T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

1,3,5-TRİAZİN VE SÜBSTİTÜE HİDROKSİKİNOLİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Erhan KARATAŞ

DOKTORA TEZİ

Kimya Anabilim Dalını

Kasım-2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

1,3,5-TRİAZİN VE SÜBSTİTÜE HİDROKSİKİNOLİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Erhan KARATAŞ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN

2013, 143 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK
Doç. Dr. Ersin GÜLER
Doç. Dr. Fatma KARİPCİN
Yrd. Doç. Dr. Mustafa ŞAHİN

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (s-triazin) kullanıldı. 5-Aminometil-8-hidroksikinolin, s-triazine aseton çözücülüğünde literatürde verilen metotlara göre tek yönlü ve üç yönlü olarak bağlandı.

Elde edilen tek yönlü triazin bileşiği 2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin bileşiği [{Fe(Salen)$_2$O}], [{Fe(Saloph)$_2$O}], [{Cr(Salen)$_2$O}] ve [{Cr(Saloph)$_2$O}] köprü kompleksleri ile etanol ortamında reaksiyona tabi tutularak yeni tek yönlü Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri elde edildi. Aynı şekilde s-triazin ligandının üç yönlü kompleksleri de sentezlendi.

Elde edilen tek yönlü Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri literatürde verilen metotlardan faydalanılarak diaminler ile (etilendiamin, 1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-diaminodifenilmetan, 4,4'-diaminodifenil eter ve 1,5-diaminonaftalin) dioksan ortamında polimerleştirildi.

Sonuç olarak, elde edilen üç ve tek yönlü ligandların, monomerik ve polimerik komplekslerin yapıları Elementel Analiz, FT-IR Spektroskopisi, ^{1}H-NMR Spektroskopisi, TGA-DTA Analizi ve Magnetik Sussebtibilite ölçüm teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: 8-Hidroksikinolin, Schiff Bazı, s-Triazin, Tripod

ABSTRACT

Ph.D THESIS

THE SYNHESIS OF 1,3,5-TRIAZINE and SUBSTITUTED HYDROXYQUINOLINE DERIVATIVES AND INVESTIGATION OF THEIR METAL COMPLEXES

Erhan KARATAŞ

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELCUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF INORGANIC CHEMISTRY IN CHEMISTRY DEPARTMENT

Advisor: Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN

2013, 143 Pages

Jury
Prof. Dr. Halil İsmet UÇAN
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK
Assoc. Prof. Dr. Ersin GÜLER
Assoc. Prof. Dr. Fatma KARİPCİN
Asst. Prof. Dr. Mustafa ŞAHİN

In this study, 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (s-Triazine) was used as the starting material. 5-aminomethyl-8-hydroxyquinoline were linked to s-Triazine as single- and tri- directional according to literature methods.

Were obtained single directional triazine compaund 2-(5-aminomethyl-8-hydroxyquinoline)-4,6-dichloro-1,3,5-triazine and [{Fe(Salen)$_2$O}], [{Fe(Saloph)$_2$O}], [{Cr(Salen)$_2$O}], [{Cr(Saloph)$_2$O}] bridge complexes in ethanol media was subjected to new uni-directional new Fe (III) and Cr (III) complexes were synthesis. Tri-directional complexes of s-triazine ligands were synthesized with the same method.

The obtained noval single directional Fe(III) and Cr(III) complexes were polimerized with variaty of diamines (ethylenediamine, 1,4-phenylenediamine, benzidine, 4,4'-diaminodiphenylmethane, 4,4'-diaminodiphenyl ether, and 1,5-diaminonaphthalene) by the help of the method given in literature in dioxane medium.

Consequently, single- and tri- directional ligands, monomeric and polymeric complexes structures were characterized by Elemental Analysis, FT-IR spectroscopy, ^{1}H-NMR spectroscopy, TGA-DTA analysis and magnetic sussebtibilit spectrum techniques.

Keywords: 8-Hydroxyquinoline, Schiff base, s-Triazine, Tripod

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyelerinden Sayın Prof. Dr. H. İsmet UÇAN yönetiminde hazırlanarak, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Doktora tezi olarak sunulmuştur. Doktora tez çalışmasının hazırlanması, yürütülmesi sırasında değerli bilgi ve önerileri ile beni yönlendiren ve her konuda destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. H. İsmet UÇAN'a saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm Anorganik Kimya Anabilim Dalı çalışma arkadaşlarıma ve Kimya Bölümü Öğretim elemanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

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

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

Erhan KARATAŞ

KONYA-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. s-Triazinler 1
1.1.1. s-Triazin Yapıları ve Özellikleri 2
1.1.2. s-Triazin Bileşiklerinin Fonksiyonel Grupları 3
1.1.3. s-Triazinin Bileşiklerin Oluşum Reaksiyonları 4
1.1.4. s-Triazin Bileşiklerinin Sınıflandırılması 6
1.1.5. s-Triazinlerin Uygulama Alanları 7
1.1.6. Kloro-s-Triazin Reaksiyonları 9
1.1.7. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin 1,2 ve 3 Yönlü Bağlanmaları 13
1.1.7.1. Kloro-s-Triazinlerin bir ve iki yönlü amin reaksiyonları 15
1.1.7.2. Kloro-s-Triazinlerin üç yönlü (TRIPODAL) amin reaksiyonları 18
1.1.8. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Polimerik Yapıları 22
1.1.9. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Metal Kompleksleri 25
1.1.10. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Silika ve Glass Beads Yüzeylerdeki Reaksiyonları 29
1.1.11. s-Triazin Bileşiklerinin Kaliksaren Yapıları 32
1.1.12. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Grafit Yapıları 33
1.1.13. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Sıvı Kristal (Diskotik)Yapıları 34
1.2 Schiff Bazları 36
1.2.1 Schiff Bazlarının Tarihçesi 36
1.2.2. Schiff Bazlarının Genel Özellikleri 37
1.2.3. Schiff Bazının Oluşum Mekanizması 38
1.2.4. Schiff Bazlarının Sentezi 40
1.2.5. Schiff Bazlarının Reaksiyonları 43
1.2.6. Koordinasyon Kimyasında Schiff Bazları 44
1.2.7. Merkez Atomlar 49
1.3. Kinolinler 52
1.3.1. Kinolin Sentez Yöntemleri 54
1.3.2. Kinolin'in Reaksiyonları 56
1.3.3. Kinolinlerin Kullanım Alanları 59

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **62**

3. MATERYAL VE YÖNTEM **67**

3.1. Kullanılan Maddeler 67
3.2. Kullanılan Aletler 67

3.3. Deneysel Bölüm 68
3.3.1. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-etilendiamin (Salen) ve N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Sentezi:.....68
3.3.2. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)etilendiamin (Salen) ve N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Fe(III) [{Fe(Salen)}$_2$O]/[{Fe(Saloph)}$_2$O] ve Cr(III) [{Cr(Salen)}$_2$O]/[{Cr(Saloph)}$_2$O] Sentezi.....69
3.3.3. 2,4,6-Tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TRIPOD) Sentezi: 70
3.3.4. 5-klorometil-8-hidroksikinolin (CHQ) Sentezi: 70
3.3.5. 2-(hidroksikinolin-5-metil)-isokinolin-1,3-diketon (PHQ) Sentezi:.....71
3.3.6. 5-aminometil-8-hidroksikinolin (NHQ) Sentezi: 72
3.3.7. 2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (NHQ-TRIPOD) Sentezi:.....73
3.3.8. 2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (NHQ-TRIPOD) [{Fe(salen)}$_2$O] ve [{Cr(salen)}$_2$O] komplekslerinin sentezi:....74
3.3.9. 2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (NHQ-TRIPOD) [{Fe(saloph)}$_2$O] ve [{Cr(saloph)}$_2$O] komplekslerinin sentezi 76
3.3.10. 2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in (NHQ-C3) 78
3.3.12. 2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in (NHQ-C3) [{Fe(salen)}$_2$O] ve [{Cr(salen)}$_2$O] komplekslerinin sentezi:.....79
3.3.13. 2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in (NHQ-C3) [{Fe(saloph)}$_2$O] ve [{Cr(saloph)}$_2$O] komplekslerinin sentezi: 81
3.3.14. 2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin (NHQ-C1) .83
3.3.15. 2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin (NHQ-C1) [{Fe(salen)}$_2$O] ve [{Cr(salen)}$_2$O] komplekslerinin sentezi:.....84
3.3.16. 2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin (NHQ-C1) [{Fe(saloph)}$_2$O] ve [{Cr(saloph)}$_2$O] komplekslerinin sentezi: 85
3.3.17. Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin] 86
3.3.18. Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin] 88
3.3.19. Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin] 90
3.3.20. Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin] 92

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA 94

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 100

5.1 Sonuçlar 100
5.2 Öneriler 100

KAYNAKLAR 101

EKLER Elde Edilen Bileşiklerin Spektrumları **109**

EK-1 Elde Edilen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları 109
EK-2 Elde Edilen Ligandların ^{1}H-NMR Spektrumları.....129
EK-3 Elde Edilen Bazı Bileşiklerin TGA-DTA Diyagramları 131

ÖZGEÇMİŞ.....134

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

^{o}A	Ångström
°C	Derece Santigrad

Kısaltmalar

BM	Bohr Manyetosu
BN	Bozunma Noktası
Bpca	bis(2-piridilkarbonil)amid
Bpy	2,2^{1}-bipiridin
CC	Siyanürik Klorür
CPDT	2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin
DIPEA	N,N-Diisopropiletilamin
DMSO	Dimetilsülfoksit
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EN	Erime Noktası
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
HOPBN	α-fenil-N-[(1-hidroksi-2-metil)-2-propil]nitron
^{1}H NMR	Hidrojen Nüklear magnetik Resonans
KN	Kaynama Noktası
LC	Sıvı Kristal
MA	Molekül Ağırlığı
NLO	Yeni Doğrusal Olmayan Optik
OLED	Işık Yayan Organik Diyot
PI	Polyimid
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofuran
TLC	İnce Tabaka Kromotografisi
UV	Ultra Violet
tptz	2,4,6-tris(2-piridil)-1,3,5-triazin
TRIPOD	2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-Triazin

1. GİRİŞ

1.1. s-Triazinler

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

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

1,3,5-Triazin, diğer bir adıyla s-triazin hakkında uzun yıllardır pek çok çalışmalar yapılmıştır ve bu çalışmalar günümüzde giderek artan bir ilgi ile devam etmektedir. Çalışmalar sonucunda çok çeşitli 1,3,5-triazin türevlerinin elde edildiği ve elde edilen türevlerin endüstride geniş bir kullanım alanına sahip oldukları literatürlerde belirtilmektedir.

Triazin temelli oligomerler optik, elektrik ve optoelektronik özellikleri ile materyal biliminde farklı uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Azobenzen triazinler ise fotoaktiftirler ve optik değişim ya da kaydedilmiş görüntü yaratmaya uygundurlar. Otomotivde hekzametoksimetil melamin bileşiği yüksek kalitede kaplama olarak arabalar da ve diğer endüstri ürünlerinde kullanılmaktadırlar. Melamin siyanurat halojensiz alev geciktirici olarak kullanılmaktadır. Birçok triazin türevi biyolojik aktiviteye sahiptirler ve özellikle herbisid olarak geliştirilirler. Ziraatte 2,4-dioksohekzahidro-1,3,5-triazin bileşiği bitkiler için antivirüs maddesi olarak kullanılmaktadır. Ziraatte 2,4-dioksohekzahidro-1,3,5-triazin bileşiği bitkiler için antivirüs maddesi olarak kullanılmaktadır. Klorlanmış triazinler zararlı otların kontrolleri için sıkça kullanılan herbisidlerdir. Triazin türevlerinin kullanıldığı en önemli dallardan biri de kanser tedavisidir. Birçok triazin türevi farmakolojik özelliğe sahiptirler. Çeşitli araştırmalar bu bileşiklerin kardiotonik, neuroleptik, nootropik,

antihistaminerjik, anti-HIV, antiviral ve antikanser maddeleri olarak önemli potansiyellere sahip olduklarını göstermiştir.

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

1.1.1. s-Triazin Yapıları ve Özellikleri

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

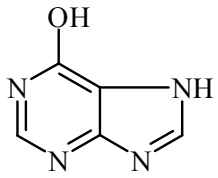
Tablo 1. s-Triazin Molekülünün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.

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

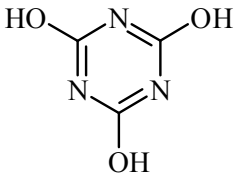
Heterosiklik bileşiklerde, oksijen, azot ve kükürt gibi heteroatomlardan biri veya bir kaçı, halkadaki karbon ile yer değiştirmiş olarak bulunur. s-Triazinler bir benzen halkasındaki üç karbonla, azot atomlarının yer değiştirmesi sonucu oluşan heterosiklik bileşiklerdir.

Aromatik halka adlandırması göz önüne alındığında bu molekül 1,3,5-triazin olarak adlandırılır. Bu bileşikler simetrik yapıda oldukları için kısaca s-triazin denilmektedir. Triazinler sadece 1,3,5 yapısında değil 1,2,3 veya 1,2,4 türevi olarak da karşımıza çıkar.

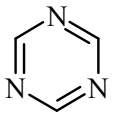
Buna bağlı olarak bazı formüller aşağıda gösterilmiştir. Bazen siyanürik kelimesi karşımıza çıkar ki bunun sebebi bu maddenin ürik asitten yola çıkılarak elde edilmesidir. Siyano gruplarından dolayı Diels ve Licthe bu şekilde ilk kez kullanmıştır.



Ürik Asit



2,4,6-trihidroksi-s-triazin

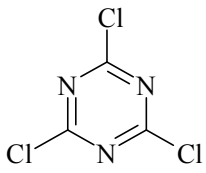


s-Triazin Halkasi
1,3,5-triazin

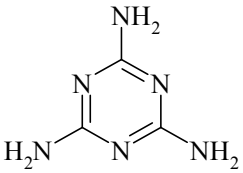
Şekil 1.1.1 Değişik s-triazin örnekleri.

1.1.2. s-Triazin Bileşiklerinin Fonksiyonel Grupları

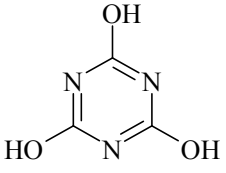
s-Triazinler 2,4,6-trisübstütüe-1,3,5-triazin olarak adlandırılırlar. Bilinen en önemli triazinler şekil 1.1.2' de gösterilmiştir.



Siyanürklorür
Trikloro Siyanürat
2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin
(Trikloro-s-triazin)



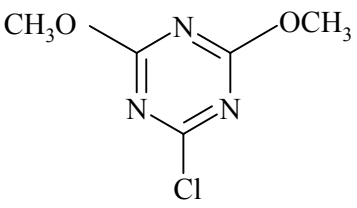
Melamin
Triamino Siyanürat
2,4,6-triamino-1,3,5-triazin
(Triamino-s-triazin)



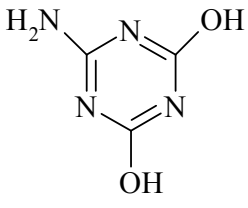
Siyanürik asit
Trihidroksi Siyanürat
2,4,6-trihidroksi-1,3,5-triazin
(Trihidroksi-s-triazin)

Şekil 1.1.2 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 1.1.3 deki yapılar gösterilebilir.



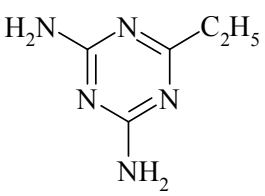
4-kloro-2,6-dimetoksi-s-triazin



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

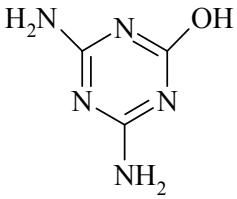
Şekil 1.1.3 Farklı fonksiyonel gruplu s-triazin molekülleri.

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



Pripioguanid

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



guanid

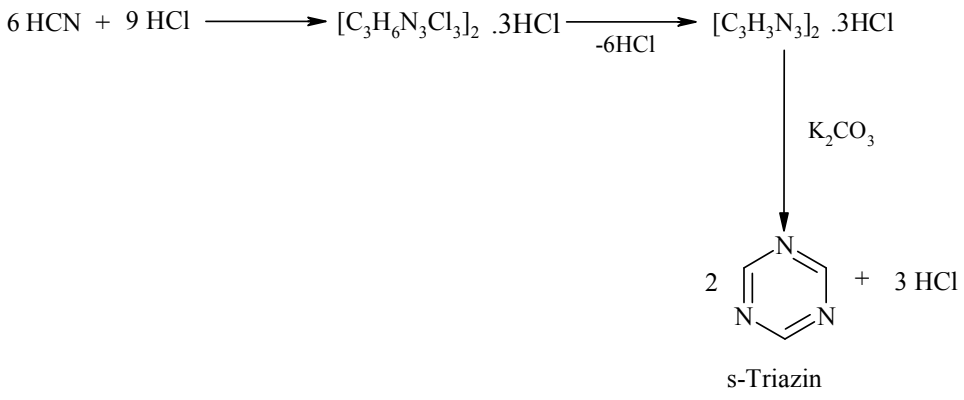
2-hidrokso-4,6-diamino-s-triazin

Şekil 1.1.4 s-Triazin moleküllerinin Guanamin yapıları.

1.1.3. s-Triazinin Bileşiklerin Oluşum Reaksiyonları

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

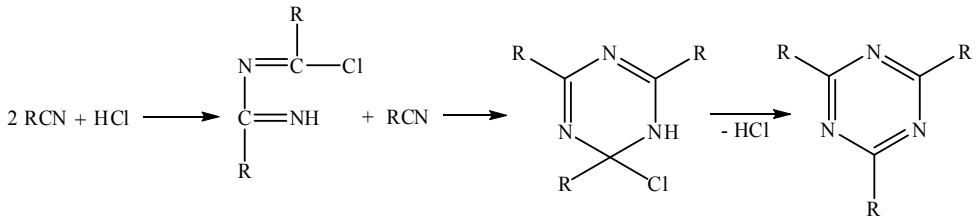
HCN ve 1,5 katı kadar HCl asitlerinin etkileşmesi sonucu hazırlanabilir. %55-60 verimle elde edilir (Reaksiyon 1.1.3).



s-Triazin

Reaksiyon 1.1.3

Diğer bir yöntemdeyse; 1954'de Grundman nitrillerin asit katalizörlüğünde oluşturduğu polimerik maddenin mekanizmasını bir çeşit Diels-Alder reaksiyonu olarak belirtmiştir. 2:1 oranda nitril ve HCl asit arasındaki reaksiyon sonucu; Trialkil Siyanürat elde etmiştir (Reaksiyon 1.1.4).



Reaksiyon 1.1.4

Triazin türevlerinin kimyasından bahsedecek olursak Pauling yaptığı çalışmalar neticesinde bu türevlerin benzen türevleriyle karşılaştırılamayacağını göstermiştir. Pauling triazin çekirdeğinin kararlılığını 82,5 K.Cal.mol^{-1} rezonans enerjisi olarak hesapladığı halde benzen için bu değer sadece 36 K.Cal.mol^{-1} bulmuştur. Karbonla yer değiştirmiş olan azot, halka elektronlarının sayısının artmasına sebep olur ki muhtemelen yüksek rezonans enerjisinin sonucudur. Böylece her azot atomu 2 fazla elektronu sahip s-triazin halkasına sunar. 6 bağ yapmamış elektron ile 3 π-elektrona sahip olur. s-Triazinin azot atomlarından dolayı elektron yoğunluğu benzene göre daha fazladır. Elektron yoğunluğunun fazla olması kararlılıkta büyük rol oynar.

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

Rombohedral kristal yapıda olan yüksek oranda ışığı yansıtan, s-triazinin erime noktası 86 ^{o}C, kaynama noktası 114 ^{o}C olduğu, aynı zamanda son derece uçucu özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir. Bu durum ile yüksek simetrik yapılı diğer organik bileşiklere benzerliği ispat edilmiştir.

Tablo: 2. Azot Atomunun Erime ve Kaynama Noktalarındaki Değişim.

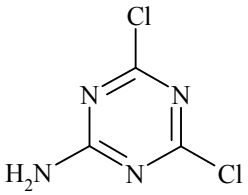
Madde	K.N [^{o}C]	E.N [^{o}C]
1,3,5-Triazin	114	86
1,3-Diazin	123	22
Pridin	116	-42

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

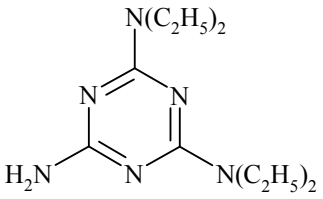
1.1.4. s-Triazin Bileşiklerinin Sınıflandırılması

s-Triazinlerin elementel analiz, IR ve ^{1}H NMR spektrum sonuçlarına göre dört seri oluşturulabilir. Bunları şu şekilde gruplandıra biliriz.

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

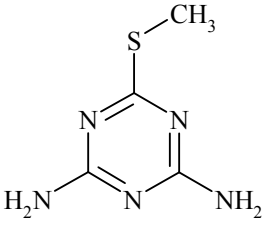


2-amino-4,6-dikloro-s-triazin

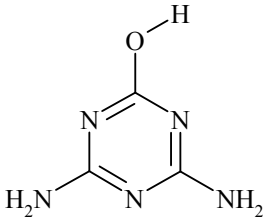


2-amino-4,6-tetraetilamino-s-triazin

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

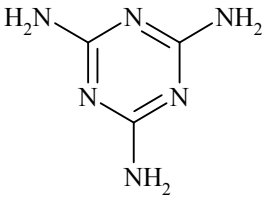


6-tiyometoksi-2,4-diamino-s-triazin



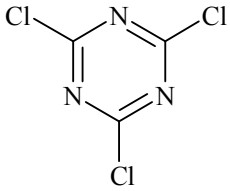
6-hidrokso-2,4-diamino-s-triazin

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



Melamin

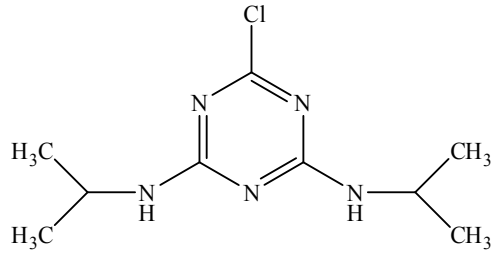
2,4,6-triamino-s-triazin



Siyanür Klorür

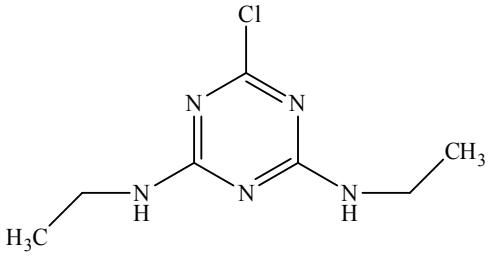
2,4,6-trikloro-s-triazin

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



6-Kloro-2,4-diisopropilamino-s-triazin

(Atrazin)



6-Kloro-2,4-diamino-s-triazine

(Simazin)

Şekil 1.1.5 s-Triazin moleküllerinin sınıflandırmaları.

1.1.5. s-Triazinlerin Uygulama Alanları

Uzun kristalize olmadan duran camsı faz formu gösteren 1,5-dimeksilbiguanid ve 4,6-bis(meksilamino)-1,3,5-triazinler; cam, plastik, opto-elektronik (OLED ve Fotovoltaik hücreler), nanolitografi ve eczacılıkda (amorf ilaç formülasyonları) sıralanan geniş bir alanda sık kullanılır. Bu bileşikler içerisinde camsı hal ve cam oluşumunda hidrojen bağı, zayıf ve yetersiz etkileşmede oluşan supramoleküler ve moleküler sınırlayıcı reorganizasyonu tarafından gösterildi.

Triazinlerin geniş biyolojik sahalardaki aktivitelerinden dolayı, geniş kapsamlı olarak üzerlerinde çalışıldı. Erm(eritromisin direnç metilase'dir), VLA-4(antijen-4 olanintegrin), anti mikrobik etkileri, antagonizm, östrojen alıcı ayarlaması ve sitotoksik faaliyeti gibi. Hekzametilmelamine göğüs akciğer ve yumurtalık kanserine karşı etkili bir madde olarak bulundu. Ayrıca Zheng ve ark.'nın çalışmalarında Siyanürik klorür (CC)'nin çeşitli türevlerinin tümör hücre uzantılarının büyümesinin üzerine etkileri araştırılmıştır (Zheng ve ark., 2006).

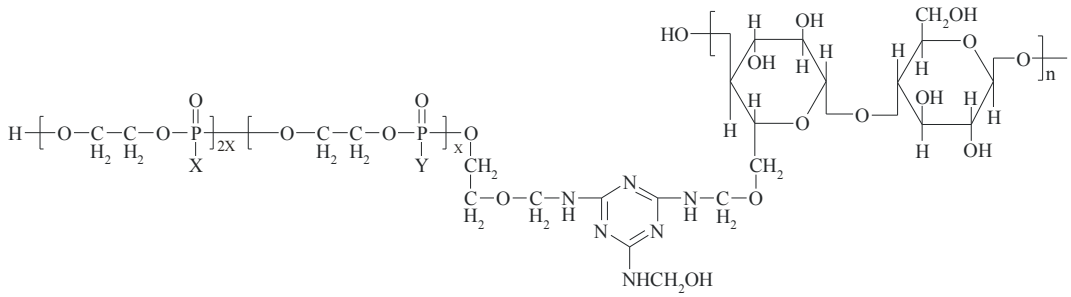
2005 yılında Haval ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar neticesinde CC'nin halkalandırma üzerine iyi bir reaktif olduğu tespit edilmiştir. Siyanürik klorür daha önce birkaç organik bileşiğin türünde, su çekme faktörü olarak kullanıldı. Sırasıyla İmidler veya isoimidler baskın oluşumların sonuçları iyi bırakarak amid gruplarının ağır basan proton ayrılması yapılarına veya karboksilik hidroksil grubuna dönüşür. Bu doğrultuda, gerekçeli bir karşılaştırma ile asit anhidritler, asit klorür, ketenler, karbon diimidler ve en iyi su çekme faktörleri, isomaleimid ürünlerini kinetik kontrolle elde etmişlerdir (Haval ve ark., 2005).

Srinivas ve arkadaşları, 2006 yılında yayınladıkları makalede s-triazin farmokoloji üzerine çalışmalar yapmışlardır. Patojen'in direncinin gelişmesiyle, çok etkili bilinen antibiyotiklerin bile etki alanları azalır. Birçok grup kendi içinde antibakteriyel direnç sorunlarını çözmeye çalışır. Geliştirilmemiş antibakteriyel grupların hareketleri üzerinde olası uzun vadeli çözüm hedefleri geliştiriliyor. Bu bilgiler ışığında tıp alanında çalışan kimyagerler için, antimikrobiyallerin tasarımı ve sentezi geniş, etkili bir alandır. Bu bağlamda, s-triazin türevleri antiprozoallar gibi antikanser, estrojen reseptör modülatörleri; antimalaryaller, bağımlı siklin kinaz inhibitörleri ve kimyasal antiviraller göçlü biyolojik aktivitelerdir. Kuvvetli antimikrobiyal aktiviteleri s-triazin türevleri içinde bulunduğu tespit edilmiştir (Srinivas ve ark., 2006).

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

Geliştirilmiş bor nötron kanser tedavisi terapisindeki lazım olan bor içerikli tümör dokularının taşınması ve biriktirilmesi süre gelen sorundur. Triazinleri heterosiklik bor parçaları taşıyıcısı olarak kullanmak avantajlıdır. Bu bileşikler piridin antimetabolites olarak hareket ederler ve kanser hücrelerinde birikirler. s-Triazinler ayrıca kansere karşı ilaç olarak da incelenmektedir. 2,4,6-tripropargyloxy-1,3,5 triazin çalışma sentezlerinde siyanür klorürde propargul alkol'un asetondaki alkali ile etkileşimi gerçekleştirildi (Azev ve ark., 2003).

Pamuk fabrikalarında yanmayı geciktirici katkı maddesi olarak kullanılmak üzere Wu ve Yong tarafından hidroksi foksiyonel organofosfor oligomerleri ve melamin formaldehit reçinesi ve dimetilodihidroksietilenüre karışımı sentezlenmiştir (Wu ve Yong, 2004). Bunların kimyasal yapısı Şekil 1.1.6 de verilmiştir.



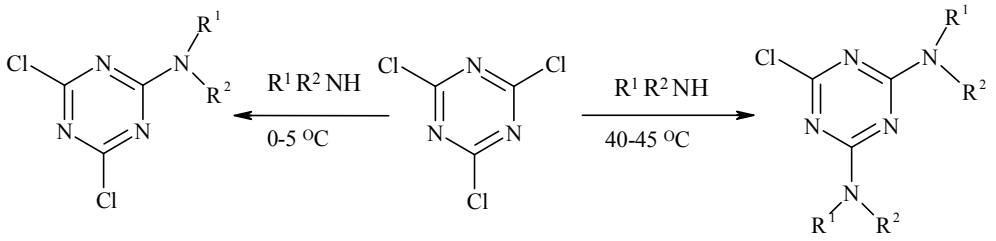
Şekil 1.1.6. Hidroksi foksiyonel organofosfor oligomerleri ve melamin formaldehit reçinesi ve dimetilodihidroksietilenüre karışımı (Uysal, 2008).

1.1.6. Kloro-s-Triazinin Reaksiyonları

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

Dudley ve arkadaşları bir dizi reaksiyonla siyanür klorür türevlerine ait zincirleme yayınlar ortaya koymuştur. 2-amino-4,6-dikloro-s-triazine Diels metoduyla değişik şartlarda hazırlanmıştır. Dudley, susuz şartlar altında aminler ve amonyağın siyanür klorür ile reaksiyonlarını başarmak için zaruri bir şart olmadığını ileri sürmüştür. Eğer siyanür klorür saf değilse, sadece su olması yeterli bir şart değildir. Fakat bunun gerçekleştirilmesi çok zor değildir. Buzlu su içine dioksan veya aseton çözeltisi ile siyanür klorürü saflaştırmışlardır. Böylece sulu sistemler kullanarak yüksek verimde kolayca saf ürünler elde etmeyi başarmışlardır. Bu tür reaksiyonlarda asıl önemli olan hususlardan biri de ortamda meydana gelen HCl asitin nötralizasyonu için NaOH, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ gibi bazların kullanılması gerekmektedir.

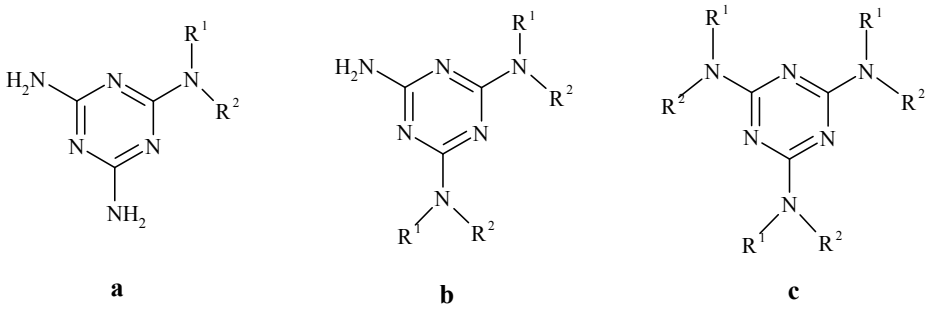
2-amino-4,6-dikloro-s-triazine aminler ile reaksiyonlarında tek yönlü düşünüldüğü için düşük sıcaklıklar yeterli olmaktadır. Fakat 2,4-diamino-6-kloro-s-triazine gibi çift yönlü amin ile reaksiyonlarında daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır (Dudley ve ark., 1950) (Reaksiyon 1.1.5).



Reaksiyon 1.1.5

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 ^oC de gerçekleşmiştir. Uçucu sıvı aminler reaksiyon ortamında kullanıyorsa bu

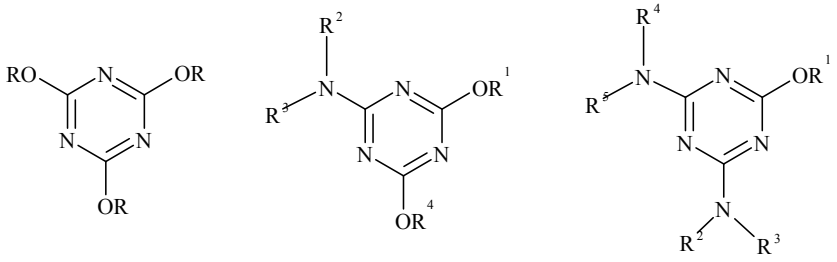
işlemlerin basınç altında gerçekleşmesi gerekmektedir. Diğer taraftan üç yönlü sübstitüe reaksiyonlar 100 ^{o}C ve uzun reaksiyon periyotlarına ihtiyaç vardır. Alkil melaminler zayıf bazik oldukları için reaksiyon sonucunda meydan gelen HCl asidi nötralize etmek için ya daha fazla amin ilave etmek gerekir ya da NaOH gibi bir baz kullanılması gerekmektedir (Dudley ve ark., 1950).



a **b** **c**

Şekil 1.1.7. Siyanürik klorürün amonyak ve aminler ile bir ve iki yönlü yer değiştirmesi.

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).

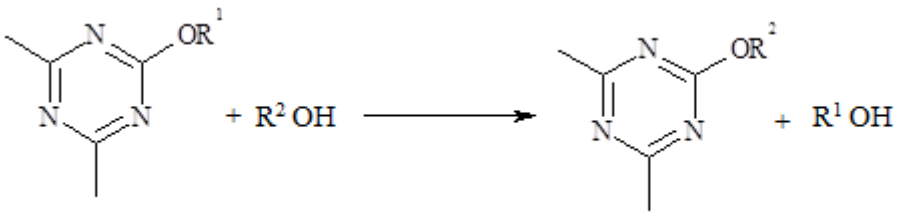


a **b** **c**

Şekil 1.1.8. Alkoksi atomlarıyla klor atomlarının basamaklar halinde yer değiştirmesi.

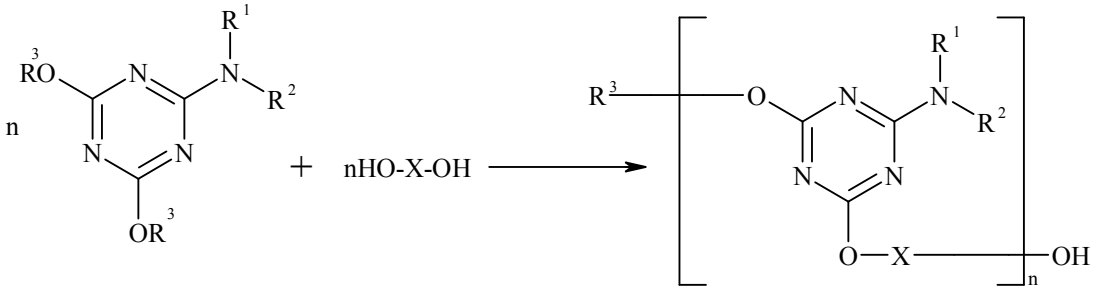
Aşağıdaki reaksiyonda ester olarak bilinen alkoksi-s-triazinler, genel reaksiyonlar takip edilerek transesterifikasyon anlatılmıştır. Bu reaksiyon monomerik materyallerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan bir metottur. Fakat reçine olarak meydana gelen maddeler çeşitli endüstriyel alanlarda kullanışsızdır. 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) (Reaksiyon 1.1.6).



Reaksiyon 1.1.6

Büyük moleküllü termoplastik polyamit eter ve esterlerin, glikollerle 2-amino-4,6-dialkoksi-s-triazin transesterifikasyonuyla hazırlanmıştır. Triazin polimerler fiberform reçineler yada dayanıklı ürünler yüksek dereceli kondensasyonlarla başarılamamıştır. Genellikle reaksiyon verimi % 85-90 civarında kalmıştır. Buna karşın polimerizasyon derecesi ortalama n = 3-5'de kalmıştır. Bu yüzden elde edilen reçineler genellikle yumuşak bir yapıya sahip olmuştur (Schaefer ve ark., 1951) (Reaksiyon 1.1.7).

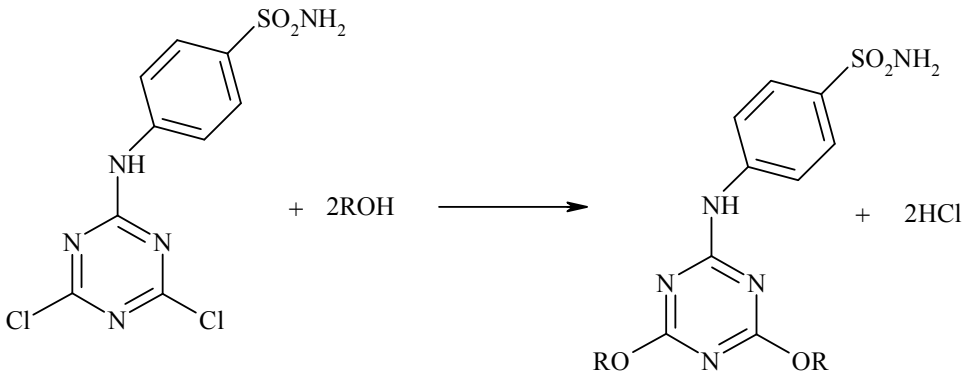


2-amino-4,6-dialkoksi-s-triazin fiberform reçineler

Reaksiyon 1.1.7

Dalelio 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 ile 5 ^{o}C'de aseton çözücüsünde sodyum hidroksitli ortamda 2,4-dikloro-6-(4-sülfamolanilin)-s-triazin elde edilmiştir. Daha

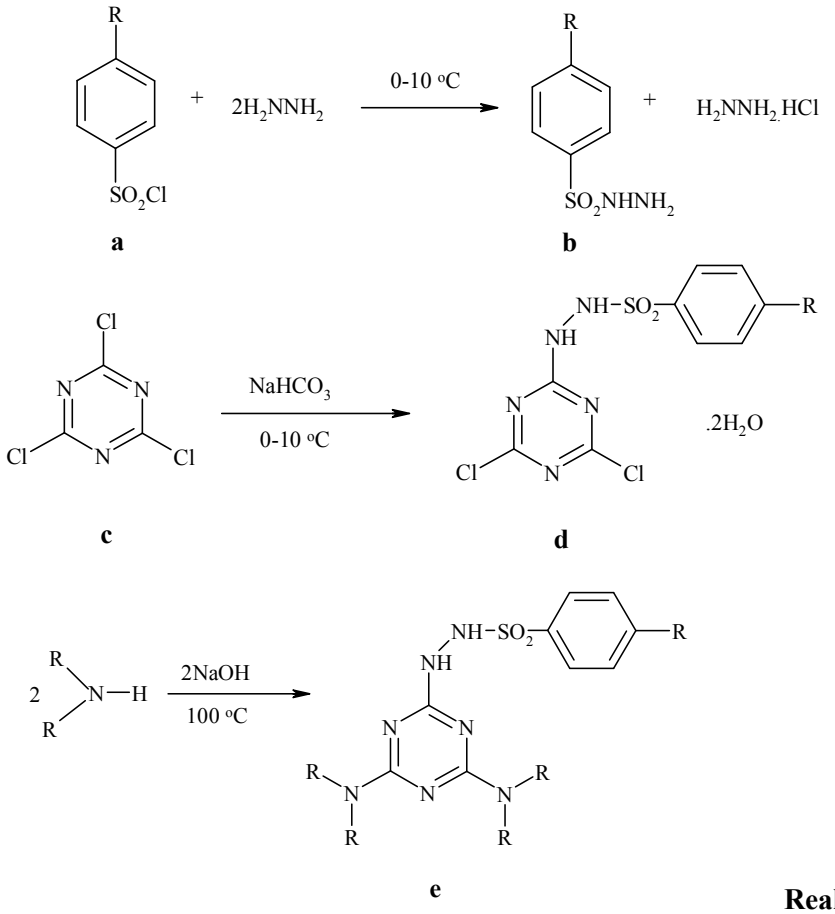
sonra bu üründen amin ve alkol ortamda 100 ^{o}C'de 2,4-dialkoksi ve 2,4-diamin-6-(4-sülfamolanilin)-s-triazin sentezlenmiştir (Dalelio, 1959) (Reaksiyon 1.1.8).



2,4-dikloro-6-(4-sülfamolanilin)-s-triazin2,4-dialkoksi-6-(4-sülfamolanilin)-s-triazin

Reaksiyon 1.1.8

Dalelio tarafından s-triazinlerin N-sülfonamid türevlerinden farmokolojik özellikteki arilsülfonilhidrazit türevleri başka bir seri olarak sentezlenmiştir. Arilsülfonilhidrazin (b) bir molü ile siyanür klorür (c) 0 ile 10 ^{o}C'de dioksan çözücüsünde sodyumbikarbonat ile 2,4-dikloro-6-(arilsülfonilhidrazit)-s-triazin (d) elde edilmiştir. Bu bileşikler sulu dioksandan iyi verimle elde edilmiştir. Triazin merkezli klor atomlarının ortamda kalması yüzünden safsızlıklar meydana gelmektedir. Bu dikloro-s-triazinin saflaştırılması zor olmasına rağmen su ve toluen ile yıkandığı zaman ürünün saflaştırılması mümkün olmuştur. Bunun yanında bu saflaştırma sırasında madde kaybı da çok olmaktadır. Elde edilen saf ürün analiz için yeterli sonuçları vermektedir, fakat hidratlar sonuçları etkilemektedir. Bu yüzden ürünün 50 ile 100 ^{o}C'de vakum altında kurutulması gerekmektedir. Daha sonra 2,4-dikloro-6-(arilsülfonilhidrazit)-s-triazin (d) sekonder aminler ile 100 ^{o}C (geri soğutucu sıcaklığı) hidroklorür asit akseptörü olarak sulu sodyum hidroksit kullanarak de 2,4-diamin-6-(arilsülfonilhidrazit)-s-triazin (e) sentezlenmiştir. Fakat sulu dikloro-s-triazin dietilamin reaksiyon ürünü ya çok az ya da hiç sonuç vermemiştir. Bu sorunu bertaraf etmek için ortamda çözücü olarak toluen ve hidroklorik asit akseptörü olarak dietilaminin fazlası kullanıldığı zaman arzu edilen miktarda ve temiz ürün elde edilmiştir (Dalelio ve ark., 1959) (Reaksiyon 1.1.9).

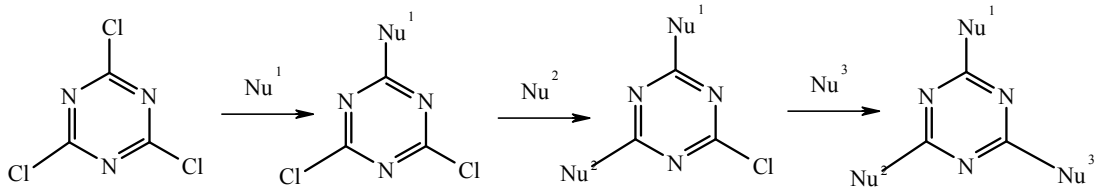


Reaksiyon 1.1.9

1.1.7. 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 (Koç, 2010).

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

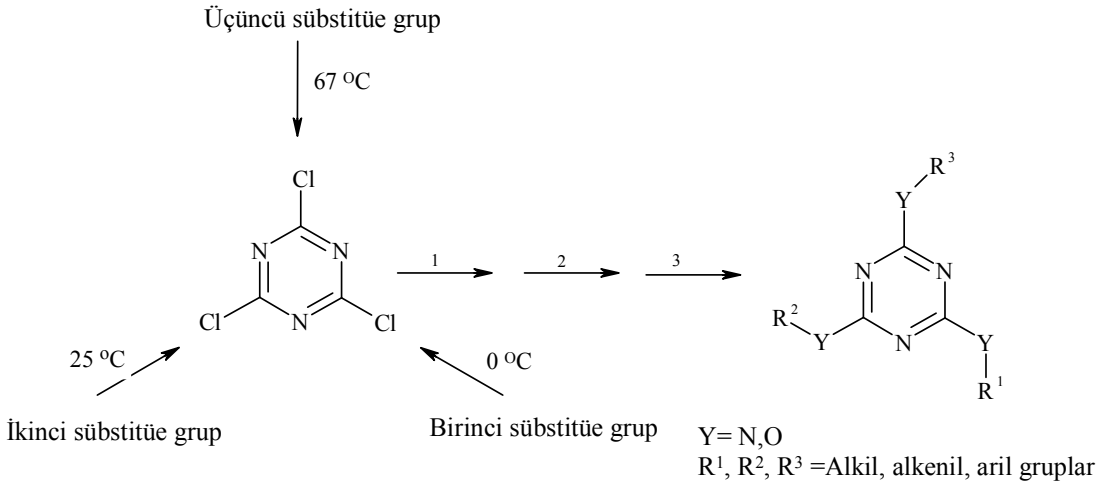


Şekil 1.1.9. Siyanürik klorürün aminler ile değişik sıcaklıklarda üç basamakta reaksiyonu.

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

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 bir çok alanda kullanılmaktadır.

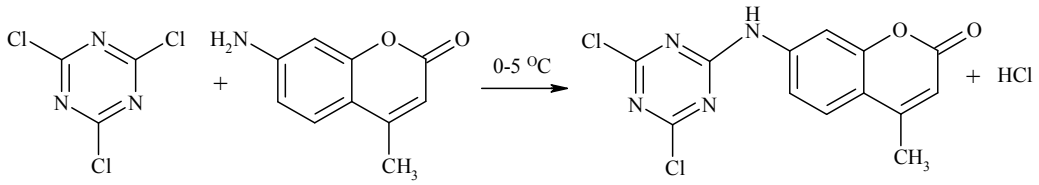
1980'lerden beri supramoleküler polinükleer metal kompleksleri başlıca ilgi odağı olmuştur. Metal merkezi ile molekül içi elektron alışverişi manyetik, redoks ve spektroskopik etkisi kuvvetlidir. s-Triazin bileşikleri herbisit olarak yaygın bir kullanıma sahiptir. Melamin-formaldehit polimerleri de termal 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).



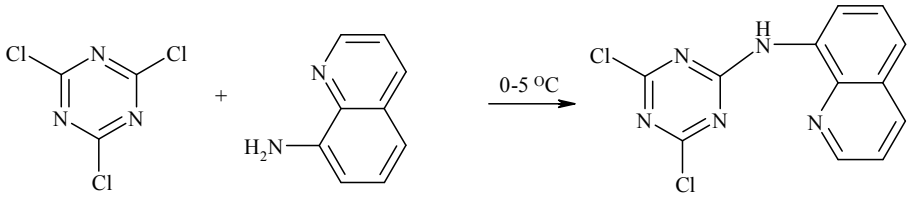
Şekil 1.1.10. s-Triazinlerin üç yönlü reaksiyonları.

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

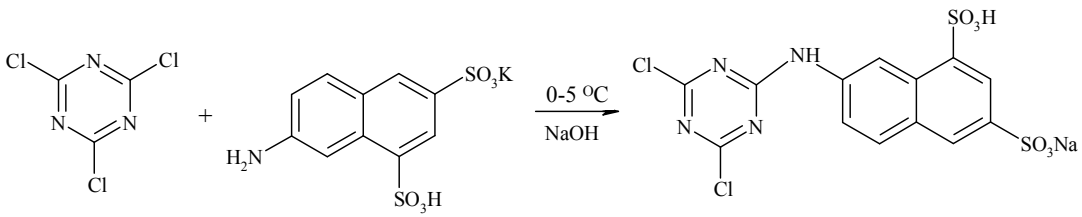
Bir yönlü bağlanmalar daha önceden bahsettiğimiz gibi düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Buna örnek bir çok literatür çalışması bulunmaktadır. Bunlardan kloro-s-triazinle 1:1 oranında aminler ile onepot (bir yönlü) reaksiyonları rahatlıkla gerçekleşmektedir. Reaksiyon soğukta aseton çözcüsünde sulu Na_2CO_3'lı ortamda Siyanür klorür ile 7-amino-4-metilkumarin yavaş yavaş karıştırılmasıyla bir saat içinde gerçekleşmiştir. Saflaştırma işleminde buzlu su ile çöktürdükten sonra soğuk aseton ve su ile yıkanmıştır. Ürün verimi %86 ve erime noktası 210 ^oC olarak gözlenmiştir. IR spektrumları incelendiğinde 3440(br,NH), 3250(m), 3100(m), 2960(m,CH_3), 2910(w), 2480(w), 1700(s, C=O), 1600-1420(C=C, C=N) 1380, 1300, 1020(C-N, C-O, C-Cl), 860(s, C-H), 850(s, C-Cl), 780(m) cm^{-1}, ^{1}H-NMR δ(ppm) 7,68-7,88(m, 3H, ArH); 6,25(s, 1H=CHCO); 3,05(s, 1H, NH); 2,48(s, 3H, CH_3) FAB-Ms(m/z): 323(M^+H), Elementel Analiz., $C_{13}H_8O_2N_4Cl_2$ hesaplanan C, 48,33; H, 2,49;N, 17,35; Cl, 21,95 %, bulunan C, 47,24; H, 2,38; N, 16,96; Cl, 21,85 %. değerleri elde edilmiştir. Yine Hui Min Ma ve arkadaşları tarafından aynı yöntemlerle 8-aminokinolin ve amin G asit ile tek yönlü siyanür klorür reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Gu ve ark., 2001) (Reaksiyon 1.1.10*).*



7-amino-4-metilkumarin

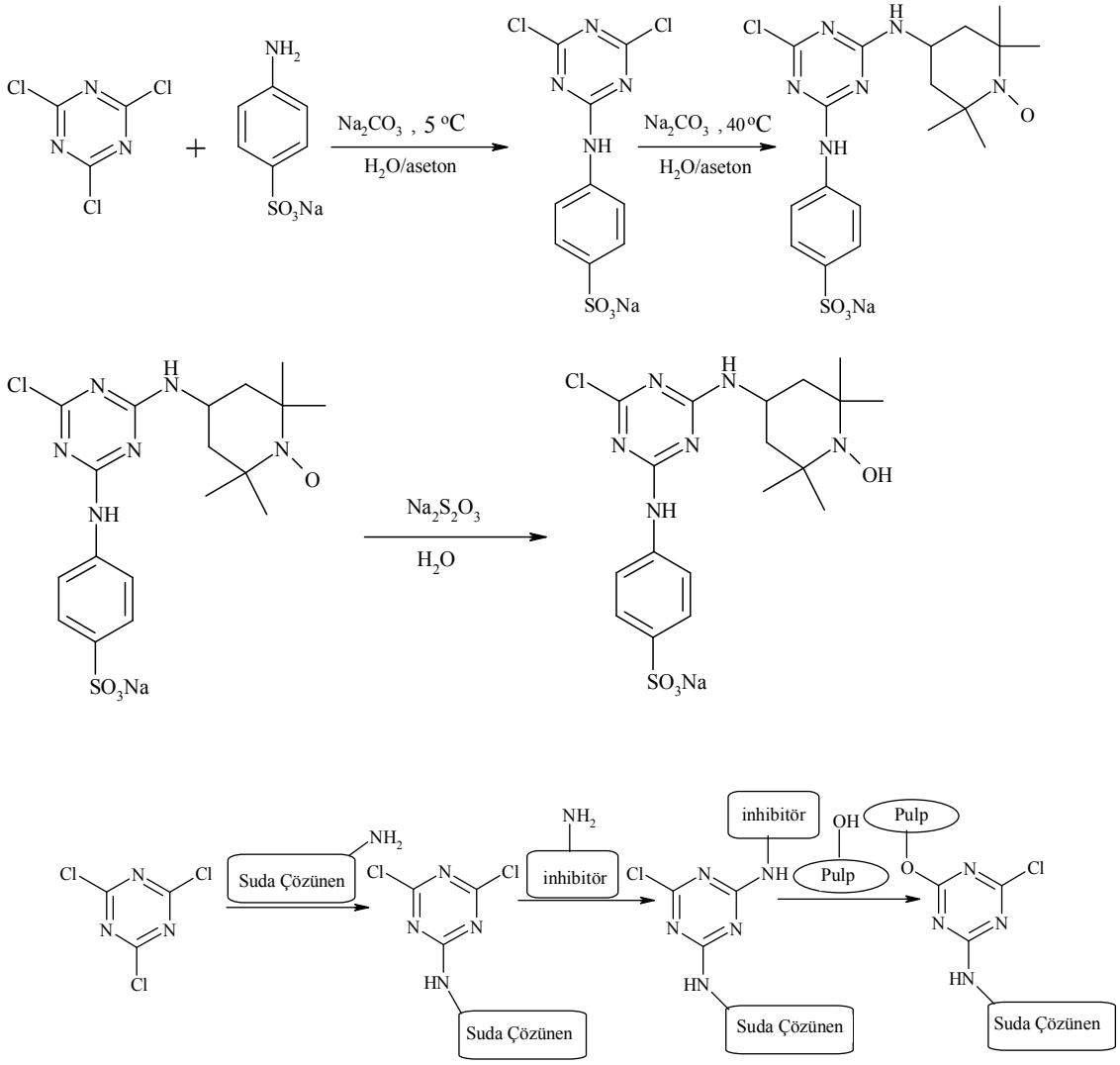


8-aminokinolin



amin G asit **Reaksiyon 1.1.10**

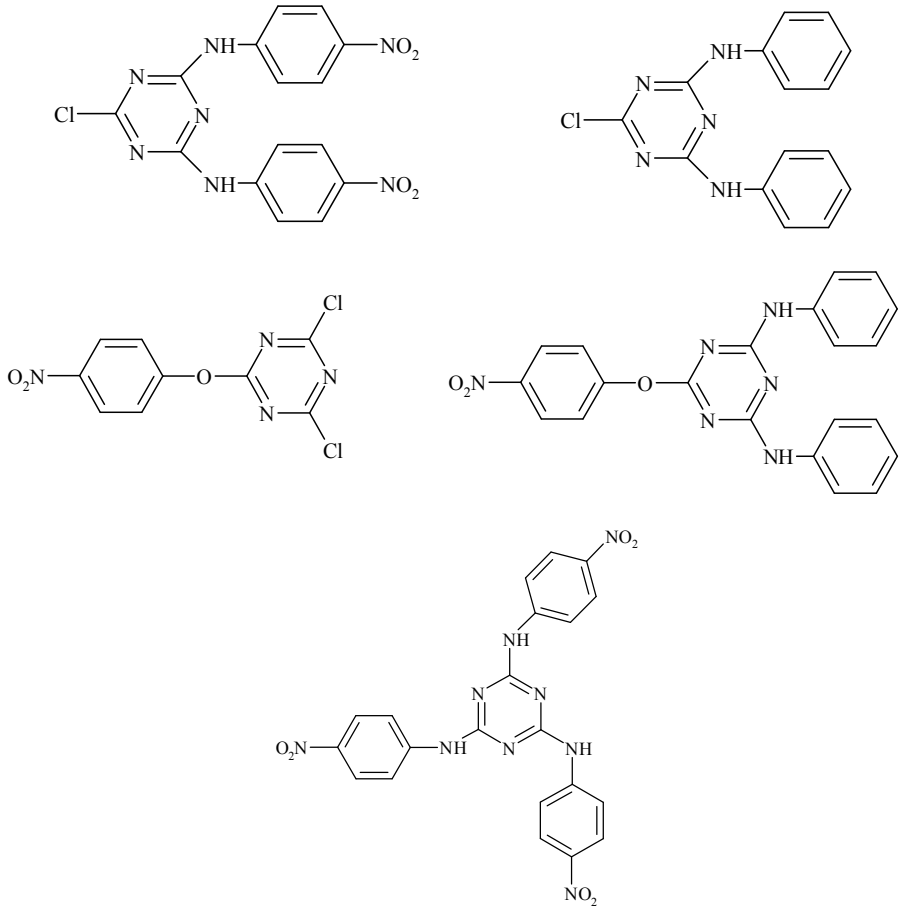
Kloro-s-triazinler kâğıt sanayinde büyük sorun teşkil eden kâğıdın sarı rengini uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bunu iki kategoriye ayırmak gerekirse, birisi lignin fonksiyonel gruplarının kimyasal modifikasyonla ya da UV absorbanlarla yapmak gerekmektedir. Fakat ikinci yöntemin sağlıksız olduğu ortaya çıkmıştır. Sarı inhibitörler yerine bir ve iki yönlü s-triazinler tercih edilmiştir (Hu ve ark., 2004) (Reaksiyon 1.1.11).



Reaksiyon 1.1.11.

Dentrik polimerler yapay olarak üretilen nano yapılar olarak dikkat çekmiştir. Bu moleküller mimari yapıları, molekül genişlikleri ve fiziksel özellileri ile çok umut verici yapılardır. Fakat bu tür polimerlerin klasik lineer ve rastgele brach polimerler gibi tayini kolay değildir. Çünkü bu yapılar gelişmiş orjinal materyaller olarak makromoleküler özellikler taşırlar. Dentrimer sentezlerinde Divergent ve Convergent metotları kullanılmıştır. Bu yapılar çok geniş ve tekrarlanan yapılardır. Esnek

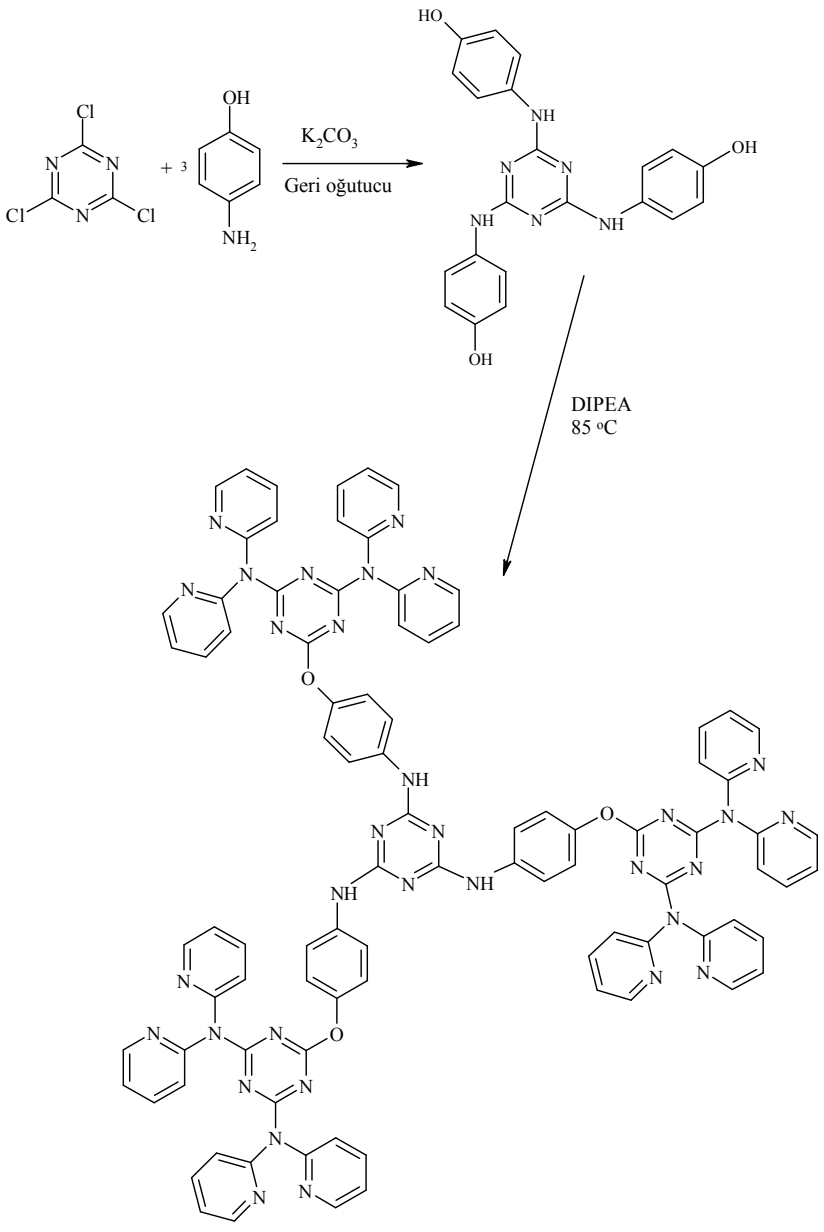
dendrimerlerin üç boyutlu yapıları hala tartışılan bir konudur. Çünkü kimyasal ve fiziksel özellikleri çevre fonksiyonel grupları ve iç düzenlemeleri çok geniş bir alana dayanmaktadır. Ancak sağlam yapılı dendrimerler yapısal özellikleri tam ve fonksiyonel grupları arzu edildiği gibi belirli bölgelerde sabit bulunmaktadır. Moore ve arkadaşları ilk olarak perilen-terminate rigid-rod fenilasetilen monodendron yapısını elde etmeyi başarmıştır. Takagi ve arkadaşları kolayca nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonu veren siyanürik klorürden yola çıkarak Convergent ve Divergent metotları ile triazin dentrimerler (Branch Point) allil rigid dentrimer yapıları sentezlemeye çalışmışlardır ve diğer heterosiklik dentrimerler olan tiyofen, oksodiazol, bipiridin, terpiridin, ve crown eterler ile sentezlerini geçekleştirmişlerdir. Bunların organik çözücülerle kompleks yapıları, fosforesans özellikleri, redoks aktiviteleri incelenmiştir. Yapı aydınlatılmasında ise ^{1}H NMR, jel Kromotografisi (GPC), ultrviole (UV) ve Termal Gravimetrik Analiz (TGA) kullanılmıştır. Triazin dendrimer yapılarda bir ve iki yönlü monomer çalışmaları önemlidir. Bu uçları açık monomer yapılar dendrimer polimer ve diskotik yapıların oluşumunda büyük önem taşımaktadır (Takagı ve ark., 2000).



Şekil 1.1.11. Triazin dendrimer yapılarda bir ve iki yönlü monomer yapıları

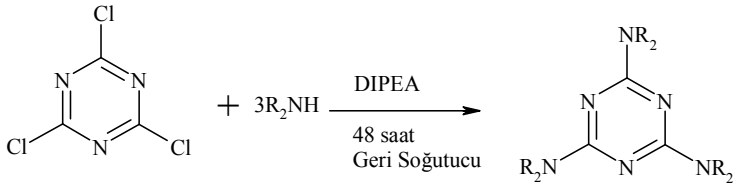
1.1.7.2. Kloro-s-triazinlerin üç yönlü (TRIPODAL) amin reaksiyonları

Aşağıda belirtilen reaksiyon da tripodal bileşik, 4-aminofenol ile 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin'in sıcaklık kontrollü reaksiyonundan elde edilmiştir. Substitütasyonların kimyasal seçiciliği alkol ve amin arasında ki nükleofilliğin büyük farklılığından meydana gelmektedir. Bu tripodal bileşik 2,4,6-tri(4-aminofenol)-1,3,5-triazin aseton çözücüsünde geri soğutucu altında iki gün sonra %89 verimle elde edilmiştir. Hidroksil ve fenol grubu, K_2CO_3 ve N,N-Diisopropiletilamin (DIPEA) ile karşılaştığında daha zayıf bir bazdır. Bu nedenle deprotonasyonunda kullanılması kaçınılmazdır (Gamez ve ark. 2002) (Reaksiyon 1.1.12).



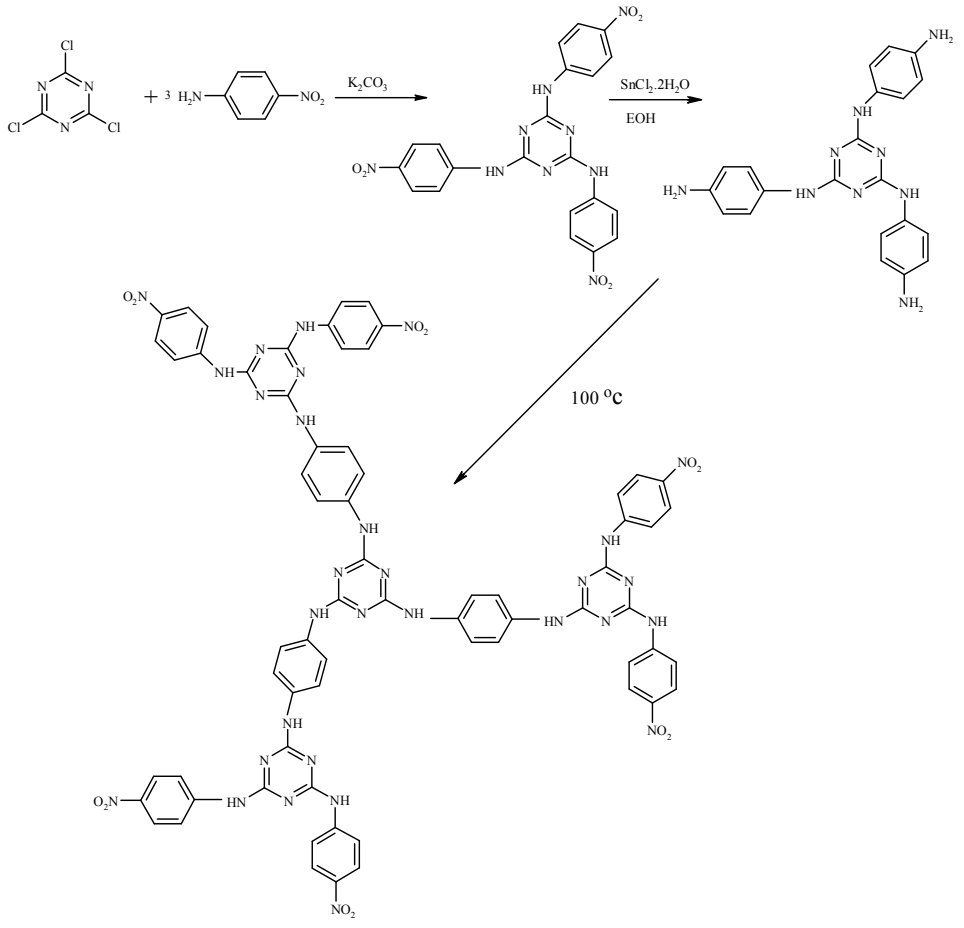
Reaksiyon 1.1.12

Reaksiyonlar genelde 3 eşdeğer-gram amin, tiol veya alkolle 1 eşdeğer-gram 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin'in DIPEA veya Na_2CO_3 gibi bazlarla geri soğutucu altında ki reaksiyonuyla meydana gelmiştir (Gamez ve ark., 2002; Takagı ve ark., 2000) (Reaksiyon 1.1.13).



2,4,6-trikloro-1,3,5-triazinin TRIPODAL **Reaksiyon 1.1.13**

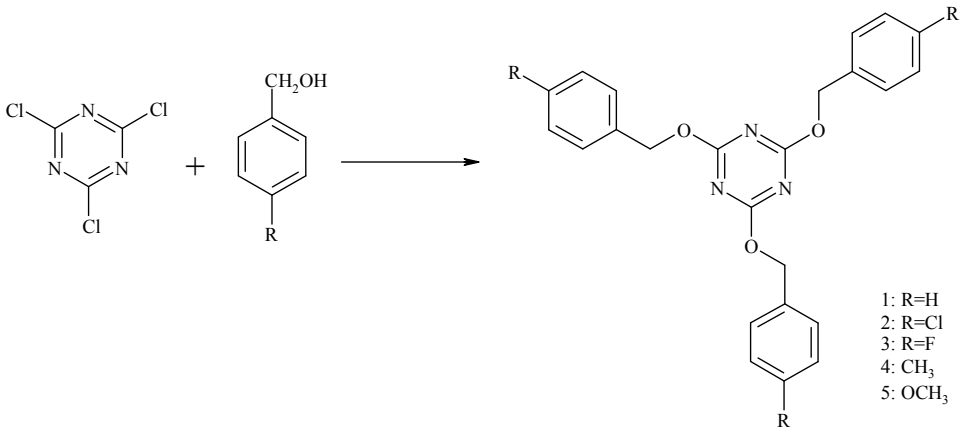
Burada ise kolaylıkla nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu veren siyanürik klorür, ayrılma ve birleşme metodu ile dallanmış sağlam triazin dendrimerler elde edilmiştir. Nitrojen bulunan bir imin (p-nitroanilin) ile siyanürik klorürden tri fonksiyonel triazin dendrimer molekülü sentezlenmiştir (Takagı ve ark., 2000) (Reaksiyon 1.1.14).



Reaksiyon 1.1.14

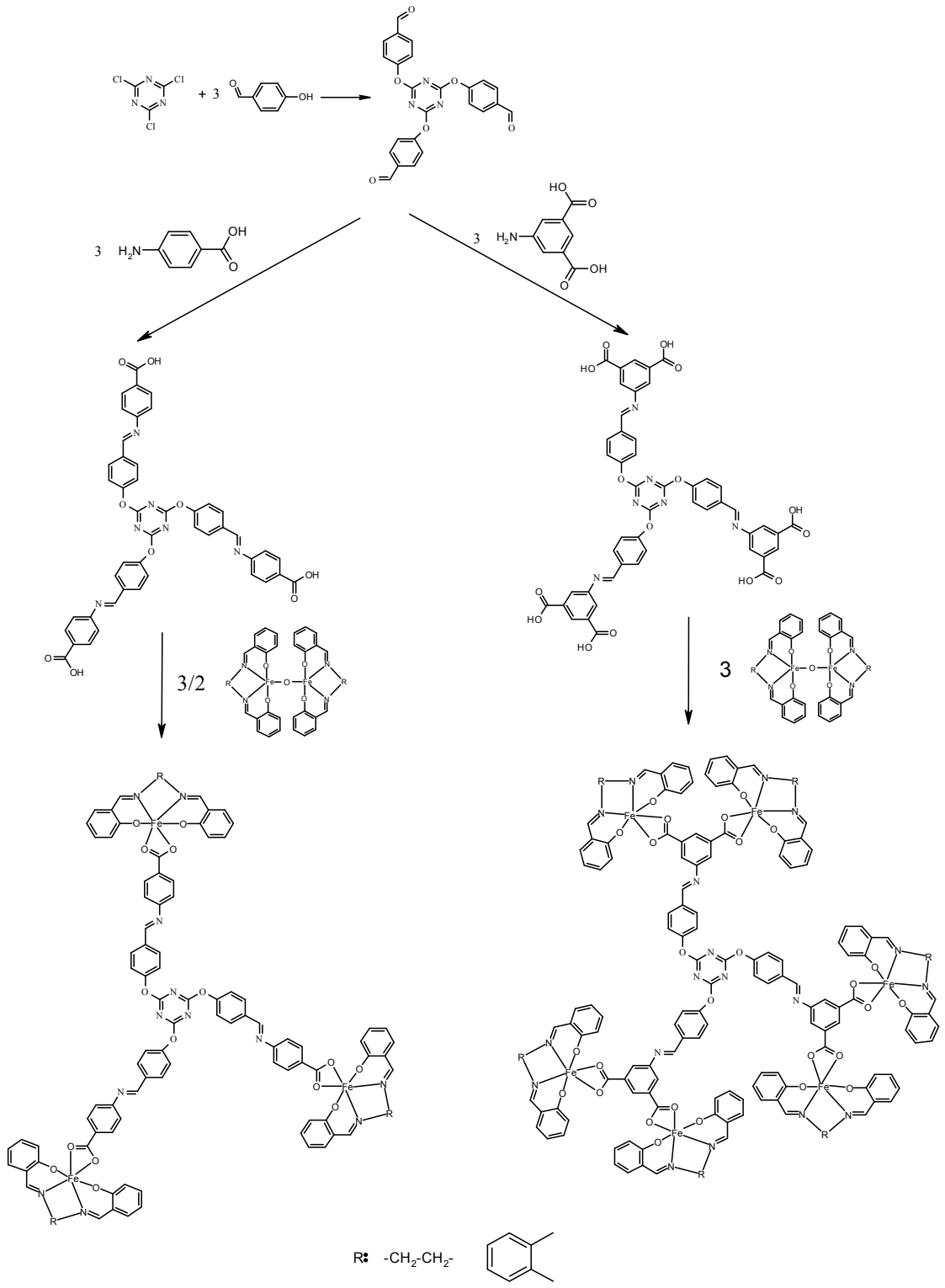
1.1.7.3. Kloro-s-triazinlerin üç yönlü (TRIPODAL) hidroksil reaksiyonları

Bu tür tripodal yapıların türevleri tıbbi alanda kullanımının yaygın olması, önemini daha da artırmaktadır. Aşağıda görülen kloro-s-triazinin bazik ortamda benzil alkolle reaksiyonu sonucunda meydana gelen tripodal yapı antikanser, antitümör, antiviral, antifungal aktivitesinin yanında depresyon tedavisinde kullanılmıştır. Ziraat de ise herbisit yapılarında köprü ajan olarak yaygın kullanıma sahiptir (Srinivas ve ark., 2005) (Reaksiyon 1.1.15).



Reaksiyon 1.1.15

Koç ve Uçan' ın 2007 yılında elde etmiş oldukları yapılar, dört yeni trinükleer Fe (III) kompleksi içeren dört dişli Schiff bazları N,N'-bis(salisiliden)etilendiamin ($SalenH_2$) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin ($SalophH_2$)'i 2,4,6-tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin veya 2,4,6-tris(4-karboksifenil-imino-4´-formilfenoksi)-1,3,5-triazini sentezlediler ve elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, ^{1}H-NMR spektroskopisi, termal analiz ve magnetik süssebtibilite ölçümleri ile karakterize ettiler. Bu kompleksleri karboksilik asitler ile yüksek spinli bozulmuş oktahedral Fe (III) iyonları olarak karakterize etmişlerdir (Koç ve Uçan, 2007) (Reaksiyon 1.1.16).



Reaksiyon 1.1.16

Porous (gözenekli), materyallerin içerisinde delikler bulunan küçük moleküllerden meydana gelen kristal ya da amorf katılar olarak tanımlanmıştır. Jetti ve arkadaşları tarafından yapılan seri çalışmalar da bu içi boş halo-fenoksi yapılarının önemini göstermektedir. 2,4,6-Tris(4-halofenoksi)-1,3,5-triazine merkezli yapıları bir çatı olarak kabul etmişler ve halojen gruplarına çeşitli gruplar takarak üç boyutlu

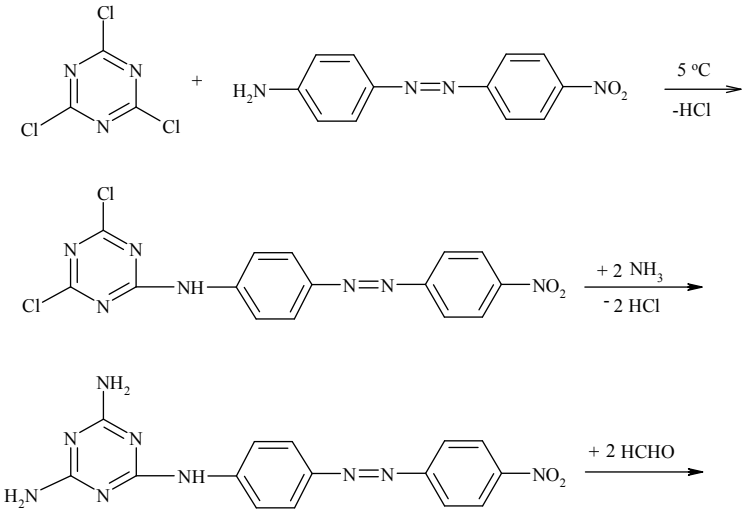
hekzagonal ve kafes yapılar elde etmişlerdir. Bu yapılar gözenekli yani geçirken yapılar olduğu için "porous materyal" olarak adlandırılmaktadır. Bu çok küçük moleküller içindeki holler sayesinde (<15 A^o), bu kristal veya amorf katılar kimyasal ayırmalar, optik kararlılık, asimetrik sentezler ve kataliz olarak yaygın kullanım alanına sahiptir. Asıl ilginç olan gelişmiş teknolojide özellikle mühendislik alanların da; depolama, telekomünikasyon, laser ve ferromanyetizma da kullanımı gittikçe gelişmektedir (Nangia ve ark., 2000).

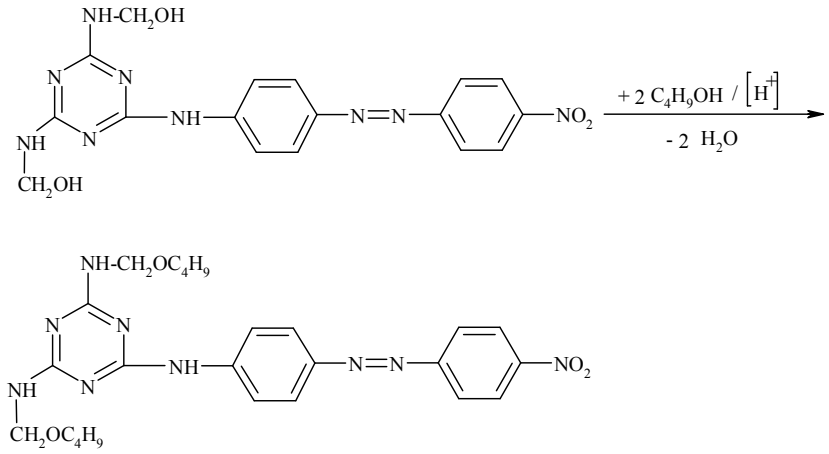
1.1.8. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Polimerik Yapıları

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

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

Bir sonraki aşamada melamin-kromofor bir mononer aldehit ilave edilerek, reaksiyon karışımının pH'ı monomerlerin polikondensasyonundan kaçınmak için 8-9 arasında tutulmuştur. Dördüncü aşamada ise metil veya n-bütil alkol kullanılarak monomerlerin sabitliği ve çözünürlüğü sağlanmıştır (Mahler ve Rafler, 1999) (Reaksiyon 1.1.17).





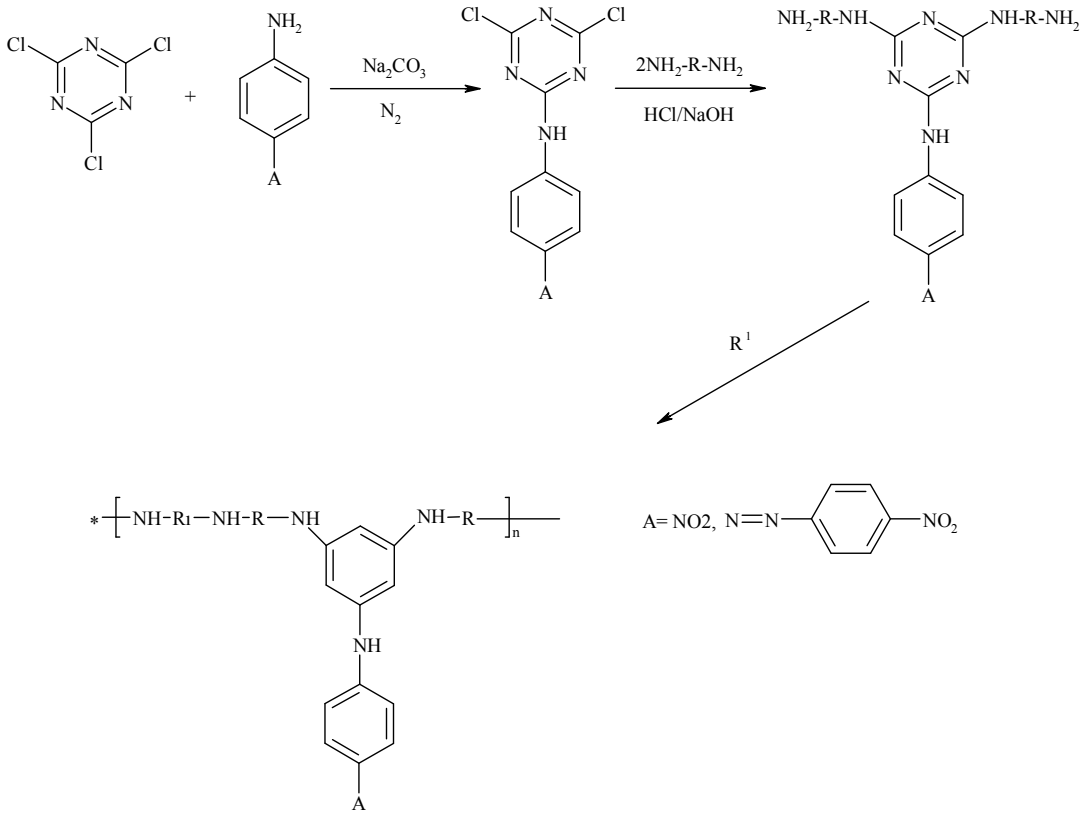
Reaksiyon 1.1.17

Patel ve arkadaşları yüksek performanslı polimerleri sentezlemeye teşebbüs etmişlerdir. Polyimidler, furan bileşikleri ve furan reçineleri gibi materyaller zirai atıkların uzaklaştırılmasında kullanılmış. Polyimidler, bismaleimid ve bisfuranların arasındaki Diels-Alders reaksiyonu ile elde edilmiştir. Patel PI'in termoplast özelliği ile düşük sıcaklıklarda (150 ^{o}C) glass-fiber yapılarının sağlamlaştırılmasında kullanmıştır. Sentezlenen PI hava içerisindeki termal kararlılığı 300-350 ^{o}C olarak tespit edilmiştir. Bundan faydalanarak bir s-triazin halkası ile polyimid sentezi gerçekleştirilmiştir. Bunun sonucu olarak s-triazin halkalı-polimerler elde edilmiştir. Bunu sonucunda s-triazin-PI içerikli ticari öneme sahip melamin-formaldehit reçineleri oluşturulmuştur. İlk olarak sodyum karbonat ve alkol süspansiyonu hazırlanmış ve üzerine 20-25 ^{o}C'de karıştırılarak siyanürik klorür ilave edilmiştir. Kongo kırmızısı ile reaksiyon karışımı doğrulanmış ve buzlu su ile sıcaklık 0-5 ^{o}C'ye kadar düşürülmüş elde edilen ürün süzülerek buzlu su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Burada bir seri olarak metanol, etanol, n-propanol, n-bütanol, iso-propanol ve metil propanol gibi alkoller kullanılmıştır. İkinci aşamada ise hazırlanan 2,6-dikloro-4-alkoksi-s-triazine sodyum karbonat ile tetrahidrofuran (THF) çözücüsü içerisinde üzerine damla damla 2-furanmetilamin ilave edilmiştir. Reaksiyon 2 saat içerisinde 70 ^{o}C'de gerçekleşmiştir. Daha sonra buzlu su ile soğutularak elde edilen 2,6-bis(2-furanilmetilimino)-4-alkoksi-s-triazin süzülerek ayrılmıştır. IR sonuçları s-triazin halkası; 1510, 1250, 870; -CH_2- 2950, 2870 cm^{-1}; furan halkası; 1620, 1380 cm^{-1}; sekonder amin; 3360 cm^{-1}, ^{1}H NMR δ sonuçları 3,8 (s, -OCH_3, 3H); 4,5-4,6 (d, NH-CH_2-, 4H); 5,8 (m, -NH, 2H); 6,2 (s, =CH-CH=, 4H); 7,3 (s, =CH-O-, 2H) (Patel ve Patel, 2000).

Organik kutuplu polimerler esnekliği, düşük dielektrik sabiti ve büyük elektro-optik katsayısı yüzünden optik aletlerin fabrikasyon üretiminde umut verici sonuçlar

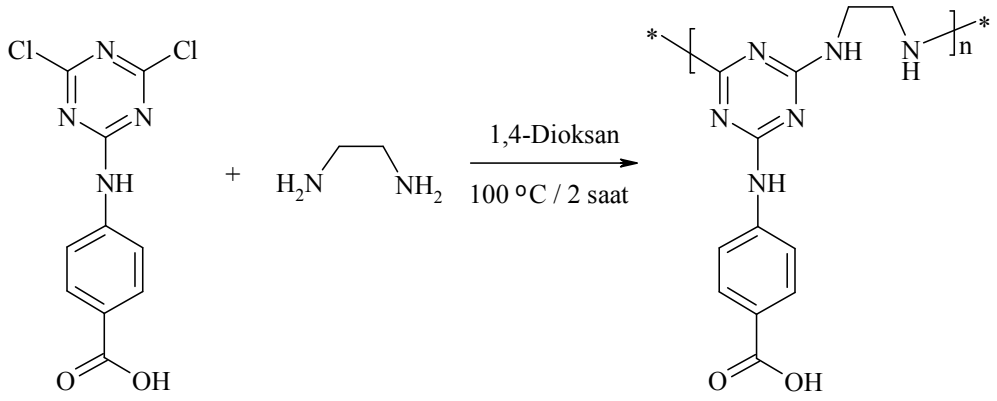
vermiştir. Ancak ticari değerinden önce tam olarak bahsedilmesi gereken, bu yapıların üç önemli konusuna açıklık getirmek gereklidir. Bunlar 1. dipol yönlendirmenin yüksek geçici kararlılık 2. lineer olmayan optiklik 3. minimum optik kayıp olarak sıralanmıştır. Lineer olmayan optik side-chain poliimidler üzerine yapılan son çalışmalarda dipol yönlendirmenin kararlılık etkisi için cesaret verici gelişmeler olmuştur. Miller ve ark.ve diğer bazı gruplar "New Nonlinear Optical" (NLO) poliimid sistemleri üzerine bir çok çalışmalar yapmıştır. Bütün bu çalışmalar sonucunda side-chain poliimidler mükemmel özellikler sergilemişlerdir. Özellikle yüksek sıcaklıkta yönlendirme kararlılığı önem kazanmıştır (Wang ve ark., 1999).

Sui ve arkadaşları siyanürik klorür ile p-nitroanilin'i -5 ^{o}C'de susuz etanol de sodyum karbonat çözeltisi ile reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir ve tek yönlü kapatma yapılmıştır. Elde edilen karışım üzerine etilendiamin ilave edilmiştir. Daha sonra 100 ^{o}C'ye kadar ısıtılmıştır. Elde edilen katı [2,4-di(2-aminoetilamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino veya [2,4-di(2-4-aminofenilamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino ayrılmış ve suyla yıkanmıştır. Ürün verimi %71 olarak tespit edilmiştir. ^{1}H NMR (DMSO) δ; 7,90 (d, 4 H); 3,55 (s, 1H); 3,20-3,40 (m, 10H); 1,25 (t, 4H); IR (KBr); 3376, 3303 (NH_2); 1502, 1326 (N=O); 1418, 809 (triazin) cm^{-1} (Wang ve ark., 1999) (Reaksiyon 1.1.18).



[2,4-di(2-p-aminofenilamino)-1,3,5-triazin-2-yl]amino **Reaksiyon 1.1.18**

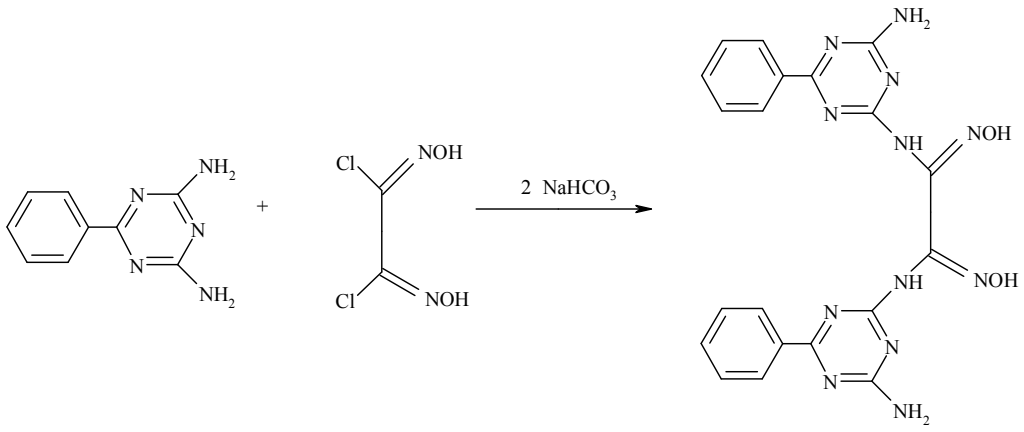
Karataş tarafından; siyanürik klorür, sodyum karbonat aseton çözünürlüğünde 4-aminobenzoik asit ile reaksiyona tabi tutularak, 2-(4-karboksifenilamino)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin (CPDT) elde edilmiştir. Bu bileşik, literatürde verilen metotlardan faydalanılarak çesitli aminler (etilendiamin, dietilentriamin, 1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-Diaminodifenil metan, 4,4'-Diaminodifenil eter ve 1,5-Diaminonaftalin) ile reaksiyonundan polimerik yapılar sentezlenmiştir. Etanollü ortamda çözülmüş, [{Fe(Salen)}$_2$O] bileşiğine, yine etanolde çözülmüş olan CPDT ilave edilerek kompleks elde edilmiştir. Elde edilen [Fe(Salen)]-(CPDT) kompleksi literatürde verilen metotlardan faydalanılarak çeşitli aminler (etilendiamin, dietilentriamin, 1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-diaminodifenil metan, 4,4'-diaminodifenil eter ve 1,5-diaminonaftalin) ile reaksiyonundan polimerik Schiff bazları sentezlenmiştir (Karataş ve Uçan, 2011) (Reaksiyon 1.1.19).



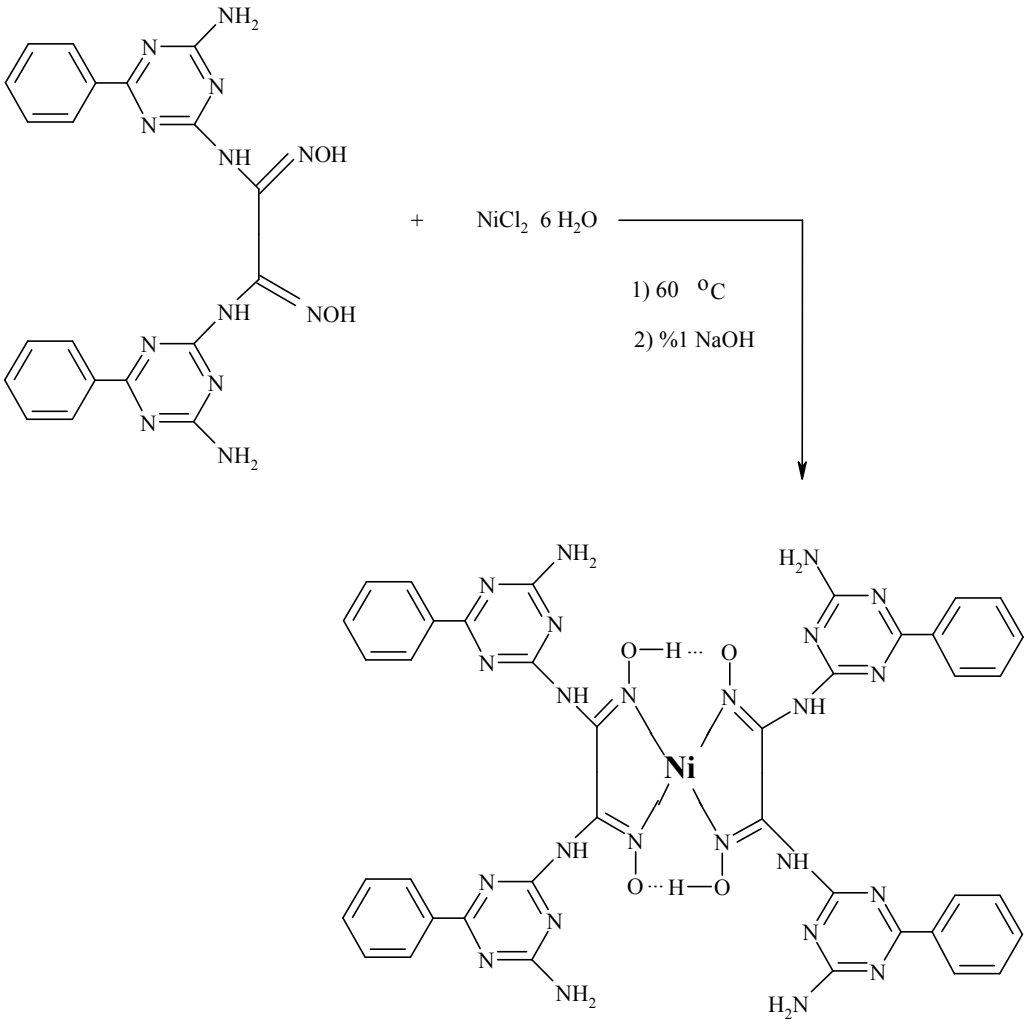
Reaksiyon 1.1.19

1.1.9. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Metal Kompleksleri

2,3-Bis(hidroksimino)-1,4-diaza-aminofenil-s-triazin sentezi, 2,4-diamino-6-fenil-s-triazin'in etanoldeki çözeltisi oda sıcaklığında geri soğutucu altında *anti*-diklorogliksimin etanoldeki çözeltisi ilave edilerek elde edilmiştir. Daha sonra $NiCl_2.6H_2O$ çözeltisi 60 ^oC sıcaklıkta karıştırılarak ilave edilmiştir (Bozoğlan, 2000) (Reaksiyon 1.1.20).



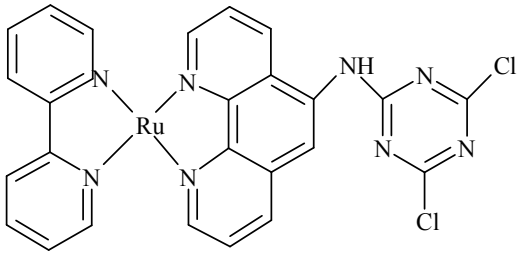
2,3-Bis(hidroksimino)-1,4-diaza-aminofenil-s-triazin reaksiyonu



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

Reaksiyon 1.1.20

Görünür bölgede bulunan yarı iletken boş geniş bandların iletkenlik bandı içine boyar moleküllerin elektron enjeksiyonu sonucunda fotosensitasyon olarak bilinen olay meydana gelmiştir. Burada Ford ve arkadaşları tarafından fotosensitör olarak Ru(II) polipiridin kompleksleri ve yarıiletken olarak bilinen SnO_2 ile kullanılmıştır. Deneysel olarak aseton içerisine $[(H_2Nphen)Ru(bpy)_2](PF_6)_2.H_2O$ ve siyanürik klorür ilave edilmiştir. 22 ^oC'de sızdırmaz bir tüpte muhafaza edilir. (3-Aminopropil)trietoksisilan, 23 saat sonra üzerine ilave edilir. Ortam sıcaklığı 55 ^oC'ye çıkarılır ve metanol ilave edilerek hızla karıştırılır. Bunun sonucunda tek yönlü meydana gelen liganda Ru(II) kompleksini kapatma yaparak yeni bileşikler sentezlenmiştir (Ford ve Rodgers, 1994).

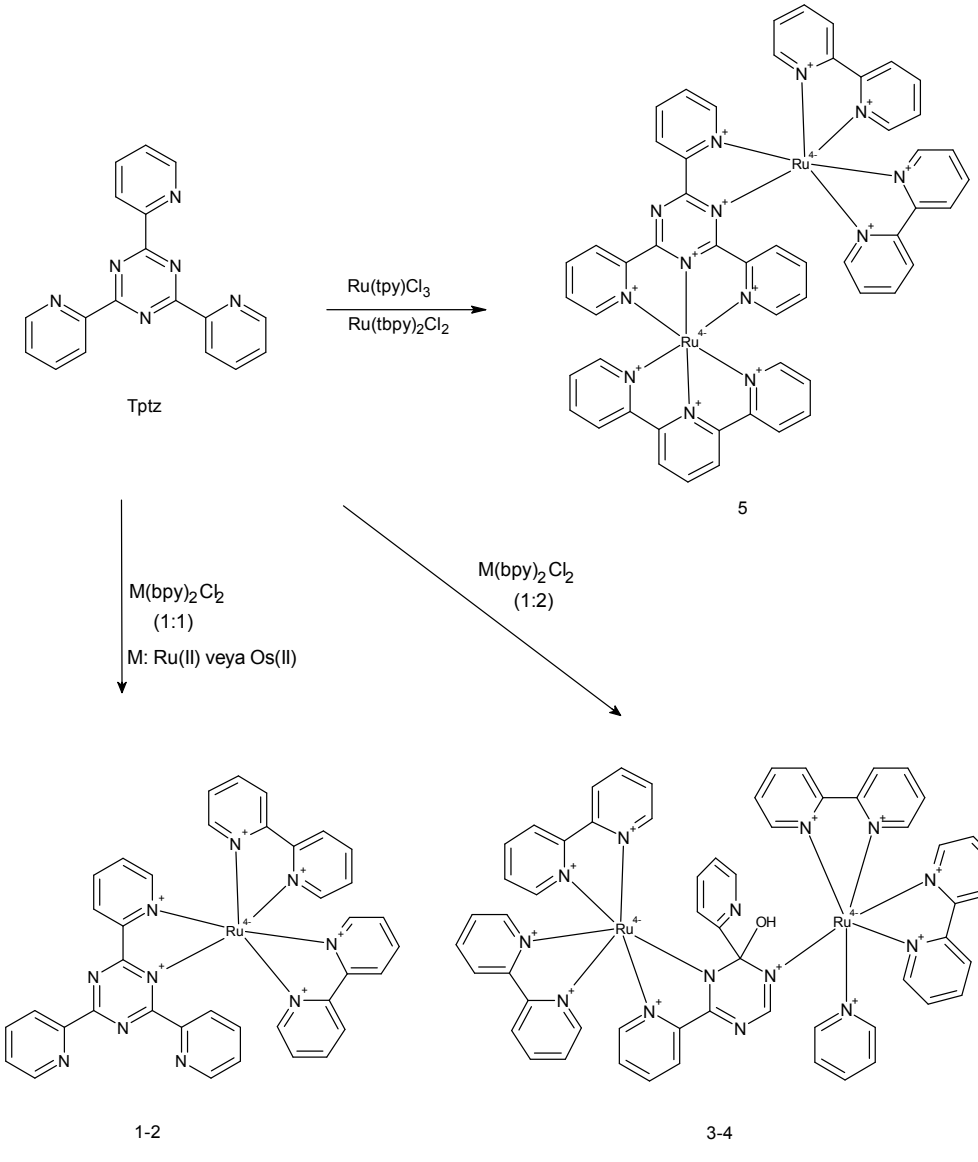


Şekil 1.1.12. Tek yönlü bağlanarak meydana gelen ligandın Ru(II) kompleksi ile kapatması.

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

Tptz genellikle hidrolize karşı kararlı bir yapıya sahiptir. Bu yüzden çeşitli metal iyonları için analitik belirteç olarak kullanılmıştır. Ancak Lerner ve Lippard ilk kez sulu ortamda tptz'nin Cu(II) komplekslerinin hidrolize olarak bis(2-piridilkarbonil)amid (bpca) dönüştüğü kristalografik karakterizasyonlarla ispatlanmıştır. Daha sonra, Thomas ve ark. metanol içindeki tptz ile $[Ru(CO_2)Cl_2]$ reaksiyonu ile s-triazin halkasının metoksilasyonu gerçekleşmiştir. Reaksiyon sonucunda $\{\mu\text{-}C_3N_3(OMe)(py)_2(pyH)\}$

$[Ru(CO)_2Cl_2]_2$ elde edilmiştir. Son zamanlarda tptz ligandının rodyum kompleksleri rapor edilmiştir. Fakat metanol-su karışımında tptz-bpca'ya hidrolize olmasına rağmen doğru çözücü seçimi ile tam tptz Rh(III) kompleksleri hazırlanmıştır. Aşağıdaki reaksiyonda tptz ile $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ etanol-su ile 1:1 oranında (1-2) elde edilmiştir. Aynı ortamda reaksiyon miktarlarını 1:2 oranında karıştırldığında (3-4) elde edilmiştir. Son olarak $[Ru(tpy)Cl_3]$ ve $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ kompleks karışımı ile merkez tptz kullanarak (5) kompleks birleştirilmesi, yani kapatması gerçekleşmiştir (Paul ve ark., 2000) (Reaksiyon 1.1.21).

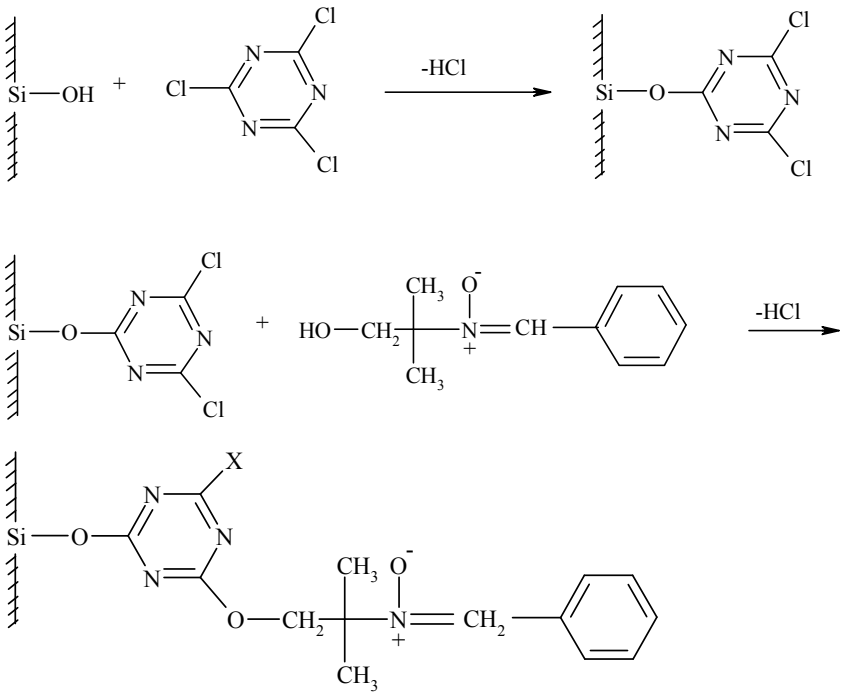


$\{\mu\text{-}C_3N_3(OMe)(py)_2(pyH)\}[Ru(CO)_2Cl_2]$

Reaksiyon 1.1.21

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

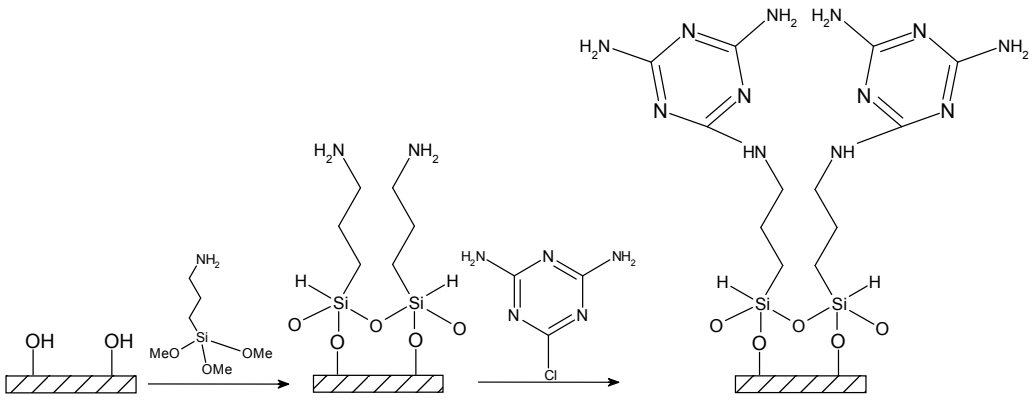
Jansen ve Wang deneyleri tuzaklama için, bir nitron durdurucu kullanılarak yapılabileceğini kanıtlamışlardır. Bir film halindeki çalışma poly[α-(N-tert-butilnitro)]stiren (poli-PBN) sulu çözeltisi ile çözülerek ESR çalışmaları yapılmaktadır. Son zamanlarda bir bağlama ajanı olarak siyanürik klorür ile birlikte α-fenil-N-[(1-hidroksi-2-metil)-2-propil]nitron (HOPBN) kullanılmıştır. Silika yüzeylerine siyanürik klorür ile kovalent bağlı olarak reaksiyonu başarılmıştır. Kontrol edilen gözenekli glass-bisler yüzeydeki hidroksil grubunu artırmak için konsantre HCl ile muamele edilmiştir. Daha sonra α-fenil-N-[[1-hidroksi-2-metil]-2-propil]nitron (HOPBN) ile reaksiyonu elde edilmiştir. (Janzen ve ark., 1979) (Reaksiyon 1.1.22).



X= Cl, OH, Nitron

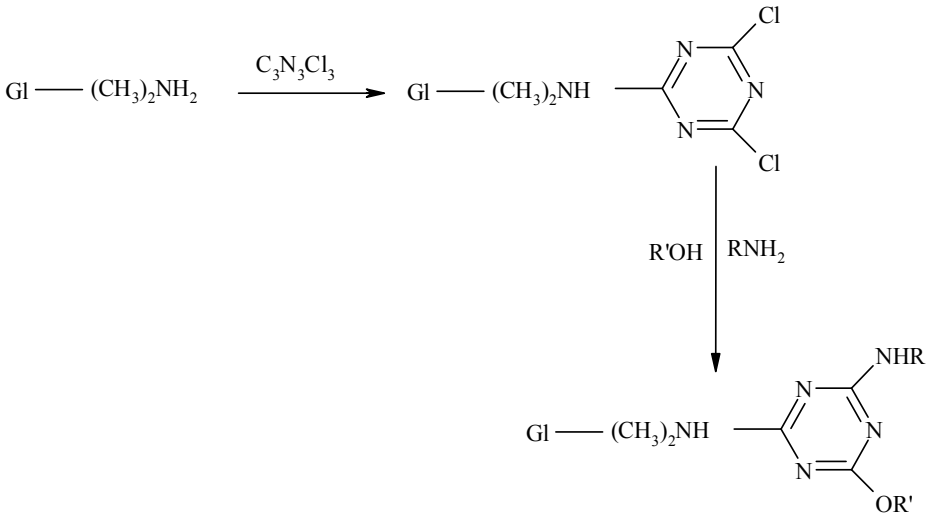
Reaksiyon 1.1.22

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



Şekil 1.1.13. 3-Aminopropiltrimetoksisilan ile silanlanmış, iki yönü amonyakla kapatılmış siyanür klorür ile meydana gelen monolayer yapı.

"Coning Cam" Weetall tarafından, yüksek çözünürlüğe sahip cam yüzeylere enzim immobilizasyonu çalışması yapılmıştır. Deneylerinde, yüzeyleri silanlama vasıtası olarak 3-aminopropiletoksisilan kullanmıştır. Elde ettiği alkilamin gözenekli cam üzerine, kloroform çözücü ortamında geri soğutucu altında siyanür klorür bileşiğini immobilize ederek monolayer yapıyı elde etmiştir. Daha sonra meydana gelen halo-s-triazin monolayer yapı amino, fenol veya alkollerle reaksiyona gerçekleştirilmiştir (Harper, 1975) (Reaksiyon 1.1.23).

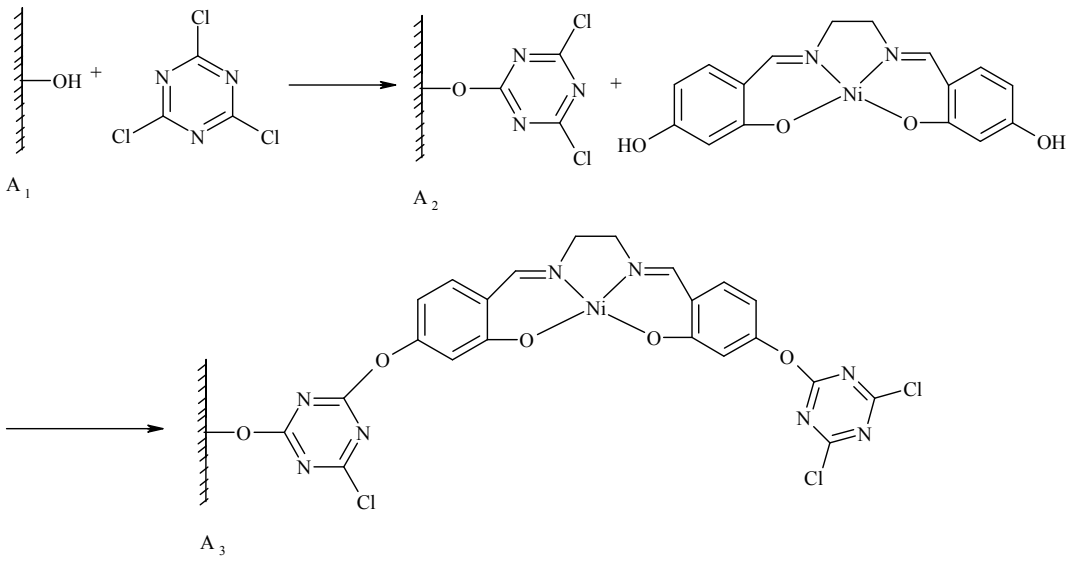


Reaksiyon 1.1.23

Schiff baz ligandlarının geçiş metal kompleksleri, yüksek aktivite ve seçiciliğinden dolayı homojen katalizleme de yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Ancak bu sınırlı metal komplekslerin katalitik ayrılması genellikle zordur. Bu yüzden

gözenekli katı yüzeylere immobilize edilmiştir. Bu yapılar, homojen-heterojen kataliz sistemlerin avantajları ile birleştirilmiştir. Özellikle seçicilik ve reaksiyon ortamından kolay ayrılması çok önemlidir. Schiff baz Ni(II) komplekslerinin literatürde oksidasyon/redüksiyon reaksiyonlarının katalitik aktivitesi tanımlanmıştır. İlk olarak standart metodla metanol içerisinde 4-hidroksisalisilaldehit ve etilendiamin geri soğutucu altında kaynatıldı ve elde edilen N,N-etilen-bis-(4-hidroksisalisilimin) (H_2(4-HOsalen), Ni(II)-asetat ile [Ni(4-HO-salen)] kompleksleri hazırlanmıştır.

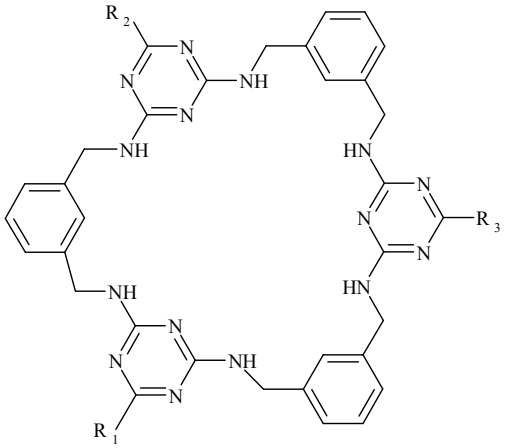
Saf olan aktif karbon N_2 ve O_2 karışımı ile 298 K'de okside edilmiştir. Daha sonra okside edilen aktif karbon NaOH çözeltisinde Soxlet aparatı ile 1 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır (A_1). Elde edilen ürün 140 ^oC'de fırında kurutulmuş ve sonuç materyali saf siyanürik klorürle Soxhlet cihazı ile toluen ortamında 24 saat kaynatılmış ve 120 ^oC'de fırında kurutulmuştur (A_2). Siyanürik klorür-fonksiyonel aktif karbon ve [Ni(4-HO-salen)] kompleksi, N,N-dimetilforamit içerisinde karıştırılarak geri soğutucu altında 100 ^oC'de 16 saat kaynatılmıştır (A_3) (Figueiredo ve ark., 2001) (Reaksiyon 1.1.24).



Reaksiyon 1.1.24

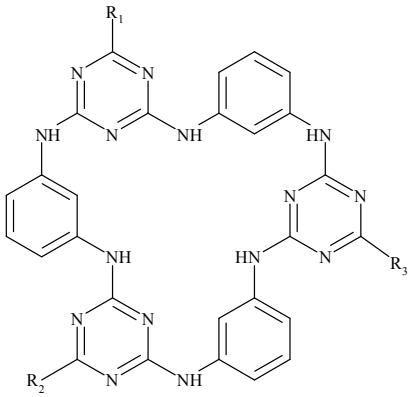
1.1.11. s-Triazin Bileşiklerinin Kaliksaren Yapıları

Kase şeklinde boşluklar bulunan supramoleküler yapı blokları etkileyici bir özelliğe sahiptir. Metilen köprülü rezorsinarenler türevleri olan karserantlar, hemikarserantlar ve kaliksarenler gibi bileşiklerin önemi host bileşikleri içermesidir. Kaliks(4)arenler tamamlayıcı genişliği ile nötral guest moleküllerine host potansiyeli olan, içerisinde boşluklar bulunan basit koni konformasyonlu supramolekül yapılardır. 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 donör hidrojen bağlarının her ikisi de elementlerin tanınmasında iyi sonuçlar vermiştir. Son yıllarda yeni triaminotriazin yapı iskeletli temel reseptörler Cu(I)'in hazırlanmasında substratın bağlayıcılığını durdurucu etkisi gözlenmiştir. Bu sebeple yüzeydeki hidrojen bağlarının bozularak triazin yönünde iki kuvvetli ekzosiklik CN bağlarının oluşması ve urasil için melamin reseptörünün çekiminin yükseltgeyici etkisi bir metal ligand koordinasyon bileşiğinin oluşmasına Cu(I) ile koordine olan iki bipiridin molekülünün reseptör davranışı etkili olmuştur. Son zamanlarda çalışma gruplarının yaptığı çalışmalarda diamin bağlı ve triazin halkalı yapı bloklarından oluşmuş bazı moleküller sentezlenmiştir. Bu çalışmalar göstermiştir ki triazin-ksilendiamin makrosiklik yapılarının siyanürük asit ve glikositlerin bağlayıcı özellikleri ile ilgili umut verici sonuçlar vermiştir (Lowe ve Yang, 2003).



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

a



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

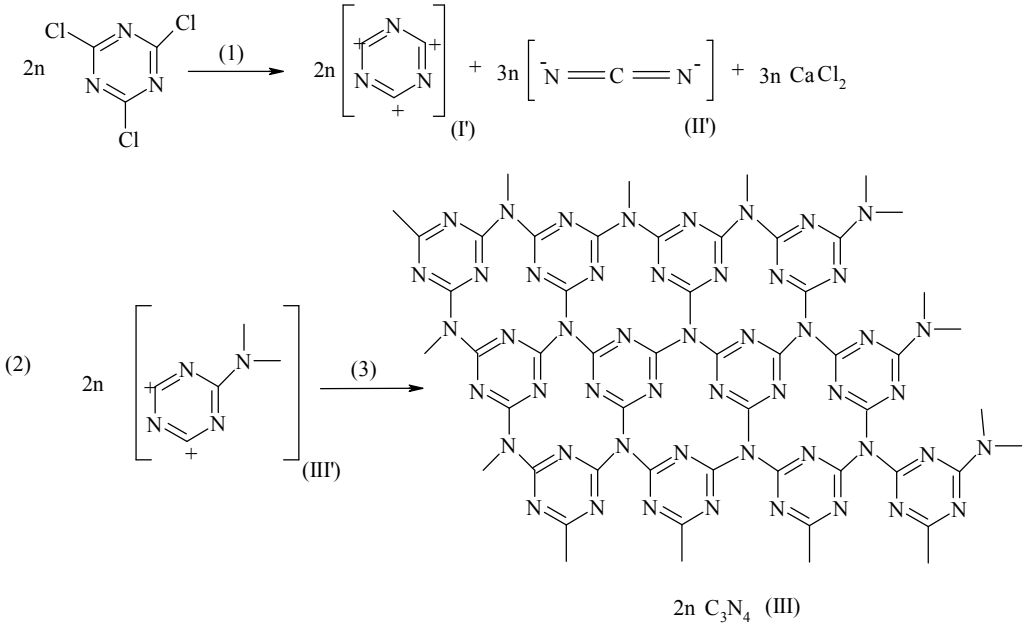
b

Şekil 1.1.14 s-Triazin bileşiklerinin kaliksaren yapıları.

1.1.12. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Grafit Yapıları

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

Aşağıda 500-550 ^oC'de 10 saat kalsiyum siyanamid ile siyanürik klorürür'ün içinde kaplanmış cam bulunan paslanmaz otoklavda reaksiyonundan stokiyometrik oranda C_3N_4 sentezlenmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve ürün $CaCl_2$ ve diğer safsızlıkları uzaklaştırmak için distile su ve mutlak etanol ile yıkanmıştır. Elde edilen saf ürün vakumda 60 ^oC'de 12 saat kurutulmuştur (Qian, Y. ve ark., 2003) (Reaksiyon 1.1.25).



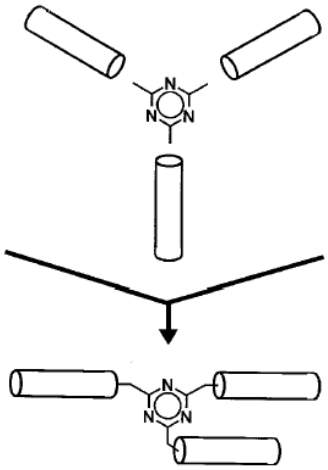
Reaksiyon 1.1.25

1.1.13. Kloro-s-Triazin Bileşiklerinin Sıvı Kristal Yapıları

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

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

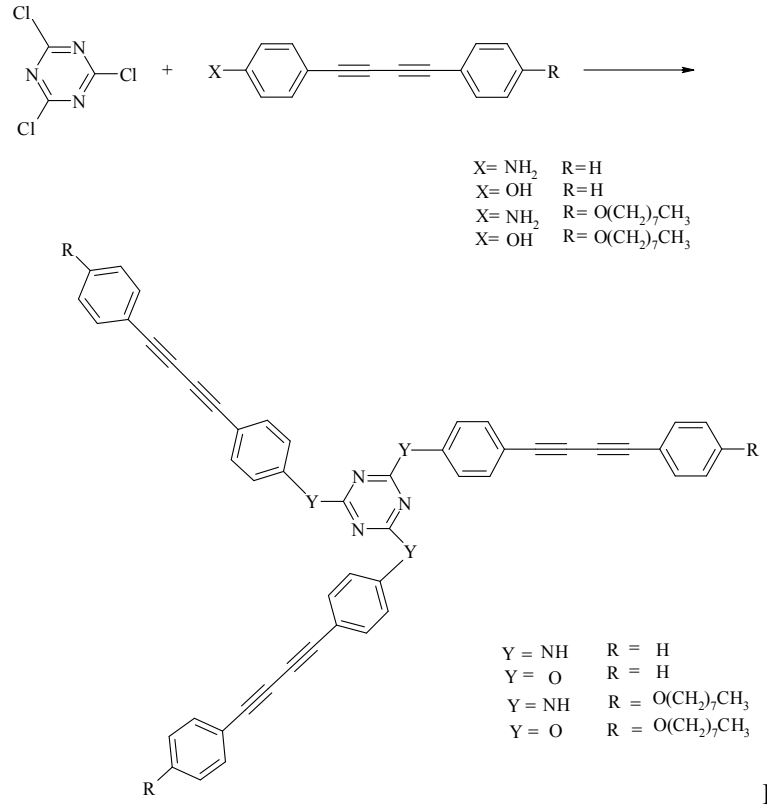
Ortaya çıkan sorular 1,3,5-triazin halkalarının düzeninin substitüsyonla nasıl değiştiğidir. Sonuçta sıvı kristal bileşikler bu yolla meydana gelmektedir. Merkezde ki triazinin 2,4,6 pozisyonlarına “sub-unit” moleküller üç “rod-like” (değnek gibi) bağlanmasıyla açıklanmıştır (Janietz ve ark., 1998).



Şekil 1.1.15. 1,3,5-Sıvı kristalinin "rod-like" yapısı

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

Aşağıdaki bileşikler özel şartlarda trimetilsililasetilen ile paladyum katalizliğinde, sırasıyla 4-trimetilsililetinilfenol ve 4-trimetoksililetinilanilin, 4-iyodofenol ve 4-iyodoanilinin çiftleşme reaksiyonu ile hazırlanmıştır (Lee ve ark., 2002) (Reaksiyon 1.1.26).

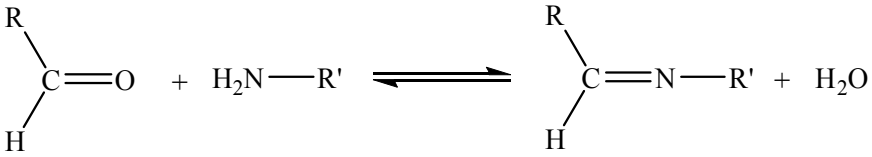


Reaksiyon 1.1.26

1.2 Schiff Bazları

1.2.1 Schiff Bazlarının Tarihçesi

Aldehit veya ketonların primer aminlerle verdiği kondensasyon ürünleri ***Schiff bazı*** olarak bilinir (Orgel, 1960). Bu reaksiyonlarda oluşan karbon-azot çift bağına (-CH=N-) ***azometin*** veya ***imin*** bağı adı verilir (Şekil 1.2.1). Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin denir. Bu reaksiyon sonucunda bir mol su oluşmaktadır. Ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu yüzden oluşan su ortamdan uzaklaştırılması gerekir. Schiff bazının oluşumu kısaca aşağıda gösterilmiştir.

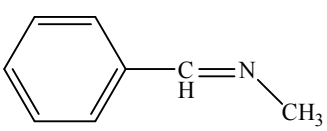


Şekil 1.2.1. Schiff bazının oluşum reaksiyonu

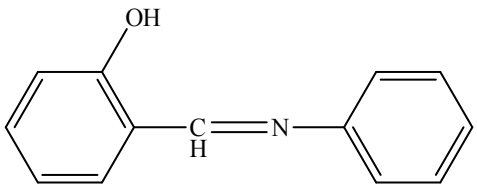
Schiff bazları (imin) ilk defa 1860 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir (Schiff, 1869). Anselmino, Schiff bazlarının izomerleri üzerine yaptığı ilk çalışmasını Berichte'de yayınlanmıştır (Anselmino, 1908).

Aldehitler, primer aminlerle çok kolay bir şekilde reaksiyon vererek Schiff bazlarını oluştururken, bu reaksiyon ketonlarda o kadar kolay değildir ve çeşitli faktörlere bağlıdır. Bunlar; katalizör, sıcaklık, uygun pH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım veren bir çözücünün seçilmesine bağlıdır (Bilmann, 1958; İkizler ve ark., 1997).

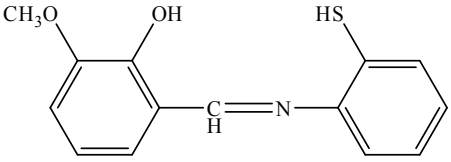
Schiff bazlarının isimlendirilmelerinde farklı yöntemler kullanılmıştır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin birçoğu benzaldehit, salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler benzalimin, salisilaldiimin, benzilialdiimin, imino veya salisiliden anilin şekillerinde isimlendirilmiştir (Özbülbül, 2006).



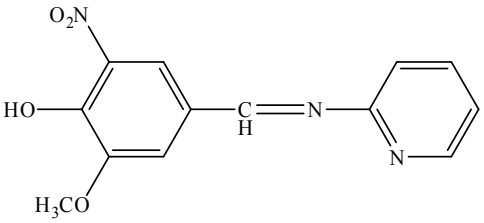
Benzalmetilamin



Salisiliden-anilin



3-metoksisalisiliden-2-aminotiyofenol



N-(pridil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitrobenzaldimin

Şekil 1.2.2. Schiff bazlarının isimlendirilmesi

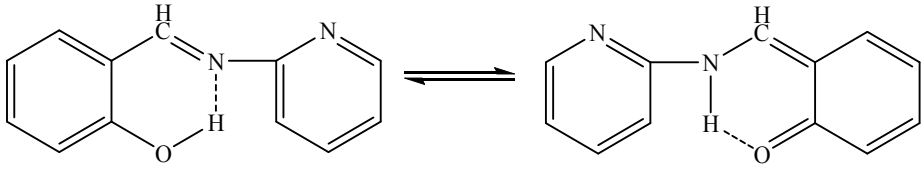
1.2.2. Schiff Bazlarının Genel Özellikleri

Schiff bazları, genel olarak renksiz ve saydam katılar olmasına rağmen, bazıları renklidir. Erime noktaları orta derecelerdedir.

Schiff bazları yapılarındaki imin (-CH=N-) grubundan dolayı zayıf bazik özellik gösterir ve bu grubunun protanlanma sabiti 2.10^{-12} civarındadır (Demirelli, 2001).

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-sübstitüe iminler kararsızdır. Ancak aromatik aldehitlerden oluşan N-sübstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdırlar. Azot atomu üzerinde alkil grubu içeren azometinler daha da kararlıdırlar (Oskay, 1990).

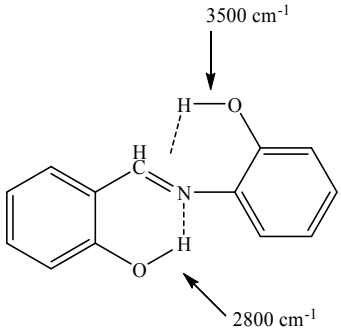
o-hidroksi grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı (N-H····O veya N····H-O) şeklinde iki tiptir. *orta*-OH grubu ile imin azotu arasındaki kısa hidrojen bağları, molekülün stereokimyasına bağlı olarak oluşmaktadır. Hidrojen atomu OH grubuna göre bulunduğu bazı mesafelerde, tamamen azot atomuna transfer olmaktadır. Diğer bir ifadeyle, enol-imin ↔ keto-amin dengesi baskın olarak keto-amin tarafına kaymaktadır (Ledbetter, 1982).



enol-imin keto-amin

Şekil 1.2.3. *o*-hidroksi grubu içeren schiff bazlarında enol-imin↔keto-amin dengesi

Yapısında OH grubu bulanan Schiff bazlarında Şekil 1.2.4'de görüldüğü gibi, molekül içi hidrojen bağı oluşması ile beşli ya da altılı yalancı halka oluşturabilecek yapılar gözlenmiştir. Spektroskopik yöntemlerle altılı halkanın, beşli olana göre daha kuvvetli olduğu görülmüştür (Garnovskii ve ark., 1992). Bu tür yapıların IR spektrumlarında, iki ayrı O-H gerilme titreşimi görülür. Proton verici O-H grubu 2800 cm^{-1}'de, proton alıcı O-H ise 3500 cm^{-1}'de absorbsiyon yaptığı görülmüştür (Köseoğlu, 1991).



Şekil 1.2.4. İki O-H grubu içeren Schiff bazlarında molekül içi H bağı

Schiff bazlarının oluşturduğu koordinasyon bileşikleri günümüzde çok çalışılan bir konudur. Pfeiffer, Schiff bazlarını ilk kez ligand olarak kullanmıştır. Schiff bazları, yapılarında bulunan donör atomların sayısına bağlı olarak etkin bir şelat grubu oluştururlar. Bu özellikler kompleks bileşikler vermelerini kolaylaştırır. Bunun yanında, Schiff bazları hazırlanırken, ligand olarak azometin bağına komşu, orto pozisyonunda –OH, -SH, $-NH_2$ gibi grupların bulunmasına dikkat edilir. Bu gruplar katyonla birlikte altılı halkalar oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana getirirler (Aykanat, 2007).

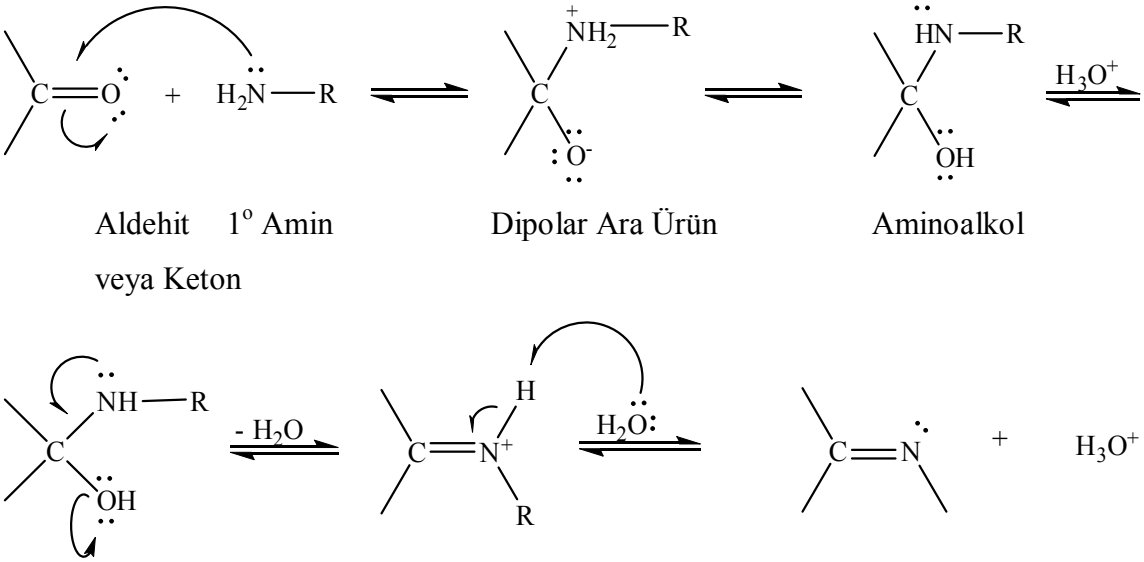
1.2.3. Schiff Bazının Oluşum Mekanizması

Schiff bazı oluşumunda en fazla kullanılan karbonil bileşikleri, salisilaldehit, β-diketonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, 4-propanoil, prazolen, diformil fenol ve prüvik asittir. Kullanılan amin bileşikleri ise alkil aminler, aminoasitler ve diaminlerdir (Hadjoudis ve ark., 1979).

Schiff bazı oluşumu, iki basamaklı bir mekanizma üzerinden gerçekleşir. Birinci basamak, aldehitteki karbonil grubuna protonlanmamış amino grubunun katılmasıyla bir tetrahedral karbonilamin ara ürünü oluşmasıdır. İkinci basamak ise azotun bir proton

kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanması şeklindedir. Bu kondenzasyon reaksiyonunda, bir mol su ayrılır (Wade, 1999). Bu imin yapısında bulunan R grupları ne kadar elektron çekici ve rezonansa uygun gruplar ise bileşik o kadar kararlıdır.

İmin Oluşumu



Şekil 1.2.5. Schiff bazının oluşum mekanizması

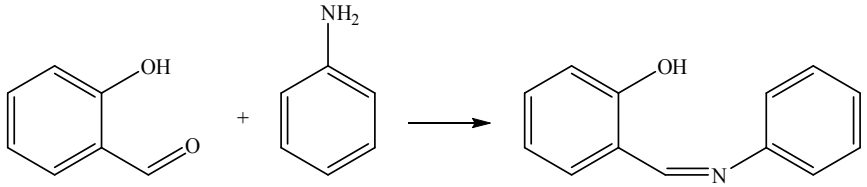
Schiff bazı (imin) oluşumu, çok düşük ve çok yüksek pH'larda yavaştır ve genel olarak pH 4 ve 5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizmaya bakılırsa asit katalizörün gerekli olduğu anlaşılır. Burada en önemli basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, zayıf bir ayrılan grubu (-OH) protonlayarak, iyi bir ayrılan gruba (OH^{2+}) çevirir. Bu reaksiyon için en uygun pH, 4-5 arasındadır (Graham, 2002). Bu nedenle, karbonil reaksiyonları, kullanılan reaktifin optimum pH'sına göre belirlenen tamponlanmış ortamlarda yapılmalıdır. Bileşiklerin kimyasal özellikleri, ortamın sıcaklığı, çözücü, katalizör gibi faktörler reaksiyonun dengesini ve verimini etkiler. Aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondenzasyonunda, amine ve aldehite göre orto ve para konumundaki sübstitüentler reaksiyon hızını etkiler (Balkan ve ark., 1986).

1.2.4. Schiff Bazlarının Sentezi

1.2.4.1. Aldehit ve Ketonların Primer Aminler ile Reaksiyonundan

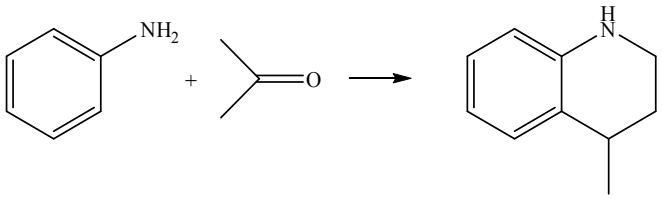
Aldehit veya ketonların aminlerle kondensasyon reaksiyonu olarak gerçekleşen bu sentezlerde H_2O ayrılması ile beraber karbon-azot çift bağı (C=N) oluşmaktadır. Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları nedeniyle, susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda meydana gelen su, azeotrop bir karışım oluşturabilecek bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Alkil-aril ve diaril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken reaksiyonda oluşan suyun uzaklaştırılmasına gerek yoktur. Yani; alkil-aril ve diaril ketiminler, hidrolize karşı aldimin ve dialkil ketiminlerden daha dayanıklıdır. Ayrıca azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerin de rolü vardır.

Aromatik ketonlardan, Schiff bazları elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Katalizör olarak asidik katalizör kullanılır. Ultraviyole irradrasyonunun da aldehitlerden Schiff bazı eldesinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır. Bu etki; ultraviyole ışığın eser miktardaki aldehiti, karboksilli asite yükseltgenmesinden kaynaklanmaktadır (Öztürk, 1998).



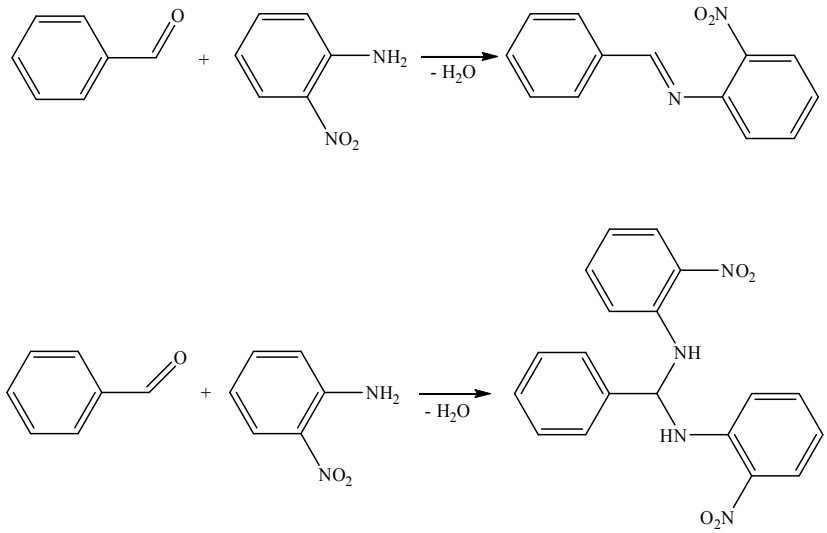
Salisiladehit + aniline salisilidenanilin

Küçük moleküllü aldehitlerden oluşan Schiff bazları, doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve halkalı trimer bileşiklerini meydana getirir (Öztürk, 1998). Bu reaksiyona, asetonun, anilin ile dihidrokinolin vermesi örnek olarak gösterilebilir.



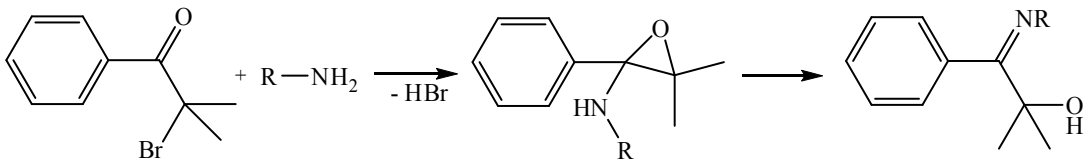
Dihidrokinolin

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının yanında, kullanılan aldehit oranlarının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; *o*-nitroanilin aşırı benzaldehid ile ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir. Aynı reaksiyon *o*-nitroanilinin aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı oluşmaz (Öztürk, 1998).



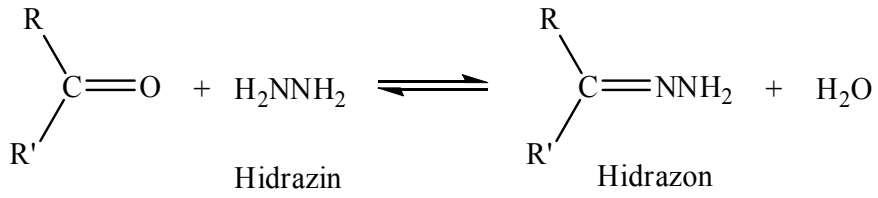
1.2.4.2. α-Bromoketonların Alkil aminlerle ile Reaksiyonundan

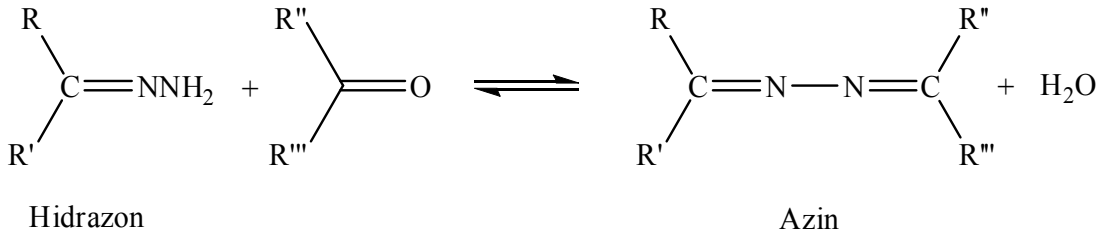
α-Bromoketonlar alkil aminlerle α-hidroksiiminleri vermek üzere reaksiyona girerler. Bu reaksiyonun epoksit ara basamağı üzerinden yürüdüğü bilinmektedir.

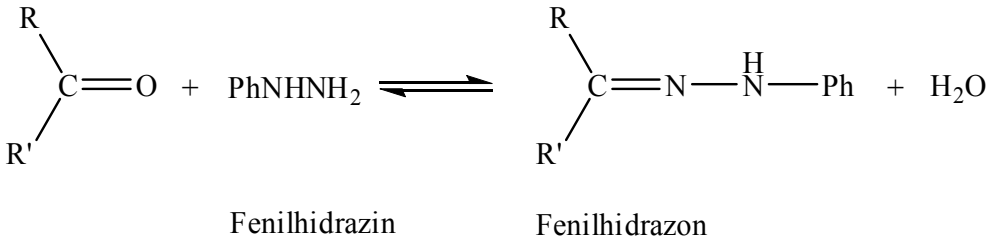


1.2.4.3. Aldehit ve Ketonların Hidrazinler ile Reaksiyonundan

Aldehit ve ketonlar, primer aminlerle olduğu gibi hidrazin ve türevleri ile de kondenzasyon reaksiyonları sonucu Schiff bazları türevleri meydana gelir (Oskay, 1990).

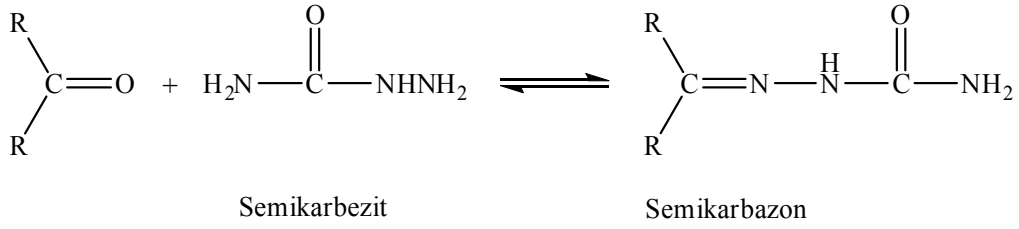


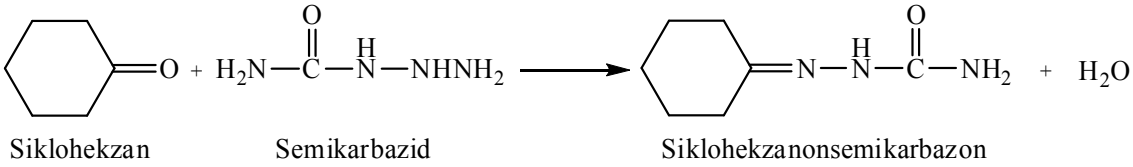




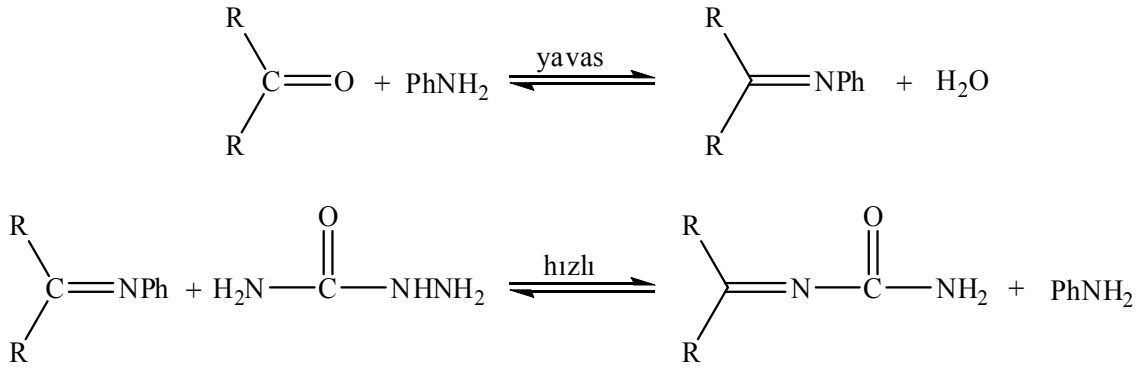
1.2.4.4. Aldehit ve Ketonların Semikarbazitler ile Reaksiyonlarından

Schiff bazları, aldehit ve ketonların, semikarbazit ve tiyosemikarbazitler ile ılıman şartlardaki reaksiyonundan kolayca elde edilebilir.





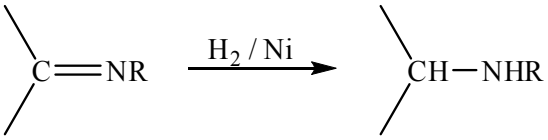
Ketonlar ile semikarbazitlerden semikarbazonların oluşum reaksiyonunun anilin ile katalizlendiği görülmüştür. Bu neden ile reaksiyon mekanizması, semikarbazonların normal asit katalizi ile oluşan mekanizmasından farklıdır. Aşağıdaki reaksiyonda anilinin semikarbazon oluşumundaki rolü görülmektedir.



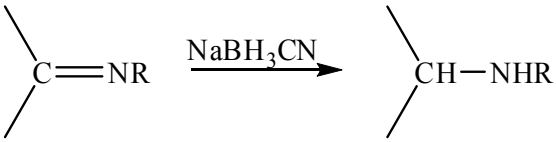
Schiff bazları ile semikarbazitlerin reaksiyonunun, semikarbazitlerin serbest karbonil grupları ile reaksiyonlarından daha hızlı olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebi Schiff bazındaki azometin gruplarının, karbonil gruplarından daha bazik olmasıdır (Koç, 2006).

1.2.5. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

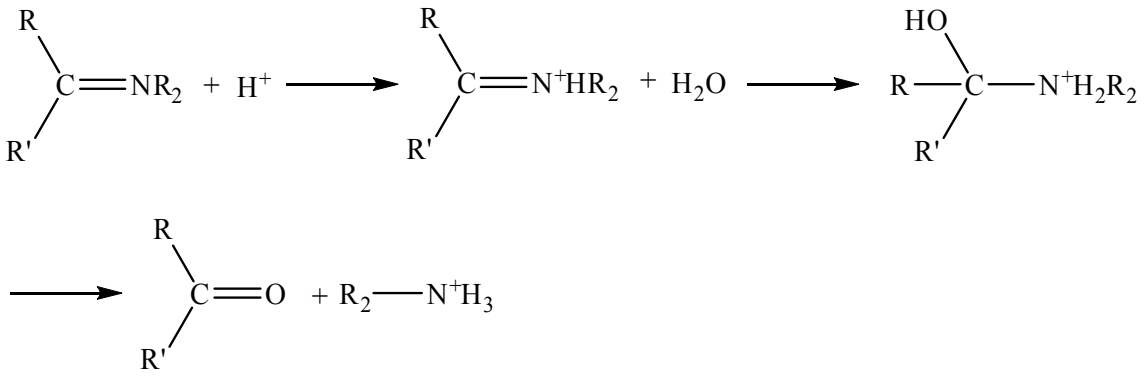
1. Schiff bazlarına (imin bileşiklerine) Nikel katalizörlüğünde hidrojen katılması sonucu sekonder aminler meydana gelir.



2. İmin bileşikleri sodyumsiyanoborhidrür ($NaBH_3CN$) indirgenir ve ikincil amin oluşur. Aynı işlem daha kuvvetli bir indirgen sodyumborhidrür ($NaBH_4$) ile yapılabilir.



3. Schiff bazları asidik ortamda hidroliz edildiklerinde, karbonil bileşikleri ve alkilamonyum katyonu oluşur.



1.2.6. Koordinasyon Kimyasında Schiff Bazları

Bir metal katyonunun inorganik, organik iyon veya moleküllerle verdiği katılma ürünlerine koordinasyon bileşikleri denir. Aynı zamanda bu tür bileşikler *kompleks* veya *metal kompleks* şeklinde de adlandırılır. Koordinasyon bileşiklerindeki katyona *merkez atomu,* katyon veya merkez atomuna bağlı olan yüklü ve yüksüz gruplara ise *ligand* denir. Yüklü ligandlara CN^-, Cl^-, $C_2O_4^{2-}$ gibi iyonlar, yüksüz ligandlara da H_2O, NH_3, $H_2NCH_2CH_2NH_2$ gibi moleküller örnek verilebilir (Gündüz, 1998).

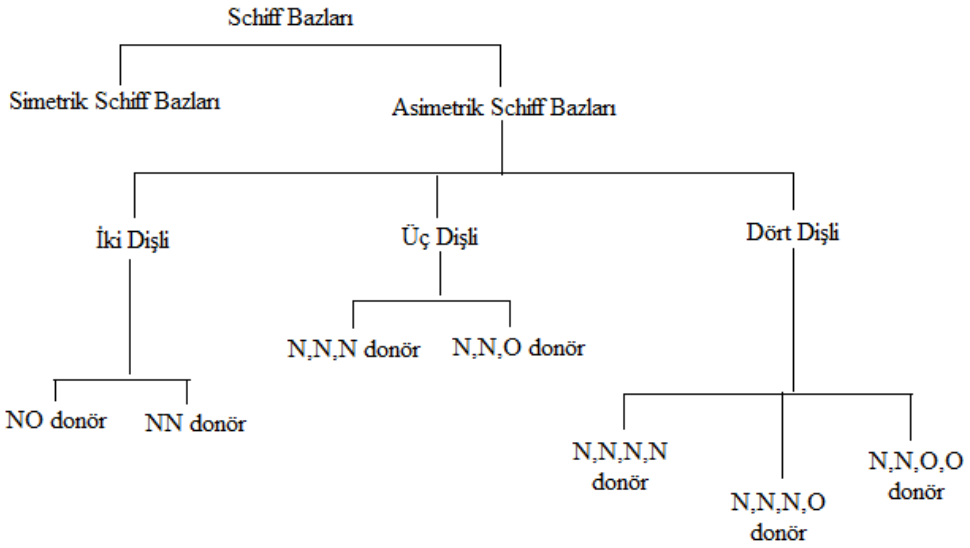
Ligandlar aynı zamanda merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazları olarak değerlendirilir. Schiff bazının imin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom, Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır. Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de π orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun *d*-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Sonuçta; azot atomunun da bulunduğu bu grup hem π donör hem de π donör akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin stabil olmalarına neden olur.

Schiff bazları molekülündeki O ve N atomları arasındaki intramoleküler hidrojen bağları, metal komplekslerinin oluşmasında önemli bir role sahiptir. Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilerde olabilmektedir.

Schiff bazlarının içerdiği azometin grubunun N atomunun koordine edici özelliği komplekslerin oluşumunda rol oynar. Aromatik aldehidlerin *orto* pozisyonundaki -OH, $-NH_2$, -SH, $-OCH_3$ gibi grupların varlığı kompleks bileşiğini kararlı yapar (Koç, 2006). Örneğin, Salisilaldiminler ve türevlerinin kompleksleri iyi bilinen ve üzerinde çok çalışılmış komplekslerdir.

Schiff bazları, üzerlerinde bulunan N, S ve O donör atomları vasıtasıyla rahatlıkla kompleks oluşturabilmektedir. Donör atomlarının türü ve sayısının kompleks yapısı ve çeşitliliği üzerine etkisi büyüktür, ancak oluşan kompleks yapısı sadece donör atomlarına bağlı olarak şekillenmez. Ligandın reaksiyona girdiği metal tuzu, reaksiyona giren ligand ve metal tuzunun molar oranı gibi etkenler kompleksin yapısı üzerine etki edebilmektedir (Şahin, 2007).

Diaminler ile elde edilen Schiff bazları genel olarak iki ana başlıkta toplanabilir. Bunlar simetrik ve simetrik olmayan (asimetrik) Schiff bazlarıdır. Bu Schiff bazları bulundurdukları donör atomlarının türüne ve sayısına bağlı olarak NO, N_2O_2, ONO, ONS, NS tipi ligand olarak tekrar bölümlere ayrılır (Şekil 1.2.6.) (Chattopadahyay ve ark., 2006).



Şekil 1.2.6. Schiff bazları sınıflandırılması

Bu ligandlar, tanımlandıkları türe adını veren donör atomları üzerinden metal atomlarıyla koordinasyon bağı yaparak kompleks oluştururlar. Schiff bazı üzerindeki oksijen veya kükürt donör atomu OH veya SH yapısında bulunabilir. Eğer kompleksleşme bu donör atomları üzerinden olacaksa, donör atomlarına bağlı hidrojen atomları koparak ortamdan ayrılırlar. Çoğu kez bu kopma işlemi Schiff bazının, metal atomuyla verdiği kompleks oluşum reaksiyonu sırasında kendiliğinden olmaktadır. Bazen hidrojen atomunun kopmasını ve kompleksleşmenin daha kolay olmasını sağlamak amacıyla bazik ortam oluşturulur. Bazik ortam oluşturulurken genellikle zayıf bir baz olan trietilamin kullanılır. Bunun yanı sıra, bazı hallerde kullanılan çözücüye de

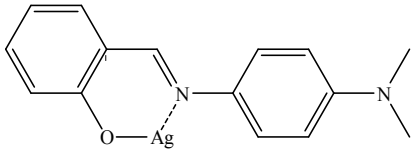
bağlı olarak sodyum metoksit, sodyum etoksit gibi bazlar kullanılmaktadır (Şahin, 2007).

Ligandın türüne, donör atomlarının sayısına, ligand ile metal tuzunun molar oranlarına bağlı olarak, farklı yapılarda kompleksler elde edebilmek mümkündür. Kompleksleşmeye giren metal atomlarının sayısına bağlı olarak elde edilen kompleksler mononükleer, dinükleer veya polinükleer olarak tanımlanır. Tek tür metal atomu üzerinden kompleskleşme gerçekleşmişse homonükleer kompleks, birden fazla ve farklı metal atomları üzerinden kompleks oluşmuşsa heteronükleer kompleks şeklinde tanımlar kullanılmaktadır.

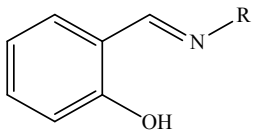
Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır (Metzler, 1980). Potansiyometrik olarak incelenmesi ise Leussing ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu görülür (Helmut, 1976).

Dörtlü koordine Schiff bazlarının metal kompleksleri, karedüzlem veya tetrahedral yapıda olabilirler. Bu yapıların cis-trans olmak üzere iki tip geometrik izomerleri vardır (Garnovskii ve ark., 1992). Azota bağlı olan R grubu, yapının geometrisini etkiler. Eğer R grubu geniş hacimli ise düzlemsel geometrinin kararlılığını azaltır. Schiff bazı komplekslerinin tetrahedral yapı oluşturma dereceleri, aynı sterik çevreye sahip ligandlarda merkez atomuna da bağlıdır. Özellikle Ni^{2+} ve Co^{2+} gibi bazı geçiş metali komplekslerinin çözeltide düzlemsel ve tetrahedral dengesi mevcutken katı halde bozuk düzlemsel veya yalancı tetrahedral yapısı mevcuttur (Işıklan, 1997).

N-O Tipi Schiff Bazları ve Kompleksleri: Salisilaldehit ile *p*-N,N'-dimetilanilinin oluşturduğu N-O tipindeki Schiff bazı bidentattır ve Ag^{+} iyonu ile 1:1 kompleks oluşturur (Erk, 1990).

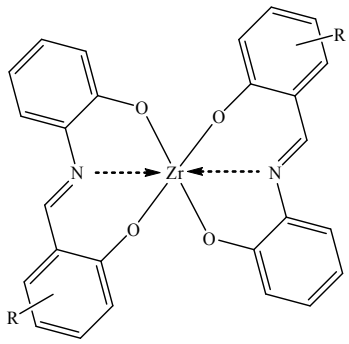


Primer aminlerin salisilaldehit ile oluşturduğu Schiff bazları da bu özellikte bir ligant çeşididir.



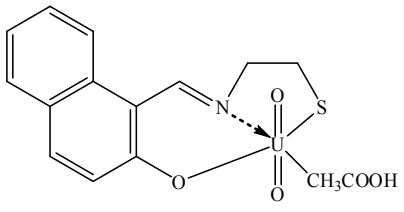
R = -CH_3, -CH_2CH_3, -$CH_2CH_2CH_3$, -$CH_2CH_2CH_2CH_3$, -$CH(CH_3)_2$

O-N-O Tipi Schiff Bazları ve Kompleksleri: Salisilaldehit ve *orto*-hidroksianilinin reaksiyonundan türetilen Schiff bazı, tridentat koordinasyon özelliğindedir. Bu ligant zirkonyum metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek kompleks oluşturur. Zirkonyum kompleksinin tahmin edilen geometrisi aşağıdadır. Yine *o*-aminobenzil alkol ile salisilaldehitten oluşan Schiff bazı da tridentattır ve Cu^{2+} iyonu ile $[Cu(L)]_2$ şeklinde Zr şelatına benzer kompleks oluşturur (Nath, 1995).

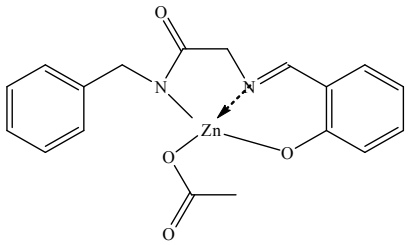


R = H, 4-NO_2, 5-NO_2, 4-CH_3, 5-CH_3

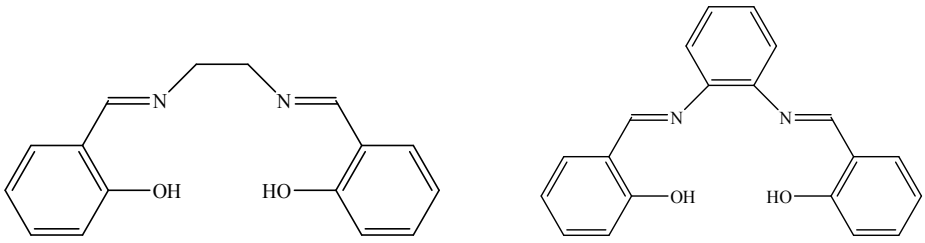
O-N-S Tipi Ligandların Kompleksleri: Bu gruba 2-hidroksi-1-naftaldehid ile 2-aminoetantiol'den oluşan tridentat ve dibazik özellik taşıyan Schiff bazı örnek verilebilir. Bu Schiff bazının UO_2^{6+} (VI) kompleksinin yapısı aşağıda gösterilmiştir (Syamal, 1981).



N-N-O Tipi Ligandların Kompleksleri: Salisilaldehit ile N-(glisil)-α-picolilaminin reaksiyonundan oluşan N-(salisilideniminoaset)-α-picolil bileşiğinin Zn (II) tuzu ile verdiği şelat N-N-O tipi Schiff bazı komplekslerine örnektir (Yüksel, 1982).



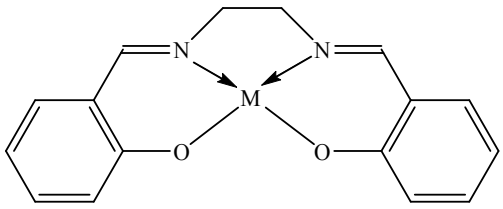
O-N-N-O Tipi Ligandların Kompleksleri: Salisilaldehit ve etilendiaminin kondenzasyonun reaksiyonu sonucu elde edilen N,N'-bis(salisilidin)etilendiamin yani Schiff bazlı bu gruba girer. Bu tip yapıları içeren bis-imin bileşiklerinin genel ve kısa ismi ***Salen*** olarak bilinir (Baleizao, 2006). Yine salisilaldehit ve o-fenilendiamin reaksiyonundan oluşan bileşik, ONNO tipi bu liganda bir başka örnektir ve kısaca ***Saloph*** olarak bilinir. Bu ligandların metal kompleksleri, homojen katalizörden sensöre kadar bir çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Sessler, 2006). Salen ve saloph, metal koordinasyon kimyası alanında olarak yaygın kullanılan, iki azot ve iki oksijenden oluşan dört dişli liganlardır (Karataş, 2007).



(a) (b)

Şekil 1.2.7. Salen(a) ve Sloph(b) ligandları

Salen tipi kompleksler 1933'den beri bilinmektedir. İlk salen-metal kompleksi l933 yılında *Pfeiffer ve arkadaşları* tarafından sentezlendiği bilinmektedir. Son yıllarda birçok metal ile oluşturduğu bileşikler, koordinasyon kimyasında stereokimyasal model olmuştur.



Şekil 1.2.8. Salen ligandı metal kompleksinin genel gösterimi

1.2.7. Merkez Atomlar

1.2.7.1. Schiff Bazlarının Nikel Kompleksleri

[Ar] $3d^8 4s^2$ elektron dizilişine sahip bir metal olan nikel, çözücü olarak suyun kullanıldığı ve suyun dışındaki ortamlarda +2 değerlik alır. Bununla beraber, +3 veya +4 değerlikli olduğu bileşiklerine azda olsa rastlanmaktadır.

Koordinasyon sayısı 4 olan nikelin trifenilfosfınli komplekslerinde kare düzlem yapıda olmasına rağmen, trialkilfosfinle yaptığı bileşiklerde tetrahedral yapıdadır (Miessler ve ark., 2002). Bazı şelatlarla üçgen bipiramit veya kare piramit yapısında kompleksler oluşturur (Tunalı ve ark., 1999).

1.2.7.2. Schiff Bazlarının Kobalt Kompleksleri

[Ar] $3d^7 4s^2$ elektron dizilişine sahip bir metaldir. Bileşiklerinde demir gibi +2 ve +3 yükseltgenme basamağında bileşikler yapar. Fakat demirin aksine Co^{+2} iyonunu Co^{+3} iyonuna yükseltgemek çok zordur. Bu yüzden basit tuzlarında genelde +2 değerliğinde bulunur, bunun yanında çok az +3 değerliğinde tuzu vardır. Kobalt kompleks bileşiklerinde ise genelde +3 yükseltgenme basamağında bulunur.

Pfieffer 1933'de hazırlamış olduğu bazı Schiff bazı Co^{2+} komplekslerini açık havada beklettiğinde renginin kırmızıdan siyaha kaydığını açıkladı. Pfieffer ile arkadaşı Tsumaki yaptıkları araştırma sonucu bu bileşiklerin renk değiştirme nedeninin maddenin oksijen absorblamasına bağlı olduğunu ve maddenin CO_2 buharında ısıtılması ile oksijenin uzaklaşabileceğini açıkladılar. Bu araştırmadan sonra Schiff bazlarının Co^{2+} kompleksleri potansiyel oksijen ayırıcı ve taşıyıcı maddeler olarak büyük ilgi çekmeye başladı. Komplekslerin oksijen taşıma kapasitesi, fiziksel durumlarına ve yapılarına bağlıdır. Bazı kompleksler hiç oksijen taşımazken bazıları μ-peroksi bileşikleri oluşturarak iki Co atomu bir O_2 molekülü bağlayabilmektedir. Bağlanmadaki artışı basıncı arttırarak ve sıcaklığı düşürerek sağlamak mümkündür. Ayrıca moleküler oksijen bağlanması $CHCl_3$, toluen, aseton ve THF gibi çözücülerde azalmakta veya kaybolmaktadır (Zencir, 2005).

1.2.7.3. Schiff Bazlarının Bakır Kompleksleri

Bakır, kararlı bileşiklerinde genellikle +1 ve +2 değerliklerini alan bakır [Ar] $3d^9 4s^2$ elektron dizilişine sahip bir metaldir. Doğada en çok bulunan filizleri oksit ve sülfürleridir. Bakır; açık kırmızı renkli, oldukça yumuşak, tel ve levha haline kolayca gelebilen ve elektriği en iyi ileten metaldir.

+1 değerlikli Cu iyonu sp melezleşmesiyle $[Cu(NH_3)_2]^{+2}$ iyonunda olduğu gibi koordinasyon sayısı 2 olan çizgisel kompleksler oluşturur.

Cu^{2+}, kare düzlem veya tetrahedral yapıda kompleksler verebilir. Koordinasyon sayısı dört olan metal komplekslerinde, kare düzlem veya tetrahedral yapının olup olmadığı magnetik süsseptibilite ölçümlerinden anlaşılabilir. Ancak Cu^{2+} d^9 sisteminde olduğundan, kompleks her iki halde de paramagnetiktir. Bundan dolayı magnetik süssebtibilite ölçümleri ile geometri kesin olarak belirlenemez. Yapılan çalışmalarda Cu^{2+} komplekslerinin genelde kare düzlem yapıda olduğu ve çözeltide yalancı tetrahedral komplekslerinde olduğu ifade edilmiştir (Işıklan, 1997).

1.2.7.4. Schiff Bazlarının Çinko Kompleksleri

Bileşiklerinde +2 değerliğini alan Çinko $3d^{10}4s^2$ dizilişine sahip bir metaldir. Sert ve kırılgandır. Erime ve kaynama noktası düşüktür. Doğada daima bileşikleri halinde bulunur. Bunların en önemlileri $ZnCl_2$, ZnS ve $ZnCO_3$'dır.

Schiff bazlarının Zn^{2+} iyonları donör atomlarla (N ve O gibi) dörtlü koordine olurken koordinasyon geometrileri yalancı (pseudo) tetrahedral yapıdadır (Işıklan 1997). Zn^{2+} iyonları d^{10} sistemindedir ve sp^3 hibitleşmesi yaparak tetrahedral yapıda kompleksler veya sp^3d^2 hibritleşmesi yaparak oktahedral yapıda kompleksler oluşturabilir

Schiff bazlarının Zn^{2+} kompleksleri antibakteriyel özelliğe sahip olduklarından dolayı bu kompleksler hakkındaki araştırmalar artmaktadır. Zn^{2+} iyonu birçok biyolojik çalışmada çok önemli rol oynar. Zn^{2+} içeren yaklaşık yirmi enzimin büyük bir kısmı hidroliz reaksiyonlarında yer alırlar (Zencir, 2005).

1.2.8. Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları

Schiff bazları biyolojik sistemler için oldukça önemli bileşiklerdir. Gerek organizma için önemli α-amino asitlerin elde edilmesi sırasındaki rolü, gerekse bazı Schiff bazların ve bunların bazı metal komplekslerinin sahip olduğu antitümör, ankikanser ve antimikrobiyel özellikleri nedeniyle oldukça büyük bir öneme sahiptirler. Genellikle Schiff bazı türevlerinin antimikrobiyal aktifliğinin artması, yapıda bulunan hidrofilik ve aromatikliğe bağlı olduğu görülmüştür. Hetero atomlar bileşiklerin aktifliklerinin artmasında önemli bir role sahiptir (Aykanat, 2007).

Salisilaldehit ile propan, bütan, pentan diiminden türeyen Schiff bazının Galyum kompleksi kanser kemoterapisinde kullanılmaktadır (Grabaric, 1993). Yine salisilaldehit ile 2-sübstitüe anilinlerden türeyen Schiff bazlarının Cu^{+2}, Ni^{+2} ve Co^{+2} iyonlarını ile oluşturduğu komplekslerin anti-ülser etki gösterdiği bilinmektedir (Parashar, 1990). Salisilaldehit ve 2,4-dihidroksibenzaldehidin glisin ve L-alaninden oluşan Schiff bazlarının Cu, Ni, Zn ve Co iyonları ile oluşturduklar ı kompleksinin antitümör aktivitesine sahip oldukları ve aktivite sıralamasının Ni > Cu > Zn > Co şeklinde olduğu, floresans spektroskopisi ile belirlenmiştir (Öztürk, 1998). Yine bir çok Schiff bazının metal kompleksinin mikro-organizmalar üzerindeki etkili olduğu bilinmektedir. Örneğin, 2-klorobenzaldehid ile glisinden oluşan Schiff bazının Cu^{+2}, Co^{+2} ve Ni^{+2} komplekslerinin antifungal aktiviteleri ölçüldüğünde, bu bileşiklerin *gypseum, floccossum, canis* ve *rubrum* mantarlarına engel oldukları bulunmuştur (Wang, 1994).

Schiff bazı ve onun metal kompleksleri, kataliz ve enzimatik reaksiyonların geliştirilmesinde de önemli rol oynarlar. Elektron çekici grup içeren ligandların oluşturduğu metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi sübstitüe Schiff bazlarının ve komplekslerinin daha fazla aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Co komplekslerinin oksijen ayrılması-taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı, Mn ve Ru komplekslerinin suyun fotolizini katalizlediği (Salman ve ark., 1991), yine Ru komplekslerinin oksijen atomlarıyla alkollerin oksidasyonunu katalizlediği (Hendawy ve ark., 1993), Fe komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir (Blower, 1998).

Schiff bazları ve kompleksleri, tersinir olarak oksijen bağlamaları, olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri, elektrokimyasal elektron transferi, fotokromik özellikleri ve bazı toksik metallerle kompleks oluşturmaları gibi önemli pek

çok konuda çalışılan bir konudur. Schiff bazı türevlerinin biyolojide, klinik, farmakolojik ve analitik bakımdan çok önemli bileşikler olduğu daha önceki çalışmalarda kaydedilmiştir (Havyalı, 2005).

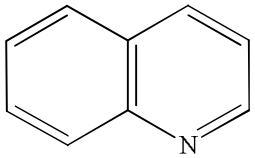
Schiff bazları ve kompleksleri, kalitatif ve kantitatif analizlerde, boyar madde endüstrisinde, ilaç ve plastik sanayisinde de kullanılmaktadır.

Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu taktirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Örneğin, salisilaldehitin sübstitue *o*-hidroksi anilininden oluşan Schiff bazının, Zirkonyum kompleksinin tekstil endüstrisinde boyayabilme özelliği incelenmiştir. Yine polistiren reçinelerin boyanmasında sarı yada turuncu renk elde edilmiştir. Yine, salisilaldehitin etilendiamin ve propilendiamin gibi diaminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazlarının, nikel komplekslerinin termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu belirlenmiştir (Orthmer, 1968).

Schiff bazlarının kompleksleri, tarım sahasında (Smith, 1990), polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak (Allan, 1992) ve bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kiristal özelliğinden faydalanılarak uçak parçası yapımında, televizyon ve bilgisayar ekranlarında, dijital saatlerin göstergelerinde ve daha birçok sanayii alanında kullnılırlar (Öztürk, 1998).

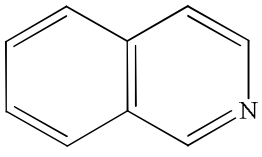
1.3. Kinolinler

Kinolin, bir benzen halkası ile bir piridin halkasının kaynaşmış gibi olduğu bir hetero halkalı bileşiktir. Bu yüzden benzopiridin'ler olarak da adlandırılırlar. En önemlileri *kinolin* ve *izokinolin* olup naftaline benzerler, sadece C-1 ya da C-2 deki CH yerine N geçmiştir (Hart, 1998).



kinolin

kn: 237 °C



izokinolin

kn: 243 °C, en: 24 °C

Kinolin; ilk olarak 1834 yılında Runge tarafından taş kömürü katranından doğal olarak izole edilen, kaynama noktası 237 ^{o}C olan renksiz, keskin kokulu ve nem çeken organik bir sıvıdır. İzokinolin ise aynı şekilde 1885 yılında izole edilmiş ve 24 ºC erime noktalı, heterosiklik, aromatik, organik katı bileşiktir. Aynı bileşik daha sonraları Chichonamine alkaloitinin yüksek sıcaklıkta parçalanmasından elde edilmiş ve kinin bileşiğine benzemesinden dolayı *kinolin* ismini almıştır (Acheson, 1975). Ayrıca kinolin sözcüğü, bu sınıfın molekül formülü C_9H_7N olan en basit üyesinin adıdır. Örneğin kınakına ağacından çıkarılan kinin ve türevleri doğal kinolin bileşikleri iken, sıtma tedavisinde kullanılan klarokin ve amodiakin ile önemli boyar madde olan siyanin suni kinolin bileşikleridir.

Kinolin yüksek kaynama noktası ve bir çok organik çözücüyle karışabilme özelliğiyle sentezlerde bazik bir çözücü olarak sık kullanılır.

Kinolinler, büyük ölçüde piridin ile aynı reaktiviteye sahip bileşiklerdir. Bu bileşiklerin birçok özelliği ile piridin ve naftaline benzemeleri oldukça ilginçtir. Piridin'de p$K_{b:}$ 8,75 iken kinolin'de pK_b: 9,1 ve izokinolin'de ise pK_b: 8,6'dır. Görüldüğü gibi her üç bileşiğin bazlığı birbirine yakın olmakla birlikte kinolin daha zayıf bir bazdır. Nitekim piridinde olduğu gibi kinolinlerde de protonlanma halka azotunda gerçekleşir. Bu protonlanma ile kinolinden "kinolinyum katyonu", izokinolinden ise "izokinolinyum katyonu" meydana gelir (İkizler, 1996).

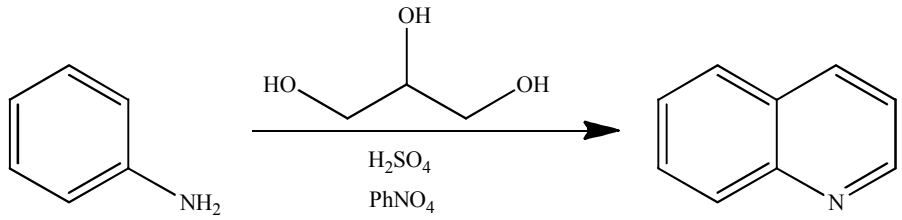
Kinolin ve türevlerinin geniş biyolojik aktiviteye sahip olmaları sebebiyle preparatif amaçlara yönelik uygun sentezleri yoğun araştırmalara konu olmaktadır. Bu tür bileşiklerin sentezi ve özellikleri üzerine çok sayıda çalışma mevcuttur.

Kinolin ve tetrahidrokinolin türevlerinin, kemoterapik aktivite, sıtma önleyici, anti tümör, bakteri öldürücü, glukagon ve canabinoid reseptörü, antiprotozoal, pirazo[3,4-b]kinolin türevlerinin antiparazit, anti bakteriyel, enzimatik inhibitör, 8-hidroksikinolin türevlerinin antifungal ve herbisidal, stirilkinolin türevlerinin HIV inhibitörü ve bazı enilamin türevlerinin anti-kanser olarak (Singh ve ark., 2007) aktivite gösterdikleri literatürde rapor edilmiştir. Bu heterosiklik aromatikler, mutagen ve kanserojen özellikleri ile de araştırmacıların ilgisini çekmiş ve hayvanlardaki enzim sistemleri üzerindeki etkileri yoğun incelemelere konu olmuştur. Ayrıca kinolinler birçok ticari boyar maddenin yapısında da yer alırlar ki kinolin sarısı bunlardan birisidir.

1.3.1. Kinolin Sentez Yöntemleri

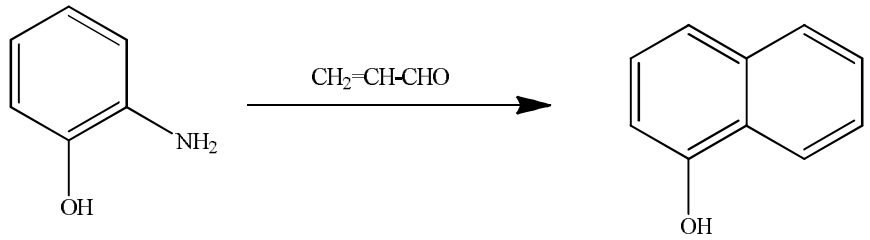
1.3.1.1. Skraup Kinolin Sentezi

Kinolinlerin sentezi, Çek kimyacı Zdenko Hans Skraup tarafından başarılmıştır. Orjinal Skraup reaksiyonunda, anilinin ve gliserin karışımı derişik sülfürik asit ve yükseltgeyici olarak nitrobenzen veya arsenat asidi ile 130°C'de bir süre ısıtılmasıyla kinolin elde edilir (Skraup, 1880; Wahren, 1964). Reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi için genellikle demirsülfat kullanılır. Bu reaksiyonda, önce gliserinin der. H_2SO_4 ile dehidrasyonu sonucu akrolein oluşur, sonra bunun aniline katılması ve ardından bir seri aromatikleşme sonucu kinolin oluşur.



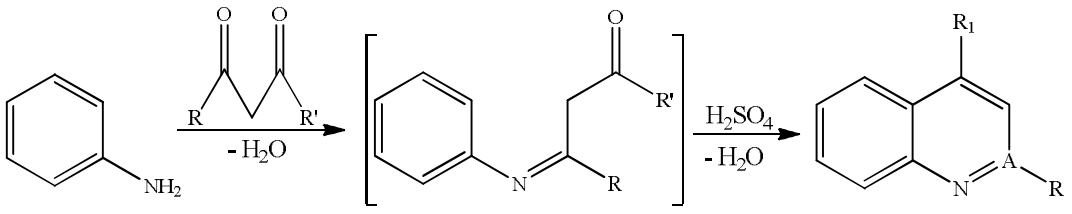
Şekil 1.3.1. Skraup Reaksiyonu

Skraup reaksiyonunda, anilin yerine o-aminofenol kullanılırsa, akrolein ile 8-hidroksikinolin elde edilir. Bu madde hem antiseptik olarak, hem de analitik kimyada oksin adı altında reaktif olarak kullanılır.



1.3.1.2. Combes Kinolin Sentezi

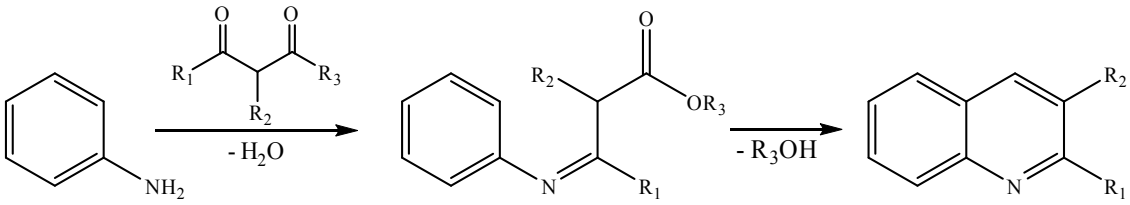
Combes metoduna göre kinolin sentezi, 1888 yılında sübstitüe olmayan anilinlerin β-diketonlarla bir Schiff bazının halka açılma reaksiyonundan sonra oluşturmak üzere kondensasyona uğradığı bir reaksiyonudur (Bergstrom, 1944).



Şekil 1.3.2. Combes Kinolin Sentezi

1.3.1.3. Conrad-Limpach Sentezi

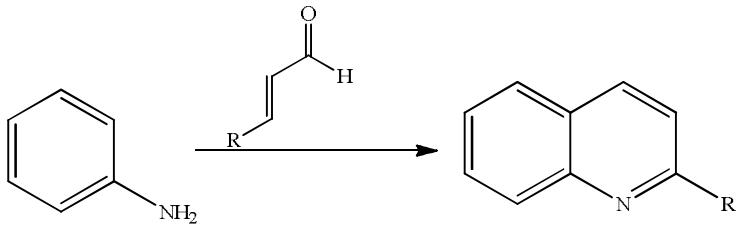
Conrad-Limpach 1891 yılında kinolin sentezini, anilinler ile β-ketoesterlerin Schiff baz aracılığı ile 4-hidroksikinon oluşturduğu kimyasal bir reaksiyondur (Reynolds ve ark, 1955).



Şekil 1.3.3. Conrad-Limpac Sentezi

1.3.1.4. Doebner-Miller Reaksiyonu

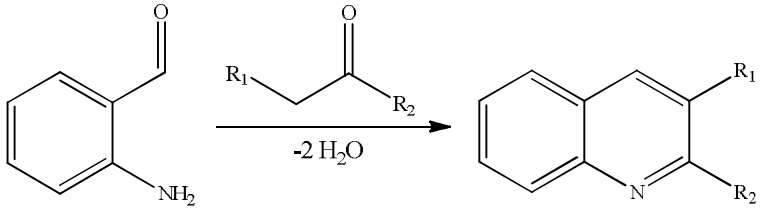
Doebner-Miller kinolin sentezi olarak bilinen reaksiyon Çek kimyacı Zdenko Hans Skraup (1850-1910), Alman Oscar Doebner (1850-1907) ve Wilhelm Von Miller (1848-1899) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyonların α,β-doymamış karbonil bileşiği anilin ile aldol kondensasyonu tipinde hazırlanmıştır. Reaksiyon kalaytetraflorür ve skandiyum(III)triflat gibi Lewis asitleri ve *p*-toluen sülfonik asit, perklorik asit ve iyot gibi Brönsted asitleri ile katalizlenir.



Şekil 1.3.4. Doebner-Miller Reaksiyonu

1.3.1.5. Friedlander Kinolin Sentezi

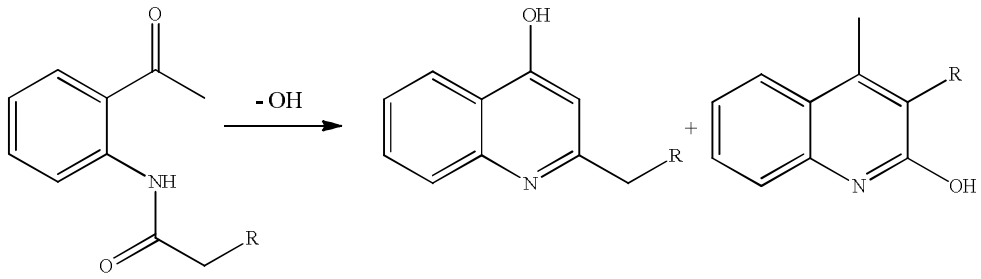
Friedländer, kinolin ve türevlerini, 1883 yılında 2-aminobenzaldehit ile keton bileşiklerinden sentezlenmiştir. Bu reaksiyonda trifloroasetik asit, toluensülfonik asit, iyot gibi Lewis asitleri katalizör olarak kullanılır.



Şekil 1.3.5. Friedlander Sentezi

1.3.1.6. Camps Kinolin Sentezi

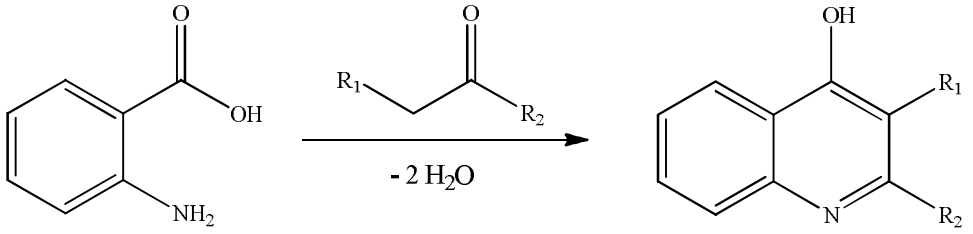
Camps, o-açilaminoasetofenonu bazik ortamda kullanarak, 2 farklı hidroksi kinoline (ürün A ve B) dönüştürmüştür (Manske, 1942).



Şekil 1.3.6. Camps Kinolin Sentezi

1.3.1.7. Niementowski Kinolin Sentezi

Niementowski, antranilik asit ile aldehit veya ketonları kullanarak γ-hidroksikinolin türevlerini sentezlemeyi başarmıştır (Niementowski, 1907).



Şekil 1.3.7. Niementowski Kinolin Sentezi

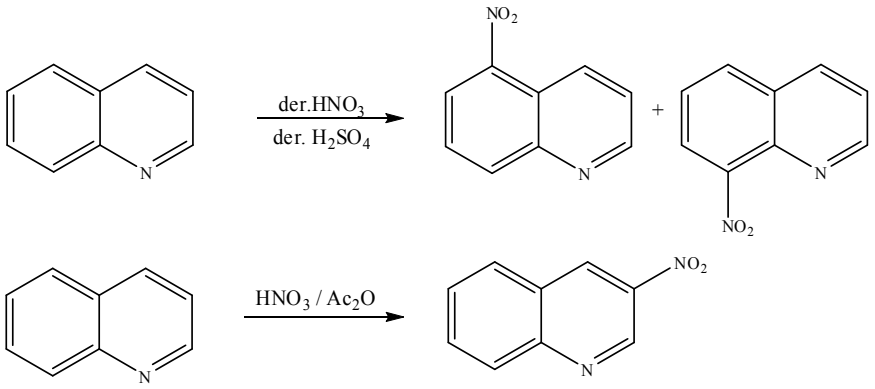
1.3.2.Kinolin'in Reaksiyonları

Bu bileşiklerin yapılarındaki benzen halkası elektrofilik yer değiştirmelere meyilli iken, piridin halkası ise nükleofilik yer değiştirmelerde etkindir.

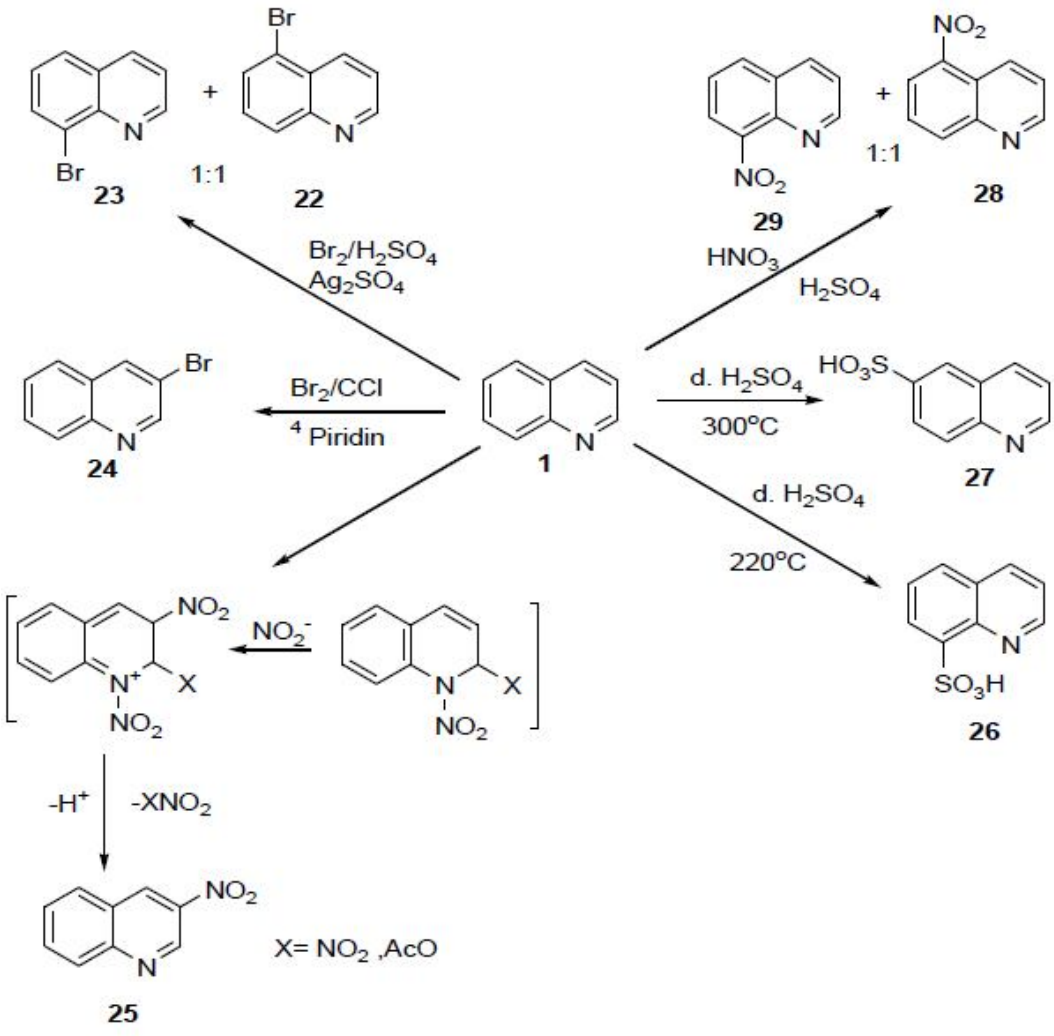
1.3.2.1. Elektrofilik Yer Değiştirme Reaksiyonları

Kinolin, normal yer değiştirme şartlarında elektrofillerle benzen halkası üzerinden reaksiyon verir. Elektrofilik yer değiştirmenin piridin halkasında oluşmaması, asidik ortamda pozitif yük kazanan azotun heteroatom halkada elektrofilik saldırılara engel olmasından kaynaklanmaktadır. Daha ılıman şartlarda heteroaromatik halkada da elektrofilik yerdeğiştirme olabilir. Örneğin, kinolinin kuvvetli asidik ortamda

nitrolanmasıyla 5- ve 8-nitrokinolin karışımı meydana gelirken, asetik asit veya asetik anhidrit gibi daha az asidik ortamlarda nitrolanmasıyla başlıca 3-nitrokinolin oluşur.



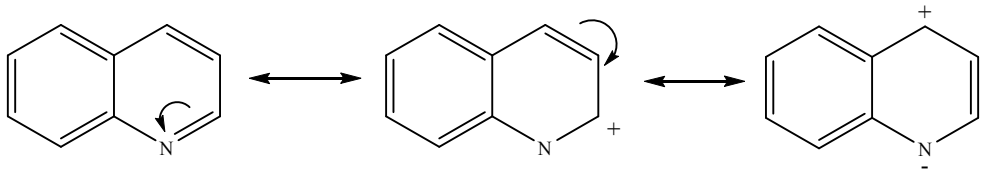
Sülfolama ve halojenleme reaksiyonları da benzer şekilde asidik ortamlarda benzen halkasında oluşurken, daha ılıman şartlarda piridin halkasında meydana gelir. Bunun yanında kinolinler, alkilleme ve açilleme reaksiyonlarını vermezler. Kinolinin bazı önemli elektrofilik reaksiyonları aşağıdaki şemada gösterilmiştir.



Şema 1 Kinolinin Bazı Reaksiyonları

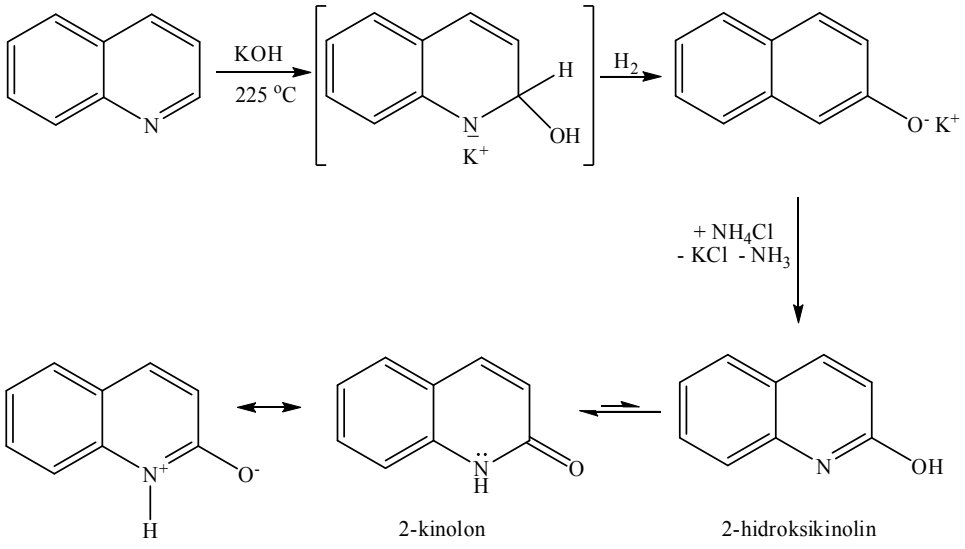
1.3.2.2. Nükleofilik Yer Değiştirme Reaksiyonları

Naftalinde çift bağlar simetrik olarak dağılım gösterir ancak kinolin halkalarındaki bağların hareketi ile farklı rezonans yapılar ortaya çıkabilir. Dipol moment ve nükleofilik yer değiştirmelerin kolaylıkla vuku bulduğu konumlar aşağıda rezonans melezleri de gösterildiği gibi kinolinin 2 ve 4 konumlarıdır (Şema 2). Kinolinin rezonans yapılarındaki bu farklılıklar, onu rezonans melezi olarak gözde molekül haline getirir.

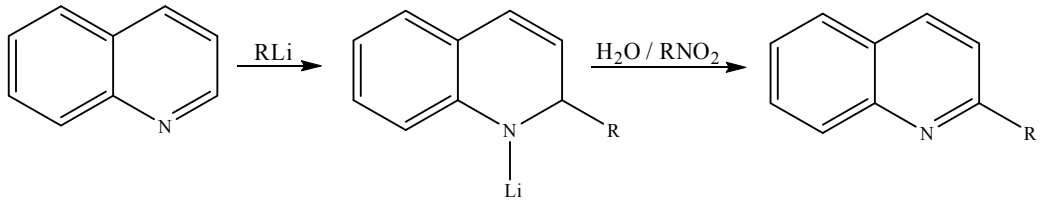


Şema 2. Kinolin'in Çift Bağ Dağılımı ve Rezonans Halleri

Kinolin nükleofilik reaksiyonları piridinden daha kolay verir. Güçlü nükleofiller heterosiklik halkanın başlıca C-2 ve daha az olmak üzere C-4 konumlarına yerleşebilirler. Örneğin NaOH katılması ile 2-hidroksikinolin (tautomer şekli 2-kinolon) sentezlenir.



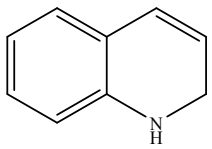
Aril- ve alkil-lityum ve Grignard reaktifleri piridinde olduğu gibi C2 konumuna saldırırlar. Bu reaksiyonlar neticesinde 1,2-dihidro tuzları oluşur. Oluşan tuzlar hava veya nitrobenzen gibi proton alıcılar varlığında kolaylıkla kinoline yükseltgenir



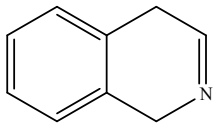
1.3.2.3. Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları

Kinolin molekülündeki prenoid halkası elektronca zayıftır. Bu yüzden indirgenmeye çok daha yatkındır. Hidrürleri ile 1,2-dihidrokinoline (l); alkali metaller ve amonyak ile 1,4-dihidrokinoline (2) indirgenirler. Sn/HCl ilave platin katalizörlüğünde ki hidrojenlenme ile kinolin kolaylıkla indirgenerek tetrahidrokinolin (3) oluşur.

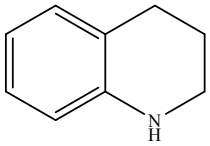
Kinolin birçok zayıf yükseltgeyicilere karşı dirençlidir. Kinolin molekülü, güçlü yükseltgeyicilerle reaksiyon verir, benzen halkası yükseltgenerek piridin-2,3-dikarboksillik asit (4)oluşur.



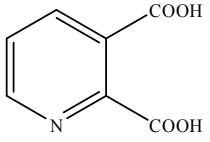
1,2-dihidrokinolin



1,4-dihidroksokinolin



1,2,3,4-tetrahidrokinolin

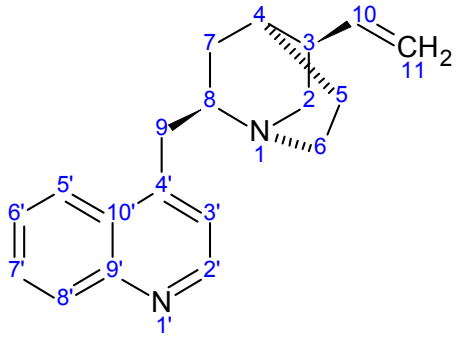


Piridin-2,3-dikarboksilik asit

1.3.3. Kinolinlerin Kullanım Alanları

Kinolin ve türevlerinin kullanım alanları oldukça geniş bir alanda değerlendirilebilir. Kinolinlerin birçok alkoloidin yapısında bulunmaları, özellikle sağlık alanında kullanımlarını ön plana çıkarmıştır. Yine, antibakteriyel ve fizyolojik özellikleri ilaç olarak kullanımlarının araştırılmasını hızla arttırmaktadır. Kinolinler, sağlık alanının dışında; antioksidan, korozyon inhibitörü, tarım kimyasalları, polimer, metalürji, katalizör, boya ve analitik reaktif gibi bir çok alanda kullanılmaktadır (Kroschwitz 1992).

Sağlık alanında kullanımları: Birkaç yüzyıl önce kınakına (Cinchona) ağacının kabukları sıtma (malarya) hastalığının tedavisinde kullanılmıştır. Daha sonraları kınakına ağacının alkoloitleri incelenmiş ve en önemli bileşeninin kinin olduğu bulunmuştur.



Şekil 1.3.8. Kinin

Kinolin ve türevlerinin geniş biyolojik aktiviteye sahip olmaları sebebiyle preparatif amaçlara yönelik uygun sentezleri yoğun araştırmalara konu olmaktadır. Bu tür bileşiklerin sentezi ve özellikleri üzerine çok sayıda çalışma mevcuttur.

Kinolin ve tetrahidrokinolin türevlerinin, kemoterapik aktivite (Gottieb ve Shaw, 1967), sıtma önleyici (Craig ve Person, 1971), anti tümör (Sukhova ve ark., 1989), bakteri öldürücü (Patel ve ark., 1990), a nti bakteriyel, enzimatik inhibitör (Quiroga ve ark., 2007), 8-hidroksikinolin türevlerinin antifungal ve herbisidal (Jampilek ve ark., 2005), stirilkinolin türevlerinin HIV inhibitörü ve bazı enilamin türevlerinin anti-kanser olarak (Singh ve ark., 2007) aktivite gösterdikleri literatürde rapor edilmiştir. Bu heterosiklik aromatikler, mutagen ve kanserojen özellikleri ile de araştırmacıların ilgisini çekmiş ve hayvanlardaki enzim sistemleri üzerindeki etkileri yoğun incelemelere konu olmuştur (Lavoie ve ark., 1983).

Antioksidan; 1,2-dihidrokinolinler çok geniş bir alanda antioksidan olarak kullanılmaktadır. Örneğin, 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilkinolin, reçine, kopolimer ve madeni yağların korunmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Yine bu bileşiğin aldehitlerle olan reaksiyonlarından önemli gıda antioksidanları üretilmektedir (Othmer, 1968).

Tarım kimyasallar; bu alanda da kinolin türevleri sıklıkla kullanılmaktadır. Örneğin, 7-klorokinolin zararlı ot mücadelesinde herbisit olarak kullanılmakta ve bu madde, minimum çevre kirliliği avantajına sahiptir. N-sübstitüe olmuş ditiyokarbamik asidin kinolin esterleri ise herbisit aktivitesine sahip oldukları bulunmuştur (Othmer 1968). Yine, 8-kinolinkarboksilik asidin tuzları ve kinolin karbamat gibi bileşikler insektisit olarak kullanılmaktadır. Bunun yanında, 8-hidroksikinolin'in bakır tuzları da etkili birer fungusittir.

Boya endüstrisi; alanında kinolin boyaları olarak bilinen ve geniş olarak kullanılan bir çok kinolin türevi mevcuttur. Bunların en önemlisi, kinolin sarısı olarak bilinen 2-(2-kinolinil)-1,3-indandion bileşiğidir. Bu bileşik aynı zamanda verniğin renklendirilmesinde, tekstil alanında ve suda çözünebilen sülfonat tuzlarıyla da gıda boyalarında sıklıkla kullanılmaktadır.

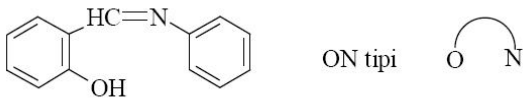
Analitik kimya; alanında kinolinlerin şelat oluşturma özelliğine sahip olduğu bilinmektedir. Örneğin, 8-hidroksi kinolin ve türevlerinin, metallerle seçici kompleks oluşturması gravimetrik uygulamalar için oldukça yararlı reaktifler ortaya çıkarmıştır. Yine, kinolinlerin benzer özelliklerinden dolayı metal ekstraksiyonu ve metal kaplama banyolarında kullanımları ortaya çıkarılmış dolayısıyla, *metalürji* alanında da sıklıkla kullanılan bileşiklerden birisi olmuştur.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

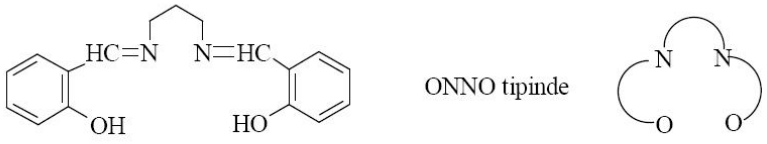
Schiff Bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal aktiviteleri yüzünden büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların öneminin daha da artırmıştır (Marck, 1980). Bunların kullanımı ile ilgili literatürde ki çalışmalardan birkaçı söyle özetlenebilir.

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

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır ve merkez atomuna yapısında bulunan donör atomları ile bağlanırlar. Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davrana bilirler. Pfeiffer'den bugüne kadar dört dişli Schiff bazlarının metal şelatlarına olan ilgi bu komplekslerin değişik uygulama alanlarının olmasında dolayı artmıstır. Bu artısın nedeni 2-hidroksi substitue Schiff bazlarının geometrik olarak istenen geometrik yapılarına uygun olarak hazırlanabilmesidir. Örnegin 2-hidroksianilininde durum böyledir.



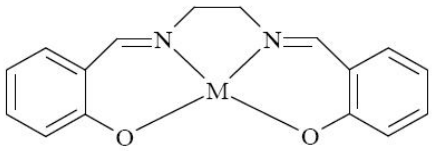
N-fenil salisilaldimin



N,N'-bis(salisiliden)-1,3 propandiamin

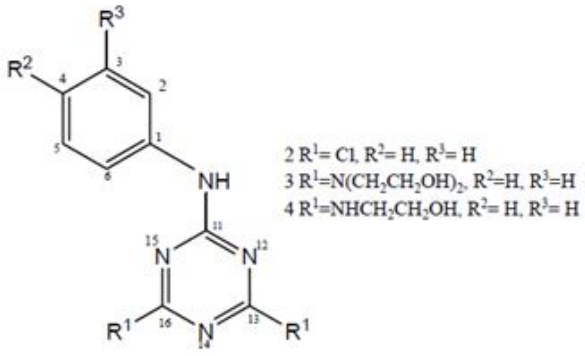
Ligand olarak Schiff bazları ve bunların metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının gelişiminde önemli rol oynamıştır. Aromatik Schiff bazları yapılarında orto konumunda -OH, -NH_2, ve -SH gibi fonksiyonel gruplarının bulunması ile iyi bir ligand gibi davranırlar. Schiff bazlarının metal kompleskeri bu güne kadar çok fazla miktarda sentezlenmiş ve halende sentezlenmektedir. Schiff bazları mononükleer, binükleer ve trinükleer kompleksler verebilir, fakat en fazla sentezlen bileşikler binükleer yapıdaki komplekslerdir. Binükleer kompleklerin birçoğu O, N, O veya O, N, S donör atomları içeren üç dişli Schiff bazlarıdır.

Metal selatlaşması, biyolojik proseslerde değişik metal iyonlarının birçok ligand ile koordine edilebilmesinden dolayı çok önemlidir. Schiff bazlarının metal kompleksleri, 19. yüzyılın ortalarından beri bilinmektedir. Buna ilk örnek olarak, N,N[1]-etilenbis(salisilideniminato) (Salen) verilebilir



Pearlman ve arkadaşları (1948) 2-amino-4,6-dikloro-s-triazin sentezini şu şekilde yapmışlardır; sıcak susuz asetonda çözünmüş siyanürik klorür çözeltisinden, amonyağı gaz olarak geçirmişlerdir. Sıcaklığın 0 ^{o}C'yi aşmayacağı şekilde verilen amonyağın yoğun şekilde hissedilen kokusu sonucu işlemi kesmişlerdir. Sonra 5 hacim katı kadar ezilmiş buz üzerine dökmüşler, buzun tamamı eriyince ürünü hemen süzmüşlerdir. Susuz kalsiyum klorür ile kurutmuşlar, eterde ürünü çözerek kristallendirmişlerdir. İzolasyonu zor olduğu için hemen kullanılması gerektiğini belirtmişlerdir.

Birkett ve arkadaşları (2003) yapısal olarak boyarmadde molekülüne bağlı üç triazin bileşiği sentezlemişlerdir.

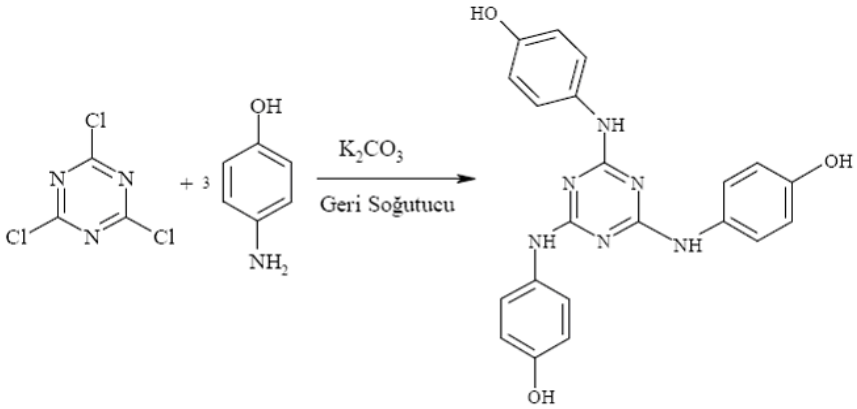


Brückner H. ve arkadaşları, 2003 yılında siyanürik klorürdeki klor atomlarından birinin alkoxy, aryloxy gruplarıyla ve ikinci klor atomunun amid tetra butil ester gibi L-aminoasit türevleriyle yer değiştirmesi sonucu, diastomer formlarının sıvı kromatografik ayrımıyla izlenen DL-aminoasit türevlerinin uygunluklarını araştırmışlardır.

Brzozowski Z. ve Saczewski F., 2002 yılında yaptıkları araştırmada otuzdört tane 2-amino-4-(3,5,5-trimethyl-2-pyrazolino) 1,3,5-triazine türevi sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bu türevlerin kanser tedavisinde kullanabilecekleri Ulusal Kanser Enstitüsü tarafından açıklanmıştır.

Kannan P. Naicker ve arkadaşları 2004 yılında HIV-1 virüsüne karşı aktif yeni bir triazin bileşiği sentezlemişlerdir. Varolan anti-HIV ilaçlarının çok pahalı olması ve yan etkilerinin fazlalığından dolayı yeni ilaçların araştırılmasına büyük hızla devam edilmektedir. Bu çalışmada sentezlenen bileşiğin alternatif bir ilaç olabileceği ifade edilmiştir.

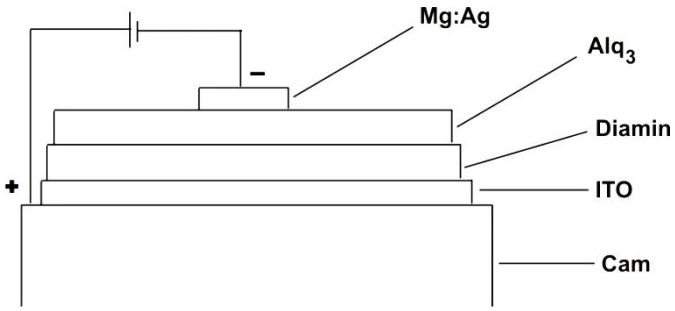
Asağıda belirtilen reaksiyon da tripodal bileşik, 4-aminofenol ile 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin'in sıcaklık kontrollü reaksiyonundan elde edilmiştir. Substitütasyonların kimyasal seçiciliği alkol ve amin arasında ki nükleofilliğin büyük farklılığından meydana gelmektedir. Bu tripodal bileşik 2,4,6-tri(4-aminofenol)-1,3,5-triazin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



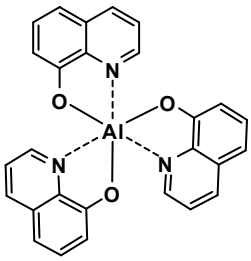
Kinolin halkası birçok doğal bileşiğin yapı taşı oluşu nedeniyle farmasötik kimyada çok sıklıkla rastlanan bir yapıdır. Kinolin türevlerinin antitümör, antialerjenik, antienflamatuar, antifungal, antibakteriyel, antiamoebik, antileismanial ve antimalariyal gibi birçok biyolojik aktiviteye sahip olduğu rapor edilmektedir (Zheng, 2006).

1980'li yılların sonunda, Tang ve arkadaşlarının 1989 yılında şaşırtıcı çalışmaları ile organik elektrolüminesansa olan ilgi aniden büyüdü. Aktif bir malzeme olan 8-hidroksikinolin ile yaklaşık 60 nm inceliğinde, düşük çalışma voltajında yüksek parlaklık veren ışık yayan organik bir diyot (OLED) elde ettiler.

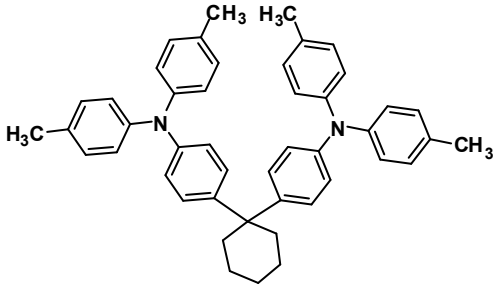
Bu gelişme ardındaki başarılı fikir, tek tabaklı bir OLED yapmak değil, ışık yayan malzemeyi, sadece monopolar (böyle bir durumda, hol) taşıma yeteneğindeki yaklaşık 75 nm kalınlığında aromatik diaminin ikinci bir tabakası ile birleştirmekti. Elde edilen aygıt yaklaşık 2,5 V ile ışık yaydı ve organik bileşiklerin optoelektronik uygulamalar için gerçek bir alternatif olduklarını gösterdi. Aşağıda iki tabakalı bir OLED şematik olarak gösterilmiştir.



Şema 3. Dr. Tang tarafından tasarlanan ilk OLED (Katot Mg:Ag – 10:1, Luminesan film kalınlığı – 600 ^{o}A, Daimin tabakasının kalınlığı – 750 ^{o}A)



Alüminyum 8-hidroksitriskinolinat (Alq_3)



Trifenildiamin türevi

Li ve Xu (2008) yaptıkları çalışmada, 5-sübstitüe 8-hydroksikinolin türevleri ve bunların metal komplekslerini sentezleyip yapılarını aydınlatmışlardır. 5-Aminometil-8-hidroksikinolin (QN) dimer, trimer ve tetramer metallokinolatlar oluşturmak için iskele olarak sentezlenmiştir. Küçük biyoaktif moleküller ile konjuge bir dizi 5-sübstitüe-8-hidroksikinolin (QN) türevi sentezlenmiştir. Absorpsiyon ve emisyon spektrumları, çeşitli potansiyel uygulamalarda metallokinolatların uygulamalarını araştırmak için yeni

bir platform olarak görev alabilecek bu QN türevlerinin metal iyonları ile şelat oluşturduğunu göstermiştir

Kumar ve arkadaşları (2007),yaptıkları çalışmada, OLED uygulamaları için bazı 5-koordinasyonlu alüminyum-8-hidroksikinolin türevlerini sentezleyip yapılarını aydınlatmışlardır. Bazı yeni 8-hidroksikinolin türevleri, ALq(1) olarak kısaltılan 1,4-di (bis (8-hidroksikinolin) alüminyum-oksi) benzen, ve ALq(2) olarak kısaltılan 1,2-di (bis (8-hidroksikinolin) alüminyum-oksi) benzen, organik ışık emisyon diyot uygulamaları (OLED) için sentezlemiştir. Kompleksler yaygın organik çözücülerde son derece çözülebilir olmasının yanında termal olarak da uçucudur. 520-525 nm aralığında katı ve çözelti formlarda parlak yeşil fotolüminesans (PL) pik görülmüştür. OLED' ler başarıyla hazırlanmıştır. Fiziksel buhar depolanması ile hazırlanan cihazların performansı iyi çalışılan ALq3 ile karşılaştırılmıştır. Yeni komplekslerin Alq3 ile karşılaştırmalı karakteristik çalışması, yeni komplekslerin Alq3 den biraz daha iyi olduğunu ortaya koymuştur.

Şu anda, ticari ışık yayan organik diyotlarda yük taşıyıcı ve emisyon tabakaları olarak ya küçük aromatik moleküller (Chen, 1998) yada ana zinciri konjüge polimerler kullanılmaktadır (Friend, 1996; Kraft, 1998).

Işık yayan organik diyotlarda kullanmak üzere tasarlanan ve sentezlenen düşük molekül ağırlıklı malzemeler pratik ticari uygulamalarda kullanılması amacıyla bir takım gereksinimleri karşılamak zorundadır. Onlar yüksek vakum altında buhar depozisyonu aracılığıyla saf, tekdüze ve ince bir film olarak kaplanabilmelidirler. Her bir tabaka aygıtın ömrü boyunca kristallenmeyi önlemek için yüksek bir camsı geçiş sıcaklığına sahip olmalıdır. Termal, kimyasal, fotokimyasal ve elektrokimyasal olarak kararlı olmalıdırlar. Onlar elektron taşıyıcı tabaka, hol taşıyıcı tabaka, oldukça etkin flouresan/fosforesan emitör veya taşıyıcı ve emitör özelliği birleşmiş tabaka olarak görev görmelidir (Kelly, 2004). Bahsedilen bu gereksinimler dikkate alınarak malzemeler tasarlanmalıdır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Maddeler

Çalışmada kullanılan Etil alkol, metil alkol, etilasetat, aseton, dioksan, kloroform, sülfirik asit, hidroklorik asit, salisilaldehit, etilendiamin, Siyanürik klorür, 8-hidroksikinolin, 1,4-fenilenediamin, benzidin, 4,4'-diaminodifenil metan, 4,4'-diaminodifenil eter, 1,5-diaminonaftalin, susuz $FeCl_3$, $CrCl_3$ 4-hidroksibenzaldehit, NaCl, NaOH, K_2CO_3, Na_2CO_3 ve $NaHCO_3$ Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından temin edilmistir. Ayrıca kullanılan bazı reaktifler laboratuar sartlarında sentezlendi ve saflastırılarak kullanıldı.

3.2. Kullanılan Aletler

-FT-IR-Spektrofotometresi: PERKIN ELMER 1600 SERİES FT-IR, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

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

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

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

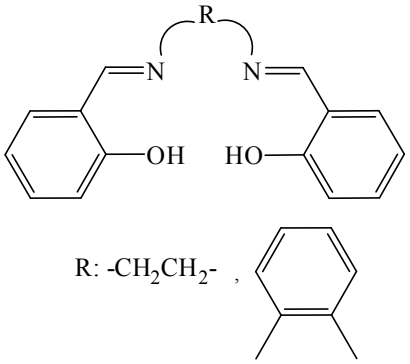
-Erime Noktası Tayin Cihazı: Büchi Melting Point, B-540, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA

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

-TG / DTG DSC: Setaram SETSYS Evolution TGA/DTG DSC, Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü-KONYA.

3.3. Deneysel Bölüm

3.3.1. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)-etilendiamin (Salen) ve N,N'-bis(o-hidroksi-benziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph) Sentezi:

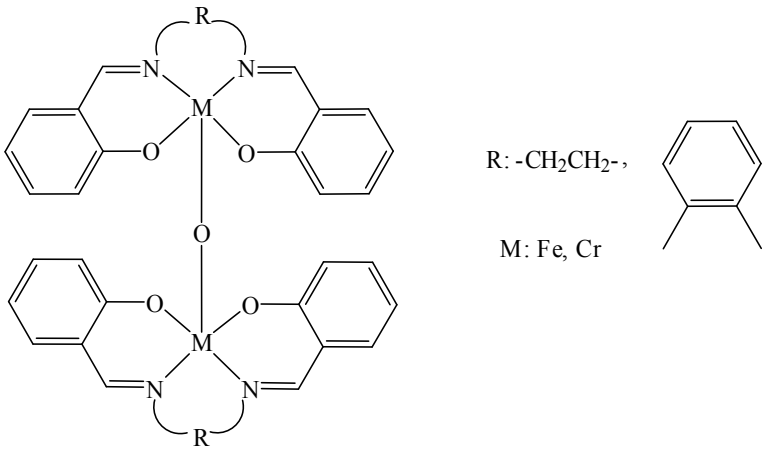


Yukarıdaki ligandlar literatür bilgilerine göre sentezlenmiştir (Koç 2007, Obalı 2012). Buna göre 2,44 g (20 mmol) o-hidroksibenzaldehit 20 mL metanol içerisinde çözüldü ve üzerine 0,66 mL (10 mmol) etilendiaminin (veya 10 mmol 1,2-diaminobenzen) 20 mL metanoldeki çözeltisi karıştırılarak damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında kristaller oluşuncaya kadar karıştırıldı. Oluşan çökelti vakum altında süzüldü, metanol ile yıkandı ve sıcak etanolden tekrar kristallendirildi. Kristaller vakum altında süzüldü ve 60 °C' de vakumlu etüvde kurutuldu.

Salen; Verim: % 86; E.N: 128 °C; Renk: Sarı.

Saloph; Verim: % 67; E.N: 165 °C; Renk: Turuncu.

3.3.2. N,N'-bis(o-hidroksibenziliden)etilendiamin (Salen) ve N,N'-bis(o-hidroksi-benziliden)-1,2-diaminobenzenin (Saloph), [{Fe(Salen)}$_2$O] / [{Fe(Saloph)}$_2$O] ve Cr(III) [{Cr(Salen)}$_2$O] / [{Cr(Saloph)}$_2$O] Sentezi



Yukarıdaki köprülü kompleksler literatür bilgilerine göre sentezlenmiştir (Koç 2007, Obalı 2012). 2,66 g (10 mmol) Salen veya 10 mmol Saloph) üzerine 75 mL metanol ilave edildi. Hazırlanan bu süspansiyonun üzerine 1,62 g (10 mmol) susuz $FeCl_3$ (veya 2,66 g (10 mmol) $CrCl_3.6H_2O$) 'ün 25 mL deki çözeltisi ilave edildi ve 80°C' de 10 dakika karıştırıldı. Üzerine 2,8 mL (20 mmol) trietilamin damlatılarak ilave edildi. Karışım 80 °C' de 1 saat süreyle karıştırıldı. Oluşan çökelti vakum altında süzüldü, metanol ve dietileter ile yıkanarak açık havada kurutuldu. Kurutulan madde sıcak etanolde çözüldü ve üzerine derişik amonyak çözeltisi çökelti oluşuncaya kadar damlatılarak ilave edildi. Oluşan çökelti vakum altında süzüldü Metanol, etanol ve dietileterle yıkandı ve 60 °C' de vakumlu etüvde kurutuldu.

[{Fe(Salen)}$_2$O]; Verim: % 63; E.N: 352 °C; Renk: Açık Kırmızı

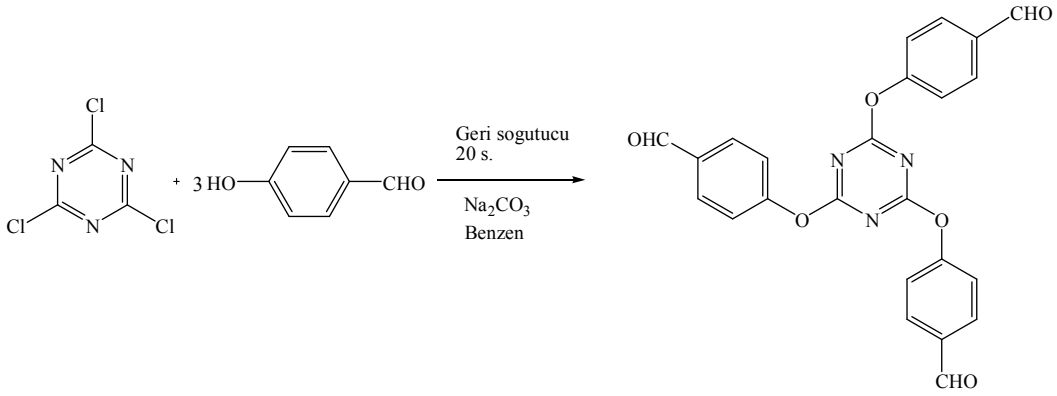
[{Fe(Saloph)}$_2$O]; Verim: % 70; E.N: 364 °C; Renk: Koyu Kırmızı

[{Cr(Salen)}$_2$O]; Verim: % 43; E.N: 399 °C; Renk: Yeşil

[{Cr(Saloph)}$_2$O]; Verim: % 61; E.N: 400 °C; Renk: Açık Yeşil

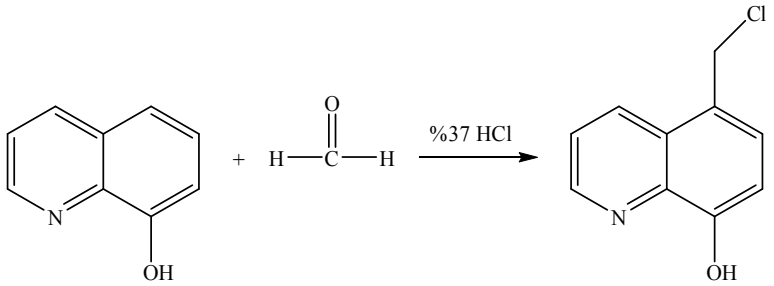
3.3.3. 2,4,6-Tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TRIPOD) Sentezi:

p-Hidroksibenzaldehit (1,6 g, $1.31x10^{-2}$ mol) ve siyanürik klorür (0,6 g, $3.25x10^{-3}$ mol) 50 mL benzen içerisinde bulunan 10 g Na_2CO_3 süspansiyonu üzerine ilave edilir. Karışım 20 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Karışım soğutulur ve katı süzülerek ayrılır, sıcak etil asetat ile iki kere yıkanır. Süzüntü, %10'luk Na_2CO_3 ile iki defa, su ile bir defa ekstrakte edilir. Organik faz, susuz Na_2SO_4 ile kurutulur, elde edilen susuz organik faz ısıtılarak koyulaştırılır. Oluşan beyaz çökelek 20 mL etil asetat ile kristallendirilir. Verim: % 85; E.N.: 174 ^oC, (Sasaki ve Tahmassebi 1994, Koç 2007).



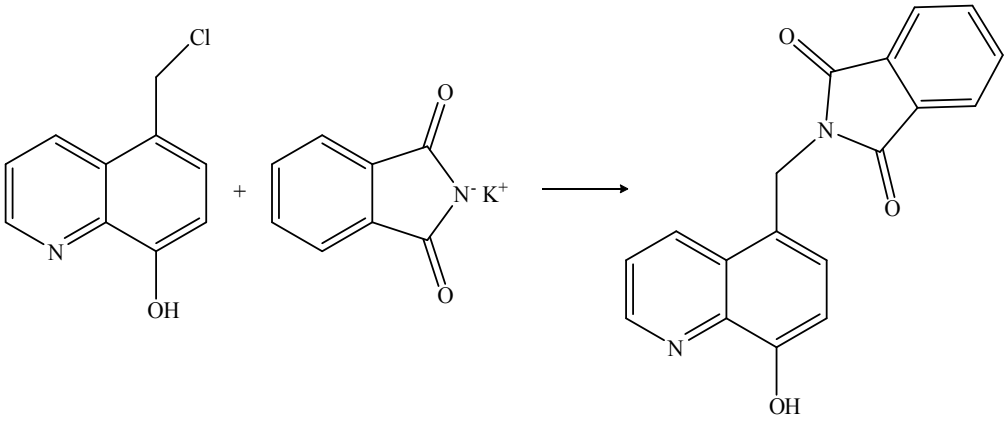
3.3.4. 5-klorometil-8-hidroksikinolin (CHQ) Sentezi:

5,84 g (0.04 mol) 8-hidroksikinolin, 50 mL der.HCl çözeltisi üzerine ilave edildi. Çözülme gerçekleştikten sonra çözeltiye (6,4 mL, 0.08 mol) formaldehit ilave edilir. Karışımdan 6 saat HCl gazı geçirildi ve çökelek oluştu. Çökelek meydana geldikten sonra 24 saat oda şartlarında karıştırılmaya devam edildi. Süzme işleminden sonra 3 kez aseton ile yıkanan 5-klorometil-8-hidroksikinolin oda şartlarında desikatörde kurutuldu. Bileşik literatürden faydanılarak sentezlendi. Verim: % 75; E.N: 215 ^oC; Renk: Sarı; Analiz sonuçları literatür ile uyumlu olduğu görüldü (Peng R, 2007)



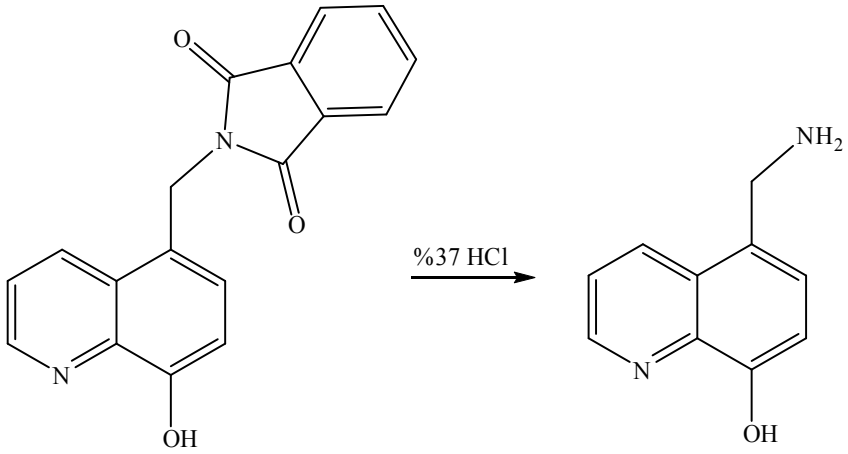
3.3.5. 2-(hidroksikinolin-5-metil)-isokinolin-1,3-diketon (PHQ) Sentezi:

5 g (21.7 mol) 5-klorometil-8-hidroksikinolin ve (6 g 32.4 mol) potasyum fitalamit 60 mL DMF içerisinde 150 ^{o}C'de geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra meydana gelen KCl süzülerek ayrıldı. Elde edilen süzüntü 400 mL soğuk su içerine dökülerek PHQ nun çökmesi sağlanarak elde edilen PHQ kolon kromotografisi yardımı ile CH_2Cl_2 yürütücülüğünde saflaştırıldı. Literatüre göre sentezlenen bu bileşiğin bazı fiziksel özellikleri şöyledir (Fan, 2004). Verim: % 75; E.N: 215 ^{o}C; ^{1}H NMR ($CDCl_3$, ppm): 5.19 (s, 2H, -CH_2-), 7.13 (d, 1H, Ar-H), 7.54 (m, 1H, Ar-H), 7.68 (m, 2H, Ar-H), 7.75 (d, 1H, Ar-H), 7.82 (m, 2H, Ar-H), 8.77 (d, 1H, Ar-H), 8.86 (m, 1H, Ar-H).



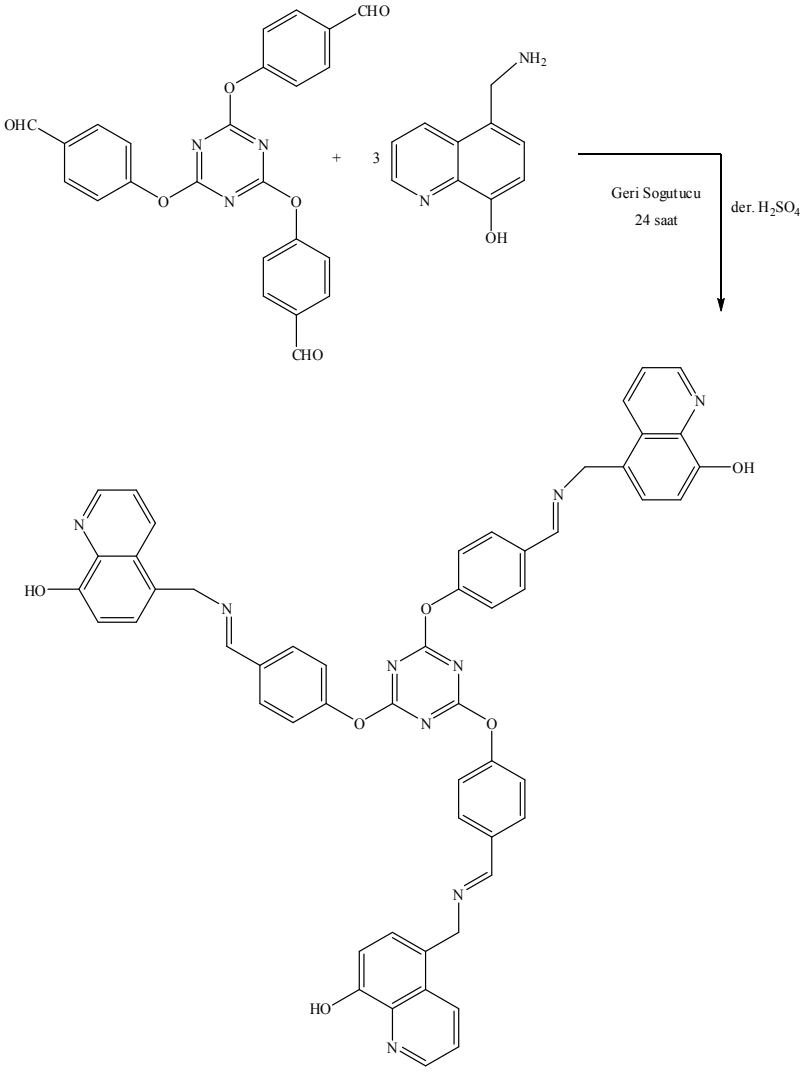
3.3.6. 5-aminometil-8-hidroksikinolin (NHQ) Sentezi:

Literatürden esinlenerek sentezlenen bu bileşik için, (Fan, 2004) karışmakta olan 50 mL der.HCl üzerine 2 g (6.5 mol) PHQ ilave edildi ve 12 saat çözelti şeffaf olana kadar reflux edildi. Karışım oda şartlarına soğutulduktan sonra meydana gelen katı süzülerek ayrıldı. Süzüntü döner buharlaştırıcıda buharlaştırılarak elde edilen sarı katı kısım 10 mL saf suda çözüdü. Elde edilen çözeltiye yeşilimsi ürün elde edilene kadar trietilamin damla damla ilave edildi. Oluşan NHQ süzülerek 3 kez saf su ile yıkanarak desikatörde kurutuldu. Verim: % 80; E.N: 96 ^{o}C; ^{1}H NMR (DMSO-d_6, ppm): 4.09 (s, 2H, -CH_2-), 7.02 (d, 1H, Ar-H), 7.43 (d, 1H, Ar-H), 7.57 (m, 1H, Ar-H), 8.56 (d, 1H, Ar-H), 8.85 (d, 1H, Ar-H).



3.3.7. 2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (NHQ-TRIPOD) Sentezi:

0.442 g (1 mmol) 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (15 mL MeOH + 15 mL $CHCl_3$) karışımında çözülürek elde edilen çözelti üzerine (25 mL MeOH + 25 mL $CHCl_3$) karışımında çözülmüş olan 0,522 g (3 mmol) 5-aminometil-8-hidroksikinolin damla damla ilave edildi. 3 damla der. H_2SO_4 ilave edilerek 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen sarı çökelek vakumda süzülerek su, metanol ve kloroform ile yıkanarak 60 ^oC de vakumda kurutuldu. Verim: % 70; E.N: 156 ^oC; FT-IR (cm^{-1}): 3377 (OH), 1632 (CH=N), 1562 (C=N triazin), 1655 (C=N py), 2880 (asim.)/1519(sim.) (CH); ^1H NMR (DMSO-d_6, ppm): 4.21 (-CH_2-), 7.09 (Ar-H), 7.61 (d, 1H, Ar-H), 7.72 (Ar-H) 8.02 (-CH), 8.61 (Ar-H) 8.89 (Ar-H) 10.01 (-OH); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 71.28 (70.12); H, 4.32 (4.01); N, 13.85 (12.96).

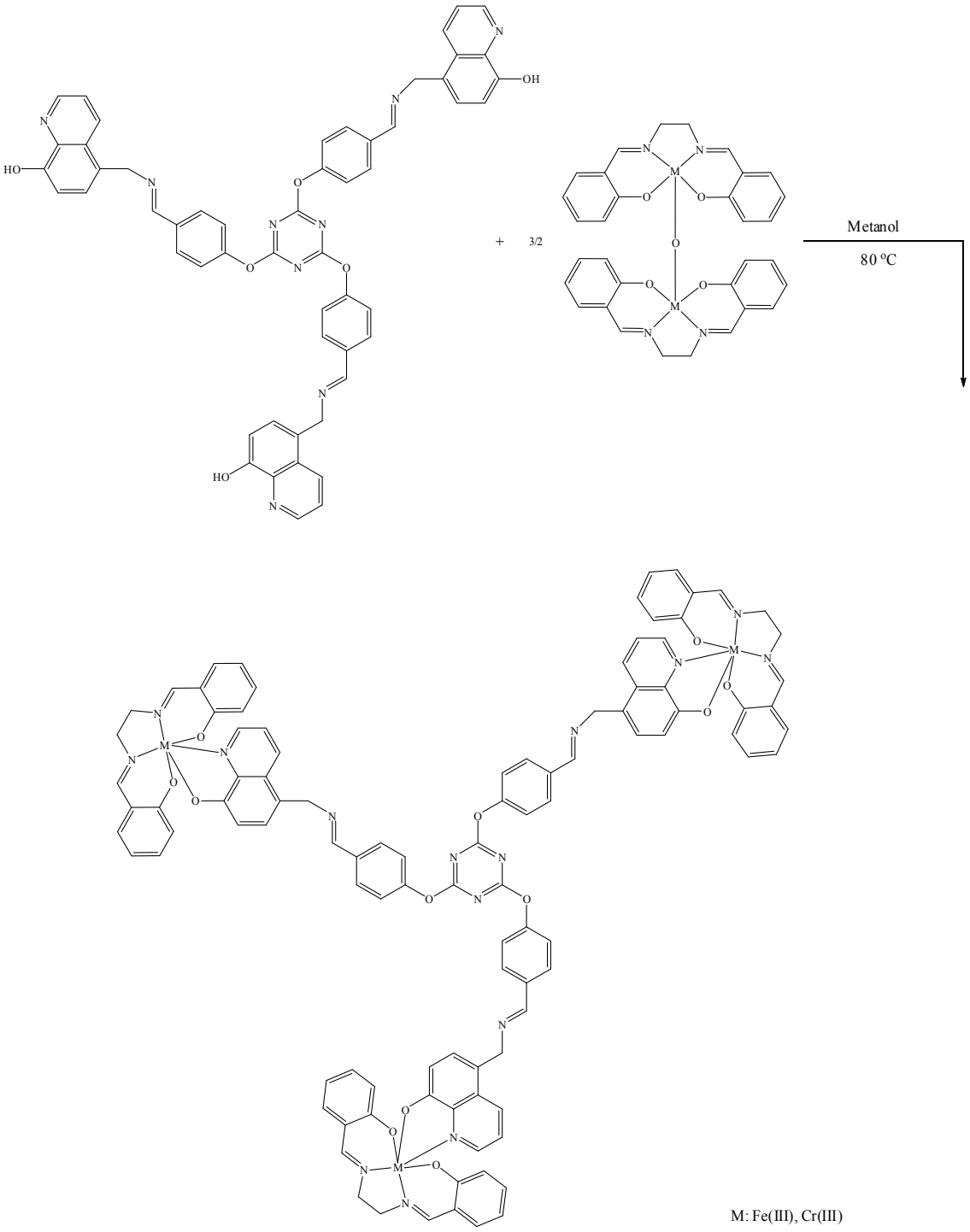


3.3.8. 2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (NHQ-TRIPOD) [{Fe(salen)}$_2$O] ve [{Cr(salen)}$_2$O] komplekslerinin sentezi:

0,91 g (1 mmol.) 2,4,6-tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin 20 mL metanolde süspansiyonu hazırlanarak 100 mL'lik balonda üzerine [{Fe(salen)}$_2$O] veya [{Cr(salen)}$_2$O] 1,5 mmol (0,99 g veya 0,83 g) 20 mL metanolde ki çözeltisi karıştırılırken ilave edildi. 80 ^oC'de 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak soğumaya bırakıldı. Bir gün bekletilerek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 70 ^oC'de etüvde kurutuldu.

$C_{102}H_{78}N_{15}O_{12}Fe_3$: E.N. : 375 ^oC; Verim: %74; FT-IR (cm^{-1}): 1593 (CH=N), 1575 (C=N triazin), 1624 (C=N py), 2906 (asim.)/1508 (sim.)(CH); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 65.40 (64.32); H, 4.20 (5.12); N, 11.22 (10.87).

$C_{102}H_{78}N_{15}O_{12}Cr_3$: E.N. : 380 ^oC; Verim %62; FT-IR (cm^{-1}): 1599 (CH=N), 1575 (C=N triazin), 1618 (C=N py), 2897 (asim.)/1511 (sim.)(CH); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 65.80 (66.75); H, 4.22 (3.12); N, 11.28 (10.78).

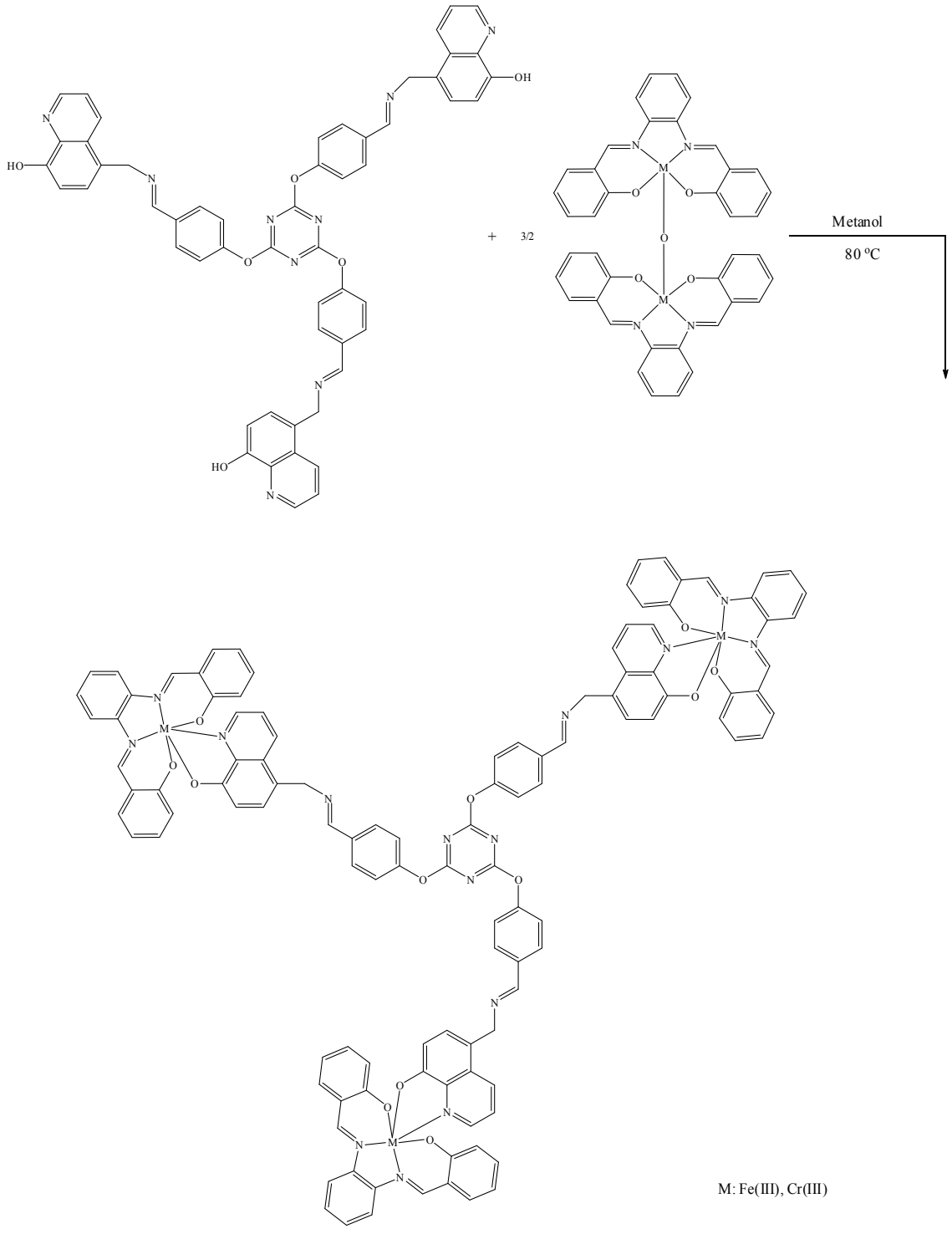

+ 3/2
Metanol
80 ºC
M: Fe(III), Cr(III)

3.3.9. 2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (NHQ-TRIPOD) [{Fe(saloph)}$_2$O] ve [{Cr(saloph)}$_2$O] komplekslerinin sentezi:

0,91 g (1 mmol) 2,4,6-tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin 20 mL metanolde süspansiyonu hazırlanarak 100 mL'lik balonda üzerine [{Fe(saloph)}$_2$O] veya [{Cr(saloph)}$_2$O] 1.5 mmol (1,14 g veya 1,13 g) 20 mL metanolde ki çözeltisi karıştırılırken ilave edildi. 80 ^{o}C'de 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak soğumaya bırakıldı. Bir gün bekletilerek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 70 ^{o}C'de etüvde kurutuldu.

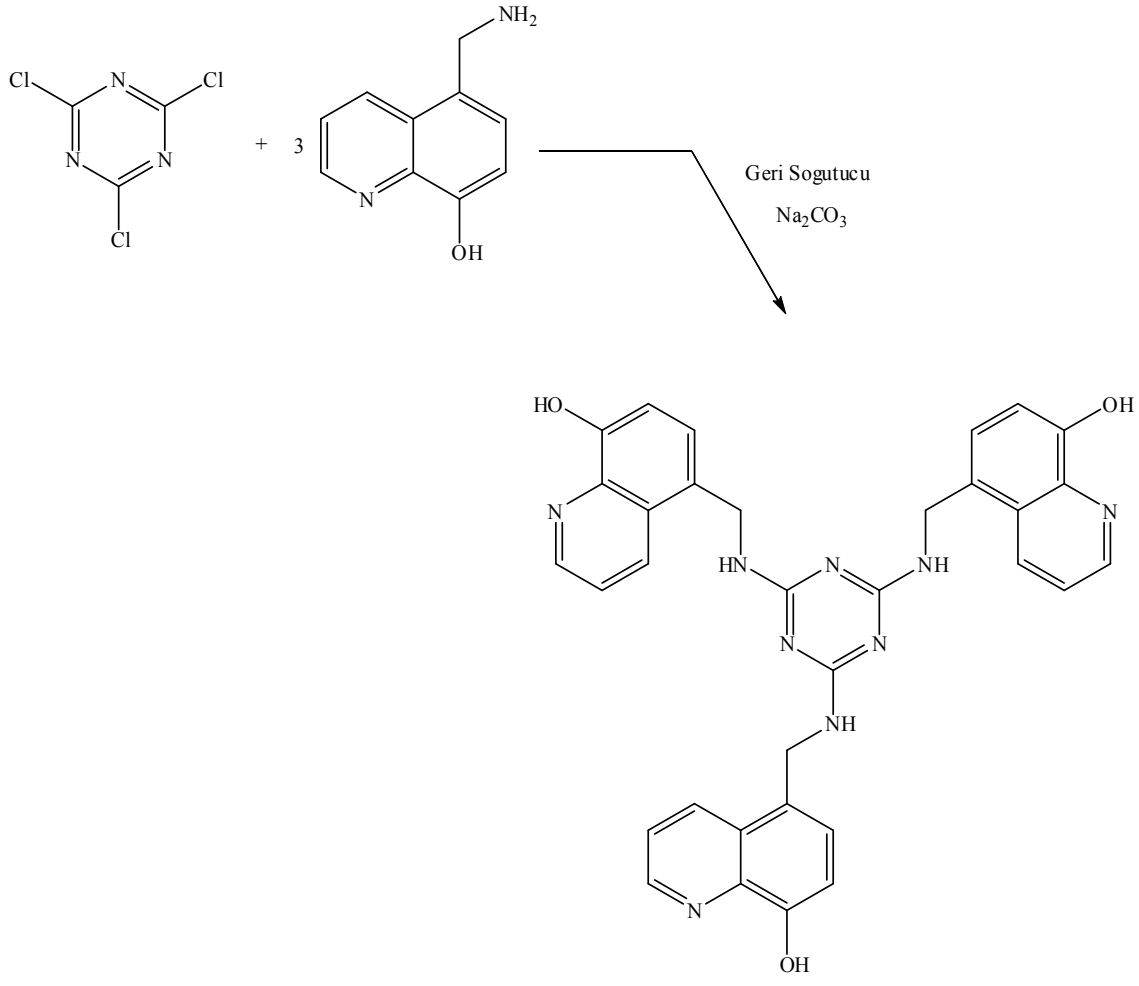
$C_{114}H_{78}N_{15}O_{12}Fe_3$: E.N. : 375 ^{o}C; Verim: %60; FT-IR (cm^{-1}): 1599 (CH=N), 1578 (C=N triazin), 1618 (C=N py), 2852 (asim.)/1508 (sim.)(CH); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 67.87 (68.34); H, 3.90 (4.27); N, 10.41 (11.21).

$C_{114}H_{78}N_{15}O_{12}Cr_3$: E.N. : 385 ^{o}C; Verim: %53; FT-IR (cm^{-1}): 1585 (CH=N), 1530 (C=N triazin), 1602 (C=N py), 2830 (asim.)/1508 (sim.)(CH); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 68.26 (67.56); H, 3.92 (4.33); N, 10.47 (9.87).


Metanol
80 ºC
M: Fe(III), Cr(III)

3.3.10. 2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in (NHQ-C3) Sentezi:

0,184 g (1 mmol) siyanürik klorür 5 mL asetonda çözülerek sıcaklık kontrollü ortamda (0-5 ^{o}C) üzerine 0,318 g (3 mmol) Na_2CO_3 'ın 5 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Çamurumsu bir hal alan karışım üzerine 0,522 g (3 mmol) 5-aminometil-8-hidroksikinolin'in 35 mL asetondaki çözeltisi ilave edildi. 0-5 ^{o}C 'de 2 saat, oda şartlarında 2 saat karıştırıldıktan sonra 20 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Reaksiyon süresi sonunda ortama 35 mL su ilave edilerek oda şartlarında 30 dk karıştırılarak elde edilen koyu krem rengi ürün su aseton ve eter ile yıkanarak. Desikatör de oda şartlarında kurutuldu. Verim: % 70; E.N: 185 ^{o}C; FT-IR (cm^{-1}): 3343 (NH), 3065 (OH), 1575 (C=N triazin), 1673 (C=N py), 1502 (sim.)(CH); ^{1}H NMR (DMSO-d_6, ppm): 4.98 (-CH_2-), 7.61 (Ar-H), 8.80 (Ar-H), 8.99 (Ar-H) 9.98 (-OH) 11.2 (-NH); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 66.32 (65.12); H, 4.55 (4.23); N, 21.09 (20.56).

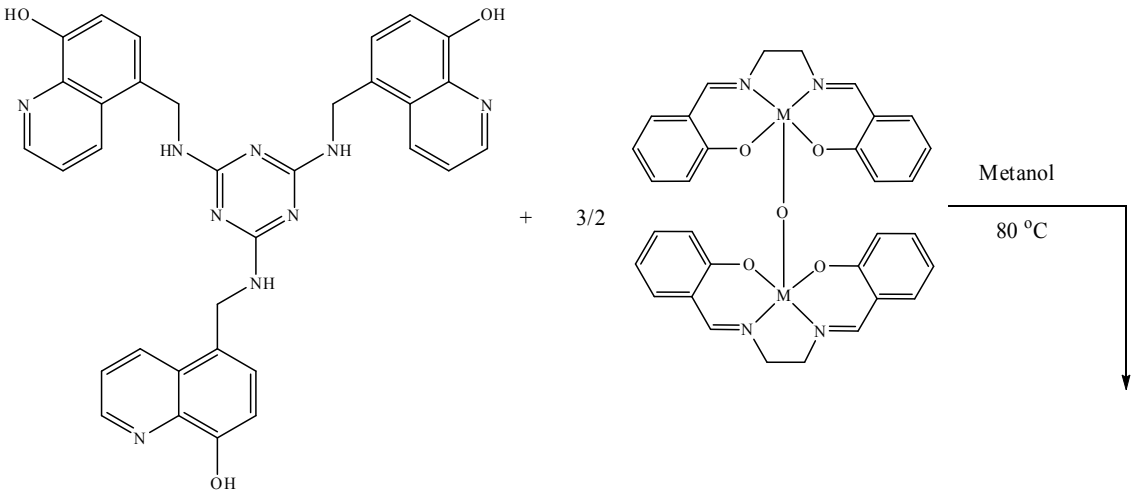


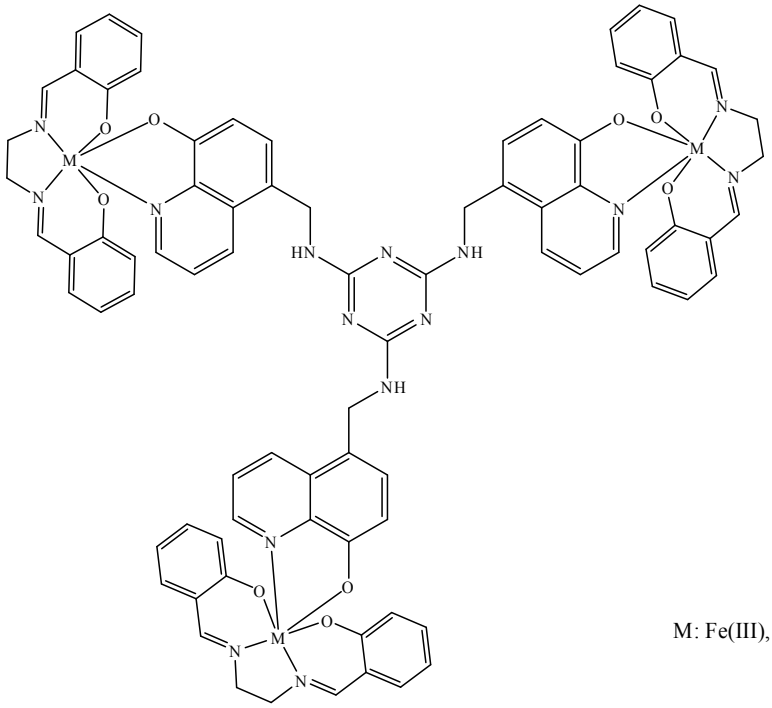
3.3.12. 2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in (NHQ-C3) [{Fe(salen)}$_2$O] ve [{Cr(salen)}$_2$O] komplekslerinin sentezi:

0,598 g (1 mmol) 2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin 20 mL metanolde süspansiyonu hazırlanarak. 100 mL'lik balonda üzerine [{Fe(salen)}$_2$O] veya [{Cr(salen)}$_2$O] 1.5 mmol (0,99 g veya 0,83 g) 20 mL metanolde ki çözeltisi karıştırılırken ilave edildi. 80 ^{o}C'de 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak soğumaya bırakıldı. Bir gün bekletilerek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 70 ^{o}C'de etüvde kurutuldu.

$C_{81}H_{66}N_{15}O_9Fe_3$: E.N.: 385 ^{o}C; Verim: %61; FT-IR (cm^{-1}): 3352 (NH), 1585 (C=N triazin), 1627 (C=N py), 1502 (sim.)(CH); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 62.32 (63.78); H, 4.26 (5.12); N, 13.46 (12.01).

$C_{81}H_{66}N_{15}O_9Cr_3$: E.N.: 380 ^{o}C; Verim %52; FT-IR (cm^{-1}): 3343 (NH), 1575 (C=N triazin), 1615 (C=N py), 1505 (sim.)(CH); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 62.79 (63.23); H, 4.29 (3.12); N, 13.56 (14.45).





,

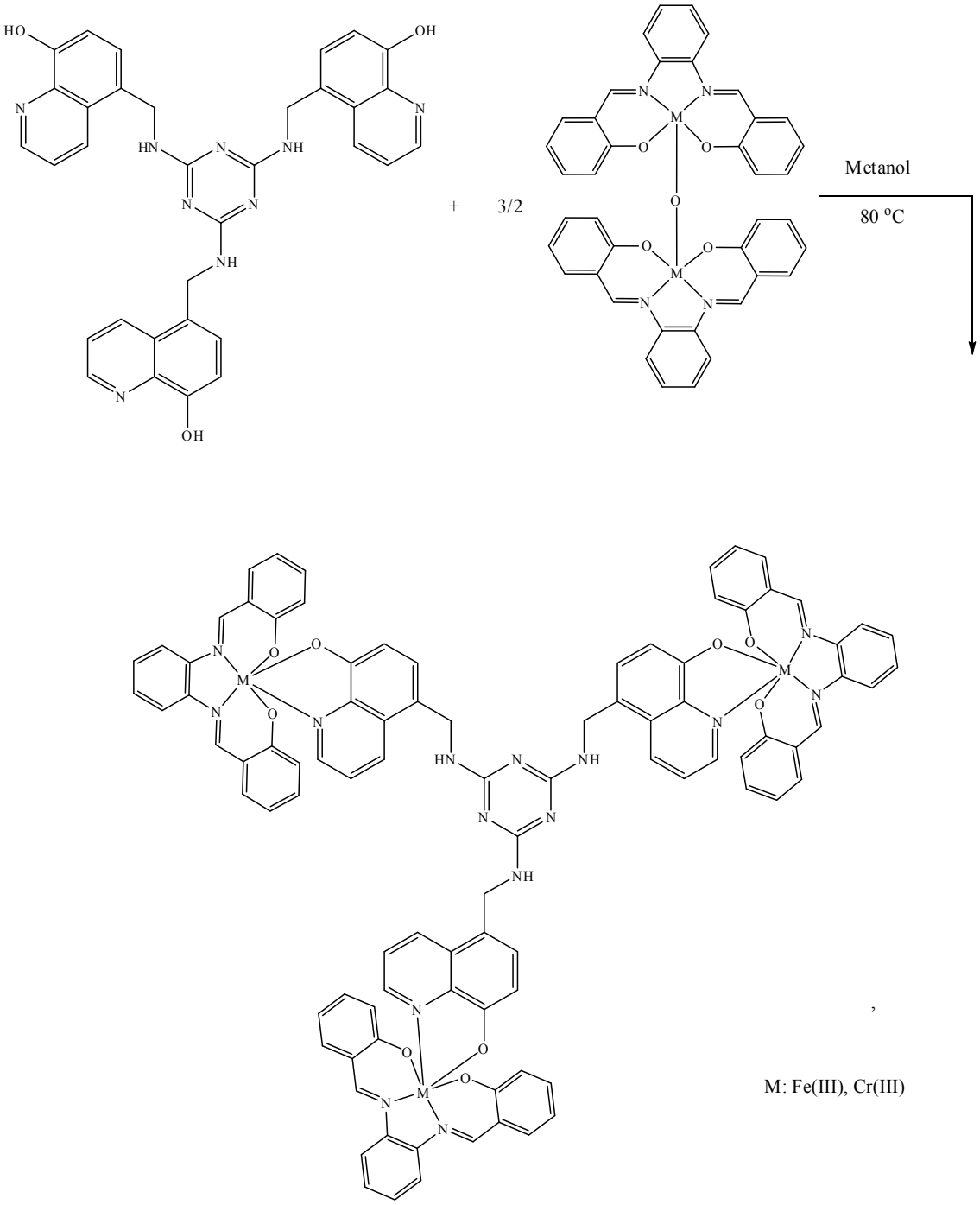
M: Fe(III), Cr(III)

3.3.13. 2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in (NHQ-C3) [{Fe(saloph)}$_2$O] ve [{Cr(saloph)}$_2$O] komplekslerinin sentezi:

0,598 g (1 mmol) 2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin 20 mL metanolde süspansiyonu hazırlanarak. 100 mL'lik balonda üzerine [{Fe(salen)}$_2$O] veya [{Cr(salen)}$_2$O] 1.5 mmol (1,14 g veya 1,13 g) 20 mL metanolde ki çözeltisi karıştırılırken ilave edildi. 80 ^{o}C'de 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak soğumaya bırakıldı. Bir gün bekletilerek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 70 ^{o}C'de etüvde kurutuldu.

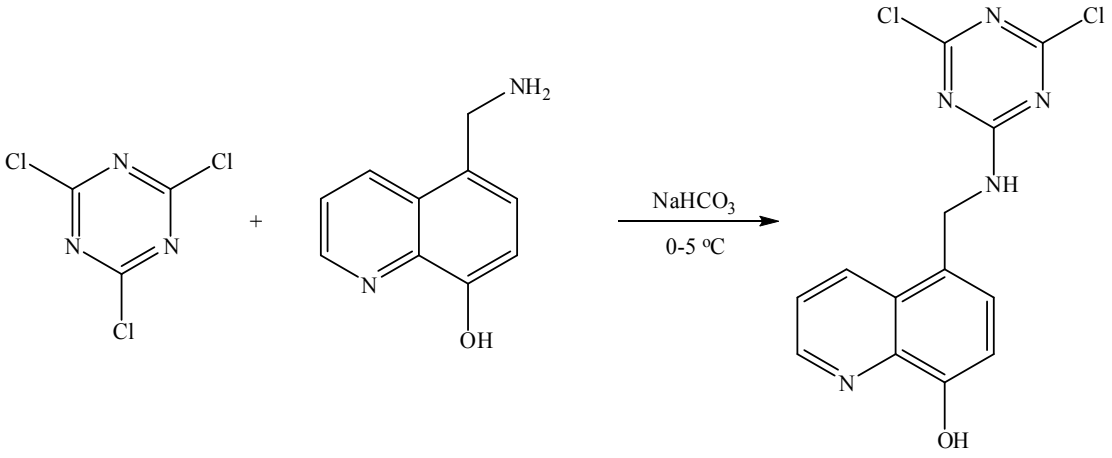
$C_{93}H_{66}N_{15}O_9Fe_3$: B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %55; FT-IR (cm^{-1}): 3343 (NH), 1575 (C=N triazin), 1615 (C=N py), 1505 (sim.)(CH); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 65.51 (66.23); H, 3.90 (4.13); N, 12.32 (14.01).

$C_{93}H_{66}N_{15}O_9Cr_3$: B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %51; FT-IR (cm^{-1}): 3330 (NH), 1554 (C=N triazin), 1608 (C=N py), 1502 (sim.)(CH); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 65.95 (66.89); H, 3.93 (4.78); N, 12.41 (11.14).


Metanol
80 °C
M: Fe(III), Cr(III)

3.3.14. 2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin (NHQ-C1) Sentezi:

0,184 g (1 mmol) siyanürik klorür 5 mL asetonda çözülerek sıcaklık kontrollü ortamda (0-5 ^{o}C) üzerine 0,084 g (1 mmol) $NaHCO_3$ 'ın 5 mL sudaki çözeltisi ilave edildi. Çamurumsu bir hal alan karışım üzerine 0,174 g (1 mmol) 5-aminometil-8-hidroksikinolin'in 25 mL asetondaki çözeltisi ilave edildi. Ortamı $NaHCO_3$ ile nötürlereyek 0-5 ^{o}C 'de 2 saat karıştırılmaya devam edildi. Reaksiyon süresi sonunda ortama 25 mL su ilave edilerek oda şartlarında 30 dk karıştırıldı. Elde edilen krem rengi ürün su, aseton ve eter ile yıkanarak. Desikatörte oda şartlarında kurutuldu. Verim: % 60; E.N: 145 ^{o}C; FT-IR (cm^{-1}): 3380 (NH), 3075 (OH), 1550 (C=N triazin), 1699 (C=N py), 1504 (sim.)(CH), 845 (C-Cl); ^{1}H NMR (DMSO-d_6, ppm): 3.81 (-CH_2-), 7.08 (Ar-H), 7.52 (Ar-H), 7.65 (Ar-H) 8.22 (Ar-H), 8.87 (Ar-H), 10.01 (-OH), 11.01 (-NH); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 48.47 (47.12); H, 2.82 (3.03); N, 21.74 (20.12).

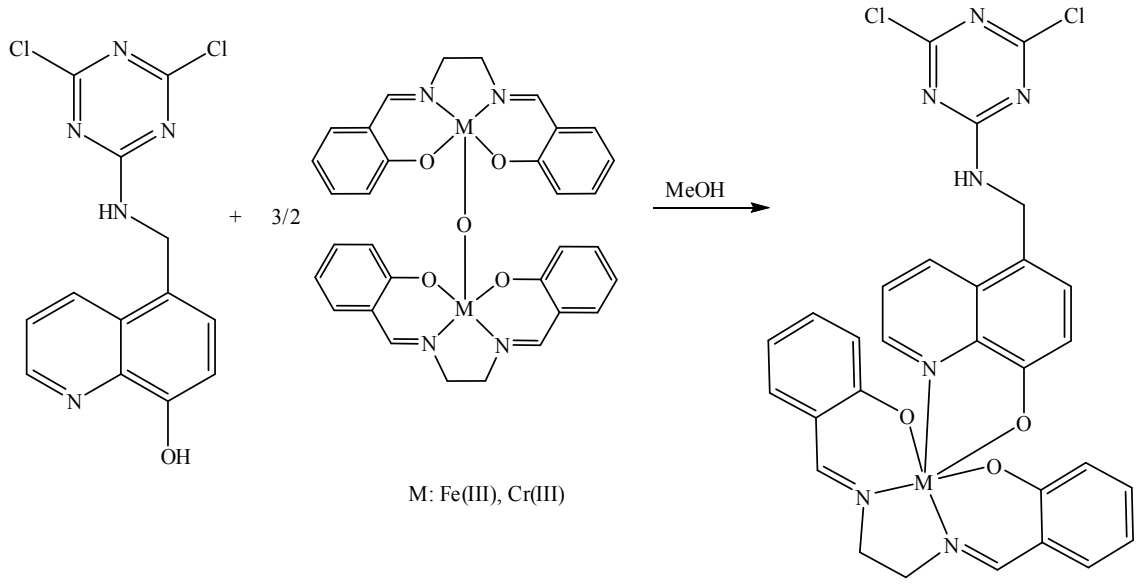


3.3.15. 2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin (NHQ-C1) [{Fe(salen)}$_2$O] ve [{Cr(salen)}$_2$O] komplekslerinin sentezi:

0,322 g (1 mmol) 2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin 20 mL metanolde süspansiyonu hazırlanarak. 100 mL'lik balonda üzerine [{Fe(salen)}$_2$O] veya [{Cr(salen)}$_2$O] 1.5 mmol (0,99 g veya 0,83 g) 20 mL metanolde ki çözeltisi karıştırılırken ilave edildi. 80 ^oC'de 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak soğumaya bırakıldı. Bir gün bekletilerek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 70 ^oC'de etüvde kurutuldu.

$C_{29}H_{22}Cl_2N_7O_3Fe$: E.N.: >400 ^oC; Verim: %70; FT-IR (cm^{-1}): 3383 (NH), 1568 (C=N triazin), 1629 (C=N py), 1504 (sim.)(CH), 842 (C-Cl); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 54.15 (55.34); H, 3.45 (4.12); N, 15.24 (14.54).

$C_{29}H_{22}Cl_2N_7O_3Cr$: E.N.: >400 ^oC; Verim: %61; FT-IR (cm^{-1}): 3386 (NH), 1571 (C=N triazin), 1617 (C=N py), 1507 (sim.)(CH), 833 (C-Cl); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 54.47 (55.43); H, 3.47 (4.18); N, 15.33 (16.02).

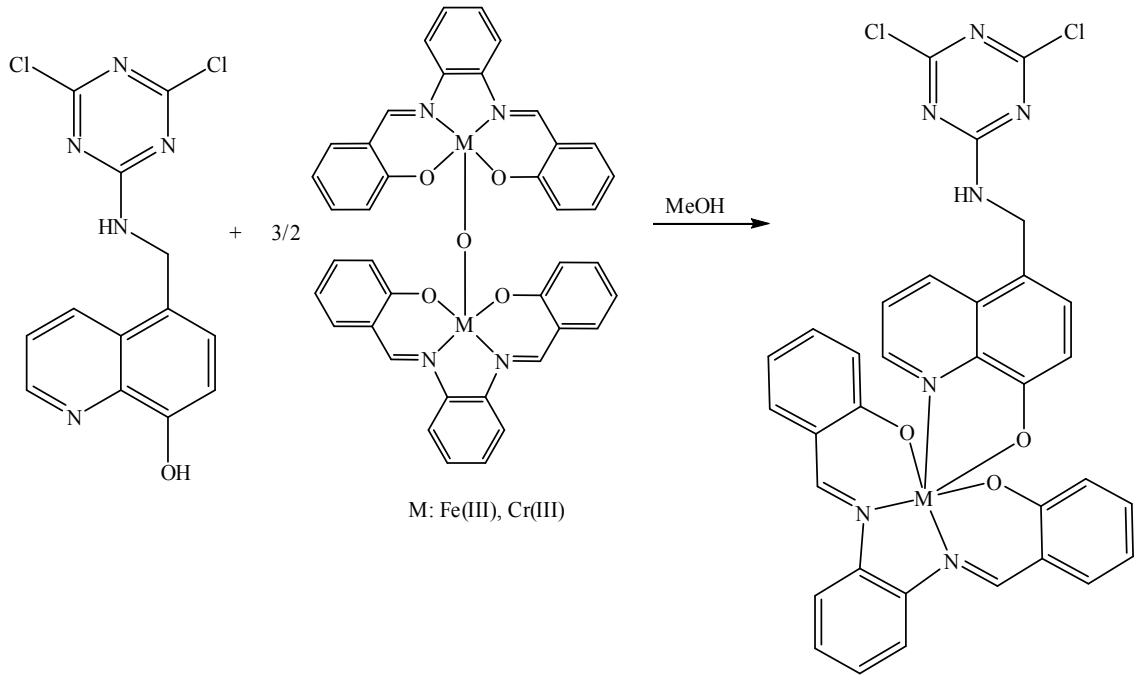


3.3.16. 2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin (NHQ-C1) [{Fe(saloph)}$_2$O] ve [{Cr(saloph)}$_2$O] komplekslerinin sentezi:

0,322 g (1 mmol) 2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin 20 mL metanolde süspansiyonu hazırlanarak. 100 mL'lik balonda üzerine [{Fe(saloph)}$_2$O] veya [{Cr(saloph)}$_2$O] 1.5 mmol (1,14 g veya 1,13 g) 20 mL metanolde ki çözeltisi karıştırılırken ilave edildi. 80 ^oC'de 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak soğumaya bırakıldı. Bir gün bekletilerek vakumda süzüldü, su ve etanol ile yıkanarak 70 ^oC'de etüvde kurutuldu.

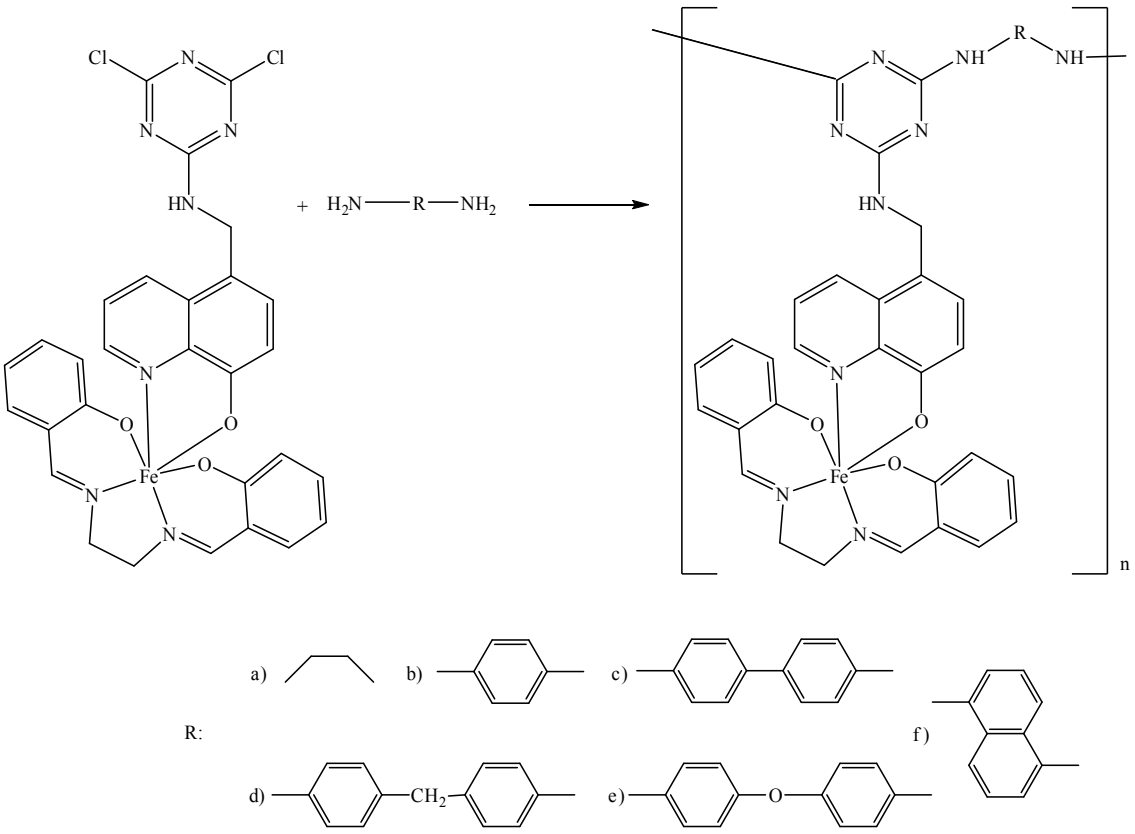
$C_{33}H_{22}Cl_2N_7O_3Fe$: B.N.: >400 ^oC; Verim: %65; FT-IR (cm^{-1}): 3377 (NH), 1565 (C=N triazin), 1607 (C=N py), 1507 (sim.)(CH), 845 (C-Cl); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 57.33 (56.23); H, 3.21 (4.89); N, 14.18 (13.45).

$C_{33}H_{22}Cl_2N_7O_3Cr$: B.N.: >400 ^oC; Verim: %63; FT-IR (cm^{-1}): 3383 (NH), 1568 (C=N triazin), 1504 (sim.)(CH), 845 (C-Cl); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 57.65 (55.42); H, 3.23 (4.31); N, 14.26 (13.78).



3.3.17. a) Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin], b) Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin], c) Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksi-kinolin)-4,6-(benzidin)-1,3,5-triazin], d) Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin], e) Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin] ve f) Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,5-diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] genel sentezi:

1 mmol (0,641 g) [Fe(salen)]-(NHQ-C1)'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine 0,1 mmol (0,106 g) Na_2CO_3 katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıstırıldıktan sonra sıcaklık 50 ^oC'ye yükseltildi. Üzerine 1 mmol amin bileşiklerinin [0,06 g etilendiamin; 0,108 g 1,4-fenilendiamin; 0,184 g benzidin; 0,198 g 4,4'-diaminodifenil metan; 0,200 g 4,4'-diaminodifenil eter veya 0,158 g 1,5-diaminonaftalin] 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH:6). İlave işleminden sonra sıcaklık 100 ^oC'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH:9) 0,5 M HCl çözeltisinin pH'ı 5 civarına getirilerek çökmesi sağlandı. Çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkanarak, 70 ^oC'de vakumlu etüvde kurutuldu.



17.a) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %55; Fe(III) μeff (B.M.: 1.75); FT-IR (cm^{-1}): 3353 (NH), 1569 (C=N triazin), 1661 (C=N py), 1508 (sim.)(CH).

b) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %63; Fe(III) μeff (B.M.: 1.65); FT-IR (cm^{-1}): 3379 (NH), 1567 (C=N triazin), 1622 (C=N py), 1503 (sim.)(CH).

c) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %65; Fe(III) μeff (B.M.: 1.75); FT-IR (cm^{-1}): 3382 (NH), 1564 (C=N triazin), 1625 (C=N py), 1503 (sim.)(CH).

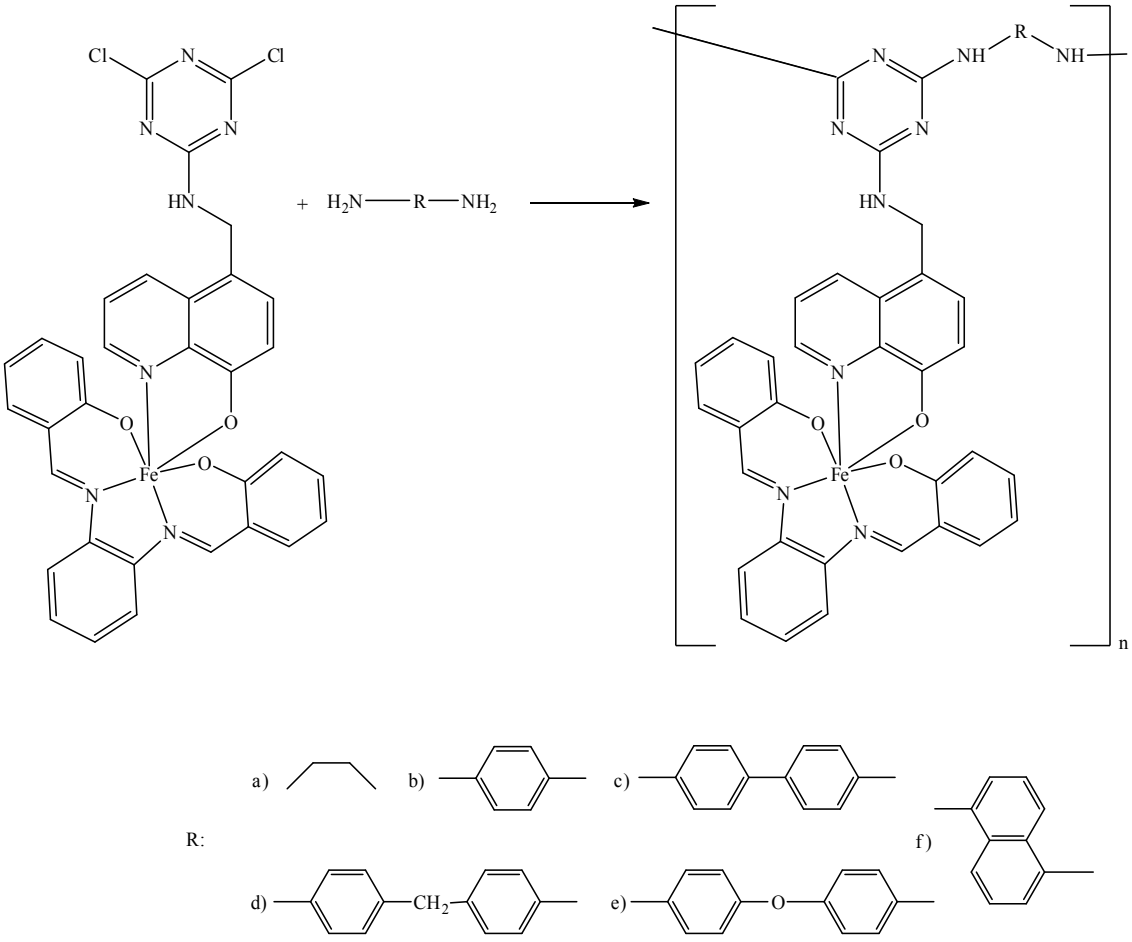
d) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %70; Fe(III) μeff (B.M.: 1.85); FT-IR (cm^{-1}): 3389 (NH), 1564 (C=N triazin), 1607 (C=N py), 1507 (sim.)(CH).

e) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %69; Fe(III) μeff (B.M.: 1.95); FT-IR (cm^{-1}): 3401 (NH), 1569 (C=N triazin), 1622 (C=N py), 1503 (sim.)(CH).

f) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %65; Fe(III) μeff (B.M.: 1.85); FT-IR (cm^{-1}): 3402 (NH), 1567 (C=N triazin), 1625 (C=N py), 1506 (sim.)(CH).

3.3.18. a) Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin], b) Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin], c) Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksi-kinolin)-4,6-(Benzidin)-1,3,5-triazin], d) Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-Diaminodifenilmetan)-1,3,5-triazin], e) Poli[{Fe(saloph)} -2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter) -1,3,5-triazin] ve f) Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] genel sentezi:

0,691 g (1 mmol) [Fe(saloph)]-(NHQ-C1)'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine 0,1 mmol (0,106 g) Na_2CO_3 katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıstırıldıktan sonra sıcaklık 50 ^oC'ye yükseltildi. Üzerine 1 mmol amin bileşiklerinin [0,06 g etilendiamin; 0,108 g 1,4-fenilendiamin; 0,184 g benzidin; 0,198 g 4,4'-diaminodifenil metan; 0,200 g 4,4'-diaminodifenil eter veya 0,158 g 1,5-diaminonaftalin] 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH:6). İlave işleminden sonra sıcaklık 100 ^oC'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH:9) 0,5 M HCl çözeltisinin pH'ı 5 civarına getirilerek çökmesi sağlandı. Çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkanarak, 70 ^oC'de vakumlu etüvde kurutuldu.



18.a) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %57; Fe(III) μeff (B.M.: 1.85); FT-IR (cm^{-1}): 3370 (NH), 1569 (C=N triazin), 1661 (C=N py), 1508 (sim.)(CH).

b) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %65; Fe(III) μeff (B.M.: 1.70) ; FT-IR (cm^{-1}): 3379 (NH), 1567 (C=N triazin), 1622 (C=N py), 1503 (sim.)(CH).

c) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %65; Fe(III) μeff (B.M.: 1.90) ; FT-IR (cm^{-1}): 3382 (NH), 1564 (C=N triazin), 1625 (C=N py), 1503 (sim.)(CH).

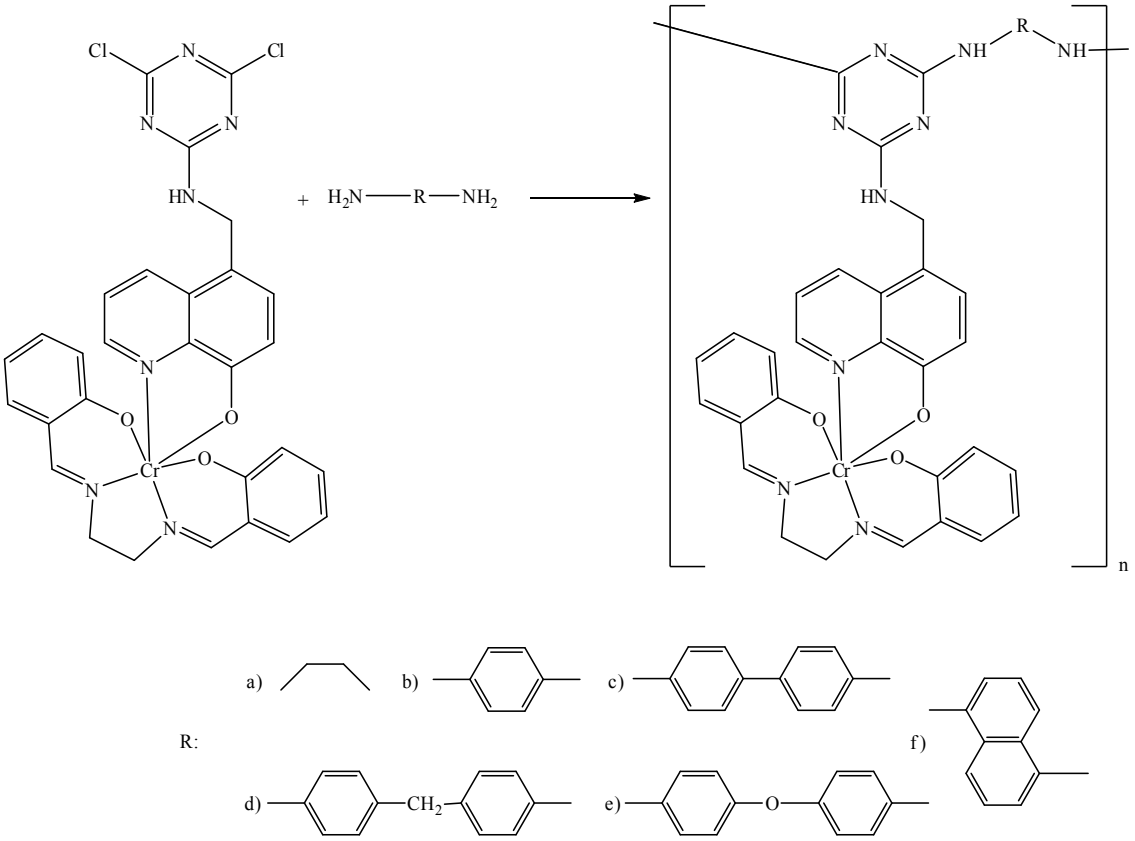
d) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %75; Fe(III) μeff (B.M.: 1.85) ; FT-IR (cm^{-1}): 3389 (NH), 1564 (C=N triazin), 1607 (C=N py), 1507 (sim.)(CH).

e) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %74; Fe(III) μeff (B.M.: 1.95) ; FT-IR (cm^{-1}): 3401 (NH), 1569 (C=N triazin), 1622 (C=N py), 1503 (sim.)(CH).

f) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %75; Fe(III) μeff (B.M.: 1.97) ; FT-IR (cm^{-1}): 3402 (NH), 1567 (C=N triazin), 1625 (C=N py), 1506 (sim.)(CH).

3.3.19. a) Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin], b) Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin], c) Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksi kinolin)-4,6-(Benzidin)-1,3,5-triazin], d) Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin], e) Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin] ve f) Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] genel sentezi:

0,637 g (1 mmol) [Cr(salen)]-(NHQ-C1)'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine 0,1 mmol (0,106 g) Na_2CO_3 katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıstırıldıktan sonra sıcaklık 50 ^oC'ye yükseltildi. Üzerine 1 mmol amin bileşiklerinin [0,06 g etilendiamin; 0,108 g 1,4-fenilendiamin; 0,184 g benzidin; 0,198 g 4,4'-diaminodifenil metan; 0,200 g 4,4'-diaminodifenil eter veya 0,158 g 1,5-diaminonaftalin] 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH:6). İlave işleminden sonra sıcaklık 100 ^oC'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH:9) 0,5 M HCl çözeltisinin pH'ı 5 civarına getirilerek çökmesi sağlandı. Çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkanarak, 70 ^oC'de vakumlu etüvde kurutuldu.



19.a) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %70; Cr(III) μeff (B.M.: 3.85); FT-IR (cm^{-1}): 3370 (NH), 1569 (C=N triazin), 1661 (C=N py), 1508 (sim.)(CH).

b) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %73; Cr(III) μeff (B.M.: 3.40); FT-IR (cm^{-1}): 3379 (NH), 1567 (C=N triazin), 1622 (C=N py), 1503 (sim.)(CH).

c) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %75; Cr(III) μeff (B.M.: 3.50); FT-IR (cm^{-1}): 3382 (NH), 1564 (C=N triazin), 1625 (C=N py), 1503 (sim.)(CH).

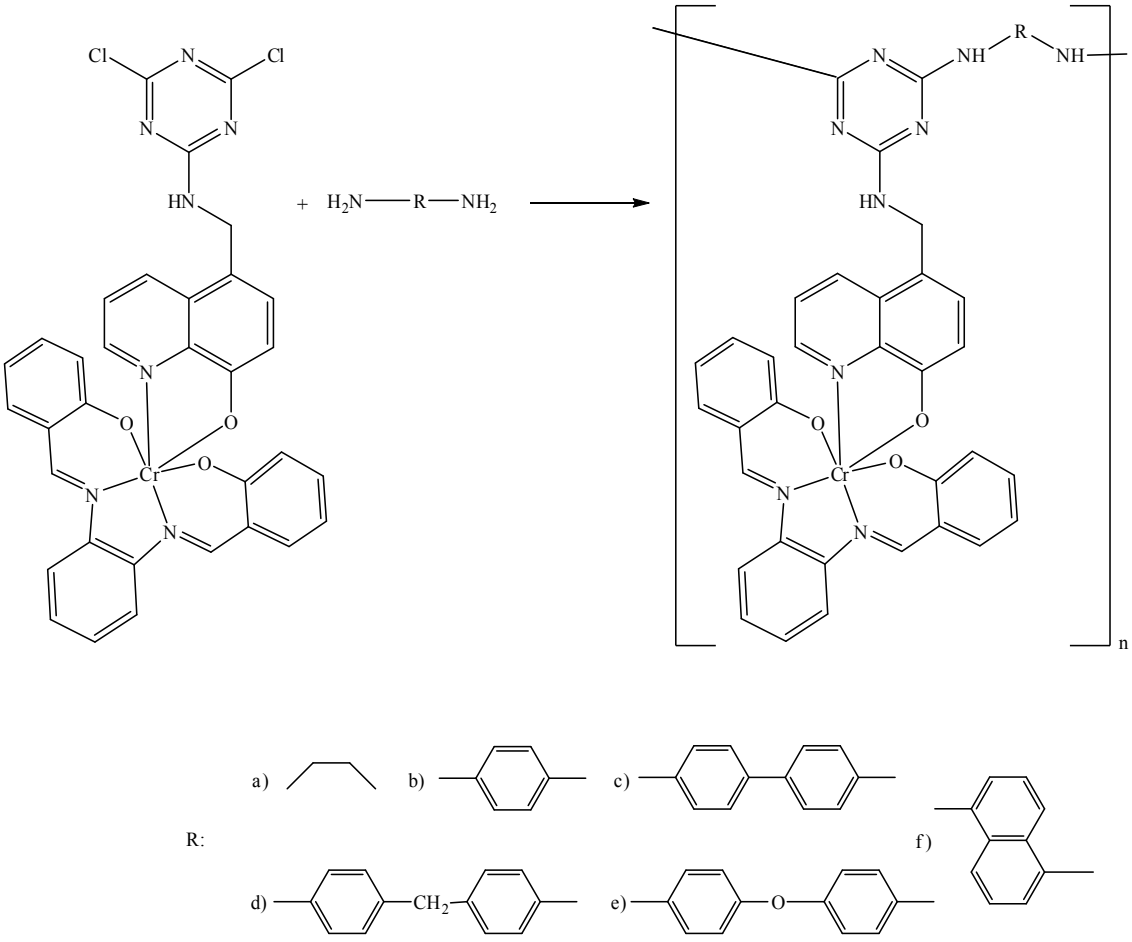
d) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %72; Cr(III) μeff (B.M.: 3.25); FT-IR (cm^{-1}): 3389 (NH), 1564 (C=N triazin), 1607 (C=N py), 1507 (sim.)(CH).

e) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %67; Cr(III) μeff (B.M.: 3.65); FT-IR (cm^{-1}): 3401 (NH), 1569 (C=N triazin), 1622 (C=N py), 1503 (sim.)(CH).

f) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %75; Cr(III) μeff (B.M.: 3.53). FT-IR (cm^{-1}): 3402 (NH), 1567 (C=N triazin), 1625 (C=N py), 1506 (sim.)(CH).

3.3.20. a) Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin], b) Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin], c) Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksi kinolin)-4,6-(Benzidin)-1,3,5-triazin], d) Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-Diaminodifenilmetan)-1,3,5-triazin], e) Poli[{Cr(salop)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-Diaminodifenileter) -1,3,5-triazin] ve f) Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] genel sentezi:

0,687 g (1 mmol) [Cr(saloph)]-(NHQ-C1)'nin 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi hazırlandı. Bu çözelti üzerine 0,1 mmol (0,106 g) Na_2CO_3 katı olarak ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 10 dk karıstırıldıktan sonra sıcaklık 50 ^oC'ye yükseltildi. Üzerine 1 mmol amin bileşiklerinin [0,06 g etilendiamin; 0,108 g 1,4-fenilendiamin; 0,184 g benzidin; 0,198 g 4,4'-diaminodifenil metan; 0,200 g 4,4'-diaminodifenil eter veya 0,158 g 1,5-diaminonaftalin] 15 mL'lik 1,4-dioksandaki çözeltisi damla damla ilave edildi (pH:6). İlave işleminden sonra sıcaklık 100 ^oC'ye yükseltildi ve 2 saat geri soğutucu altında reaksiyona tabi tutuldu, oda sıcaklığına kadar soğutularak, bir gün bekletildi. Karışımın (pH:9) 0,5 M HCl çözeltisinin pH'ı 5 civarına getirilerek çökmesi sağlandı. Çöken madde süzüldü ve sırası ile su, aseton, 1,4-dioksan ve eter ile yıkanarak, 70 ^oC'de vakumlu etüvde kurutuldu.



20.a) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %68; Cr(III) μeff (B.M.: 3.55); FT-IR (cm^{-1}): 3370 (NH), 1569 (C=N triazin), 1661 (C=N py), 1508 (sim.)(CH).

b) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %65; Cr(III) μeff (B.M.: 3.52); FT-IR (cm^{-1}): 3379 (NH), 1567 (C=N triazin), 1622 (C=N py), 1503 (sim.)(CH).

c) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %65; Cr(III) μeff (B.M.: 3.35); FT-IR (cm^{-1}): 3382 (NH), 1564 (C=N triazin), 1625 (C=N py), 1503 (sim.)(CH).

d) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %70; Cr(III) μeff (B.M.: 3.42); FT-IR (cm^{-1}): 3389 (NH), 1564 (C=N triazin), 1607 (C=N py), 1507 (sim.)(CH).

e) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %73; Cr(III) μeff (B.M.: 3.35); FT-IR (cm^{-1}): 3401 (NH), 1569 (C=N triazin), 1622 (C=N py), 1503 (sim.)(CH).

f) B.N.: >400 ^{o}C; Verim: %75; Cr(III) μeff (B.M.: 3.50); FT-IR (cm^{-1}): 3402 (NH), 1567 (C=N triazin), 1625 (C=N py), 1506 (sim.)(CH).

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Bu çalışmada esas çıkış maddesi olarak kullanılan 5-aminometil-8-hidroksikinolin (**NHQ**), 8-hidroksikinolinden çıkılarak elde edilmiştir. Elde edilen **NHQ,** 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (siyanürik klorür) ile 0-5 ^{o}C 'de tek yönlü, sıcak ortamda üç yölü ve 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **(TRIPOD)** ile reaksiyonları sonucu tripodal ligandlar sentezlendi. Elde edilen ligandların [{Fe(salen)}$_2$O], [{Fe(saloph)}$_2$O], [{Cr(salen)}$_2$O] ve [{Cr(saloph)}$_2$O] kompleksleri ile köprü reaksiyonları gerçekleştirildi.

Elde edilen tek yönlü 2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin (NHQ-C1) ligandın [{Fe(salen)}$_2$O], [{Fe(saloph)}$_2$O], [{Cr(salen)}$_2$O] ve [{Cr(saloph)}$_2$O] kompleksleri literatürde verilen metodlardan faydalanılarak çesitli aminler etilendiamin, 1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-diaminodifenil metan, 4,4'-diaminodifenil eter ve 1,5-diaminonaftalin ile polimerleşme reaksiyonları yapılarak polimerik yapıları elde edilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları, ^{1}H-NMR Spektroskopisi, FT-IR Spektroskopisi, Manyetik Süsseptibilite, Elementel Analiz ve TGA/DTA ölçümleri ile aydınlatıldı.

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları alındı. Ligandlar ve bunların metal kompleksleri ile polimerik yapıların FT-IR spektral verileri deneysel bölümde ayrı ayrı verilmiştir. Bu değerleri incelediğimizde; 2,4,6-tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (**NHQ-TRIPOD**) bileşiğinde ligandının başlangıç maddesinde **(TRIPOD)** bulunan aldehit C=O 1702 cm^{-1} iken 1632 cm^{-1}'de C=N gerilme titreşimi olarak izlenmiştir. Bunun yanında **NHQ**'dan gelen 2987 cm^{-1}'de NH_2 bandı kaybolmuştur. 2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin **(NHQ-C1)** bileşiğinin başlangıç maddesi olarak kullanılan **NHQ** 'dan gelen NH_2 bandı kaybolarak 3380 cm^{-1} de –NH bandı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra siyanürik klorürden gelen karakteristik C=$N_{triazin}$ bandı 1550 cm^{-1} de gözlemlenmiştir. 2,4,6-tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in (**NHQ-C3**) bileşiğinin başlangıç maddesi olarak kullanılan **NHQ** 'dan gelen NH_2 bandı kaybolarak 3343 cm^{-1} de –NH bandı gözlenmiştir. Ayrıca siyanüril klorürden gelen 878 cm^{-1} deki C-Cl bandının kaybolmuştur.

Ligandların ^{1}H-NMR çalışmalarına bakıldığında, 2,4,6-tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (**NHQ-TRIPOD**); ^{1}H-NMR

spektrumunda 4.21 (-CH_2-), 7.09 (Ar-H), 7.61 (d, 1H, Ar-H), 7.72 (Ar-H) 8.02 (-CH), 8.61 (Ar-H) 8.89 (Ar-H) 10.01 (-OH). 2,4,6-tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in (**NHQ-C3**) ^{1}H NMR spektrumunda (DMSO-d_6, ppm): 4.98 (-CH_2-), 7.61 (Ar-H), 8.80 (Ar-H), 8.99 (Ar-H) 9.98 (-OH) 11.2. 2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin **(NHQ-C1)** ^{1}H NMR spektrumunda (DMSO-d_6, ppm): .3.81 (CH_2), 7.08 (Ar-H), 7.52 (Ar-H), 7.65 (Ar-H) 8.22 (Ar-H), 8.87 (Ar-H), 10.01 (-OH), 11.01 (NH)

Ayrıca elde edilen ligandların elementel analiz ölçüm sonuçlarına bakıldığı zamanda FT-IR ve ^{1}H-NMR sonuçlarını desteklemektedir. 2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (**NHQ-TRIPOD**); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 71.28 (70.12); H, 4.32 (4.01); N, 13.85 (12.96). 2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in (**NHQ-C3**); Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 66.32 (65.12); H, 4.55 (4.23); N, 21.09 (20.56). 2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin **(NHQ-C1)**, Elementel Analiz Hesaplanan (Bulunan): C, 48.47 (47.12); H, 2.82 (3.03); N, 21.74 (20.12).

2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (**NHQ-TRIPOD**), 2,4,6-tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in (**NHQ-C3)**, 2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin **(NHQ-C1)** ligandlarının, [{Fe(salen)}$_2$O], [{Fe(saloph)}$_2$O], [{Cr(salen)}$_2$O], [{Cr(saloph)}$_2$O] köprülü komplekslerinde ölçülen manyetik susseptibilite değerlerinde köprülü komplekslerin geometrileri hakkında bilgi vermektedir. Ligandların d^5 metal iyonu düzenine sahip [{Fe(salen)}$_2$O] ve [{Fe(saloph)}$_2$O] köprülü kompleksleri paramanyetik ve sırasıyla 1.97-1.69-1.53 BM ve 1.92-1.72-1.67 BM değerlerine sahiptir. Bu sonuçlara göre lidandların [{Fe(salen)}$_2$O] ve [{Fe(saloph)}$_2$O] komplekslerinin oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir. Ligandların d^3 metal iyonu düzenine sahip [{Cr(salen)}$_2$O] ve [{Cr(saloph)}$_2$O] köprülü kompleksleri de paramanyetik ve sırasıyla 3.52-3.57-3.45 BM ve 3.45-3.50-3.35 BM değerlerine sahiptir. Bu sonuçlara göre ligandların [{Cr(salen)}$_2$O] ve [{Cr(saloph)}$_2$O] komplekslerinin düşük spinli bozulmuş oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülür (Koç, 2010).

[{Fe(salen)}]-2,4,6-tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin ve [{Cr(salen)}]-2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formil-fenoksi)-1,3,5-triazin kompleksinin başlangıç maddesinde (**NHQ-TRIPOD**) bulunan 3377 cm^{-1}'deki OH gerilme titreşimi kaybolarak [{Fe(salen)2O}] ve [{Cr(salen)2O}]

komplekslerinin bağlanması sonucu izlenen CO, C=N ve ArCH bandları sırası ile 1312 cm^{-1}, 1620 cm^{-1}, 1543 cm^{-1} ve 1318 cm^{-1}, 1614 cm^{-1}, 1537 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. [{Fe(saloph)}]-2,4,6-tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin ve [{Cr(saloph)}]-2,4,6-tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin kompleksinin başlangıç maddesinde (**NHQ-TRIPOD**) bulunan 3377 cm^{-1}'deki OH gerilme titreşimi kaybolarak [{Fe(saloph)2O}] ve [{Cr(saloph)2O}] komplekslerinin bağlanması sonucu izlenen CO, C=N ve ArCH bandları sırası ile 1318 cm^{-1}, 1604 cm^{-1}, 1534 cm^{-1} ve 1315 cm^{-1}, 1599 cm^{-1}, 1510 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

[{Fe(salen)}]-2,4,6-tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin ve [{Cr(salen)}]-2,4,6-tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin kompleksinin başlangıç maddesinde (**NHQ-C3**) bulunan 3365 cm^{-1}'deki OH gerilme titreşimi kaybolarak [{Fe(salen)$_2$O}] ve [{Cr(salen)$_2$O}] komplekslerinin bağlanması sonucu izlenen CO, C=N ve ArCH bandları sırası ile 1321 cm^{-1}, 1621 cm^{-1}, 1544 cm^{-1} ve 1322 cm^{-1}, 1615 cm^{-1}, 1524 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. [{Fe(saloph)}]-2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin ve [{Cr(saloph)}]-2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksi-kinolin)-1,3,5-triazin kompleksinin başlangıç maddesinde (**NHQ-C3**) bulunan 3365 cm^{-1}'deki OH gerilme titreşimi kaybolarak [{Fe(saloph)$_2$O}] ve [{Cr(saloph)$_2$O}] komplekslerinin bağlanması sonucu izlenen CO, C=N ve ArCH bandları sırası ile 1318 cm^{-1}, 1604 cm^{-1}, 1537 cm^{-1} ve 1321 cm^{-1}, 1611 cm^{-1}, 1528 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

[{Fe(salen)}]-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin ve [{Cr(salen)}]-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin kompleksi nin başlangıç maddesinde (**NHQ-C1**) bulunan 3377 cm^{-1}'deki OH gerilme titreşimi kaybolarak [{Fe(salen)$_2$O}] ve [{Cr(salen)$_2$O}] komplekslerinin bağlanması sonucu izlenen CO, C=N ve ArCH bandları sırası ile 1315 cm^{-1}, 1623 cm^{-1}, 1544 cm^{-1} ve 1296 cm^{-1}, 1611 cm^{-1}, 1528 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. [{Fe(saloph)}]-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin ve [{Cr(saloph)}]-2-(5-aminometil-8-hidroksi kinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin kompleksinin başlangıç maddesinde (**NHQ-C1**) bulunan 3377 cm^{-1}'deki OH gerilme titreşimi kaybolarak [{Fe(saloph)$_2$O}] ve [{Cr(saloph)$_2$O}] komplekslerinin bağlanması sonucu izlenen CO, C=N ve ArCH bandları sırası ile 1313 cm^{-1}, 1602 cm^{-1}, 1531 cm^{-1} ve 1318 cm^{-1}, 1568 cm^{-1}, 1528 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin], Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin], Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(benzidin)-

1,3,5-triazin], Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-diamino difenilmetan)-1,3,5-triazin], Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-diaminodifenileter)-1,3,5-triazin] ve Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksi kinolin)-4,6-(1,5-diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] polimerik bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan **[Fe(salen)]-(NHQ-C1)** bulunan 845 cm^{-1}'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak sırası ile diaminli bileşiklerin (etilendiamin, 1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-diaminodifenil metan, 4,4'-diaminodifenil eter ve 1,5-diaminonaftalin) bağlanması sonucu izlenen NH bandları sırası ile 3366 cm^{-1}, 3686 cm^{-1}, 3398 cm^{-1}, 3395 cm^{-1}, 3387 cm^{-1} ve 3377 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin], Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin], Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(benzidin)-1,3,5-triazin], Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-diamino difenilmetan)-1,3,5-triazin], Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-diaminodifenileter)-1,3,5-triazin] ve Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksi kinolin)-4,6-(1,5-diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] polimerik bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan **[Cr(salen)]-(NHQ-C1)** bulunan 845 cm^{-1}'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak sırası ile diaminli bileşiklerin (etilendiamin, 1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-diaminodifenil metan, 4,4'-diaminodifenil eter ve 1,5-diaminonaftalin) bağlanması sonucu izlenen -NH bandları sırası 3386 cm^{-1}, 3662 cm^{-1}, 3374 cm^{-1}, 3387 cm^{-1}, 3395 cm^{-1} ve 3386 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin], Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin], Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(benzidin)-1,3,5-triazin], Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-diamino difenilmetan)-1,3,5-triazin], Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin] ve Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,5-diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] polimerik bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan **[Fe(saloph)]-(NHQ-C1)** bulunan 845 cm^{-1}'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak sırası ile diaminli bileşiklerin (etilendiamin, 1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-diaminodifenil metan, 4,4'-diaminodifenil eter ve 1,5-diaminonaftalin) bağlanması sonucu izlenen NH bandları sırası 3374 cm^{-1}, 3671 cm^{-1}, 3383 cm^{-1}, 3389 cm^{-1}, 3392 cm^{-1} ve 3389 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin], Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin], Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(benzidin)-1,3,5-triazin], Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-diamino difenilmetan)-1,3,5-triazin], Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin] ve Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,5-diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] polimerik bileşiklerinin sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanılan **[Cr(saloph)]-(NHQ-C1)** bulunan 845 cm^{-1}'deki C-Cl gerilme titreşimi kaybolarak sırası ile diaminli bileşiklerin (etilendiamin, 1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-diaminodifenil metan, 4,4'-diaminodifenil eter ve 1,5-diaminonaftalin) bağlanması sonucu izlenen NH bandları sırası ile 3356 cm^{-1}, 3661 cm^{-1}, 3374 cm^{-1}, 3389 cm^{-1}, 3383 cm^{-1} ve 3374 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.

Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin], Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-benzidin-1,3,5-triazin], [{Fe(salen)}]-2,4,6-tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin, [{Cr(saloph)}]-2,4,6-tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin, [Fe(saloph)]-2,4,6-tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin ve [{Cr(saloph)}]-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin kompleks lerinin 0-1000 °C arası 10 °C/dakika ısıtma hızıyla TGA-DTA analizleri yapıldı ve alınan sonuçlara göre;

Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin] ve Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(benzidin)-1,3,5-triazin]'un TGA-DTA diyagramlarına göre muhtemel bozunmalar. İlk basamakda 94°C / 95°C'da fenolik bağların kırılmasıyla H_2O ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma %1.69 / %3.96 olarak gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağında ise Saloph yapısı 411 °C / 421 °C'de bozunmaya uğrayarak C_6H_6 ve N_2 gazları ortamdan uzaklaşmıştır. Bozunma % 22.91/ % 21.87 olarak gerçekleşmiştir. Üçüncü bozunma basamağında ise Saloph yapısı ve triazin halkasının 2 pozisyonuna bağlı imin grubu 645 °C / 689 °C'da parçalanarak C_6H_6 ve N_2 gazları ortamdan uzaklaşmıştır. Bozunma % 6.25 / 9.49 olarak gerçekleşmiştir. Son bozunma basamağında ise polimerik yapılar tamamen parçalanarak Fe_2O_3 ve C_3N_3 molekülleri bozunmadan kalmıştır. Bozunma sırasında C_6H_6 ve N_2 ortamdan uzaklaşmıştır. Bozunma toplam olarak % 38.65 / %46.72 olarak gerçekleşmiştir.

[{Fe(salen)}]-2,4,6-tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin **[{Fe(salen)}]-(NHQ-TRIPOD)**'un TGA/DTA diyagramına göre, bileşiğiin muhtemel bozunması. İlk olarak gaz halinde CO_2, N_2 ve C_2H_4 ortamdan uzaklaşmakta ve 304 ^oC'de % 29.14 / 402 C'de %31.48 kütle kaybı olduğu gözlenmektedir ve ikinci bozunmada gaz halinde CO_2 ortamdan uzaklaşmakta ve 556 ^oC'de olduğu gözlenmiştir. Toplam kütle kaybı %49.22 olarak tespit edilmiştir.

[{Cr(saloph)}]-2,4,6-tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin 'in **[{Cr(saloph)}]-(NHQ-C3)** veya [Fe(saloph)]-2,4,6-tris(5-aminometil-8-hidroksi kinolin)-1,3,5-triazin **[{Fe(saloph)}]-(NHQ-C3)'ün** TGA-DTA diyagramına göre, muhtemel bozunmalar. İlk basamakda 93.7 °C / 99.4 °C da fenolik bağların kırılmasıyla H_2O ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma % 3.77 / % 4.42 olarak gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağında ise Saloph yapısı 497 °C / 556 °C de bozunmaya uğrayarak C_2H_4 ve N_2 gazları ortamdan uzaklaşmıştır. Bozunma % 20.26 / % 29.13 olarak gerçekleşmiştir. Son bozunma basamağında 693.6 ^oC / 662 °C de ise Saloph un geri kalan kısmı parçalanarak Benzen molekülleri ortamdan uzaklaşmış ve geriye Fe_2O_3 ve 2,4,6-tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin yapısı kalmıştır. Bozunma %14.64 / % 9.24 olarak gerçekleşmiştir. 995 °C / 1008 °C de ise bozunma meydana gelmemektedir. Bu sıcaklıkta, bozunma sonucu oluşan maddelerden ne olduğu tespit edilemeyen maddelerin oluşması söz konusudur. Bozunma toplam olarak %38.67 / % 49.21 gerçekleşmiştir.

[{Cr(saloph)}]-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin 'nin **[{Cr(saloph)}]-(NHQ-C1)** TGA-DTA diyagramına göre, muhtemel bozunmalar gerçekleşmektedir. İlk basamakda 91.87 °C da fenolik bağların kırılmasıyla H_2O ortamdan uzaklaşmaktadır. Bozunma % 1.29 gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağında ise Saloph yapısı 259.53 °C da bozunmaya uğrayarak C_2H_4 ve N_2 gazları ortamdan uzaklaşmıştır. Bozunma % 4.12 olarak gerçekleşmiş. Saloph un geri kalan kısmı parçalanarak Benzen molekülleri ortamdan uzaklaşmış ve geriye Cr_2O_3 ve 2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin yapısı kalmıştır. Bozunma % 22.12 olarak gerçekleşmiştir. 889 °C da ise bozunma değil, bozunma sonucu oluşan maddeler ne olduğu tespit edilemeyen maddelerin oluşması söz konusudur. Bozunma toplam olarak % 27.41 gerçekleşmiştir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (s-Triazin) kullanıldı. s-Triazin, aseton ortamında 5-aminometil-8-hidroksikinolin literatürde verilen metotlara göre üç yönlü ve tek yönlü olarak bağlandı. Sonra Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri etanol ortamında [{Fe(Salen)$_2$O}], [{Fe(Saloph)$_2$O}], [{Cr(Salen)$_2$O}] ve [{Cr(Saloph)$_2$O}] ile reaksiyona tabi tutularak elde edildi.

Elde edilen tek yönlü triazin bileşiği 2-(3,4-dihidroksibenzimino)-4,6- diamino-1,3,5-triazin [{Fe(Salen)$_2$O}], [{Fe(Saloph)$_2$O}], [{Cr(Salen)$_2$O}] ve [{Cr(salen)$_2$O}] köprü kompleksleri ile etanol ortamında reaksiyona tabi tutularak yeni tek yönlü Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri elde edildi.

Elde edilen tek yönlü Fe(III) ve Cr(III) kompleksleri literatürde verilen metodlardan faydalanılarak çeşitli diaminler ile (etilendiamin, 1,4-fenilendiamin, benzidin, 4,4'-Diaminodifenilmetan, 4,4'-Diaminodifenil eter ve 1,5-Diaminonaftalin) dioksanlı ortamında polimerleştirildi.

Sonuç olarak, elde edilen üç ve tek yönlü ligandların, monomerik ve polimerik komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, ^{1}H-NMR spektroskopisi, TGA-DTA analizi ve magnetik sussebtibilite ölçümü teknikleri kullanılarak aydınlatıldı.

5.2 Öneriler

Çalışmanın devamı olarak yapılabilecek işlemler kısaca sentezlenen her lingandın, kompleksin ve polimerik yapıların UV ve Florometrik çalışmaları yapılabilir ayrıca dönüşümlü votametre ile yükseltgenme-indirgenme işlemleri sonucu elektrokimyasal çalışmalar yapılabilir

KAYNAKLAR

Acheson, R. M., 1975, "An Introduction to the Chemistry of Heterocylic Compounds", Third Edition, Wiley Interscience

Allan, J.R., Gardner, A.R., Mccloy, B. and Smith, W.E., 1992, "Structural and Thermal Studies of the Chlorocomplexes of Cobalt, Nickel and Copper with 2,6-Diaminopyridine and an Assessment of their Suitability as Antistatic Additives for Polyethylene", Thermoch. Acta, **208**, 125-131.

Anselmino, O., 1908, "Isomerism of Schiff Bases", Berichte, **40**, 3465-3474

Aykanat, Y. Ö., 2007. "Piridin türevli Schiff bazlarından bakır komplekslerinin sentezi,Yüksek Lisans Tezi", Anadolu Ünv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir

Azev, A, Y., Dülcks,T., Gabel,D., 2003, "Cyanuric and thiocyanuric esters as carriers of boron-containing fragments and their fragmentation in mass spectrometry", Tetrahedron Letters, **44**, 8689-8691

Baleizao, C., Garcia, H. 2006, Chem. Rev., **106**, 3987-4043.

Balkan, S., Tezcab, Aydoğan, C., 1986, "H-kelatları kütle spektrometresi ile Schiff bazlarında inceleme", Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, Istanbul, **3**, 68-89.

Bergstrom, F.W., 1944, Chem. Rew. , **35**, 156

Bilman, J. H. and Tai, K. M., 1958, "Reduction of Schiff bases, II. Benzhydrylamines and structurally related compounds", J. Org. Chem., **23**, 5355-539.

Birkett H. E., 2003, "Structural investigations of three triazines: solution-state NMR studies of internal rotation and structural information from solid-state NMR, plus a full structure determination from powder x-ray diffraction in one case", Magnetic Resonance in Chemistry, **41**, 324–336.

Blower, P. J., 1998, "Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting", Transition Met. Chem., **23**, 109–112.

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.

Brückner H, Westhauser T., 2003. "Chromatographic determination of L- and D-amino acids in plants." Amino Acids, **24**, 43-55.

Brzozowski Z, Saczewski F., 2002. "Synthesis and antitumor activity of novel 2-amino-4-(3,5,5-trimethyl-2-pyrazolino)-1,3,5-triazine derivatives" Eur J Med Chem. **9**, 709-20

Chattopadhyay, S., Bocelli, G., Cantoni, A. and Ghosh, A., 2006, "A novel copper(II) complex with a pendant Schiff base: An unprecedented monodentate bonding mode of the potentially tridentate ligand", Inorganic Chemica Acta, **359**; 4441-4446

Chen, C. N., Shi, J., Tang, C. W. 1998, Coord. Chem. Rev., **171**, 161.

Craig, J., C., Pearson, P., E., 1971, "Potential antimalarials. 7. Tribromomethylquinolines and positive halogen compounds", J. Med. Chem., **14**, 1221-1222.

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

Demirelli, H., 2001, " Glisin ve salisilaldehitten oluşan Schiff bazının oluşum ve protonasyon dengelerinin spektrofotometrik ve potansiyometrik metotla incelenmesi", G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, **21**, 103-111.

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

Erk, B. and Baran,Y., 1990" Kinetict of Complexation of the Schiff Base (DMAPS) with Copper(II) and Silver(II) in Methanol", Chim. Acta Turc., 18.

Fan, L., Zhu, W., Li, J., 2004, "New red-light emitting metal complex based on asymetric perylene bisimide and 8-hydroxyquinoline dyads". Synthetic Metals, **145**, 203-210.

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

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.

Ford,W.E. and Rodgers, A.J., 1994, "Interfacial Electron Transfer in Colloidal SnO2 Hydrosois Photosensitized by Electrostatically and Covalently Attached Ruthenium(II) Polypyridine Complexes", J. Physc. Chem., **98**, 3822.

Friend, R. H., Greenham, N. C. 1996, In Physical Properties of Polymers Handbook; Mark, E., Ed.; AIP: Woodbury,; pp 479-487

Gamez, P., Hoog, D.P., Dressen W.L. and Reedijk, J., 2002, "New polydentate and polynucleating N-donor ligands from amines and 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine", Tetrahedron Letters, **43**, 6783-6786

Garnovskii, A. D., Nivorozhkin, A. L. and Minkin, V. I., 1992, "Ligant Environment and the Structure of Schiff Base Adducts and Tetracoordinated Metal-Chelates", Coord. Chem. Rev., **126**, 1-69.

Gottieb, D., Shaw, P.,D., 1967. Antibiotics II, Biosynthesis. Spiringer Verlag Inc., New York. p.105.

Grabaric, Z., Lazarevic, Z. and Koprivanac, N., 1993, "Simultaneous 1st-Derivative Spectrophotometric Determination of Nickel and Manganese Complexes with 2-(2-Pyridylmethyleneamino)Phenol", Anal. Lett., **26**, 2455-2471.

Graham Solomons, T.W. and Fryhle, C.B., 2002. Organik Kimya, Literatür Yayıncılık Dağıtım (Çeviri Editörleri: Okay, G. ve Yıldırır, Y.), Birinci Baskı, İstanbul.

Gu, H., Ma, H.M. and Liang S.C, 2001, "A novel water-soluble fluorescent probe for the determination of methylamine", J. Anal. Chem., **371**, 570.

Gündüz, T., 1998. Koordinasyon Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.

Hadjoudis, E., Moustakali, M., I., and Xexakis, J., 1979. "Effect of cristal and molecular structure on the thermochromismand photochromism of some salicylidere-2-aminopyridines"', Srael J. Chem., **21**, 202-207.

Harper, G.B., 1975, "Resuable Glass-Bound pH Indicators", Analytical Chem., **47**, 348.

Hart, H., Hart, D., Craine, E., 1998, "Organic Chemistry", Ninth Edition, Çeviri Editörü Tahsin Uyar, Palme Yayıncılık, Ankara

Haval, P, K., Mhaske,B,S., Argade,P,N., 2005. "Cyanuric chloride: decent dehydrating agent for an exclusive and efficient synthesis of kinetically controlled isomaleimides", Tetrahedron, **62**, 937-942.

Havyalı, Z., 2005, "Bazı yeni imin bileşiklerinin sentezi ve spektroskopik yöntemlerle yapılarının aydınlatılması" B.A.Ü. Fen Bil. Dergisi **2**, 14-17.

Helmut, S., 1976, Metal Ions in Biological Systems, Marcel Dekker Inc., pp 2-50, New York.

Hendawy, A. M. Alkubaisi, A.H., 1993, "Ruthenıum(II) complexes of O,N-donor Schiff base ligands and Their use as catalytic organıc oxidants", Polyhedron, **12**, 2343-2350.

Hu, T.Q., Osmond, D.A. and Schmidt, J.A., 2004, "Design, Synthesis and Fibre-Reactivity Study of A Water, Soluble, Monochloro-s-triazinly Hindered Nitroxide on Mechanical Pulps", Poly. Degr. Stability, **83**, 547.

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

İkizler, A., 1996, "Heterohalkalı Bileşikler", II. Baskı, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon.

İkizler, A., İkizler, A., Yüksek, H., Serdar, M., 1997, "Syn. And antitümer activities of some 4,5-Dihidro-1H-1,2,4-triazol-5-ones",Acta Pol Pharm., **54**, 363-70.

Jampilek, J., Dolezal, M., Kunes, J., Buchta, V., Kralova, K., 2005, "Investigating the Antiproliferative Activity of Quinoline-5,8-Diones and Styrylquinolinecarboxylic Acids on Tumor Cell Lines".,Med. Chem.,**1**, 591.

Janietz, D., Goldmann, D., Schmidt C. and Wendorff J.H., 1998, "Liquid Crystalline 1,3,5-Triazine Incorporating Rod-Like azobenzene Sub-Units", Liquid Crystals, **25**, 711.

Janzen, G.J., Bancroft, E.E. and Blount, H.N., 1979, "Spin Trpping with Covalently Immobilizied α-Phenyl-N-[(1-hydroxy-2-methyl)-2-propyl] Nitrone", J. Pys. Chem., **84**, 557.

Kannan P Naicker, 2004, "Synthesis and anti-HIV-1 activity of 4-[4-(4,6-bisphenylamino-1, 3 and 5triazin-2-ylamino)-5-methoxy-2-methylphenylazo]-5-hydroxynaphthalene-2,7-disulfonic acid and its derivatives" Bioorganic & Medicinal Chemistry., **12**, 1215–1220.

Karataş, E., 2007. "s-triazin bileşiklerinin polimerik ve monomerik Schiff bazlarının sentezi ve komplekslerinin incelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enst., Konya

Karatas, E ve Uçan, H.İ., 2011. "The Synthesis and Characterization of s-Triazine-Cored and [Fe(III)Salen]-Capped Polymer Complexes". J. Inorg. and Organomet. Poly. and Materıals., **21**, 688-693.

Kelley, T.W., P.F. Baude, C. Gerlach, D.E. Ender, D. Muyres, M.A. Haase, D.E. Vogel, and S.D. Theiss, 2004, "Recent progress in organic electronics: Materials, devices, and processes", Chem. Mater., **16**, 4413-4422.

Koç, Z. E., 2006, "Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Koç. Z. E. ve Uçan H. İ., 2007, "Complexes of iron(III) Salen and Saloph Schiff bases with bridging 2,4,6-tris(2,5-dicarboxyphenylimino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazine and 2,4,6-tris(4-carboxyphenylimino-4'-formylphenoxy)-1,3,5-triazine" Trans. Met. Chem., **32**, 597–602

Koç, Z.E, 2010, "Complexes of Iron (III) and Chromium (III) Salen and Salophen Schiff Bases with Briding 1,3,5-Triazine derived Multidirectional Ligands"., J. Heterocyclic Chem. **48**, 769.

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

Kraft, A., Grimsdale, A.C., Holmes, A.B., 1998, "Electroluminescent Conjugated Polymers—Seeing Polymers in a New Light", Angew. Chem.Int. Ed. Engl., **37**, 402-428.

Kroschwitz, I. J., Grant, H. M., 1992, "Encylopedia of Chemical Technology", Fourth Edition, John-Wiley Publication.

Lavoie, E. J., Adamas, E. A., Shigematsu, A., Hoffmann, D., 1983, "Tumor-initiating activity of quinoline and methylated quinolines on the skin of SENCAR mice", Carcinogenesis, **4**, 1169.

Ledbetter, J. W., 1982, "Resonance Raman spectra of the tautomers of pyridoxal and salicylaldehyde Schiff bases", J. Phys. Chem. **86**, 2449-2451.

Lee, C.J., Lee, J.S. and Chang, J.Y., 2002, "Synthesis of a Polymerizable Discotic Liquid Crystalline Compound with a 1,3,5-Triazine Core", Tetrahedron Letters, **43**, 3863.

Liang, H., Asif, A., and She, W., 2005, "Termal degradation and flame retardancy of a novel methacrylated phenolic melamine used for UV curable flame retardant coatings", Polym. Degrad. Stabil., **87**, 495-501

Li, L., Xu, B., 2008," Synthesis and characterization of 5-substituted 8-hydroxyquinoline derivatives and their metal complexes", Tetrahedron, **64**,10986–10995

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

Mahler , J. and Rafler, G., 1999, "Madified Melamine Resins for Optical Applications", Optical Materyals, **12**, 363.

Manske, R.H.F., 1942, Chem. Rew., **30**, 113

Marck, H. F. 1980, Kırk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **3**, 468.

Marks, T.J., Zhu, P., Kang, H., Facchetti, A., Evmeneko, G. and. Dutta, P., 2003, "Vapor Phase Self-Assembly of Electrooptic Thin Films via Triple Hydrogen Bonds", J. Am. Chem. Soc., **152**, 11496.

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

Metzler, C.M., Cahil, A. and Metzler, D.E., 1980, "Equilibriums and absorption spectra of Schiff bases", J. Am. Chem. Soc., **102**, 6075-6082.

Miessler, G. L. Va Terr, D.A., 2002, İnorganik Kimya, Çev. ED. Nurcan Karacan ve Perihan Güngör, Palme Yayıncılık, Adana

Nangia A., Jetti, R.K.R., Thallapally, P.K., Xue, F. and Mak, T.C.W., 2000, "Hexagonal Nanoporous Hosty Structures Based on 2,4,6-Tris-4-(halo-phenoxy)-1,3,5-triazines (Halo = Chloro, Bromo)", Tetrahedron, **56**, 6707.

Nath, M. and 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", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., **25**, 1529- 1547.

Niementowski, S.V., 1907, Ber., 40, 4285.

Obalı Y.A., Ucan, H.İ., 2012, "Aromatic Chromophore-Tethered Schiff Base Ligands and Their Iron(III)/Chromium(III) Salen and Saloph Capped Complexes", J Fluoresc., **22**, 1357-1370.

Orgel, L.E., 1960, An Introduction to the Transition-Metal Chemistry Ligand Field, p.300

Orthmer, K., 1968. Encyclopedia of Chemical Technology. 2nd Edn., **16**, 795-804.

Oskay, E., 1990. Organik Kimya, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, A-42, 243.

Özbülbül A., 2006, "Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schıff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu", Yüksek Lisans Tezi, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana

Öztürk, N.S., 1998, "Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması", Doktora Tezi, İ.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Qian, Y., Gu, Y., Chen, L., Shi, L., Ma, J. andYang, Z., 2003, "Synthesis of C3N4 and Graphite by Reacting Cyanuric Chloride with Calcium Cyanamide", Letter to the Editor / Carbon, **41**, 2653.

Quiroga, J., Portilla, J., Serrano, H., Abonia, R., Insuasty, B., Nogueras, M., Cobo, J., 2007, "Regioselective Synthesis of Fused Benzopyrazolo[3,4-b]quinolines Under Solvent-free Conditions", Tetrahedron Lett., **48**, 1987-1990.

Parashar, R.K., Sharma, R.C. and Mohan, G., 1990, "Biological-Activity of Some Schiff-Bases and their Metal-Complexes", Biolg. Trace Elem. Res., **23**, 145-150.

Patel, H., V., Vyas, K., V., Fernandes, P., S., 1990, "Synthesis of substituted 6-(3',5'-dimethyl-1H-pyrazol-1 -yl)quinolines and evaluation of their biological activities", Indian J. Chem. Sec. B., **29B**, 836.

Patel P.M., Patel S.K., Patel K.C., 2000, "Synthesis and chracterization of polyesters based on s-triazine", Eur. Polym. J., **36**, 861-865.

Paul, P., Tyagi, B., Bilakhiya, K.A., Dastidar, P. and Suresh E., 2000, "Metal-Assited Unusual Hydroxylation at the Carbon Atom of the Triazine Ring in Dinuclear Ruthenium(II) and Osmium(II) Complexes Bridged by 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine: Synthesis, Structural Characterization, Stereochemistry, and Electrochemical Studies", Inorg. Chem., **39**, 14.

Peng, R., Wang, F., ve Sha, Y., 2007, "Synthesis of 5-Dialkyl(aryl)aminomethyl-8-hydroxyquinoline Dansylates as Selective Fluorescent Sensor for $Fe3^{+}$" Molecules,**12**, 1191-1201.

Pfeiffer, 1932, Trcyclische orthokondesierte Nebenvalenzringe, Ann. Chem.,492, 81

Pilkington, N.H. and Robson, R., 1970, "By reaction of 5-methylisophthalaldehyde with 1,3-diaminopropane in the presence of various metal salts the following complexes have been isolated" J. Chem., **23**, 2225

Reynolds, G.A., and Hauser, C.R., 1955, Org. Syn., Coll., **3**, 593.

Salman, S. R., Forront, R. D. and Lindon, J. C., 1991, "Studıes of tautomerısm in 2-hydroxynaphthaldehyde Schiff-bases by multınuclear magnetıc-resonance", Spektrosc. Lett., **9**, 1071-1078.

Schaefer, F.C., Thurston, J.T. and Dudley, J.R., 1951, "Cyanuric Chloride Derivatives. IV. Aryloxy-s-triazines"J. Am. Chem. Soc., **73**, 2990.

Schiff, H., 1869. Untercuhungen Über Salicinderivate, Ann. Chem., **150**, 193-200

Sessler, J. L., Melfi, P. J., Pantos, G. D., 2006, Coord. Chem. Rev., **250**, 816-843.

Singh, P., Kaur, P., Luxami, V., Kaur, S., Kumar, S., 2007, "Syntheses and Anti-cancer Activities of 2-[1-(indol-3-yl-/pyrimidin-5-yl-/pyridine-2-yl-/quinolin-2-yl)-but-3-enylamino]-2-phenyl-ethanols", Bioorganic & Med. Chem., **15**, 2386-2395.

Skraup, Z. H., 1880, " Eine Synthese des Chinolins", Berichte, 13, 2086.

Smith, K, Hammond, M.E.W., James, D.M., Ellison, I.J. and Hutchings, M.G., 1990, "Regiospecific Synthesis of 1-Substituted 1,2,4-Triazoles by Reaction of 1,2,4-Triazole with Aldehydes", Chem. Lett., **3**, 351-354.

Srinivas, K., Srinivas, U., Jayathirtha, R., Bhanuprakash, K., Kishore, K.H. and Murty, U.S.N., 2005, "Synthesis and Antibacterial Activity of 2,4,6-tri Substituted s-Triazines", Bio. & Med.Chem. Let., **15**, 1121.

Srinivas, K., Srinivas,U., Bhanuprakash,K., Harakishore,K., Murthy.N,S,U., Rao,J,V., 2006, "Synthesis and antibacterial activity of various substituted striazines", European J. Medicinal Chem., **41**, 1240-1246.

Sukhova, N., M., Lidak, M., Zidermane, A., Pelevina, I., S., Voronia, S., S., 1989. Khim-Farm. Zh., **23**, 1226.

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

Şahin, M., 2007, "Kitosanın Schıff Baz Türevlerinin Sentezi ve Metal Komplekslerini İncelenmesi", Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya

Takagı, K., Hattori, T., Kunisada, H. and Yukı, Y., 2000, "Triazine Dendrimers by Divergent and Convergent Methods", J. Poly. Sci. Part A: Poly. Chem., **38**, 4385.

Tang, C. W., VanSlkyke, S. A., Chen, C. H., 1989, "Electroluminescence of doped organic thin films", J. Appl. Phys., **65**, 3610.

Tunalı, N. K. ve Özkar, S., 1999. Anorganik Kimya, Gazi Kitapevi Yayınları, Ankara.

Uysal, Ş., 2008, "Üç Yönlü Ve Polimerik Schiff Bazlarinin Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi", Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya

Wahren, M., 1964, Tetrahedron, **20**, 2773

Wang, Z., Wu, Z.S., Yen, Z.H., Le, Z.F., Zhu, X.D and Huang, Q.H., 1994, "Synthesis, Characterization and Antifungal Activity of Copper(II), Zinc(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes Derived from 2-Chlorobenzaldehyde and Glycine", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., **24**, 1453-1460.

Wang, Z.G., Sui, Y., Liu, 1999, "Study on side-chain second-order nonlinear optical polyimides based on novel chromophore-containing diamines. I. Synthesis and characterization" Poly. Chem., **37**, 4330.

Wade, L. G.,1999. Organic Chemistry,. 818-819.

Wu, W., and Yong, C.Q., 2004, "Statistical analysis of the performance of the flame retardant finishing system consisting of a hydroxy-functional organophosphorus oligomer and the mixture of DMDHEU and melamine-formaldehyde resin" Polym. Degrad. Stabil., **85**, 623-632

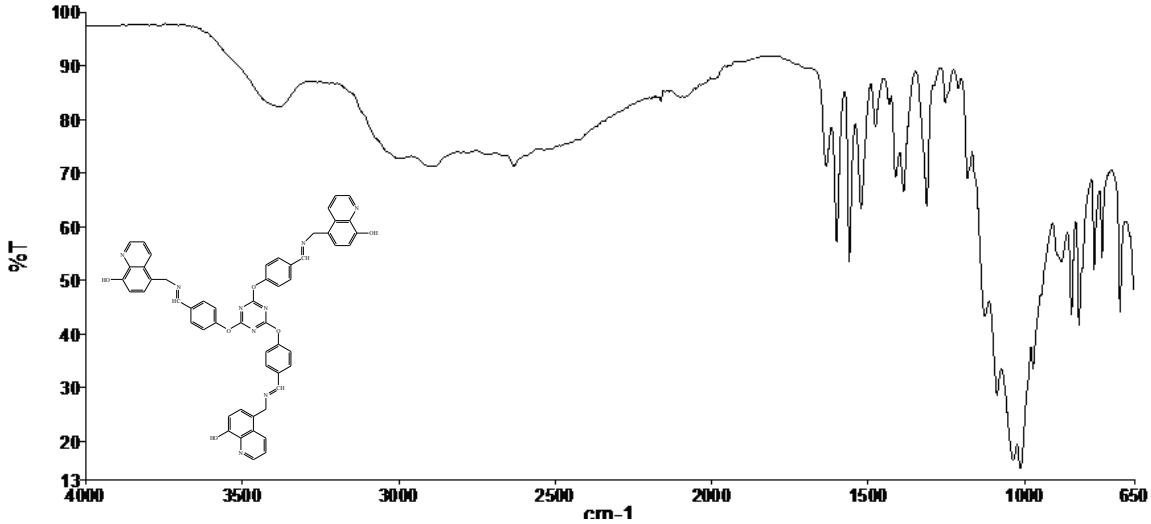
Yüksel, M. and Bekaroğlu, Ö., 1982, "Some Transition-Metal Complexes of N-(Glycyl)-O-Picoylamine and its Schiff-Base", Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem., **12**, 911-922.

Zencir, S., 2005, "Diazolu ve Schiff bazlı kaliks[4]aren bileşikleri ve metal kompleksleri", Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniveristesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Pamukkale.

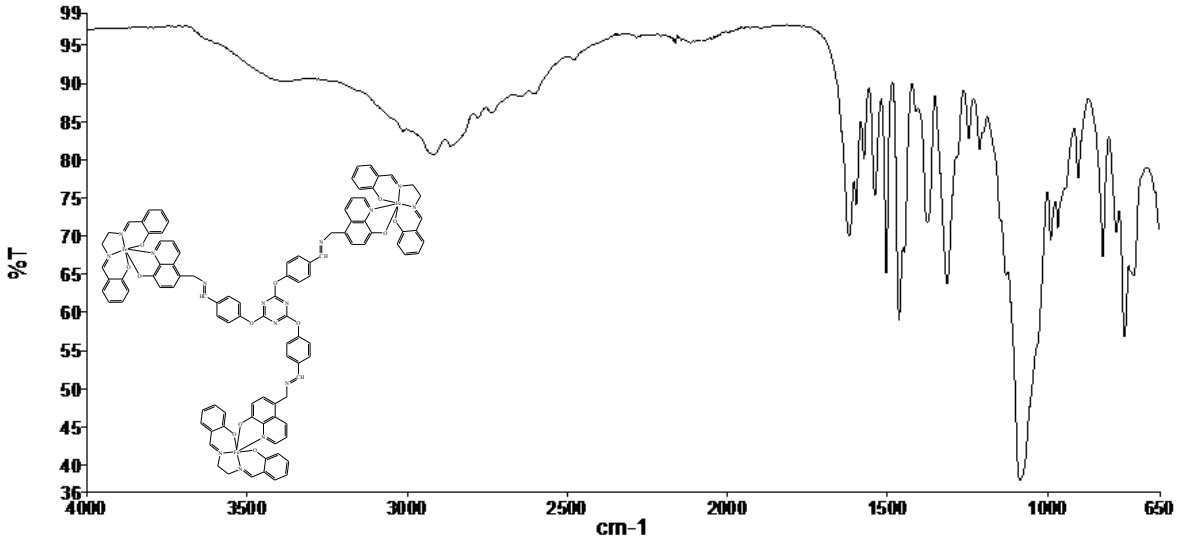
Zheng, M., Xu,C., Ma,J., Sun,Y., Du,F., Liu,H., Lin,L., Li,C., Ding,J., Chen,K., Jiang,H., 2006. "Synthesis and antitumor evaluation of a novel series of triaminotriazine derivatives" Bioorganic&Medicinal Chemistry., **15**, 1815-1827

EKLER Elde Edilen Bileşiklerin Spektrumları

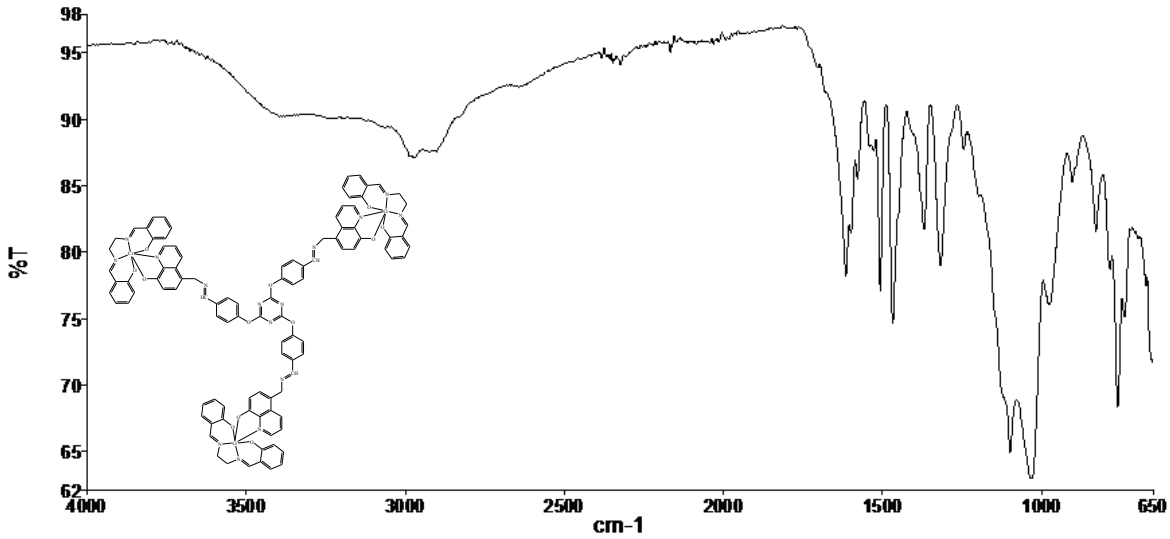
EK-1 Elde Edilen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



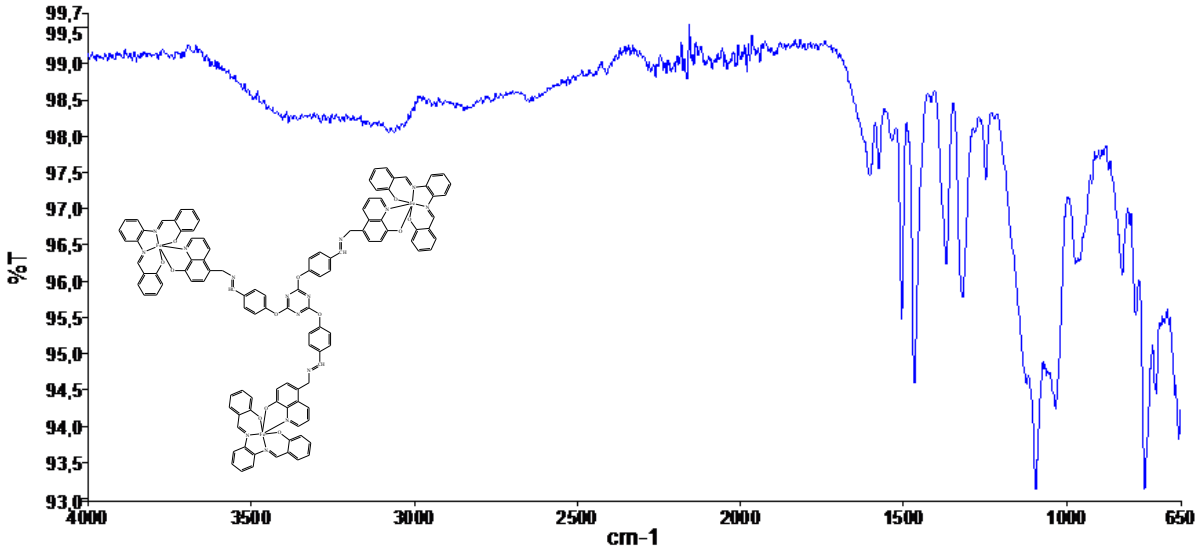
2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (NHQ-TRIPOD) FT-IR Spektrumu



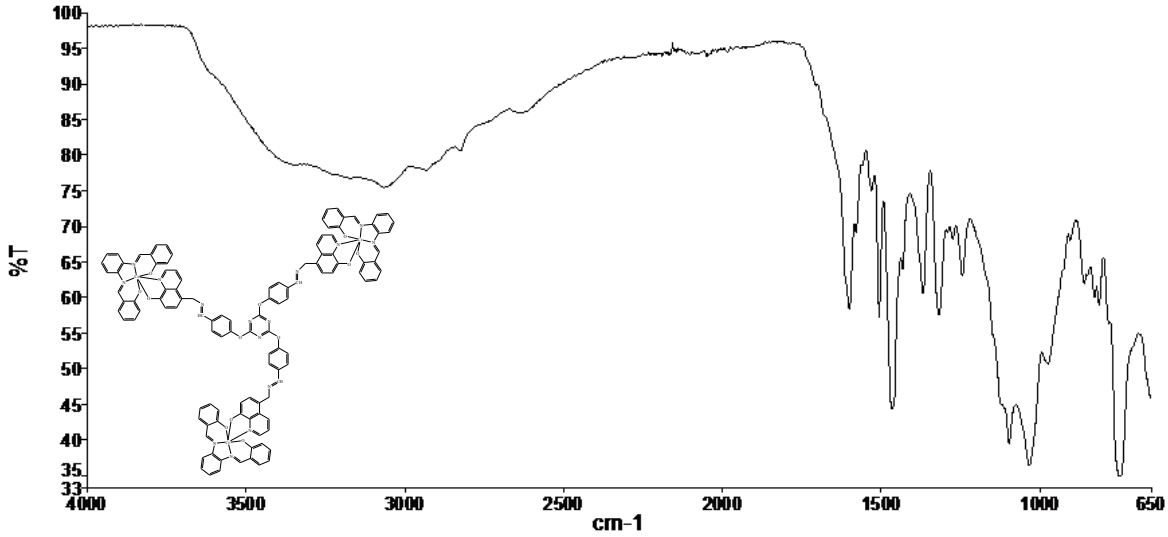
[Fe(salen)]-2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in FT-IR Spektrumu



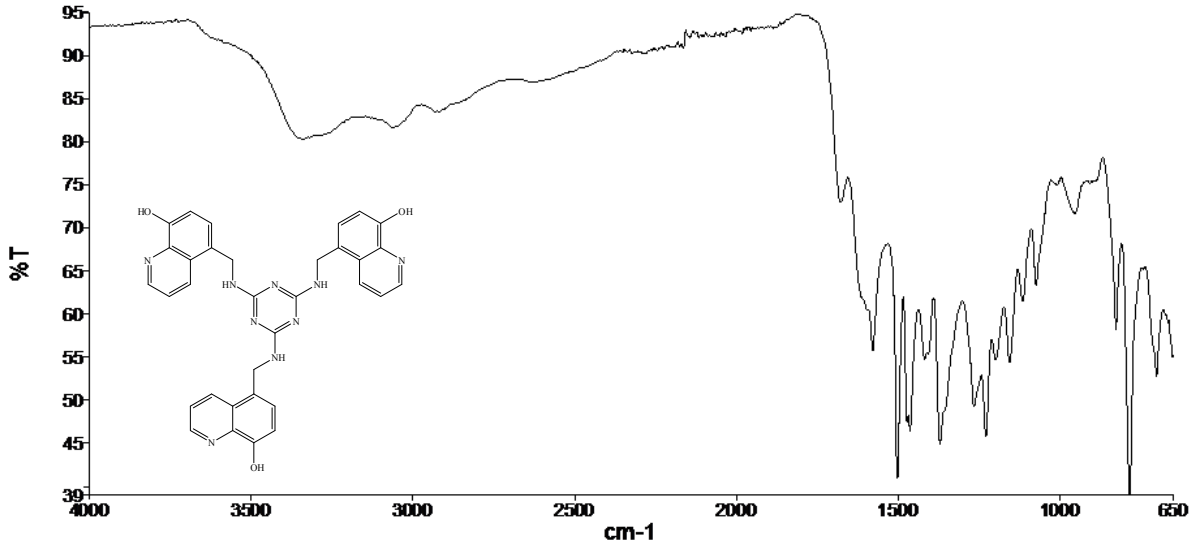
[Cr(salen)]-2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in FT-IR Spektrumu



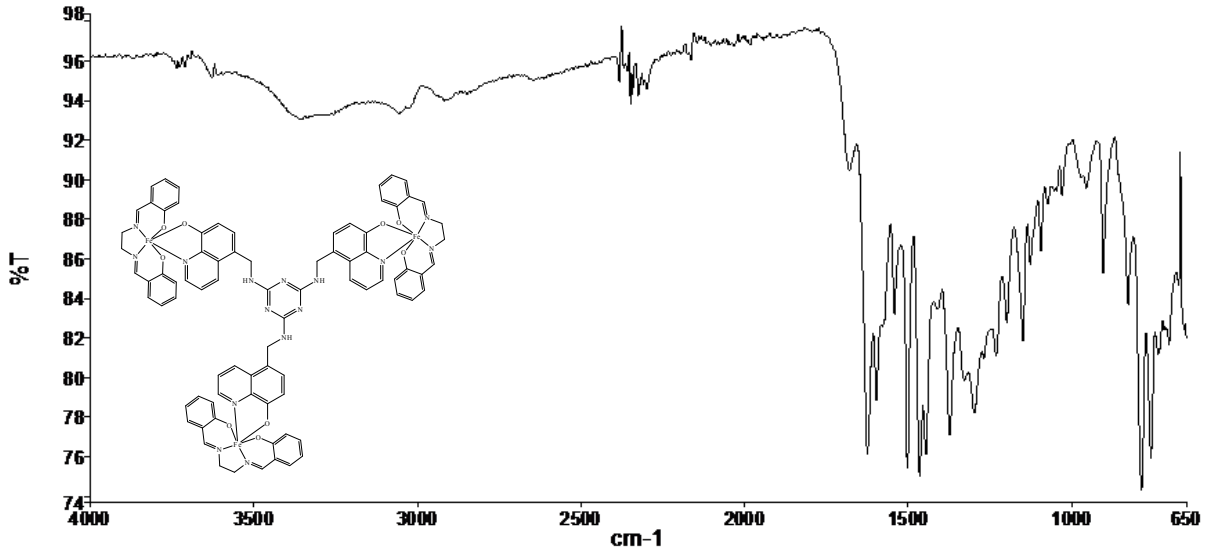
[Fe(saloph)]-2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in FT-IR Spektrumu



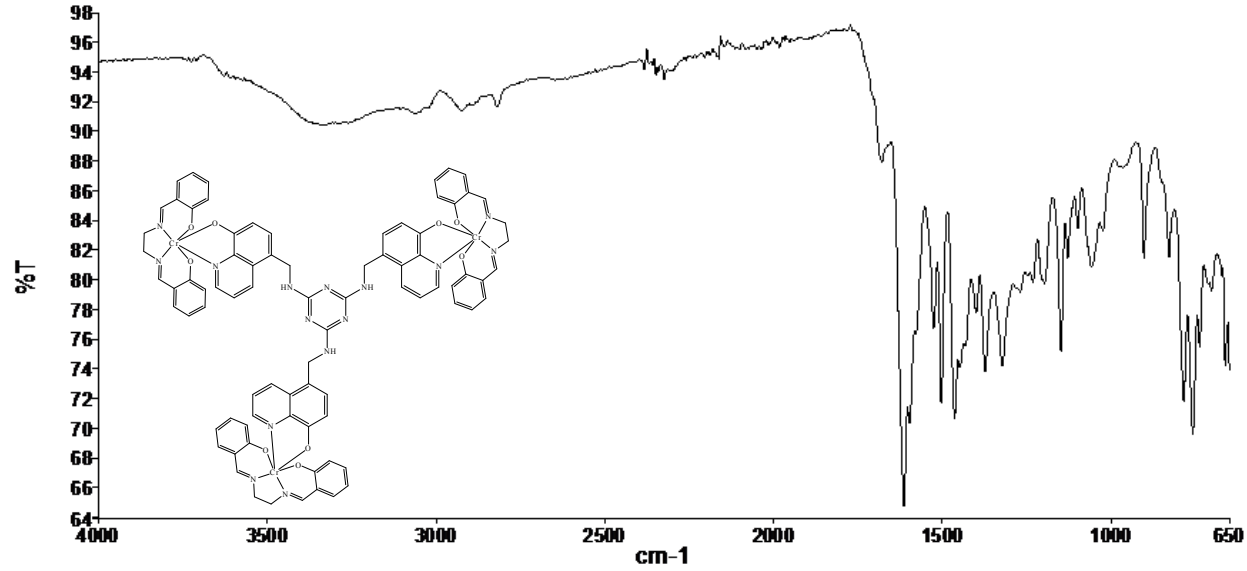
[Cr(saloph)]-2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in FT-IR Spektrumu



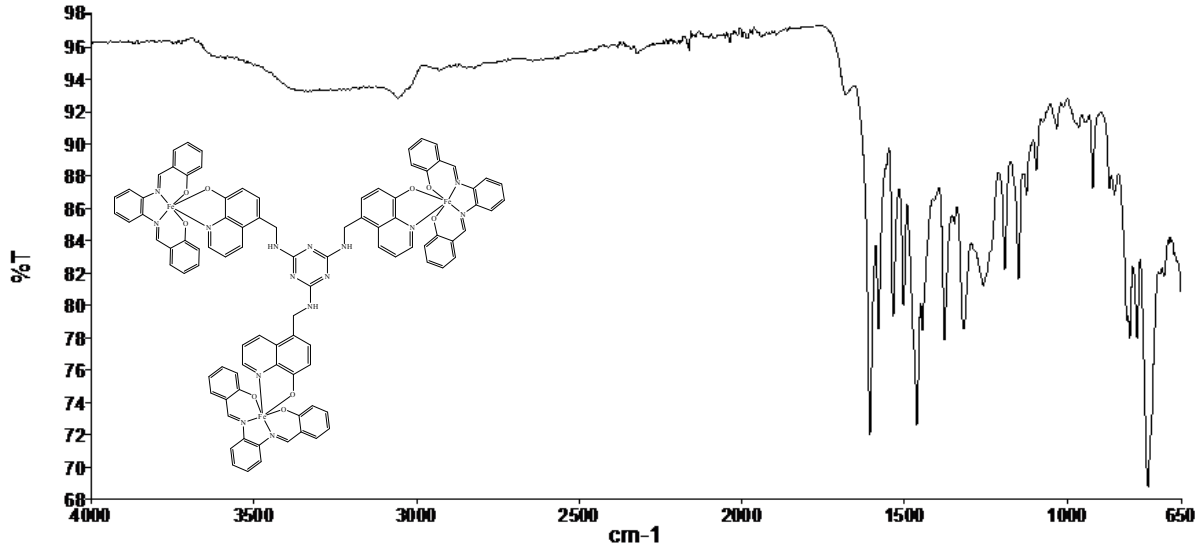
2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in (NHQ-C3) FT-IR Spektrumu



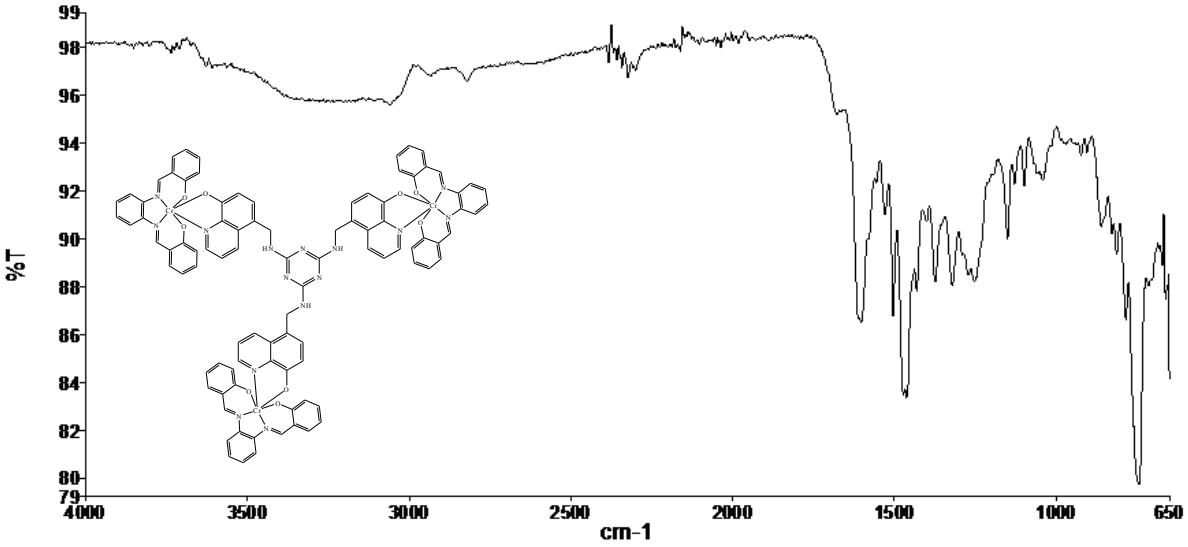
[Fe(salen)]-2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in FT-IR Spektrumu



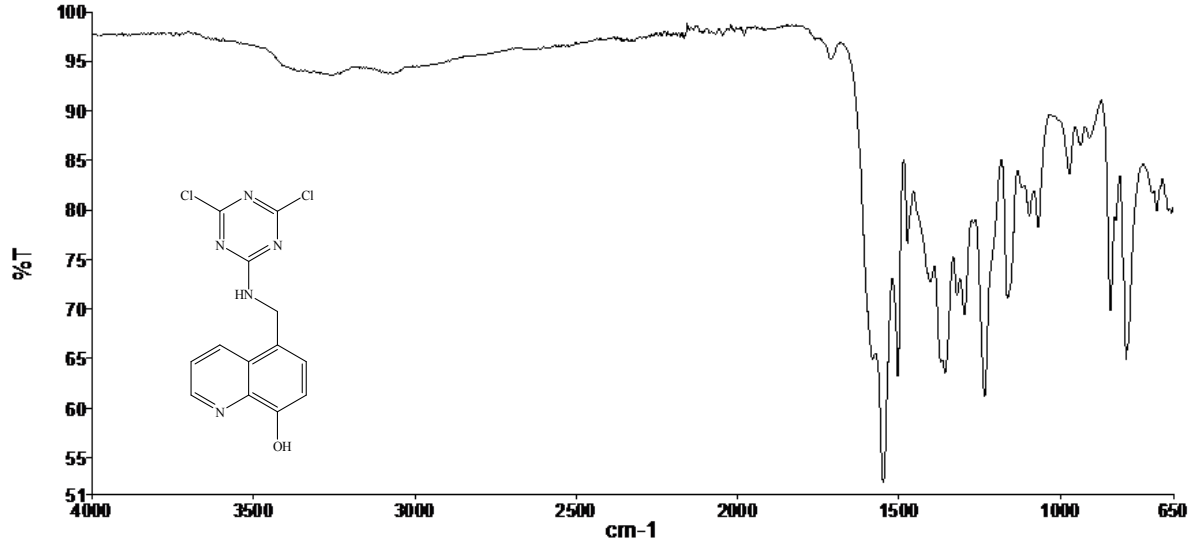
[Cr(salen)]-2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in FT-IR Spektrumu



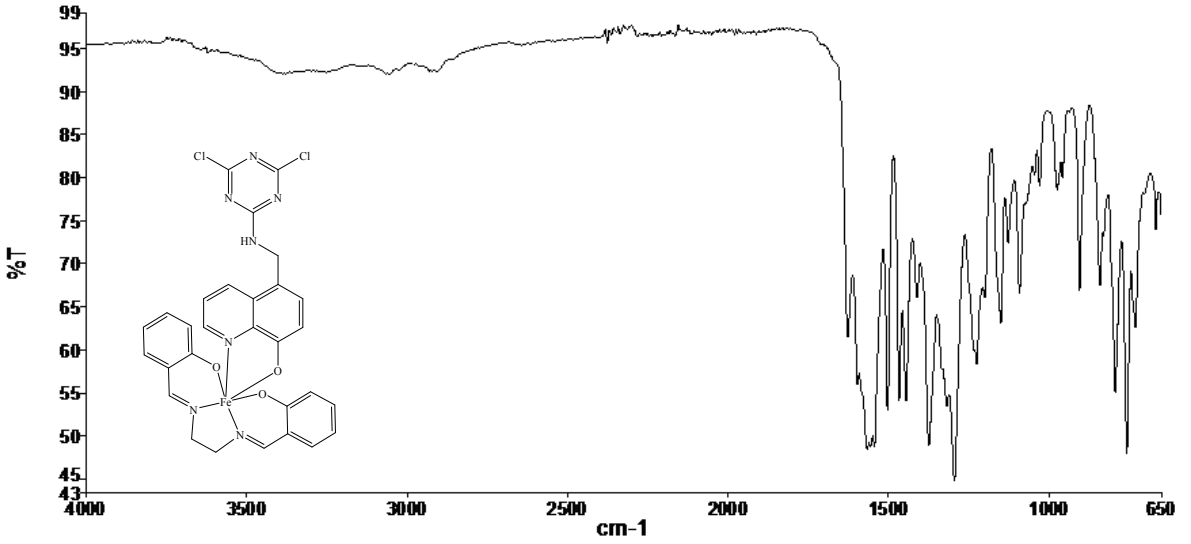
[Fe(saloph)]-2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in FT-IR Spektrumu



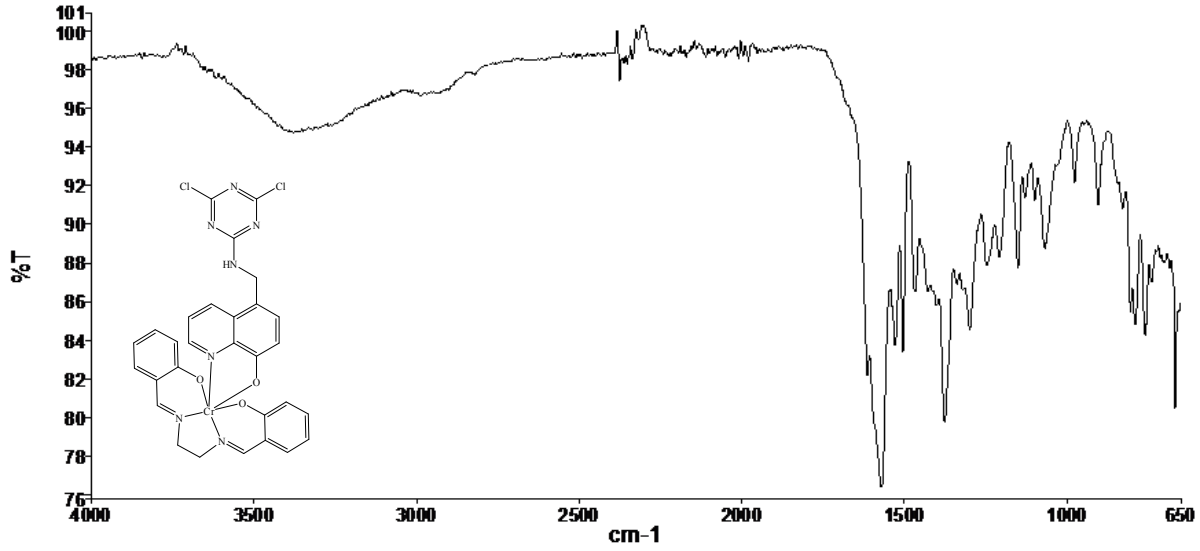
[Cr(saloph)]-2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in FT-IR Spektrumu



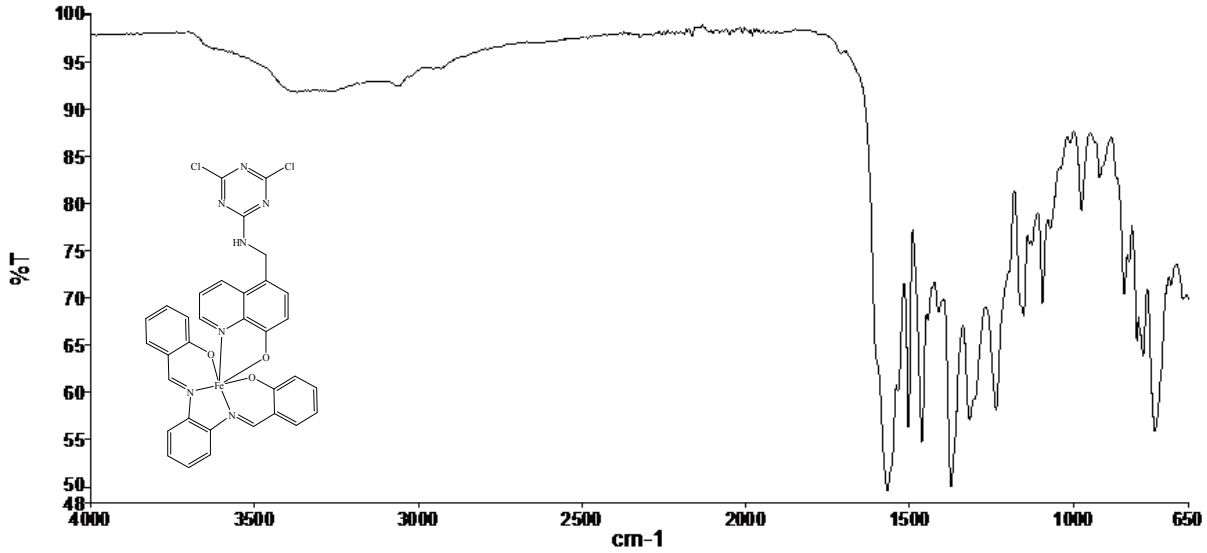
2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin (NHQ-C1) ‘in FT-IR Spektrumu



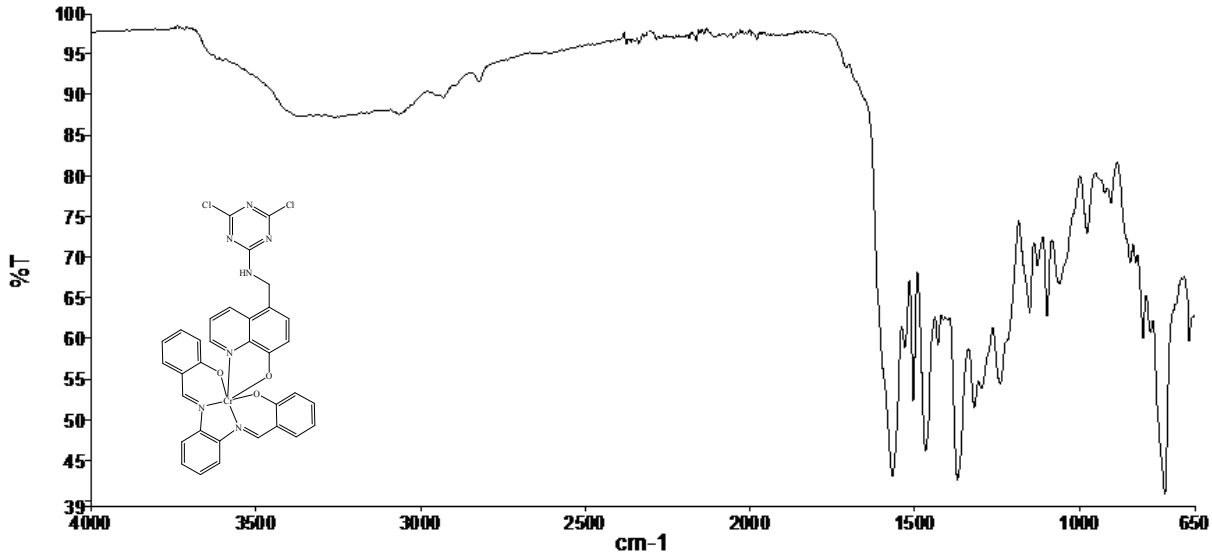
[Fe(salen)]-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin’in FT-IR Spektrumu



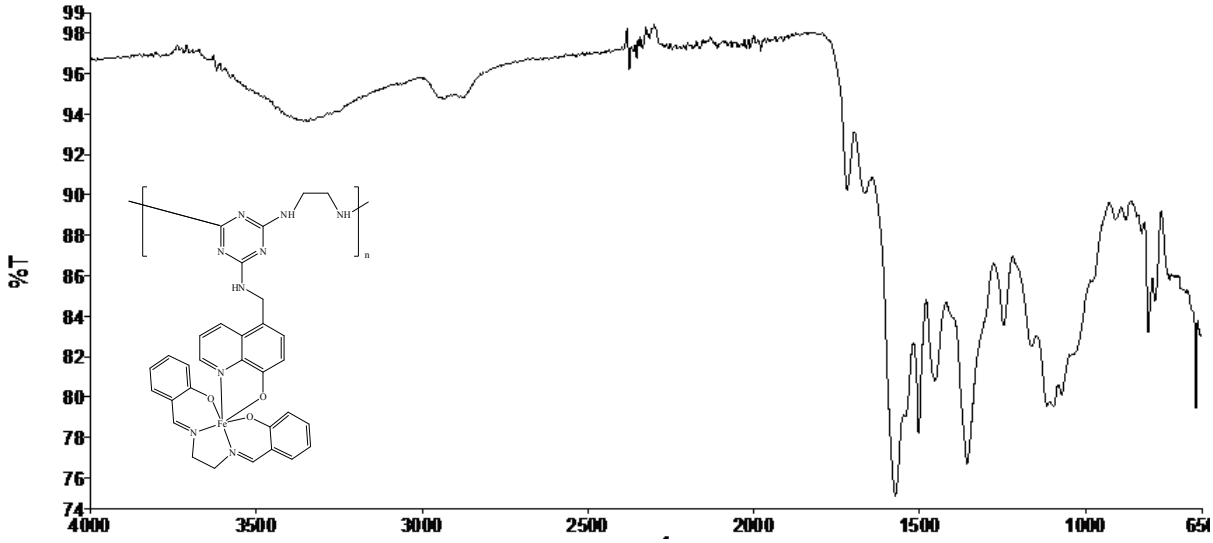
[Cr(salen)]-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin'in FT-IR Spektrumu



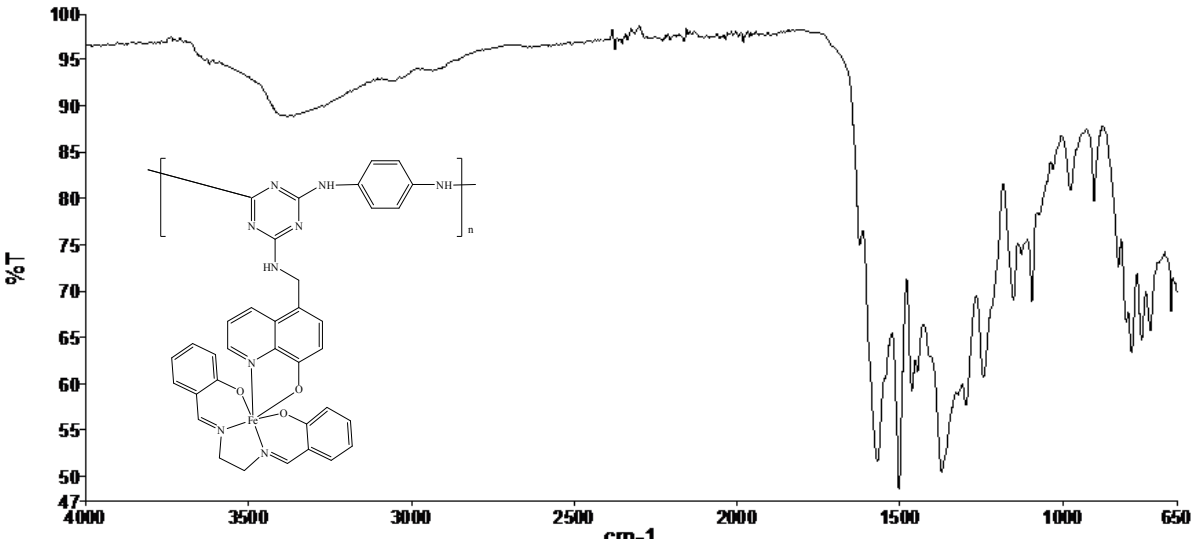
[Fe(saloph)]-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin'in FT-IR Spektrumu



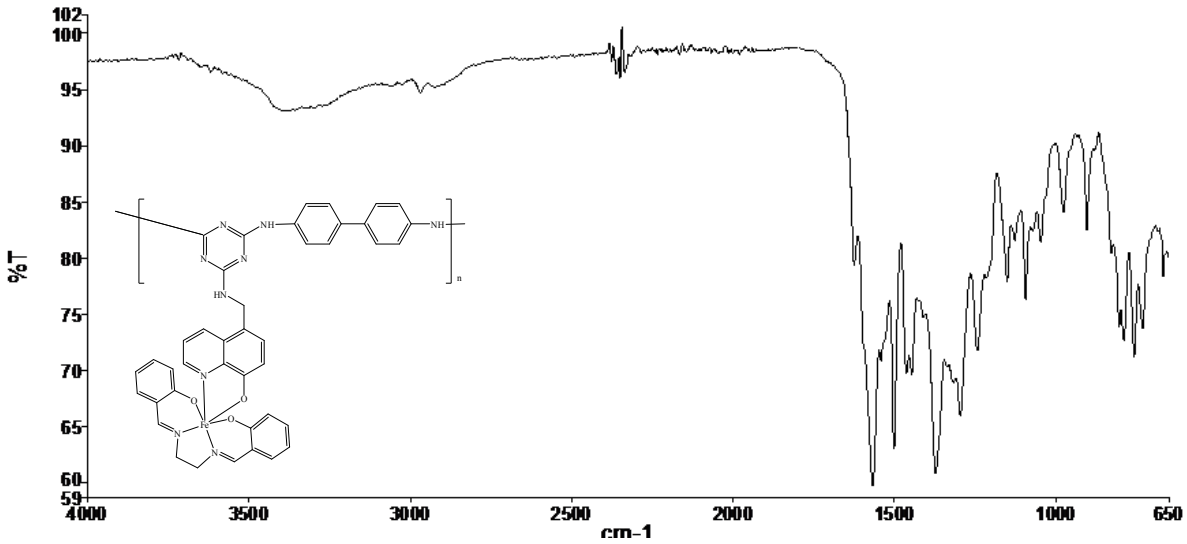
[Cr(saloph)]-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin'in FT-IR Spektrumu



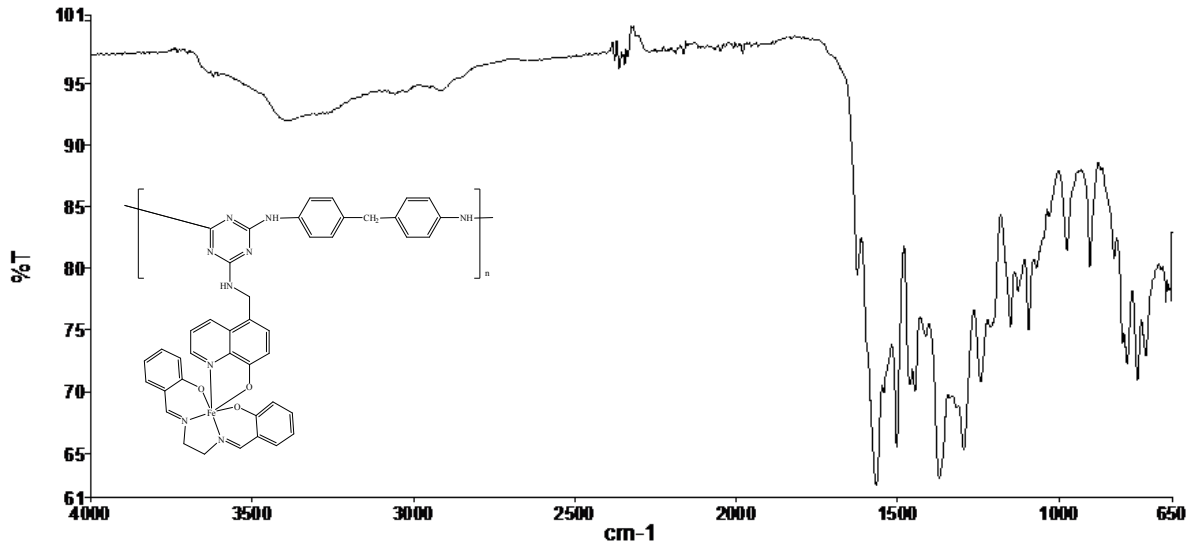
Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



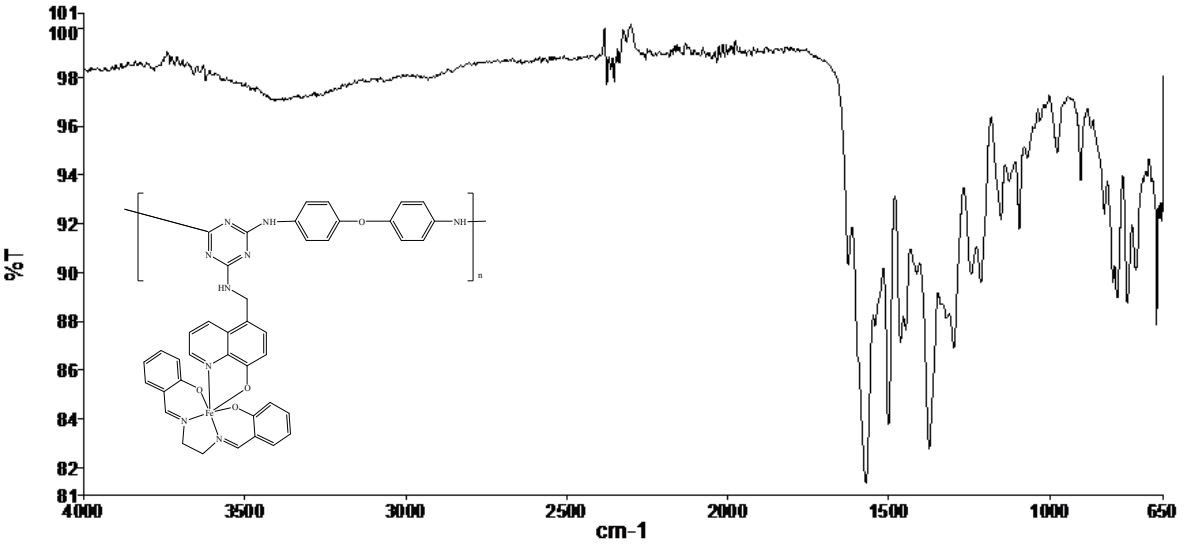
Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



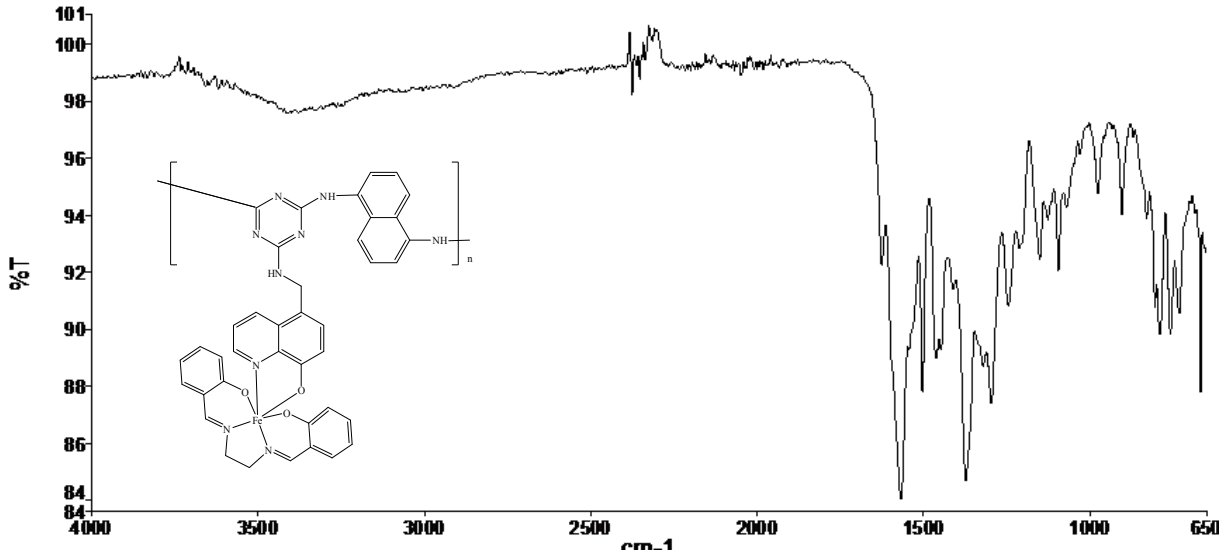
Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(Benzidin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



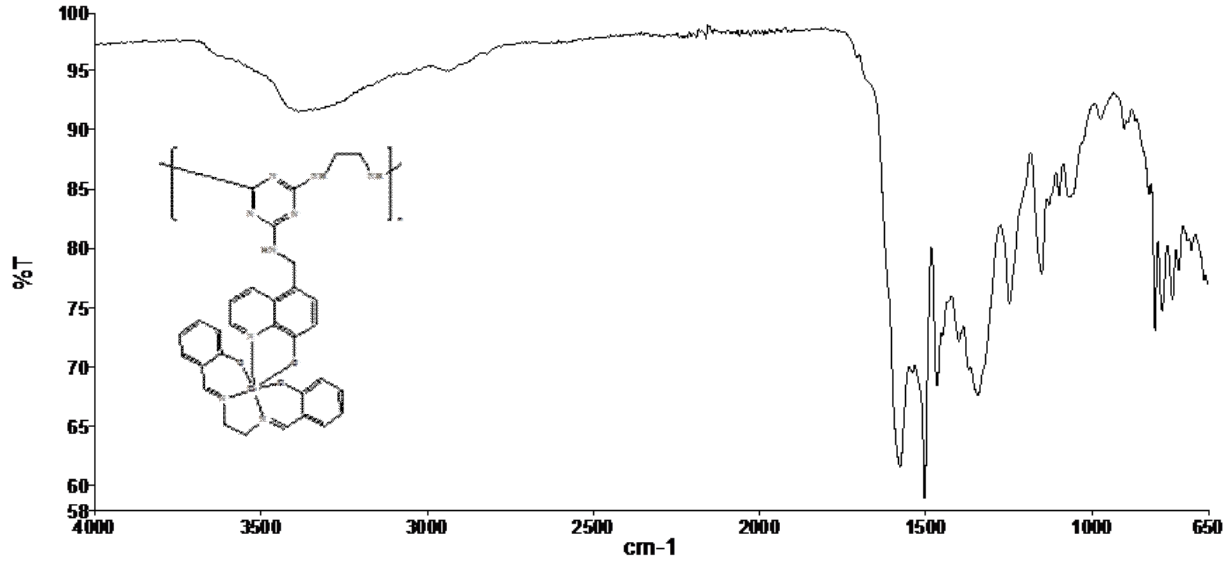
Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



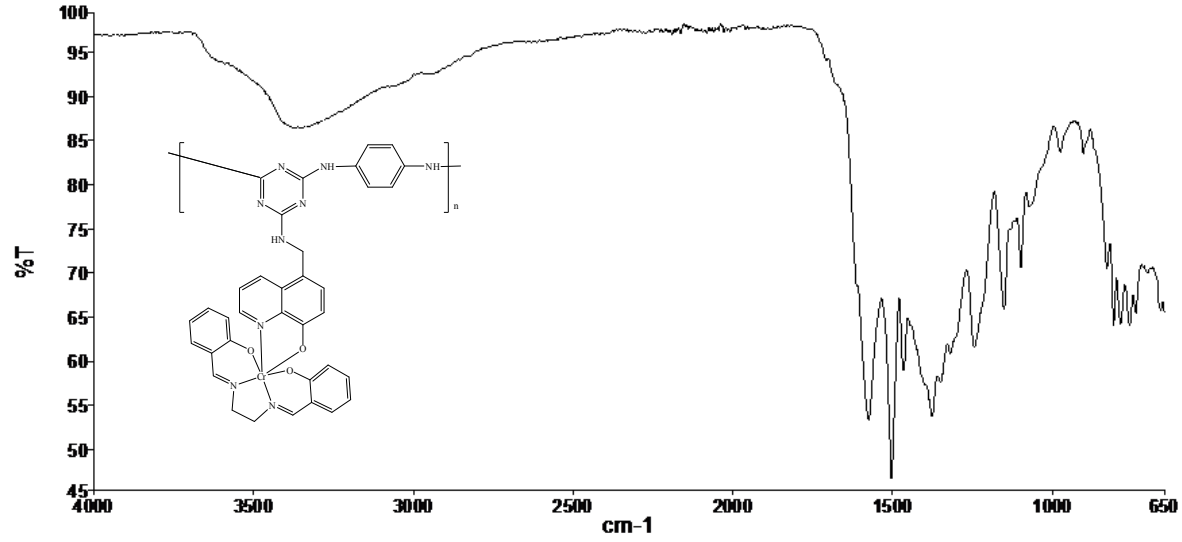
Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



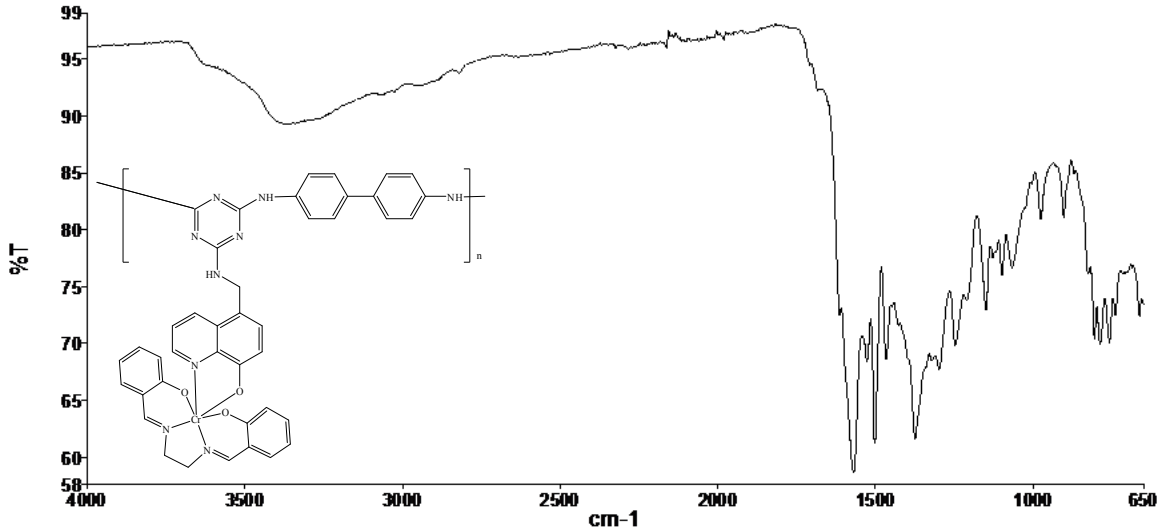
Poli[{Fe(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



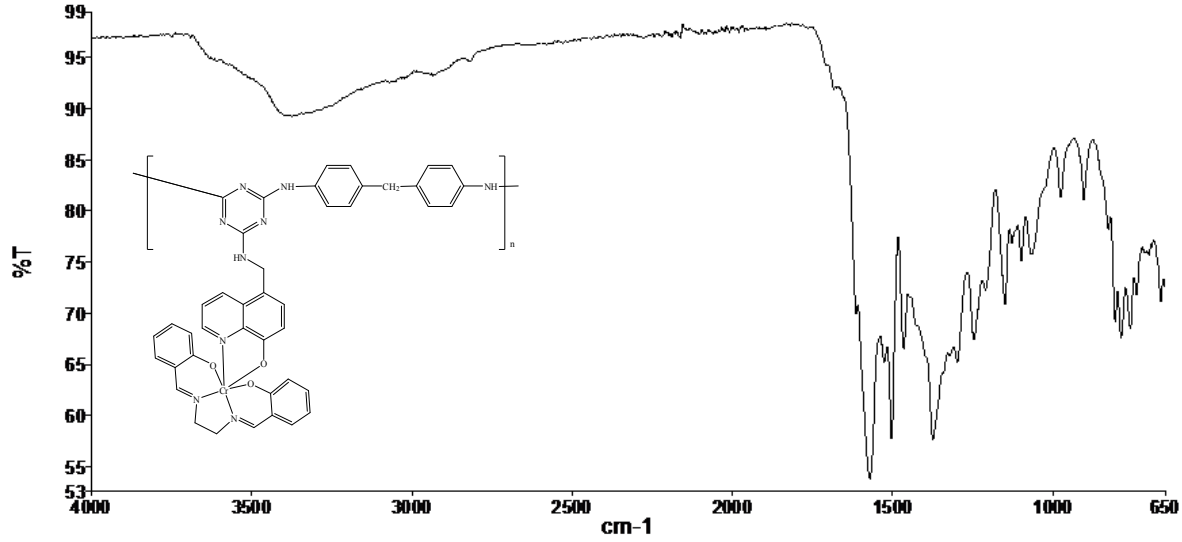
Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



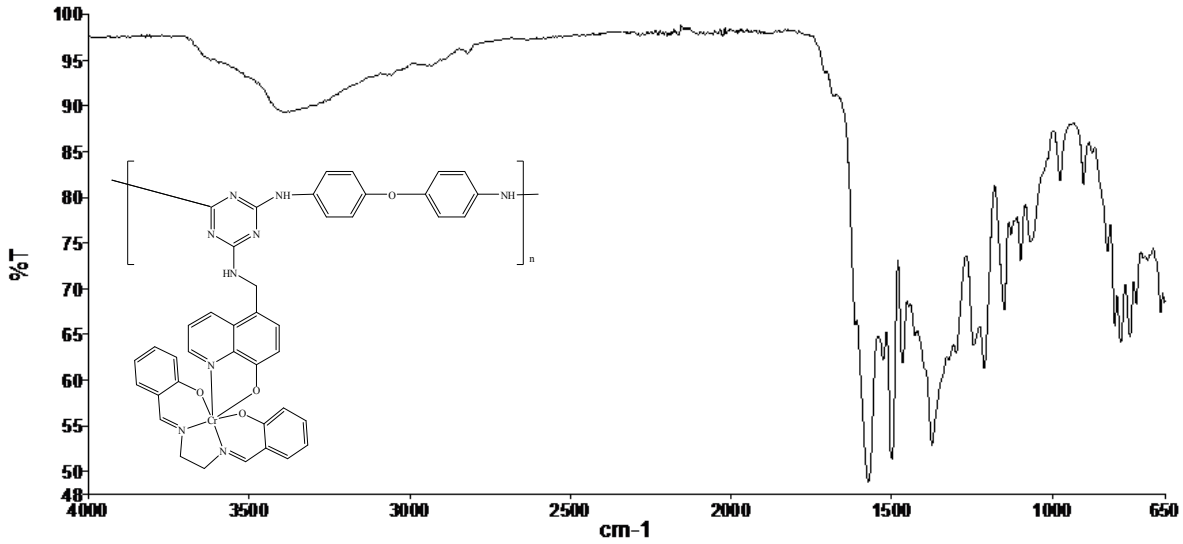
Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



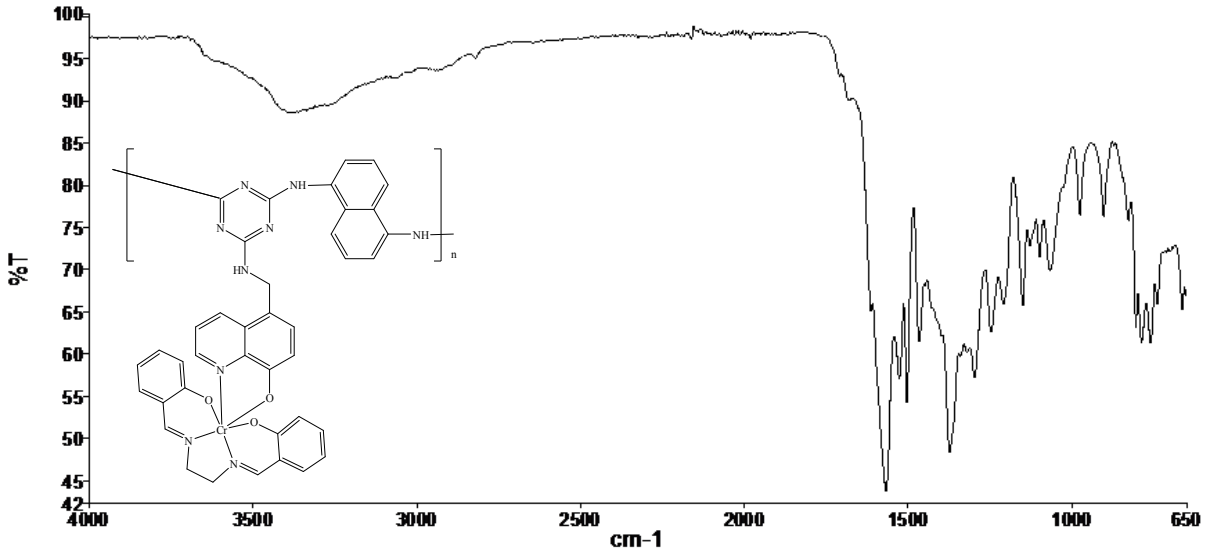
Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(Benzidin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



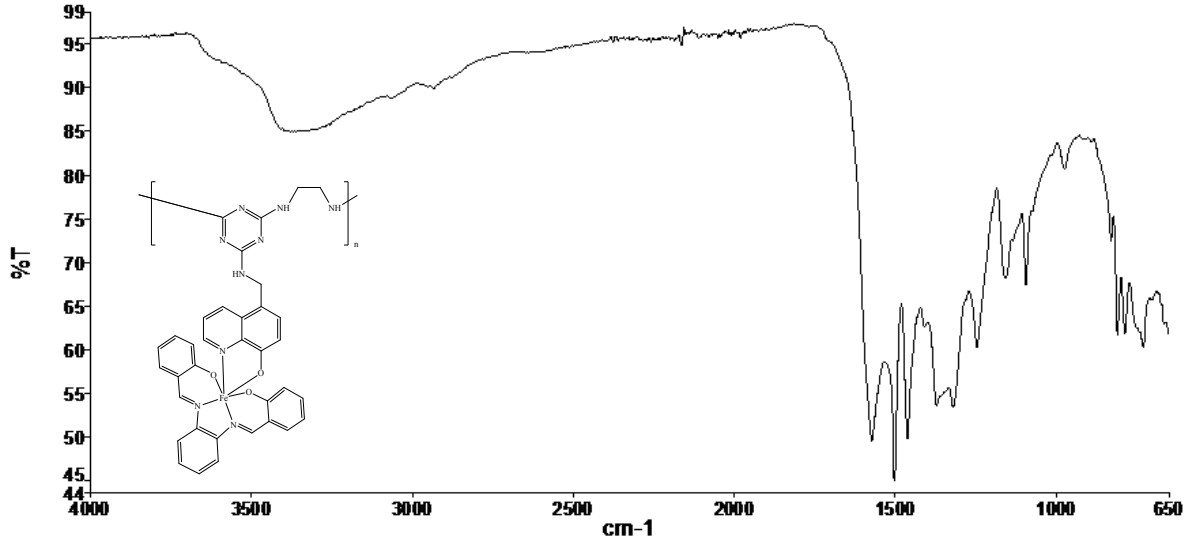
Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



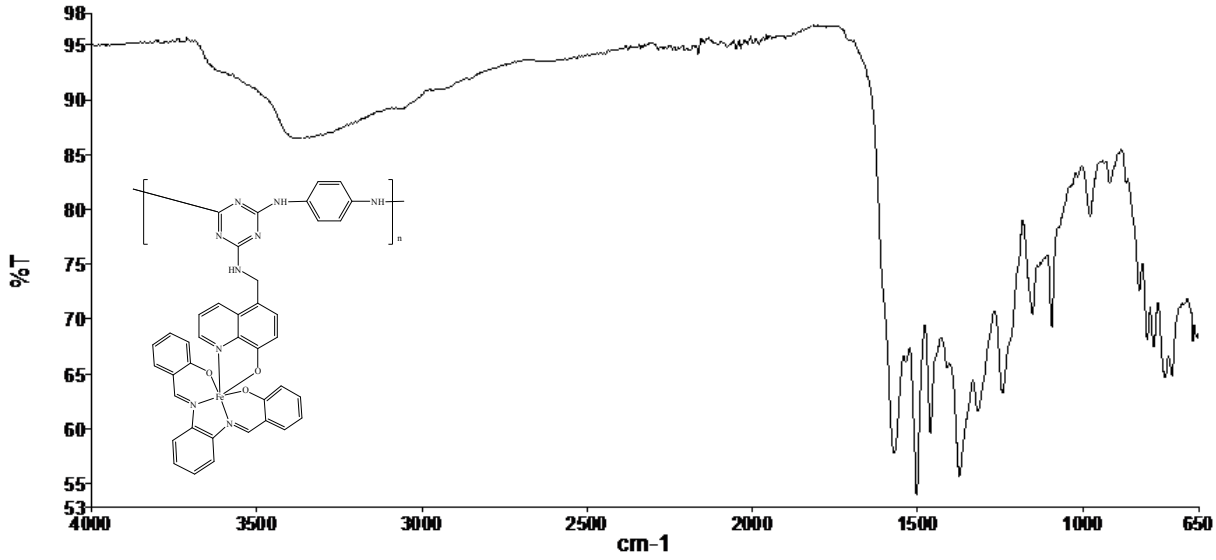
Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



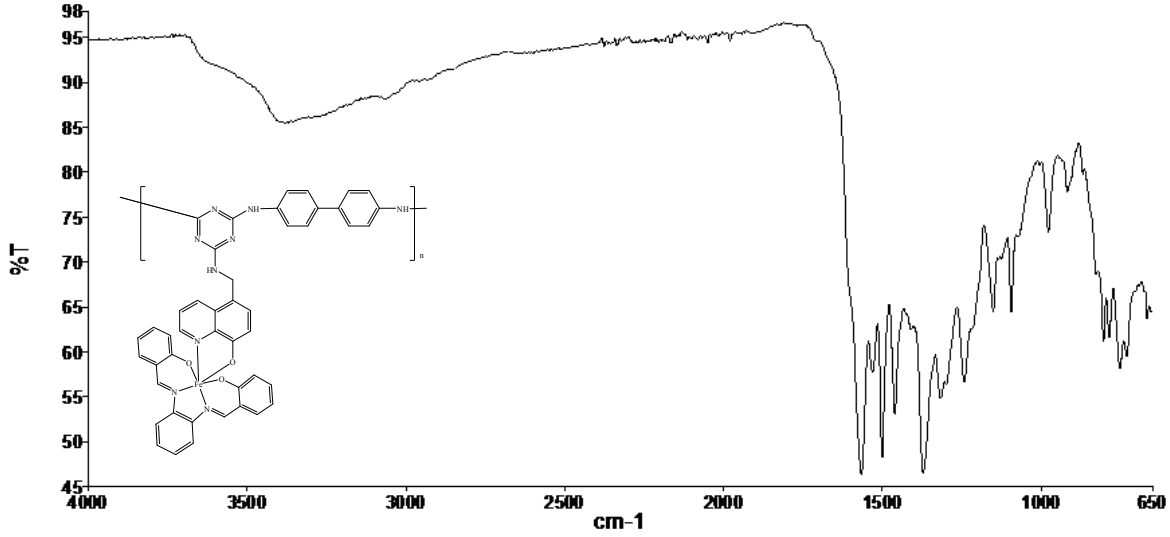
Poli[{Cr(salen)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



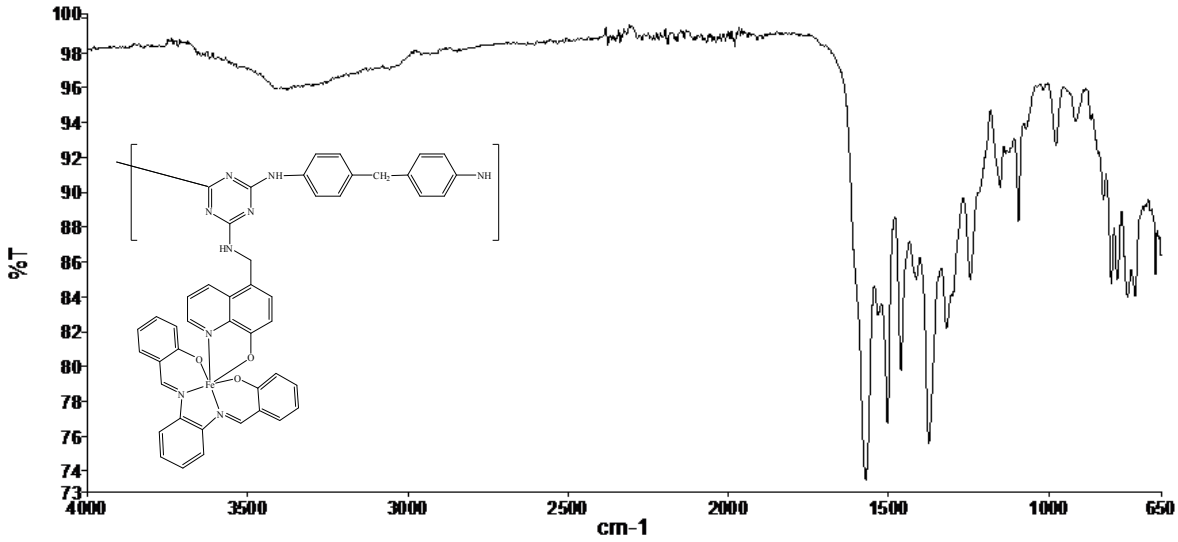
Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



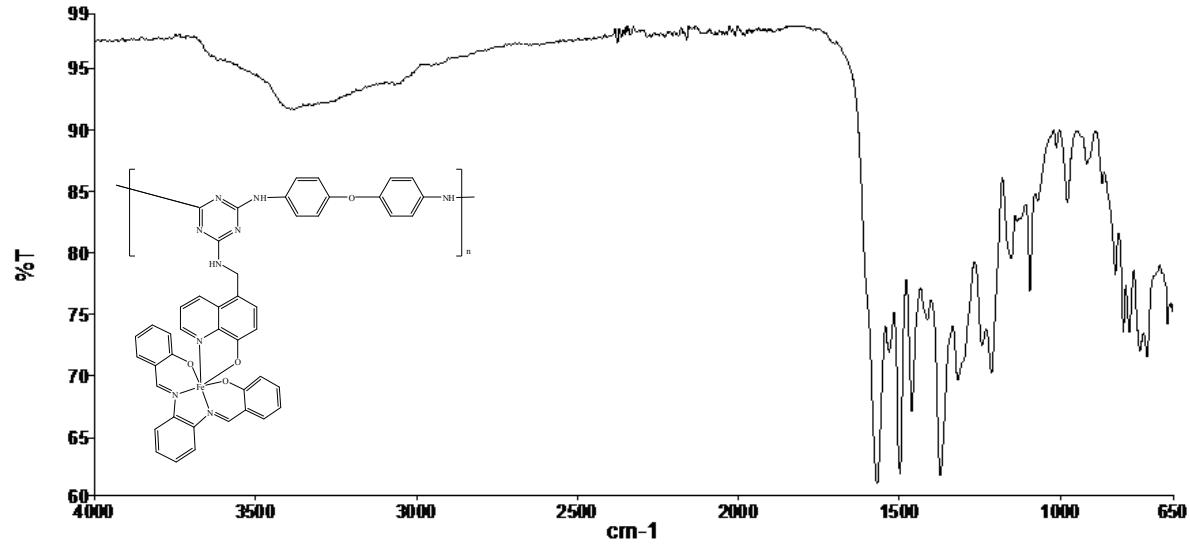
Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



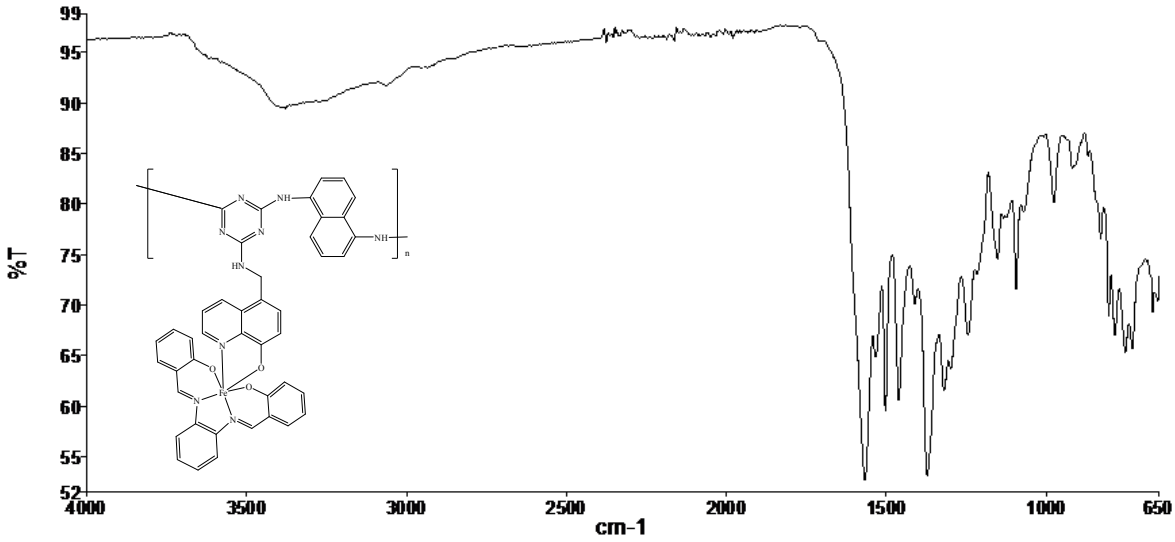
Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(Benzidin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



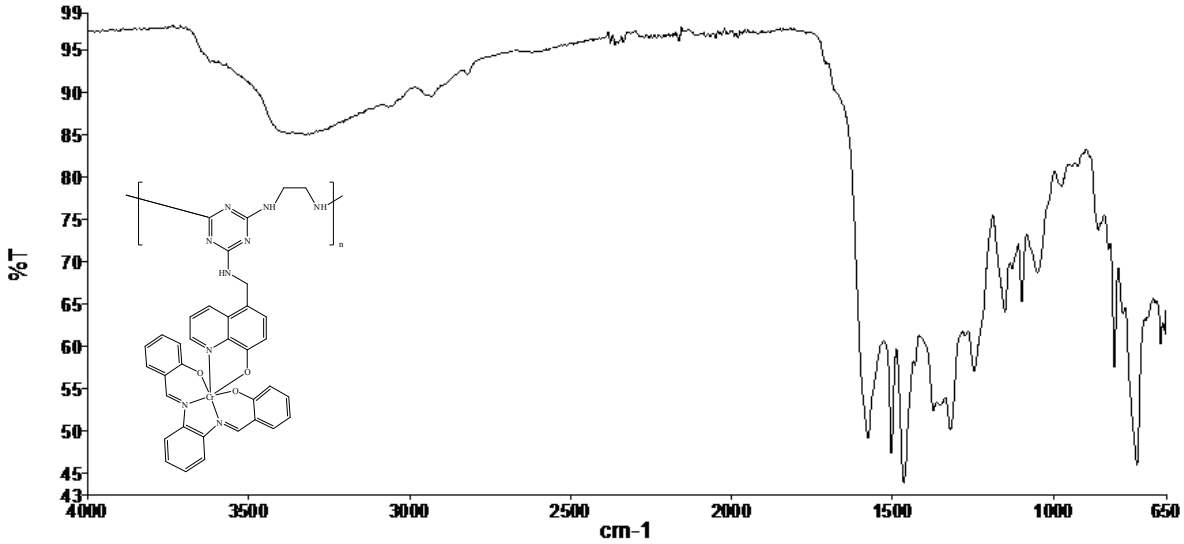
Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



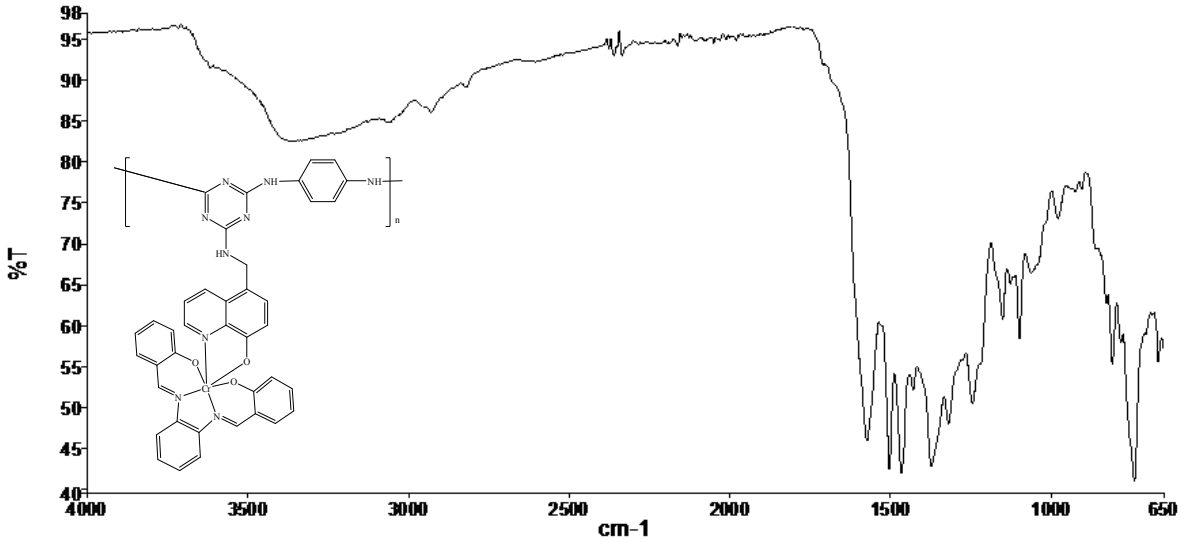
Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



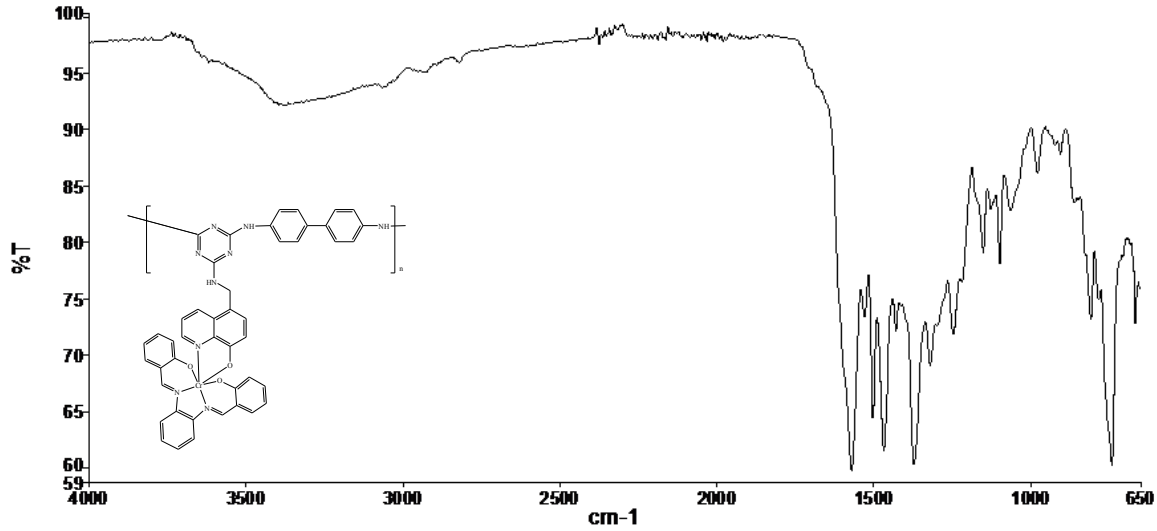
Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



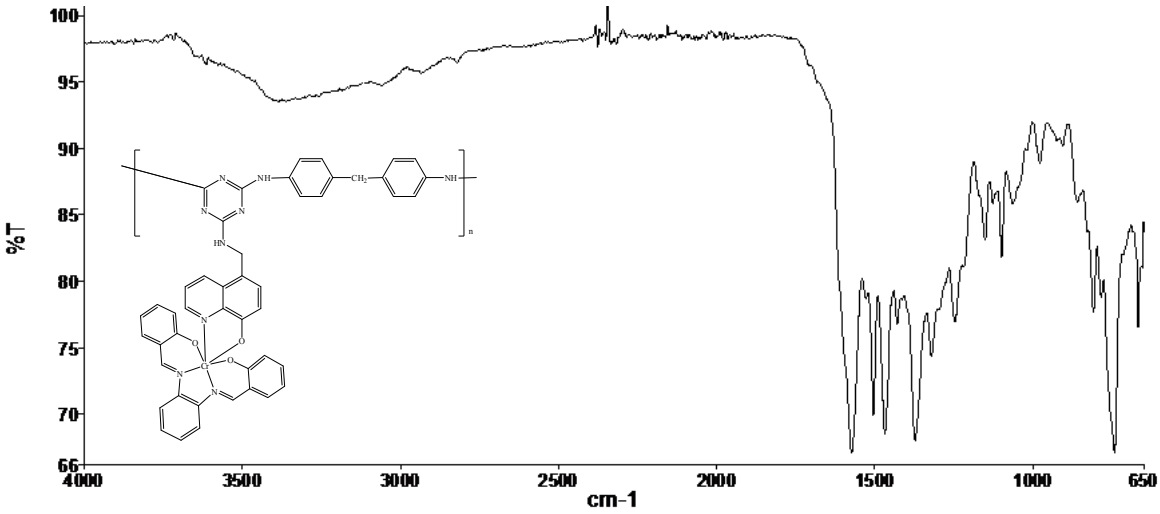
Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(etilendiamin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



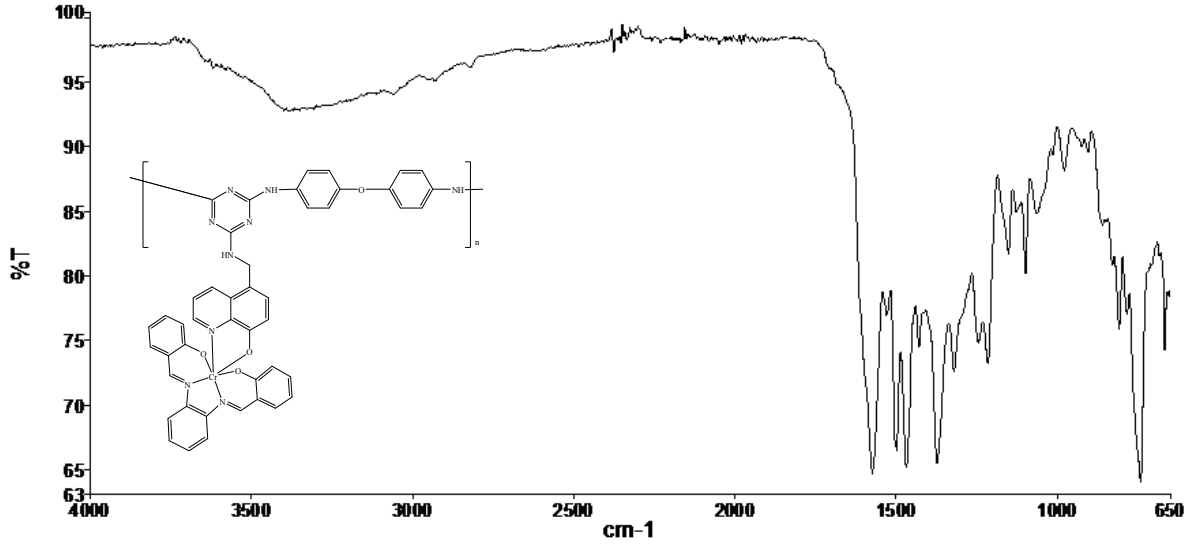
Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,4-fenilendiamin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



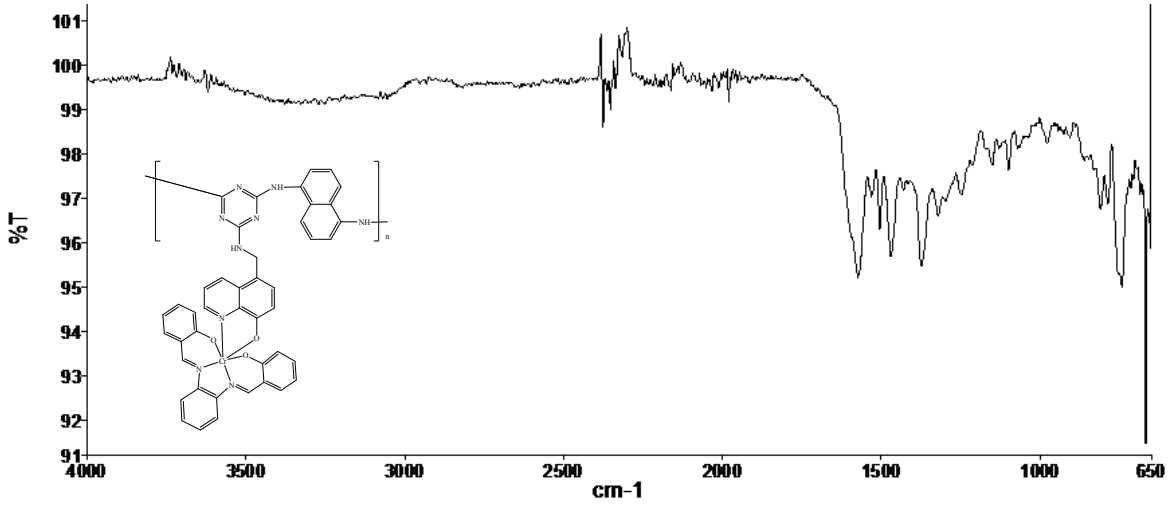
Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(Benzidin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu



Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu

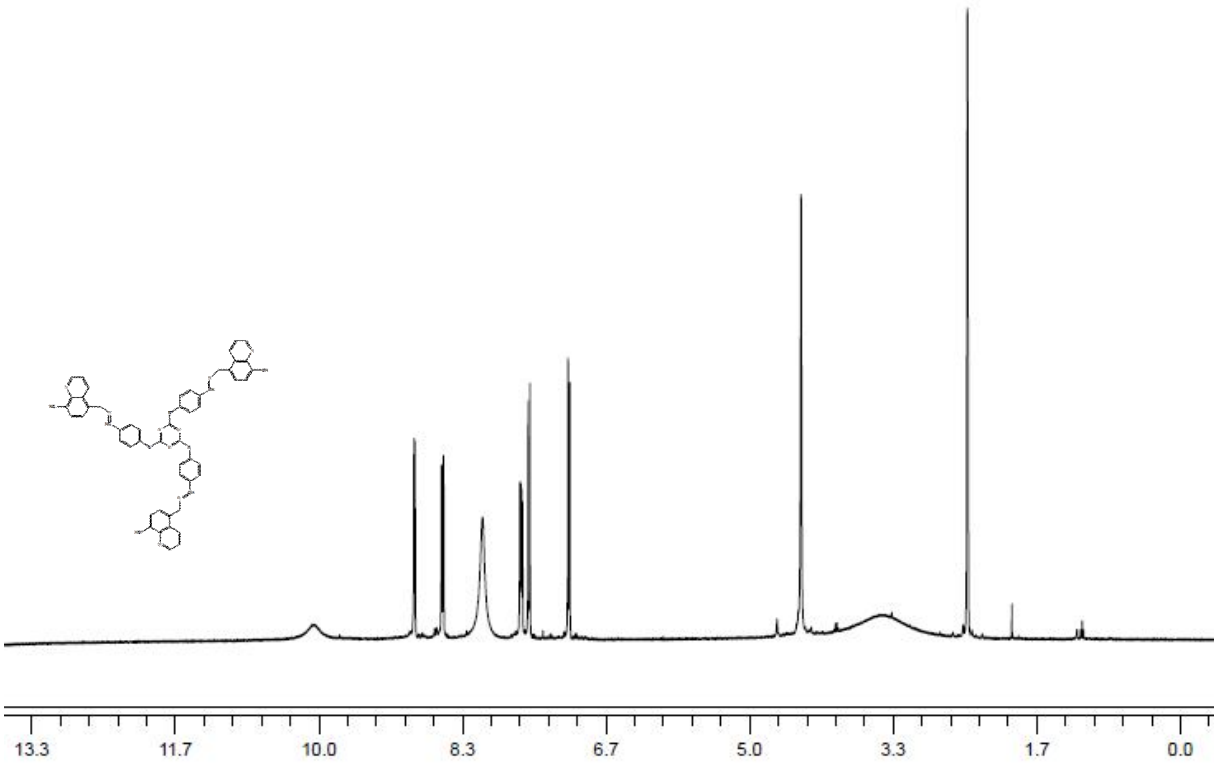


Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil eter)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu

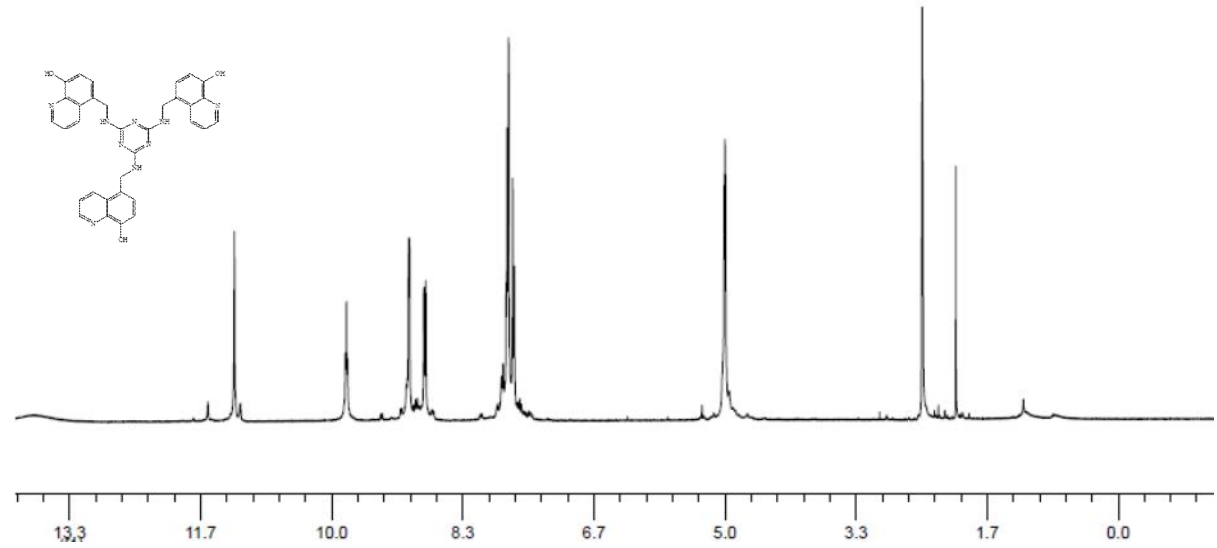


Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(1,5-Diaminonaftalin)-1,3,5-triazin] 'in FT-IR Spektrumu

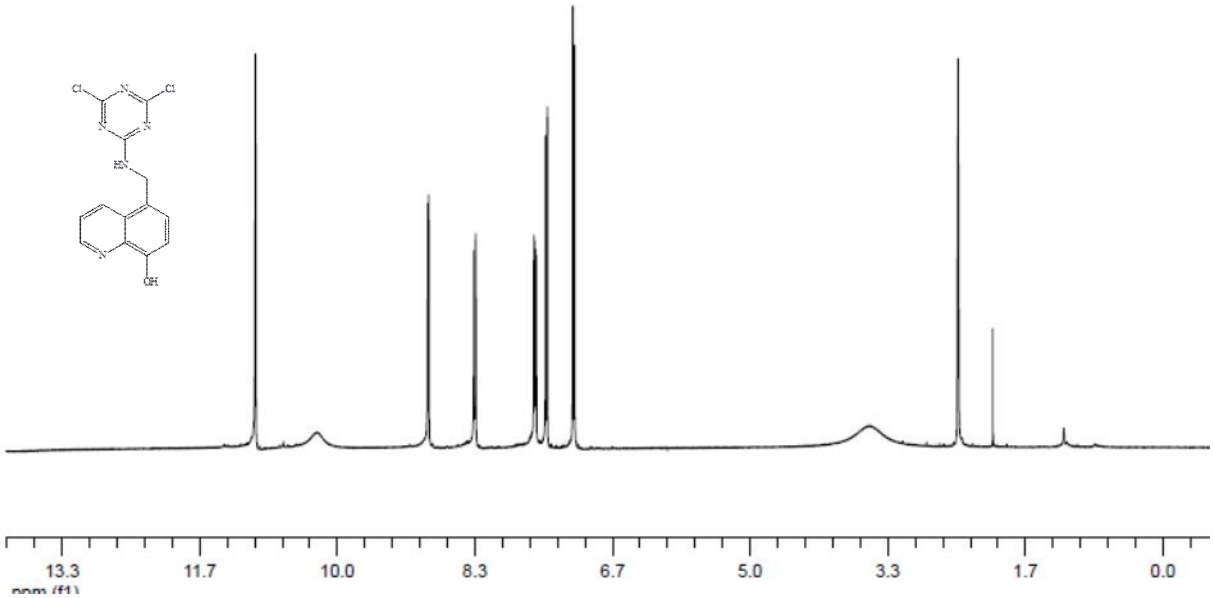
EK-2 Elde Edilen Ligandların ^{1}H-NMR Spektrumları.



2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (NHQ-TRIPOD) 1H-NMR Spektrumu

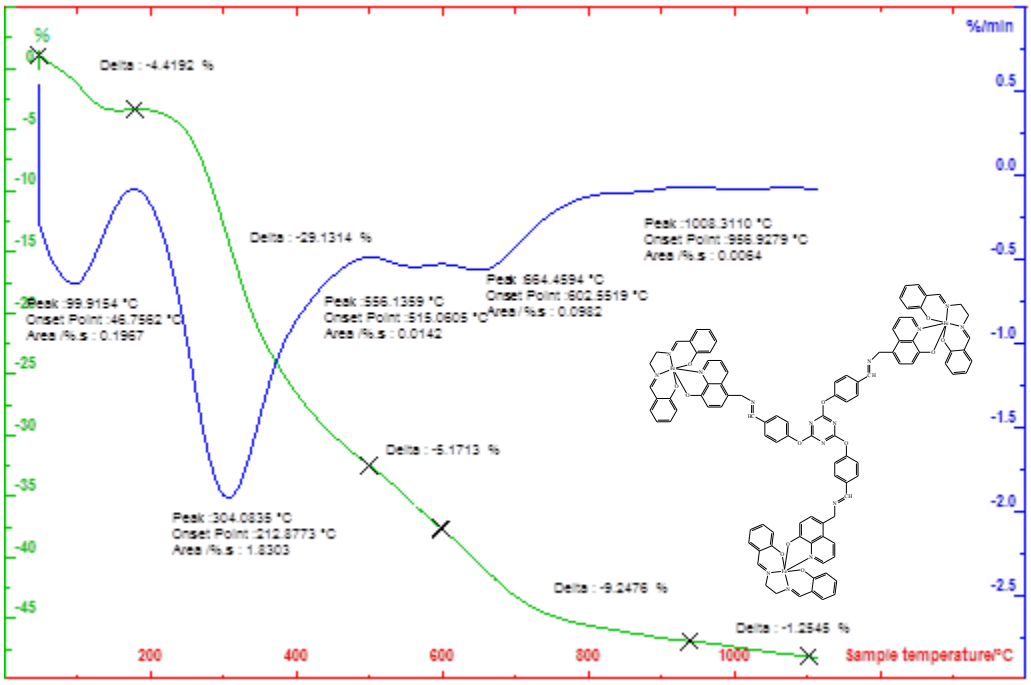


2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in (NHQ-C3) 1H-NMR Spektrumu

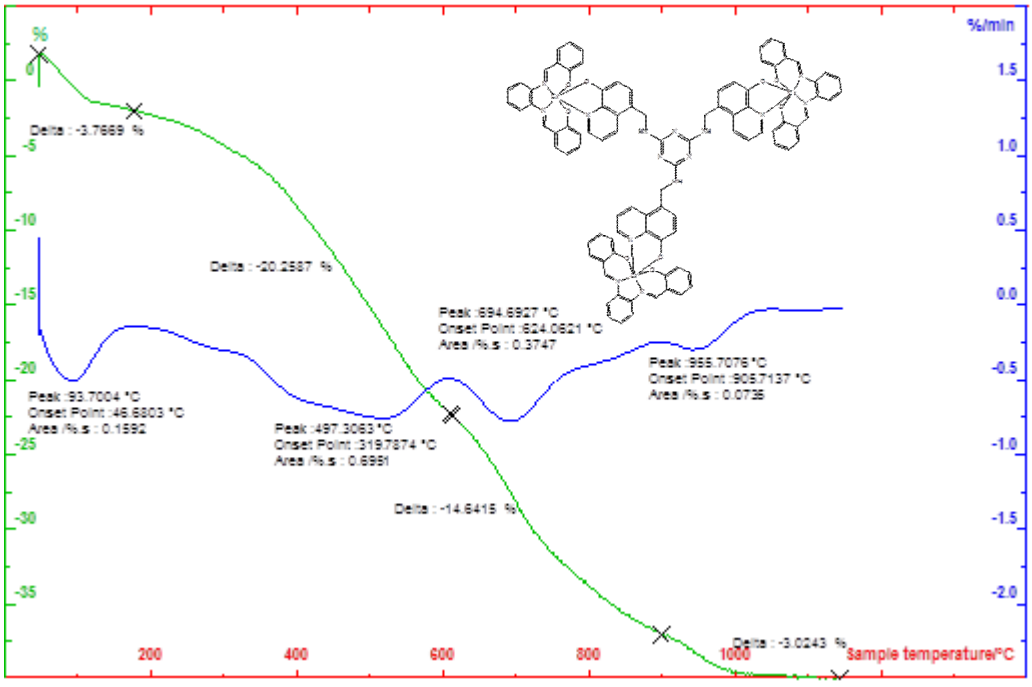


2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin (NHQ-C1) 'in 1H-NMR Spektrumu

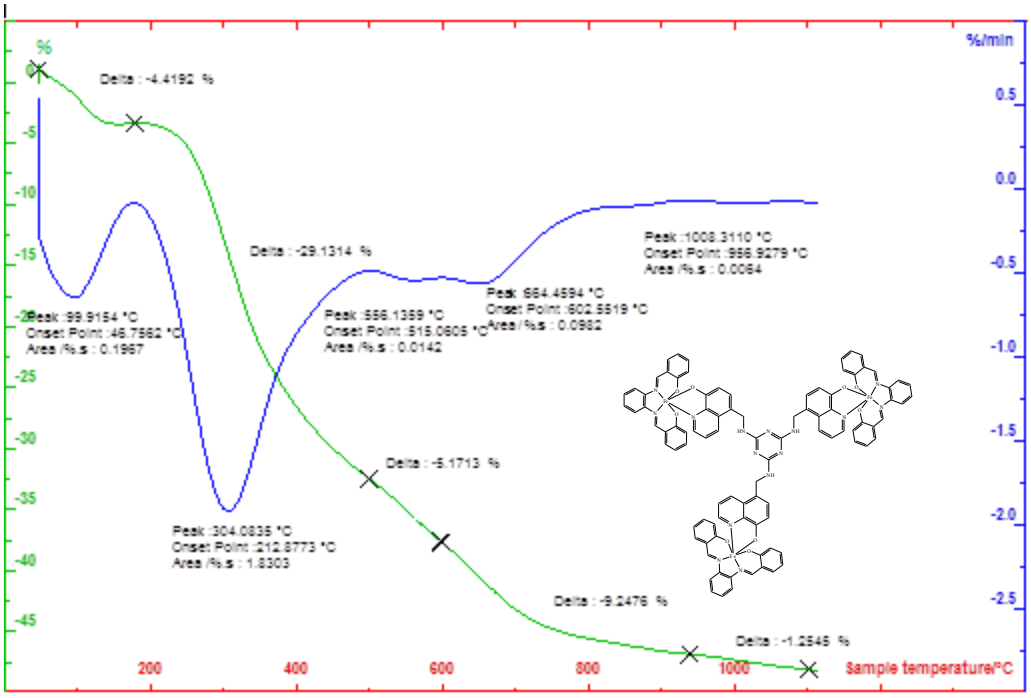
EK-3 Elde Edilen Bazı Bileşiklerin TGA-DTA Diyagramları



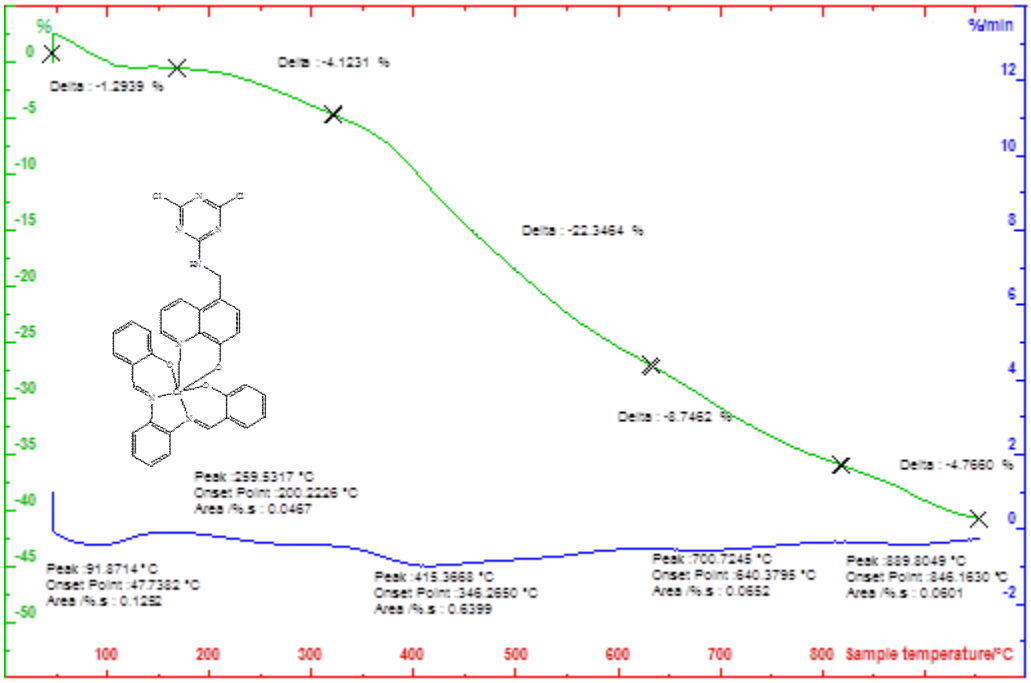
[Fe(salen)]-2,4,6-Tris(2,5-aminometil-8-hidroksikinolin-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in TGA-DTA Diyagramı



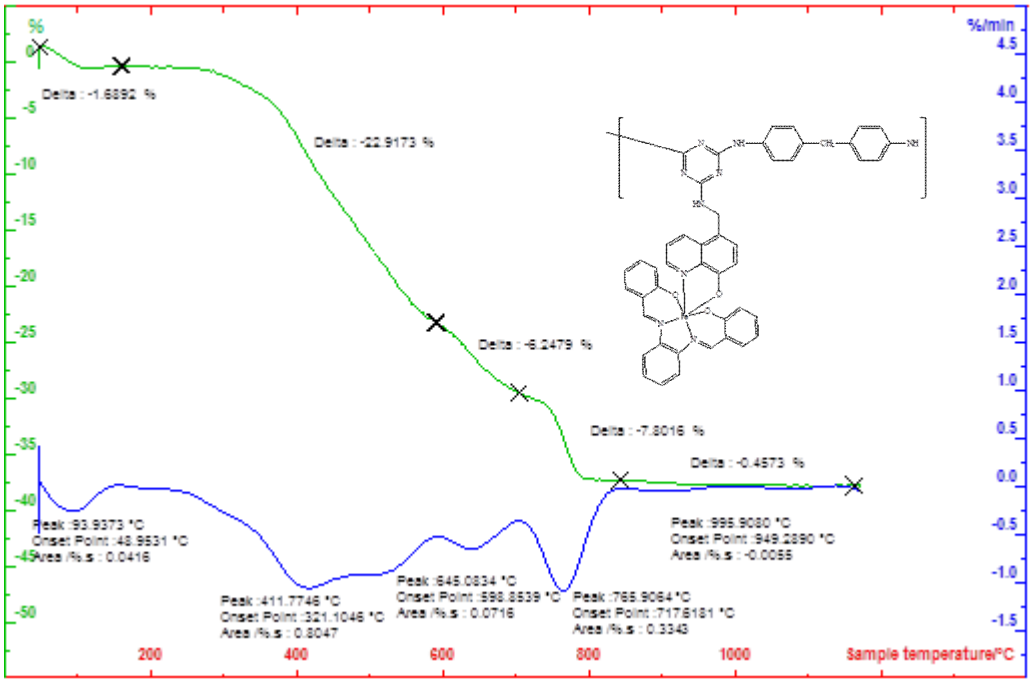
[Cr(saloph)]-2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in TGA-DTA Diyagramı



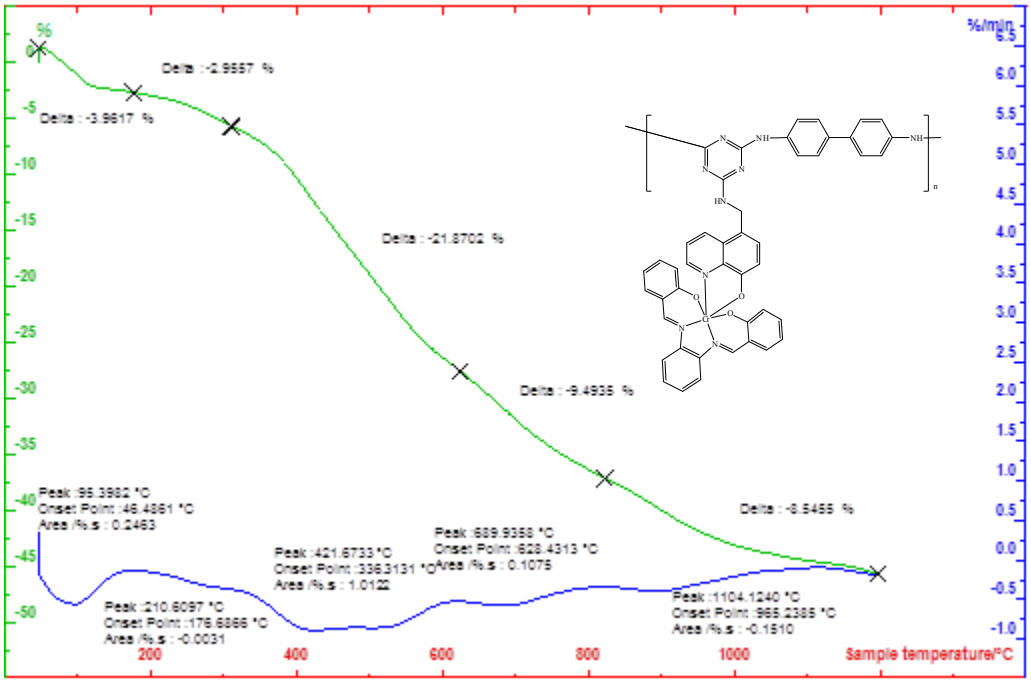
[Fe(saloph)]-2,4,6-Tris(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-1,3,5-triazin'in TGA-DTA Diyagramı



[Cr(saloph)]-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-dikloro-1,3,5-triazin'in TGA-DTA Diyagramlamı



Poli[{Fe(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(4,4'-Diaminodifenil metan)-1,3,5-triazin] 'in TGA-DTA Diyagramı



Poli[{Cr(saloph)}-2-(5-aminometil-8-hidroksikinolin)-4,6-(Benzidin)-1,3,5-triazin'in TGA-DTA Diyagramı

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Erhan KARATAŞ
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Balikesir ve 27/01/1981
Telefon : 03322233897
Faks : 03322412499
e-mail : erhankaratas@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Konya Lisesi	**1999**
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi	**2003**
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi	**2007**
Doktora	:	Selçuk Üniversitesi	**2013**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2004-	Selçuk Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

UZMANLIK ALANI: Anorganik Kimya

YABANCI DİLLER: İngilizce

YAYINLAR:

Karatas, Erhan; Ucan, Halil Ismet **The Synthesis and Characterization of s-Triazine-Cored and [Fe(III)Salen]-Capped Polymer Complexes,** JOURNAL OF INORGANIC AND ORGANOMETALLIC POLYMERS AND MATERIALS **2011 (21) 688-693 (Yüksek Lisans Tez Yayını)**

Jahanzad, Fatemeh; Karatas, Erhan; Saha, Basu; et al **Hybrid polymer particles by miniemulsion polymerisation,** COLLOIDS AND SURFACES A-PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS 2007 (302) 424-429