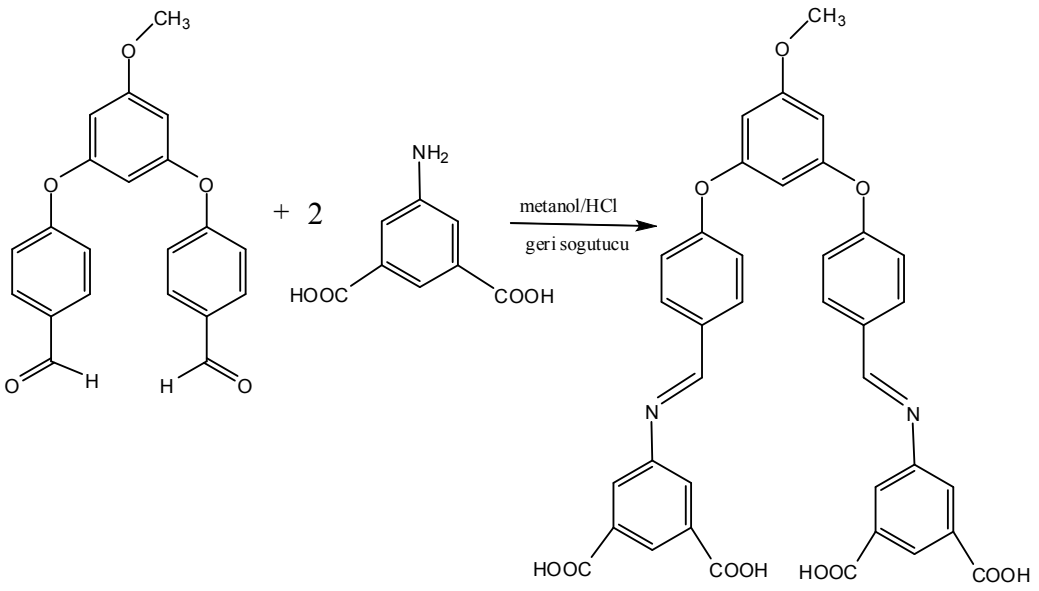


4,ABA-DİPOD

Şekil 2.5.4

2.5.5. 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin sentezi

15 mL metanol üzerine pipet ile 5 damla 1M'lik HCl asit ve su tutucu olarak bir miktar 3-A^{o} moleküler sieves ilave edildi. Hazırlanan bu metanol çözeltisi içerisinde (2 mmol 0.36 g.) 5-aminoizofitalik asit çözüldü. Elde edilen karışım üzerine 10 mL metanolde süspansiyonu hazırlanan (1 mmol, 0.35 g.) 2,4-di(p-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin yavaş yavaş damlatıldı. pH 4-5 civarına ayarlanır. 60 ^{o}C'de sıcaklığında 36 saat karıştırıldıktan sonra meydana gelen sarı renkli ince ham çamurumsu ürün, vakumda süzülerek ayrıldı. Elde edilen ürün etanolde ve sıcak etil asetatla yıkanarak etüvde 70 ^{o}C'de kurutuldu. E.n. : 217 ^{o}C ; %42. FT-IR(cm^{-1}): 3299 (COOH), 2968 (CH_3) 1694 (CH=N), 1559 (C=N triazine), 1358 (COC). ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm), 9.89 (s, 4H, COOH), 8.60 (s, 2H, $CH_{aliph.}$), 8.00-7.90 (d,4H, J = 21.00 Hz) 7.65-7.60 (d, 4H, J = 21.00 Hz), 7.50-7.45 (d, 4H, J = 22.00 Hz) 6.60-6.58(d, 4H, J = 22.00 Hz), 4.00 (s, 3H, CH_3). Hesaplanan (Bulunan): C 62.45, (68.55), H 5.20, (5.00), N 12.55 (12.05). (Şekil 3.7)

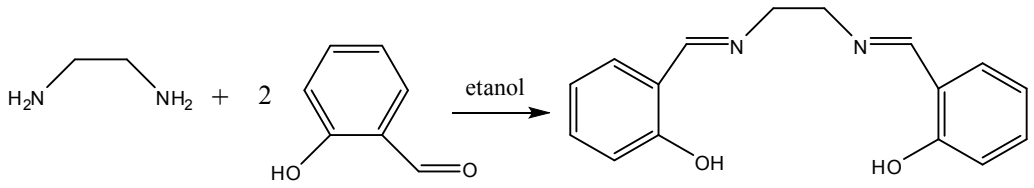


5-AİFA-DİPOD

Şekil 2.5.5

2.5.6. Salen Kompleksinin Sentezi

1,2- etilendiamin (0.023 mol, 1.38 g) 15 ml etanol ilavesiyle 50 ^{o}C de çözülür. 20 dk sonra salisilaldehit (0.047 mol, 5 ml) damla damla ilave edilir. Bu arada sarı renkli çökelek gözlenir. Reaksiyon tamamlandığında vakumda süzülür. Sarı renkli kristal yapı etüvde kurutulur (Kopel ve ark., 1998).

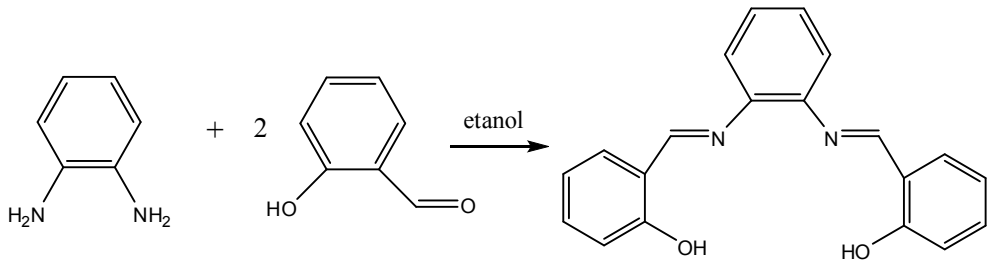


SALEN

Şekil 2.5.6. Salen ligandının sentezi

2.5.7. Salop Kompleksinin Sentezi

1,2- fenilendiamin (0.0235 mol, 2.54 g) 15 ml etanol ilavesiyle 50 ^{o}C de çözülür. 20 dk sonra salisilaldehit (0.047 mol, 5 ml) damla damla ilave edilir. Bu arada turuncu renkli çökelek gözlenir. Reaksiyon tamamlandığında vakumda süzülür. Turuncu renkli kristal yapı etüvde kurutulur (Kopel ve ark., 1998).



SALOP

Şekil 2.5.7. Salop ligandının sentezi

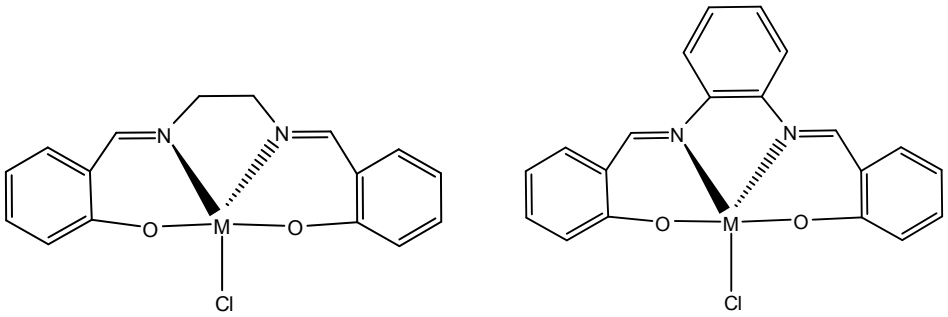
2.5.8. Salen – Salop(Fe(III), Cr(III), Mn(III)) metal komplekslerinin sentezi

2.5.8.1. [Fe((III)/ Cr(III)/Mn(III)-(salen/saloph)]Cl komplekslerinin sentezi (A1-B1, A2-B2 , A3-B3)

Salen (5 mmol, 1.34 gr)/salop (5 mmol, 1.58 g) 20 mL metanolde geri soğutucu altında çözülür. Susuz $FeCl_3$ 25 mL metanolde çözülerek (5 mmol, 1.62 g) hazırlanan çözelti üzerine damla damla ilave edildi. Daha sonra elde edilen çözelti 50 ^{o}C'de, 10 dk kaynatıldı. Karışım üzerine (10 mmol, 1.5 ml) trietilamin ilave edildi ve 1 saat geri soğutucu altında karıştırıldı ve soğutularak siyah çökelek elde edilir. Çökeledek

süzüldükten sonra metanol ve dietileterde yıkandı ve vakumlu desikatörde kurutuldu (Gembicy, M., 2000). E.n. : 334 ^{o}C ; %72. - E.n. : 320 ^{o}C ; %65

A1-B1, A2-B2 ve **A3-B3** metaller için sırasıyla $FeCl_3$, $CrCl_3$ ve $MnCl_3$ kullanılmıştır. Oluşan [Fe(III)(salen/saloph)]Cl kompleksi kahverengi E.n. : >300 ^{o}C; [Cr(III)(salen/saloph)]Cl kompleksi yeşil E.n. : >300 ^{o}C; [Mn(III)(salen/saloph)]Cl kompleksi ise koyu kahve renklidir. E.n. : >300 ^{o}C



A-[M(salen)]Cl B-[M(saloph)]Cl

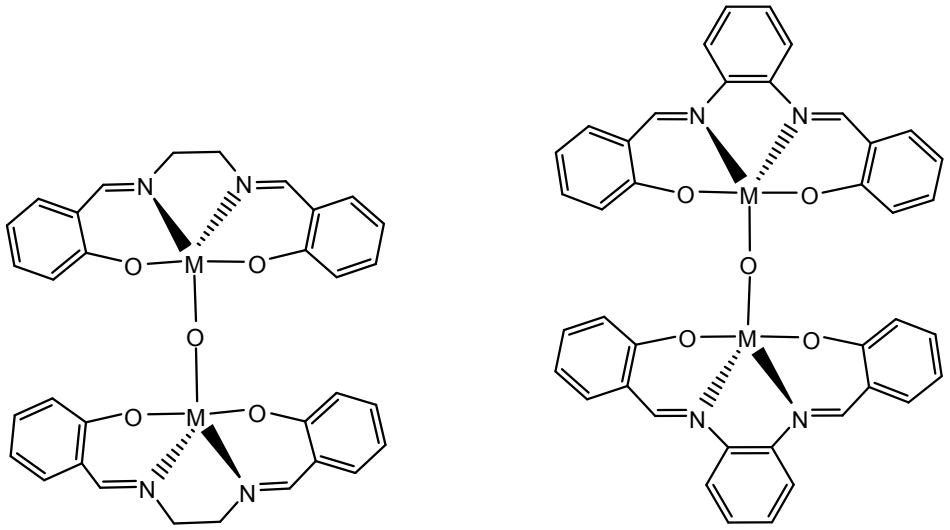
M = 1-Fe(III), 2-Cr(III), 3-Mn(III)

Şekil 2.5.8. Salen ve salop metal kompleksinin sentezi

2.5.8.2. [Fe(III),Cr(III),Mn(III)-(salen/saloph)]$_2$O (C1-D1, C2-D2, C3-D3) kapama kompleksi sentezi

(0.00251 mol, 0.7 g) salen / (0.00316 mol, 0.7 g) salop 20 mL etanolde geri soğutucu altında çözülür.(0.0021 mol, 0.42 g) $FeCl_3$ ilave edilip maddelerin tamamen çözülmesi için sıcaklık 60-70 ^{o}C'de kaynatılır. Su ilavesi yapılarak çökelek oluşumu gözlenir. Oluşan kahverengi çökelek vakumda süzülür. Etüvde kurutulur. . E.n. : 354 ^{o}C ; %52/ 337 ^{o}C ; %47

C1-D1, C2-D2 ve **C3-D3** sentezlerinde ise metaller için sırasıyla $FeCl_3$, $CrCl_3$ ve $MnCl_3$ kullanılmıştır. Oluşan [Fe(III)(salen/saloph)]$_2$O kompleksi siyah, E.n. : >300 ^{o}C, [Cr(III)(salen/saloph)]$_2$O kompleksi yeşil, E.n.: >300 ^{o}C, [Mn(III)-(salen/saloph)]$_2$O kompleksi ise koyu kahve renklidir. E.n. : >300 ^{o}C



C **D**

M = 1-Fe(III), 2-Cr(III), 3-Mn(III)

Şekil 2.5.9. Dimerik salen ve salop metalik kompleksi

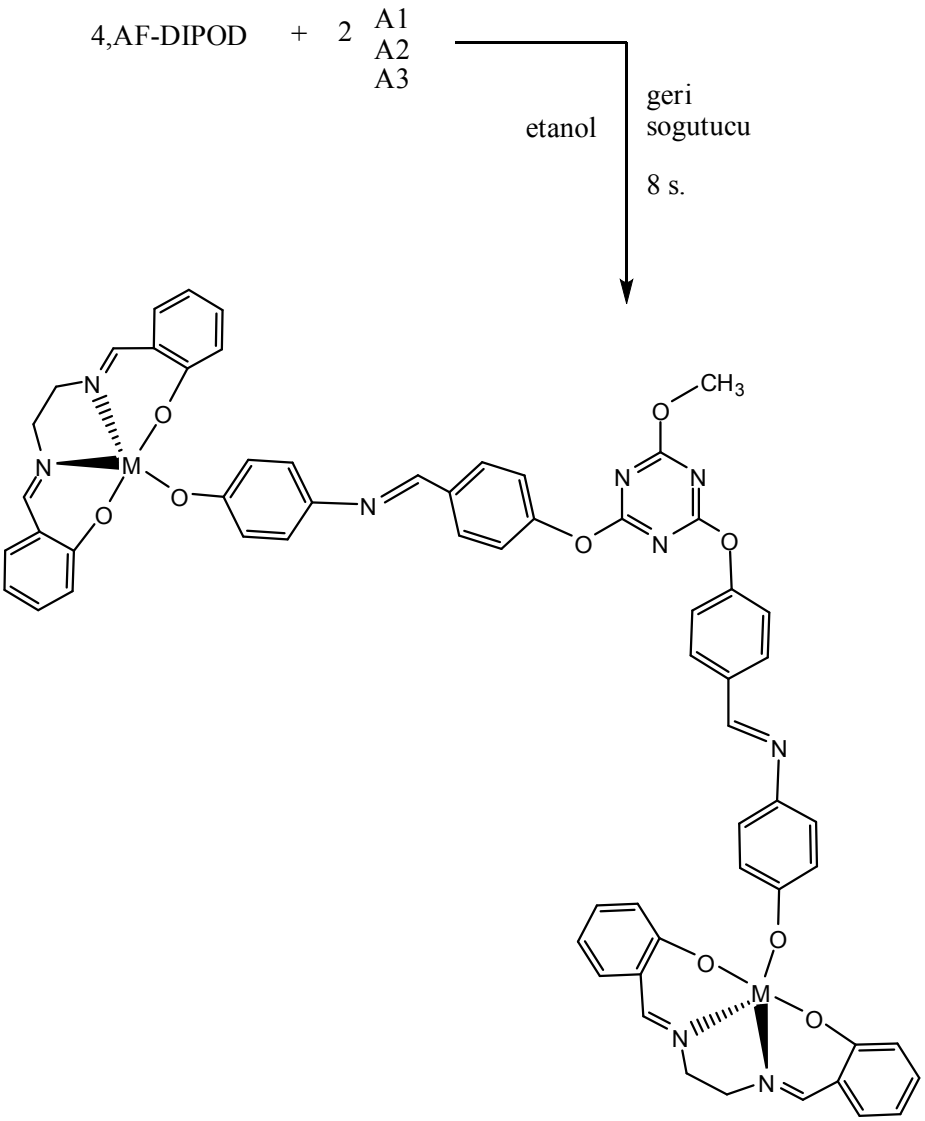
2.5.9. 2,4-Bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'in-[4,AF-DİPOD]-A1,A2,A3,B1,B2,B3 komplekslerinin sentezi

2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'in (1 mmol 0,53 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlandı, üzerine sırasıyla 2 mmol **A1,A2,A3,B1,B2,B3** 20 mL etanolde ki çözeltisi ilave edildi. 80 ^{o}C civarında 8 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak, soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Daha sonra yarısı kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzüldü ve 105 ^{o}C'de etüvde kurutuldu.

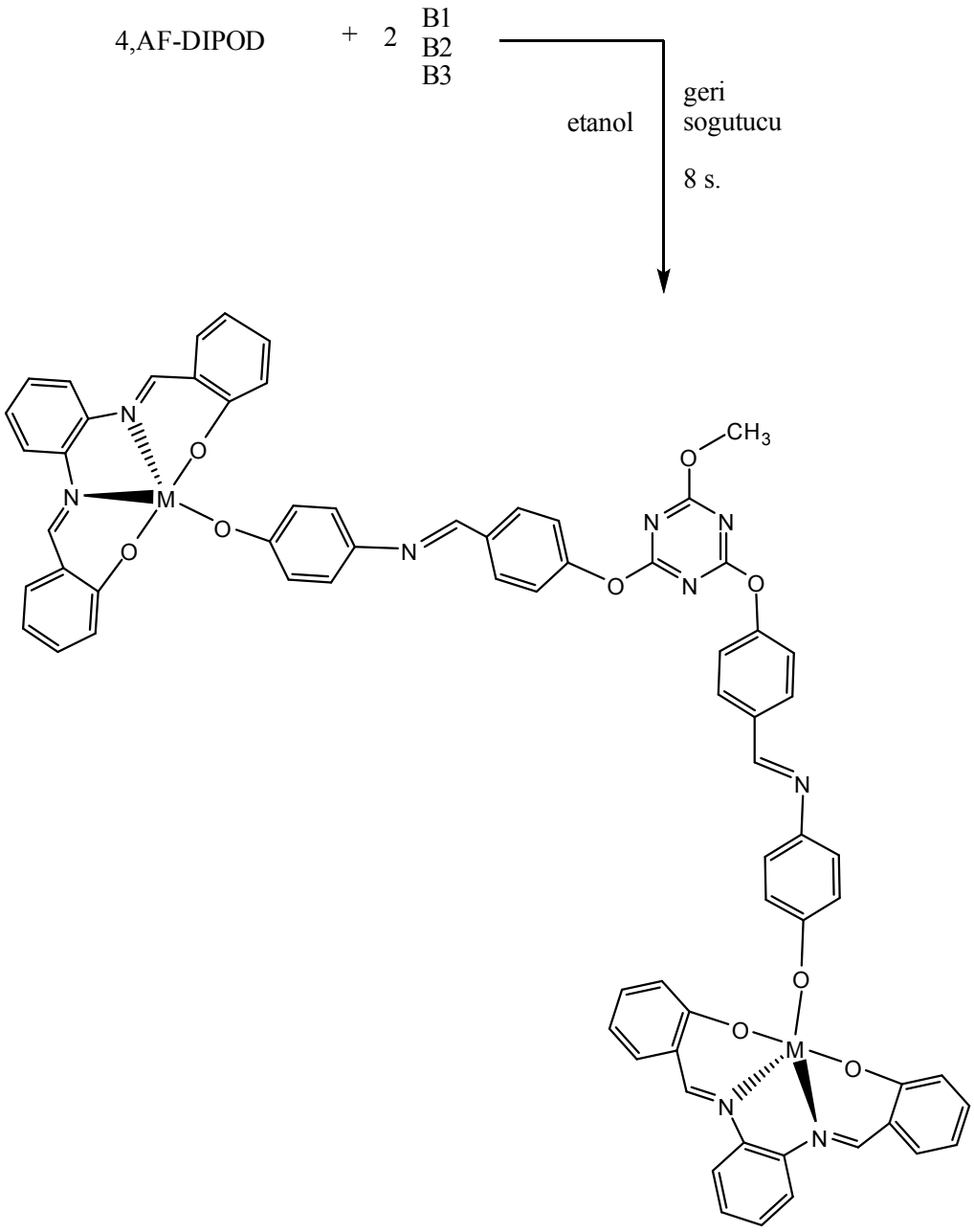
[4,AF-DİPOD]-A1/B1: FT-IR(cm^{-1}): 2888 (CH_3), 1622/1591 (CH=N/CH=N salen), 1570 (C=N triazine), 3040(asim.)/1508(sim.) (CH), 1362 (COC), 643 (M-N), 566 (M-O).(Şekil3.8)

[4,AF-DİPOD]-A2/B2: FT-IR(cm^{-1}): 2847 (CH_3), 1632/1553 (CH=N/CH=N salen), 1553 (C=N triazine) 3000(asim.)/1507(sim.) (CH),1365 (COC), 627 (M–N), 571 (M–O).

[4,AF-DİPOD]-A3/B3: FT-IR(cm^{-1}): 2862 (CH_3), 1604/1574 (CH=N/CH=N salen), 1552 (C=N triazine), 3393(asim.)/1507(sim.) (CH), 1364 (COC), 642 (M–N), 595 (M–O).



Şekil 2.5.10



Şekil 2.5.11

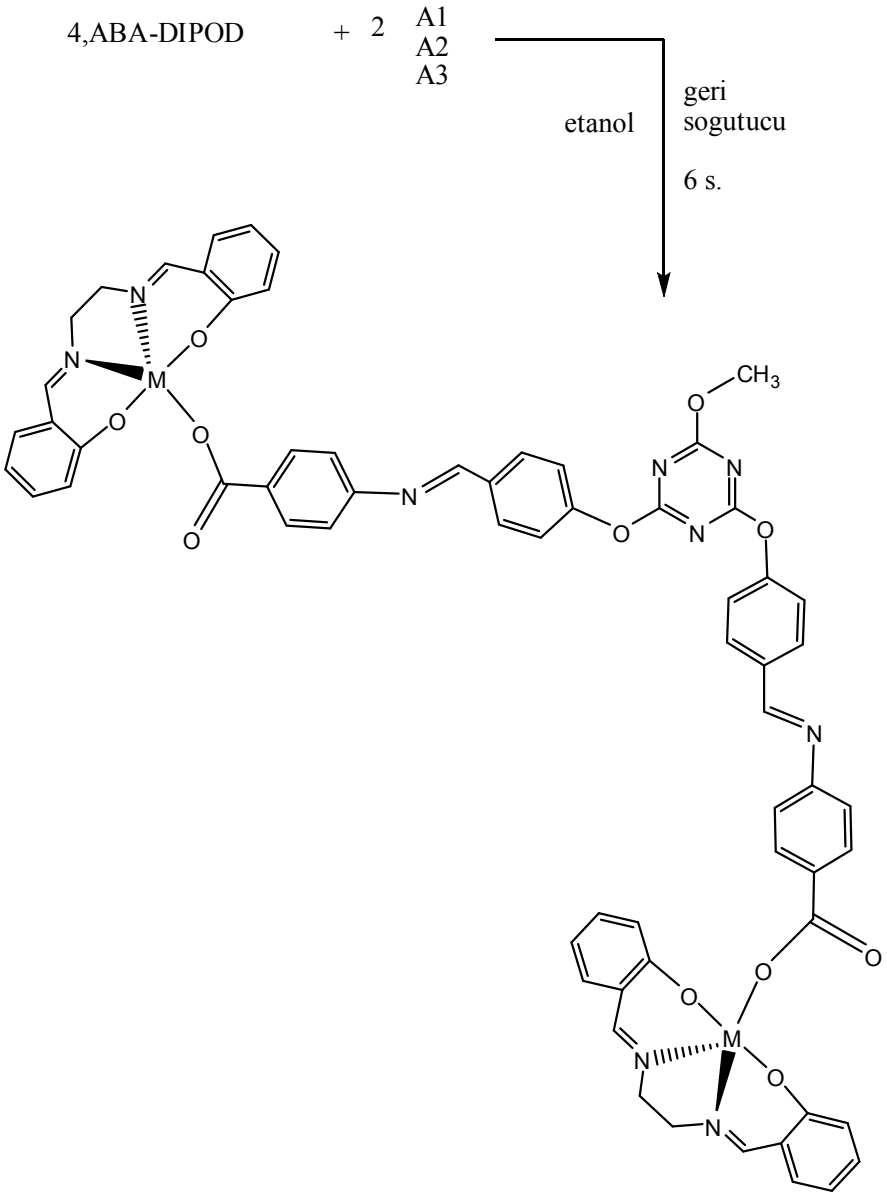
2.5.10. 2,4-Bis(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'in-[4,ABA-DİPOD]- A1,A2,A3,B1,B2,B3,C1,C2,C3,D1,D2,D3 komplekslerinin sentezi

2,4-Bis(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'in (1 mmol 0,59 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlandı, üzerine sırasıyla 2 mmol **A1,A2,A3,B1,B2,B3**/1 mmol **C1,C2,C3,D1,D2,D3** 20 mL etanolde ki çözeltisi ilave edildi. 80 ^{o}C civarında 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak, soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Daha sonra yarısı kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzüldü ve 105 ^{o}C'de etüvde kurutuldu.

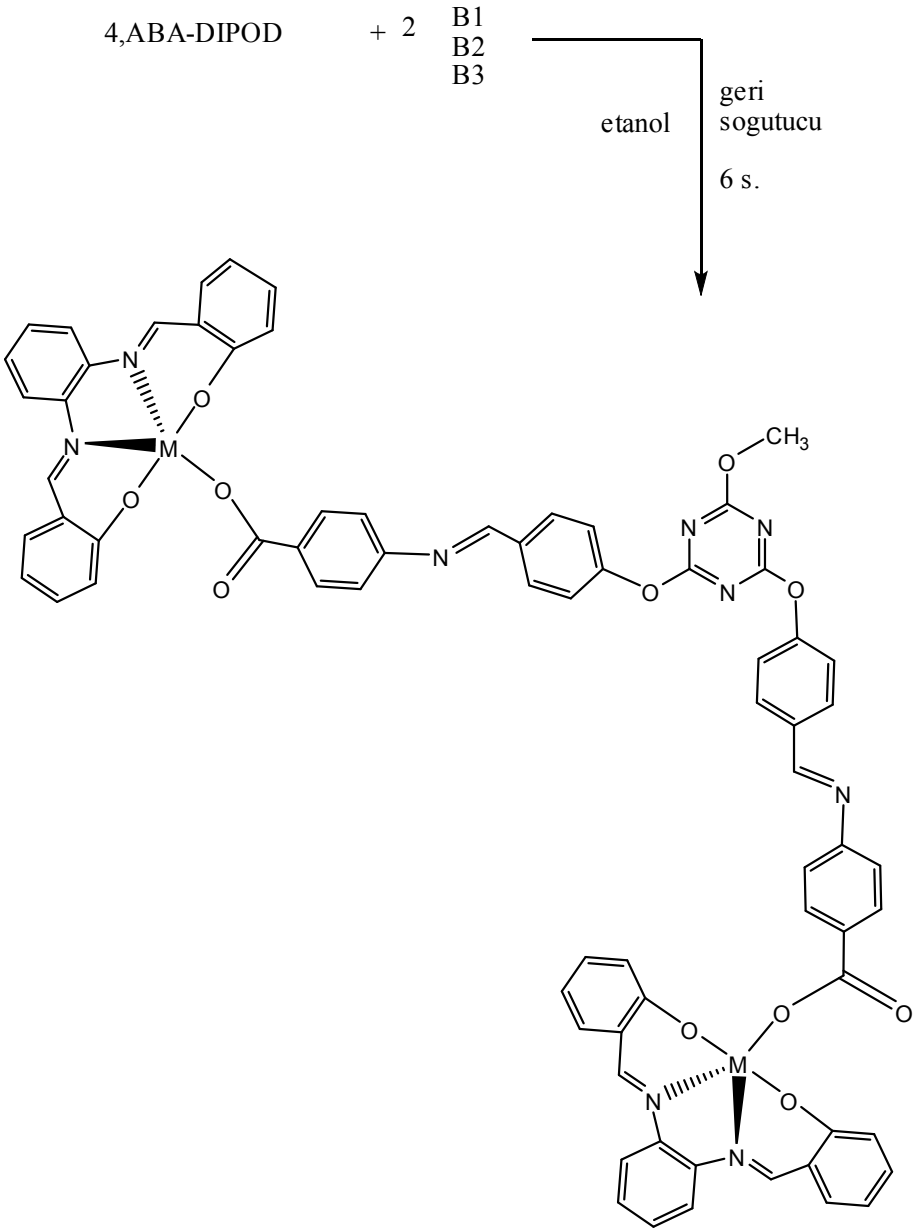
[4,ABA-DİPOD]-C1/D1: E.n. 165/171 ^{o}C ; %80/85, FT-IR (cm^{-1}): 2984 (CH_3), 1702 (CH=N), 1569 (C=N triazin), 1569 (CO), 2830(asim.)/1502(sim.) (CH), 1362 (COO^-). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 63.79 (63.74), H 4.67 (4.65), N 9.20 (9.15), Fe 9.24 (9.20).

[4,ABA-DİPOD]-C2/D2: E.n. : 255/261 ^{o}C ; %65/58, FT-IR (cm^{-1}): 2955 (CH_3), 1618 (CH=N), 1569 (C=N triazin), 1541 (COC), 2904(asim.)/1467(sim.) (CH), 1384 (COO^-). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 63.54 (63.50), H 4.63 (4.60), N 9.26 (9.20), Cr 8.60 (8.55).

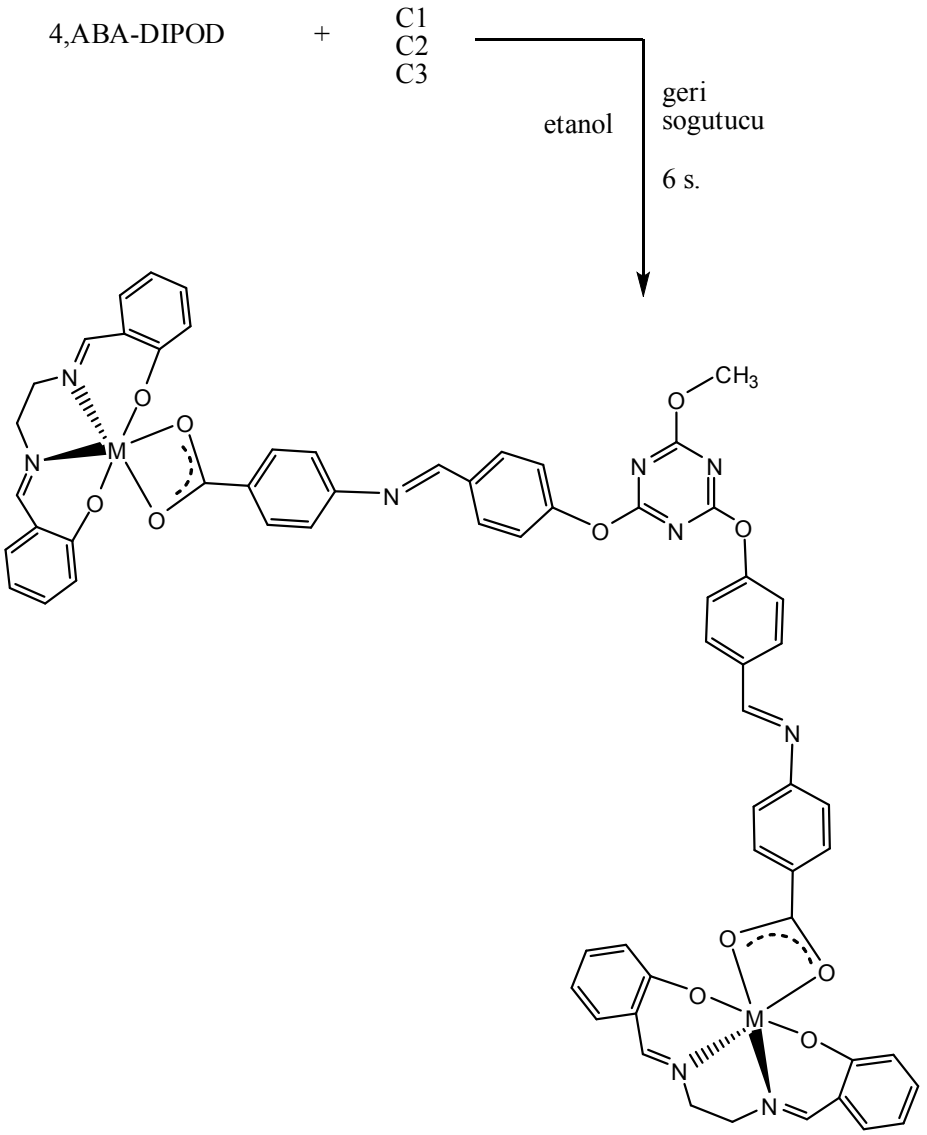
[4,ABA-DİPOD]-C3/D3: E.n. :262/267 ^{o}C ; %54/47, FT-IR (cm^{-1}): 2862 (CH_3), 1607 (CH=N), 1559 (C=N triazin), 1552 (COC), 2968(asim.)/1435(sim.) (CH), 1358 (COO^-). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 63.45 (63.55), H 4.63 (4.60), N 9.36 (9.64), Mn 8.45 (8.65).



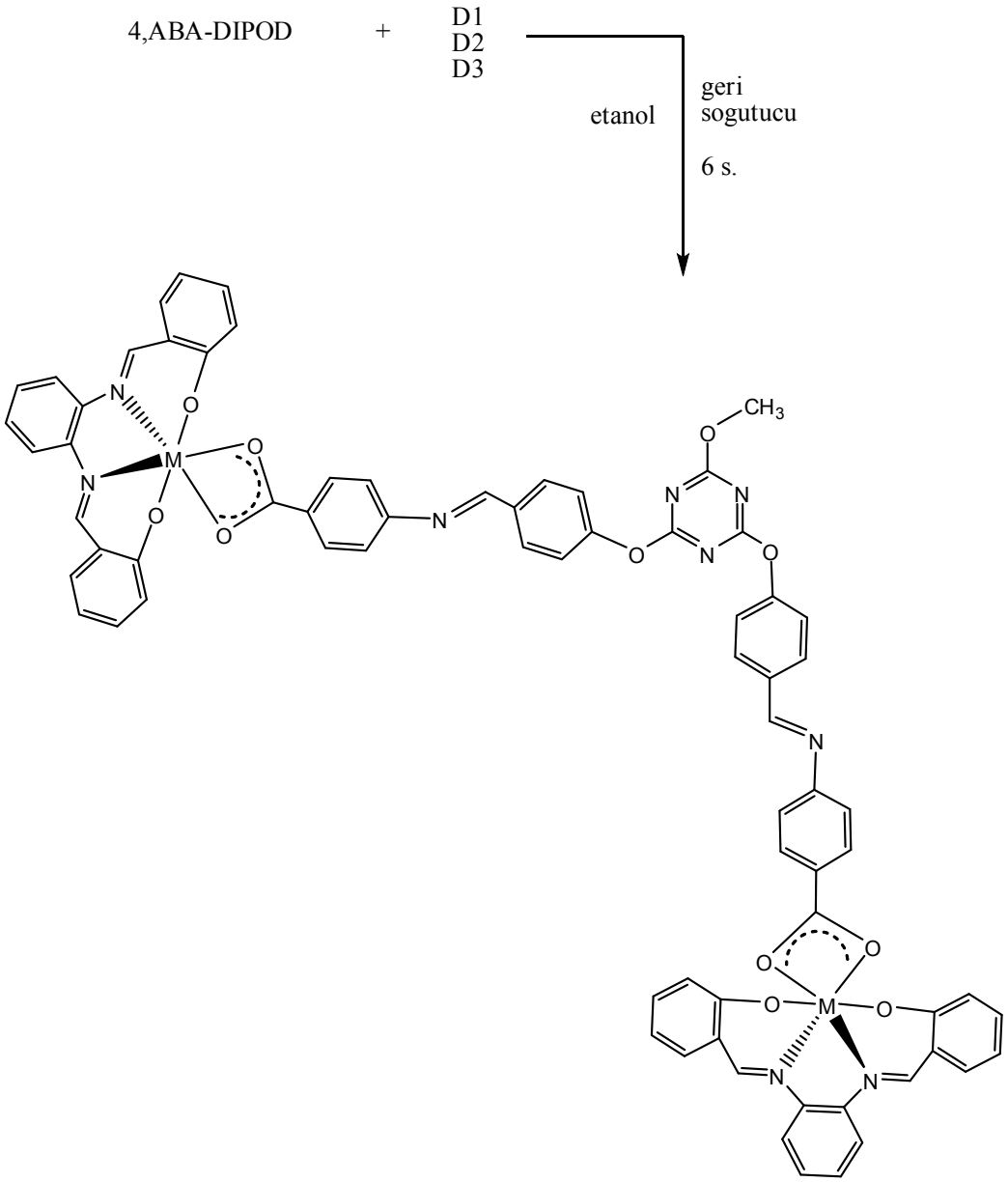
Şekil 2.5.12


4,ABA-DIPOD
+ 2
B1
B2
B3
etanol
geri
sogutucu
6 s.
N
O
M
O
O
N
O
N
O
O
CH3
O
N
N
N
O
O
N
O
O
O
M
O
N
N

Şekil 2.5.13



Şekil 2.5.14



Şekil 2.5.15

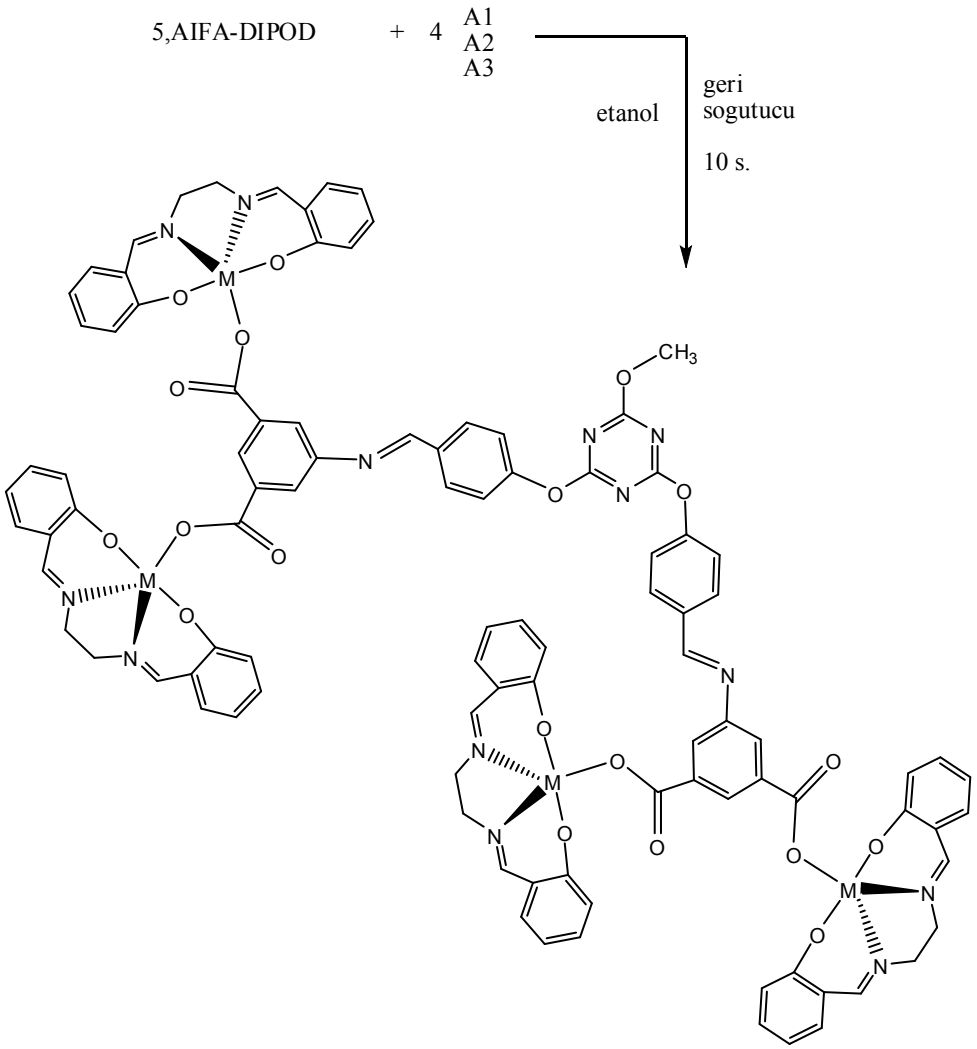
2.5.11. 2,4-Bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5 triazin 'in-[5,AİFA-DİPOD]- A1,A2,A3,B1,B2,B3,C1,C2,C3,D1,D2,D3 komplekslerinin sentezi

2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'in (1 mmol 0,68 g.) 20 mL etanolde süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlandı, üzerine sırasıyla 4 mmol **A1,A2,A3,B1,B2,B3**/2 mmol **C1,C2,C3,D1,D2,D3** 20 mL etanolde ki çözeltisi ilave edildi. 80 ^{o}C civarında 10 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak, soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Daha sonra yarısı kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzüldü ve 105 ^{o}C'de etüvde kurutuldu.

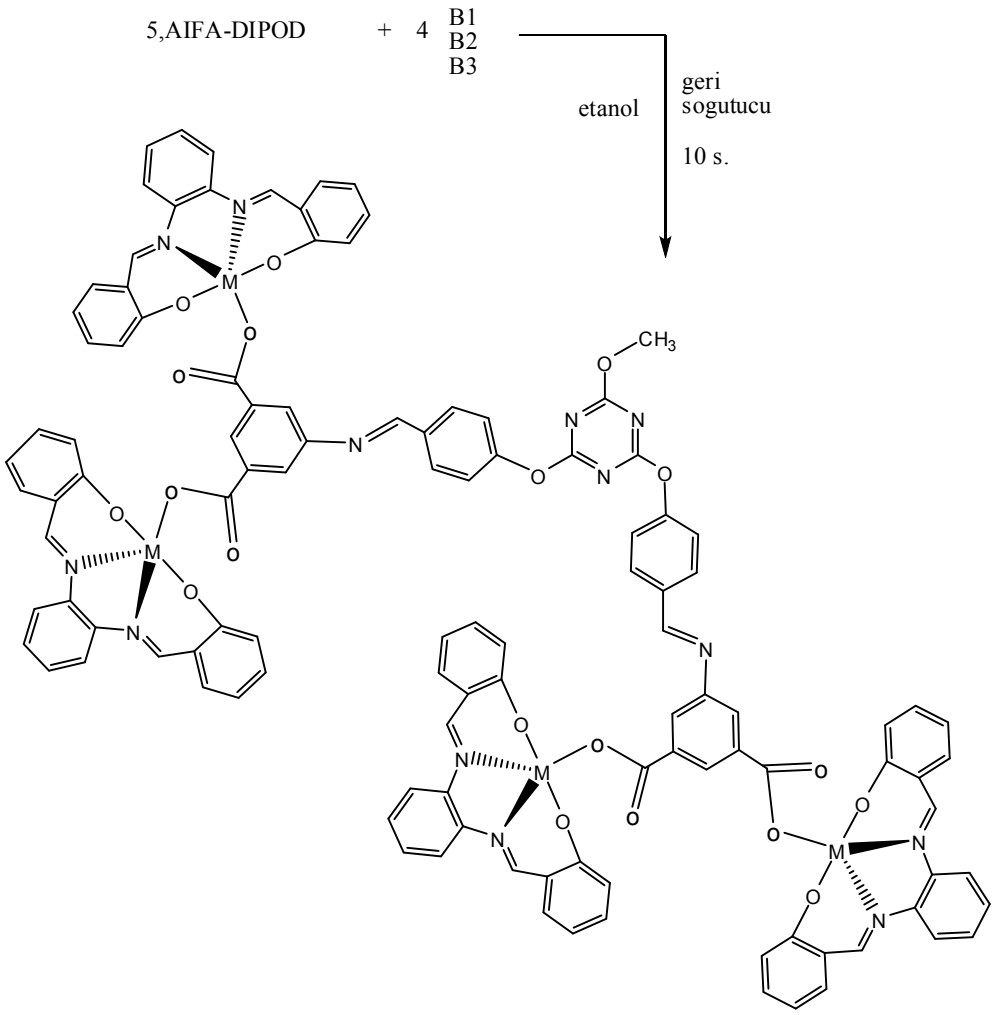
[5,AİFA-DİPOD]-C1/D1: E.n. : >300 ^{o}C ; %80, FT-IR (cm^{-1}): 3426 (OH), 1607 (CH=N), 1580 (C=N triazin), 3057(asim.)/1463(sim.) (CH), 1534 (COC),1380 (COO^{-}). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 60.27 (60.23), H 4.21 (4.17), N 8.79 (8.75), Fe 11.71 (11.67).

[5,AİFA-DİPOD]-C2/D2: E.n. : >300 ^{o}C ; %70, FT-IR (cm^{-1}): 3120 (OH), 1604 (CH=N), 1558 (C=N triazin), 3020(asim.)/1475(sim.) (CH), 1517 (COC),1386 (COO^{-}). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 60.76 (60.72), H 4.22 (4.20), N 8.86 (8.83), Cr 10.97 (10.94).

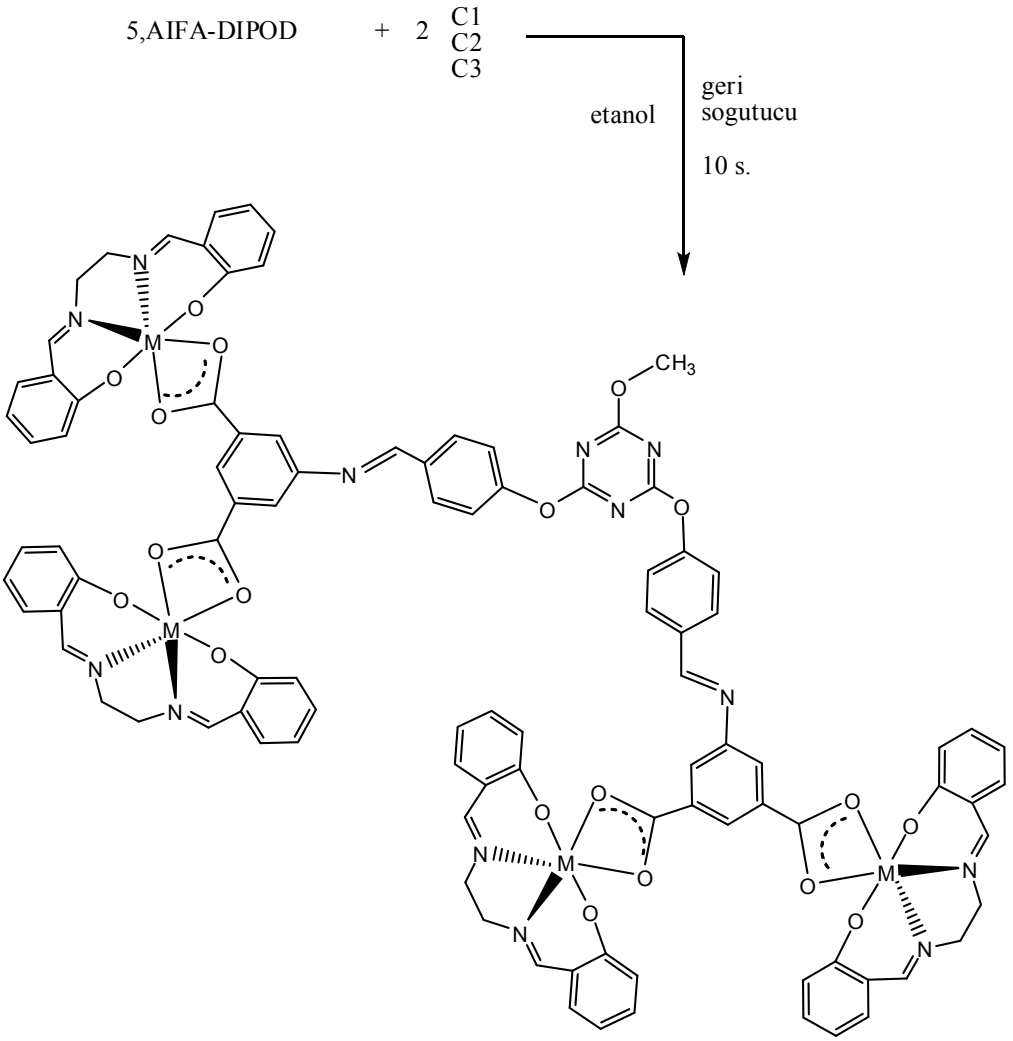
[5,AİFA-DİPOD]-C3/D3: E.n. : >300 ^{o}C ; %56, FT-IR (cm^{-1}): 3299 (OH), 1702 (CH=N), 1562 (C=N triazin), 3016(asim.)/1445(sim.) (CH), 1520 (COC), 1380 (COC), 1379 (COO^{-}). Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C 60.76 (61.72), H 4.27 (4.30), N 8.76 (8.72), Cr 10.89 (10.92).



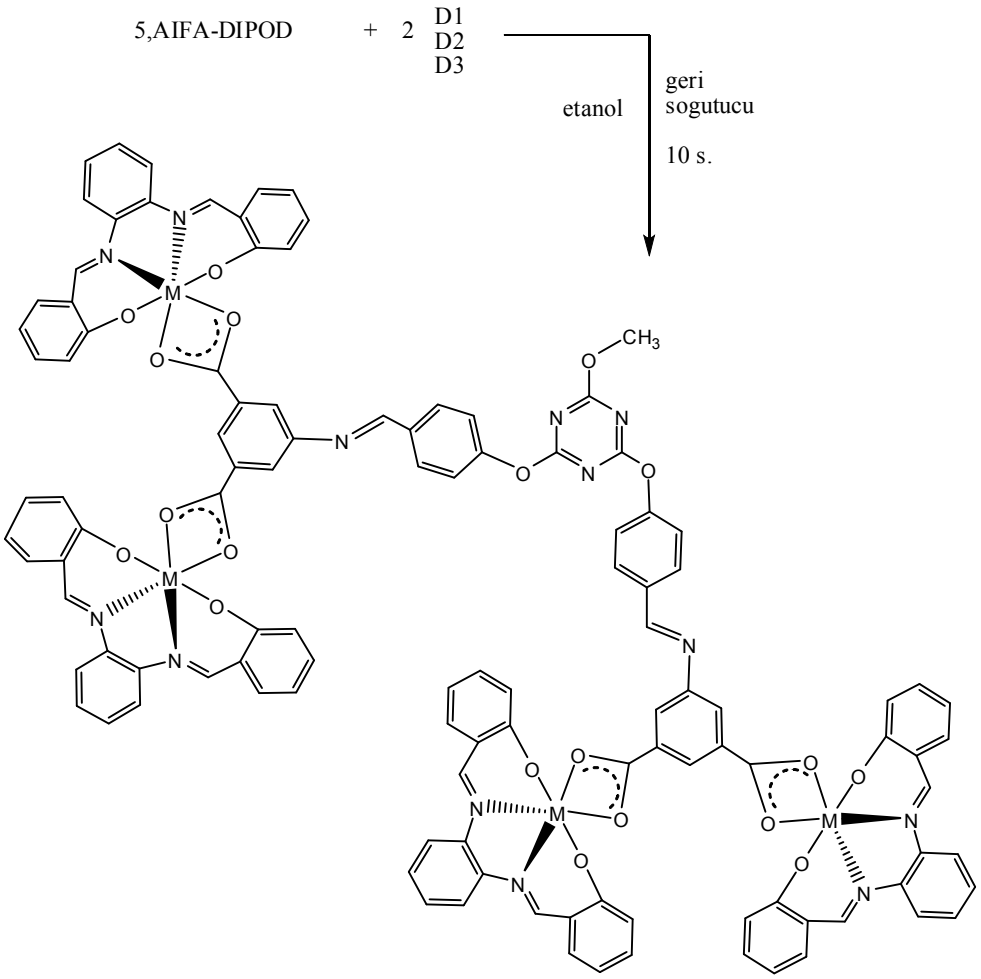
Şekil 2.5.16



Şekil 2.5.17



Şekil 2.5.18



Şekil 2.5.19

3. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada esas çıkış maddesi olarak kullanılan 2,4-di(p-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin **(DİPOD)**, p-hidroksibenzaldehit ve 2,4-dikloro-6-metoksi-1,3,5-triazin'in (Vakhatova G.M. and Yakhontov L.N., 1980) benzen içerisinde bulunan Na_2CO_3 süspansiyonu ile elde edildi. Elde edilen **DİPOD**'un erime noktası literatürde belirtildiği gibi 158 ^oC olarak bulundu (Yongsoon Shin ve arkadaşları 2000). Bu dialdehit ve amin gruplu moleküllerin kondensasyonu ile farklı dönor gruba sahip iki yönlü Oksi-Schiff baz bileşikleri sentezlendi. Bu tür iki yönlü yapılar **DİPODAL** moleküller olarak adlandırıldı.

2,4-di(p-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin **(DİPOD)** ile 4-aminofenol, 4-aminobenzoik asit, 5-aminoizofitalik asit molekülleri kullanılarak üç farklı ligand sentezlendi.

Sentezlenen başlangıç maddesinin ve ligandların yapıları, ^1H NMR, FT-IR, Elementel Analiz ve TGA/DTA analizlerinden faydalanarak aydınlatıldı. Etanollü ortamda çözülmüş, 2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin, 2,4-bis(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ve 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ligandlarına etanolde çözülmüş [Fe(salen/salop)]Cl, [Cr(salen/salop)]Cl, [Mn(salen/salop)]Cl, ligandları ilave edilerek tek oksijenle koordine olmuş dipodal kompleksler elde edildi. Bunun yanında 2,4-di(4-karboksifenilimino-4'formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ve 2,4-di(2,5-dikarboksifenilimino-4'formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ligandlarının, $[Fe(salen/salop)]_2O$, $[Cr(salen/salop)]_2O$, $[Mn(salen/salop)]_2O$ 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-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ^1H NMR spektrumunda OH protonları incelendiğinde (Şekil 3.10), 9.60 ppm de OH protonlarına karşılık gelen bir singlet kimyasal kayma değerinin meydana geldiği gözlendi. 2,4-di(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ve 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ligandlarında bulunan karboksilik asit grupları, (Şekil 3.11-3.12) OH protonları ile molekül içi hidrojen bağları yapabileceğinden dolayı

geniş bir singlet vererek (10.98-11.00) aşağı alana kaydığı gözlenmiştir. Bunun yanında diğer 2,4-di(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin, 2,4-di(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ve 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin bileşiklerinde CH=N alifatik gruplarına ait 7.70-8.00 ppm arasında kimyasal kayma değerleri gözlendi. Bileşiklerinde bulunan CH_3 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 3.90-4.00 ppm'de gözlenmiştir. Ligandların ^{1}H NMR değerleri yapılan diğer analizler ile uyumlu ve birbirini desteklemektedir.

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları alındı. **DİPODAL** ligandlar ve bunların metal komplekslerinin FT-IR spektral verileri deneysel bölümde ayrı ayrı verilmiştir. Bu değerleri incelediğimizde;

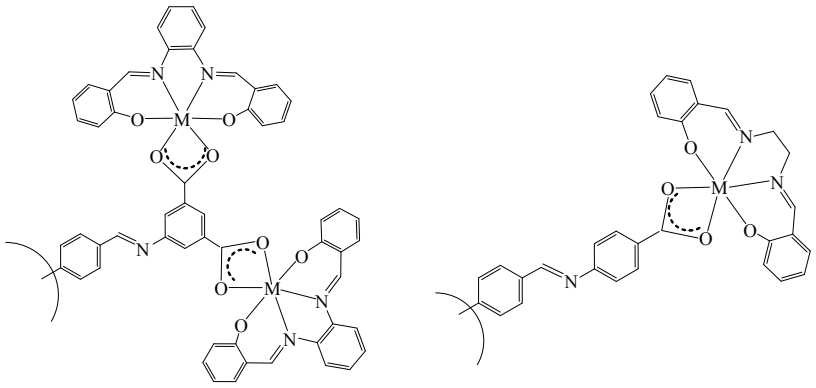
2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin**,** 2,4-di(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ve 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ligandlarının başlangıç maddesinde **(DİPOD)** bulunan aldehit C=O 1693 cm^{-1} iken 1610-1685 cm^{-1}'de CH=N gerilme titreşimi olarak izlenmiştir. Bunun yanında amin bileşiklerinden gelen 3340 cm^{-1}'de NH_2 ve **DİPOD**'dan gelen C=O titreşimleri kaybolmuştur. Bu titreşimlerin yerine Schiff bazı CH=N 1685 cm^{-1} bandı olarak gözlenmiştir. Yine benzer olarak 4-aminofenol'de bulunan NH_2 gerilme titreşimleri, 2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ligandında kaybolarak, yerine 3283 cm^{-1}'de OH titreşimleri ve 1684 cm^{-1}'de C=N bandları gözlenmektedir.

2,4-di(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ve 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ligandlarında ise C=O 1552 cm^{-1} ve Schiff baz CH=N bandları 1685 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Bunun yanında 5-aminoisoftalik asit ve 4-aminobenzoik asitten gelen NH_2 gerilme titreşimleri, sentezlenen 2,4-di(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ve 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin bileşiklerinde kaybolmaktadır.

2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin**,** 2,4-di(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ve 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'un etanolde çözülmüş olan [Fe(salen/salop)]Cl, [Cr(salen/salop)]Cl, [Mn(salen/salop)]Cl ve $[Fe(salen/saloph)]_2O$, $[Cr(salen/saloph)]_2O$, $[Mn(salen/saloph)]_2O$ 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 2983 cm^{-1}'de gözlenen COOH bandı 3447-3393 cm^{-1} civarında gözlenmesinin nedeni metallerin, -OH'ın hidrojenini koparark oksijen üzerinden bağlandığını göstermektedir. Metal komplekslerinde ayrıca bağlı olduğu düşünülerek M-O ve M-N bağlarının sırasıyla 677 cm^{-1} ve 546 cm^{-1}'de olduğu literatürde belirtilmiştir (Çelik ve ark. 2002). M-N bağından dolayı ligandın 1685cm^{-1}'deki C=N bandı zayıflamış ve 1622 cm^{-1}'in üzerine kayma göstermiştir. Bu da metalin C=N'in azotu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. (Karataş ve Uçan 1998)

Sentezlenen 2,4-di(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ve 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ligandlarının $[Fe(salen/salop)]_2O$, $[Cr(salen/salop)]_2O$, $[Mn(salen/salop)]_2O$ kompleksleri ile hazırlanan koordinasyon bileşiklerinin FT-IR bandları alınmış ve bu yapıların meydana geldiği ortaya konmuştur. FT-IR bandlarına bakıldığında 2,4-bis(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ve 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ligandlarında sırasıyla 2973-2897 cm^{-1}'de gözlenen keskin OH bandları $[Fe(salen/salop)]_2O$, $[Cr(salen/salop)]_2O$, $[Mn(salen/salop)]_2O$ çift oksijenle koordine olmuş koordinasyon bileşiklerinin meydana gelmesiyle OH bandları olarak gözlenmiştir. Schiff bazın'ın oluşmasıyla 1560-1567 cm^{-1}' de gözlenen C=N bandları bu ligandların meydana getirdiği köprülü komplekslerde 1517-1545 cm^{-1}civarına kayma göstermiştir. Karboksil asit grubundan gelen 1607 cm^{-1}'deki C=O bandı köprülü bileşiklerin oluşmasıyla konjügasyon ile 1580-1558 cm^{-1} dönüşmüştür. Ancak bu bandları genelde üst üste girişim yapmış ve geniş bir band olarak gözlenmiştir. Bunun yanında diğer bir band olarak COO^- iyonları literatüre uygun olarak 1390 cm^{-1} civarında da görülmektedir. (Kopel ve ark. 1998) (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'in ve 2,4-bis(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'in koordinasyon bileşikleri

2,4-bis(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ve 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ligandlarının $[Fe(salen/salop)]_2O$, $[Cr(salen/salop)]_2O$, $[Mn(salen/salop)]_2O$ çift oksijenle koordine olmuş komplekslerinde ölçülen manyetik susseptibilite değerlerinde düşük spinli olduğu tespit edilmiştir. **DİPODAL** ligandların d^5 metal iyonu düzenine sahip $[\{Fe(salen)\}_2O]$ ve $[\{Fe(saloph)\}_2O]$ köprülü kompleksleri paramanyetik ve sırasıyla 1.97-1.59/1.63-1.65 BM değerlerine sahiptir. **DİPODAL** ligandların d^3 metal iyonu düzenine sahip $[\{Cr(salen)\}_2O]$ ve $[\{Cr(saloph)\}_2O]$ köprülü kompleksleri de paramanyetik ve sırasıyla 3.50-3.55-3.35-3.40 BM değerlerine sahiptir. **DİPODAL** ligandların d^4 metal iyonu düzenine sahip $[\{Mn(salen)\}_2O]$ ve $[\{Mn(saloph)\}_2O]$ köprülü kompleksleri de paramanyetik ve sırasıyla 2.82-2.79/3.01-3.08 BM değerlerine sahiptir. Bu sonuçlara göre **DİPODAL** çift oksijenle koordine olmuş komplekslerinin oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir (Kopel ve ark. 1998). **DİPODA**L komplekslerin geometrileri manyetiklik değerleri ve elementel analiz sonuçları hakkında Tablo 3.1'de bilgi vermektedir.

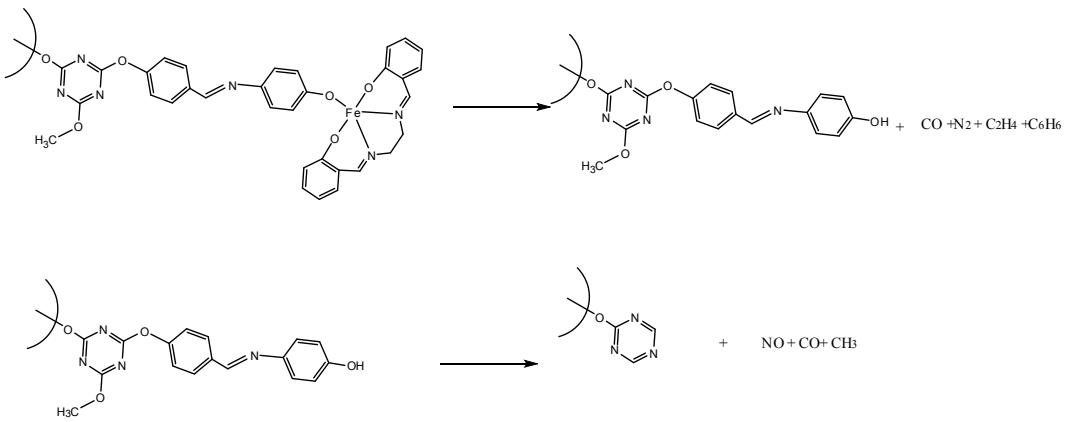
2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin**,** ligandı nın $[Fe(salen/salop)]Cl$, $[Cr(salen/salop)]Cl$, $[Mn(salen/salop)]Cl$ tek oksijenle koordine olmuş komplekslerinde ölçülen manyetik susseptibilite değerlerinde yüksek spinli olduğu gözlenmiştir. **DİPODAL** ligandların d^5 metal iyonu düzenine sahip $[Fe(salen/salop)]Cl$ kompleksleri paramanyetik ve sırasıyla 5.48-5.68 BM değerlerine sahiptir. **DİPODAL** ligandların d^3 metal iyonu düzenine sahip $[Cr(salen/salop)]Cl$ kompleksleri de paramanyetik ve sırasıyla 3.68-3.82 BM değerlerine sahiptir.

DİPODAL ligandların d^4 metal iyonu düzenine sahip [Mn(salen/salop)]Cl kompleksleri de paramanyetik ve 4.52-4.82 BM değerlerine sahiptir. Bu sonuçlara göre **DİPODAL** tek oksijenle koordine olmuş komplekslerinin üçgen çiftpiramidal yapıya sahip olduğu düşünülmektedir

Ligandlar hakkında şimdiye kadar literatüre rastlanılmasına karşılık, **DİPODAL** kompleksleri hakkında çok az çalışmaya rastlanılmıştır ve bu komplekslerin özellikleri hakkında yeterli bilgi bulunmamaktadır. Elde edilen **DİPODAL** kompleksler DMSO, THF ve DMF'de çözünmektedir. Kompleks oluşumu sırasında çözünme ve kompleksleşme reaksiyonu ard arda gerçekleşmekte ve renk değişimi ile kompleksleşmenin tamamlandığı anlaşılmaktadır.

Sentezlenen 2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin**,** 2,4-bis(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ve 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ligandlarının oluşturduğu komplekslerinin 0-900 ^oC arasında TGA/DTA ölçümleri yapıldı. Analiz sonuçlarından bir örnekle yapılan yorumlar şöyledir;

2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ligandı nın [Fe(salen)]Cl köprülü kompleksinin TGA/DTA diyagramına göre, ilk olarak gaz halinde CO_2, N_2 ve C_2H_4 ortamdan uzaklaşmakta ve 275 ^oC'de % 48.97 (hesaplanan %45.24) kütle kaybı olduğu gözlenmektedir ve ikinci bozunmada gaz halinde CO, N_2 ortamdan uzaklaşmakta ve 485 ^oC'de kütle kaybı %34.98 (hesaplanan %38.35) olduğu gözlenmiştir. 750 ^oC'de kütle kaybı tamamlandı. Toplam kütle kaybı %85.97 olarak tespit edilmiştir (Teorik: %84.59). 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 DIPODAL ligand ve bunların [Fe(salen/salop)]Cl, [Cr(salen/salop)]Cl, [Mn(salen/salop)]Cl [Fe(salen/salop)]$_2$O, [Cr(salen/salop)]$_2$O, [Mn(salen/salop)]$_2$O, kompleksleri sentezlendi. Bunların yapıları ^{1}H NMR, FT-IR, manyetik susseptibilite, elementel analiz, TGA/DTA termal analiz yöntemleri ile aydınlatılmaya çalışıldı (Karipcin, F. 2001).

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar

Çalışmada s-triazin merkezli dipodal oksi-Schiff bazları sentezlenmiştir. Buradan elde ettiğimiz ligandlar aracılığı ile geçiş metal kompleksleri oluşturulmuştur. Elde ettiğimiz ligandların manyetik ve termal özellikleri incelenerek moleküler manyetik materyaller oluşturulmaya çalışılmıştır.

Bu elde ettiğimiz s-triazin merkezli dipodal oksi-Schiff bazları ve salen ve salop metal komplekslerinin sonuçları aşağıdaki gibi sıralanabilir;

i. Siyanür klorür ve metanolün tek yönlü reaksiyonu ile 2,4-dikloro-6-metoksi-1,3,5-triazin elde edildi.

ii. Elde ettiğimiz 2,4-dikloro-6-metoksi-1,3,5-triazin kullanılarak 4-hidroksibenzaldehit ile Dipod elde edildi.

iii. Dipodal aldehit içeren moleküller aracılığı ile aminlerle kondensasyon reaksiyonu ile üç farklı Schiff baz bileşiği oluşturuldu.

iv. s-Triazin merkezli dipodal oksi-Schiff bazları ile [Fe(salen/saloph)]Cl, [Cr(salen/saloph)]Cl, [Mn(salen/saloph)]Cl ligandları ilave edilerek tek oksijenle ve [Fe(salen/saloph)]$_2$O, [Cr(salen/saloph)]$_2$O, [Mn(salen/saloph)]$_2$O ligandlarıyla çift oksijenle koordine olmuş dipodal komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi.

v. Elde edilen Dipodal 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 Manyetik 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, moleküler manyetik özelliklerini öne çıkarmaktır. Bu konu ile ilgili Daha önceden yaptığımız çalışmaların ışığında özellikle tek oksijen ile koordine olmuş Fe(III) içeren ligand komplekslerin çift oksijen ile koordine olmuş ligand kompleks yapılara göre daha manyetik olduğu gözlenmiştir. Çünkü çift oksijen ile koordine olan yapılarda meydana gelen şelat halkası komplekslerin kararlılığını artırdığı ve manyetik moment çalışmalarında yapının düşük spinli olduğu ortaya çıkmıştır. Ama tek oksijen ile koordine olan yapılarda yüksek spinli ve çok yüksek manyetik değerlere ulaşılabilmektedir. Bu çalışmamızda kompleks sayısını aynı molekül üzerinde artırarak elde ettiğimiz yapıların tahmin ettiğimiz moleküler manyetik materyallere dönüştürebilmektir

KAYNAKLAR

Ak, M., Diazo Kenetli Kaliks[4]arenlerin Ester ve Keton Türevlerinin Sentezi, *Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Denizli, 2002.

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.

Antonov, L., Fabian, W.M.F. ve Taylor, P.J. (2005), Tautomerism in some aromatic Schiff bases and related azo compounds: an LSER study, *J*. *Phys*. *Org*. *Chem*.

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

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.

Bruyneel, W., Charette, J.J. ve Hoffman, E.D. (1966), *J*. *Am*. *Chem*. *Soc*., **88**,3808.

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.

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

Csaszar, I., Marvay, I. and Hrczeg, O., 1987, "Study of 5-Nitro-2-furaldehyde Derivatives, II.", Chem. Abst., **107**, 7153.

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

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

Dede, B., 2007, çok dişli dioksimler ve bunların bazı komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu, *Isparta Üniversitesi*, **18-40**.

Dotson, D.L., 1996, "Part 1. The Mesomorphic Properties of Aryloxy-s-Triazines and Their Analogs, Part 2. The Synthesis and Polymerization Behavior Aminonitriles and Related Compounds", Doktora Tezi, Virginia Polytechnic Institute, Blackburg, Virginia.

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.

Duman, H., 2007, 1,10-fenantrolin türevi bir Schiff bazı ve geçiş metal komplekslerinin sentezi spektroskopik ve termal analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi*, **3-22**.

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**.

Erşahin, F., 2007, 3-metil salisilaldehitten elde edilen Schiff bazlarının sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi*, **2-24**.

Fessenden, J.R. and Fessenden, J.S., 1990, "Organik Kimya", Tercüme, Uyar, T. Gazi Üniversitesi, Ankara.

Fesenden R.J., Fesenden J.S., 1992, Organik Kimya, s: **485-489**, **610-614**.

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)

Freedman, H.H. (1961), J. Am. Chem. Soc., **83**, 2900-2905.

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**.

Genç, F., 2005, 2-[(Bisiklo(2,2,1)-hept-5-en-2-ylmetilen)-amino] fenol Schiff bazının bazı geçiş metallerle oluşturduğu koordinasyon bileşiklerinin sentezi, yapısı ve özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Trakya Üniversitesi*, **3-28**.

G. M. Vakhatova and L. N. Yakhontov, 1980, '2,4-dıchloro-6-methoxy-s-trıazıne and cyanuryl chlorıde',UDC 547.874

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

Hökelek, T., Bilge, S., Demiriz, Ş., Özgüç, B. ve Kılıç, Z. (2004), *Acta Ctyst.,* C **60**, 803.

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.

Isıklan, M., 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı geçis Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale, 1997.

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.**

Joshi, H., Kamounah, F.S., Goojer, C., van der Zwan, G., Antonov, L., Excited State İntra Molecular Proton Transfer in Some Tautemeric Azo Dyes and Schiff Bases Containing and İntramolecular Hydrogen Bond, Journal of Photochemistry and Photobiology, 152, 183-191, 2002.

Karabulut, F., 2007, Salen Complexes and the Effect of Bulky Groups on Catalytic Properties, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi*, **2-9**.

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

Karipcin, F., 2001, "Bis(fenilglioksim)metan Türevleri ve Metal Komplekslerin Sentezi", Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Katritzky, A.R., Karelson, M. Ve Harris, P.A (1989), *Heterocyclic and Reference cited therein,* **32**, 329.

Koç, Z.E., 2006, Tripodal Schiff bazlı ligandların sentezi ve metal komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **8-45***

Koll, A. (2003), "Specific features of intramolecular proton transfer reaction in Schiff bases," *Int*. *J*. *Mol*. *Sci*., **4, 434-444**.

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

Köksal, H., (1996),' Geçiş metallerinin naftilsalisilaldiminlerle kompleks bileşiklerinin sentezi, yapı ve spektral özelliklerinin incelenmesi', Yüksek Lisans Tezi, K.SÜ., Fen Bil. Enst., K.Maraş, **86** s,

Köseoğlu, F., Gündüz, T., Kılıç, E. ve Atakol, O. (1991), Anal. Chim. Acta, **249, 427-431**.

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

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

Layer R.W., 1963, Chemical Reviews, The Chemistry of İmines, 63, 5, s: 489-510.

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.

Ma, Q., Ma, H., Wang, Z., Su, M., Xiao, H. and Liang, S., 2001, "Synthesis of Novel Chemiluminescent Reagent for The Determination of Hydrogen Peroxide in Snow Waters", Talanta, 53, 983.

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.

Mc Murry, J. (1988), *Organic Chemistry*.

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.

Salman, S.R., Shawkat, S.H. ve Al-Obaidi, G.M. (1990), *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc*., 35 (2), 25.

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

Solomons T.W., Fryhle C.B., 2002, Organik Kimya, s: 738-739.

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.

Türkoğlu, G., 2007, Bazı difenolik Schiff bazlarının sentezi ve yapılarının aydınlatılması , Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi*, 4-36.

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.

Shin, Y., Liu, J., 2000, 'Ordered Hierarchical Porous Materials' D-69451 Weinheim, 2702-2707

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

Yüksek Aykanat, Ö., 2007, Piridin türevli Schiff bazlarından bakır komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* 5-28.

Zencir, S., 2005, Diazolu ve schif bazlı kaliks[4]aren bileşikleri ve metal kompleksleri , Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi*, 33-40

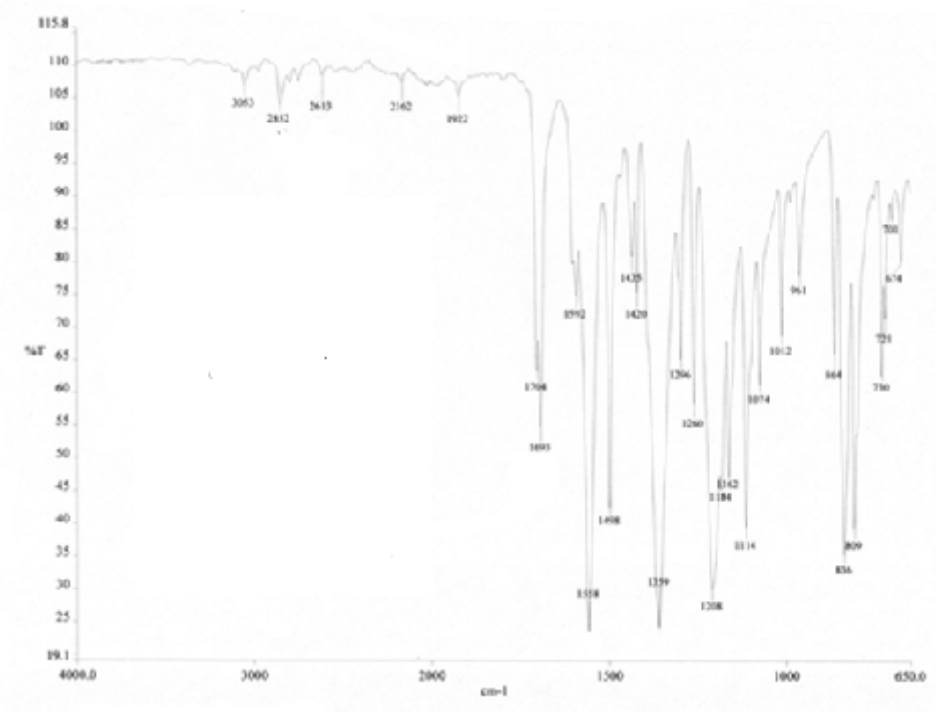
Wade, L. G. (1999.), Organik Chemistry, 4th edi., p. 818-819.

Walsh, C.T. ve Orme-Johnson, W.H. (1987), *Biochemistry*, **26**, 4901.

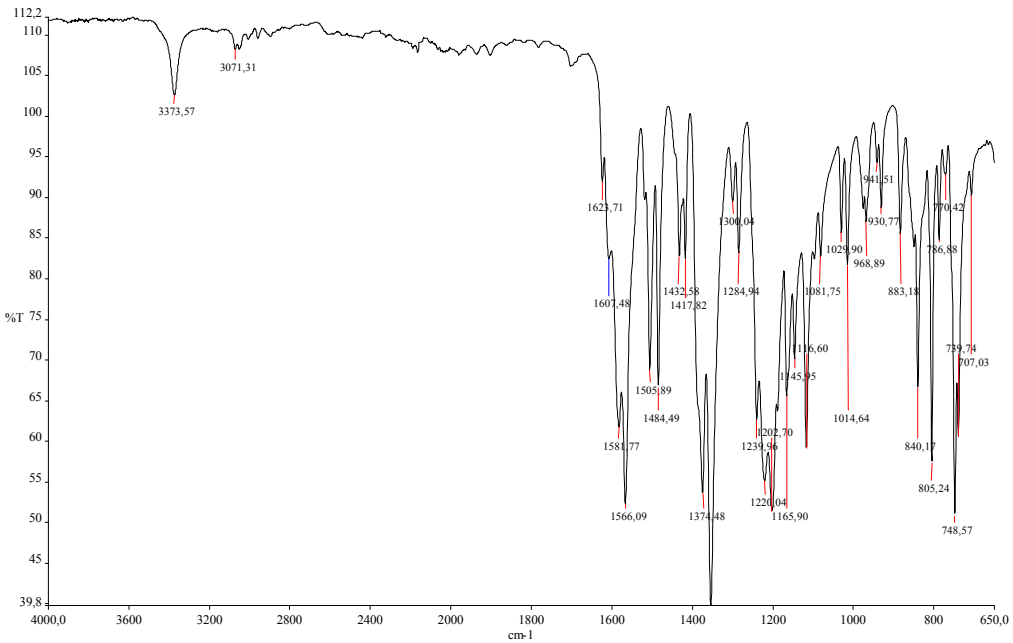
Wang, R., Wang, Y. ve Li, S. (1998), *Gaofenzi Tonghaa*, **1,**33-40.

EKLER

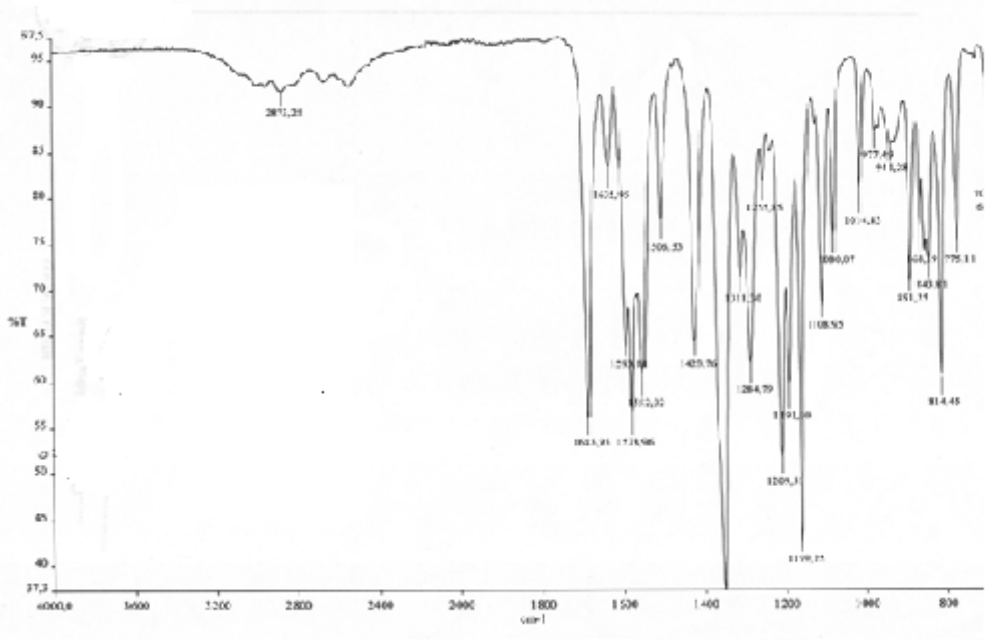
EK-1 Sentezlenen ligand ve komplekslerin FTIR, ^{1}H NMR şekilleri aşağıda verilmiştir



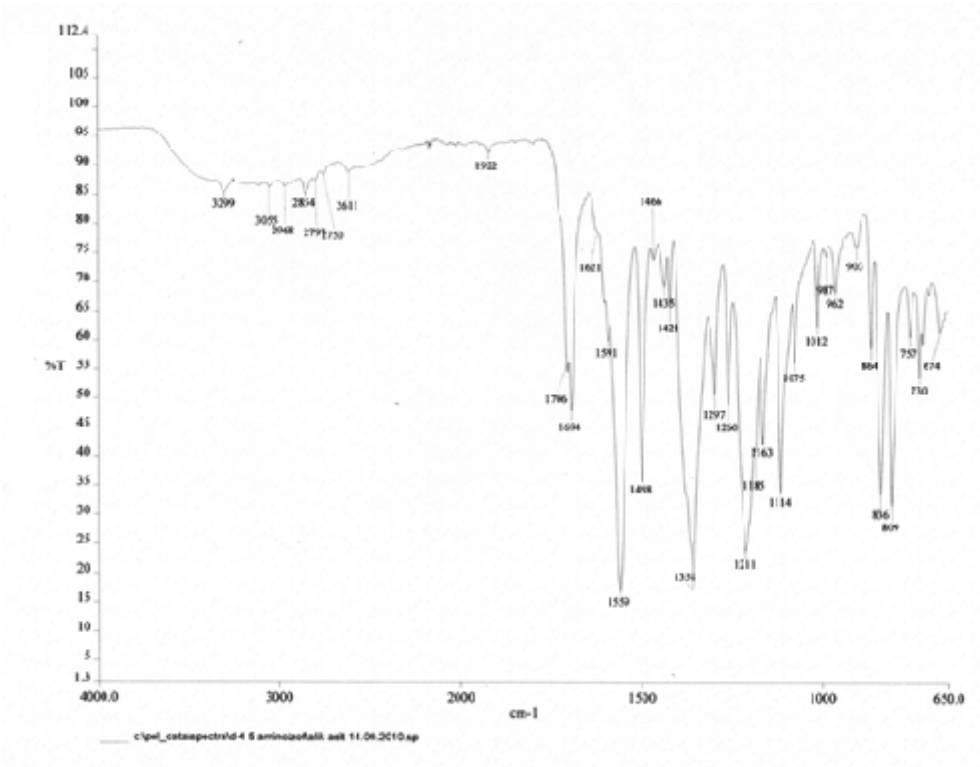
Şekil 3.3. 2,4-di(p-formilfoneksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'in sentezi



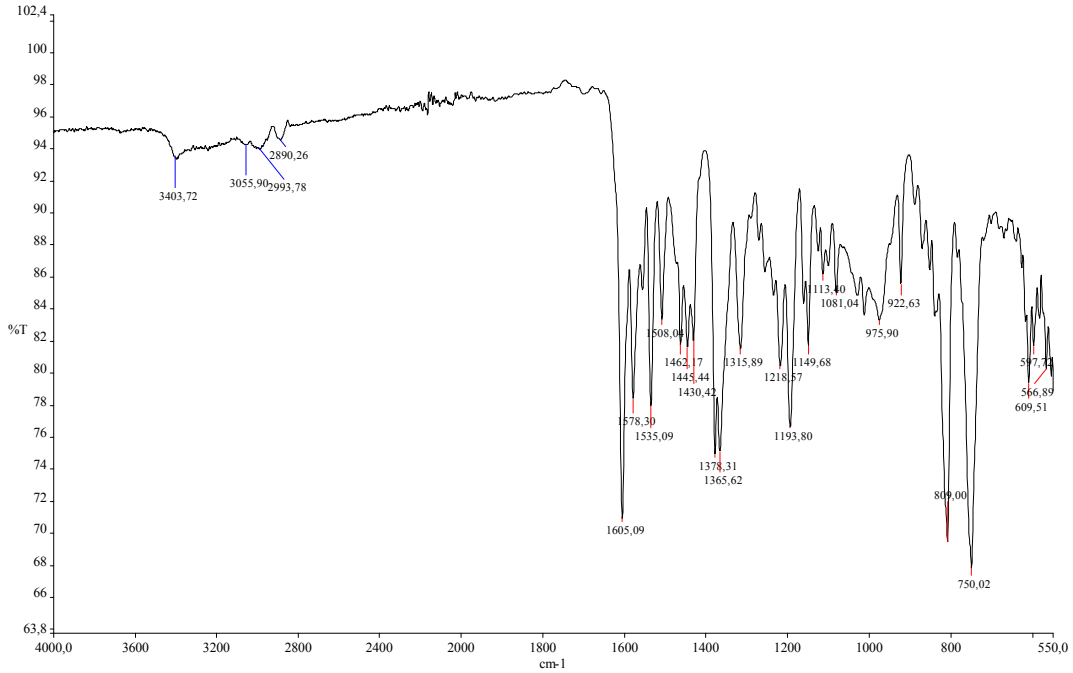
Şekil 3.4. 2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin 4,AF-DİPOD



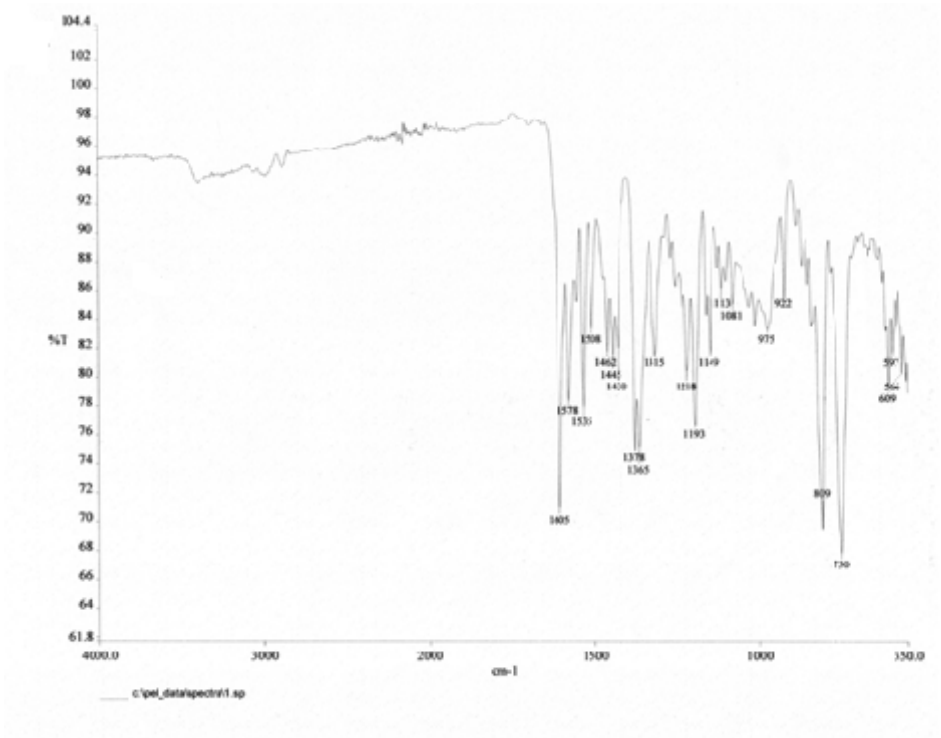
Şekil 3.5. 2,4-bis(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin 4,ABA-DİPOD



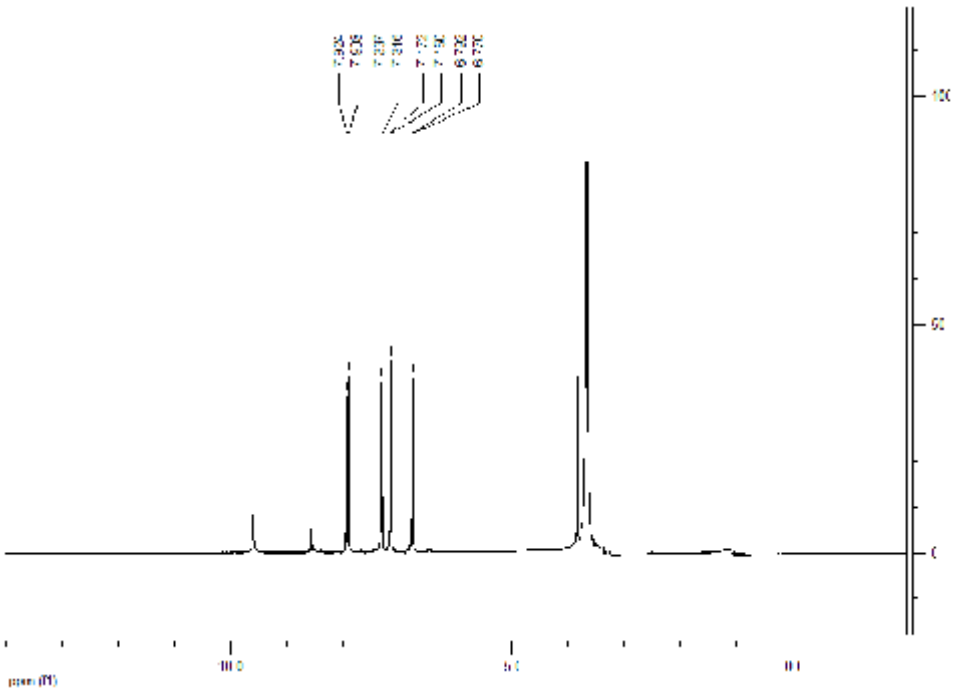
Şekil 3.6. 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin 5-AİFA-DİPOD



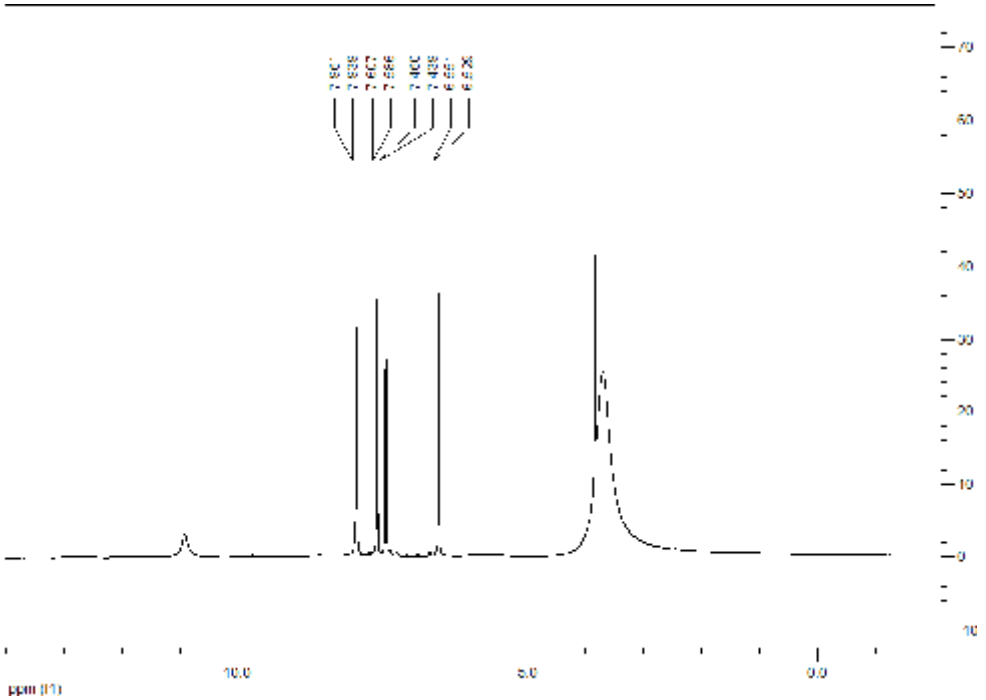
Şekil 3.7. 2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'in [Fe(salen)]Cl tek oksijenle koordine olmuş kompleksi.



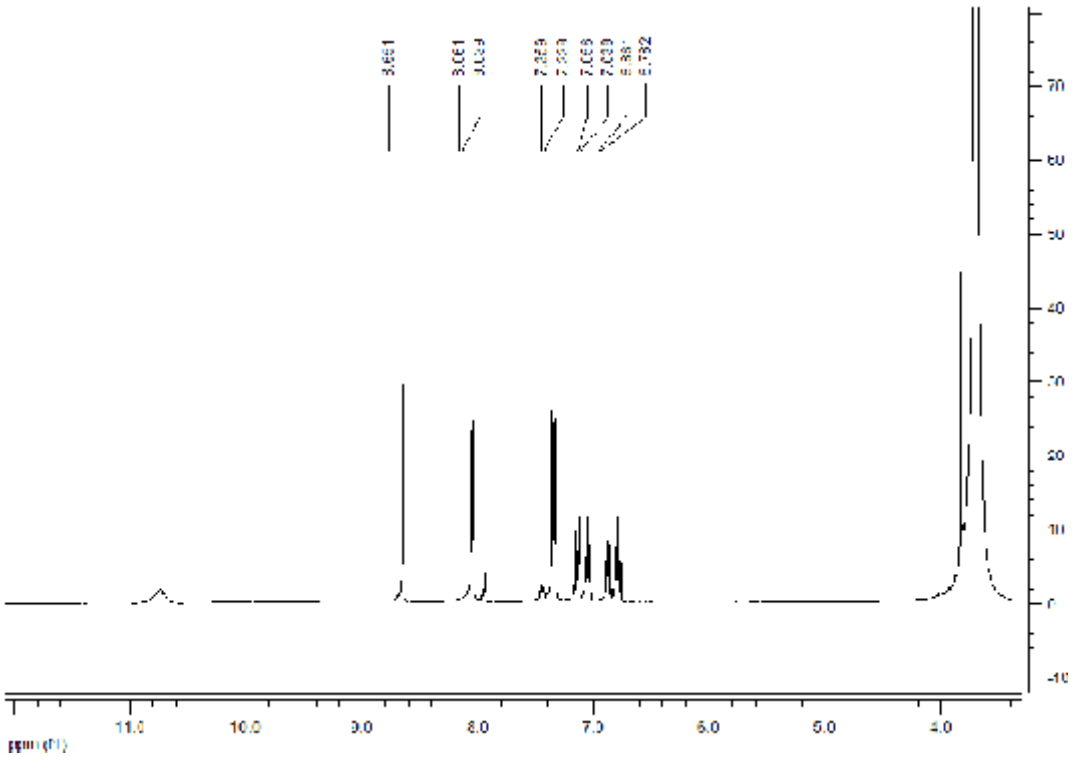
Şekil 3.8 2,4-bis(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'in $[Cr(salop)]_2O$ ile çift oksijenle koordine olmuş kompleksi



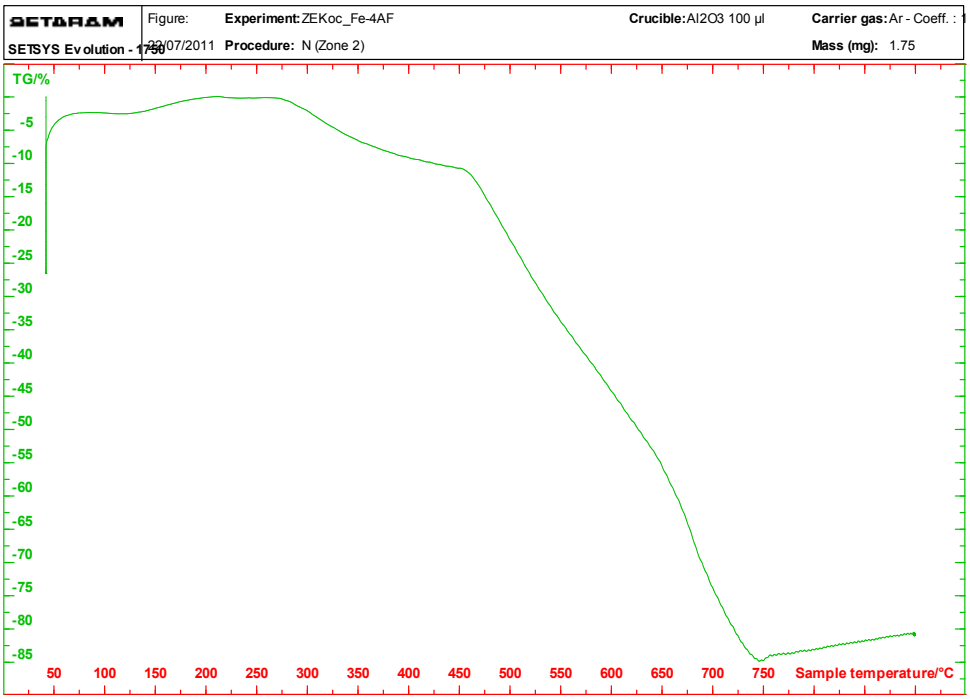
Şekil 3.9. 2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin



Şekil 3.10. 2,4-bis(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin



Şekil 3.11. 2,4-bis(2,5-dikarboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin



Şekil 3.12. 2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin'in Fe(salen) tek oksijenle koordine olmuş kompleksi.

EK-2

Tablo 3.1.- Ligandların ve Bunların Metal Komplekslerinin Bazı Fiziksel Özellikleri.

Compound	M_W Colour	Yield (%)	M.p. (°C)	μ_{eff} (B.M.) 296 K	Found (Calcd.) (%)			
					C	H	N	M
$C_{30}H_{23}N_5O_5$ 4,AF-DİPOD	[533.53] açık sarı	65	158	-	63.57 (67.53)	4.40 (4.35)	13.17 (13.13)	-
$C_{62}H_{49}N_90_9$ Fe_2 [4,AF-DİPOD]-A1	[1175.80] pembe	72	340*	5.49	63.87 (63.33)	4.19 (4.20)	9.29 (10.72)	63.87 (9.50)
$C_{70}H_{49}N_9O_9Fe_2$ [4,AF-DİPOD]-B1	[1271.88] kırmızı	58	378*	5.68	66.17 (66.10)	3.99 (3.88)	9.99 (9.91)	8.84 (8.78)
$C_{62}H_{49}N_90_9$ Cr_2 [4,AF-DİPOD]-A2	[1168.10] açık yeşil	65	321*	3.68	63,87 (63.75)	4.26 (4.23)	10.85 (10.79)	8.97 (8.90)
$C_{70}H_{49}N_9O_9Cr_2$ [4,AF-DİPOD]-B2	[1264.19] yeşil	57	355*	3.82	66.57 (66.51)	3.89 (3.91)	10.02 (9.97)	8.27 (8.23)
$C_{62}H_{49}N_90_9$ Mn_2 [4,AF-DİPOD]-A3	[1173.98] kahve	71	357*	4.52	63.47 (63.43)	4.27 (4.21)	10.79 (10.74)	9.44 (9.36)
$C_{70}H_{49}N_9O_9Mn_2$ [4,AF-DİPOD]-B3	[1270.07] koyu kahve	62	347*	4.83	66.27 (66.20)	3.96 (3.89)	9.98 (9.93)	8.74 (8.65)
$C_{30}H_{23}N_5O_5$ [4,ABA-DİPOD]	[589.16] yeşil	53	205	-	67.67 (67.62)	3.76 (3.70)	10.53 (10.50)	-
$C_{62}H_{49}N_90_9$ Fe_2 [4,ABA-DİPOD]-C1	[1207.07] koyu kahve	69	357	1.97	63.79 (63.74)	4.67 (4.65)	9.20 (9.15)	9.24 (9.20)
$C_{62}H_{49}N_90_9$ Cr_2 [4,ABA-DİPOD]-C2	[1200.87] yeşil	54	378	3.52	63.54 (63.50)	4.63 (4.60)	9.26 (9.20)	8.60 (8.55)
$C_{62}H_{49}N_90_9$ Mn_2 [4,ABA-DİPOD]-C3	[1205.69] kahve	48	364	2.82	63.45 (63.55)	4.63 (4.60)	9.36 (9.64)	8.45 (8.65)
$C_{30}H_{23}N_5O_5$ [5,AİFA-DİPOD]	[677.57] turuncu	42	217	-	61.94 (61.90)	3.22 (3.25)	9.33 (9.30)	-
$C_{62}H_{49}N_90_9$ Fe_2 [5,AİFA-DİPOD]-B1	[1239.58] kahve	58	358	1.85	60.27 (60.23)	4.21 (4.17)	8.79 (8.75)	11.71 (11.67)
$C_{62}H_{49}N_90_9$ Cr_2 [5,AİFA-DİPOD]-B2	[1232.61] yeşil	65	390	2.98	60.76 (60.72)	4.22 (4.20)	8.86 (8.83)	10.97 (10.94)
$C_{62}H_{49}N_90_9$ Mn_2 [5,AİFA-DİPOD]-B3	[1247.45] koyu kahve	51	381	2.64	61.72 (61.56)	4.18 (4.12)	8.74 (8.35)	9.77 (9.89)

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Şeyma ÇELİKBİLEK
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Konya-1986
Telefon : 3237756
Faks :
e-mail : kimya4286@hotmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Meram Konya Lisesi-Meram-Konya	2004
Üniversite	:	S.Ü.Fen Fakültesi Kimya Bölümü-Selçuklu-Konya	2009
Yüksek Lisans	:	S.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya A.B.D	-
Doktora	:	-	

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2008/2009	S.Ü.Fen Fakültesi Kimya Bölümü	Öğrenci-Asistan
2011/ -	S.Ü.Meram Tıp Fakültesi Tıbbi Genetik Lab.	Kimyager

YABANCI DİLLER İngilizce (orta seviye)

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

Şeyma Çelikbilek, Gürkan Güney ve Ziya Erdem Koç ‘2,4-bis(4-hidroksifenilimino-4'-formilfenoksi)-6-metoksi-1,3,5-triazin ile Schiff baz yapılı [fe(salen)]cl kompleksinin sentezi’III. Anorganik Kimya Kongresi, P-310, Çanakkale, 2011.

YAYINLAR

Uysal, Ş., KOÇ, Z. E, ÇELİKBİLEK, Ş., Uçan, H.İ., *In Press Available online: 06 Sep 2011*, ‘The Synthesis of Star-Shaped Macromolecular Schiff Base Complexes Having Melamine Cores and their Magnetic and Thermal Behaviours’ Synthetic Communications*, DOI:10.1080/00397911.2010.535635*.

ÇELİKBİLEK, Ş., KOÇ, Z. E.,*incelemede,‘* Investigation of dipodal oxy-Schiff base and its salen and saloph Fe(III)/Cr(III)/Mn(III) Schiff bases (N_2O_2) caped complexes andtheir magnetic and thermal behaviors’ (*Yüksek Lisans Yayını*).