



**BAZI ÇOK YÖNLÜ s-TRIAZİN SCHIFF  
BAZLARININ VE ONLARIN SALEN-TİPİ  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Kübra KIYMAZ**

**2021  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Şaban UYSAL**

**BAZI ÇOK YÖNLÜ s-TRIAZİN SCHIFF BAZLARININ VE ONLARIN  
SALEN-TİPİ KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Kübra KIYMAZ**

**T.C.  
Karabük Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalında  
Yüksek Lisans Tezi  
Olarak Hazırlanmıştır**

**Tez Danışmanı  
Prof. Dr. Şaban UYSAL**

**KARABÜK  
24 Haziran 2021**

Kübra KIYMAZ tarafından hazırlanan “BAZI ÇOK YÖNLÜ s-TRİAZİN SCHİFF BAZLARININ VE ONLARIN SALEN-TİPİ KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Şaban UYSAL .....

Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından Oy Birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 24/06/2021

Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Ahmet COŞKUN ( NEÜ) .....

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

Üye : Prof. Dr. Şaban UYSAL ( KBÜ) .....

Üye : Doç. Dr. Erdal KOCABAŞ ( NEÜ) .....

Üye : Doç. Dr. Hakan TAHTACI ( KBÜ) .....

KBÜ Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Hasan SOLMAZ .....

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

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

Kübra KIYMAZ

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

## BAZI ÇOK YÖNLÜ s-TRIAZİN SCHIFF BAZLARININ VE ONLARIN SALEN-TİPİ KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

**Kübra KIYMAZ**

**Karabük Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı:**

**Prof. Dr. Şaban UYSAL**

**24 Haziran 2021, 113 sayfa**

Bu çalışmada, siyanürik klorür ve 2,6-diaminopiridinden yola çıkarak 0-5 °C aralığında aseton ortamında 2:1 mol oranında reaksiyonu sonucunda KK1 olarak kodladığımız ilk hedef ara ürün “2,6-Bis(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin” elde edilmiştir. Bu ürünün 65 °C’ da 4-hidroksibenzaldehit ile 1,4-dioksan ortamında 1:4 mol oranında etkileştirilmesiyle KK2 olarak kodladığımız ikinci hedef ara ürün “2,6-Bis(4,6-(4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin” elde edilmiştir. Bu ikinci ara ürün 1,4-dioksan veya DMF ortamında 65-75 °C aralığında sodyum karbonat varlığında 1:4 mol oranında sırasıyla 4-aminobenzoik asit ve 5-aminoizoftalik asit ile reaksiyona tabi tutularak hedef ligandlarımız olan KK3 ve KK4 olarak kodladığımız “2,6-bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin” ve “2,6-bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin” elde edilmiştir. Elde ettiğimiz ligandların yapıları elemental analiz, kütle spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Hedef ligandlarımız ise 1,4-dioksan veya DMF

ortamında sandviç yapısındaki salen tipi başlangıç kompleksleri ile reaksiyona tabi tutularak salen tipi çok yönlü s-triazin Schiff bazı kompleksleri elde edilmiştir. Elde ettiğimiz bu komplekslerin yapıları da elemental analiz, FT-IR spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin manyetik özellikleri manyetik süssebtilite terazisi ile incelenmiş ve Bohr magnetonu cinsinden değerlendirilmiştir. Bu komplekslerin termal dayanıklılıkları termogravimetrik analiz cihazı ile belirlenmiştir. Bu komplekslerin metal miktarları da ICP-AES spektrometresi yardımı ile belirlenmiştir.

**Anahtar Sözcükler** : s-Triazin, Schiff Baz, Salen, Saloph.

**Bilim Kodu** :20103

## **ABSTRACT**

**M. Sc. Thesis**

### **THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME MULTIDIMENSIONAL s-TRIAZINE SCHIFF BASES AND ITS SALEN- TYPE COMPLEXES**

**Kubra KIYMAZ**

**Karabuk University  
Institute of Graduate Programs  
Department of Chemistry**

**Thesis Advisor:**

**Prof. Dr. Şaban Uysal**

**24 June 2021, 113 pages**

In this study, starting from cyanuric chloride and 2,6-diaminopyridine, the first target intermediate product “2,6-bis(4,6-dichloro-1,3,5-triazine-2-yl-amino)pyridine” which we code as KK1 as a result of the reaction of 2:1 mole ratio in acetone at 0-5 °C was obtained. The second target intermediate product “2,6-bis(4,6-(4-formylphenoxy)-1,3,5-triazine-2-yl-amino)pyridine”, which we code as KK2, was obtained by reacting KK1 with 4-hydroxybenzaldehyde in 1,4-dioxane in a 1:4 mole ratio at 65 °C. The target ligands “2,6-bis(4,6-(4-(4-carboxybenzylimino)phenoxy)-1,3,5-triazine-2-yl-amino)-pyridine” and “2,6-bis(4,6-(4-(3,5-dicarboxybenzylimino)phenoxy)-1,3,5-triazine-2-yl-amino)pyridine”, which we code as our target ligands KK3 and KK4, were obtained by reacting KK2 and 4-aminobenzoic acid or 5-aminoisophthalic acid in the presence of sodium carbonate at a range of 65-75 °C in the 1,4-dioxane or DMF environment, respectively. The structures of the ligands we obtained were elucidated

by elemental analysis, mass spectroscopy, FT-IR spectroscopy, <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy methods. Salen type dendrimeric s-triazine Schiff base complexes were obtained by reacting our target ligands with the salen-type starting complexes in sandwich structure in 1,4-dioxane or DMF medium. The structures of these complexes we obtained were also elucidated by elemental analysis and FT-IR spectroscopy methods. The magnetic properties of the complexes were examined with a magnetic susceptibility balance and evaluated in terms of Bohr magnetons. The thermal stability of these complexes was determined with a thermogravimetric analyzer. The metal contents of these complexes were determined with the help of ICP-AES spectrometry.

**Key Word** : s-Triazine, Schiff Base, Salen, Salophen

**Science Code** : 20103



## TEŞEKKÜR

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

Aynı zamanda Fen Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi sevgili hocam Doç. Dr. Hakan TAHTACI'ya göstermiş olduğu ilgi ve destekten ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca bütün zorluklarla savaşmayı ve yılmamayı bana öğreten, yardımlarını ve desteklerini asla esirgemeyen, sürekli arkamda olduklarını ve güçlerini hissettiğim değerli annem Miyase KIYMAZ ve değerli babam Osman KIYMAZ'a sonsuz teşekkür ederim.

Bu süreçte ve öncesinde her açıdan yanımda olan, beni destekleyen, güç veren dikkatimi ve azmimi ulaştığımız ve ulaşacağımız başarılarla odaklayan biricik hayat arkadaşım Samet KIYMAZ'a teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım.

Yüksek lisans tez çalışmamda bana FYL-2020-2339 nolu proje ile finansal destek veren Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi sunuyorum.

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.....	3
s-TRİAZİNLER.....	3
2.1. s-TRİAZİNLERİN ELDE EDİLMESİ.....	4
2.2. s-TRİAZİN (1,3,5-TRİAZİN) TÜREVLERİ.....	5
2.3. s-TRİAZİNLERİN SINIFLANDIRILMASI.....	6
2.4. s-TRİAZİNLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ.....	8
2.5. KORO s-TRİAZİN REAKSİYONLARI.....	9
2.6. KORO s-TRİAZİN BİLEŞİKLERİNİN 1, 2 ve 3 YÖNLÜ BAĞLANMALARI.....	10
BÖLÜM 3.....	12
SCHİFF BAZLARI.....	12
3.1. SCHİFF BAZLARININ SENTEZİ VE MEKANİZMASI.....	14
3.2. SCHİFF BAZLARININ SENTEZ YÖNTEMLERİ.....	18
3.2.1. Aldehit ve Ketonların Primer Aminler ile Reaksiyonundan.....	18
3.2.2. Organometalik Bileşiklerin C≡N Bağlı Bileşiklerle Reaksiyo- nundan.....	19

3.2.3. Organometalik Bileşiklerin C=N Bağlı Bileşiklerle Reaksiyonundan.....	20
3.2.4. Karbon Azot Bileşiklerinin İndirgenmesinden.....	21
3.2.5. Aminlerin Yükseltgenmesinden.....	22
3.2.6. Metal Amitlerin Reaksiyonundan.....	23
3.2.7. Fenollerin ve Fenol Eterlerin Nitrillerle Reaksiyonundan.....	23
3.2.8. Aldehit ve Ketonların Amonyak ile Reaksiyonundan.....	24
3.2.9. Aldehit ve Ketonların Hidrazinler ile Reaksiyonundan.....	24
3.2.10. Aldehit ve Ketonların Semikarbazitler ile Reaksiyonundan.....	25
3.2.11. $\alpha$ -Bromoketonların Alkil Aminlerle Reaksiyonundan.....	26
3.3. SCHIFF BAZLARIN REAKSİYONLARI.....	26
3.3.1. Halka Kapanma Reaksiyonları.....	27
3.3.2. İndirgenme Reaksiyonları.....	28
3.3.3. Siklokatılma Reaksiyonu.....	29
3.3.4. Polimerleşme Reaksiyonları.....	29
3.3.5. Organometalik Bileşiklerle Reaksiyonu.....	30
3.3.6. Zn ve Haloesterler ile Reaksiyonu.....	30
3.3.7. HCN ile Reaksiyonu.....	31
3.3.8. H <sub>2</sub> S ile Reaksiyonu.....	31
3.3.9. Fosforanlarla Reaksiyonu.....	31
3.3.10. Diazometanla Reaksiyonu.....	31
3.3.11. Kenetlenme Reaksiyonları.....	32
3.3.12. Alkollerle Reaksiyonları.....	32
3.3.13. Tuz Oluşumu.....	32
3.3.14. Hidroliz Reaksiyonları.....	33
3.3.15. Aminlerin Katılma Reaksiyonu.....	34
3.3.16. Alkilizasyon ve Açilizasyon Reaksiyonları.....	34
3.3.17. Yükseltgenme Reaksiyonları.....	35
3.3.18. Halojenlenme Reaksiyonu.....	36
3.4. SCHIFF BAZLARININ METAL KOMPLEKSLERİ.....	37
3.4.1. Bazı Schiff Bazlarının Katyonik Kompleksleri.....	38
3.4.2. Bazı Schiff Bazlarının Köprü Kompleksleri.....	38
3.4.3. Ligand Gibi Davranan Schiff Baz Metal Kompleksleri.....	39

	<b><u>Sayfa</u></b>
3.5. SCHİFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN KULLANIM ALANLARI.....	39
3.6. SCHİFF BAZLARININ SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ.....	41
3.6.1. UV-Vis.....	41
3.6.2. FT-IR.....	41
3.6.3. <sup>1</sup> H-NMR.....	42
3.7. SCHİFF BAZLARININ KULLANIM ALANLARI.....	43
 BÖLÜM 4.....	 46
KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	46
 BÖLÜM 5.....	 52
DENEYSEL BÖLÜM.....	52
5.1. SENTEZLENEN LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN AÇIK FORMÜLLERİ.....	53
5.2. 2,6-BİS(4,6-DİKİLORO-1,3,5-TRİAZİN-2-İL-AMİNO)PİRİDİN SENTEZİ (KK1).....	58
5.3. 2,6-BİS(4,6-(4-FORMİLFENOKSİ)-1,3,5-TRİAZİN-2-İL-AMİNO)PİRİDİN SENTEZİ (KK2).....	58
5.4. HEDEF LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMESİ.....	59
5.4.1. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin Sentezi (KK3).....	59
5.4.1.1. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino) piridin' in [M(Salen)] şapkalı komplekslerinin sentezi.....	60
5.4.1.2. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino) piridin' in [M(Saloph)] şapkalı komplekslerinin sentezi.....	61
5.4.2. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino) piridin Sentezi (KK4).....	62
5.4.2.1. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin' in [M(Salen)] şapkalı komplekslerinin Sentezi.....	63
5.4.2.2. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin' in [M(Saloph)] Şapkalı Komplekslerinin Sentezi.....	64

	<b><u>Sayfa</u></b>
BÖLÜM 6.....	66
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	66
6.1. <sup>1</sup> H-NMR SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	68
6.2. FT-IR SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	72
6.3. MANYETİK SÜSSEBTİBİLİTE SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	76
6.4. BAZI KOMPLEKSLERİN TGA SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	78
6.5. UV-VİS SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ.....	80
 KAYNAKLAR.....	 83
 EK AÇIKLAMALAR.....	 90
EK AÇIKLAMALAR A.....	91
LİGAND VE KOMPLEKSLERİN FTIR SPEKTRUMLARI.....	91
EK AÇIKLAMALAR B.....	100
BAZI KOMPLEKSLERİN TGA-DTA GRAFİKLERİ.....	100
EK AÇIKLAMALAR C.....	104
LİGAND VE KOMPLEKSLERİN UV-VIS SPEKTRUMLARI.....	104
 ÖZGEÇMİŞ.....	 113

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil 2.1. s-Triazin halkası.....	3
Şekil 2.2. Siyanürik asit (CA) ve siyanür klorür (CC) yapıları.....	3
Şekil 2.3. Üreden siyanürik asit oluşum reaksiyonu.....	4
Şekil 2.4. CA oluşum reaksiyonları.....	4
Şekil 2.5. Siyanürik asitten, siyanürik klorür oluşum reaksiyonu.....	4
Şekil 2.6. Siyano klorürden siyanürik klorür oluşum reaksiyonu.....	5
Şekil 2.7. Guanamin yapısı.....	5
Şekil 2.8. s-Triazin moleküllerinin Guanamin yapıları.....	5
Şekil 2.9. s-Triazin türevleri.....	6
Şekil 2.10. Siyanürik adlandırmaya örnekler.....	6
Şekil 2.11. Farklı fonksiyonel grup içeren s-triazin yapıları.....	7
Şekil 2.12. s-Triazin moleküllerinin sınıflandırılması.....	8
Şekil 2.13. Siyanürik klorürün bazı reaksiyonları.....	10
Şekil 2.14. s-Triazinlerin üç yönlü reaksiyonları.....	11
Şekil 3.1. Schiff bazlarının genel gösterimi.....	12
Şekil 3.2. Schiff bazlarının genel yapısı.....	12
Şekil 3.3. Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon.....	15
Şekil 3.4. Schiff bazlarının sentezi.....	15
Şekil 3.5. Schiff bazı (imin) oluşum mekanizması.....	16
Şekil 3.6. Schiff bazı oluşumunda aldehit miktarının ürüne etkisi.....	18
Şekil 3.7. Asetaldehitin, anilin ile N-etilidenanilin oluşumu reaksiyonu.....	19
Şekil 3.8. Organometalik bileşiklerle Schiff bazı sentezi.....	20
Şekil 3.9. N-( $\alpha$ -klorobenziliden) anilin bileşiğinden Schiff bazı sentezi.....	20
Şekil 3.10. Aromatik aldehitlerin oksimlerinden Schiff bazı eldesi.....	20
Şekil 3.11. N-kloroiminlerden Schiff bazı eldesi.....	20
Şekil 3.12. Aromatik nitrillerin indirgenmesinden Schiff bazı eldesi.....	21
Şekil 3.13. Keton oksimlerin indirgenmesiyle oluşan Schiff bazı.....	21
Şekil 3.14. Nitrillerin Schiff bazı oluştururken aminlere doğru indirgenmesi....	21

	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil 3.15. $\alpha$ -Nitrostirenlerin indirgenmesiyle imin oluşumu.....	22
Şekil 3.16. Primer ve sekonder alifatik aminlerden imin sentezi.....	22
Şekil 3.17. Aromatik aminlerden, aromatik imin oluşumu.....	22
Şekil 3.18. Primer aminlerin metal tuzlarının, aromatik ketonlarla reaksiyonu...	23
Şekil 3.19. Katalizör yardımıyla Schiff bazı oluşumu.....	23
Şekil 3.20. Aldehit ve ketonların, amonyak ile Schiff bazı eldesi.....	24
Şekil 3.21. Formaldehitin amonyakla reaksiyonu.....	24
Şekil 3.22. Aldehit ve ketonların, hidrazinler ile Schiff bazı eldesi.....	25
Şekil 3.23. Aldehit ve ketonların, semikarbazit ile Schiff bazı oluşumu.....	25
Şekil 3.24. Ketonların semikarbazitlerden oluşan semikarbazon oluşum reaksiyonları.....	26
Şekil 3.25. $\alpha$ -Bromoketonların, alkil aminlerle Schiff bazı oluşumu.....	26
Şekil 3.26. Keto-enol tautomerizmi.....	27
Şekil 3.27. İminlerin halka kapanma reaksiyonu.....	27
Şekil 3.28. Schiff bazlarının $LiAlH_4$ reaktifi ile indirgenmesi.....	28
Şekil 3.29. Schiff bazlarından sekonder amin sentezi.....	28
Şekil 3.30. Schiff bazlarından ikincil amin eldesi.....	28
Şekil 3.31. Schiff bazlarının hidroliz reaksiyonu.....	29
Şekil 3.32. Wolf-Kishner indirgenmesi.....	29
Şekil 3.33. Schiff bazların siklokatalizasyon reaksiyonu.....	29
Şekil 3.34. Poli(Schiff bazları)nın eldesi.....	30
Şekil 3.35. İminlerin Grignard reaktifleriyle reaksiyonu.....	30
Şekil 3.36. Schiff bazların çinko ve haloesterlerle reaksiyonu.....	30
Şekil 3.37. Schiff bazların hidrojen siyanür ile reaksiyonu.....	31
Şekil 3.38. Schiff bazların hidrojen sülfür ile reaksiyonu.....	31
Şekil 3.39. Schiff bazların fosforanlarla reaksiyonu.....	31
Şekil 3.40. Schiff bazlarının kenetlenme reaksiyonu.....	32
Şekil 3.41. Schiff bazlarının asidik ortamda susuz alkollerle reaksiyonu.....	32
Şekil 3.42. Schiff bazlarda tuz oluşumu.....	33
Şekil 3.43. Schiff bazlarının hidroliz reaksiyonu.....	33
Şekil 3.44. Para metoksi sübstitüentli diaril ketiminlerin rezonans yapıları.....	34
Şekil 3.45. Orto- ve para- hidroksi sübstitüe ve diaril ketiminlerin tautomerizmi.....	34

	<b>Sayfa</b>
Şekil 3.46. Schiff bazların primer aminlerle katılma reaksiyonu.....	35
Şekil 3.47. Schiff bazlarının alkilizasyon reaksiyonu.....	35
Şekil 3.48. Benzaldiminin yükseltgenme reaksiyonu.....	36
Şekil 3.49. Aldiminlerin yükseltgenme reaksiyonu.....	36
Şekil 3.50. Ketiminlerin yükseltgenme reaksiyonu.....	36
Şekil 3.51. Schiff bazların halojenlenme reaksiyonu.....	37
Şekil 3.52. [CoSalen(H <sub>2</sub> O)Ac] kompleksi.....	38
Şekil 3.53. Dört dişli salen katyonik kompleksi.....	38
Şekil 3.54. Dört dişli salen oksijen köprülü kompleksi.....	38
Şekil 3.55. (a) Salisildiaminin Cu(II) kompleksi, (b) Salisildiaminin Cu(II) kompleksinin mono türevi, (c) Salisildiaminin Cu(II) kompleksinin bis türevi.....	39
Şekil 5.1. 2,6-Bis(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin sentez reaksiyonu.....	58
Şekil 5.2. 2,6-Bis(4,6-(4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin sentez reaksiyonu.....	59
Şekil 5.3. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin sentez reaksiyonu.....	60
Şekil 5.4. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin' in [M(Salen)] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonu.....	61
Şekil 5.5. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin' in [M(Saloph)] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonu.....	62
Şekil 5.6. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin sentez reaksiyonu.....	63
Şekil 5.7. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin' in [M(Salen)] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonu.....	64
Şekil 5.8. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin'in [M(Saloph)] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonu.....	65
Şekil 6.1. 2,6-Bis(4,6-(4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin (KK2) bileşiğinin açık proton şeması.....	68
Şekil 6.2. 2,6-Bis(4,6-(4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin liganının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	69
Şekil 6.3. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin (KK3) bileşiğinin açık proton şeması.....	70



Şekil 6.4. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	70
Şekil 6.5. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-ami-no)piridin (KK4) bileşiğinin açık proton şeması.....	71
Şekil 6.6. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-ami no)piridin ligandının <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	72
Şekil 6.7. 2,6-Bis(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının FT-IR Spektrumu.....	73
Şekil 6.8. 2,6-Bis(4,6-(4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının FT-IR Spektrumu.....	74
Şekil 6.9. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin FT-IR Spektrumu.....	75
Şekil 6.10. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-ami no)piridin ligandının FT-IR Spektrumu.....	75
Şekil Ek A.1. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-ami no)piridin ligandının [Cr <sup>III</sup> Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	92
Şekil Ek A.2. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-ami no)piridin ligandının [Fe <sup>III</sup> Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	92
Şekil Ek A.3. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-ami no)piridin ligandının [Co <sup>III</sup> Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	93
Şekil Ek A.4. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-ami no)piridin ligandının [Zr <sup>IV</sup> Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	93
Şekil Ek A.5. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-ami no)piridin ligandının [Cr <sup>III</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	94
Şekil Ek A.6. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-ami no)piridin ligandının [Fe <sup>III</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	94
Şekil Ek A.7. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-ami no)piridin ligandının [Co <sup>III</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	95
Şekil Ek A.8. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-ami no)piridin ligandının [Zr <sup>IV</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	95

Şekil Ek A.9. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Cr <sup>III</sup> Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	96
Şekil Ek A.10. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Fe <sup>III</sup> Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	96
Şekil Ek A.11. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co <sup>III</sup> Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	97
Şekil Ek A.12. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Zr <sup>IV</sup> Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	97
Şekil Ek A.13. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Cr <sup>III</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	98
Şekil Ek A.14. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Fe <sup>III</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	98
Şekil Ek A.15. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co <sup>III</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	99
Şekil Ek A.16. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Zr <sup>IV</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	99
Şekil Ek B.1. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-ami-no)piridin ligandının [Fe <sup>III</sup> Salen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.....	101
Şekil Ek.B.2. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-ami- no)piridin ligandının [Co <sup>III</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.....	101
Şekil Ek B.3. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-ami-no) piridin ligandının [Zr <sup>IV</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.....	102
Şekil Ek B.4. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-ami-no)piridin ligandının [Fe <sup>III</sup> Salen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.....	102
Şekil Ek B.5. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co <sup>III</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.....	103

Şekil Ek C.1. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Cr <sup>III</sup> Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	105
Şekil Ek C.2. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Fe <sup>III</sup> Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	105
Şekil Ek C.3. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co <sup>III</sup> Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	106
Şekil Ek C.4. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Zr <sup>IV</sup> Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	106
Şekil Ek C.5. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Cr <sup>III</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	107
Şekil Ek C.6. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Fe <sup>III</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	107
Şekil Ek C.7. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co <sup>III</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	108
Şekil Ek C.8. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Zr <sup>IV</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	108
Şekil Ek C.9. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Cr <sup>III</sup> Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	109
Şekil Ek C.10. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Fe <sup>III</sup> Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	109
Şekil Ek C.11. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co <sup>III</sup> Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	110
Şekil Ek C.12. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Zr <sup>IV</sup> Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	110
Şekil Ek C.13. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Cr <sup>III</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	111

	<b><u>Sayfa</u></b>
Şekil Ek C.14. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Fe <sup>III</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	111
Şekil Ek C.15. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co <sup>III</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	112
Şekil Ek C.16. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Zr <sup>IV</sup> Saloph] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.....	112

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
Çizelge 6.1. Ligandların ve komplekslerin bazı fiziksel özellikleri, elementel analiz sonuçları.....	67
Çizelge 6.2. Ligandların ve komplekslerin bazı karakteristik FT-IR bandları (cm <sup>-1</sup> ).....	77
Çizelge 6.3. Komplekslerin bazı karakteristik Uv-vis bandları (nm).....	81

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### SİMGELER

g	: Gram
°C	: Derece santigrat
B.M.	: Bohr Manyetonu
$\delta$	: Kimyasal Kayma
$\pi$	: Pi

### KISALTMALAR

s	: Singlet
d	: Dublet
t	: Triplet
m	: Multiplet
ppm	: Milyonda bir
mmol	: Milimol
EN	: Erime Noktası
CA	: Siyanürik Asit
CC	: Siyanürik Klorür
LC	: Ligand Kompleks
YTG	: Yük Transfer Geçişi
DIPEA	: Diizopropiletilamin
DMF	: N,N'-Dimetilformamid
NaBH <sub>4</sub>	: Sodyum Borhidrür
LiAlH <sub>4</sub>	: Lityum Alüminyum Hidrür
Salen	: N,N'-bis(salisiliden)etilendiamin
Saloph	: N,N'-bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin
Uv-vis	: Ultraviyole Görünür Bölge spektroskopisi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

<sup>1</sup> H-NMR	: Hidrojen Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>13</sup> C-NMR	: Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
TGA-DTA	: Termogravimetrik Analiz-Diferansiyel Termal Analiz
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy (İndüksiyonla Birleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi)
KK1	: 2,6-Bis(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin
KK2	: 2,6-Bis(4,6-(4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin
KK3	: 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin
KK4	: 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Doğal bileşikler ve ilaçların çoğu heterosiklik halkalardan meydana gelir. Bu yüzden organik ve inorganik kimya alanında, heterosiklik bileşiklerle ilgili bilimsel çalışmalar önemli bir yer teşkil eder.

Heterosiklik bileşikler, halka içerisindeki bir veya birkaç karbon atomu yerine; oksijen (O), azot (N) ve kükürt (S) gibi heteroatomlarının gelerek oluşturduğu halkalı organik kimyasal bileşiklerdir. Bu heterosiklik bileşiklerin yapısında simetrik olarak halkada bulunan karbonla, üç azot atomunun yer değiştirmesi sonucunda çeşitli s-triazin bileşikleri elde edilir. s-Triazin türevleri günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. Triazin türevlerinin birçoğu biyolojik aktiviteye sahip olduğundan özellikle klorlanmış triazinler, zararlı otların kontrolleri için herbisid olarak sıkça kullanılmaktadır. Triazin türevlerinin kanser tedavilerinde kullanılmaları da, bu bileşiklere ayrıca önem kazandırmaktadır [1].

Bunların dışında; Koordinasyon Kimyası, Biyoorganik Kimya, Materyal Kimyası ve plastik sanayi alanında kullanılmaktadır. Materyal Biliminde; triazin temelli oligomerler elektrik, optik ve optoelektronik özellikler ile farklı uygulamalarda kullanılmaktadır. Koordinasyon Kimyasında ayrı bir önem teşkil etmesini sebebi ise s-triazin türevlerinin geçiş metalleri ile kompleks vermesidir [2-4]. s-Triazin türevleri tekstil alanında da çok fazla kullanılmaktadır. Bu alandaki görevi, hem reaktif boyar madde olarak kullanılması hem de kırışıklık önleyici madde olarak kullanılmasıdır [5-6].

Bu çalışmanın amacı özellikle her geçen gün üzerinde daha fazla çalışılan s-triazinlerin farklı komplekslerinin özelliklerini araştırmak ve yeni s-triazin türevleri sentezlemektir. Bizim hedefimiz; bu alandaki çalışmalarını artırmak ve geliştirmektir.



Bu kapsamda 2 yeni çok yönlü çift s-Triazin merkezi içeren ligandlar sentezlenmiş ve bu ligandların salen tipi kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilmiş olan bu komplekslerin öncelikle manyetik özellikleri incelenerek sonra termal dayanıklılıkları tespit edilmiştir. Çalışmamızda 8 tane diamanyetik ve 8 tane paramanyetik özellik gösteren dentrimerik kompleksler elde edilmiştir.

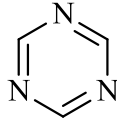
Hazırlanan bu çalışma, genel itibarıyla iki kısımdan oluşur. Bunlar literatür taraması ve deneysel çalışmalardır. Literatür taraması ve deneysel çalışmalar kendi içinde üç konu başlığı altında oluşturulmaya çalışılmıştır. Bunlardan birinci bölüm 'Giriş' kısmıdır. Burada çalışmanın kısa özeti verilmiştir. İkinci bölümde, bu çalışmanın temelini oluşturan ve önemli bir parçası olarak kullanılan s-triazinler, üçüncü bölümde ise Schiff bazları geniş bir literatür taramasıyla anlatılmıştır. Dördüncü bölümde ise literatürde daha önceden gerçekleştirilen çalışmalara yer verilmiştir. Beşinci bölüm deneysel bölüm olmak üzere, deneysel çalışmaların sentez aşamaları, deneysel çalışmalarda kullanılan malzemeler, kullanılan cihazlar, tanıtılmıştır.

Çalışmanın altıncı bölümünde, sentezlenen bileşiklerin yapılarına ve kodlamalarına yer verilmiştir. Aynı zamanda deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulguların kolay değerlendirilmesi adına çizelge haline getirilmiştir. Deneysel çalışmaların nihai sonuçlarının açıklandığı bu altıncı bölümde deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulgular, deneysel çalışmanın amacına uygun bir biçimde yorumlanarak sonuçlandırılmıştır.

## BÖLÜM 2

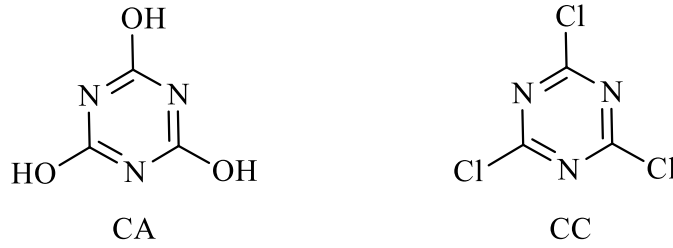
### s-TRIAZİNLER

s-Triazinler, bir benzen halkasındaki simetrik üç karbonla azot atomunun yer değiştirmesi sonucu meydana gelen bileşiklerdir. En basit s-triazin bileşiği Şekil 2.1’ de verilmiştir.



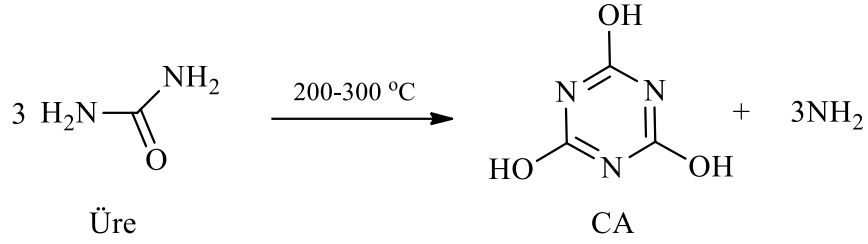
Şekil 2.1. s-Triazin halkası.

s-Triazinler, aromatik halka numaralandırılması göz önüne alındığında 1,3,5-triazin olarak da adlandırılır. Siyanürik klorür en çok karşımıza çıkan s-triazin bileşiğidir. Bu şekilde adlandırılmasının temel nedeni, maddenin siyanürik asitten (CA) yola çıkılarak elde edilmesidir (Şekil 2.2).



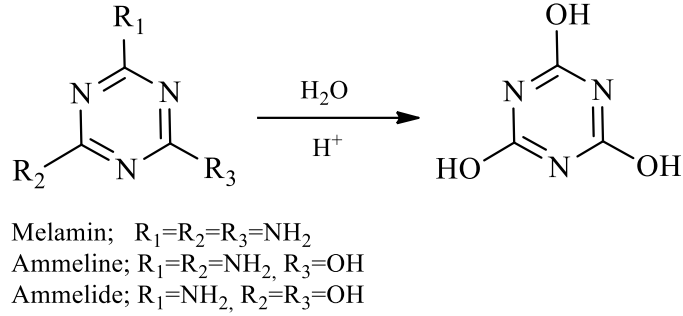
Şekil 2.2. Siyanürik asit (CA) ve siyanür klorür (CC) yapıları.

Bütün üre içeren ürünler, ticari olarak elde edilirken 200-300 °C’de ürenin birkaç saat ısıtılmasıyla meydana gelir. Ürenin diaminizasyonu ile siyanürik asit oluşur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Üreden siyanürik asit oluşum reaksiyonu.

Siyanürik asitin başka bir elde edilme yöntemi ise; ammelide ya da melaminin birkaç saat geri soğutucu altında %10-20'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> veya HCl çözeltisinde kaynatılmasıyla meydana gelmesidir (Şekil 2.4).

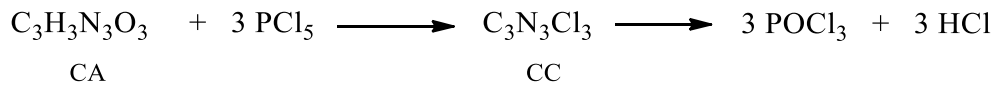


Şekil 2.4. CA oluşum reaksiyonları.

## 2.1. s-TRIAZİNLERİN ELDE EDİLMESİ

s-Triazinler iki farklı yöntemle elde edilebilir:

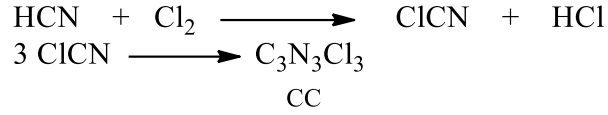
İlk yöntem; siyanürik asit (CA), fosfor pentaklorür ile reaksiyona girdiğinde siyanürik klorüre (CC) dönüşür (Şekil 2.5) [7].



Şekil 2.5. Siyanürik asitten, siyanürik klorür oluşum reaksiyonu.

Önemli bir nokta şudur ki; siyanürik klorür, asit klorür gibi reaksiyon vermiştir. Aktif Cl içeren N-kloro bileşiklerinden farklıdır.

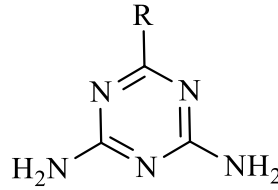
İkinci yöntem ise; siyanürik klorürün, siyano klorürün polimerizasyon formundan hazırlanmasıdır. Siyano klorür, hidrojen siyanidin Cl atomuyla kolaylıkla bu formuna döner (Şekil 2.6) [7].



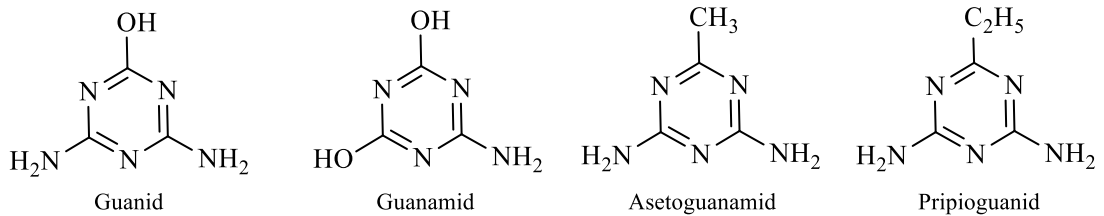
Şekil 2.6. Siyano klorürden siyanürik klorür oluşum reaksiyonu.

## 2.2. s-TRIAZİN (1,3,5-TRIAZİN) TÜREVLERİ

1,3,5-Triazin türevlerinin elde edilmesinde genellikle siyanürik klorür kullanılır [8]. s-Triazin bileşiklerinin başka bir önemli grubu da 2-sübstitüe-4,6-diamino-s-triazindir. Burada fonksiyonel grup olarak; hidrojen, alkil veya aril grupları olabilir. Genel olarak “Guanamin” ismi verilmektedir (Şekil 2.7). Guanamindeki amino gruplarının bir veya ikisi OH ile yer değiştirebilir (Şekil 2.8).



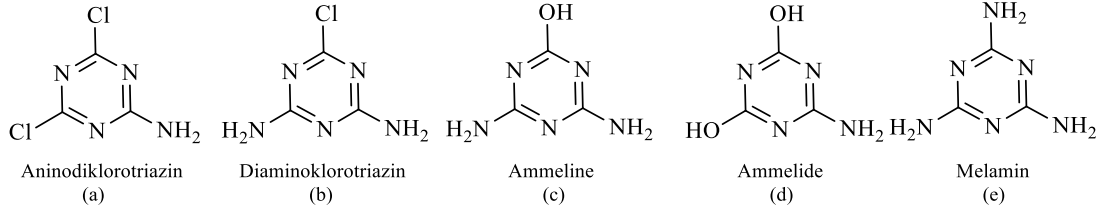
Şekil 2.7. Guanamin yapısı.



Şekil 2.8. s-Triazin moleküllerinin Guanamin yapıları.

Trisübstitüye s-triazinler daha çok siyanürik klorojenin polimerik formuna dönüştüğü siyanürik klorürden oluşurlar. Siyanürik klorürdeki üç klor atomunun reaktivlikleri oranı birbirinden farklıdır. Bu sebeple triazinin 1,2 veya 3 klor atomu aynı veya farklı

radikallerle yer değiştirebilir. Bunlara örnek olarak en çok bilinenler arasında aminodiklorotriazin (Şekil 2.9.a) ve diaminoklorotriazin (Şekil 2.9.b) verilebilir. Ek olarak aminodihidroksi ve diaminohidroksi türevleri de örnek verilebilir. Ammeline (Şekil 2.9.c) ve ammelide (Şekil 2.9.d) yapıları da bilinenleridir.



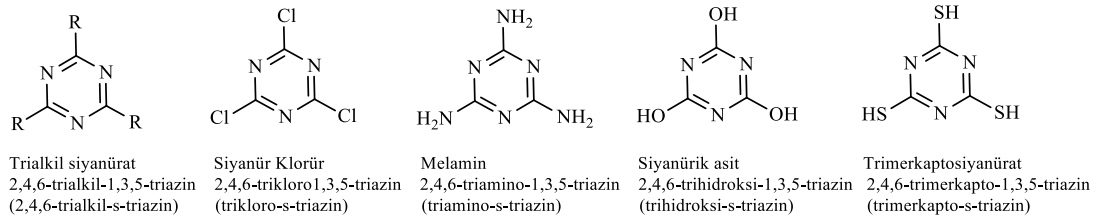
Şekil 2.9. s-Triazin türevleri.

### 2.3. s-TRIAZİNLERİN SINIFLANDIRILMASI

s-Triazinlerin türevleri klor atomlarının sıcaklık kontrolünde yer değiştirilebilmesinden dolayı genellikle 2,4,6-trikloro-s-triazinden yola çıkılarak elde edilir. 2,4,6-trikloro-s-triazin; aromatik, primer ve sekonder aminlerle sübtütüsyon reaksiyonları vererek çeşitli s-triazin türevlerini oluşturur.

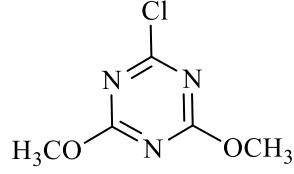
Siyanürik asitin OH grubunu açılmek zordur. Fenol ve naftolün OH grubu kadar fonksiyonel değildir. S-triazinin manyetik süsebtibilite çalışmalarında bazı aromatik özellikler gösterdiği saptanmıştır. Benzen ve türevlerinden daha az olmasına karşın kuvvetli anisotropiktirler [9].

s-Triazinler 2,4,6-trisübtütü-1,3,5-triazin olarak da adlandırılır. Bilinen en önemli triazin örnekleri Şekil 2.10'da gösterilmiştir.

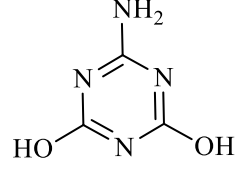


Şekil 2.10. Siyanürik adlandırmaya örnekler.

Her bileşik adlandırılırken siyanürik adlandırma yapılamaz. Çünkü bu bileşikler farklı fonksiyonel gruplar içerebilirler. Tek veya bütün gruplar birbirinden farklı olabilir. Bu yapılara örnek Şekil 2.11 'de gösterilmiştir.



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

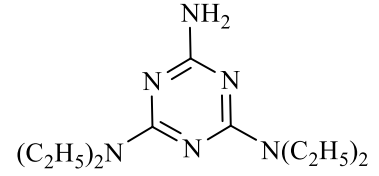
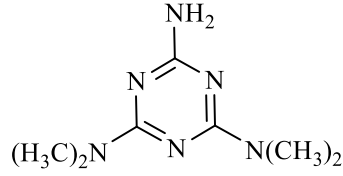
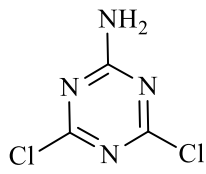


2,4-dihidroksi-6-amino-s-triazin

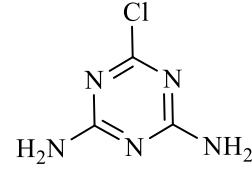
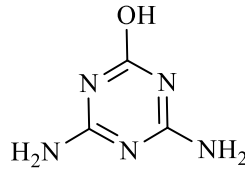
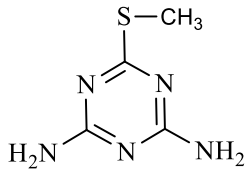
Şekil 2.11. Farklı fonksiyonel grup içeren s-triazin yapıları.

s-Triazinler elementel analiz, IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrum sonuçlarına göre dört seri oluşturabilir (Şekil 2.12):

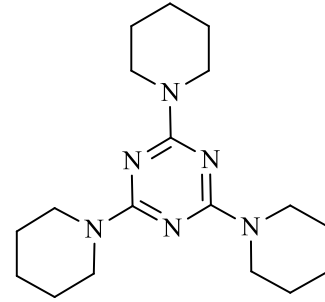
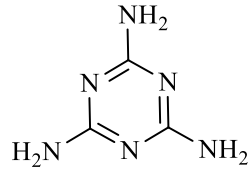
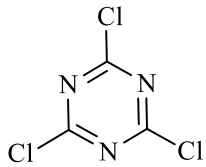
I. Seri: Monoamino-sübstitüe-s-triazinler:



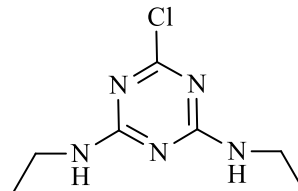
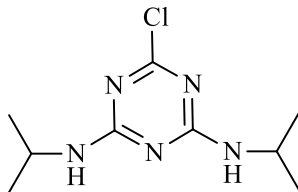
II. Seri: Diamino-sübstitüe-s-triazinler:



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



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



Şekil 2.12. s-Triazin moleküllerinin sınıflandırılması.

## 2.4. s-TRIAZİNLERİN GENEL ÖZELLİKLERİ

1,3,5-Triazinler, simetrik yapıda oldukları için önce sym- olarak adlandırılmıştır. Günümüzde ise kısaca s-triazin olarak adlandırılmaktadır. En sıklıkla kullanılan bir s-triazin olan Siyanür klorür (2,4,6-trikloro-s-triazin)'ün molekül ağırlığı 184,41 g/mol, özgül ağırlığı 1,32 g/cm<sup>3</sup>, erime noktası 145-147 °C aralığında olup madde erimeden bozunmaktadır; bozunma noktası da 192 °C'dir. Bu ürün siyanürik asit ve/veya siyano klorür den yola çıkılarak sentezlenmektedir. s-Triazin içeren ligandlar 150 °C üzerinde

bile karardır. Sadece konsantre mineral asitleriyle termal olarak etkileştirilmesi sonucunda hidroliz olurlar [10].

s-Triazin halkasındaki azot atomları serbest elektron çiftleri içerirler. Su molekülleri ile hidrojen bağları oluşturma eğilimindedirler. Bu nedenle triazin halkası hidrofilik özellik gösterir. 4 ve 6 pozisyonlarındaki alkil amino grup zincirleri ise hidrofobik özellik gösterir. Triazin halkasının hidrofilik ve hidrofobik fonksiyonel gruplarına birden sahip olmasından dolayı, triazinler deterjanlar ve fosfolipitler tarafından da çözülebilir.

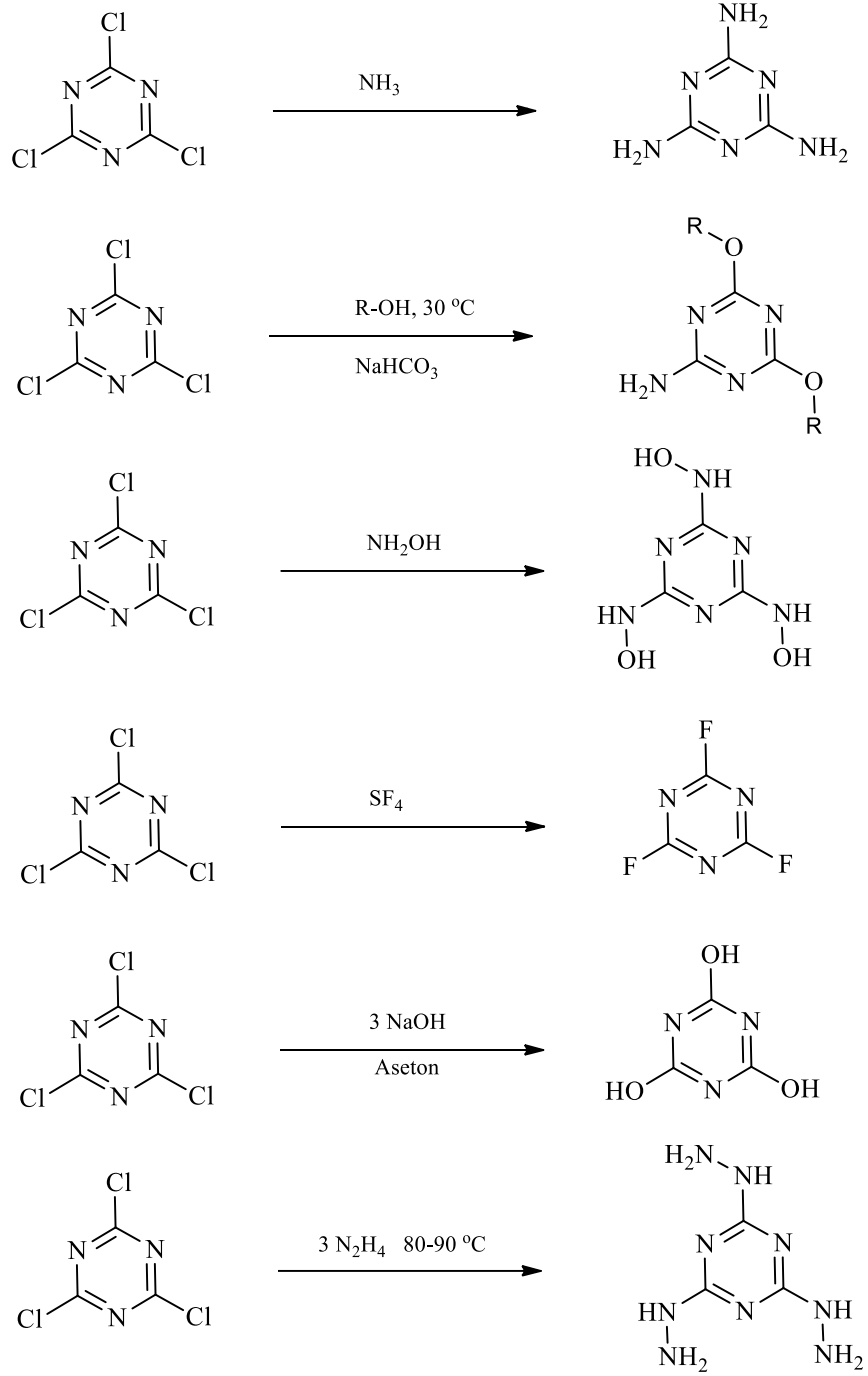
Sulu sistemlerin pH değeri triazin çözeltilisinin pKa değerine yaklaştıkça, triazinlerin protonlanması ve çözünlülüğü hızlı bir şekilde artmaktadır [11].

Piridin molekülüne 1 veya 2 azotun m-pozisyonuna bağlanmasıyla kaynama noktası çok küçük değişmesine rağmen erime noktası kesin olarak yükselmektedir. Örnek olarak piridin, 1,3-diazin ve 1,3,5-triazin bileşiklerinin erime ve kaynama noktaları sırasıyla (-42 °C, 116 °C), (22 °C, 123 °C) ve (86 °C, 114 °C) şeklindedir.

## **2.5. KORO s-TRIAZİN REAKSİYONLARI**

Siyanürik klorürün, uygun koşullar altında farklı reaktifler ile çeşitli nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri Şekil 2.13' de verilmiştir.





Şekil 2.13. Siyanürik klorürün bazı reaksiyonları.

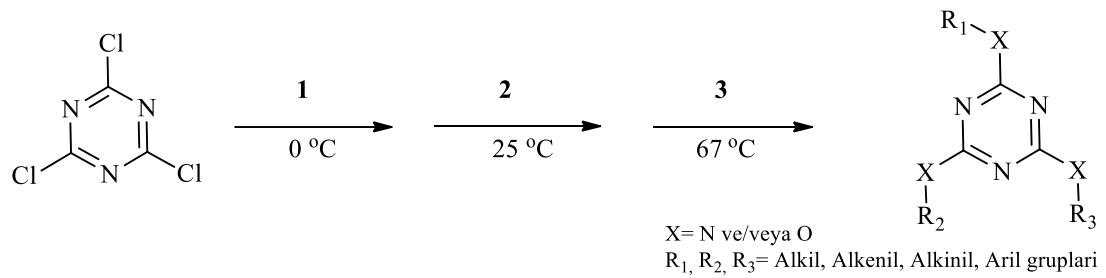
## 2.6. KLORO s-TRIAZİN BİLEŞİKLERİNİN 1, 2 ve 3 YÖNLÜ BAĞLANMALARI

Siyanürik klorür, aminlerle üç basamakta reaksiyon verir. Birinci klor atomu;  $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, ikinci klor atomu;  $30\text{-}50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de, üçüncü klor atomu ise;  $90\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta aminlerle

yer değiştirmektedir. Bu sıcaklık aralığı reaksiyona giren maddelerin özelliklerine göre değişebilmektedir.

Bazı aminler 25 °C’de üç klor atomuyla da reaksiyona girebilmesine rağmen bazıları 100 °C’de bir klor atomuyla bile reaksiyona giremezler.

1,3,5-triazin içeren simetrik yapıların sıcaklık kontrolü ile aminlerle veya diğer nükleofilik moleküllerle zincirleme reaksiyonları %95’e varan verimlerle elde edilebilmektedir. Bu üç yönlü reaksiyonlar one-pot, two-pot ve tri-pot olarak adlandırılırlar. Üç yönlü s-triazin reaksiyonları tek basamakta gerçekleştirilebilmesine rağmen basamaklar halinde de uygulanabilir. Aşağıda reaksiyona 0 °C’de birinci, 25 °C’de ikinci ve 67 °C’de üçüncü klordan bağlanma gerçekleşmiştir (Şekil 2.14) [12].



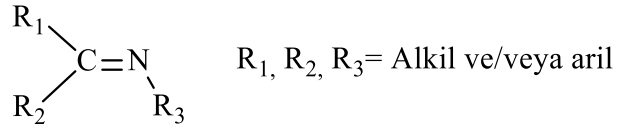
Şekil 2.14. s-Triazinlerin üç yönlü reaksiyonları.

Triazin halkasındaki klorların aktifliği, süstitüsyonun artmasıyla gittikçe azalır. Asimetrik di ve triamino-s-triazinler hazırlanırken öncelikle aktifliği az olan aminle çalışılır. Reaksiyon sırasında oluşan hidrojen klorür, ortama fazla amin veya sodyum hidroksit, sodyum karbonat gibi maddeler katılarak bertaraf edilir.

## BÖLÜM 3

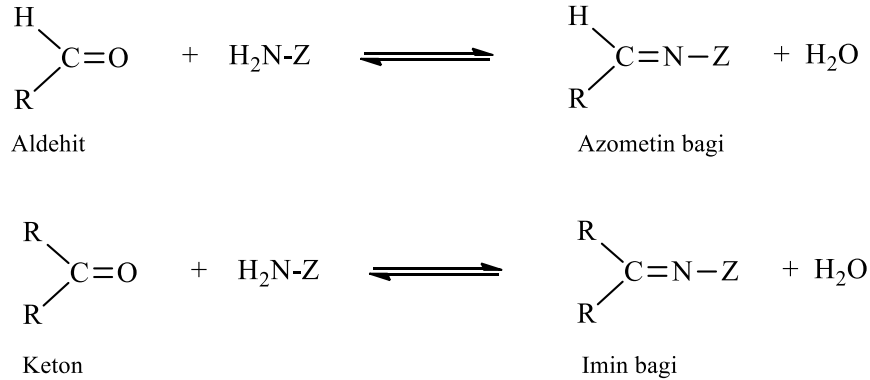
### SCHIFF BAZLARI

Schiff bazları, birincil aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyon tepkimesi sonucu oluşan ve genellikle geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks oluşturma kabiliyetine sahip olan bir, iki ya da çok dişli ligandlardır. Yapılarında azometin grubu (-HC=N-) bulundurlar (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Schiff bazlarının genel gösterimi.

Bu bağa tepkimeye göre imin veya azometin bağı adı verilir. Eğer bu karbonil bileşikleri aldehit ise oluşan bağa *azometin* ya da *aldimin*, keton ise *imin* veya *ketimin* denir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Schiff bazlarının genel yapısı.

Bu reaksiyonlar sonucunda bir mol su açığa çıkmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması tepkimeyi sol tarafa kaydırır yani hidrolize olur. Bu nedenle oluşan suyun ortamdaki uzaklaştırılması gerekir.

Aldehitler, primer aminlerle çok kolay bir şekilde reaksiyon verirler. Fakat bu reaksiyon ketonlarda o kadar kolay gerçekleşmez ki, gerçekleşmesi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörler; katalizör, sıcaklık, uygun PH aralığı, reaksiyonda oluşacak su ile azeotrop karışım veren bir çözücünün seçilmesidir.

Schiff bazları, ilk defa 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir ve ligand olarak kullanımı ise 1930'lu yıllarda Pfeiffer tarafından gerçekleştirilmiştir. Anselmino, Schiff bazlarının izomerleri üzerine yaptığı ilk çalışmaları *Berichte*'de yayınlamıştır.

Schiff bazları, kimyanın birçok alanında, endüstride, tıp ve eczacılıkta geniş kullanım alanlarına sahiptir. Madeni yağlarda, kauçuk üretiminde, elektronik endüstrisinde, plastik sanayinde, pestisitlerin ve polimerlerin üretiminde, nikel, bakır, platin gibi metallerin maskelenmesinde, parfüm ve ilaç sanayinde, sıvı kristal teknolojisinde, atomik absorpsiyon spektrometresi ile arsenik tespitinde, oksijen bağlamaya elverişli oldukları için oksijen taşıyıcı göreviyle bitkilerde ve ürünlerde kayba sebep olan patojen mantarla mücadelede, metabolizma için önem arz eden lizin içerikli aminoasitlerin sentezinde, radyoaktif bileşenlerin zenginleştirilmesinde kullanılmaktadırlar. İlaç endüstrisinde önemli bir yerinin olmasının sebebi; kanser ve tümör gelişimini önleyici bir etkinliğe sahip olması ve bakteri ve mantarların çoğalmasını engelleyici bir aktiviteye sahip olmasıdır. Fe(II), Co(II), Cu(II) geçiş metalleri ile farklı Schiff bazlarından meydana gelen komplekslerin Gram negatif ve Gram pozitif bakterilere karşı etkinlikleri incelenmiş ve komplekslerin daha aktif olduğu gözlenmiştir. Metal kompleksleri, ligandlarını şelat oluşturmasıyla meydana geldiğinden hücredeki çeşitli enzimlerin aktivitelerini azaltarak, mikroorganizmanın metabolik faaliyetlerini engeller. Toksik etkisi normal hücresel işlemlerin bozulmasına ve hücre proteinlerinin yapılarında değişime neden olur. Genel olarak, demir içeren kompleks bileşikler anti-tümör etkinlik gösterirken bakır içeren kompleks bileşikler anti-bakteriyel özellik sergilediği bilinmektedir. Aynı zamanda mantar, sıtma ve böcekler üzerinde de etkileri büyüktür. Metan-imin kompleksleri, diyabet ve AIDS tedavisinde de kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff bazları korozyon önleyici, katyon taşıyıcı, iyon seçici elektrot yapımı, boya endüstrisi gibi çok çeşitli alanda kullanılmaktadır.

Schiff bazları ve kompleksleri üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda önemli bir hız kazanmıştır. 80'li yılların başlarından günümüze kadarki X-ışını difraktometrelerinde yaşanan artış kompleks bileşiklerinin yapılarının aydınlatılmasını oldukça kolaylaştırmıştır. Özellikle tek kristal X-ışını tekniğinde, atomların kompleks yapısındaki pozisyonları, atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları gibi bazı özellikler gözlemlenebilmektedir. Bu durum kompleks yapılarında daha önce anlaşılamayan çok çekirdeklilik gibi kavramların ortaya çıkmasına neden olmuştur. Schiff bazları ve komplekslerinin birçok alanda kullanılmasını sebebiyle kimyacıların dışında biyologlar, fizikçiler ve diğer bilim adamlarının da ilgisini çekmektedir. Bu durum Schiff bazlarının ne kadar önemli olduğunu kanıtlamaktadır.

### **3.1. SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ VE MEKANİZMASI**

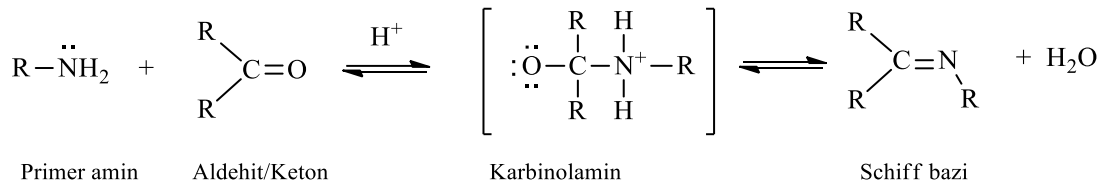
Schiff bazları literatüre bakıldığında ilk olarak amonyak ile sentezlenmiştir. Fakat amonyak ile sentezlenen Schiff bazlarının oldukça kararsız ve dayanaksız olduğu saptanmıştır. Hatta bekletildiğinde polimerleştikleri bile gözlemlenmiştir. Primer aminlerle sentezlenen Schiff bazları daha dayanıklı ve kararlı olduğu belirlenmiştir.

Schiff bazları, primer amin grubu içeren bileşiklere alifatik veya aromatik aldehit bileşiklerinin katılmasıyla su ayrılması sonucunda elde edilebilir. Schiff bazı oluşumu için en fazla kullanılan karbonil bileşikleri; salisilaldehit,  $\beta$ -diketonlar, pridoksal, o-hidroksi naftaldehit, piridin-2-aldehit, diasetil piridin, 4-propanoil, prazolen, diformil fenol ve prüvik asittir. En fazla kullanılan amin bileşikleri ise alkil aminler, aminoasitler ve diaminlerdir [13]. Örneğin; aminotioller, o-amino fenoller,  $\alpha$ -aminoasitler ve amino alkollere benzaldehit veya asetofenon ve benzerlerinin katılması ile Schiff bazları elde edilebilir.

Salisilaldehitin stokiometrik orandan biraz fazla miktarda alınarak herhangi bir alifatik primer aminle alkollü veya sulu alkollü ortamda az miktardaki sodyum asetat veya sodyum hidroksit varlığında geri soğutucu altında geçiş metalleri ile ısıtılmasıyla N-alkilsalisilaldiminlerin metal kompleksleri ilk kez Schiff tarafından elde edilmiştir [14].

Aldehitler ve ketonlar primer aminler ile (RNH<sub>2</sub>) reaksiyona girerek imin bağı (RCH=NR) adı verilen karbon-azot çift bağına sahip bazik bileşikleri oluştururlar

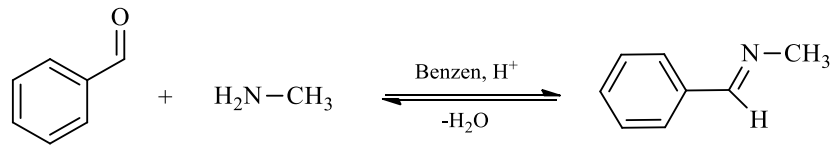
(Şekil 3.3). Asit katalizörlüğünde gerçekleşen bu tepkime sonucunda (E) ve (Z) izomerlerinin karışımı olan bir ürün elde edilebilir. Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları aldol reaksiyonlarına oldukça benzerlik göstermektedir. İmin oluşumu, suyun veya küçük bir molekülün ayrılması ile iki veya daha fazla organik bileşiğin birleşmesiyle kondenzasyon reaksiyonlarına örnek verilebilir (Şekil 3.4). Yapıda bulunan R grupları ne kadar çok rezonans ve elektron çekici özelliği gösterirse imin bileşiği o kadar kararlı olur.



Şekil 3.3. Schiff bazi oluşumuna ait genel reaksiyon.

Schiff bazi (imin) oluşumu, çok yüksek ve çok düşük pH 'larda yavaş gerçekleşirken genellikle pH 4 ve 5 arasında en hızlı şekilde gerçekleşir. Eğer imin oluşumu için önerilen mekanizmaya bakılırsa asit katalizörün ne kadar gerekli olduğu anlaşılır. Burada pH'ın önemli olduğu basamak, protonlanmış alkolün bir su molekülün uzaklaşarak iminyum haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlar ve bunun sonucunda zayıf bir ayrılan grubu (-OH), iyi bir ayrılan gruba (OH<sup>+</sup>) çevirmiş olur. Hidronyum iyonunun derişimi çok yüksek ise tepkime daha yavaş gerçekleşir. Çünkü amin önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimini azaltacak bir faktördür. Hidronyum iyonunun derişimi çok az ise tepkime yine yavaşlar. Çünkü protonlanmış aminoalkol derişimi azalır [15].

Bu bileşiklerin kimyasal özellikleri, ortamın sıcaklığı, çözücü ve katalizör gibi etkenler reaksiyonunun dengesini ve verimini etkiler. Aromatik aminlerin aromatik aldehitlerle kondenzasyonu göz önüne alındığında, amine ve aldehite göre orto ve para konumundaki sübstitüentler reaksiyon hızını etkiler [16].

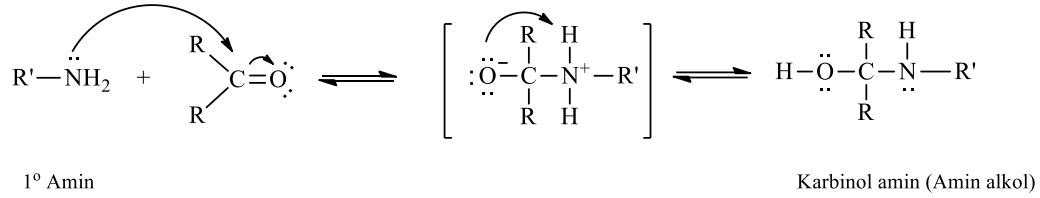


Şekil 3.4. Schiff bazlarının sentezi.

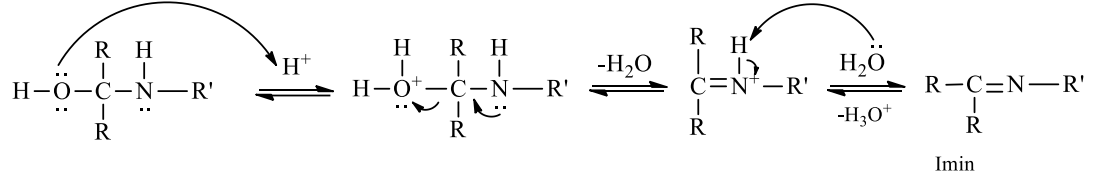
Schiff bazlarının oluşum mekanizması iki basamakta gerçekleşir. Birinci basamakta; karbonil grubunun primer amin ile kondenzasyonu sonucu bir karbinolamin ara bileşiği meydana gelir. Bu basamak; nükleofil aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, daha sonra da azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanması şeklinde gerçekleşir.

İkinci basamakta ise protonlanmış olan hidroksil grubunun su olarak ayrılması yani karbonilamin ara bileşiğinin dehidratasyonu gerçekleşerek Schiff bazı oluşur (Şekil 3.5).

1. Basamak: Nükleofilik katılma gerçekleşir



2. Basamak: Ayrılma gerçekleşir



Şekil 3.5. Schiff bazı (imin) oluşum mekanizması.

Aminler, amonyak ve diğer benzer bileşikler azot atomu üzerinde ortaklanmamış elektron içerdiklerinden karbonil karbonuna karşı nükleofil olarak davranırlar. Reaksiyonda ilk oluşan düzgün dört yüzlü katılma ürünü bir yan asetale benzer, fakat oksijenlerden birinin yerine NH gelir. İminler, oksijenin yerine -NR grubunun geçtiği karbonil bileşiklerine benzemektedirler. Bunlar bazı biyokimyasal reaksiyonlarda, özellikle pek çok enzimde bulunan amino grubuna karbonil bileşiklerinin bağlanmasında önemli ara ürünlerdir.

Bu mekanizmaya göre, reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sol tarafa kaydırır. Bu sebeple, reaksiyon ortamının susuz olması gerekir.

Ketonlar, aldehitlerden imin verme konusunda daha az reaktiftirler. Yüksek reaksiyon sıcaklığında asit katalizi kullanarak ve çok uzun reaksiyon süresinde ortamdaki suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimde Schiff bazları oluşabilir. Ketonların daha az reaktif

olmalarının sebebi, aldehitlere göre sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla ifade edilebilir. Asidin, kondenzasyon ve hidroliz hızlarına olan etkisinden imin mekanizması hakkında pek çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondenzasyon, orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için pH'dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Asidik ve nötral ve çözeltilerde asit katalizli bir reaksiyon gösterirken, asitlik derecesi orta derecede olan asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon hızı asitliğin artmasıyla artar.

İmin oluşumunda kuvvetli asitlikten kaçınılmalıdır. Zayıf asitlerle iyi sonuçlar alınabilmektedir [17]. Çok asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilebilecek kadar azalır. Azot atomu üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönlenmesinden dolayı aromatik aminler, alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır. Alifatik amin bileşiklerindeki azot atomlarının kuvvetli bazik karakteri sebebiyle alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozunmaya uğrarlar. Aynı zamanda meta ve orto fenilen diaminlerden elde edilen Schiff bazlarının pH=2,5 civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiştir.

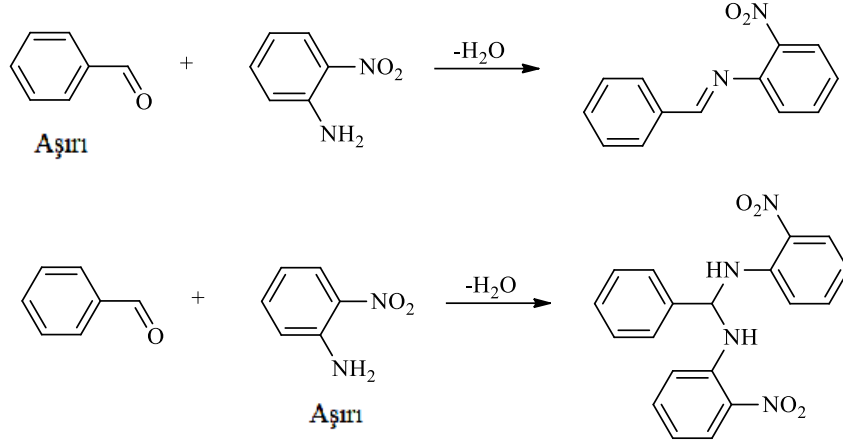
Ketonlar ve aromatik aldehitler oldukça kararlı azometin bağı meydana getirebilirler. Azometinler anti izomerleri şeklinde elde edilirler. Fakat bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok küçük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkansız kılar.

Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılığında sterik engelin de rolü vardır. Aromatik ketonlardan Schiff bazlarının elde edilebilmesi için uzun reaksiyon süresi, yüksek sıcaklık ve katalizör gereklidir.

Reaksiyonda uygun çözücü seçimi ve suyun uzaklaştırılması problemleri de ortaya çıkar. Katalizör olarak asidik bir katalizör kullanılır. Fakat asidik ortamda aldolize olmayan keton ve aldehitler kuvvetli asidik ortamda kondenzasyon yapabilirler.

Schiff bazlarının elde edilmesinde reaksiyon şartlarının etkisi dışında kullanılan aldehit oranlarının da önemi oldukça fazladır. Örneğin; o-nitroanilin aşırı miktarda benzaldehitte ısıtıldığında Schiff bazı meydana gelirken, aynı reaksiyon o-nitroanilinini aşırısı ile ısıtıldığında Schiff bazı oluşmaz (Şekil 3.6) [18].





Şekil 3.6. Schiff bazı oluşumunda aldehit miktarının ürüne etkisi.

## 3.2. SCHIFF BAZLARININ SENTEZ YÖNTEMLERİ

### 3.2.1. Aldehit ve Ketonların Primer Aminler ile Reaksiyonundan

Schiff bazların elde edilmesinde en fazla kullanılan yöntem, alifatik ya da aromatik aldehit veya ketonların aromatik ya da alifatik primer aminlerle reaksiyonudur. Aldehit veya ketonların aminlerle kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan bu sentezlerde su ayrılmasıyla karbon-azot çift bağı (C=N) oluşmaktadır.

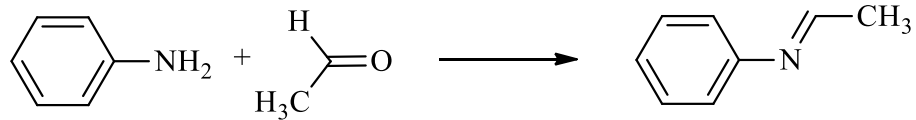
Schiff bazları hidrolize yatkındırlar. Bu nedenle susuz ortamda çalışılmalıdır. Reaksiyonda oluşan su, azeotrop bir karışım oluşturabilecek bir çözücü ile uzaklaştırılmalıdır. Alkil-aril ve diaril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken reaksiyonda meydana gelen suyun uzaklaştırılmasına gerek yoktur. Yani; hidrolize karşı alkil-aril ve diaril ketiminler, aldimin ve dialkil ketiminlere göre daha dayanıklıdır. Aynı zamanda azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkilerin de rolü vardır.

Ultraviyole irradasyonunun aldehitlerden Schiff bazı eldesinde katalizör görevi gördüğü gözlemlenmiştir. Bu durum, ultraviyole ışığın eser miktardaki aldehiti, karboksilli asite yükseltgemesinden kaynaklanmaktadır [18].

Primer alifatik aldehitler, genellikle aminlerle polimerik ürünler verirler. Bunun sebebi, ilk olarak oluşan imin seri alkol kondenzasyonuna gitmesinden dolayıdır. Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle gerçekleşen reaksiyonlarda, aromatik aminlerin para konumunda elektron çekici grup taşıması reaksiyon hızını düşürürken,

aromatik aldehytlerin para konumunda elektron çekici grup bulunması reaksiyon hızını yükseltmektedir. Sekonder alifatik aldehytler ise aminlerle hemen iminleri oluşturular. Bu tip aldehytlerin sadece tek bir  $\alpha$  hidrojeni olmasından kaynaklı olarak aminin uzaklaştırılmasıyla  $\alpha$ ,  $\beta$  doymamış iminin ve bu iminden oluşması beklenen polimerizasyonun gerçekleşmesi olası değildir. Tersiyer alifatik ve aromatik aldehytler ise aminlerle oda sıcaklığında hemen reaksiyona girerek iminleri verirler. Aromatik aldehytler son derece reaktif olduklarından iminler hemen oluşur. Reaksiyon sırasında oluşan suyun uzaklaştırılmasına bile gerek yoktur. Alifatik ve aromatik aldehyt, aromatik ve alifatik ketonların aynı primer aminle verdiği reaksiyon hızı sıralaması; aromatik aldehyt > alifatik aldehyt > alifatik keton > aromatik keton olarak bulunmuştur.

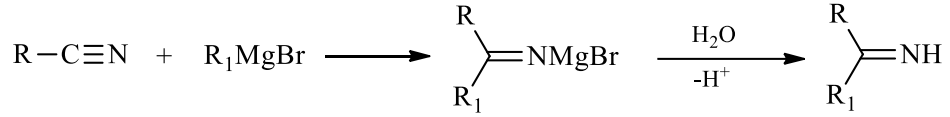
Ketonlar; aldehytlere göre daha uzun reaksiyon süreleri ve daha yüksek sıcaklık gerektirirler. Bu sebeple asidik katalizörlerin kullanılması ve reaksiyon karışımından suyun uzaklaştırılması gereklidir. Bu şekilde %80-95 verim sağlanabilir. Reaksiyonda kullanılan aminler ne kadar zayıf ise reaksiyon hızının da o kadar düşük olduğu tespit edilmiştir. Küçük moleküllü ketonlardan oluşan Schiff bazları, doymamış karakterli olduklarından polimerizasyona uğrar ve halkalı trimer bileşiklerini meydana getirir (Şekil 3.7) [18].



Şekil 3.7. Asetaldehitin, anilin ile *N*-etilidenanilin oluşumu reaksiyonu.

### 3.2.2. Organometalik Bileşiklerin $C\equiv N$ Bağlı Bileşiklerle Reaksiyonundan

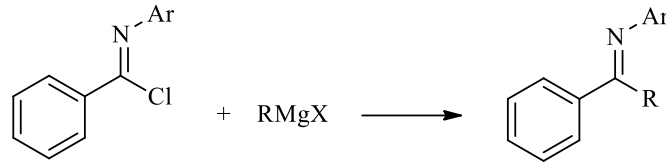
Grignard reaktifleri nitrillerle reaksiyona girerek ketiminleri oluştururlar (Şekil 3.8). Oluşan ara katılma ürünlerinin ketonlarla hidrolize uğramasını engellemek için reaksiyon ortamına susuz hidrojen klorür veya susuz amonyak ilave edilerek ara katılma ürünlerinin izolasyonu gerçekleştirilebilir. Bu yolla %50-90 arasında verim elde edilebilmektedir. Ancak oluşan ketiminin ketona hidrolizini engel olmak için ketimin susuz ortamda muhafaza edilmelidir.



Şekil 3.8. Organometalik bileşiklerle Schiff bazı sentezi.

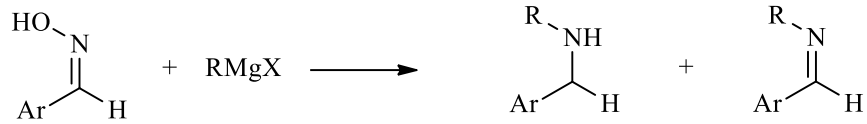
### 3.2.3. Organometalik Bileşiklerin C=N Bağlı Bileşiklerle Reaksiyonundan

N-( $\alpha$ -klorobenziliden) anilin bileşiğindeki klor atomunun, Grignard reaktifindeki alkil veya aril grubuyla yer değiştirmesi sonucu yüksek verimde iminler elde edilebilmektedir (Şekil 3.9).



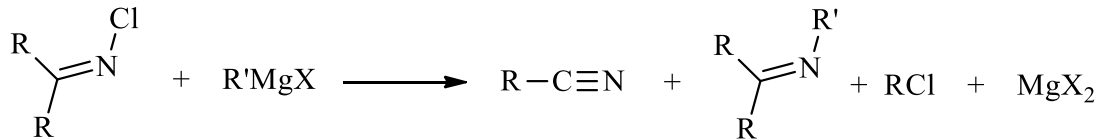
Şekil 3.9. N-( $\alpha$ -klorobenziliden) anilin bileşiğinden Schiff bazı sentezi.

Aromatik aldehitlerin oksimleri ile Grignard reaktiflerinin reaksiyonu ile ana ürün olarak benzilamin elde edilirken, yan ürün olarak ketiminler elde edilebilmektedir (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. Aromatik aldehitlerin oksimlerinden Schiff bazı eldesi.

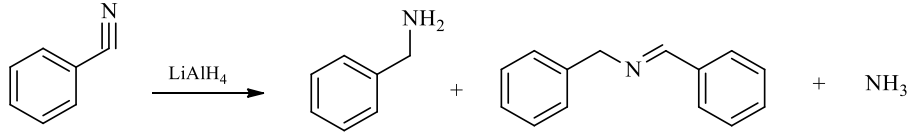
Eter ortamında N-kloroiminlere, Grignard reaktiflerinin yavaşça eklenmesiyle %50 imin ve %20 nitril verimle elde edilmesiyle sonuçlanmaktadır (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. N-kloroiminlerden Schiff bazı eldesi.

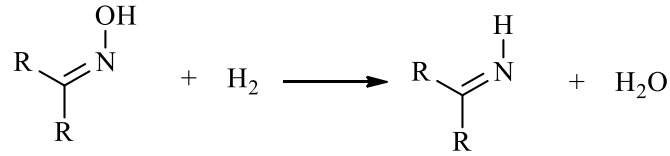
### 3.2.4. Karbon Azot Bileşiklerinin İndirgenmesinden

Lityum alüminyum hidrürün ( $\text{LiAlH}_4$ ), tetrahidrofuran (THF) içindeki çözeltisinde aromatik nitriller; amin ve imin oluşturmak üzere indirgenmektedir. Tepkime sonucu amonyak da oluşmaktadır (Şekil 3.12).



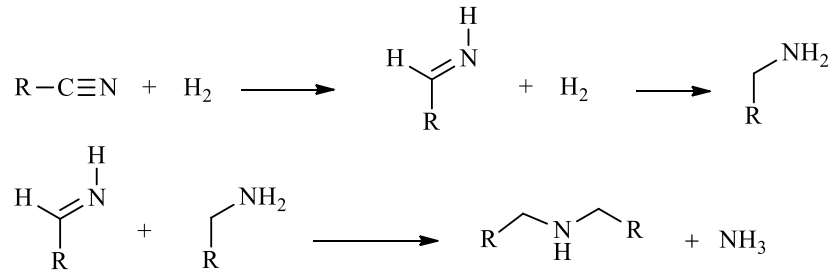
Şekil 3.12. Aromatik nitrillerin indirgenmesinden Schiff bazı eldesi.

Alifatik ve aromatik ketonların oksimleri, basınç altında nikel katalizör kullanılarak ketiminler vermek üzere hidrojen tarafından indirgenirler (Şekil 3.13).



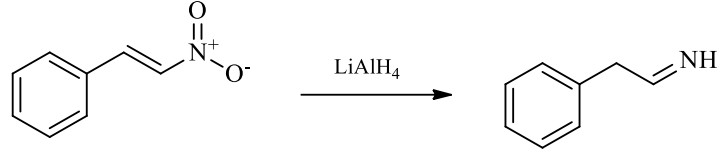
Şekil 3.13. Keton oksimlerin indirgenmesiyle oluşan Schiff bazı.

Nitriller, nikel veya platin katalizör varlığında iminleri oluşturmak üzere hidrojene edilebilirler ancak bu reaksiyonun verimi iminlerin amine indirgenmesi ve kondenzasyon sebebiyle düşüktür (Şekil 3.14).



Şekil 3.14. Nitrillerin Schiff bazı oluştururken aminlere doğru indirgenmesi.

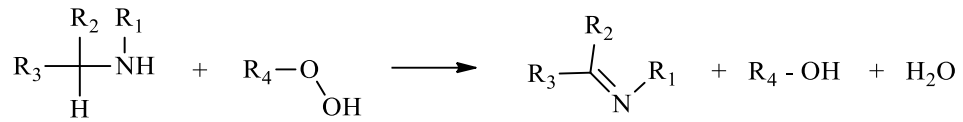
$\alpha$ -Nitrostirenler;  $\text{LiAlH}_4$  tarafından, %20'lik sodyum potasyum tartarat çözeltisi içerisinde,  $0^\circ\text{C}$ 'nin altında hidrolize edilerek imin bileşiklerine indirgenebilirler (Şekil 3.15).



Şekil 3.15.  $\alpha$ -Nitrostirenlerin indirgenmesiyle imin oluşumu.

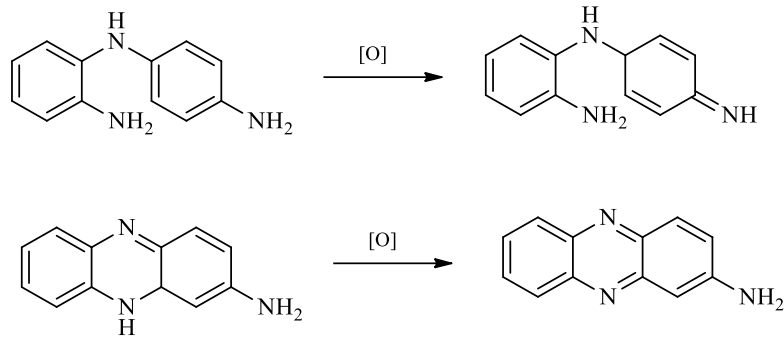
### 3.2.5. Aminlerin Yükseltgenmesinden

Primer ve sekonder alifatik aminler, peroksitler ve hidroperoksitler varlığında iminlere yükseltgenebilmektedir (Şekil 3.16).



Şekil 3.16. Primer ve sekonder alifatik aminlerden imin sentezi.

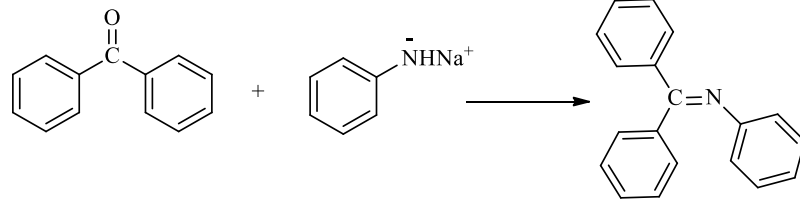
Son yapılan çalışmalarda kompleks aromatik aminlerin, gümüş oksit ve potasyum ferrosiyanit gibi reaktifler ile aromatik iminleri oluşturabildiği ortaya konmuştur (Şekil 3.17).



Şekil 3.17. Aromatik aminlerden, aromatik imin oluşumu.

### 3.2.6. Metal Amitlerin Reaksiyonundan

Birincil aminlerin kalsiyum veya alkil metal tuzlarının, aromatik ketonlarla reaksiyonu sonucunda iminler elde edilebilmektedir (Şekil 3.18).

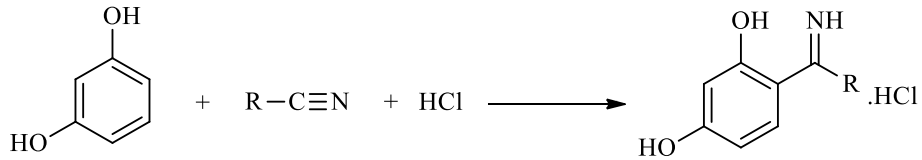


Şekil 3.18. Primer aminlerin metal tuzlarının, aromatik ketonlarla reaksiyonu.

İkincil aminlerin alkali, magnezyum, kalsiyum veya alüminyum metal amitlerinin dinitrillerle eter ortamında meydana gelen reaksiyonundan aromatik yapıdaki  $\alpha$ -siyanoiminler elde edilebilmektedir.

### 3.2.7. Fenollerin ve Fenol Eterlerin Nitrillerle Reaksiyonundan

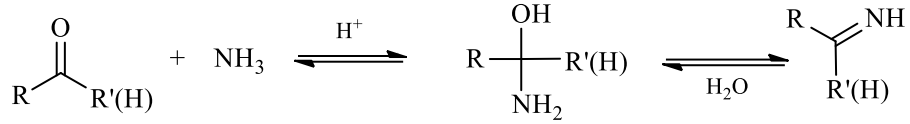
Hidrojen klorür veya çinko klorür katalizörlüğünde, eter ortamında, aril veya alkil siyanürlerin fenol ve fenol eterlerle reaksiyonu sonucu yüksek verimle ketiminler oluşmaktadır (Şekil 3.19). Dihidroksi fenoller ve fenol mono eterlerde, gruplar birbirine meta pozisyonda ise bu reaksiyon sonucunda yine iyi bir verimle ketiminlerin oluşması mümkündür. Reaksiyon eter içerisinde çözülen nitril ve fenolün hidrojen klorürle doyurulmasıyla gerçekleştirilir. Reaktivitesi düşük olan fenoller kullanıldığında reaksiyonu katalizlemek için çinko klorür kullanılır.



Şekil 3.19. Katalizör yardımıyla Schiff bazı oluşumu.

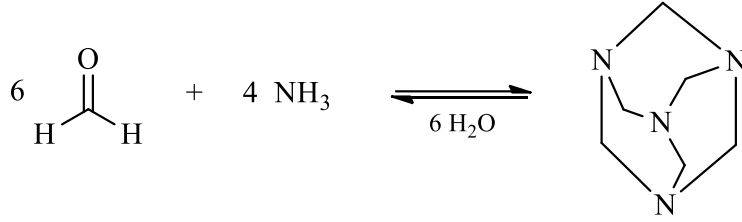
### 3.2.8. Aldehit ve Ketonların Amonyak ile Reaksiyonundan

Asit katalizörlüğünde, keton ve aldehitler amonyakla katılma-ayrılma tepkimesi vererek iminleri meydana getirebilmektedir (Şekil 3.20). Bu tepkimeyle oluşan iminler pek dayanıklı değildirler ve bekletildiğinde polimerleşmektedirler.



Şekil 3.20. Aldehit ve ketonların, amonyak ile Schiff bazı eldeşi.

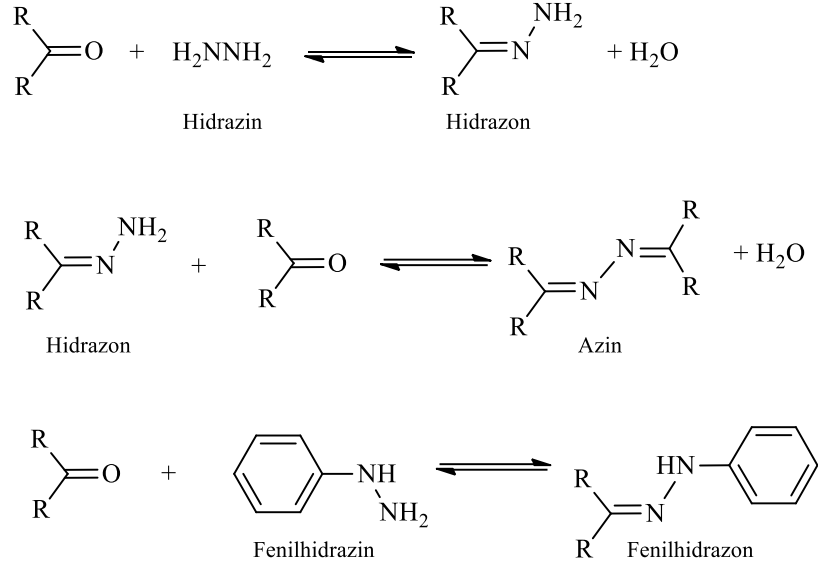
Düşük molekül ağırlıklı primer aldehitlerin amonyak ile reaksiyonlarında polimerleşme özellikle göze çarpmaktadır. Örneğin; formaldehitin amonyakla reaksiyonu sonucunda aromatik heksametilentetraamin bileşiği oluşmaktadır (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. Formaldehitin amonyakla reaksiyonu.

### 3.2.9. Aldehit ve Ketonların Hidrazinler ile Reaksiyonundan

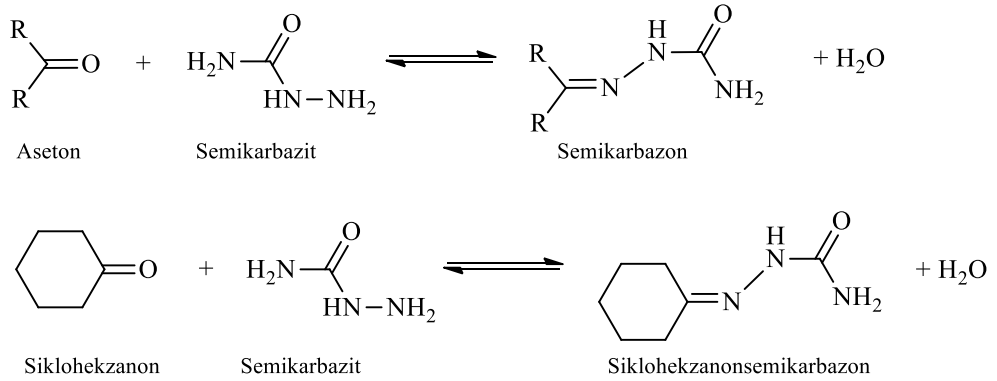
Aldehit ve ketonlar, primer aminlerle olduğu gibi hidrazin ve türevleri ile de kondenzasyon sonucu Schiff bazları türevleri meydana getirirler (Şekil 3.22) [19].



Şekil 3.22. Aldehit ve ketonların, hidrazinler ile Schiff bazı eldesi.

### 3.2.10. Aldehit ve Ketonların Semikarbazitler ile Reaksiyonundan

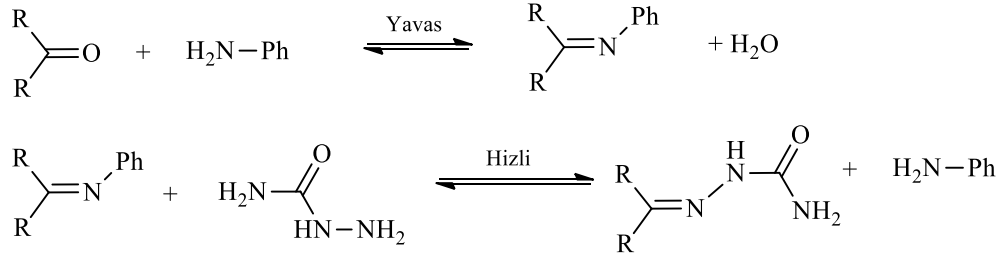
Aldehit ve ketonların, semikarbazit ve tiyosemikarbazitler ile ılıman şartlardaki reaksiyonundan Schiff bazları kolayca elde edilebilmektedir (Şekil 3.23).



Şekil 3.23. Aldehit ve ketonların, semikarbazit ile Schiff bazı oluşumu.

Ketonlar ile semikarbazitlerden oluşan semikarbazonların reaksiyonları anilin ile katalizlenmiştir. Bu sebeple reaksiyon mekanizması, semikarbazonların normal asit kataliziyle oluşan mekanizmasından farklıdır (Şekil 3.24).



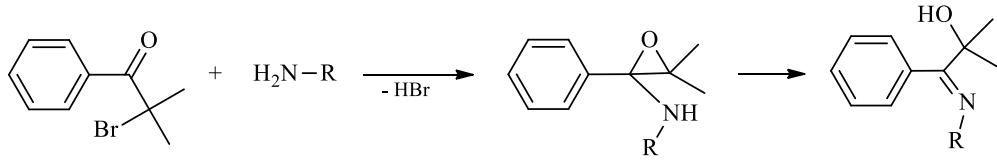


Şekil 3.24. Ketonların semikarbazitlerden oluşan semikarbazon oluşum reaksiyonları.

Schiff bazlar ile semikarbazitlerin reaksiyonu, semikarbazitlerin karbonil gruplarıyla olan reaksiyonlarından daha hızlı gerçekleşir. Bunun nedeni, büyük ihtimalle azometin gruplarının türediği ana karbonil gruplarından daha bazik olmasındandır.

### 3.2.11. $\alpha$ -Bromoketonların Alkil Aminlerle Reaksiyonundan

$\alpha$ -Bromoketonlar, alkil aminlerle reaksiyona girerek  $\alpha$ -hidroksiiminleri oluştururlar. Bu tepkimenin epoksit ara basamağı üzerinden yürüdüğü bilinmektedir (Şekil 3.25).



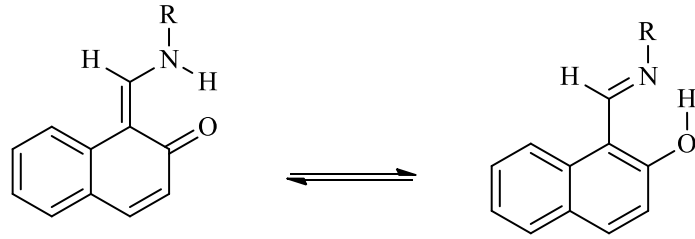
Şekil 3.25.  $\alpha$ -Bromoketonların, alkil aminlerle Schiff bazı oluşumu.

## 3.3. SCHIFF BAZLARIN REAKSİYONLARI

Schiff bazlarında azot atomuna bağlı bir elektronegatif süstitüent varsa azometin yapısının kararlılığı artmaktadır. Örneğin; azot atomu üzerinde hidroksil grubu taşıyan oksimlerle -NH grubu taşıyan semikarbazon ve fenilhidrazonlar, azot atomu üzerinde aril veya alkil süstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı daha dayanıklıdır. Schiff bazları alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidroliz olurlar ve kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar. Bu tepkime iki yönlü gerçekleşir. Eğer azot atomunu üzerinde en az bir tane eşleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminler varsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmediğinden yüksek verimle izole edilebilir.

Ayrıca azometin grubunun reaktivitesini etkileyen bir diğer faktör ise indüktif etkidir. O- ve p- sübstitüe diaril ketiminler ve ketoamin halindeki o- ve p- sübstitüe ketiminler hidrolize karşı dayanıklıdırlar. Ketoamin halindeki o- ve p- sübstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize karşı dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi pek mümkün değildir. Rezonans yapabildiklerinden dolayı hidrolize karşı dayanıklıdırlar. Alifatik  $\beta$ -diketonların mono azometinle türevler; ketoamin ile fenolimin olmak üzere iki tautomer formülüne sahiptir. Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklı olmasında sterik etkinin de rolü vardır.

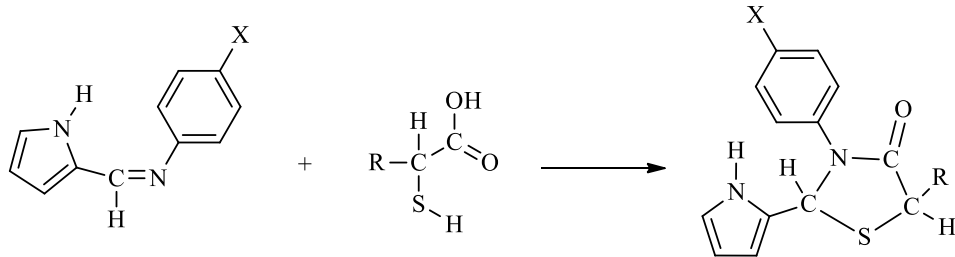
Orto pozisyonundaki bir sübstitüent m- ve p- pozisyonlarındaki konumlarına göre yapıyı hidrolize karşı daha dayanıklı kılmaktadır. Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil olması sebebiyle Schiff bazlarında oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşme bir karbondaki protonun diğer karbona aktarılmasıyla gerçekleşir (Şekil 3.26). Bu şekildeki bir tautomerizm,  $\alpha$ -aminoasitler ve pridoksal arasındaki transaminasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir öneme sahiptir [18].



Şekil 3.26. Keto-enol tautomerizmi.

### 3.3.1. Halka Kapanma Reaksiyonları

Tiyolaktik asit ya da tiyoglikonik asitle iminler, halka kapanması reaksiyonu ile tiyazolidinon türevlerini oluştururlar (Şekil 3.27) [20].



Şekil 3.27. İminlerin halka kapanma reaksiyonu.

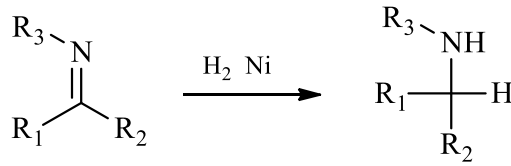
### 3.3.2. İndirgenme Reaksiyonları

March, 1972'deki yaptığı çalışmalarında Schiff bazlarının  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{Na-EtOH}$  gibi indirgenme reaktifleri ile indirgenebildiklerini bulmuştur (Şekil 3.28) [21].



Şekil 3.28. Schiff bazlarının  $\text{LiAlH}_4$  reaktifi ile indirgenmesi.

Schiff bazlarının yapısındaki karbon-azot çift bağları farklı indirgenlerin varlığında karşılık gelen amin bileşiklerine indirgenirler. Asidik ve bazik ortamda hidroliz olarak sırasıyla kendilerini oluşturan karbonil bileşiklerine ya da alkanlara dönüştürler [22]. Schiff bazlarına nikel katalizörlüğünde hidrojen eklenmesiyle sekonder aminler oluşur (Şekil 3.29).



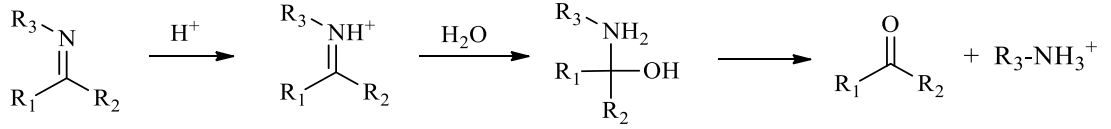
Şekil 3.29. Schiff bazlarından sekonder amin sentezi.

Schiff bazları metal hidrür bileşiği olan sodyum siyanoborhidrürle ( $\text{NaBH}_3\text{CN}$ ) indirgenme reaksiyonu vererek ikincil aminleri oluşturur (Şekil 3.30).



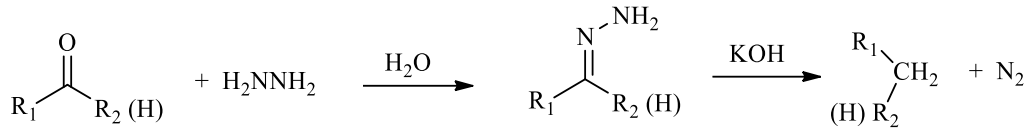
Şekil 3.30. Schiff bazlarından ikincil amin eldesi.

İminler, asidik ortamda hidrolize uğrayarak amonyum iyonunu karbonil bileşiğini oluşturur (Şekil 3.31).



Şekil 3.31. Schiff bazlarının hidroliz reaksiyonu.

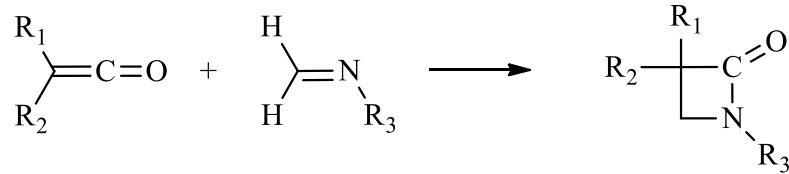
Wolf-Kishner indirgenme tepkimesiyle bir keton veya aldehit, hidrazin ve bir baz ile etkileştirilerek yaklaşık 200 °C'de ısıtıldığında bir alkan ve azot gazı oluşur (Şekil 3.32).



Şekil 3.32. Wolf-Kishner indirgenmesi.

### 3.3.3. Siklokatılma Reaksiyonu

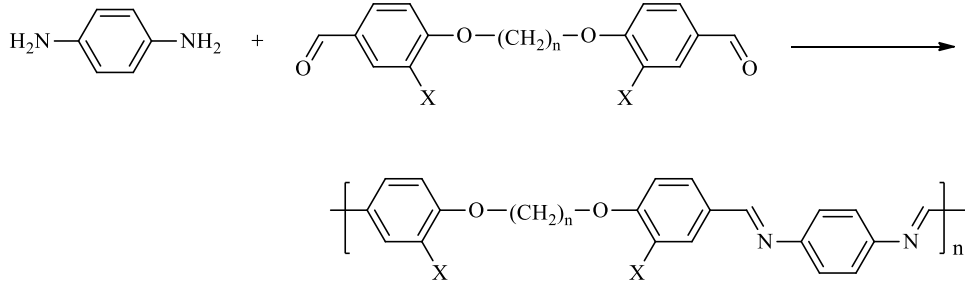
Schiff bazlar, keton bileşiğiyle siklokatılma reaksiyonu sonucu β-laktamları oluştururlar (Şekil 3.33) [21].



Şekil 3.33. Schiff bazların siklokatılma reaksiyonu.

### 3.3.4. Polimerleşme Reaksiyonları

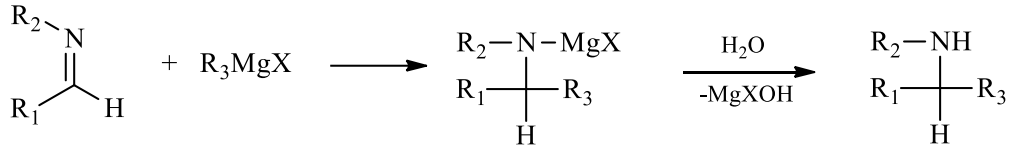
Catanescu ve arkadaşları, diaminlerle dialdehitlerin reaksiyona girmesiyle poli(Schiff bazları) elde edildiğini bulmuşlardır (Şekil 3.34) [23].



Şekil 3.34. Poli(Schiff bazları)nın eldesi.

### 3.3.5. Organometalik Bileşiklerle Reaksiyonu

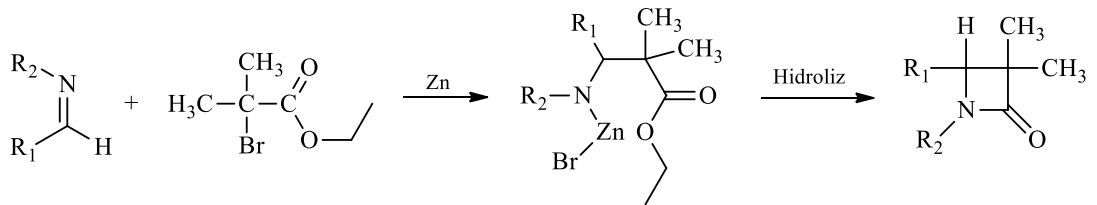
March, aldiminlerin Grignard reaktifleriyle hidrolizden sonra katılma ürünleri olan sekonder aminleri, ketiminlerin ise katılma ürünleri yerine indirgenme reaksiyonları verdiğini bulmuştur. Organolityum bileşikleri ise aldimin ve ketiminlerle katılma ürünü oluştururlar (Şekil 3.35) [21].



Şekil 3.35. İminlerin Grignard reaktifleriyle reaksiyonu.

### 3.3.6. Zn ve Haloesterler ile Reaksiyonu

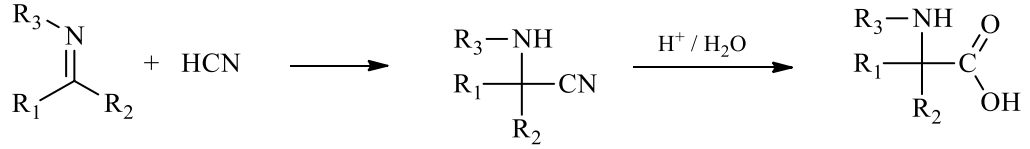
March, Schiff bazların çinko ve haloesterleri ile oda sıcaklığında reaksiyona sokulmasıyla  $\beta$ -laktamların elde edildiğini göstermiştir (Şekil 3.36) [21].



Şekil 3.36. Schiff bazların çinko ve haloesterlerle reaksiyonu.

### 3.3.7. HCN ile Reaksiyonu

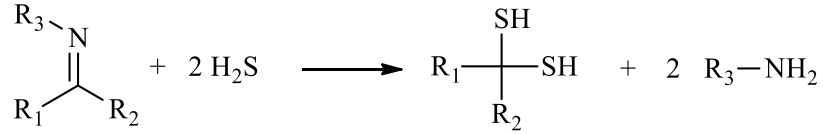
March yaptığı çalışmada Schiff bazlarının hidrojen siyanür ile reaksiyona girerek nitril türevlerini meydana getirdiğini ve bunların hidroliziyle  $\alpha$ -aminoasitleri oluşturduğunu bulmuştur (Şekil 3.37) [21].



Şekil 3.37. Schiff bazların hidrojen siyanür ile reaksiyonu.

### 3.3.8. H<sub>2</sub>S ile Reaksiyonu

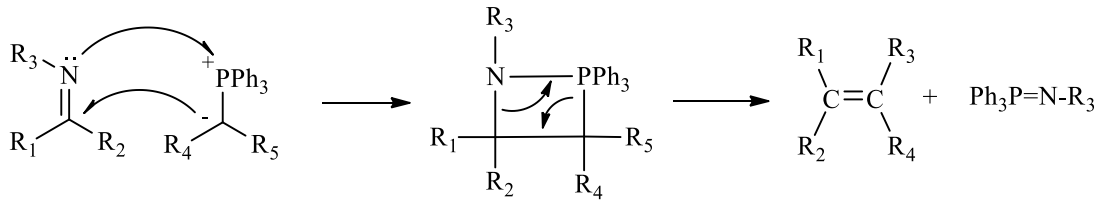
Schiff bazlarının hidrojen sülfür ile reaksiyonu sonucunda geminal ditiyoller oluşmaktadır (Şekil 3.38) [21].



Şekil 3.38. Schiff bazların hidrojen sülfür ile reaksiyonu.

### 3.3.9. Fosforanlarla Reaksiyonu

Schiff bazlarının fosforanlarla reaksiyonu sonucu alkenler oluşur (Şekil 3.39) [21].



Şekil 3.39. Schiff bazların fosforanlarla reaksiyonu.

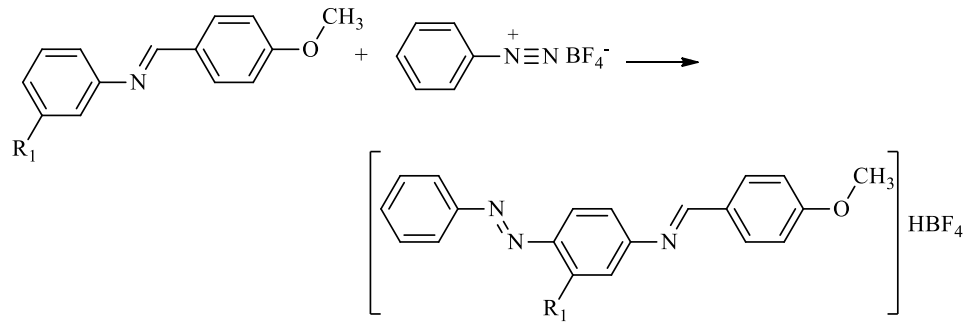
### 3.3.10. Diazometanla Reaksiyonu

Schiff bazların dioksan-su çözücü sisteminde, nikel oksit katalizörlüğünde diazometanlarla reaksiyonu sonucu karşılık gelen 1,2,3-triazolinler oluşur. 1,2,3-

Triazolin türevleri, ter-bütülamonyum klorür ve potasyum permanganatın benzen-su karışımında geri soğutucu altında yaklaşık 4 saat kaynatılmasıyla 1H-1,2,3-triazollere dönüşür. Eğer 1,2,3-triazolinin potasyum permanganat ve ter-bütülamonyum klorür ile susuz benzen ortamında geri soğutucu altında 1 saat kaynatılmasıyla 1,2,3-triazolin, imin oluşturmak üzere bozunur.

### 3.3.11. Kenetlenme Reaksiyonları

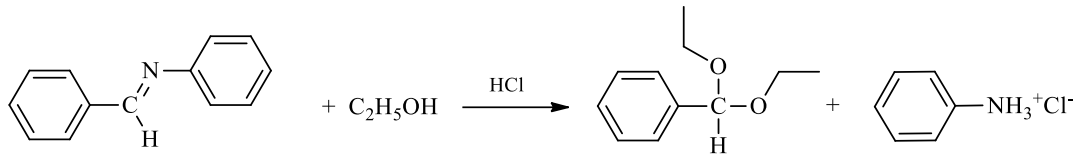
Schiff bazları diazonyumtetrafloroborat tuzları ile reaksiyona girerek karşılık gelen azo-azometin bileşiklerini meydana getirirler (Şekil 3.40) [24].



Şekil 3.40. Schiff bazlarının kenetlenme reaksiyonu.

### 3.3.12. Alkollerle Reaksiyonları

Schiff bazları asidik ortamda susuz alkollerle reaksiyona sokulduğunda karşılık gelen asetal türevleri meydana gelir (Şekil 3.41) [25].

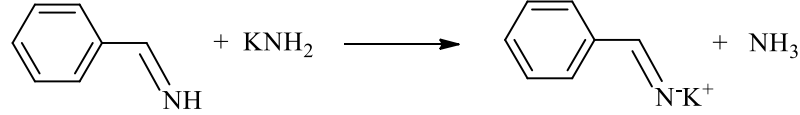


Şekil 3.41. Schiff bazlarının asidik ortamda susuz alkollerle reaksiyonu.

### 3.3.13. Tuz Oluşumu

Schiff bazları mineral asitlerin varlığında tuz oluşturabilirler. Fakat bu tuzların elde edilmesi veya su çözeltisinde tutulması zordur. Azot atomuna bağlı herhangi bir grup

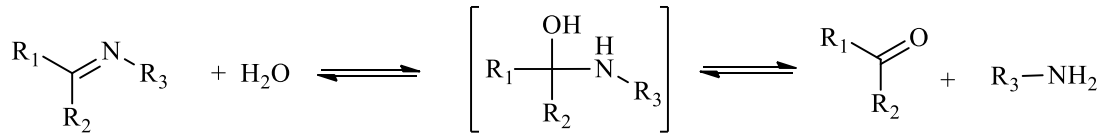
bulundurmayan iminler, bazlarla da tuz oluşturabilirler. Organometalik reaktiflerin nitrillerle reaksiyonu sonucu, iminlerin lityum ve magnezyum tuzları meydana gelir. Ayrıca benzaldimin ( $\text{PhCH=NH}$ ), güçlü bir baz olan potasyum amit ( $\text{KNH}_2$ ) ile reaksiyona sokulduğunda potasyum tuzu meydana gelmektedir (Şekil 3.42).



Şekil 3.42. Schiff bazlarda tuz oluşumu.

### 3.3.14. Hidroliz Reaksiyonları

Karbonil bileşikleri ve aminlerin reaksiyonuna dayanan en temel Schiff bazı sentezinin tüm basamaklarının tersinir olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, Schiff bazlarının hidrolizi ile reaktifleri elde etmek mümkündür. Hidroliz reaksiyonunun ilk basamağında ara ürün olan karbinolamin oluşur ve ikinci basamakta karbinolamin parçalanarak reaksiyon ürünleri olan aldehit/keton ve amini oluşturur (Şekil 3.43). Hidroliz reaksiyonunun hızı  $[\text{H}^+]$  ilk kuvvetine bağlıdır ve hidroliz reaksiyonları genellikle asit katalizörlüğünde gerçekleşir [25].



Şekil 3.43. Schiff bazlarının hidroliz reaksiyonu.

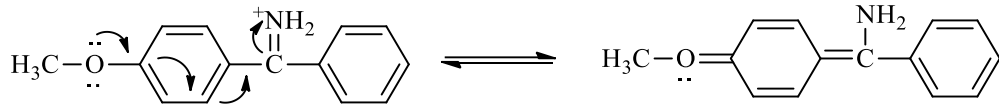
Schiff bazlarının oluşum reaksiyonu sonucunda bir mol su açığa çıkar. Reaksiyon ortamında su bulunması nedeniyle tepkime sol tarafa kayar. Bu sebeple ortamın susuz olması gerekmektedir. Bu suyun uzaklaştırılmasıyla da denge sağ tarafa kayabilir. Azeotropik damıtma veya  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gibi nem çekici maddeler kullanılarak denge sağ tarafa kaydırılır. Azeotropik damıtma genellikle suyla azeotropik bir karışım yapabilen (etanol vb.) bir çözücüde yapılır.



Azot atomuna bağlı en az bir tane eşleşmemiş elektron çifti içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa reaksiyon tümüyle tamamlanır ve hidroliz gerçekleşmeyeceği için yüksek verimle izole edilebilirler. Çünkü azot atomuna elektronegatif bir süstitüent bağlanmış olması iminlerin termodinamik kararlılıkları artırır. Örnek verirsek; azot atomunda hidroksil grubu taşıyan oksimler ile -NH grubu taşıyan semikarbazon ve fenilhidrazonlar, azot atomunda alril veya alkil süstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı daha çok dayanıklıdırlar.

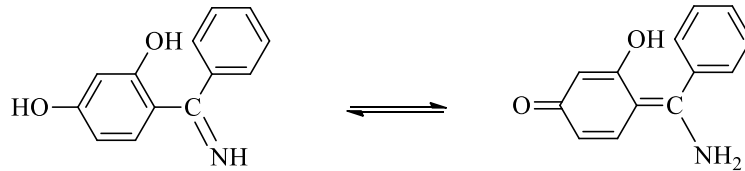
Konjügasyonun azometin bağının termodinamik kararlılığını artırması sebebiyle alkil aril ketiminler, alifatik ketiminlerden ve dirail ketiminler ise alkil aril ketiminlerden daha kararlıdır.

Yapılarında orto- ve para- metoksi süstitüenti taşıyan diaril ketiminler de oldukça yavaş hidrolizlenirler. Hidrolize karşı dayanıklı olmaları rezonans yapabilmelerinden ileri gelmektedir (Şekil 3.44).



Şekil 3.44. Para metoksi süstitüentli diaril ketiminlerin rezonans yapıları.

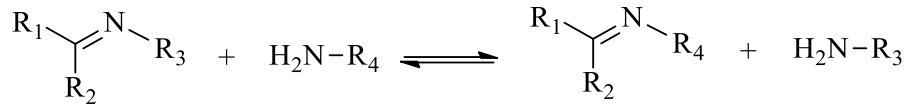
Orto- konumundaki bir süstitüent m- ve p- pozisyonlarında bulunduğu konumlara göre yapıyı hidrolize daha dayanıklı yapmaktadır. Azometin bağının reaktivitesini indüktif etki ve konjügasyon dışında birçok faktör etkiler. Orto- ve para- hidroksi süstitüe diaril ketiminlerin hidrolize karşı dayanıklı olması fenol↔imin, keto↔amin tautomerizminden kaynaklıdır (Şekil 3.45).



Şekil 3.45. Orto- ve para- hidroksi süstitüe ve diaril ketiminlerin tautomerizmi.

### 3.3.15. Aminlerin Katılma Reaksiyonu

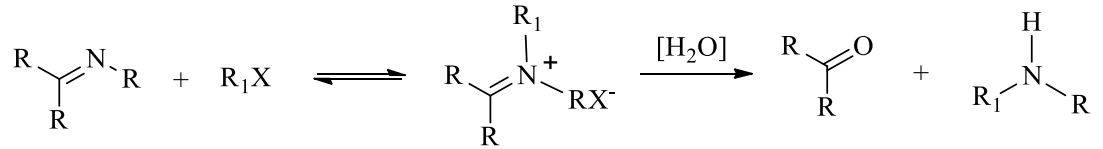
Primer aminlerin Schiff bazları ile reaksiyona girmesi genellikle yer değiştirme, transalkilidenasyon ile sonuç verir ve ortamdan bir amin uzaklaştırılmazsa tepkime dengesi korunur (şekil 3.46). Reaksiyona giren birincil aminin bazikliği arttıkça, yer değiştirme reaksiyonunun hızı doğrusal olarak artar. Primer aminlerin Schiff bazları ile reaksiyonlarında asitlerin katalizörlüğüne gerek yoktur. Sekonder aminler ise Schiff bazlarıyla reaksiyona girmezler.



şekil 3.46. Schiff bazların primer aminlerle katılma reaksiyonu.

### 3.3.16. Alkilizasyon ve Ačilizasyon Reaksiyonları

Schiff bazları alkilleyici genel reaktiflerle reaksiyona sokulduğunda imin tuzları elde edilir (şekil 3.48). Ancak bu reaksiyonların hızı iminlerin bazikliğinin zayıf olması sebebiyle yavaştır.



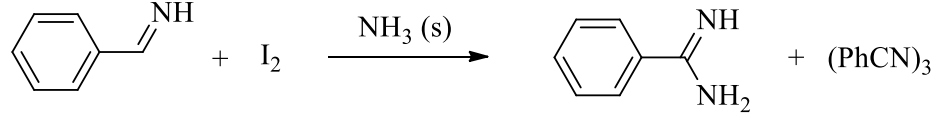
şekil 3.47. Schiff bazlarının alkilizasyon reaksiyonu.

Schiff bazlarının açilleşmesine fazla önem verilmemekte ve basit açilizasyonun azot atomun sübtitüe olmayan Schiff bazlarında gerçekteştiği bilinmektedir. Bu duruma istisna olarak N-alkil iminlerden N-ačil imin tuzlarının oluşumu örnek verilebilir.

### 3.3.17. Yükseltgenme Reaksiyonları

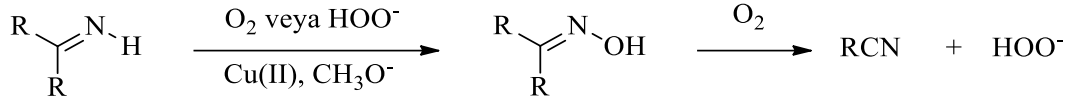
Aldiminler kolaylıkla yükseltgenebilirler ancak aldiminler hidrolize yatkın bileşikler olduklarından yükseltgenme reaksiyonlarını susuz ortamda gerçekteştirmek gerekir.

Benzaldimin sıvı amonyak içerisinde iyodür ile kolaylıkla yükseltgenerek ürün olarak benzamidin ve trimerik benzonitrili oluşturur (Şekil 3.49).



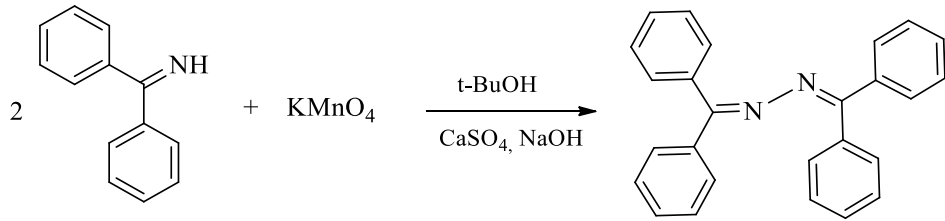
Şekil 3.48. Benzaldiminin yükseltgenme reaksiyonu.

Aldiminler genel olarak oksijenle serbest radikal zincir reaksiyonuna girerek nitrillere yükseltgenebilirler (Şekil 3.50).



Şekil 3.49. Aldiminlerin yükseltgenme reaksiyonu.

Ketiminler ise peroksit ile yükseltgenebilirler. Yeterli miktarda yükseltgen reaktif kullanılırsa ketone ve nitrozo dimer oluşabilir. Ketiminlerdeki azot atomuna herhangi bir grup bağlı değilse  $\text{KMnO}_4$  varlığında dimerizasyon ile azinlere dönüşebilirler (Şekil 3.51).

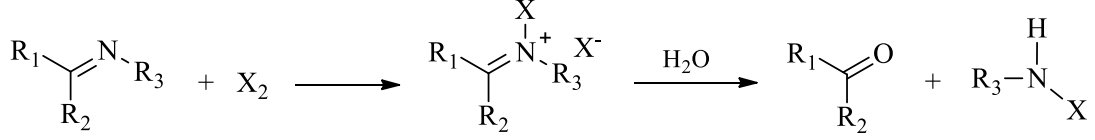


Şekil 3.50. Ketiminlerin yükseltgenme reaksiyonu.

### 3.3.18. Halojenlenme Reaksiyonu

Serbest halojenler, alkil hipokloritler veya hipoklorik asit ile Schiff bazlarını halojenleştirebilir. Oluşan ürünün yapısı Schiff bazının yapısına bağlı olduğu kadar

reaktiflerin de yapısına bağlıdır. N-süstitüe aldiminler ile serbest halojenler katılma ürünleri verirler. Oluşan ürünler su varlığında aldehit ve haloamine kolaylıkla hidroliz olabilirler (Şekil 3.52).



Şekil 3.51. Schiff bazların halojenlenme reaksiyonu.

### 3.4. SCHIFF BAZLARININ METAL KOMPLEKSLERİ

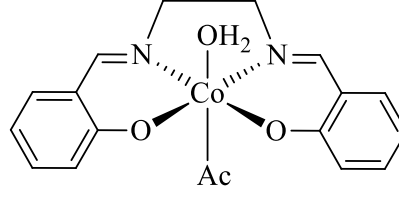
Metal komplekslerinin elde edilmesinde üç yöntem kullanılır. Bunlardan birincil metal tuzuyla Schiff bazının doğrudan etkileşmesi [21], ikincisi amin, aldehit ve metal tuzunun template olarak kondenzasyonu [26], üçüncüsü ise aldehito komplekslerinin aminlerle kondenzasyonudur [27]. Alkoldeki çözünürlükleri ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturmalar sebebiyle metal asetatlar en uygun bileşiklerdir. Metal nitrürlerin ve klorürlerin kullanılması, ligandın öncelikle KOH ya da NaOH ile etkileştirilmesiyle mümkün olmaktadır. Bilinen yöntemler arasında en etkilisi ligandı sentezlemekle ve izole etmekle başlar.

İki değerlikli metal iyonları arasında (başlıca  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Vo}^{+2}$  ve  $\text{Zn}^{+2}$ ) yaygın olarak kullanılmaktadır. Schiff bazları uygun olan metal tuzlarıyla etanol ya da metanol çözeltisi içerisinde tepkimeye sokulur [28].

Genelde ligandı deprotonlandırmak için hidroksit veya asetat tuzları kullanılır [29]. Alternatif olarak trietilamin baz olarak kullanılabilir ya da metanol/etanolda daha sonra baz olarak davranan metoksit/etoksit iyonları oluşturmak için sodyum ya da potasyum metali kullanılabilir [30].

Schiff bazlarının metallerle meydana getirdiği kompleks bileşiklerinin birçoğu boyar madde özelliği göstermektedir. Örnek olarak; 2-hidroksi anilin ve 2-piridin karbaldehitin reaksiyonu sonucu oluşan (2-piridil metilen amino) fenolün  $\text{Cr}^{+3}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  ile oluşturduğu kompleksleri verilebilir. Bu bileşikler boyar madde özelliği göstermektedir [31]. Süstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığını değiştirmesiyle ligand özelliği de süstitüentlere bağlı olarak değişir.

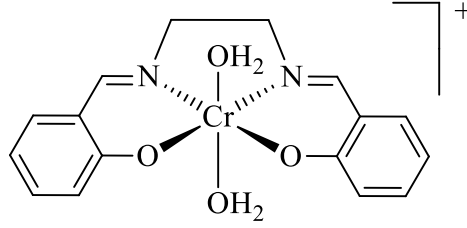
Schiff bazlarının metal komplekslerine *N,N'*-etilenbis(salisilideniminato) (salen) örnek verilebilir (Şekil 3.53).



Şekil 3.52. [CoSalen(H<sub>2</sub>O)Ac] kompleksi.

### 3.4.1. Bazı Schiff Bazlarının Katyonik Kompleksleri

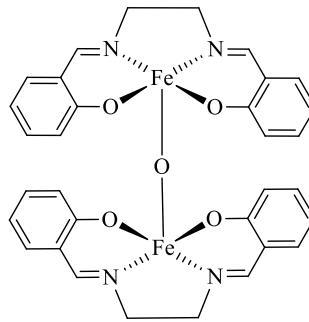
Bu tip komplekslere en iyi örneklerden biri [Cr(salen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> kompleksindeki (Şekil 3.54) su molekülleri bir miktar oktahedral geometriyi bozmaktadır. Bu durum kristalografik verilerden belirlenmiştir.



Şekil 3.53. Dört dişli salen katyonik kompleksi.

### 3.4.2. Bazı Schiff Bazlarının Köprü Kompleksleri

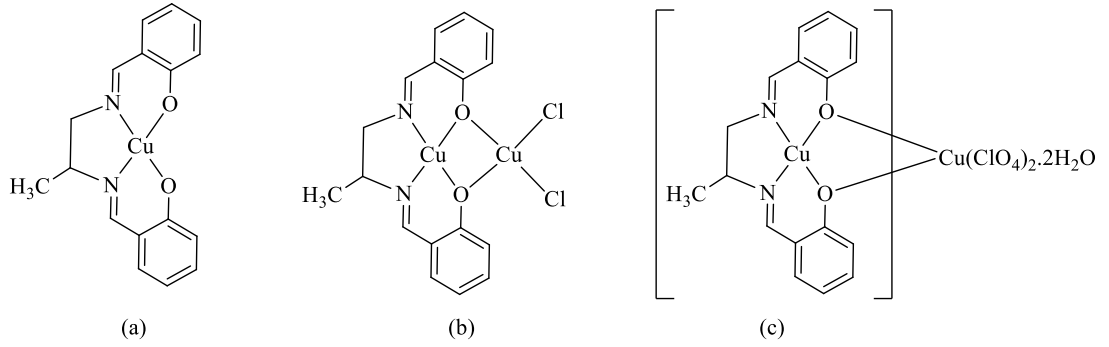
[Fe(salen)]<sub>2</sub>O bu komplekste oksijen atomuyla köprü oluşturmuştur (Şekil 3.55) [32].



Şekil 3.54. Dört dişli salen oksijen köprülü kompleksi.

### 3.4.3. Ligand Gibi Davranan Schiff Baz Metal Kompleksleri

Salisildiaminler gibi dört dişli Schiff bazlarının metal kompleksleri, koordinasyon boyunca iki ve üç çekirdekli metal kompleks formları için oksijen atomları ile iki dişli şelat olarak davranabilirler. Örneğin Şekil 3.56.a'daki bakır klorür ile reaksiyonundan, Şekil 3.56.b'deki binükleer kompleksinden ya da bakır perklorat ile reaksiyonundan trinükleer kompleksinden Şekil 3.56.c elde edilmiştir.



Şekil 3.55. (a) Salisildiaminin Cu(II) kompleksi, (b) Salisildiaminin Cu(II) kompleksinin mono türevi, (c) Salisildiaminin Cu(II) kompleksinin bis türevi.

### 3.5. SCHIFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN KULLANIM ALANLARI

Schiff bazlarının metal kompleksleri oksijen taşınmasında kullanılır. Schiff bazlarının bazı Cu(II) kompleksleri biyolojik aktivite gösterir. Aynı zamanda Schiff bazı kompleksleri bazı reaksiyonları katalizlemede kullanılır.

Salisilaldehit ile propan, bütan, pentan diminden türeyen Schiff bazların galyum kompleksleri kanser kemoterapisinde kullanılmaktadır [33]. Salisilaldehit ile 2-süstitüe anilinlerden oluşan Schiff bazlarının Cu<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup> ve Co<sup>+2</sup> iyonlarla oluşturduğu kompleksler anti-ülser etki göstermektedir [34].

Salisilaldehit ile 2,4-dihidroksibenzaldehitin glisin ve L-alaninden oluşan Schiff bazlarının Cu, Ni, Zn ve Co iyonları ile oluşturduğu kompleksler antitümör aktivitesine sahiptir. Aktivite sıralamasının Ni>Cu> Zn>Co şeklinde olduğu floresans spektroskopisi ile belirlenmiştir [18].

Birçok Schiff bazının metal kompleksinin de mikroorganizmalar üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Örnek olarak; 2-klorobenzaldehit ile glisinden oluşan Schiff bazının  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  ve  $Co^{+2}$  komplekslerinin antifungal aktiviteleri ölçüldüğünde, bu bileşiklerin gypseum, floccosum, canis ve rubrum mantarlarına engel olmaları verilebilir [35].

Schiff bazı ve metal kompleksleri, kataliz ve enzimatik reaksiyonlarının geliştirilmesinde önemli bir rol oynar. Elektron çekici grup içeren ligandların oluşturduğu metal komplekslerinin biyolojik aktiviteleri fazladır ve bütün bakır kompleksleri antibakteriyel aktivite gösterir. Özellikle hidroksi süstitüe Schiff bazlarının ve komplekslerinin daha fazla aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir.

Co kompleksleri oksijen ayrılması-taşınması reaksiyonları için oksijen taşıyıcı model olarak kullanılır. Ru ve Mn kompleksleri suyun fotolizini katalizler [36]. Yine Ru kompleksleri oksijen atomlarıyla alkollerin oksidasyonunu katalizler [37]. Fe komplekslerinde katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı bilinmektedir [38].

Schiff bazları ve kompleksleri; tersinir olarak oksijen bağlamaları, elektrokimyasal elektron transferi, olefinlerin hidrojenlenmesindeki katalitik aktiviteleri, fotokromik özellikleri ve bazı toksik metallerle kompleks oluşturmaları gibi önemli pek çok konuda çalışılan bir konudur.

Schiff bazı türevlerinin biyolojik, klinik, farmakolojik ve analitik bakımdan çok önemli bileşikler olduğu daha önceki çalışmalarda belirlenmiştir [39].

Schiff bazları ve kompleksleri, kalitatif ve kantitatif analizlerde, boyar madde endüstrisinde, ilaç ve plastik sanayisinde kullanılır. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğunda, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olur. Bu sebeple boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılır. Örnek olarak; salisilaldehitin süstitüe o-hidroksi anilinden oluşan Schiff bazının, zirkonyum kompleksinin tekstil sanayisinde boyayabilme özelliği nedeniyle kullanılması verilebilir.

Polistiren reçinelerin boyanmasında da turuncu veya sarı renk elde edilmiştir. Yine, salisilaldehitin propilendiamin ve etilendiamin gibi diaminlerle kondenzasyonu ile meydana gelen Schiff bazlarının nikel komplekslerinin de termoplastik reçineler için ışık stabilizatörü olarak kullanılmasının uygun olduğu belirlenmiştir [40].

Schiff bazlarının kompleksleri, tarım alanında da kullanılmaktadır [41]. Yine polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak kullanılmaktadır [42]. Yine bazı metal komplekslerinde görülen sıvı kristal özelliğinden yararlanarak uçak parçası yapımında, dijital saatlerin göstergelerinde, bilgisayar ve televizyon ekranlarında ve daha birçok sanayi alanında kullanılırlar [18].

### **3.6. SCHİFF BAZLARININ SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİ**

#### **3.6.1. UV-Vis**

C=N bağı ultraviyole alanda absorpsiyon gösteren zayıf bir kromofordur. Fenil grupları ile konjugasyon absorpsiyonu görünür bölgeye kaydırır. Aromatik aldehit ve aromatik ketonların anilleri genellikle sarıdır [43].

Schiff bazların UV-Vis spektrumlarını incelediğimizde azometin grubunun 210-400 nm arasında iki absorpsiyon bandı verdiği gözlemlenir.  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişine ait absorpsiyon pikleri ultraviyole alanda 210-272 nm aralığında ;  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine ait absorpsiyon pikleri ise 280-400 nm aralığında gözlemlenmektedir.

#### **3.6.2. FT-IR**

Schiff bazlarında görülen başlıca karakteristik pikler; C=N gerilme titreşimi, O-H gerilme-eğilme titreşimi ve aldimin karbonundaki C-H titreşimidir. Ayrıca orto-hidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki muhtemel hidrojen bağı oluşumundan kaynaklanan  $V_{OH}$  frekansındaki kaymalar göz önüne alınması gereken durumlardır. C=N gerilme titreşimi değişken şiddetle olmakla birlikte, C=C gerilme titreşimlerinden daha şiddetlidir. Schiff bazlarında C=N gerilme titreşimleri genellikle 1610-1640  $cm^{-1}$ 'de keskin bir pik şeklinde gözlenir. Ancak azometin grubuna bağlı metilen grubu taşıyan Schiff bazlarında bu pik 1625-1640  $cm^{-1}$ 'de gözlenir. -C=N- titreşim frekansı genel olarak 1600-1690  $cm^{-1}$ 'de gözlemlenir. N-H pik gerilme



titreşimleri; 3350-3500  $\text{cm}^{-1}$  arasında, N-H pik eğilme titreşimleri ise 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'dedir. C=O titreşim frekansı 1650-1750  $\text{cm}^{-1}$  arasında, C-N titreşim frekansı 1400  $\text{cm}^{-1}$ 'de, C=C titreşim frekansı ise genel olarak 1610-1670  $\text{cm}^{-1}$  arasında gözlemlenir.

IR spektrumlarında azometin grubu dışında moleküle bağlı diğer grupların titreşimleri de gözlemlenebilir. Nitro grubu bağlı olduğunda 1550-1500  $\text{cm}^{-1}$ , 1360-1290  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde iki kuvvetli absorpsiyon gösterir. Molekül içi hidrojen bağlı sistemlerde 3200-2500  $\text{cm}^{-1}$  arasında zayıf ve yayvan bir pik meydana gelir. Moleküller arası hidrojen bağlı sistemlerde ise 3550-3450  $\text{cm}^{-1}$  arasında absorpsiyon gözlenmektedir. Aromatik C-H gerilme titreşimleri 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde ortaya çıkar ve aromatik C=C gerilme titreşimleri 1600-1585  $\text{cm}^{-1}$  ile 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde gözlemlenir.

CH<sub>2</sub> için alifatik C-H asimetric gerilmesi 2926  $\text{cm}^{-1}$  ve simetric C-H gerilmesi 2853  $\text{cm}^{-1}$ 'de, CH<sub>3</sub> için asimetric C-H gerilmesi 2962  $\text{cm}^{-1}$  ve simetric C-H gerilmesi 2872  $\text{cm}^{-1}$  gözlenir. Aromatik halkaya klor bağlanması durumunda oluşan C-Cl bağı gerilme titreşimi 1096-1089  $\text{cm}^{-1}$ , flor varlığında C-F gerilme titreşimi 1250-1100  $\text{cm}^{-1}$ , brom varlığında C-Br gerilme titreşimi 1090-1025  $\text{cm}^{-1}$  ve iyot varlığında C-I gerilme titreşimi de 1080-1025  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gelmektedir [44].

### 3.6.3. <sup>1</sup>H-NMR

Schiff bazların <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiği zaman özellikle dikkat edilmesi gereken birkaç önemli pik vardır. İmin grubu içeren Schiff bazlarında azometin protonuna ait (-CH=N-) pik bu tür ligandlarını karakteristik piklerindedir. Azometin grubuna bağlı proton genellikle 8 ile 9 ppm aralığında rezonans olmaktadır. Aynı zamanda Schiff bazlarında donör grup olarak yer alan -OH ve -SH gibi grupların pikleri de oldukça önemlidir.

<sup>13</sup>C-NMR spektroskopisinde kimyasal kaymaya etki eden faktörlerden bir tanesi karbon atomunun sahip olduğu hibritleşme türüdür. Hibritleşmeye bakıldığında kimyasal kayma değerlerinin sıralaması  $\delta_{\text{sp}^2} > \delta_{\text{sp}} > \delta_{\text{sp}^3}$  şeklinde gösterir.  $\text{sp}^3$  hibritleşmesi yapmış karbon atomları genellikle -10 ve 70 ppm değerinde rezonans olurken  $\text{sp}$  karbon atomları daha dar bölgede 70-90 ppm değerleri arasında rezonans olurlar.  $\text{sp}^2$  hibritleşmesi yapan karbon atomlarının kimyasal kayma değerlerini

incelerken; olefinik karbonlar, karbonil karbonları ve imin karbonlarının kimyasal kayma değerleri farklı değerlerde görülmektedir. Olefinik karbonlar 100-150 ppm arasında, karbonil ve imin karbonları 160-210 ppm arasında rezonans olmaktadır. Ayrıca  $^{13}\text{C}$ -NMR spektroskopisinde indüktif, mezomerik ve sterik etkiler önemli bir rol oynamaktadır.

### **3.7. SCHIFF BAZLARININ KULLANIM ALANLARI**

Schiff bazları ve metal kompleksleri; boya endüstrisinde, çeşitli kalitatif ve kantitatif tayinlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, plastik sanayinde, ilaç sanayinde, biyokimyasal aktivitesi sebebiyle büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılacak pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini artırmıştır.

Günümüzde, spektral yöntemlerin gelişmesi ile bazı biyokimyasal reaksiyonların mekanizmaları açıklanabilmiştir. Canlılarda bazı reaksiyonların Schiff bazları üzerinden yürüdüğü, Schiff bazların aldehit ve amin komponentlerinin toksik etkilerini yok ettikleri ve serbest metal iyonlarını şiddetle bağladıkları bu şekilde tespit edilmiştir. Bu nedenle Schiff bazları biyoorganik kimyada ve farmakolojide yaygın olarak kullanılır.

Likit kristal yapımında kullanılan madde türevlerinin birçoğu Schiff bazlarıdır. Aynı zamanda Schiff bazı metal kompleksleri radyoloji alanında radyofarmostik madde olarak da kullanılır.

Schiff bazlarıyla yapılan çalışmaların artmasının nedenleri:

1. Schiff bazları uygun keton veya aldehitin primer aminle kondenzasyonu sonucu çok kolay sentezlenebilir. Çoklu kondenzasyon proseslerinde kompleksin düzlemsel veya üç boyutlu bileşikleri tek basamakta elde edilebilir.
2. Genellikle ilave olarak donör grupları (O, P, S, vb.) içerebilir. Bu yapılar metal iyon kompleksleri için ve biyolojik sistemlerin aydınlatılması için uygun yapılardır.

3. Schiff bazları template etkiyle de elde edilebilir. Bu yöntem istenen kompleksleri doğrudan verir. Bununla birlikte, bu kompleksler farklı metal tuzlarıyla reaksiyona girdiğinde metallerin yer değiştirme reaksiyonlarına uğrayabilir. Bu sentetik yöntem, başka yöntemlerle elde edilemeyen kompleksleri verir. Bu yöntem yüksek verimde ve yeterli saflıkta istenilen kompleksleri verir.
4. Schiff bazları keton veya aldehitin ve amin gruplarının, aromatik ya da alifatik zincirlere uygun grupların eklenmesi ile işlevsel hale gelebilir.
5. Daha esnek ve hidrolize daha az duyarlı poliimin türevleri, uygun indirgenlerle etkileştirildiğinde indirgenerek kompleksin bozunmasına neden olabilir. Bunlar uygun sentez yöntemleriyle indirgendiğinde NH grupları içeren bileşikler oluşur ve daha fazla işlevsel hale gelebilir.
6. Bazı Schiff bazlarında olağandışı kompleksleşme olabilir. Örneğin sarmal yapılar, uygun zincirler veya uygun donör içeren imin türevleri ile elde edilebilir.
7. Silika gibi uygun bir desteğe bağlanarak, değişik yüzey ve değişik kataliör elde edilebilir.

Schiff bazları ya da iminler,  $R_2C=NR-$ , primer aminlerle keton veya aldehitlerin kondenzasyon ürünleridir ve bunlar metal komplekslerinin hazırlanmasında kapsamlı olarak kullanımlarını sağlar. Bu ligandlar iki yönlü optik verileri depolamak amacıyla organik malzemeler gibi potansiyel uygulamalarıyla beraber ilginç foto-fiziksel özelliklere sahiptir [45].

İmin bağı, çok yönlü kimyasal ve fiziksel özelliklere sahiptir. Bu yüzden iminler biyolojik katalizde önemli rol oynamaktadırlar.  $C=N$  bağı kararsızdır ve tekrar biçimlenip hidrolizlenebilir.  $C=N$  gerilme frekansındaki yükselme genelde Lewis asitleri reaksiyonu veya iminlerin protonlanmasıyla olur [46].

Schiff bazları sentetik patlayıcı olan siklonik (RDX)'in hazırlanmasında, lastiğin vulkanizasyonunda hızlandırıcı olarak kullanılır. Ayrıca boya, parfüm ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır [47].

Salisildiamin gibi bazı Schiff bazlarının güçlü antioksidan özelliğinin yanı sıra yağların kokuşmasını da önlediği bildirilmektedir [48].

Genellikle renksiz, saydam katılar olmasına rağmen bazıları renklidir. Bu özelliklerinden dolayı boya endüstrisinde kullanılabilir (fenilen mavisi ve naftol mavisi gibi).

Oluşan Schiff bazları keskin erime noktalarına sahip olduğundan karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmaları sebebiyle de metal miktarlarının tayininde de kullanılmaktadırlar. Aynı zamanda Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir.

Salisilaldehitin, propilendiamin ve etilendiamin gibi alkilerin diaminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen Schiff bazları gaz yağı içerisinde metal deaktivatör olarak kullanılır.

Schiff bazlarının en ilgi çekici biyolojik aktivitelerinden biri aminoasit biyosentezinde oynadıkları roldür.  $\alpha$ -Aminoasitlerin,  $RCH(NH_2)COOH$ , biyosentezinde önemli ara bileşiklerdir.  $\alpha$ -Aminoasitler proteinlerin sentezinde kullanılır. Yiyeceklerin yeterli miktarda alınması zorunlu olan aminoasitleri içermemesi sonucu bazı durumlarda ihtiyaç fazlası bir aminoasidi transaminasyon reaksiyonuyla gereksinim duyduğu aminoasite dönüştürür. Bu işlemde, ihtiyaç fazlası olan aminoasidin amino grubu, bir keto-aside taşınır.

## BÖLÜM 4

### KAYNAK ARAŞTIRMASI

Tillitson ve arkadaşları (1994) tarafından ilk olarak 2-kloro-4,6-diamino-striazin elde edilmiştir. Lemout tarafından ise su ile tekrar kristallendirilerek safsızlıklardan arındırılmıştır. Fakat bu bozunmalara sebebiyet verdiği için su ile sıcak yıkama yapılmıştır. Bunlara rağmen analitik saflık elde edilememiştir [49].

Dudley ve arkadaşları (1951) bir dizi reaksiyonla siyanür klorür türevlerine ait zincirleme yayınlar ortaya çıkarmıştır. Diels metoduyla değişik şartlarda 2-amino-4,6-dikloro-s-triazin hazırlanmıştır. Aminler ve amonyağın siyanür klorür ile reaksiyonlarını başarmak için susuz şartların kati bir şart olmadığını ileri sürmüştür. Diels Metodu ile susuz şartlarda, siyanür klorürün  $\text{NH}_3$  ve aminlerle birçok reaksiyonunu incelemişlerdir. Buzlu su içinde dioxan veya aseton çözeltisi ile siyanür klorürü saflaştırmışlardır. Böylelikle sulu sistemler kullanarak yüksek verimde kolayca saf ürünler elde etmeyi başarmışlardır. Bu tür reaksiyonlarda esas önemli olan noktalardan biri de ortamda meydana gelen HCl'in nötralizasyonu için NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  gibi bazların kullanılması gerekmektedir. 2-amino-4,6-dikloro-s-triazinlerin aminlerle olan reaksiyonları tek yönlü düşünüldüğü için düşük sıcaklıklar yeterli gelmektedir. 2,4-diamino-6-kloro-s-triazin gibi çift yönlü amin ile reaksiyonlarında daha yüksek sıcaklıklara ihtiyaç vardır [50].

Thurston ve arkadaşları (1950) ekivalent miktar sodyum fenoksit kullanarak siyanür klorürden elde edilmiş 2,4-diamino-6-kloro-s-triazin ile 2,4-diamino-6- fenoksi-s-triazin elde etmişlerdir. Klason ise, siyanür klorürün alkol ve fenolle olan reaksiyonlarını sınıflandırmıştır. Siyanür klorürün  $140\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ya da katalizör varlığında çözücü olmadan  $\alpha$ -naftol ile reaksiyonu sonucunda 2,4,6-tris(4-hidroksi-1-naftil)-s-triazin elde edilmiştir. Karbon disülfid ile  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ -  $15\text{ }^\circ\text{C}$  arasında 2-kloro-4,6-bis (4-hidroksi-1- naftil)-s-triazin elde edilmiştir [51].

Dalelio (1959) tarafından s-triazinlerin N-sülfoamid türevlerinden farmakolojik özellikteki arilsülfohidrazit türevleri başka bir seri olarak sentezlenmiştir. 0 ile 10 °C arasında dioxan çözücüsünde sodyumbikarbonat varlığında arilsülfohidrazinin bir molü ile siyanür klorürün reaksiyonu sonucu 2,4-dikloro-6-(arilsülfohidrazit)-s-triazin sentezlenmiştir. Bu bileşikler sulu dioxanda iyi verimle elde edilmiştir. Triazin merkezli klor atomlarının ortamda kalması sebebiyle safsızlıklar meydana gelmektedir. Bu nedenle ürünün 50-100 ° C arasında vakum altında kurutulması gerekmektedir. Daha sonra 100 °C'de (geri soğutucu sıcaklığı) hidroklorür asit akseptörü olarak sulu sodyum hidroksit kullanarak 2,4-dikloro-6-arilsülfohidrazit-s-triazin sekonder aminler ile reaksiyonu sonucunda 2,4-diamin-6-(arilsülfohidrazit)-s-triazin sentezlenmiştir. Fakat sulu dikloro-s-triazin dietilamin reaksiyon ürünü ya çok az sonuç vermiş ya da hiç sonuç vermemiştir. Bu sorunu ortadan kaldırmak için ortamda çözücü olarak toluen ve hidroklorik asit akseptörü olarak dietilaminin fazlası kullanıldığı zaman istenilen miktarda ve temiz ürün elde edilmiştir. Kober (1961) susuz eterli ortamda oda sıcaklığında siyanür klorür dietilasetalketon ile 2,4-dikloro-s-triazin-6-keeton sentezlemiştir. 2 ve 4 pozisyonlarındaki klor atomlarının ketendietilasetat ile etkili olmadığını ispatlamıştır. Bu sebeple dietilasetalketonun fazlasını kullanarak uzun bir süre geri soğutucu altında reaksiyona sokmuştur. 2,4-dikloro-s-triazin-6-keeton atmosfer neminden uzak tutularak ve havada uzun süre muhafaza edilebilmiştir. 2,4-dikloro-s-triazin-6-keeton nemli ortama maruz bırakıldığında 2,4-dikloro-s-triazin-6-asetata dönüştüğü gözlemlenmiştir. Fakat saf olarak elde edilememiştir. Çünkü normal şartlar altında, kalan klor atomlarının bazıları hidrolize olmuştur. 2,4-dikloro-s-triazin-6-keeton etanolle bir süre ısıtıldığında 2,4-dihidroksi-s-triazin-6-asetata dönüştürülmüştür. Daha sonra bu ürün alkol ve sodyum etoksit ile geri soğutucu altında reaksiyona girdiğinde 2,4-dihidroksi-s-triazin-6-etilasetat ve 2,4-dimetoksi-s-triazin-6-keeton elde edilmiştir [52].

Bader ve Smith (1963) tarafından kloro-s-triazin ile alkil magnezyum halojenürlerin kondensasyonu sonucu 2-alkil-4,6-dikloro-s-triazinler elde etmiştir. Daha sonra -15 °C'de vinilmagnezyum klorür ile 2,4-dikloro-6-vinil-s-triazine dönüştürülmüştür. Reaksiyon ürününün erime noktasını 198 °C olarak tespit etmişlerdir [53].

Gamez (2002) kloro-s-triazinleri tripodal bağlayabilmek için 1 mol s-triazin, 3 mol süstitüe grubu kullanmıştır. Açığa çıkan HCl asidi ise  $K_2CO_3$  gibi tuzlar yerine DIPEA (Hunig baz) ile tuzaklayarak geri soğutucu altında THF çözücüsünde 48 saat içinde reaksiyon meydana getirmiştir [54].

Lowe ve arkadaşları (2000) tarafından biyolojik aktivitesi yüksek olan bir ve iki yönlü kloro-s-triazinler üzerine iki yollu çalışmalar yapılmıştır. Buna göre asetonda çözülmüş olan 4-amino-1-naftol hidroklorür, suyla süspansiyeye edilmiş siyanür klorür üzerine soğuk ortamda 1:1 oranında damla damla ilave edilmiştir. pH 6-7 oluncaya kadar karışıma su ile çözülmüş  $NaHCO_3$  ilave edilerek 1,5 saat karıştırılmıştır. Sonra TLC ile (hekzan/etil asetat, 2:3, v/v) reaksiyon oluşumu kontrol edilmiştir. Elde edilen çözeltiden aseton vakumla ayrılmıştır. Ham ürün olan 2-(4-amino-1-naftol)-4,6-dikloro-s-triazin flash kromatografisinde (hekzan/etil asetat, 1:4 v/v) saflaştırılmıştır. Elde edilen kahverengi tozun  $360\text{ }^\circ\text{C}$  'de bozunduğu gözlemlenmiştir [55].

Salunkhe ve arkadaşları (1997) 2,4-dikloro-6-metoksi-s-triazinin aseton içerisindeki çözeltisine,  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  'de sodyum hidroksitli ortamda distile su içerisinde çözülmüş p-hidroksi benzaldehitin ilavesi ile reaksiyonu gerçekleştirmiştir. Elde edilen 2,4-bis(4-karboksifenoksi)-6-metoksi-s-triazinin erime noktası  $270\text{ }^\circ\text{C}$  olarak gözlemlenmiştir ve verimi %95 olarak tespit edilmiştir [56].

Sasaki ve Tahmassebi (1994) tripodal fenoksi-schiff bazları benzen içindeki  $Na_2CO_3$  süspansiyonuna kloro-s-triazin ile p-hidroksibenzaldehitin üç molü ilave edilerek bazik ortamda geri soğutucu altında reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon sonucunda ekstraksiyon yapılarak madde saflaştırılmış ve kristallendirilmiştir. Verim %61 olarak elde edilmiştir. Erime noktası ise  $172\text{ }^\circ\text{C}$  olarak tespit edilmiştir. Elde edilen 2,4,6-tris(pformilfenoksi)-1,3,5-triazin (TRIPOD) yani trialdehit oda sıcaklığında aminlerle moleküler sieves kullanarak kolaylıkla reaksiyonları gerçekleştirilmiştir [57].

Patel ve Patel (2000) tarafından elde edilen monomere (2,6-bis(2-furanilmetilimino)-4-alkoksi-s-triazin) iki tür polimerizasyon uygulanmıştır. Solusyon polimerizasyonu;  $70\text{ }^\circ\text{C}$  'de 2,6-bis(2-furanilmetilimino)-4-alkoksi-s-triazin ve bis(maleimit) bileşikleri

8 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Elde edilen ürün soğutulduktan sonra fazla miktarda su dökülerek ürün çöktürülmüştür ve süzülerek ayrılmıştır. Daha sonra elde edilen ürün, poli-(imino-1,3,5-triazin imid) DMF ile saflaştırılmıştır. Bulk polimerizasyonu; 125-135 °C’de monomer, bis(maleimit) ve asetik anhidrit karışımının 10 saat şiddetli çalkalayarak reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Katı olarak elde edilen poli-(imino-1,3,5-triazinimid) süzülerek ayrılmıştır [58].

Wang ve arkadaşları (1999) -5 °C’de siyanürik klorür ile - susuz etanolde pnitroanilini sodyum karbonat çözeltisi ile reaksiyona sokmuştur ve tek yönlü kapatma yapılmıştır. Karışım üzerine etilendiamin ilave edilmiştir ve 100 °C’ye kadar ısıtılmıştır. Daha sonra elde edilen katı [2,4-di(2-aminoetilamino)-1,3,5- triazin-2-il]amino veya [2,4-di(2-p-aminofenilamino)-1,3,5-triazin-2-il]amino ayrılmış ve suyla yıkanmıştır. Ürün verimi %71,2 olarak saptanmıştır [59].

Janzen ve arkadaşları (1979) deneyleri, bir nitron durdurucu kullanılarak durdurabileceğini kanıtlamışlardır. Bir film şeklindeki çalışma poly[ $\alpha$ -(Ntert-butilnitro)]stiren (poli-PBN) sulu çözeltisi ile çözülerek ESR çalışmaları yapılmaktadır. Son zamanlarda bir bağlama ajanı olarak siyanürik klorür ile beraber  $\alpha$ -fenil-N-[(1-hidroksi-2-metil)-2-propil]nitron (HOPBN) kullanılmıştır. Silika yüzeylerine siyanürik klorür ile kovalent bağlı olarak gerçekleştirilmiştir. Kontrol edilen gözenekli glass-bisler yüzeydeki hidroksil grubunu artırmak için konsantre HCl ile etkileştirilmiştir. Sonra  $\alpha$ -fenil-N-[[1-hidroksi-2-metil]-2-propil] nitron HOPBN ile reaksiyona sokulmuştur [60].

Marks ve arkadaşları (2003) tarafından iki basamakta gerçekleştirilen reaksiyonda birinci basamakta temizlenmiş cam veya Si(100) katı substrat yüzeyi, silanlama yoluyla 3-aminopropiltrimetoksisilan ile silanlanmış ve ikinci basamakta iki yönü amonyakla kapatılmış siyanür klorür ile klor ucundan bu gruba bağlanarak monolayer yapının büyümesi sağlanmıştır. Schiff baz ligandlarının geçiş metal kompleksleri yüksek aktivite ve seçici özelliğinden dolayı homojen katalizlemede yaygın bir kullanım alanı vardır. Fakat bu sınırlı metal komplekslerin katalitik ayrılması genellikle zordur. Bu nedenle gözenekli katı yüzeylere immobilize edilmiştir. Özellikle seçicilik özelliği ve reaksiyon ortamından kolaylıkla ayrılması çok



önemlidir. Literatürde schiff baz Ni(II) komplekslerinin literatürde oksidasyon/redüksiyon reaksiyonlarının katalitik aktivitesi tanımlanmıştır. İlk olarak standart metotla metanol içerisinde 4-hidroksisalisialdehit ve etilendiamin geri soğutucu altında kaynatılarak elde edilen *N,N*-etilen-bis-(4-hidroksisalisilimin) ( $H_2(4-HOsalen)$ ), Ni(II)-asetat ile  $[Ni(4-HOsalen)]$  kompleksleri hazırlanmıştır [61].

Figueiredo ve arkadaşları (2001) 298 °K'de saf olan aktif karbonu  $N_2$  ve  $O_2$  karışımı ile okside etmişlerdir. Okside edilen aktif karbon NaOH çözeltisinde Soxlet aparatı ile 1 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Elde edilen ürün 140 °C'de fırında kurutulmuş ve sonuç materyali saf siyanürik klorürle Soxlet cihazı ile 24 saat toluen ortamında kaynatılmıştır. 120 °C'de fırında kurutulmuştur. Siyanürik klorür fonksiyonel aktive karbon  $[Ni(4-HOsalen)]$  kompleksinin *N,N*-dimetilformamit içerisinde karıştırılarak 100 °C'de geri soğutucu altında 16 saat kaynatılmıştır ve sonuç olarak silan-salen kompleksleri elde edilmiştir [62].

Obalı (2010) yüksek lisans tezinde floresan özellikli asimetrik Schiff bazı ligandları ve bu ligandların Fe-Salen, Fe-Saloph, Cr-Salen ve Cr-Saloph kapanma komplekslerini oluşturmuştur. Sentezlenen ligandların ve bunların komplekslerinin floresans özellikleri Lüminesans Spektrometresi'nde incelenmiş. Sentezlenen bileşiklerin yapıları  $^1H-NMR$ , FT-IR Spektroskopisi, Manyetik Süseptibilite, Elementel Analiz, UV-Vis ile belirlenmiştir [63].

Koç ve Uçan' ın (2007) yaptıkları çalışmada, *N,N*-bis(salisiliden)etilendiamin ( $SalenH_2$ ) veya bis(salisiliden)-*o*-fenilendiamin ( $SalophH_2$ ) içeren Fe(III) komplekslerinin, 2,4,6-tris(2,5-dikarboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (DCPI-TRIPOD) ya da 2,4,6-tris(4-karboksifenilimino-4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (CPI-TRIPOD) ile yeni üç çekirdekli bileşikler elde edilmiştir. Trikarboksilik asit köprülü Fe(III) kompleksleri yüksek spinli bozulmuş oktahedral yapıdadırlar [1].

Uysal ve Uçan' ın (2009) yaptıkları çalışmada, *N,N*-bis(salisiliden)etilendiamin ( $SalenH_2$ ) veya bis(salisiliden)-*o*-fenilendiamin ( $SalophH_2$ ) içeren Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin, 2,4,6-tris(4-karboksibenzimino)-1,3,5-triazinle yeni üç çekirdekli bileşikler elde edilmiştir. Bu kompleksler düşük spinli bozulmuş oktahedral

yapıdadırlar. Elementel analiz, <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR spektroskopisi, LC-MS, termal analiz ve manyetik süsebtibilite ile yapıları aydınlatılmıştır [4].

Uysal ve Koç'un (2010) yaptıkları çalışmada, *N,N*-bis(salisiliden)etilendiamin (SalenH<sub>2</sub>) ya da bis(salisiliden)-*o*-fenilendiamin (SalophH<sub>2</sub>) içeren Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin, 2,4,6-tris(4-(4,6-bis(4-karboksifeniloksi)-1,3,5-triazin-2iloksi)benzimino)-1,3,5-triazin ve 2,4,6-tris(4-(4,6-bis(3,5-dikarboksifeniloksi)-1,3,5-triazin2-iloksi) benzimino)-1,3,5-triazin ile yeni çok çekirdekli bileşikleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler düşük spinli bozulmuş oktahedral yapıdadırlar [64].

Koçyiğit ve Güler' in (2009) yaptıkları çalışmada, ilk olarak 1,3,5-tris(bromometil)benzen ve 4-hidroksibenzaldehit bileşiklerinin kondenzasyonu sonucu 1,3,5-tris(formilfenoksümetil)benzen (TRIPOD) elde edilmiştir. Sonra bu yapı paminobenzoik asit ile Schiff bazı türevine dönüştürülerek TCPIM-TRIPOD sentezlenmiştir. Son olarak, *N,N*-bis(salisiliden)etilendiamin (SalenH<sub>2</sub>) veya bis(salisiliden)-*o*-fenilendiamin (SalophH<sub>2</sub>) içeren Fe(III) ve Cr(III) komplekslerinin TCPIM-TRIPOD ile yeni üç çekirdekli bileşikleri sentezlenmiştir. Bu kompleksler düşük spinli bozulmuş oktahedral yapıdadırlar [65].

## BÖLÜM 5

### DENEYSEL BÖLÜM

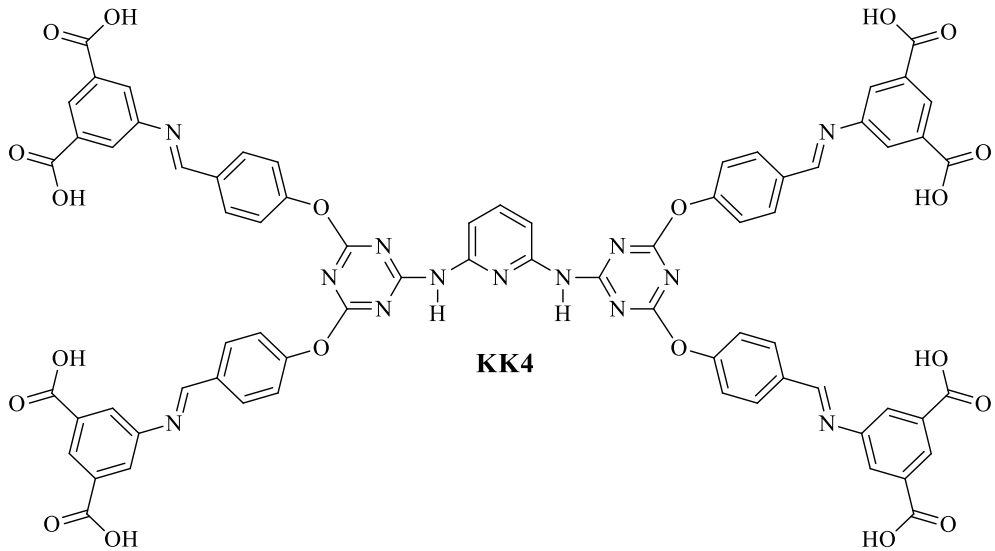
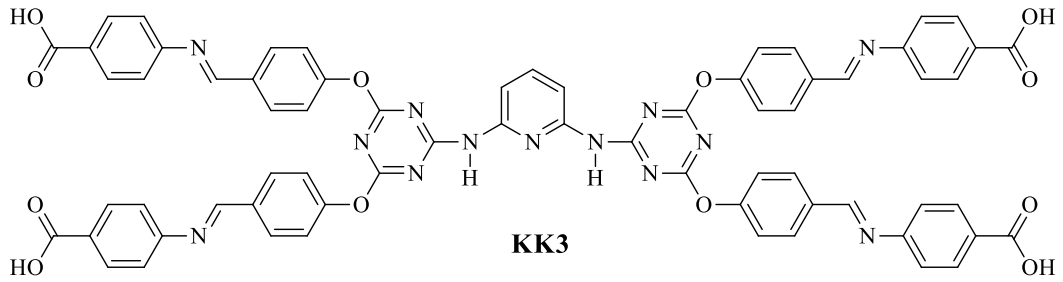
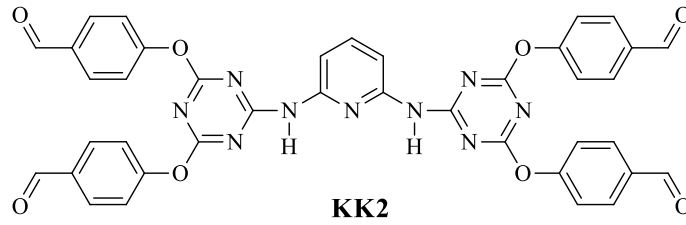
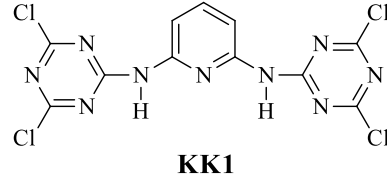
Bu çalışmada sentezlenen ligandların <sup>1</sup>H-NMR analizleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında AgilentAnnualRefill (400 MHz) cihazında gerçekleştirilmiştir. Ligandların <sup>1</sup>H-NMR spektrumları DMSO ortamında alınmıştır. Bileşiklerin elementel analizleri (C, H, N) LECO 932 CHNS (Leco-932, St. Joseph, MI, USA) cihazında gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kompleks bileşiklerin FT-IR spektrumları Karabük Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Thermo Nicolet IS5 model FT-IR cihazında ID7 model ATR aparatı kullanılarak alınmıştır. Komplekslerin manyetik süsebtibilite ölçümleri Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesinde, kalibrant olarak Hg[Co(SCN)<sub>4</sub>] ile Gouy metodu kullanılarak SheerwoodScientific MX Gouy cihazında yapılmıştır. Bileşiklerin TGA analizleri Karabük Üniversitesi MARGEM de HITACHI marka STA7300 model Thermal Analysis System cihazında yapılmıştır.

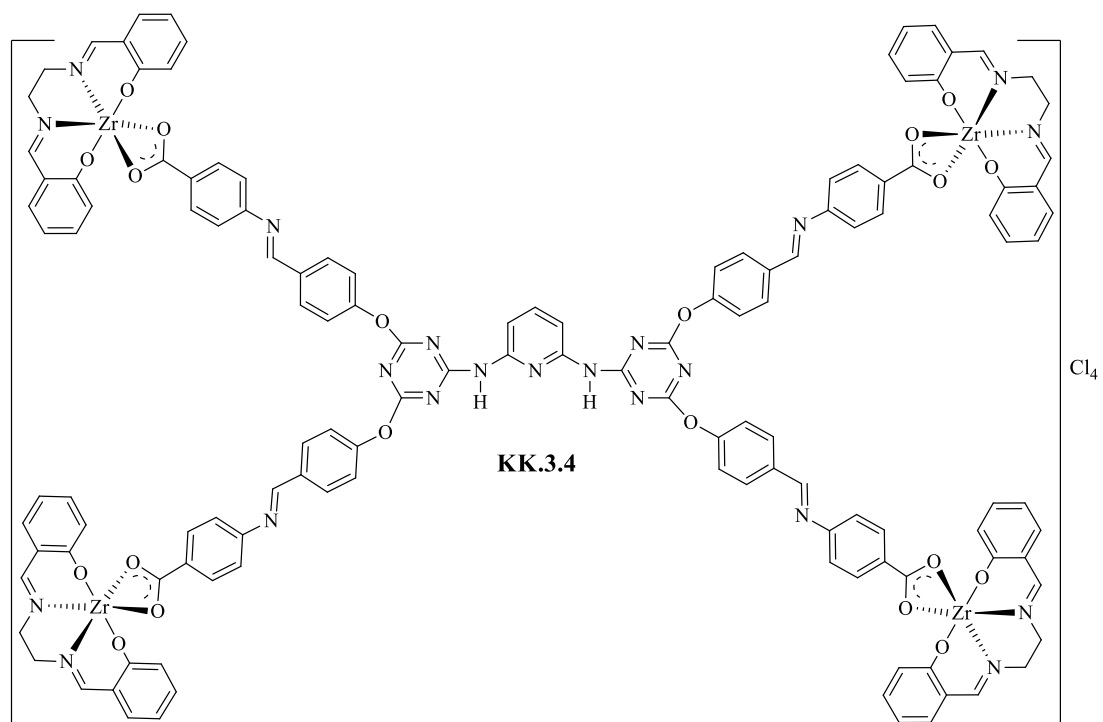
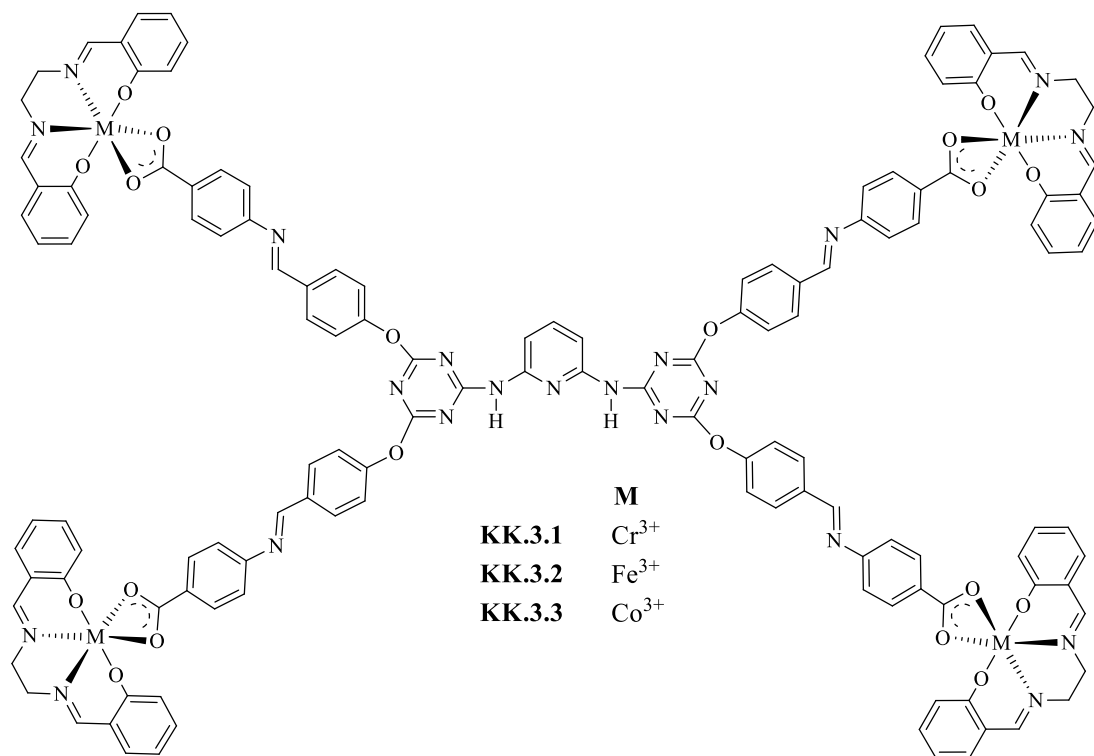
Bu çalışmada kullanılan Siyanürik klorür (Merck), 2,6-diaminopiridin (Merck), 4-hidroksibenzaldehit (Sigma), 4-aminobenzoik asit (Sigma), 5-aminoisofthalik asit (Sigma), etilendiamin (Sigma), salisilaldehit (Sigma), Krom(III) klorür hegzahidrat (Sigma), Mangan(II) klorür tetrahidrat (Sigma), Demir(III) klorür (Sigma), Kobalt(II) klorür hegzahidrat (Sigma), Nikel(II) klorür hegzahidrat (Merck), Bakır(II) klorür dihidrat (Merck), Zirkonyum(IV) klorür (Sigma), çözücülerden etanol (merck), 1,4-Dioksan (Merck), *N,N*-dimetilformamit (Merck), aseton (Merck), Dietileter (Sigma) firmalarından satın alınmıştır.

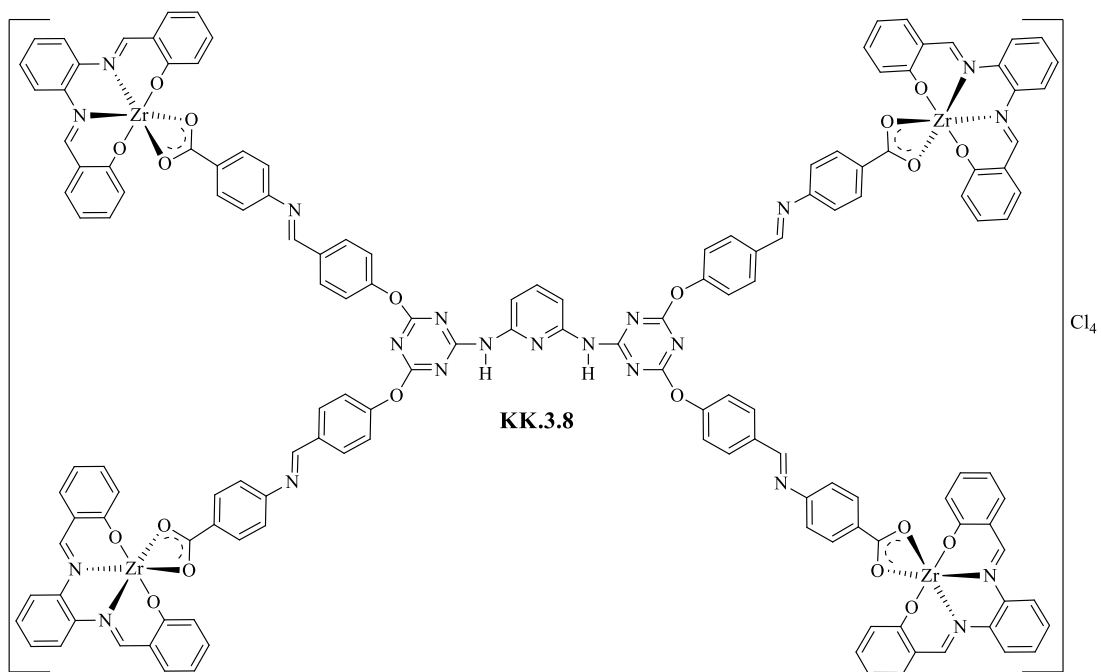
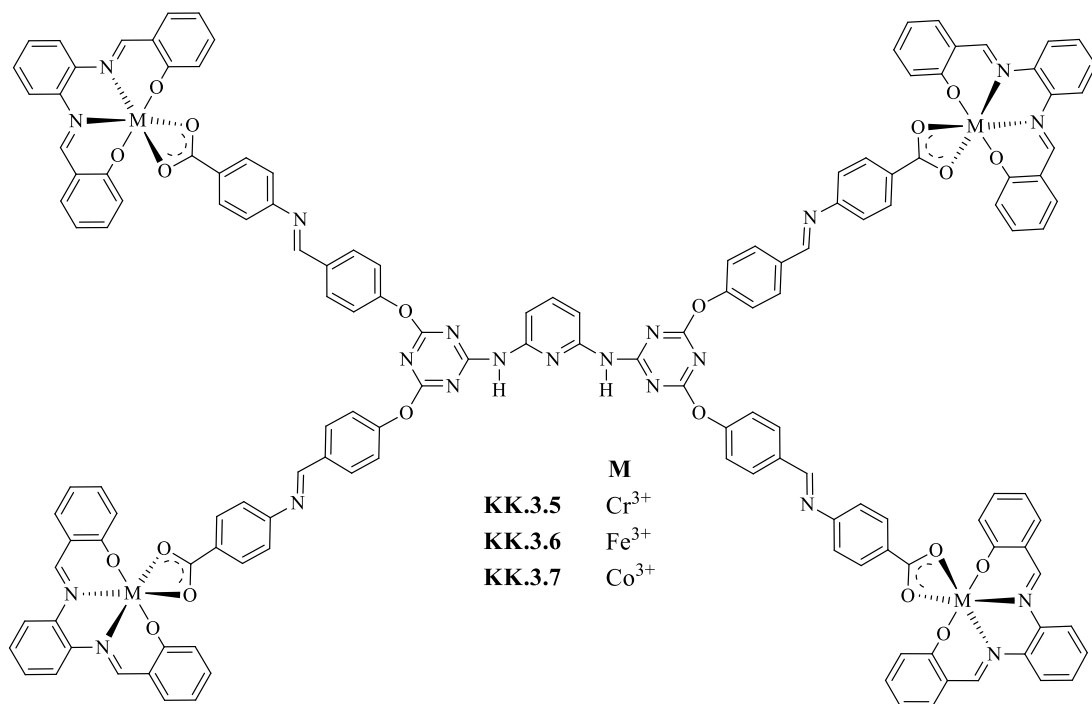
Kompleks oluşturma reaksiyonlarında kullanılan ve ligand kompleks olarak adlandırılan [(MSalen/Saloph)<sub>2</sub>O] (M=Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup> ve Zr<sup>4+</sup>) başlangıç kompleksleri literatüre göre sentezlenmiş ve kullanılmıştır [66].

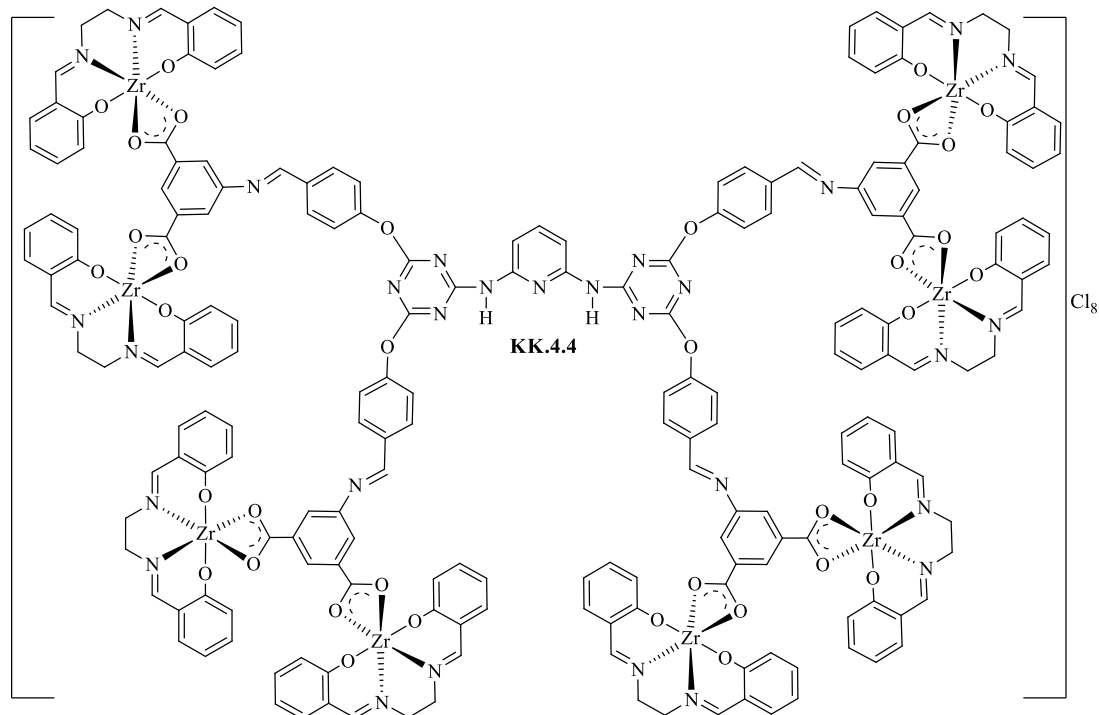
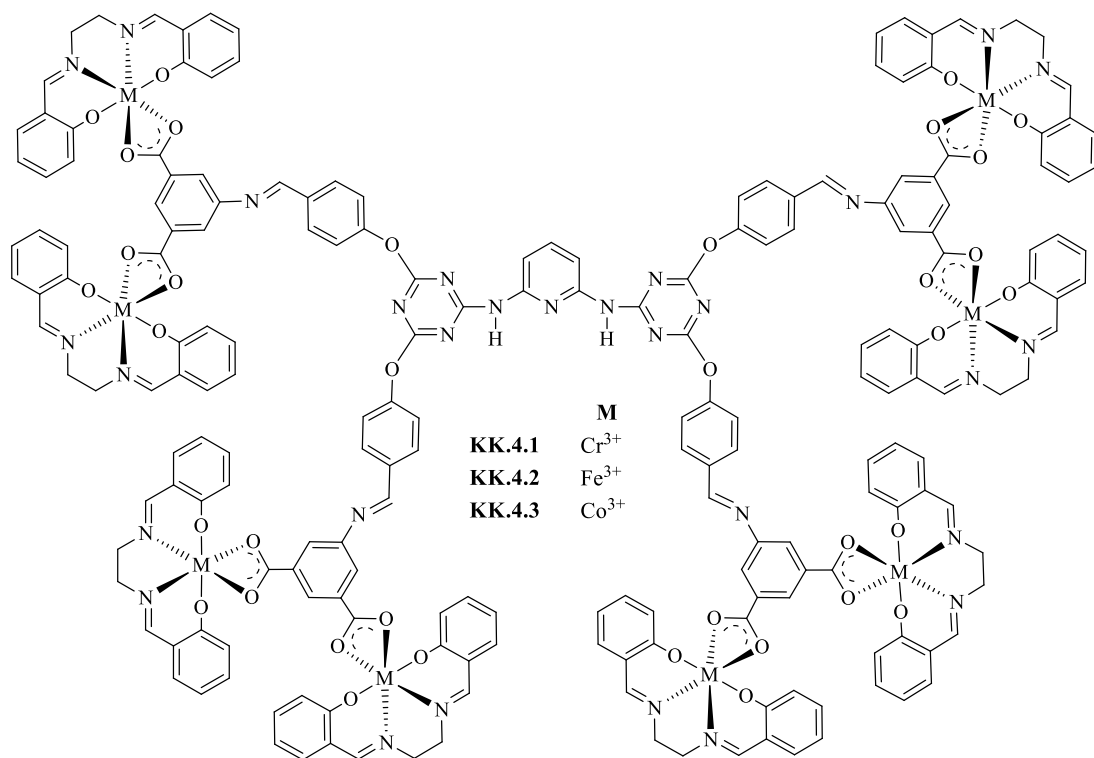
## 5.1. SENTEZLENEN LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİN AÇIK FORMÜLLERİ

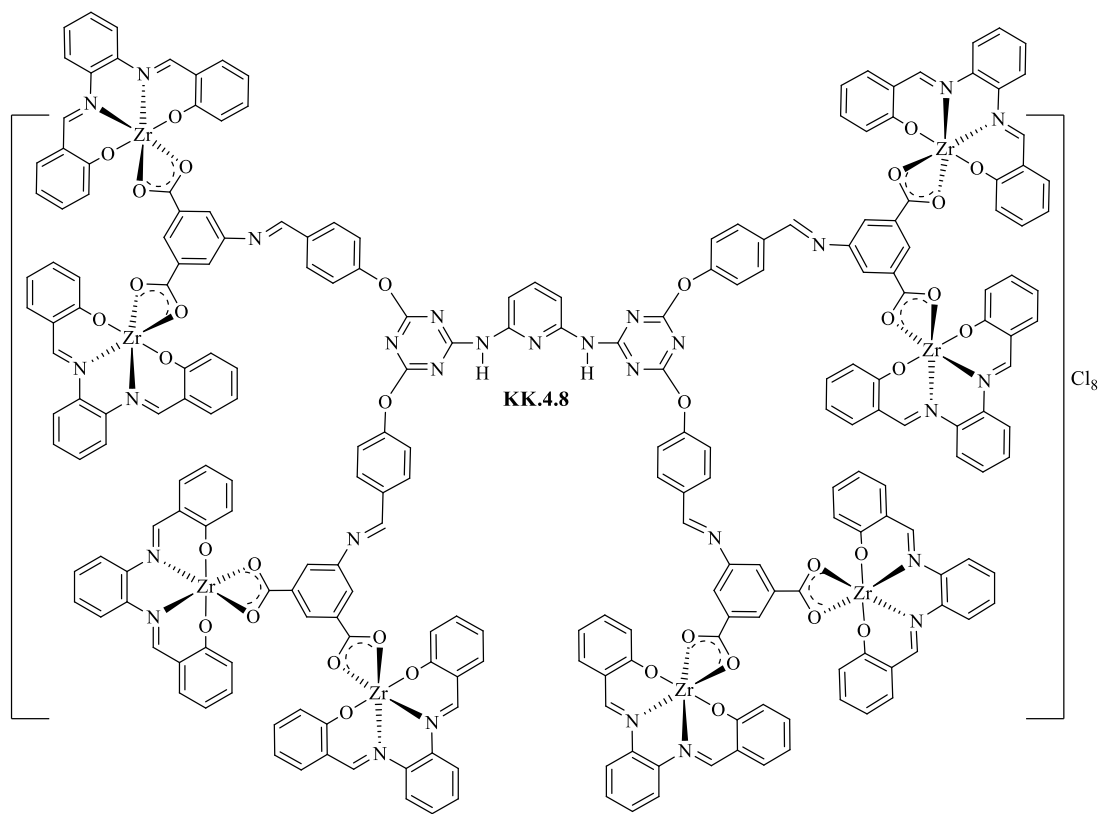
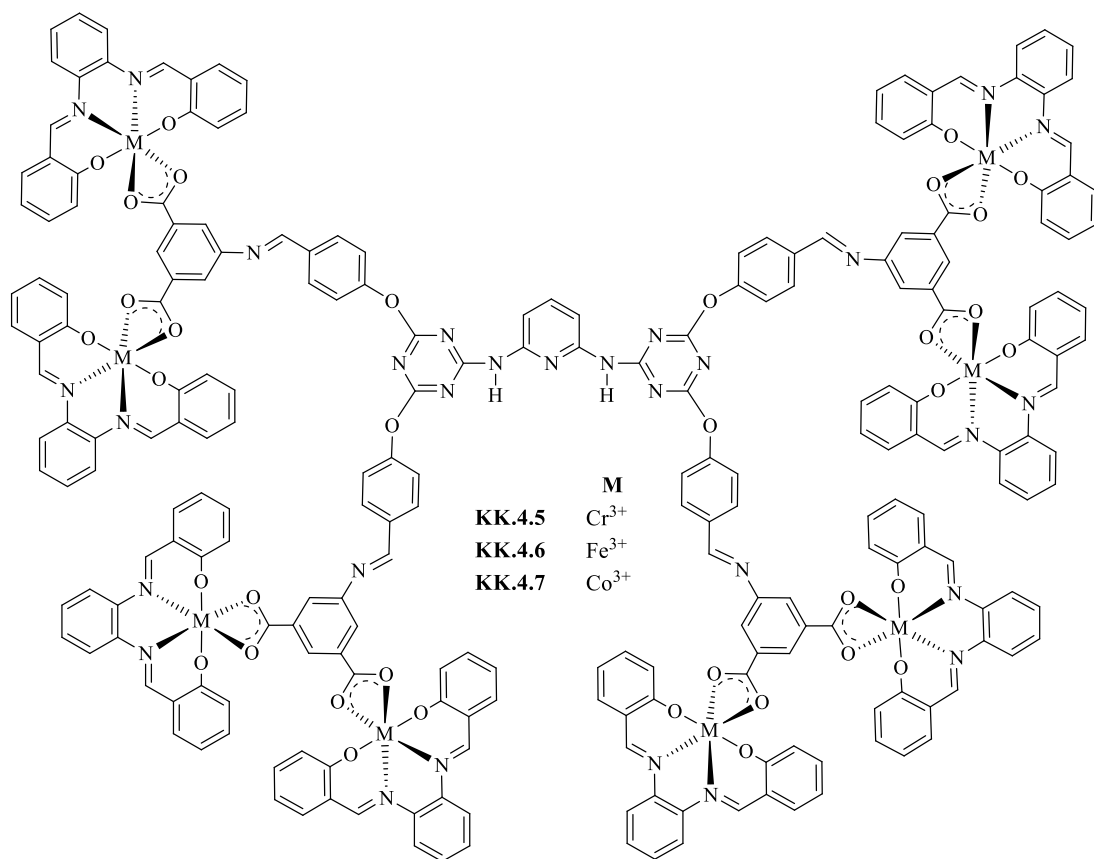
Bu çalışmada sentezlediğimiz ligand ve onların [M(Salen/Saloph)] şapkalı komplekslerinin açık formülleri aşağıda verilmiştir.







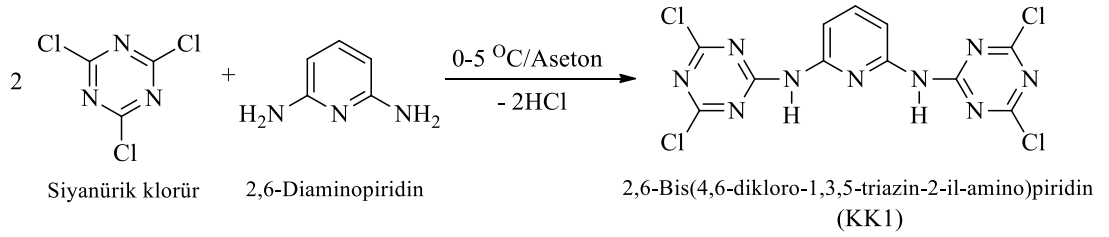






## 5.2. 2,6-BİS(4,6-DİKLORO-1,3,5-TRİAZİN-2-İL-AMİNO)PİRİDİN SENTEZİ (KK1)

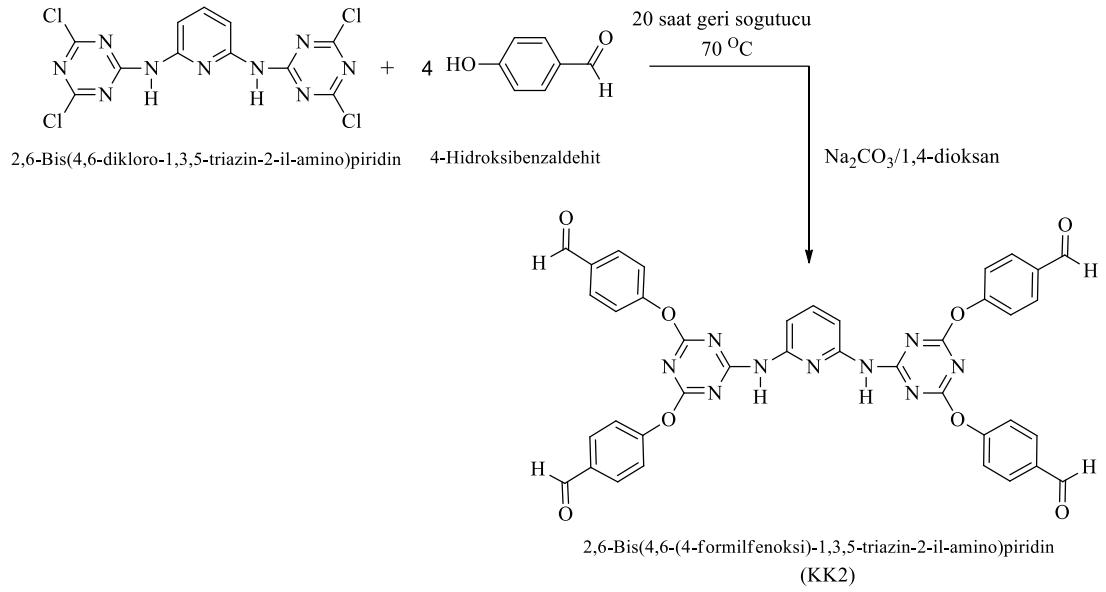
Siyanürik klorür (3,70 g, 20 mmol) 100 mL aseton içerisinde çözülerek içerisine 2,5 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ilave edilir ve sıcaklığı  $0\text{ }^\circ\text{C}$ ' a ayarlanır. 2,6-diaminopiridin (1,09 g, 10 mmol) 35 mL aseton içerisinde çözünerek, siyanürik klorür çözeltisi içerisine 2 saatte damla damla eklenerek karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi yöntemiyle takip edilir. Damlama bittikten sonra ise 2 saat daha karıştırılır. Reaksiyon bitiminde  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  süzülerek ayrılır. Kalan sıvı kısım alınarak, Rotary Evaporatör'de asetonun tamamı buharlaştırılır. Kalan katı kısım balondan kazınarak alınır. Elde edilen ürünün (Şekil 5.1) elemental analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri "DeneySEL Sonuçlar ve Tartışma" bölümünde Çizelge 6.1' de verilmiştir.



Şekil 5.1. 2,6-Bis(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin sentez reaksiyonu.

## 5.3. 2,6-BİS(4,6-(4-FORMİLFENOKSİ)-1,3,5-TRİAZİN-2-İL-AMİNO)PİRİDİN SENTEZİ (KK2)

2,6-Bis(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin (0,405 g, 1 mmol) ve 4-hidroksibenzaldehit (0,48 g, 4 mmol), 100 mL 1,4-dioksan içerisinde bulunan 10 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  süspansiyonu üzerine ilave edilir. Karışım  $65\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 20 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi yöntemiyle takip edilir. Karışım soğutulur ve katı süzülerek ayrılır. Süzüntüye, yavaş yavaş bir miktar saf su eklenir. Çökme tamamen gerçekleştikten sonra bir süre manyetik karıştırıcıda karıştırılır. Daha sonra süzülerek, çökelek eterle yıkanır ve kuruması için desikatöre kaldırılır. Elde edilen katı ürün etilasetat/n-hekzan 1/5 (v/v) kullanarak kolon kromatografisi ile saflaştırılır. Elde edilen ürünün (Şekil 5.2) elemental analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri "DeneySEL Sonuçlar ve Tartışma" bölümünde Çizelge 6.1' de verilmiştir.



Şekil 5.2. 2,6-Bis(4,6-(4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin sentez reaksiyonu.

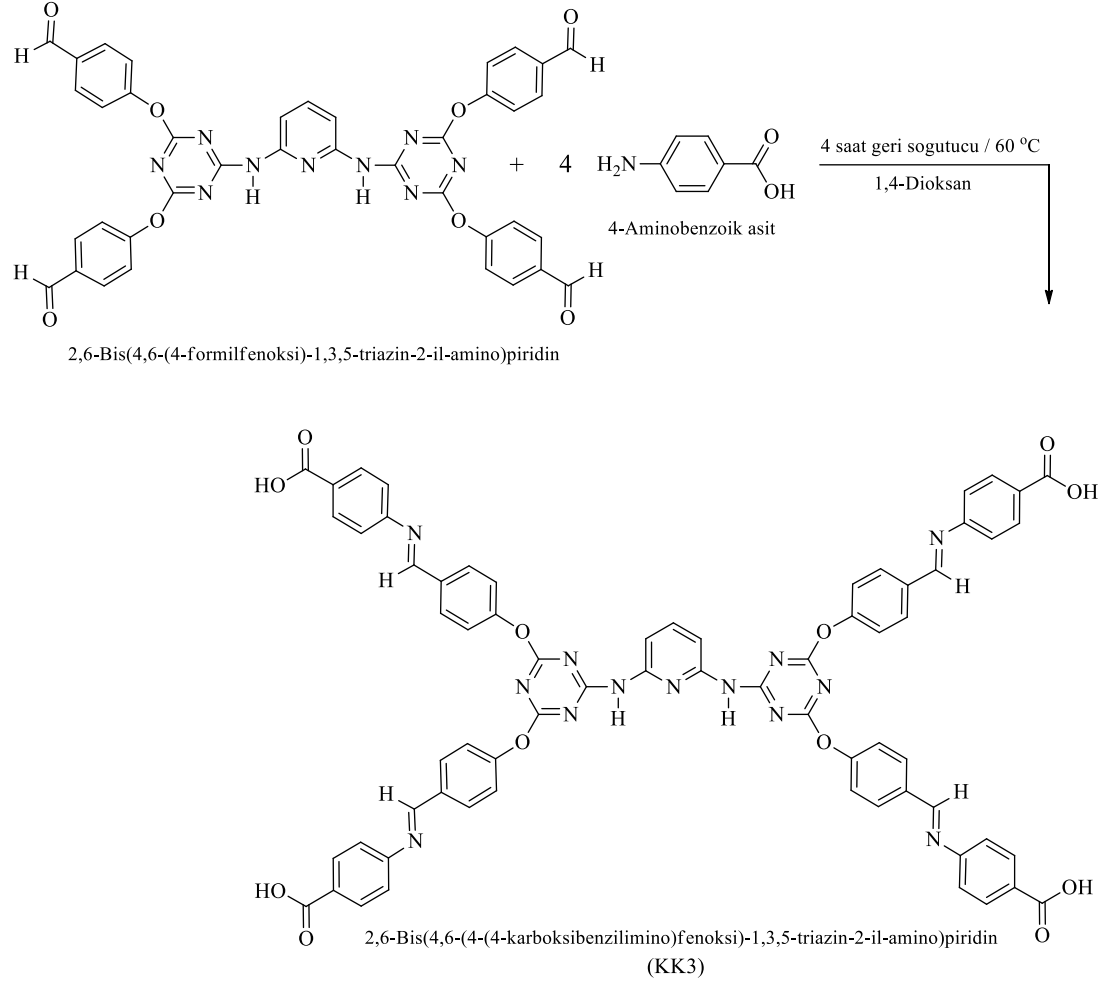
#### 5.4. HEDEF LİGANDLARIN VE KOMPLEKSLERİNİN ELDE EDİLMESİ

Bu çalışmada elde edilen ligandlar 2,6-bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin (KK3) ve 2,6-bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin (KK4) aşağıda bahsedilen yöntemle sentezlenmiş ve bu ligandların  $[\text{M}(\text{Salen}/\text{Salophen})]$  ( $\text{M} = \text{Cr}(\text{III}), \text{Fe}(\text{III}), \text{Co}(\text{III})$  ve  $\text{Zr}(\text{IV})$ ) şapkalı kompleksleri elde edilmiştir. Elde edilen ligand ve komplekslerin yapıları FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ , Elementel Analiz ve Magnetik süsseptibilite yöntemleri ile aydınlatılmış ve termal dayanıklılıkları da Termogravimetrik analiz TGA yöntemiyle belirlenmiştir.

##### 5.4.1. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin Sentezi (KK3)

2,6-Bis(4,6-(4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin (KK2) (0,3675 g, 0,5 mmol) ve 4-aminobenzoik asit (0,274 g, 2 mmol), 20 mL 1,4-dioksan içerisinde çözünür. 60 °C'de 4 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi yöntemiyle takip edilir. Çözücünün tamamı buharlaştırılır. Elde edilen katı ürün etilasetat/n-hekzan 1/5 (v/v) kullanarak kalon kromatografisi ile saflaştırılır.

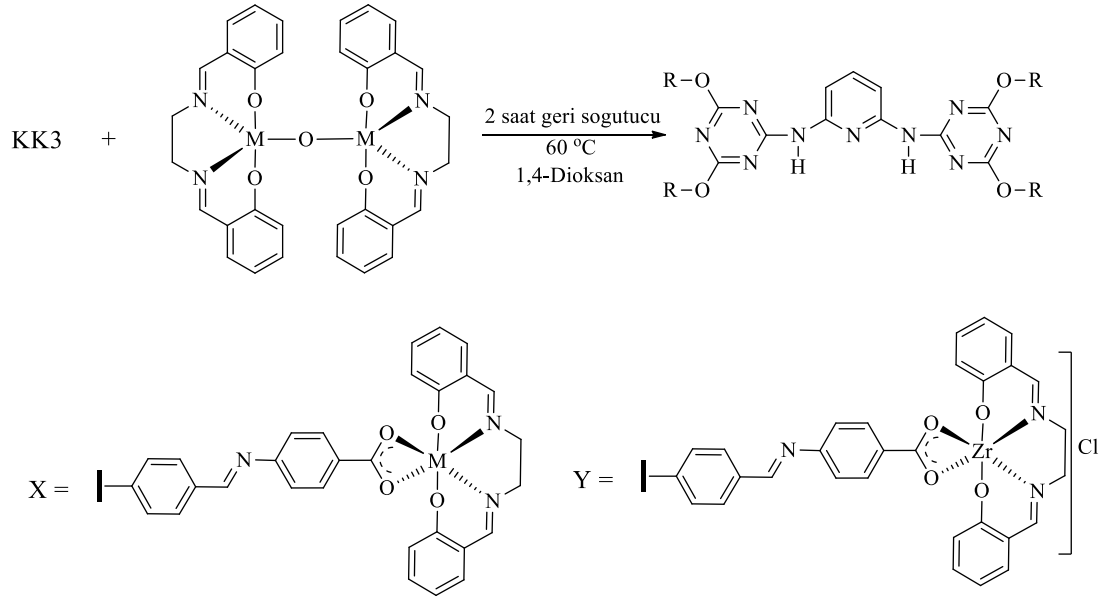
Elde edilen ligandın (Şekil 5.3) elemental analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri “DeneySEL Sonuçlar ve Tartışma” bölümünde Çizelge 6.1’ de verilmiştir.



Şekil 5.3. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin sentez reaksiyonu.

#### 5.4.1.1. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin’ in [M(Salen)] şapkalı komplekslerinin sentezi

KK3 (0,2448 g, 0,2 mmol) ve [(MSalen)<sub>2</sub>O] (0,4 mmol) 100 mL’ lik bir balon içerisinde alınarak alınarak 30 mL 1,4-dioksan ilave edilir. 60 °C’de 2 saat geri soğutma altında karıştırılır. Elde edilen çözeltinin çözücüsünün 2/3’ü buharlaştırılır ve karışım kristallendirmeye bırakılır. Elde edilen komplekslerin (Şekil 5.4) elemental analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri “DeneySEL Sonuçlar ve Tartışma” bölümünde Çizelge 6.1’ de verilmiştir.



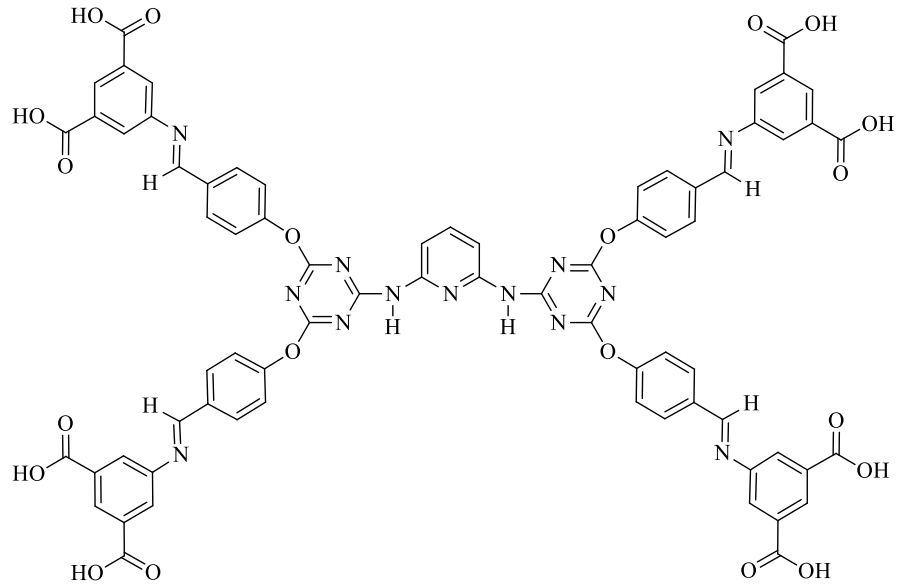
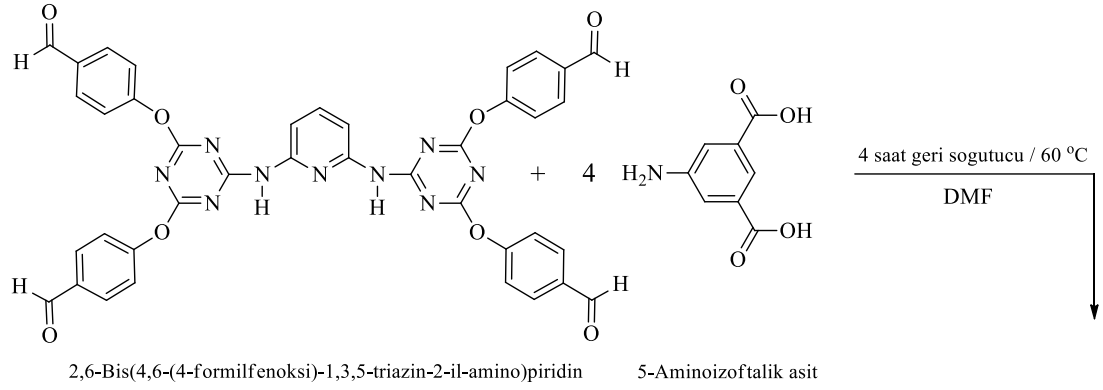
Kompleksin Kodu	R	M	Kompleksin Kodu	R	M
KK.3.1	X	Cr <sup>3+</sup>	KK.3.3	X	Co <sup>3+</sup>
KK.3.2	X	Fe <sup>3+</sup>	KK.3.4	Y	Zr <sup>4+</sup>

Şekil 5.4. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karbonsibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin' in [M(Salen)] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonu.

#### 5.4.1.2. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karbonsibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin' in [M(Saloph)] şapkalı komplekslerinin sentezi

KK3 (0,2448 g, 0,20 mmol) ve [(MSaloph)<sub>2</sub>O] (0,40 mmol) 100 mL' lik bir balon içerisine alınarak alınarak 30 mL 1,4-dioksan ilave edilir. 60 °C'de 2 saat geri soğutma altında karıştırılır. Elde edilen çözeltinin çözücüsünün 2/3'ü buharlaştırılır ve karışım kristallendirmeye bırakılır. Elde edilen komplekslerin (Şekil 5.5) elementel analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri "Deneysel Sonuçlar ve Tartışma" bölümünde Çizelge 6.1' de verilmiştir.

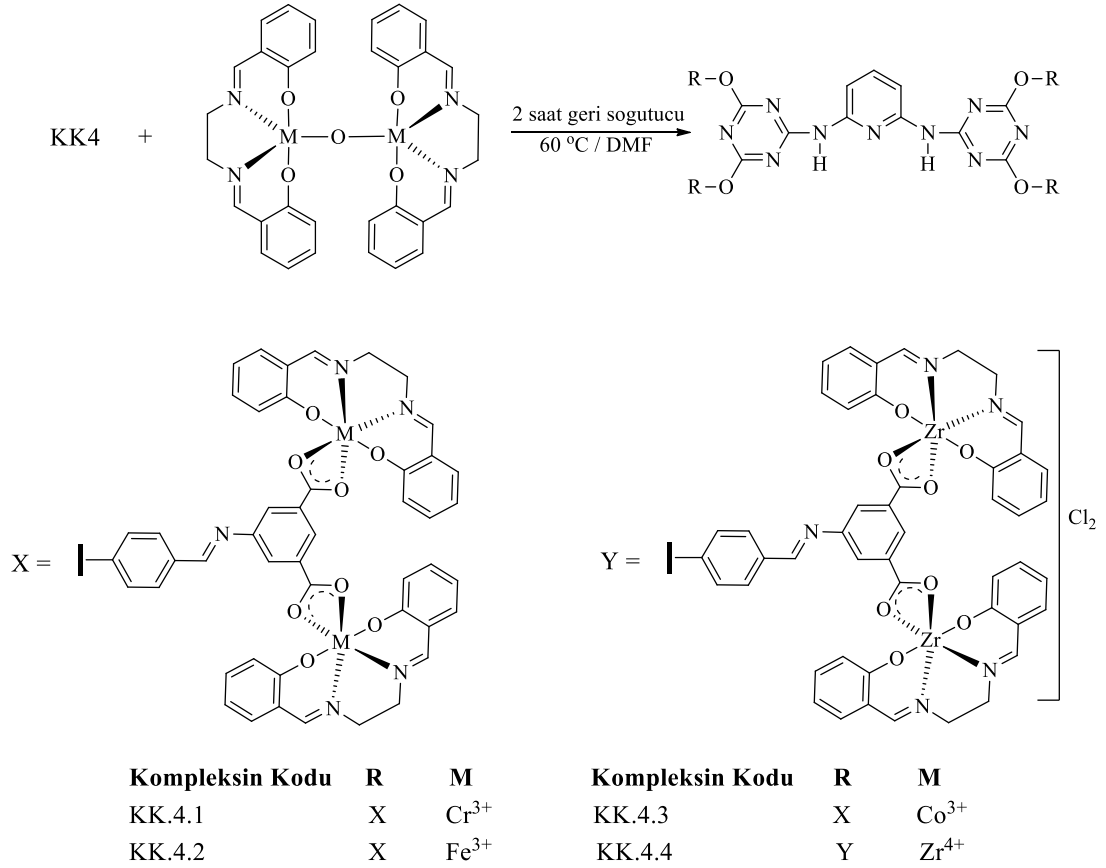




Şekil 5.6. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin sentez reaksiyonu.

#### 5.4.2.1. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin' in [M(Salen)] şapkalı komplekslerinin Sentezi

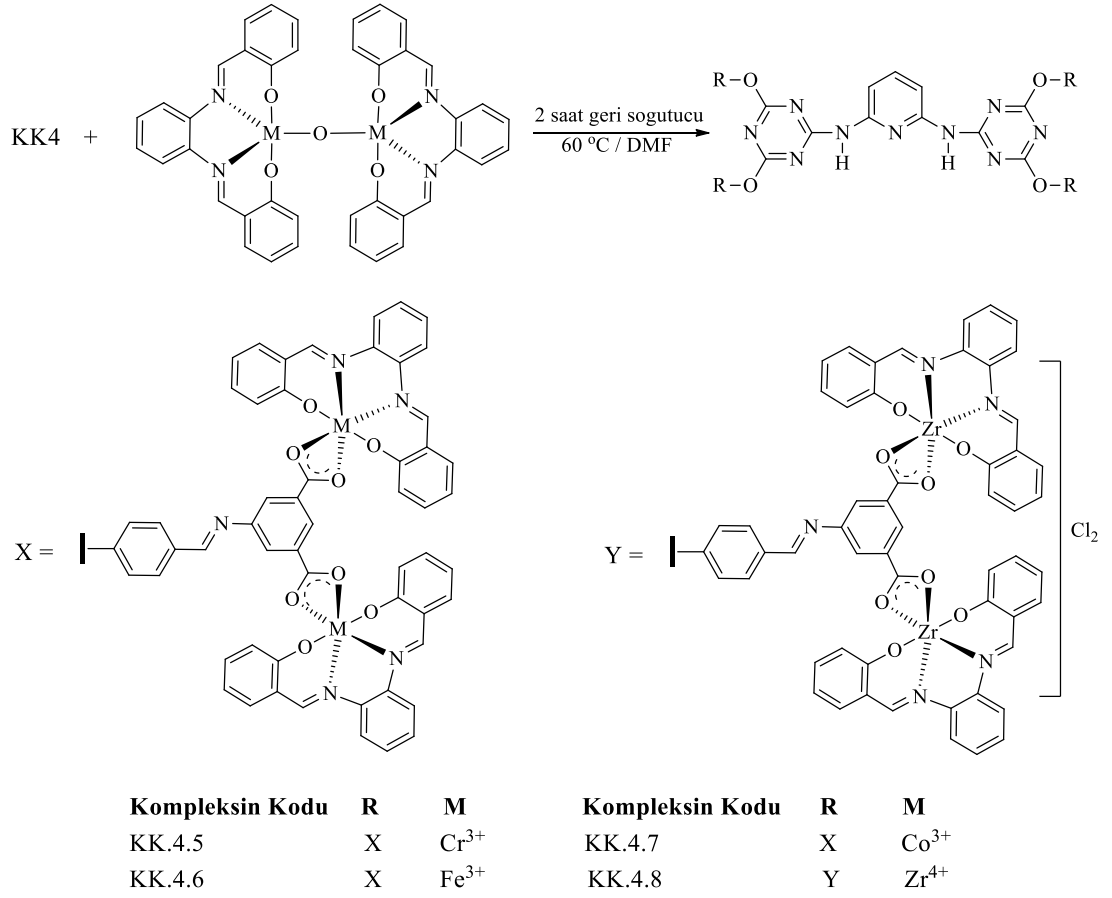
KK4 (0,2800 g, 0,20 mmol) ve [(MSalen)<sub>2</sub>O] (0,80 mmol) 100 mL' lik bir balon içerisine alınarak alınarak 20 mL DMF ilave edilir. 60 °C'de 2 saat geri soğutu altında karıştırılır. Elde edilen çözeltinin çözücüsünün 2/3'ü buharlaştırılır ve karışım kristallendirmeye bırakılır. Elde edilen komplekslerin (Şekil 5.7) elementel analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri "Deneysel Sonuçlar ve Tartışma" bölümünde Çizelge 6.1' de verilmiştir.



Şekil 5.7. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin' in [M(Salen)] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonu

#### 5.4.2.2. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin' in [M(Saloph)] Şapkalı Komplekslerinin Sentezi

KK4 (0,2800 g, 0,20 mmol) ve [(MSaloph)<sub>2</sub>O] (0,80 mmol) 100 mL' lik bir balon içerisine alınarak alınarak 20 mL DMF ilave edilir. 60 °C'de 2 saat geri soğutu altında karıştırılır. Elde edilen çözeltinin çözücüsünün 2/3'ü buharlaştırılır ve karışım kristallendirmeye bırakılır. Elde edilen komplekslerin (Şekil 5.8) elementel analiz sonuçları ve bazı fiziksel özellikleri "Deneysel Sonuçlar ve Tartışma" bölümünde Çizelge 6.1' de verilmiştir.



Şekil 5.8. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin' in [M(Saloph)] şapkalı komplekslerinin sentez reaksiyonu.



## BÖLÜM 6

### DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada çıkış madesi olarak 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin ve 2,6-diamino piridin kullanılmıştır. Bu iki bileşiğin 0 °C’de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında reaksiyonundan 2,6-Bis(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin (KK1) sentezlenmiştir. Reaksiyonun tek yönlü olduğunu doğrulamak üzere Fujiwara Testi yapılmış ve sonucu pozitif olarak alınmıştır [67]. Bu bileşiğin 1,4-dioksan ortamında 65 °C’de p-hidroksibenzaldehit ile Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> varlığında 1:4 oranında reaksiyonundan 2,6-Bis(4,6-(4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin (KK2) sentezlenmiştir. Sentezlemiş olduğumuz bu ara ligandın ilk önce 1,4-dioksan ortamında 4-aminobenzoik asit ile reaksiyonundan 2,6-bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino) piridin (KK3), daha sonra DMF ortamında 5-aminoizoftalik asit ile reaksiyonundan 2,6-bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin (KK4) sentezlenmiştir. Sentezlemiş olduğumuz bu iki hedef bileşik <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Elde ettiğimiz bu hedef ligandların DMF ortamında [(MSalen/Saloph)<sub>2</sub>O] (M=Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup> ve Zr<sup>4+</sup>) başlangıç kompleksleriyle reaksiyonundan (MSalen/Saloph) şapkalı dentrimerik kompleksleri elde edilmiştir. Elde ettiğimiz bu komplekslerin yapıları FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi ve Manyetik Süssebtibilite, TGA yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Komplekslerdeki metal miktarları ICP-AES spektroskopisi ile, ligandların ve komplekslerin C, N, H oranları elementel analiz yöntemleriyle belirlenmiştir (Çizelge 6.1).

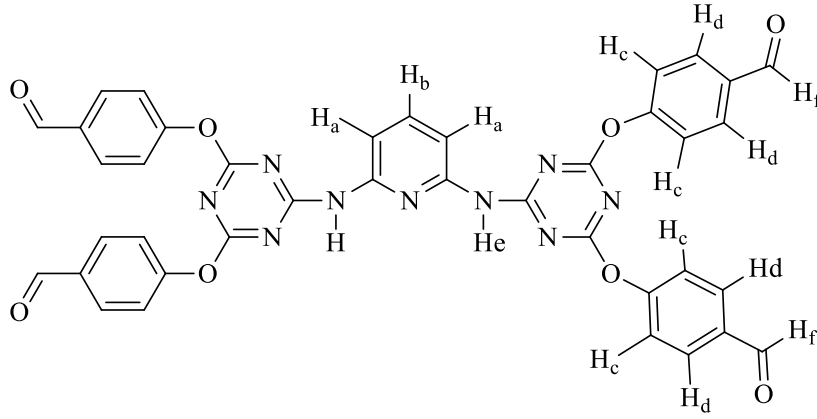
Çizelge 6.1. Ligandların ve komplekslerin bazı fiziksel özellikleri, elementel analiz sonuçları.

NO	Bileşikler [Empirik Formül]	$\mu_{\text{eff}}$ (B.M.) 298 K	E.N. °C	Verim (g) %	Renk MA	İçerik (%) Hesaplanan/Bulunan			
						C	H	N	M**
1	KK1 [C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>9</sub> ]	dia.	>190*	(2,41) %60	Koyu Sarı 405,03	32,62 32,58	1,24 1,23	31,12 31,05	-
2	(KK2) [C <sub>39</sub> H <sub>25</sub> N <sub>9</sub> O <sub>8</sub> ]	dia.	150	(2,09) %70	Açık Sarı 747,67	62,65 62,61	3,37 3,35	16,86 16,80	-
3	(KK3) [C <sub>67</sub> H <sub>45</sub> N <sub>13</sub> O <sub>12</sub> ]	dia.	>200*	(1,61) %66	Sarı 1224,15	65,74 65,72	3,71 3,68	14,78 14,71	-
4	(KK4) [C <sub>71</sub> H <sub>45</sub> N <sub>13</sub> O <sub>20</sub> ]	dia.	>190*	(1,87) %67	Sarı 1400,19	60,90 60,86	3,24 3,22	13,00 12,92	-
5	(K.K.3.1) [C <sub>131</sub> H <sub>97</sub> Cr <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	3,88	>240*	(0,15) %72	Koyu Sarı 2493,28	63,11 63,05	3,92 3,90	11,80 11,73	8,34 8,30
6	(K.K.3.2) [C <sub>131</sub> H <sub>97</sub> Fe <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	1,84	>240*	(0,15) %75	K. Bordo 2508,68	62,72 62,69	3,90 3,87	11,72 11,65	8,90 8,86
7	(K.K.3.3) [C <sub>131</sub> H <sub>97</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	dia.	>190*	(0,15) %72	Kahverengi 2521,03	62,41 62,36	3,88 3,86	11,67 11,60	9,35 9,30
8	(K.K.3.4) [C <sub>131</sub> H <sub>97</sub> Zr <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	dia.	>230*	(0,15) %71	A. Turuncu 2650,20	59,37 59,33	3,69 3,68	11,10 11,04	13,77 13,74
9	(K.K.3.5) [C <sub>147</sub> H <sub>97</sub> Cr <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	3,84	>250*	(0,15) %68	Kahverengi 2685,46	65,75 65,70	3,64 3,61	10,95 10,89	7,74 7,69
10	(K.K.3.6) [C <sub>147</sub> H <sub>97</sub> Fe <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	1,82	>230*	(0,12) %63	Kahverengi 2700,85	65,37 65,34	3,62 3,60	10,89 10,81	8,27 8,23
11	(K.K.3.7) [C <sub>147</sub> H <sub>97</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	dia.	>220*	(0,15) %70	Kahverengi 2713,20	65,07 65,01	3,60 3,59	10,84 10,77	8,69 8,64
12	(K.K.3.8) [C <sub>147</sub> H <sub>97</sub> Zr <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	dia.	>230*	(0,17) %74	Turuncu 2842,37	62,12 62,06	3,44 3,42	10,35 10,28	12,84 12,80
13	(K.K.4.1) [C <sub>199</sub> H <sub>149</sub> Cr <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	3,87	>200*	(0,20) %73	Açık Kahve 3938,45	60,69 60,65	3,81 3,80	10,31 10,25	10,56 10,51
14	(K.K.4.2) [C <sub>199</sub> H <sub>149</sub> Fe <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	1,85	>180*	(0,18) %65	K. Kahve 3969,25	60,32 60,28	3,78 3,75	10,23 10,15	11,26 11,20
15	(K.K.4.3) [C <sub>199</sub> H <sub>149</sub> Co <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	dia.	>195*	(0,18) %62	K. Kahve 3993,95	59,84 59,80	3,76 3,74	10,17 10,11	11,80 11,71
16	(K.K.4.4) [C <sub>199</sub> H <sub>149</sub> Zr <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	dia.	>225*	(0,18) %60	Koyu Sarı 4252,28	56,21 56,19	3,53 3,49	9,55 9,50	17,16 17,10
17	(K.K.4.5) [C <sub>231</sub> H <sub>149</sub> Cr <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	3,83	>190*	(0,15) %63	K. Kahve 4322,80	64,18 64,15	3,47 3,43	9,40 9,34	9,62 9,56
18	(K.K.4.6) [C <sub>231</sub> H <sub>149</sub> Fe <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	1,83	>230*	(0,19) %62	K. Kahve 4353,59	63,73 63,70	3,45 3,40	9,33 9,28	10,26 10,21
19	(K.K.4.7) [C <sub>231</sub> H <sub>149</sub> Co <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	dia.	>170*	(0,20) %64	Kahverengi 4378,29	63,37 63,33	3,43 3,40	9,48 9,42	10,77 10,72
20	(K.K.4.8) [C <sub>231</sub> H <sub>149</sub> Zr <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	dia.	>200*	(0,22) %67	Açık kahve 4636,62	59,84 59,80	3,24 3,22	8,76 8,71	15,74 15,65

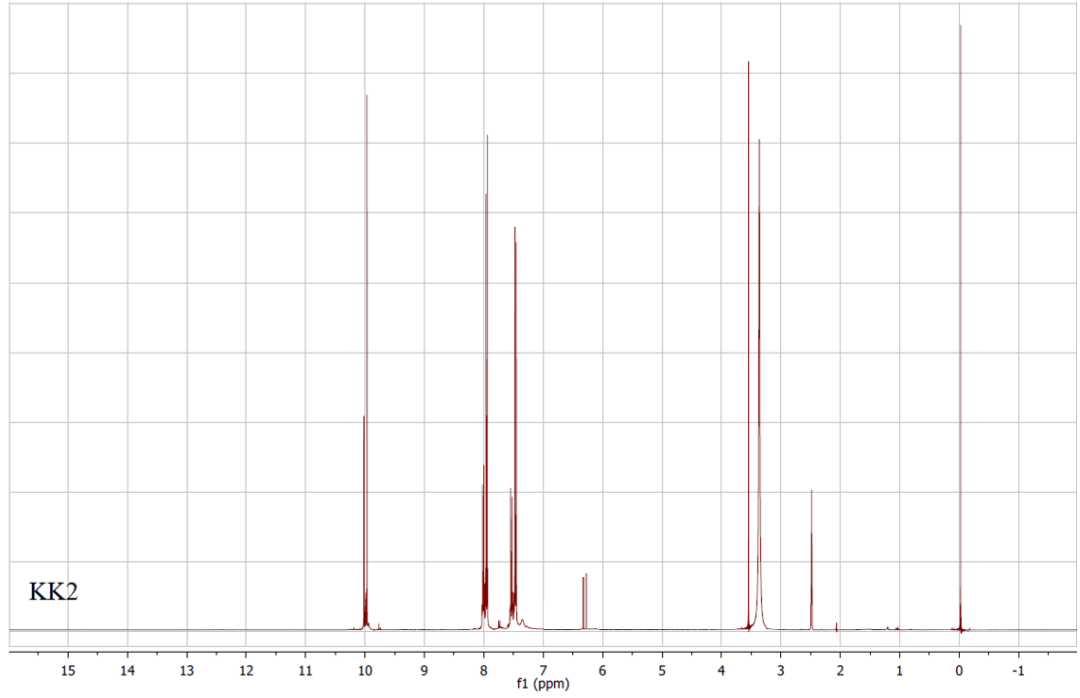
\*Bozunma noktası, \*\*Cr(III), Fe(III), Co(III) veya Zr(IV)

## 6.1. <sup>1</sup>H-NMR SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Ara bileşik olarak sentezlediğimiz KK1 kodlu bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu bileşik oda sıcaklığında kısa sürede bozulduğundan dolayı alınamamıştır. Bu sebepten dolayı bozulmasına fırsat vermeden hemen reaksiyonun bir sonraki aşamasına geçilmiş ve KK2 kodlu ara bileşik sentezlenmiştir. Şekil 6.1’de gösterdiğimiz KK2 kodlu bu ara bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunu incelediğimizde H<sub>a</sub> protonları 7.47 ppm’de (d, 2H), H<sub>b</sub> protonu 7.95 ppm’de (d, 1H), H<sub>c</sub> protonları 7.53 ppm’de (d, 8H), H<sub>d</sub> protonları 8.01 ppm’de (d, 8H), H<sub>e</sub> protonları 3.36 ppm’de (s, 2H), H<sub>f</sub> protonları 9.98 ppm’de (d, 4H) şeklinde gözlenmiştir (Şekil 6.2).

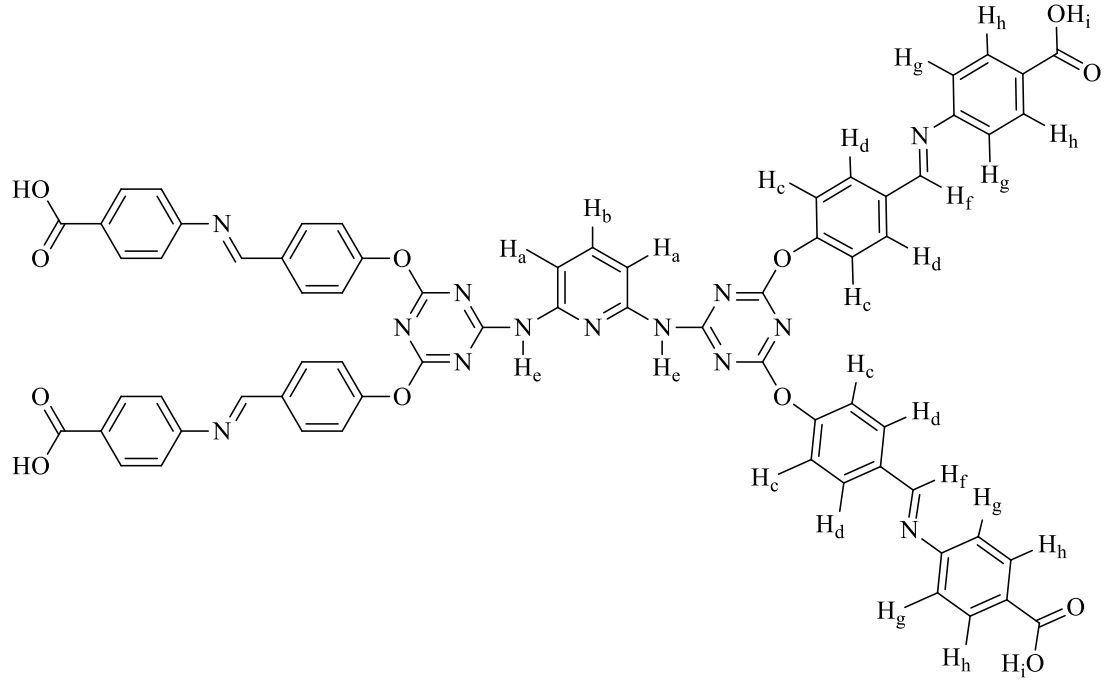


Şekil 6.1. 2,6-Bis(4,6-(4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin (KK2) bileşiğinin açık proton şeması.

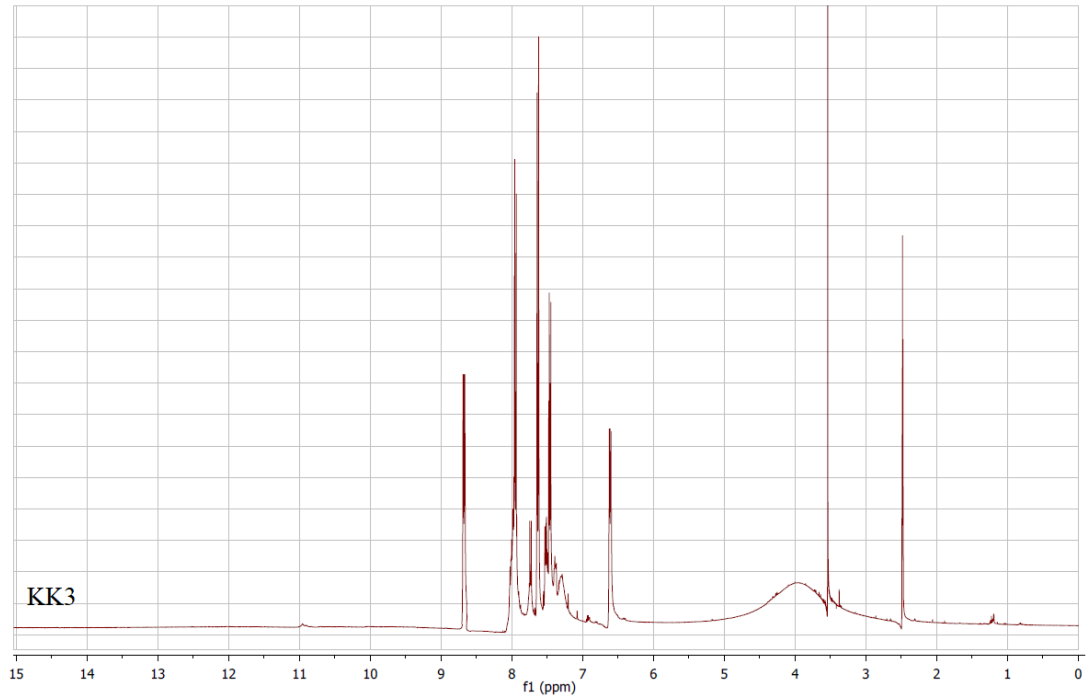


Şekil 6.2. 2,6-Bis(4,6-(4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

Şekil 6.3’de gösterdiğimiz KK3 kodlu ligandımızın <sup>1</sup>H-NMR spektrumunu incelediğimizde H<sub>a</sub> protonları 6.62 ppm’de (d, 2H), H<sub>b</sub> protonu 7.74 ppm’de (d, 1H), H<sub>c</sub> protonları 7.52 ppm’de (d, 8H), H<sub>d</sub> protonları 7.63 ppm’de (d, 8H), H<sub>e</sub> protonları 3.95 ppm’de (bs, 2H), H<sub>f</sub> protonları 8.62 ppm’de (s, 4H), H<sub>g</sub> protonları 7.47 ppm’de (d, 8H), H<sub>h</sub> protonları 7.95 ppm’de (d, 8H), H<sub>i</sub> protonları 10.98 ppm’de (s, 4H) şeklinde gözlenmiştir (Şekil 6.4). KK2 kodlu bileşiğin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda aldehit C-H<sub>f</sub> protonu için 9.98 ppm’de dublet olarak gözlenen pikin kaybolması ve bunun yerine KK3 kodlu bileşiğin spektrumunda imin C-H<sub>f</sub> protonu için bu pikin 8.62 ppm’e kayması ve diğer kimyasal kayma değerleri bu bileşiğin oluştuğunu kanıtlamıştır.

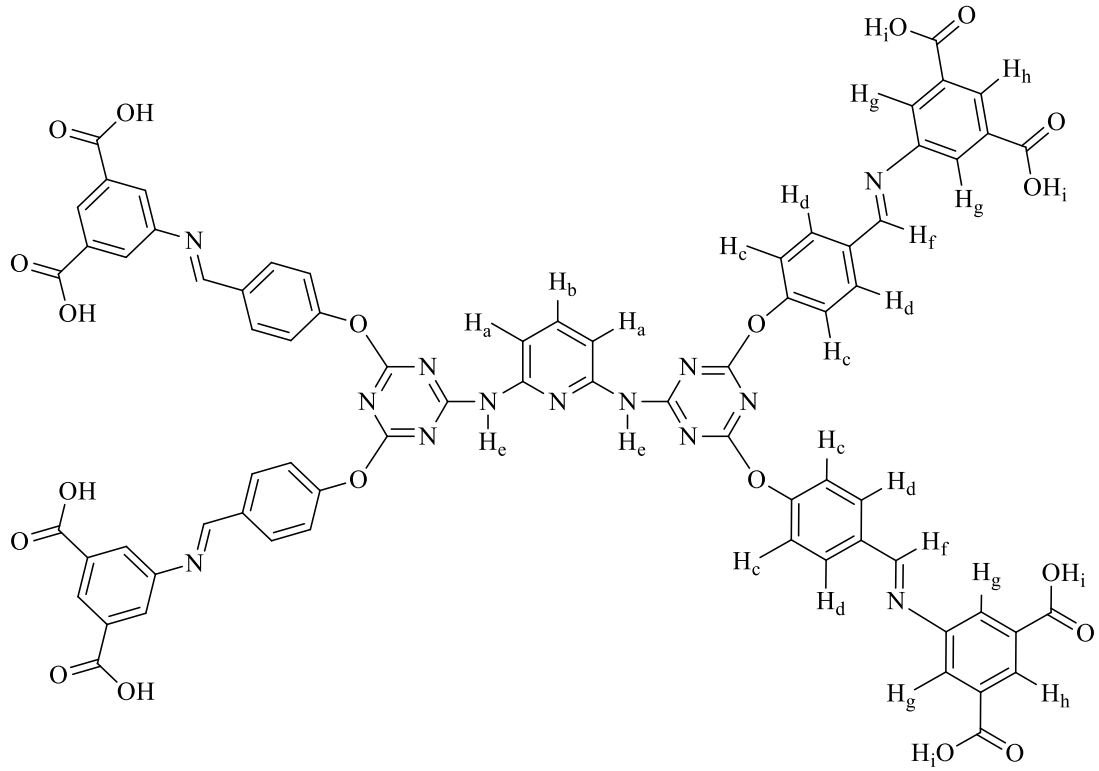


Şekil 6.3. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin (KK3) bileşğinin açık proton şeması.

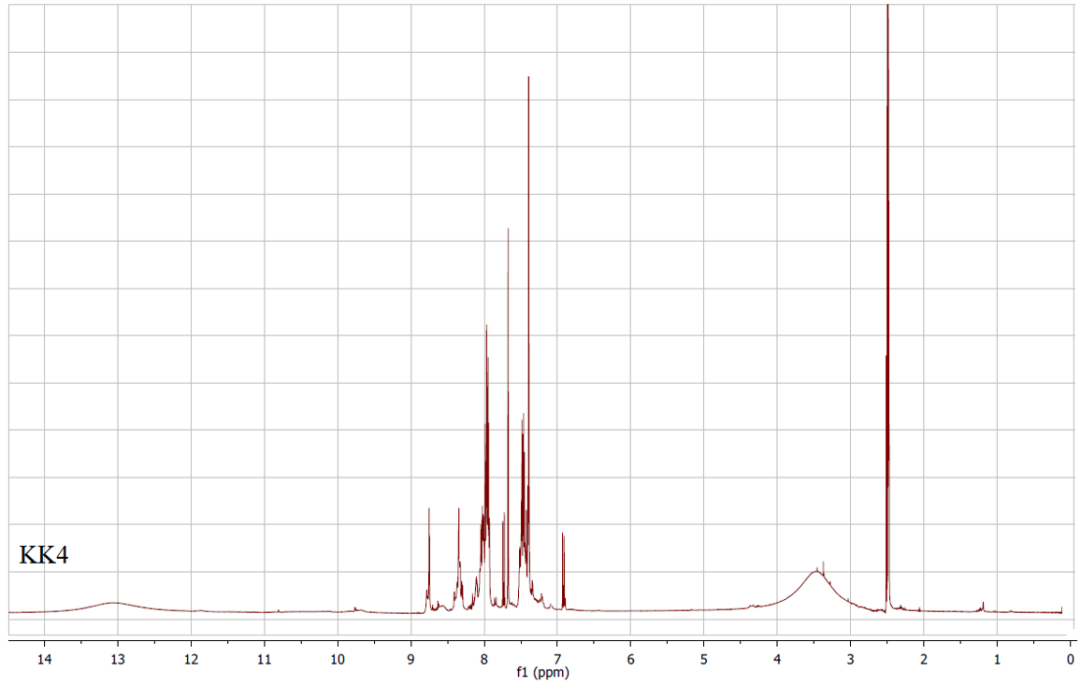


Şekil 6.4. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu.

Şekil 6.5’de gösterdiğimiz KK4 kodlu ligandımızın  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunu incelediğimizde  $\text{H}_a$  protonları 6.92 ppm’de (d, 2H),  $\text{H}_b$  protonları 7.97 ppm’de (m, 8H),  $\text{H}_c$  protonları 7.39 ppm’de (m, 8H),  $\text{H}_d$  protonları 7.67 ppm’de (m, 8H),  $\text{H}_e$  protonları 3.46 ppm’de (bs, 2H),  $\text{H}_f$  protonları 8.75 ppm’de (s, 4H),  $\text{H}_g$  protonları 8.03 ppm’de (m, 8H),  $\text{H}_h$  protonları 8.34 ppm’de (m, 4H),  $\text{H}_i$  protonları 13.05 ppm’de (bs, 8H) şeklinde gözlenmiştir (Şekil 6.6). KK3 kodlu bileşiğin NMR spekturumuna benzer şekilde KK4 kodlu bileşiğin spektrumunda imin C- $\text{H}_f$  protonu için bu pikin 8.75 ppm’e kayması ve diğer kimyasal kayma değerleri bu bileşiğin oluştuğunu kanıtlamıştır.



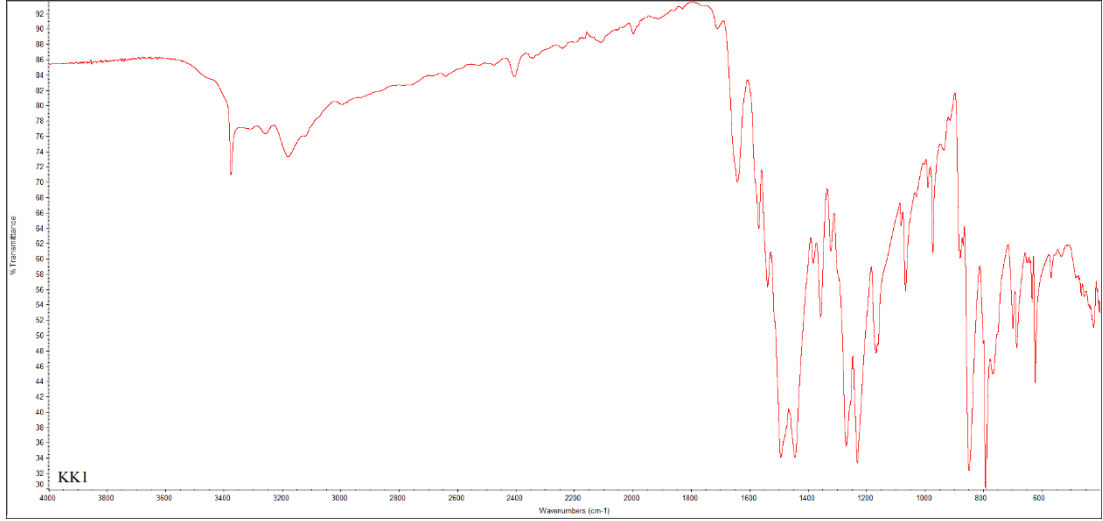
Şekil 6.5. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin (KK4) bileşiğinin açık proton şeması.



Şekil 6.6. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.

## 6.2. FT-IR SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

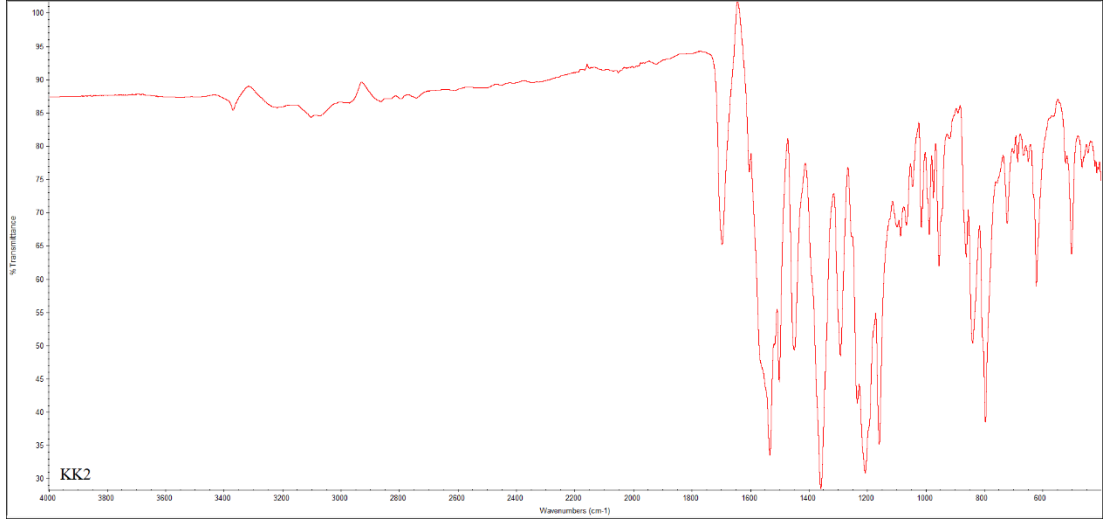
Ara bileşik olarak sentezlediğimiz KK1 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumunu incelediğimizde amin grubu (N-H) gerilme titreşimi  $3374\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir. Ayrıca  $1640$  ve  $1567\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen sırasıyla piridin ve triazin halkalarına ait (C=N) gerilme bandları;  $1537$ ,  $1492$  ve  $1443\text{ cm}^{-1}$ 'lerde görülen aromatik piridin halkasına ait C-C gerilme titreşimleri ve  $3178\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen aromatik C-H gerilme titreşimlerinin varlığı bu yapının oluştuğunu doğrulamaktadır (Şekil 6.7).



Şekil 6.7. 2,6-Bis(4,6-dikloro-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının FT-IR Spektrumu.

KK2 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumunda, önerdiğimiz yapının oluştuğuna dair kanıtlar; KK1 kodlu bileşiğin yapısında bulunan  $1640\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen piridin halkası ve  $1567\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen triazin halkasının C=N grubuna ait bandların, KK2 kodlu bileşik için sırasıyla  $1600$  ve  $1531\text{ cm}^{-1}$ 'lere kayması,  $1695\text{ cm}^{-1}$ 'de (C=O) grubuna ait gerilme titreşiminin oluşumu,  $1290\text{ cm}^{-1}$ 'de fenolik (C-O) grubuna ait gerilme titreşiminin oluşumunun gözlemlenmesidir. Ayrıca  $1500$ ,  $1448\text{ cm}^{-1}$ 'lerde görülen aromatik (C-C) gruplarına ait gerilme titreşimleri, sırasıyla  $3367\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen (N-H) gerilme titreşimi,  $3101$ ,  $3069$  ve  $2862\text{ cm}^{-1}$ 'lerde gözlemlenen aromatik ve alifatik (C-H) gerilme titreşimleri KK2 yapısının oluştuğunu doğrulamaktadır (Şekil 6.8).





Şekil 6.8. 2,6-Bis(4,6-(4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının FT-IR Spektrumu.

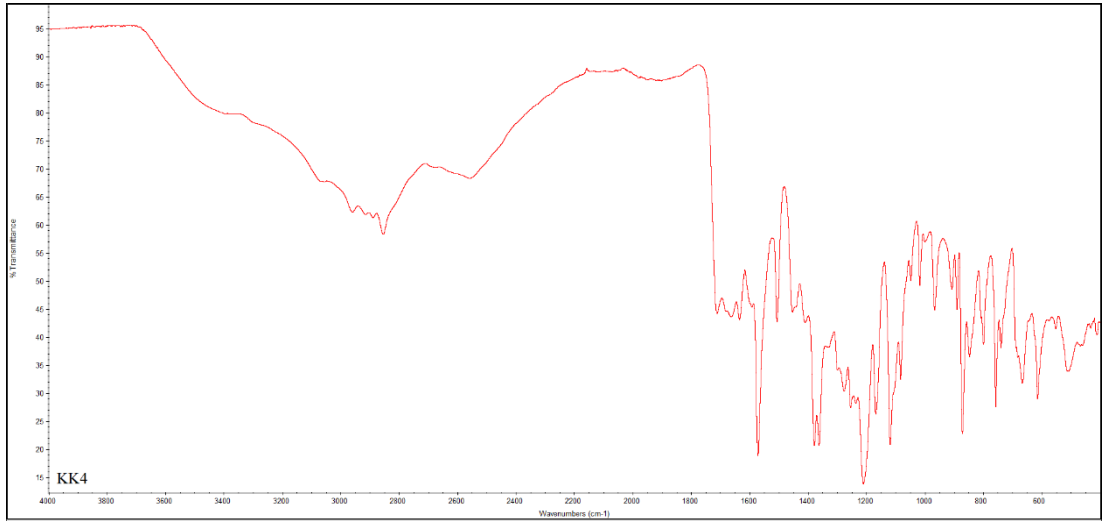
KK3 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumunda, önerdiğimiz yapının oluştuğuna dair kanıtlar; KK2 kodlu bileşiğin yapısında bulunan  $1695\text{ cm}^{-1}$ 'de aldehit (C=O) grubu için gözlenen gerilme bandının kaybolarak  $1628\text{ cm}^{-1}$  de imin grubu için gözlenmesi, bağlanan süstitüentten gelen karboksilik asit C=O grubuna ait gerilme titreşiminin  $1680\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi ve ayrıca  $1358\text{ cm}^{-1}$ 'de ( $\text{COO}^-$ ) grununa ait eğilme titreşimlerinin oluşumunun gözlemlenmesidir. Ayrıca  $1502, 1413\text{ cm}^{-1}$ 'lerde görülen aromatik (C-C) gruplarına ait gerilme titreşimleri, sırasıyla  $3362$  ve  $1563\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen (N-H) gerilme ve eğilme titreşimleri,  $3064, 2959, 2918$  ve  $2853\text{ cm}^{-1}$ 'lerde gözlemlenen aromatik ve alifatik (C-H) gerilme titreşimleri,  $1282\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen fenolik (C-O) grubuna ait eğilme titreşimleri KK3 yapısının oluştuğunu doğrulamıştır (Şekil 6.9).

KK4 kodlu bileşiğin FT-IR spektrumunda, önerdiğimiz yapının oluştuğuna dair kanıtlar; KK2 kodlu bileşiğin yapısında bulunan  $1695\text{ cm}^{-1}$ 'de aldehit (C=O) grubu için gözlenen gerilme bandının kaybolarak  $1633\text{ cm}^{-1}$  de imin grubu için gözlenmesi, bağlanan süstitüentten gelen karboksilik asit C=O grubuna ait gerilme titreşiminin  $1710\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi ve ayrıca  $1360\text{-}1377\text{ cm}^{-1}$  aralığında ( $\text{COO}^-$ ) grununa ait eğilme titreşimlerinin oluşumunun gözlemlenmesidir. Ayrıca  $1505, 1452\text{ cm}^{-1}$ 'lerde görülen aromatik (C-C) gruplarına ait gerilme titreşimleri,  $1570\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen (N-H) eğilme titreşimi,  $3067, 2959\text{ cm}^{-1}$ 'lerde gözlemlenen aromatik ve alifatik (C-H)

gerilme titreşimleri,  $1275\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen fenolik (C-O) grubuna ait eğilme titreşimleri KK4 yapısının oluştuğunu doğrulamıştır (Şekil 6.10).



Şekil 6.9. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin FT-IR Spektrumu.



Şekil 6.10. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının FT-IR Spektrumu.

Elde etmiş olduğumuz bu ligandlar DMF ortamında başlangıç kompleksleriyle ekivalent oranda  $[(MSalen/Saloph)_2O]$  ( $M=Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$  ve  $Zr^{4+}$ ) reaksiyonundan (MSalen/Saloph) şapkalı dentrimerik kompleksleri elde edilmiştir. Elde etmiş olduğumuz bu (MSalen/Saloph) şapkalı komplekslerin FT-IR spektrumlarını incelediğimizde KK3 ligandı için  $1680\text{ cm}^{-1}$  de karboksilik asit karbonil (C=O) grubu

için gözlenen bandın, (MSalen/Saloph) şapkalının liganda takılmasından sonra 1678, 1679  $\text{cm}^{-1}$  e kayarak daha düşük frekansta gözlenmesi, benzer şekilde KK3 ligandı için 1358  $\text{cm}^{-1}$  de karboksilat grubunun makaslama (eğilme) titreşim bandının 1359-1365  $\text{cm}^{-1}$  aralığına kayarak daha yüksek frekansta gözlenmesi şapka ile ligand arasındaki şelatlaşmayı kanıtlamıştır. Benzer şekilde KK4 ligandının (MSalen/Saloph) şapkalı komplekslerin FTIR spektrumlarını incelediğimizde KK4 ligandı için 1710  $\text{cm}^{-1}$  de karboksilik asit karbonil (C=O) grubu için gözlenen bandın, (MSalen/Saloph) şapkalının liganda takılmasından sonra 1698-1693  $\text{cm}^{-1}$  e kayarak daha düşük frekansta gözlenmesi, benzer şekilde KK4 ligandı için 1360  $\text{cm}^{-1}$  de karboksilat grubunun makaslama (eğilme) titreşim bandının 1377-1364  $\text{cm}^{-1}$  aralığına kayarak daha yüksek frekansta gözlenmesi şapka ile ligand arasındaki şelatlaşmayı kanıtlamıştır (Çizelge 6.2 ve Şekil Ek A.1-16).

### **6.3. MANYETİK SÜSSEBTİBİLİTE SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ**

Elde etmiş olduğumuz tüm dentrimerik komplekslerin geometrileri hakkında bilgi sahibi olmak için tamamını oda sıcaklığında Manyetik Süssebtibilite değerleri bir manyetik süssebtibilite terazisi kullanılarak ölçülmüştür. Tüm komplekslerin B.M. (Bohr Manyetonu) cinsinden  $\mu_{\text{eff}}$  (molar manyetik duyarlılık) değerleri Çizelge 6.1’de verilmiştir. KK3 ve KK4 ligandlarının  $d^3$  metal iyonu elektron düzenine sahip KK3.1, KK3.5, KK4.1 ve KK4.5 dentrimerik kompleksleri paramanyetikler ve her bir Cr(III) iyonu için  $t_{2g}^3 e_g^0$  elektron düzeniyle sırasıyla; 3.88, 3.84, 3.87, 3.83 B.M. değerlerine sahiptir. Benzer şekilde bu ligandların  $d^5$  elektron düzenine sahip olan KK3.2, KK3.6, KK4.2 ve KK4.6 dentrimerik kompleksleri de paramanyetikler ve her bir Fe(III) iyonu için  $t_{2g}^5 e_g^0$  elektron düzeniyle sırasıyla; 1.84, 1.82, 1.85, 1.83 B.M. değerlerine sahiptir. Benzer şekilde bu ligandların  $d^0$  elektron düzenine sahip olan KK3.4, KK3.8, KK4.4 ve KK4.8 dentrimerik kompleksleri ise her bir Zr(IV) iyonu için  $t_{2g}^0 e_g^0$  elektron düzeniyle diamanyetikler. Bu kompleksler düşük spinlidirler ve dolayısıyla iç orbital kompleksleridir. Yapmış olduğumuz literatür çalışmalarında [(MSalen/Saloph)<sub>2</sub>O] kompleksleri yüksek spinli komplekslerdir. Literatürden edindiğimiz verilere göre gerektiğinde bir başka liganda daha koordine olduğu bilinmektedir. Bundan dolayı ligand kompleksleri olarak adlandırılmaktadır.

Bu ligand komplekslerin metal merkezlerine koordine olan diğer ligandlar merkez metal iyonunu oktahedral geometriye zorladıklarında yüksek spinli kapama kompleksleri meydana gelmektedir. Elde ettiğimiz bu sonuçlara göre [(MSalen/Saloph)] (M= Cr<sup>3+</sup> ve Fe<sup>+3</sup>) şapkalı kompleksleri düşük spinli kompleksler olduğundan geometrilerinin oktahedral geometri olarak değerlendirmekteyiz [1-2, 4, 64, 66, 68-78].

Çizelge 6.2. Ligandların ve komplekslerin bazı barakteristik FT-IR bandları (cm<sup>-1</sup>).

Bileşikler (Kodları) [Emprik Formül]	C=N	C-O <sub>fen</sub>	C=O	COO <sup>-</sup>	C-C <sub>ar</sub>	N-H	C-H	M-N M-O
<b>(KK1)</b> [C <sub>11</sub> H <sub>5</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>9</sub> ]	1640** 1567*	-	-	-	1537 1492 1443	3374 <sub>(s)</sub>	3178	-
<b>(KK2)</b> [C <sub>39</sub> H <sub>25</sub> N <sub>9</sub> O <sub>8</sub> ]	1600** 1531*	1290	1695	-	1500 1448	3367 <sub>(s)</sub>	3101 3069 2862	-
<b>(KK3)</b> [C <sub>67</sub> H <sub>45</sub> N <sub>13</sub> O <sub>12</sub> ]	1628** 1595*	1282	1680	1358	1502 1413	3362 <sub>(s)</sub> 1563 <sub>(b)</sub>	3064 2959 2918 2853	-
<b>(KK4)</b> [C <sub>71</sub> H <sub>45</sub> N <sub>13</sub> O <sub>20</sub> ]	1661** 1633** 1590*	1275	1710	1360	1505 1452	1570 <sub>(b)</sub>	3067 2959	-
<b>(KK.3.1)</b> [C <sub>131</sub> H <sub>97</sub> Cr <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	1605** 1598*	1280	1678	1363	1501 1440	1558 <sub>(b)</sub>	3001 2971 2907 2802	529+ 428++
<b>(KK.3.2)</b> [C <sub>131</sub> H <sub>97</sub> Fe <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	1620** 1596*	1288	1683	1360	1501 1468 1444	1562 <sub>(b)</sub>	3068 2957 2912 2852	535+ 459++
<b>(KK.3.3)</b> [C <sub>131</sub> H <sub>97</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	1630** 1597*	1280	1679	1359	1502 1468 1448	1561 <sub>(b)</sub>	3058 2959 2854	533+ 465++
<b>(KK.3.4)</b> [C <sub>131</sub> H <sub>97</sub> Zr <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	1628** 1596*	1283	1679	1359	1502 1448	1558 <sub>(b)</sub>	2969 2912 2854	532+ 501++
<b>(KK.3.5)</b> [C <sub>147</sub> H <sub>97</sub> Cr <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	1596*	1284	1679	1364	1517 1503 1443	3356 <sub>(s)</sub> 1561 <sub>(b)</sub>	2960 2913 2888 2854	532+ 501++
<b>(KK.3.6)</b> [C <sub>147</sub> H <sub>97</sub> Fe <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	1600** 1596*	1282	1679	1365	1518 1503	3362 <sub>(s)</sub> 1564 <sub>(b)</sub>	2969 2852	535+ 492++
<b>(KK.3.7)</b> [C <sub>147</sub> H <sub>97</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	1595*	1278	1679	1359	1502	1562 <sub>(b)</sub>	2962 2854	533+ 501++
<b>(KK.3.8)</b> [C <sub>147</sub> H <sub>97</sub> Zr <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	1624** 1596*	1280	1679	1360	1502 1443	1558 <sub>(b)</sub>	2960 2913 2855	532+ 499++

\*triazin (C=N), \*\*imin (C=N), <sup>+</sup>M-N, <sup>++</sup>M-O, (b) eğilme, (s) gerilme

Çizelge 6.2: Devam ediyor.

Bileşikler (Kodları) [Empirik Formül]	C=N	C-O <sub>fen</sub>	C=O	COO <sup>-</sup>	C-C <sub>ar</sub>	N-H	C-H	M-N M-O
<b>(KK.4.1)</b> [C <sub>199</sub> H <sub>149</sub> Cr <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	1618**	1294	1695	1364	1502 1510 1410	1565 <sub>(b)</sub>	2969 2908	612+ 504++
<b>(KK.4.2)</b> [C <sub>199</sub> H <sub>149</sub> Fe <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	1632** 1617** 1589*	1292	1694	1356	1500 1443	1557 <sub>(b)</sub>	3053 2927 2850	546+ 461++
<b>(KK.4.3)</b> [C <sub>199</sub> H <sub>149</sub> Co <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	1621** 1597*	1292	1695	1375	1518	3396 <sub>(s)</sub> 1572 <sub>(b)</sub>	2969 2920	620+ 499++
<b>(KK.4.4)</b> [C <sub>199</sub> H <sub>149</sub> Zr <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	1628**	1292	1694	1365	1519 1502 1443	1568 <sub>(b)</sub>	2970 2918 2863 2810	612+ 499++
<b>(KK.4.5)</b> [C <sub>231</sub> H <sub>149</sub> Cr <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	1621**	1295	1694	1360	1557 1538 1514	1565 <sub>(b)</sub>	2961	613+ 499++
<b>(KK.4.6)</b> [C <sub>231</sub> H <sub>149</sub> Fe <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	1645**	1293	1698	1375	1533 1501 1459 1434	1575 <sub>(b)</sub>	2969 2926	557+ 474++
<b>(KK.4.7)</b> [C <sub>231</sub> H <sub>149</sub> Co <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	1651** 1619** 1605**	1292	1693	1373	1519	3396 <sub>(s)</sub> 1573 <sub>(b)</sub>	2970	612+ 499++
<b>(KK.4.8)</b> [C <sub>231</sub> H <sub>149</sub> Zr <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	1646** 1642**	1288	1697	1365	1523 1501 1435	1569 <sub>(b)</sub>	2998 2969 2928 2869	606+ 450++

\*triazin (C=N), \*\*imin (C=N), <sup>+</sup>M-N, <sup>++</sup>M-O, (b) eğilme, (s) gerilme

KK3 ve KK4 kodlu ligandlara [CoSalen/Saloph] şapkaları takılmadan önce sentezlemiş olduğumuz [(CoSalen/Saloph)<sub>2</sub>O] başlangıç kompleksinde CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O tuzu kullanılmıştır. Ancak bu başlangıç kompleksinin manyetik süsebtibilite değeri ölçüldüğünde diamanyetik olduğu tespit edilmiştir. Buradan başlangıç kompleksinin sentezi esnasında Co(II)'nin Co(III)'e yükseltgendiği sonucunu çıkartmaktayız. Bu başlangıç kompleksleri KK3 ve KK4 kodlu ligandlarla etkileştirildiğinde de elde etmiş olduğumuz KK3.3, KK3.7, KK4.3 ve KK4.7 kodlu dentrimerik kompleksleri t<sub>2g</sub><sup>6</sup> e<sub>g</sub><sup>0</sup> elektron düzeniyle diamanyetik olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak bu kompleksleri de iç orbital oktahedral kompleksler olarak değerlendirmekteyiz [79-82].

#### 6.4. BAZI KOMPLEKSLERİN TGA SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

KK.3.2, KK.3.7, KK.3.8, KK.4.2 ve KK.4.7 kodlu komplekslerinin 50-700 °C arası 10 °C/dakika ısıtma hızıyla TGA/DTA analizleri yapıldı ve alınan sonuçlara göre;

KK.3.2 kodlu 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [FeSalen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA diyagramına göre, bozunma 3 basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta 125-185 °C aralığında karboksilat grubunun bozulmasıyla CO<sub>2</sub> ortamdaki uzaklaşmaktadır. Bu basamakta [FeSalen] şapkası ligandan ayrılmıştır. Bozunma %7,01 teorik, %8,00 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. İkinci bozunma basamağında 220-330 °C'de 4-aminobenzoik asit kısmı bozunmaya uğrayarak ortamdaki ayrılmıştır. Bozunma %16,50 teorik, %15,50 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. Son bozunma basamağı olan 330-700 °C aralığında Salen yapısı bozunmaya uğramıştır ve bozunma toplam olarak %60,51 teorik, %56,50 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. Görüldüğü gibi deneysel veriler hesaplanan değerlerle uyum içerisindedir (Şekil Ek B.1).

Benzer şekilde KK.3.7 kodlu 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [CoSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA diyagramına göre, bozunma 2 basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta CO<sub>2</sub>'nin koptuğu basamak gözlenemedi. İlk iki basamak tek basamakta gözlenmiştir. Bu basamakta 150-310 °C'de imino benzoik asit grubu yapıdan ayrıldı. Bu bozunma %21,70 teorik, %22,00 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. Son bozunma basamağı olan 310-700 °C aralığında Saloph yapısı bozunmaya uğramıştır ve bozunma toplam olarak %63,30 teorik, %57,00 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. Görüldüğü gibi deneysel veriler hesaplanan değerlerle uyum içerisindedir (Şekil Ek B.2).

KK.3.8 kodlu 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [ZrSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA diyagramına göre, bozunma 2 basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta CO<sub>2</sub>'nin koptuğu basamak gözlenemedi. İlk iki basamak tek basamakta gözlenmiştir. Bu basamakta 140-370°C'de imino benzoik asit grubu yapıdan ayrıldı. Bu bozunma %20,70 teorik, %24,00 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. Son bozunma basamağı olan 370-700 °C aralığında Saloph yapısı bozunmaya uğramıştır ve bozunma toplam olarak %60,44 teorik, %57,00 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. Görüldüğü gibi deneysel veriler hesaplanan değerlerle uyum içerisindedir (Şekil Ek B.3).

KK.4.2 kodlu 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [FeSalen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA diyagramına göre, bozunma 2 basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta 110-240 °C aralığında karboksilat grubunun bozulmasıyla CO<sub>2</sub> ortamdan uzaklaşmaktadır. Bu basamakta [FeSalen] şapkası liganddan ayrılmıştır. Bu bozunma %4,50 teorik, %11,00 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. Son bozunma basamağı olan 240-700 °C aralığında Salen yapısı bozunmaya uğramıştır ve bozunma toplam olarak %51,70 teorik, %59,00 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. Görüldüğü gibi deneysel veriler hesaplanan değerlerle uyum içerisindedir (Şekil Ek B.4).

KK.4.7 kodlu 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino) piridin ligandının [CoSaloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA diyagramına göre, bozunma 2 basamakta gerçekleşmektedir. İlk basamakta 80-220 °C aralığında karboksilat grubunun bozulmasıyla CO<sub>2</sub> ortamdan uzaklaşmaktadır. Bu bozunma %8,04 teorik, %6,00 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. Son bozunma basamağı olan 220-700 °C aralığında 4-aminobenzoik asit yapısı ve Saloph yapısı bozunmaya uğramıştır ve bozunma toplam olarak %68,89 teorik, %60,00 deneysel verilerle gerçekleşmiştir. Görüldüğü gibi deneysel veriler hesaplanan değerlerle uyum içerisindedir (Şekil Ek B.5).

## 6.5. UV-VİS SPEKTRUMLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

Elde ettiğimiz dentrimerik komplekslerin geometrik yapılarını desteklemek amacıyla DMF ortamında 200-800 nm aralığında UV-Vis spektrumları alınmıştır. Bu spektrumları değerlendirdiğimizde KK3.1-KK3.8 kodlu dentrimerik komplekslerin UV-Vis spektrumlarında gözlenen sırasıyla; 281, 288; 281, 289; 281; 281, 288; 281, 288; 276, 289, 290; 281,89, 293; 279 nm dalga boylarında gözlenen UV bandları molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait olduğunu düşünmekteyiz. Bu komplekslerin UV spektrumlarında gözlediğimiz sırasıyla; 303, 316, 324; 307; 303, 410; 303, 306, 324, 345; 306; 312, 325; 303, 306; 310, 314, 324, 341 nm dalga boylarında gözlediğimiz UV bandlarının da Ligand  $\rightarrow$  Metal yük transfer geçişleri (YTG) olduğunu düşünmekteyiz. Her bir kompleks için birden fazla YTG gözlenmesi merkezi metal iyonuna koordine olmuş ligand donör atomlarının farklı olmasından ve dolayısıyla

yapının tetragonal yapıda olduğundandır. 471 nm’de KK3.2 için, 465 nm’de KK3.5 için, 472 nm’de KK3.7 için geniş olarak gözlenen bandlar d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve komplekslerin renkliliğine neden olmaktadır. Bu değerler literatür tarafından da desteklenmektedir [76,78, 79].

Çizelge 6.3. Komplekslerin bazı karakteristik Uv-vis bandları (nm).

Bileşikler (Kodları) [Empirik Formül]	$\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronik Geçişleri	L $\rightarrow$ M Yük Transfer Geçişleri	Bileşikler (Kodları) [Empirik Formül]	$\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronik Geçişleri	L $\rightarrow$ M Yük Transfer Geçişleri
<b>(KK.3.1)</b> [C <sub>131</sub> H <sub>97</sub> Cr <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	281, 288	303, 316, 324	<b>(KK.4.1)</b> [C <sub>199</sub> H <sub>149</sub> Cr <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	262, 280	303, 307, 358
<b>(KK.3.2)</b> [C <sub>131</sub> H <sub>97</sub> Fe <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	281, 289	307	<b>(KK.4.2)</b> [C <sub>199</sub> H <sub>149</sub> Fe <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	257, 280, 293	303, 307, 316, 329
<b>(KK.3.3)</b> [C <sub>131</sub> H <sub>97</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	281	303, 410	<b>(KK.4.3)</b> [C <sub>199</sub> H <sub>149</sub> Co <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	279, 280, 288	303, 314, 318, 324
<b>(KK.3.4)</b> [C <sub>131</sub> H <sub>97</sub> Zr <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	281, 288	303, 306, 324, 345	<b>(KK.4.4)</b> [C <sub>199</sub> H <sub>149</sub> Zr <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	281, 289	303, 307, 323
<b>(KK.3.5)</b> [C <sub>147</sub> H <sub>97</sub> Cr <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	281, 288	306	<b>(KK.4.5)</b> [C <sub>231</sub> H <sub>149</sub> Cr <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	277	303, 307, 348, 370
<b>(KK.3.6)</b> [C <sub>147</sub> H <sub>97</sub> Fe <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	276, 289, 290	312, 325	<b>(KK.4.6)</b> [C <sub>231</sub> H <sub>149</sub> Fe <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	257, 280, 288, 293	303, 306, 347, 376
<b>(KK.3.7)</b> [C <sub>147</sub> H <sub>97</sub> Co <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	281, 289, 293	303, 306	<b>(KK.4.7)</b> [C <sub>231</sub> H <sub>149</sub> Co <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	279, 281, 289	303, 306, 348
<b>(KK.3.8)</b> [C <sub>147</sub> H <sub>97</sub> Zr <sub>4</sub> N <sub>21</sub> O <sub>20</sub> ]	279	310, 314, 324, 341	<b>(KK.4.8)</b> [C <sub>231</sub> H <sub>149</sub> Zr <sub>8</sub> N <sub>29</sub> O <sub>36</sub> ]	280, 289	307, 347, 358

Elde ettiğimiz dentrimerik komplekslerden KK4.1-KK4.8 kodlu komplekslerin de geometrik yapılarını desteklemek amacıyla DMF ortamında 200-800 nm aralığında UV-Vis spektrumları alınmıştır. Bu spektrumları değerlendirdiğimizde KK4.1-KK4.8 kodlu dentrimerik komplekslerin UV-Vis spektrumlarında gözlenen sırasıyla; 262, 280; 257, 280, 293; 279, 280, 288; 281, 289; 277; 257, 280, 288, 293; 279, 281, 289; 280, 289 nm dalga boylarında gözlenen UV bandları molekül içi  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait olduğunu düşünmekteyiz. Bu komplekslerin UV spektrumlarında gözlediğimiz sırasıyla; 303, 307, 358; 303, 307, 316, 325; 303, 314, 318, 324; 303, 307, 323; 303, 307, 348, 370; 303, 306, 347, 376; 303, 306, 348; 307, 347, 358 nm dalga boylarında gözlediğimiz UV bandlarının da Ligand  $\rightarrow$  Metal yük transfer geçişleri (YTG) olduğunu düşünmekteyiz. Her bir kompleks için birden fazla YTG gözlenmesi merkezi metal iyonuna koordine olmuş ligand donör atomlarının farklı olmasından ve dolayısıyla yapının tetragonal yapıda olduğundandır. 482 nm’de KK4.2 için, 468 nm’de KK4.5 için, 473 nm’de KK4.7 için geniş olarak gözlenen bandlar d-d



geçişlerinden kaynaklanmaktadır ve komplekslerin renkliliğine neden olmaktadır. Bu değerler Manyetik süssebtibilite değerleri ile de desteklenmektedir (Şekil Ek C.1-Şekil Ek C.16) [76,78, 79].

## KAYNAKLAR

1. Z.E. Koc, Uçan H.İ., “Complexes of iron(III) salen and saloph Schiff bases with bridging 2,4,6-tris(2,5-dicarboxyphenylimino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazin and 2,4,6-tris(4-carboxyphenyl imino-4'-formylphenoxy)-1,3,5-triazin”, *Transit. Met. Chem.*, 32: 597-602 (2007).
2. Z.E. Koc., “Complexes of iron(III) and chromium(III) salen and salophen Schiff bases with bridging 1,3,5-triazine derived multidirectional ligands”, *J. Heterocyclic. Chem.*, 48, 4, 769-775 (2011).
3. Shiju, C., Arish, D., Bhuvanesh, N., Kumaresan, S., “Synthesis, characterization, and biological evaluation of Schiff base platinum(II) complexes”, *Spectrochim. Acta A.*, 145, 213–222 (2015).
4. Uysal, S., Ucan, H.I., “The synthesis and characterization of melamine based Schiff bases and its trinuclear [salen/salophen-Fe(III)] and [salen/salophen-Cr(III)] capped complexes”, *J. Inc. Phenom. Macrocy. Chem.*, 65, 3, 299–304 (2009).
5. Wu, J., Chen, L., Fu, T., Zhao, H., Guo, D., Wang, X., Wang, Y., “New application for aromatic Schiff base: high efficient flameretardant and anti-dripping action for polyesters”, *Chem. Eng. J.*, 336, 622–632 (2018).
6. Agathian, K., Kannammal, L., Meenarathi, B., Kailash, S., Anbarasan, R., “Synthesis, characterization and adsorption behavior of cotton fiberbased Schiff base”, *Int. J. Biol. Macromol.*, 107, 1102–1112 (2018).
7. Z.E. Koc., “Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, KONYA (2006).
8. Tadele, K.T., “Antioxidant Activity of Schiff Bases and Their Metal Complexes: A Recent Review”, *Journal of Pharmaceutical and Medicinal Research*, 3 (1), 73-77 (2017).
9. E. Erden., “Bazı Simetrik\Asimetrik s-Triazin Türevlerinin Sentezi ve UV, IR Absorbsiyon Spektrumlarının Değerlendirilmesi” ADANA (1995).
10. C. Yuste, L. Canadillas-Delgado, A. Labrador, F.S. Delgado, C. Ruiz-Perez, F. Lloret, M. Julve, “Low-Dimensional Copper(II) Complexes with the Trinucleating Ligand 2,4,6-Tris(di-2-pyridylamine)-1,3,5-triazine: synthesis, Crystal Structures, and Magnetic Properties”, *Inorg. Chem.*, 48, 6630-6640 (2009).
11. LeBaron, H.M., McFarland, J.E., Burnside, O.C., “The Triazine Herbicides: A Milestone in the Development of Weed Control Technology, The Triazine Herbicides”, *Elsevier, New York*, 276-277 (2008).

12. Gamez, P., Hoog, D.P., Dressen W.L. and Reedijk, J., “New Polydentate and Plynucleating N-donor Ligands from Amines and 2,4,6-Trichloro-1,3,5- triazine”, *Tetrahedron Letters*, 43, 6783 (2002).
13. Hadjoudis, E., Moustakali, M., I., and Xexakis, J., “Effect of crystal and molecular structure on the thermochromism and photochromism of some salicylidene-2-aminopyridines”, *Israel J. Chem.*, 21, 202-207 (1979).
14. Schiff, H., Untersuchungen Über Salicylinderivate, *Ann. Chem.*, 150, 193-200 (1869).
15. Uyar, T., Organik Tepkimeler, *OkanYayıncılık*, Ankara (1998).
16. Balkan, S., Tezcab, Aydoğan, C., “H-kelatları kütle spektrometresi ile Schiff bazlarında inceleme”, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, İstanbul, 3, 68-89 (1986).
17. Moffet, R.B. ve Hoehn, W.M., “Analgesics 2. The Grignard Reaction with Schiff Bases”, *Journal of The American Chemical Society*, 69, 1792-1794 (1947).
18. Öztürk, N.S., “Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması”, Doktora Tezi, *İ.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul (1998).
19. Oskay, E., Organik Kimya, *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara, A-42, 243 (1990).
20. Aydoğan, F., Öcal, N., Turgut, Z. ve Yolacan, C., “Transformations of Aldimines Derived From Pyrrole-2-carbaldehyde, Synthesis of Thiazolidino-fused Compounds”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22, 5, 476-480 (2001).
21. March, J., Advanced Organic Chemistry, *Wiley, NY, USA* (1972).
22. Miessler, G. L., & Va Terr, D. A. İnorganik Kimya, *Palme Yayıncılık*, Adana (2002).
23. Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N., & Simionescu, C. I. “Synthesis and characterization of some alifatic-aromatic poly(Schiff base)s”, *European Polymer Journal*, 37, 2213-2216 (2001).
24. Fishwick, B., Griffiths, J. ve Hill, J., “Coupling of Diazonium Ions to Schiff's Bases”, *Journal of Chemical Research(s)*, 24-25 (1991).
25. Kirk, R.E. ve Othmer, D.F., *Encyclopedia Of Chemical Technolog*, 12, ABD (1954).
26. Fernández-G, J.M., del Rio-Portillo, F., Quiroz-García, B., Toscano, R.A. ve Salcedo, R., “The Structures of Some Orto-Hydroxy Schiff Base Ligands”, *Journal of Molecular Structure*, 561, 197-207 (2001).

27. Krygowski, T.M., Woźniak, K., Anulewicz, R., Pawlak, D., Kolodziejski, W., Grech, E. ve Szady, A., "Through-Resonance Ionic Hydrogen Bonding in 5-Nitro-N-salicylideneethylamine", *Journal Physical Chemistry A*, 101, 9399-9404 (1997).
28. Nathan, L.C. ve Traina, C.A., "Tautomerism in Complexes with Neutral Tetradentate Schiff Base Ligands: The X-Ray Structures of Cadmium(II) Nitrate Complexes of Bis(Acetylacetonate)-M-Phenylenediimine and Bis(Acetylacetonate)-P-Phenylene diimine", *Polyhedron*, 22, 3213-3221 (2003).
29. Hovey, R.J., O'Connell, J.J. ve Martell, A.E., "Inner Complex Chelates. II. Analogs and Polar Substituted Analogs of Bisacetylacetonate ethylenediimine and its Metal Chelates", *Journal of the American Chemical Society*, 81, 3189-3192 (1959).
30. Yamada, S. ve Nishikawa, N., Sci. Rep., *Coll. Gen. Educ. Osaka Univ.*, 45, 615 (1973).
31. Papić, S., Koprivanac, N., Grabarić, Z. ve Parac-Osterman, D., "Metal Complex Dyes of Nickel with Schiff Bases", *Dyes Pigment*, 25, 299-240 (1994).
32. Kopel, E., "The Reactions of Ketone Diethyl acetal with Cyanuric Chloride", *Olin Mathiesson Chem. Corp.*, 26, 4705 (1998).
33. Grabarić, Z., Lazarević, Z. and Koprivanac, N., "Simultaneous 1st-Derivative Spectrophotometric Determination of Nickel and Manganese Complexes with 2-(2-Pyridylmethyleneamino)Phenol", *Anal. Lett.*, 26, 2455-2471 (1993).
34. Parashar, R.K., Sharma, R.C. and Mohan, G., "Biological-Activity of Some Schiff-Bases and their Metal-Complexes", *Biolg. Trace Elem. Res.*, 23, 145-150 (1990).
35. Wang, Z., Wu, Z.S., Yen, Z.H., Le, Z.F., Zhu, X.D and Huang, Q.H., "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 (1994).
36. Salman, S. R., Forront, R. D. and Lindon, J. C., "Studies of tautomerism in 2-hydroxynaphthaldehyde Schiff-bases by multinuclear magnetic-resonance", *Spektrosc. Lett.*, 9, 1071-1078 (1991).
37. Hendawy, A. M. Alkubaisi, A.H., "Ruthenium(II) complexes of O,N-donor Schiff base ligands and Their use as catalytic organic oxidants", *Polyhedron*, 12, 2343-2350 (1993).
38. Blower, P. J., "Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting", *Transition Met. Chem.*, 23, 109-112 (1998).

39. Havyalı, Z., “Bazı yeni imin bileşiklerinin sentezi ve spektroskopik yöntemlerle yapılarının aydınlatılması” *B.A.Ü. Fen Bil. Dergisi.*, 2, 14-17 (2005).
40. Orthmer, K., *Encyclopedia of Chemical Technology. 2nd Edn.*, 16, 795-804 (1968).
41. Smith, K, Hammond, M.E.W., James, D.M., Ellison, I.J. and Hutchings, M.G., “Regiospecific Synthesis of 1-Substituted 1,2,4-Triazoles by Reaction of 1,2,4-Triazole with Aldehydes”, *Chem. Lett.*, 3, 351-354 (1990).
42. Allan, J.R., Gardner, A.R., Mccloy, B. and Smith, W.E., “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 (1992).
43. Smith, P.A.S., *The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen Compounds*, 2, New York, Benjamin, 29-68 (1966).
44. Silverstein, R.M., Bassier, G.C. ve Morrill, T.C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Fourt Edition, John Wiley, Canada (1981).
45. Rix, C., Gakias, S., Fowless, A., Wills-Johnson, G., Latham, K. ve White, J., “A Comparison of The Intramolecular and Intermolecular Hydrogen Bonding of N,N'- Ethylenebis(Aminobenzylidene) In The Solid State With Its Salen Analogue”, *Journal of Molecular Structure*, 737, 69-74 (2005).
46. Wang, Y. ve Poirier, R.A., “Factors That Influence the C=N Stretching Frequency in Imines”, *Journal Phys.Chem.*, 101, 907-912 (1997).
47. Biricik, N., Kayan, C. ve Gümgüm, B., “Bazı Yeni Schiff Bazlarının Hazırlanması”, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, Eylül-Ekim, Kusadası, ANP84, 318 (2005).
48. Taş, E., Kılıç, A., Aslanoglu, M., Kaplan, Ö. ve Ulusoy, M., “Dört Dişli Salisilaldimin Schiff Bazı Ligandları ile Bunların Co(II) ve Cu(II) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Redoks Özellikleri”, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, Eylül-Ekim, Kuşadası, ANP94, 328 (2005).
49. Tillitson, E.W., Banks, K.C., Gruhzit, O.M. and Controulis, J., “Arylaminoheterocycles. III. Arsenicals of Anilino-triazines”, *Contribution From The Reserch and Biological Laboratories of Parke, Davis&Company*, 1771 (1944).
50. Dudley, J.R, Thurston, J.T., Kaiser, D.W., Hechenbleikner, I., Schaefer, F.C. and Hansen, D.H., “Cyanuric Chloride Derivates. I. Aminochloro-striazines”, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2981 (1951).

51. Thurston, J.T., Schaefer, F.C., Dudley, J.R. and Hansen, D.H., "Cyanuric Chloride Derivates. V. Reaction of Alkoxy-s-triazines and Aryloxy-striazines with Amines", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 2992 (1950).
52. D'alelio, G.F. and Becker, R.H., "Preparation of Some Sulfonylhydrazide Derivatives of s-Triazine", *Dept. Chem. Un. Notre Dame*, 24, 1959 (1959).
53. Bader, H. and Smyth, M.N., "s-Triazines. I. Reactions of Vinylmagnesium Chloride with Cyanuric Chloride", *Am. Cyan. Com. Org. Chem. Div.*, 29, 952 (1963).
54. Gamez, P., Hoog, D.P., Dressen W.L. and Reedijk, J., "New Polydentate and Plynucleating N-donor Ligands from Amines and 2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazine", *Tetrahedron Letters*, 43, 6783 (2002).
55. Lowe., C.R., Teng, S.F., Sproule, K. and Husain., A., "Affinity Chromatography on Immobilized Biomimetic Ligands Synthesis, Immobilization and Chromatographic Assessment of an Immunoglobulin Gbinding Ligand", *J. Chromatography B*, 740, 1 (2000).
56. Salunkhe, M.M., Kavitate, B.P. and Patil, S.V., "Binding of Oligonucleotides by Use of Nonnucleotide Linkers", *Tetrahedron*, 53, 321 (1997).
57. Sasaki, T. and Tahmassebi, D.C., "Synthesis of a New Trialdehyde Template for Molecular Imprinting", *J. Org. Chem.*, 59, 679 (1994).
58. Patel, V.C. and Patel, H.S., "New Monomers for Polyimides", *Designed Monomers and Polymers*, 3, 191 (2000).
59. Wang, Z.G., Sui, Y., Liu, Y.G., Gao, J., Zhu, Z.K. and Huang, D.Y., "Study on Side-Chain Second-Order Nonlinear Optical Polyimides Based on Novel Chromophore-Containing Diamines. I. Synthesis and Characterization", *J. Poly. Sci.: Part A: Poly. Chem.*, 37, 4330 (1999).
60. Janzen, G.J., Bancroft, E.E. and Blount, H.N., "Spin Trpping with Covalently Immobilized  $\alpha$ -Phenyl-N-[(1-hydroxy-2-methyl)-2-propyl] Nitron", *J. Pys. Chem.*, 84, 557 (1979).
61. Marks, T.J., Zhu, P., Kang, H., Facchetti, A., Evmeneko, G. and Dutta, P., "Vapor Phase Self-Assembly of Electrooptic Thin Films via Triple Hydrogen Bonds", *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 11496 (2003).
62. Figueiredo, J.L., Silva, A.R., Freire, C., Castro, B. and Freitas, M.M.A., "Anchoring of a Nickel(II) Schiff Base Complex onto Activated Carbon Mediated by Cyanuric Chloride", *Microporous and Mesoporous Materials*, 46, 211 (2001).
63. Aslıhan Yılmaz Obalı "Değişik uçlu Schiff bazların Salen/Saloph Metal Komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması" Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2010).

64. Uysal, S., Koc, Z.E., “Synthesis and characterization of dendrimeric melamine cored [salen/salophFe(III)] and [salen/salophCr(III)] capped complexes and their magnetic behaviors” *J. Hazard. Mater.*, 175 (1-3) 532-539 (2010).
65. Ozcan Kocyigit, Ersin Guler, “The investigation of complexation properties and synthesis of the (salen and salophen)-bridged Fe/Cr(III) capped complexes of novel Schiff bases”, *J Incl Phenom Macrocycl Chem.*, 67:29–37 (2010).
66. Kopel, P., Sindelar, Z., Klicka, R., “Complexes of iron(III) salen and saloph Schiff bases with bridging dicarboxylic and tricarboxylic acids”, *Transit. Metal Chem.*, 23, 2, 139-142 (1998).
67. Q. Fang, X. Ding, X. Wu, L. Jiang, “Synthesis and characterization of a novel monomer containing two allylphenoxy groups and one s-triazine ring and the properties of its copolymer with 4,4'-bismaleimidodiphenylmethane (BMDPM)”, *Polymer*, 42, 7595–7602 (2001).
68. Uysal, Ş., Uçan, H.I., “The synthesis and characterization of single substitue melamine cored Schiff bases and their [Fe(III) and Cr(III)] complexes”, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 68, 1, 165-173 (2010).
69. Uysal, Ş., Uçan, H.I., “The Synthesis and Characterization of Melamine Based and [Fe/CrSalen] or [Fe/CrSalophen] Capped Polymer Schiff Base Complexes”, *J Inorg Organomet Polym.*, 20, 4, 720-726 (2010).
70. Uysal, Ş., “Synthesis of melamine based polymer complexes and their thermal degradations and magnetic properties”, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 76, 1-2, 223-230 (2013).
71. Koc, Z.E., Uysal, S., “Synthesis and characterization of dendrimeric bridged salen/saloph and complexes and investigation of their magnetic and thermal behaviors”, *Helv. Chim. Acta.*, 93, 5, 910-919 (2010).
72. Uysal, Ş., Koc, Z.E., “Synthesis and characterization of dopamine substitue tripodal trinuclear [(salen/salophen/salpropen)M] (M=Cr(III), Mn(III), Fe(III) ions) capped s-triazine complexes: Investigation of their thermal and magnetic properties”, *J. Mol. Struct.*, 1109: 119-126 (2016).
73. Koc, Z.E., Uysal, Ş., “Synthesis and Characterization of Tripodal Oxy-Schiff base (2,4,6-Tris(4-Carboxymethylenephylimino-4'-formylphenoxy)-1,3,5-triazine) and the Thermal and Magnetic Properties of its Fe(III)/Cr(III) Complexes”, *J. Inorg Organomet Polym.*, 21, 3, 400-406 (2011).
74. Uysal, Ş., Koc, Z.E., Çelikkbilek, Ş., Uçan, H.I., “Synthesis of star-shaped macro molecular Schiff base complexes having melamine cores and their magnetic and thermal behaviors”, *Synth. Commun.*, 42, 7, 1033-1044 (2012).
75. Uysal, Ş., Uçan, H.I., “The synthesis and characterization of 2,4,6-tris(3,4-dihydroxybenzinimino)-1,3,5-triazine and its [salen/salophenFe(III)] and

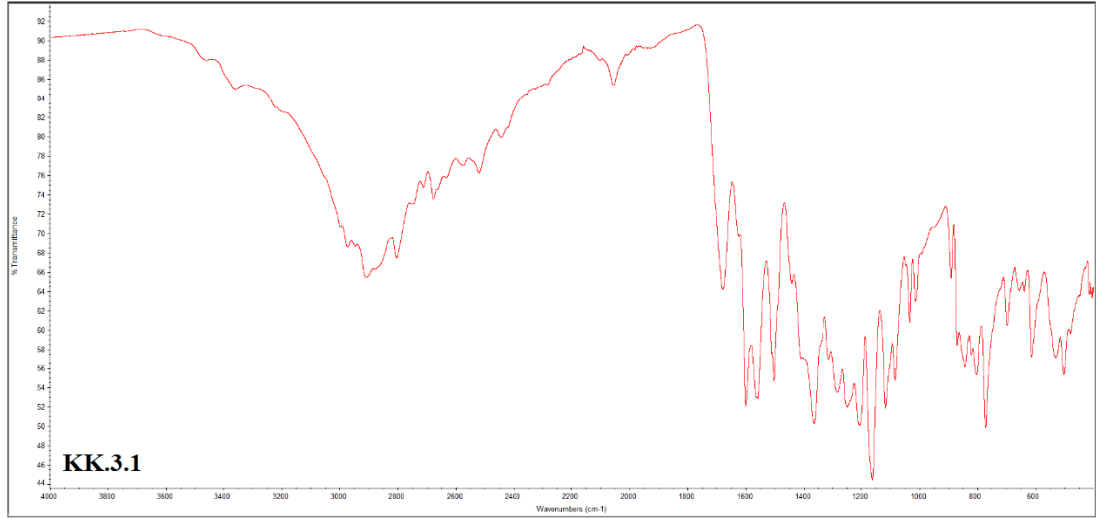
- [salen/salophenCr(III)] capped complexes”, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 65, 3, 403-409 (2009).
76. Uysal, S., Kurşunlu, A.N., “The Synthesis and Characterization of Star Shaped Metal Complexes of Triazine Cored Schiff Bases: Their Thermal Decompositions and Magnetic Moment”, *J Inorg Organomet Polym.*, 21, 2, 291-296 (2011).
77. Uysal, Ş., Koc, Z.E., “The synthesis and characterization of (MSalen/salophen/saldeta/salpy) [M=Fe(III) or Cr(III)] capped heteromultinuclear Schiff bases-dioxime Ni(II) complexes: Their thermal and magnetic behaviours”, *J. Mol. Struct.*, 1165, 14-22 (2018).
78. İşçi, B., Uysal, Ş., “The synthesis and characterization of [M(salen/salophen/saldeta)] [M=Cr(III), Mn(III) or Fe(III)] and capped s-triazine cored tripodal trinuclear Schiff bases complexes”, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, DOI: 10.1007/s10847-018- 0844-7.
79. Lever, A.B.P., “Charge transfer spectra of transition metal complexes”, *J. Chem. Educ.*, 51, 612-616, (1974) DOI:10.1021/ed051p61.
80. Figgis, B.N., Nyholm, R.S., “Magnetochemistry. Part II. The temperature-dependence of the magnetic susceptibility of bivalent cobalt compounds”, *Journal of the Chemical Society*, 338-345 (1959).
81. Griffith, J.S., Orgel, L.E., “The residual paramagnetism and nuclear magnetic resonance spectra of cobaltic complexes”, *Transactions of the Faraday Society*, 53, 601-606 (1957).
82. Cemal Kaya, “İnorganik Kimya (Cilt II)”, *Palme Yayıncılık*, Sy: 340, Ankara (2011).



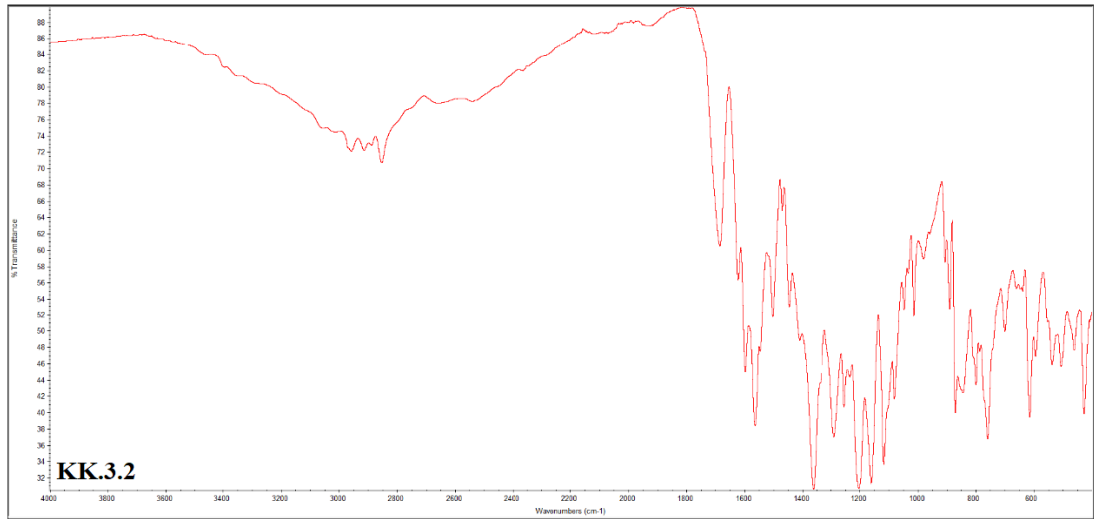
## **EK AÇIKLAMALAR**

**EK AÇIKLAMALAR A.**

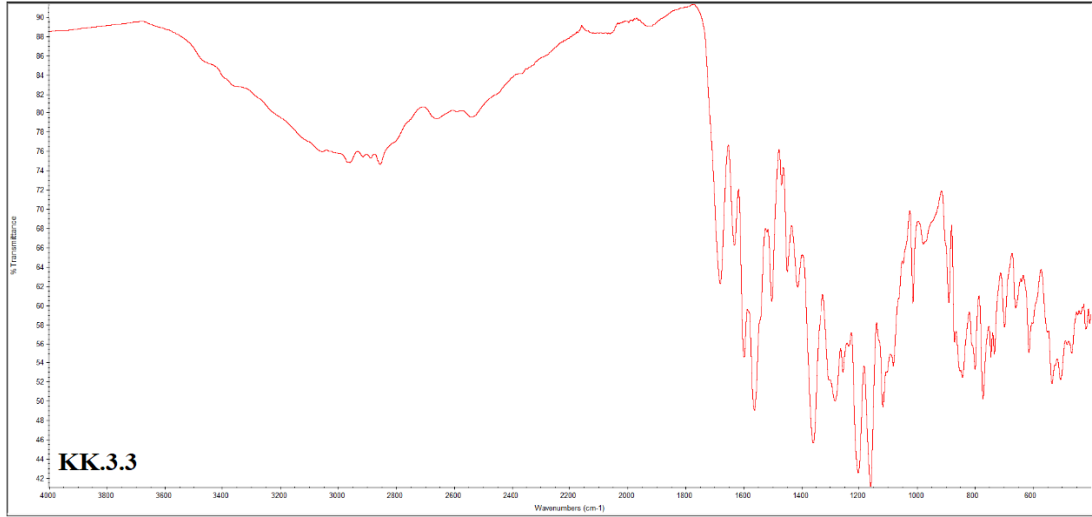
**LİGAND VE KOMPLEKSLERİN FTİR SPEKTRUMLARI**



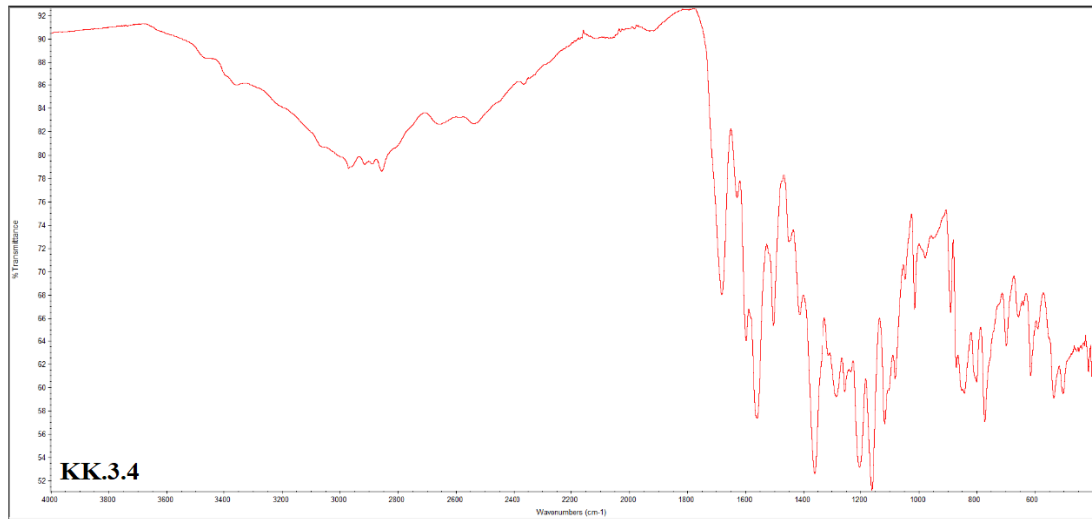
Şekil Ek A.1. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Cr<sup>III</sup>Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.



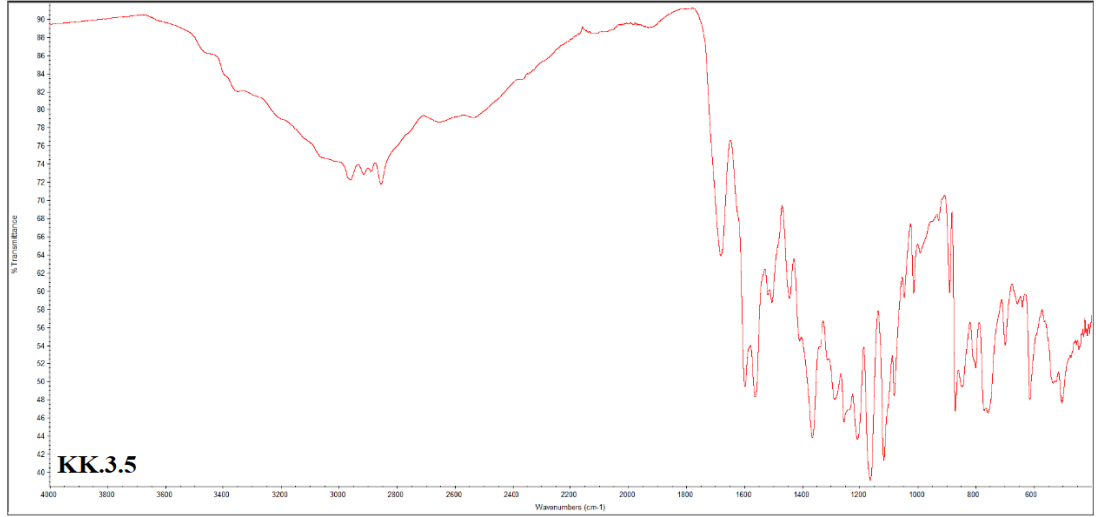
Şekil Ek A.2. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Fe<sup>III</sup>Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.



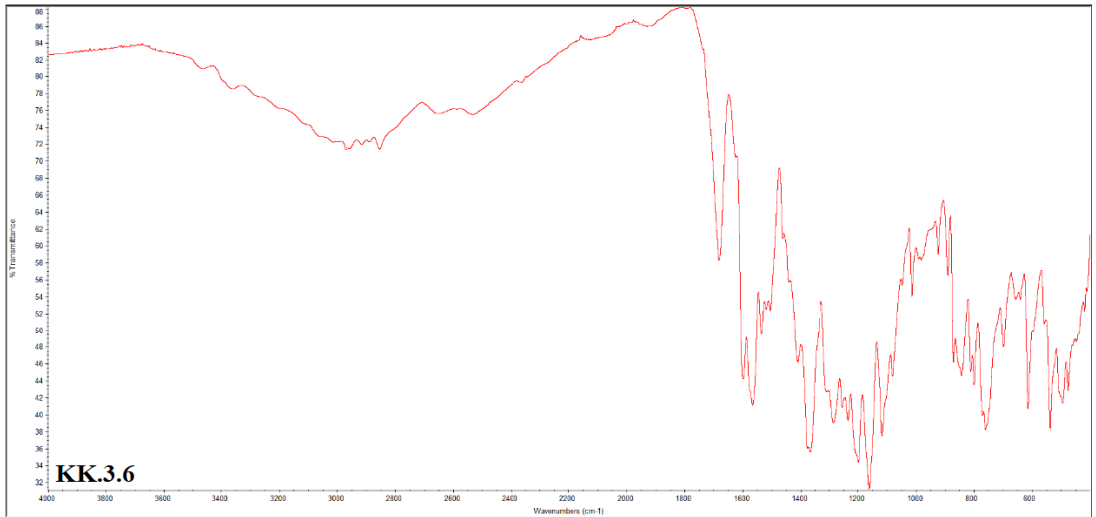
Şekil Ek A.3. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co<sup>III</sup>Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.



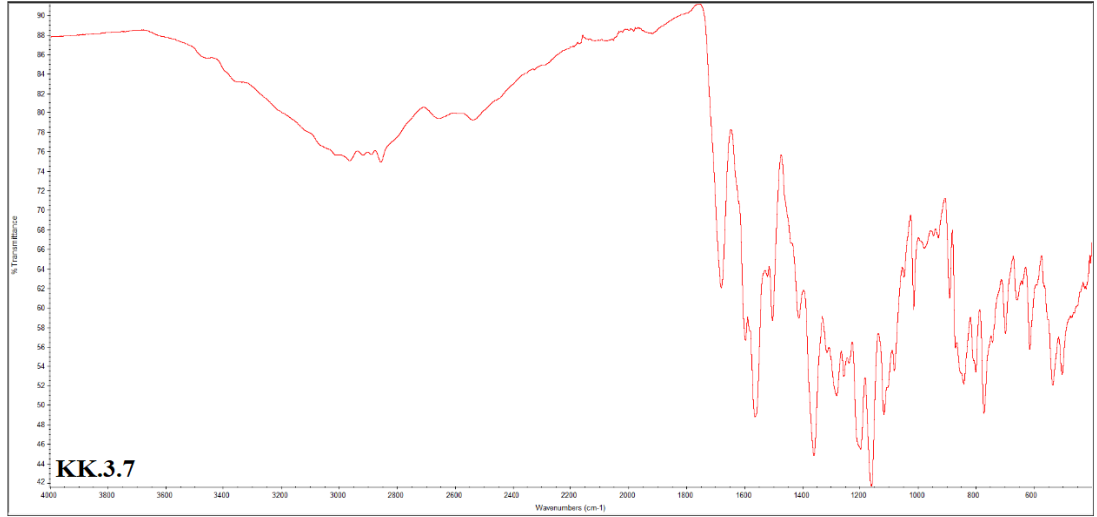
Şekil Ek A.4. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Zr<sup>IV</sup>Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.



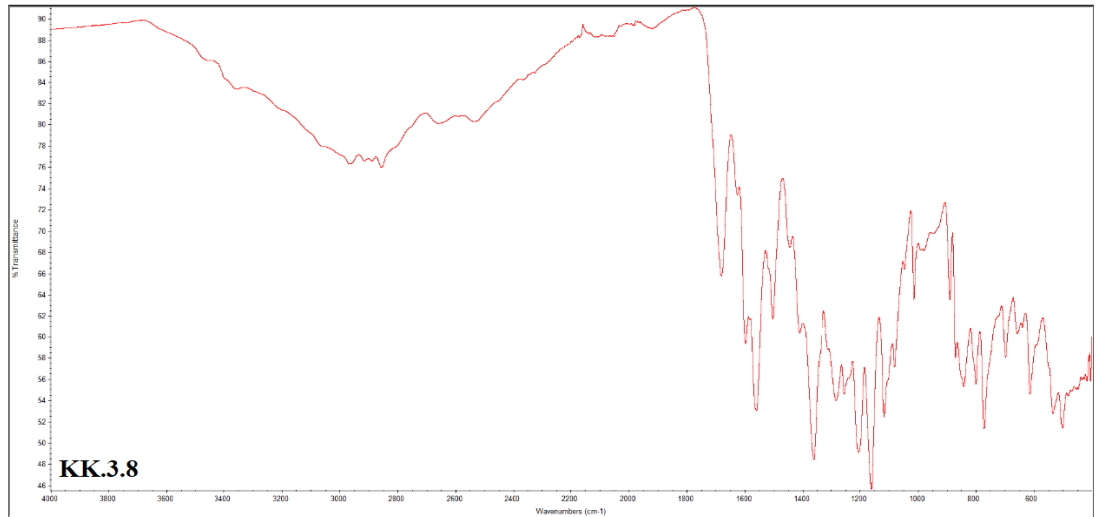
Şekil Ek A.5. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Cr<sup>III</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.



Şekil Ek A.6. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Fe<sup>III</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.



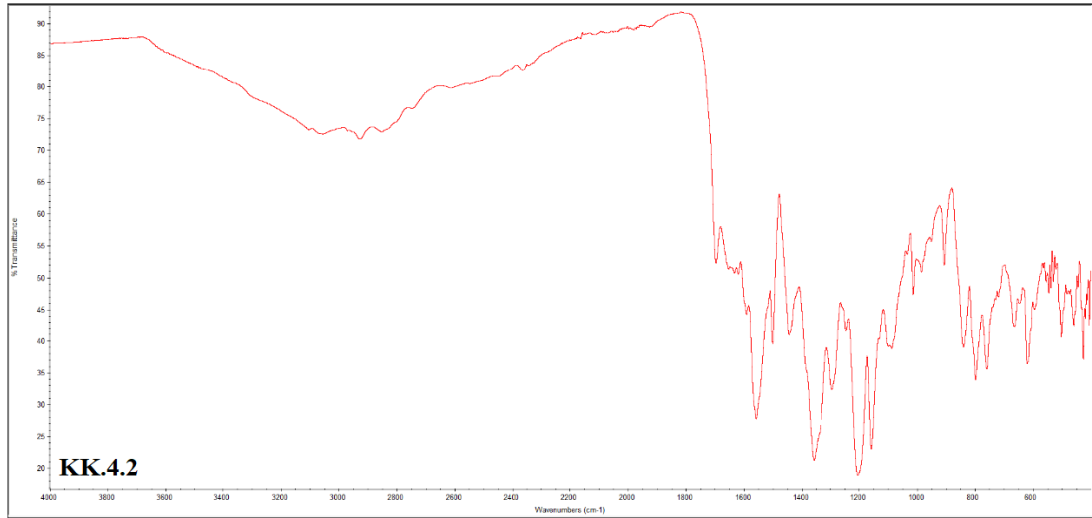
Şekil Ek A.7. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co<sup>III</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.



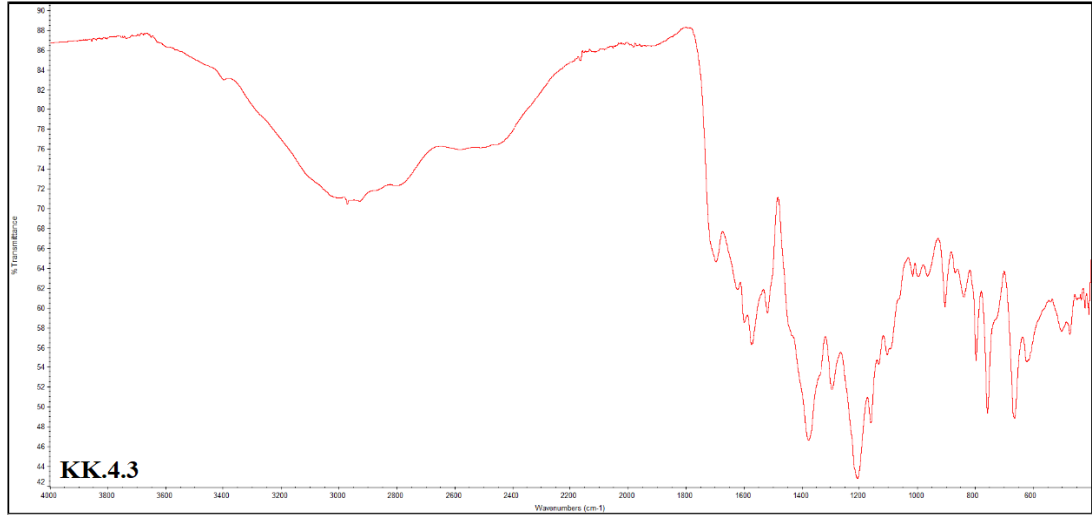
Şekil Ek A.8. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Zr<sup>IV</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.



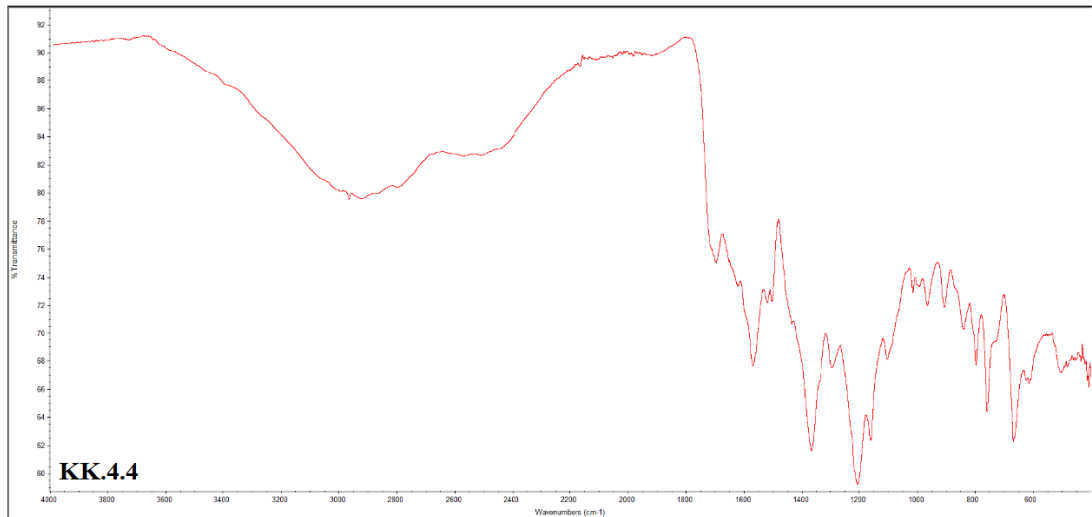
Şekil Ek A.9. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Cr<sup>III</sup>Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.



Şekil Ek A.10. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Fe<sup>III</sup>Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.

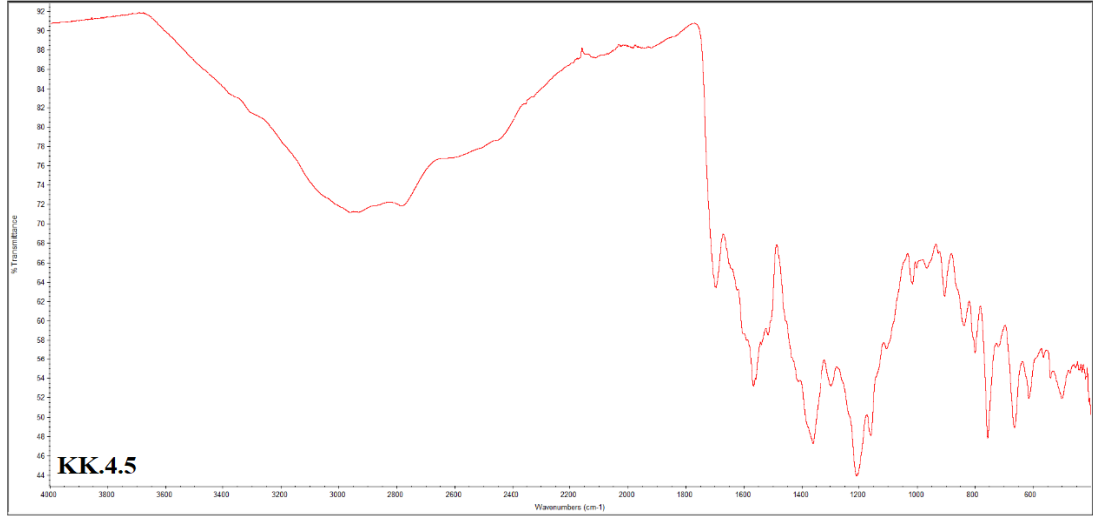


Şekil Ek A.11. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co<sup>III</sup>Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.

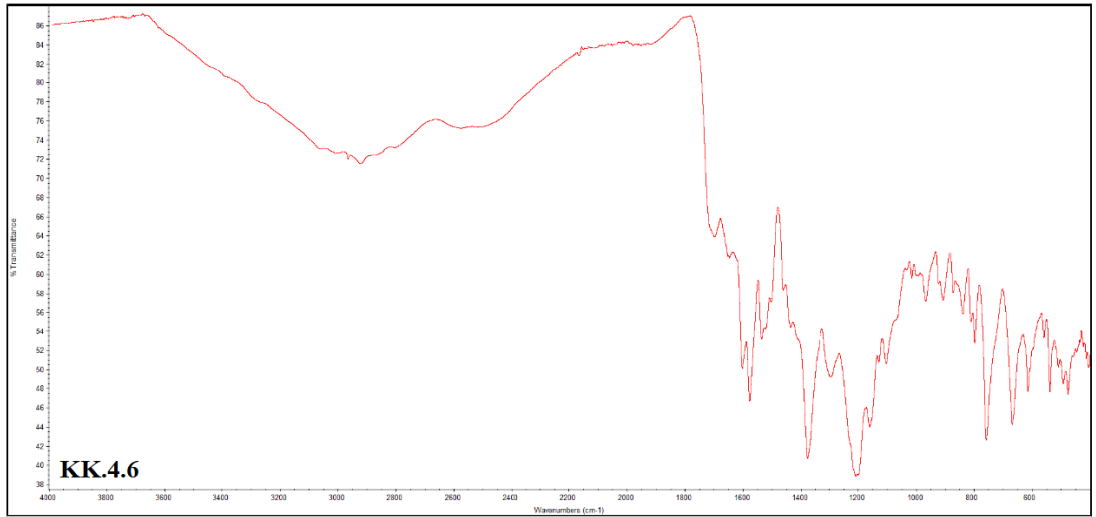


Şekil Ek A.12. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Zr<sup>IV</sup>Salen] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.

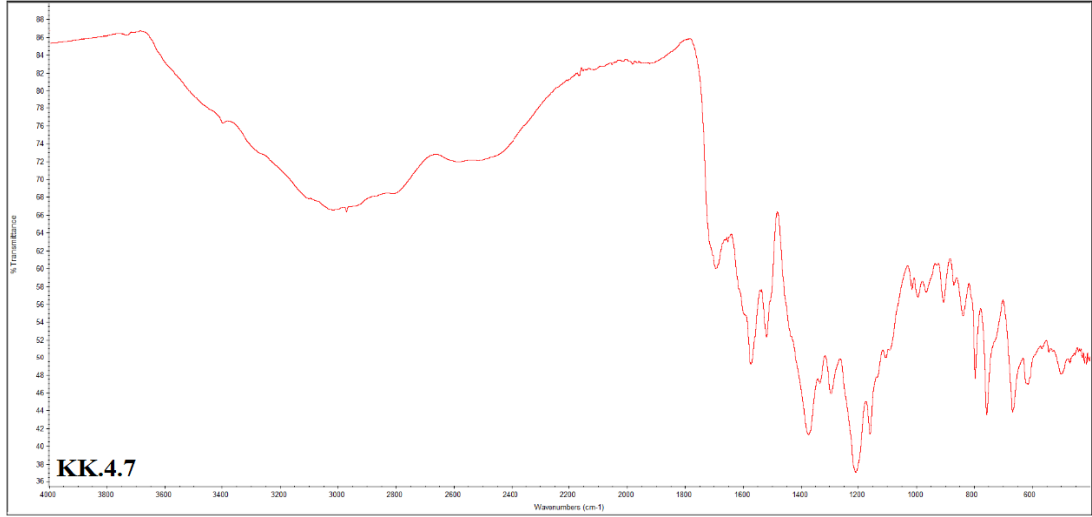




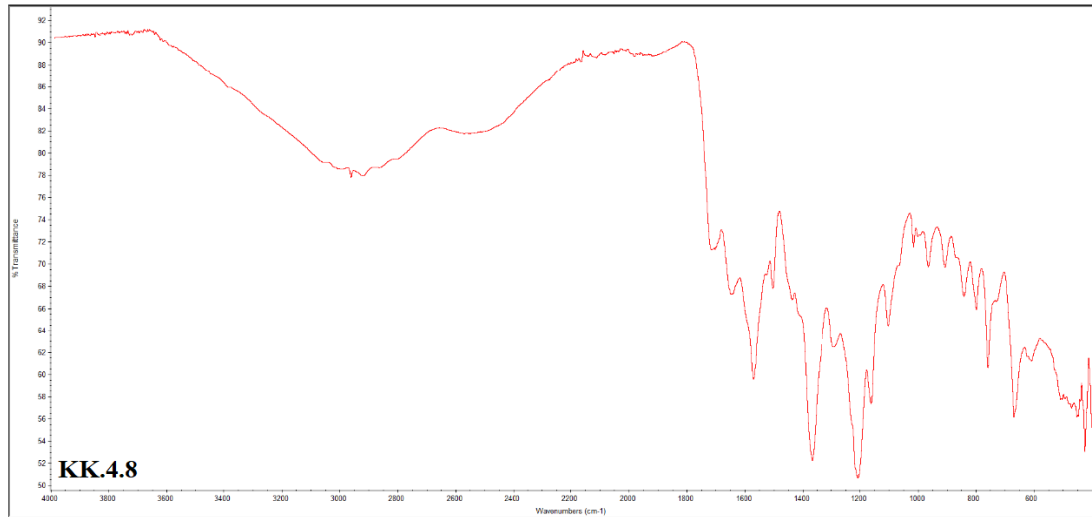
Şekil Ek A.13. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Cr<sup>III</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.



Şekil Ek A.14. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Fe<sup>III</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.



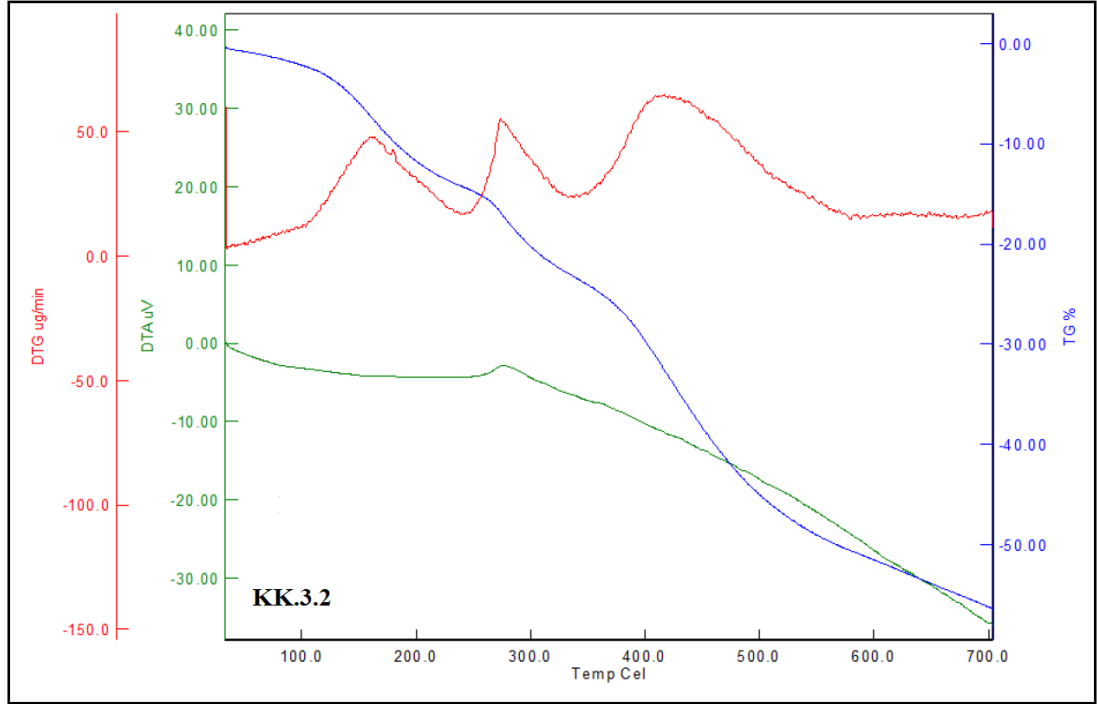
Şekil Ek A.15. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co<sup>III</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.



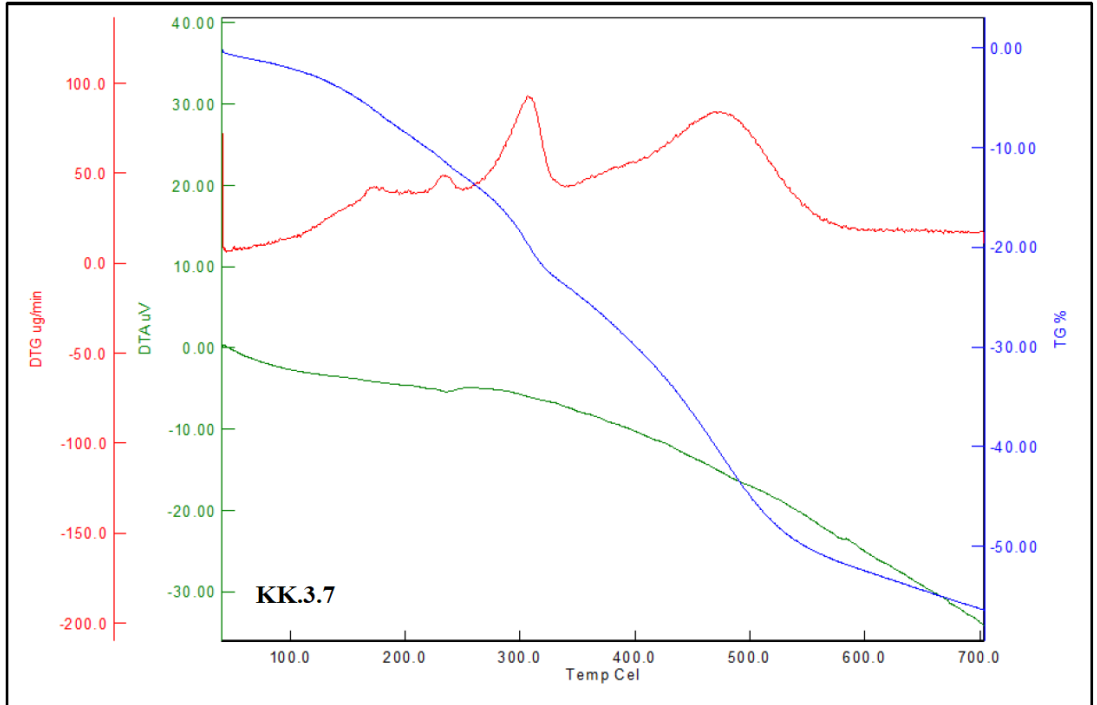
Şekil Ek A.16. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Zr<sup>IV</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin FT-IR Spektrumu.

**EK AÇIKLAMALAR B.**

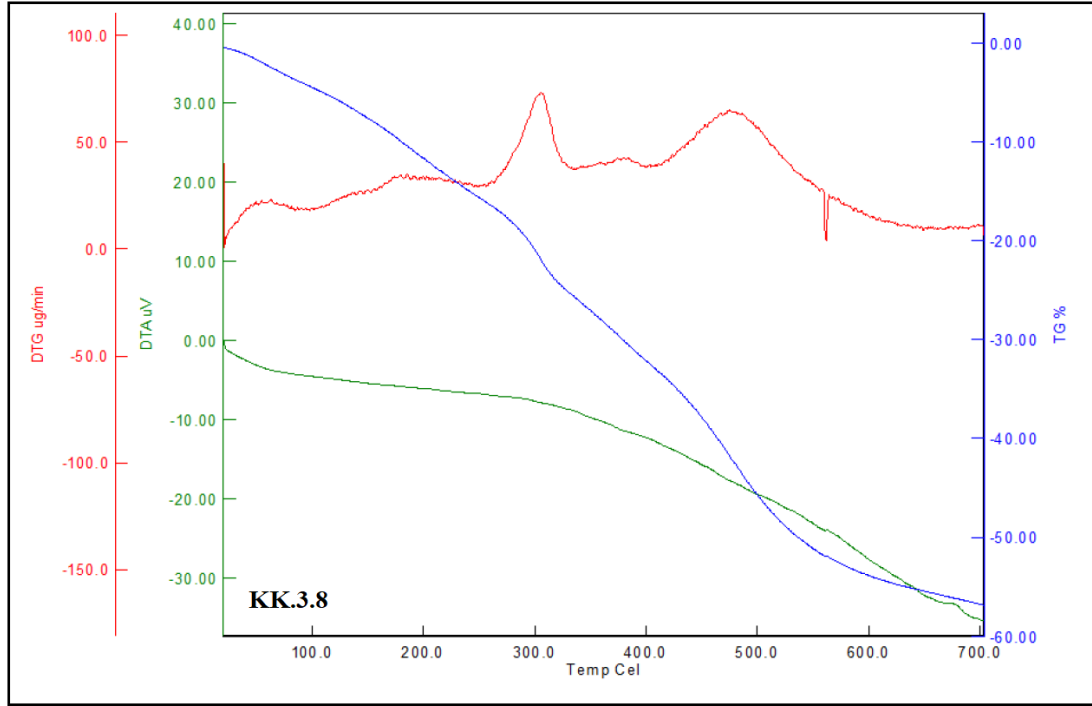
**BAZI KOMPLEKSLERİN TGA-DTA GRAFİKLERİ**



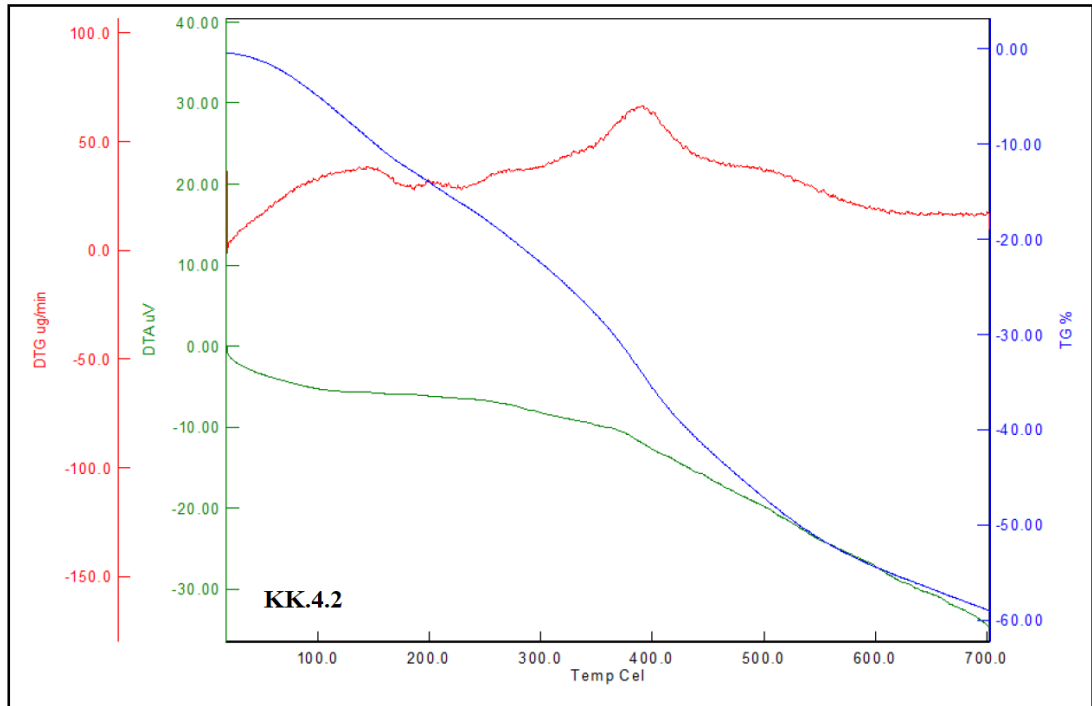
Şekil Ek B.1. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Fe<sup>III</sup>Salen] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.



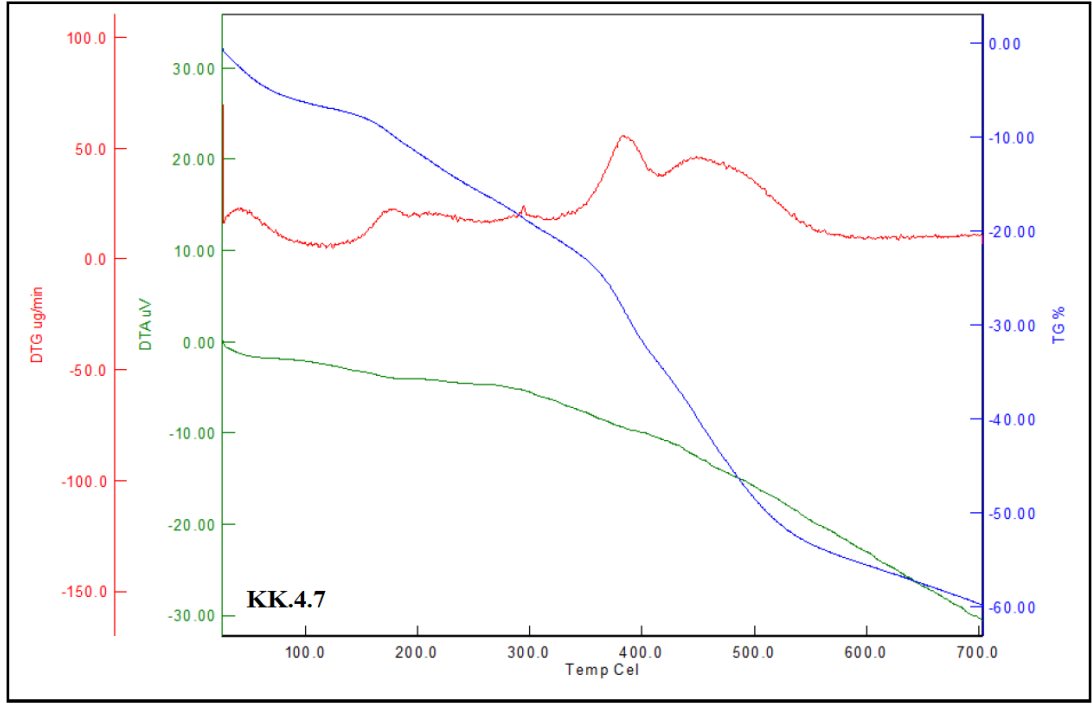
Şekil Ek.B.2. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co<sup>III</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.



Şekil Ek B.3. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino) piridin ligandının  $[Zr^{IV}Saloph]$  şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.



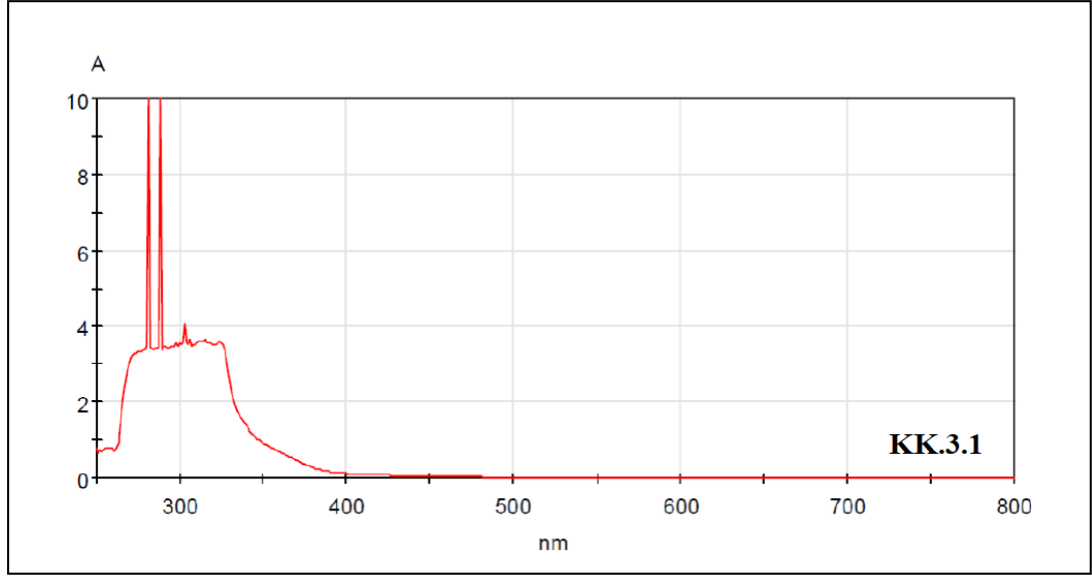
Şekil Ek B.4. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının  $[Fe^{III}Salen]$  şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.



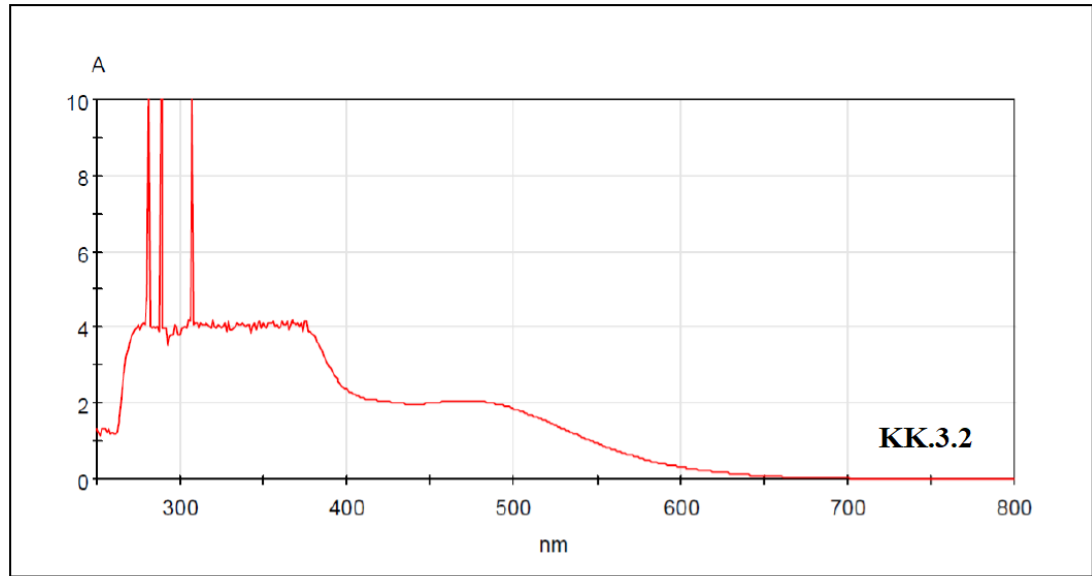
Şekil Ek B.5. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co<sup>III</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin TGA-DTA grafiği.

**EK AÇIKLAMALAR C.**

**LİGAND VE KOMPLEKSLERİN UV-VIS SPEKTRUMLARI**

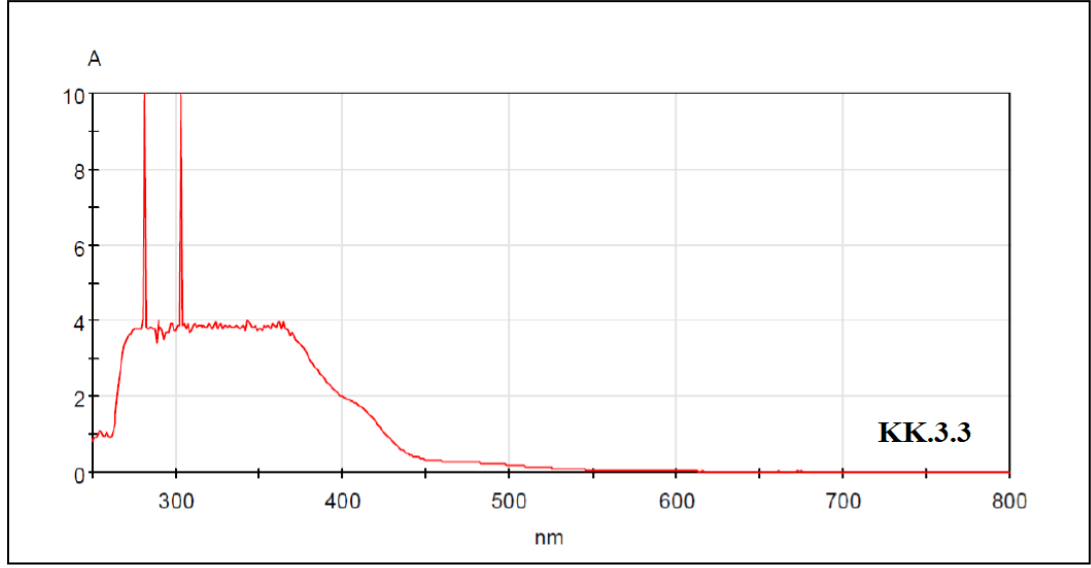


Şekil Ek C.1. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino) piridin ligandının [Cr<sup>III</sup>Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.

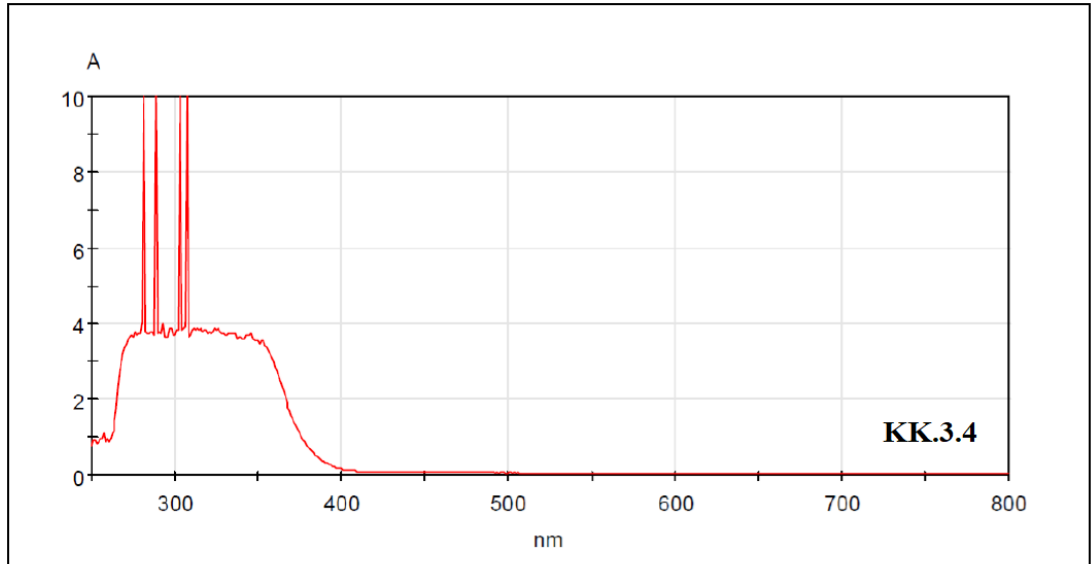


Şekil Ek C.2. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino) piridin ligandının [Fe<sup>III</sup>Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.

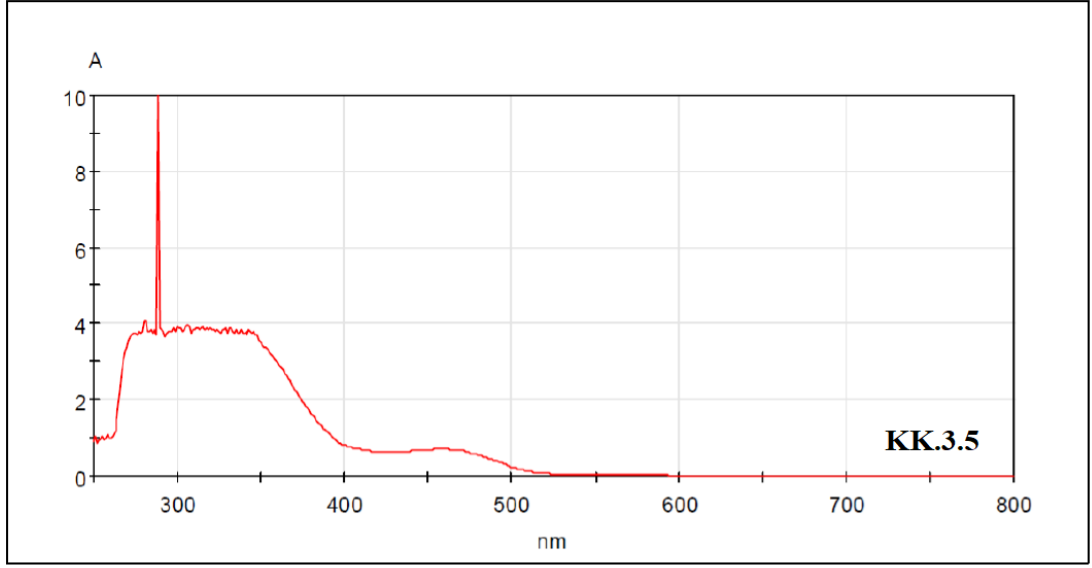




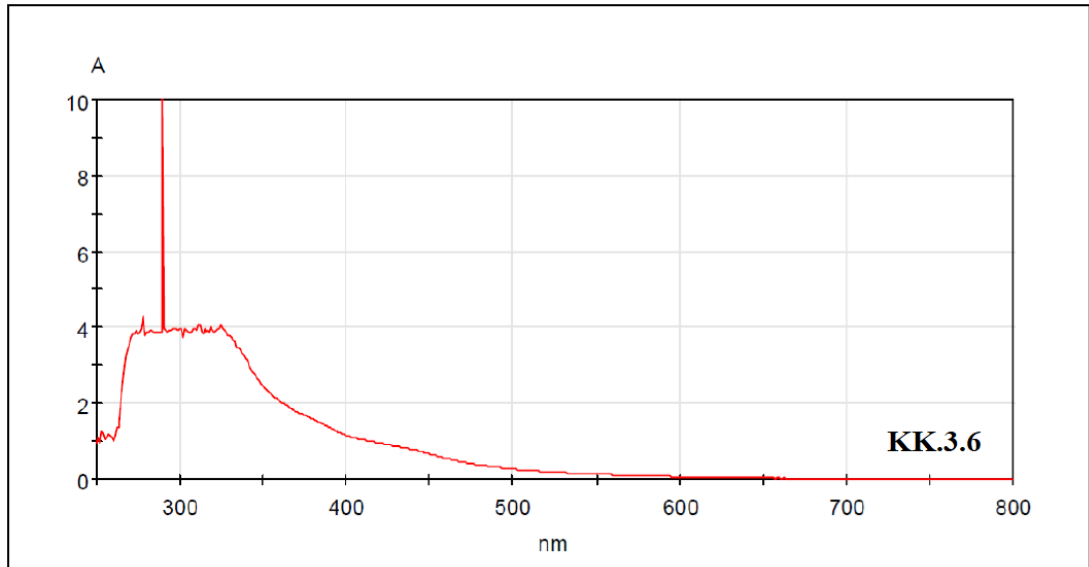
Şekil Ek C.3. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino) piridin ligandının [Co<sup>III</sup>Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.



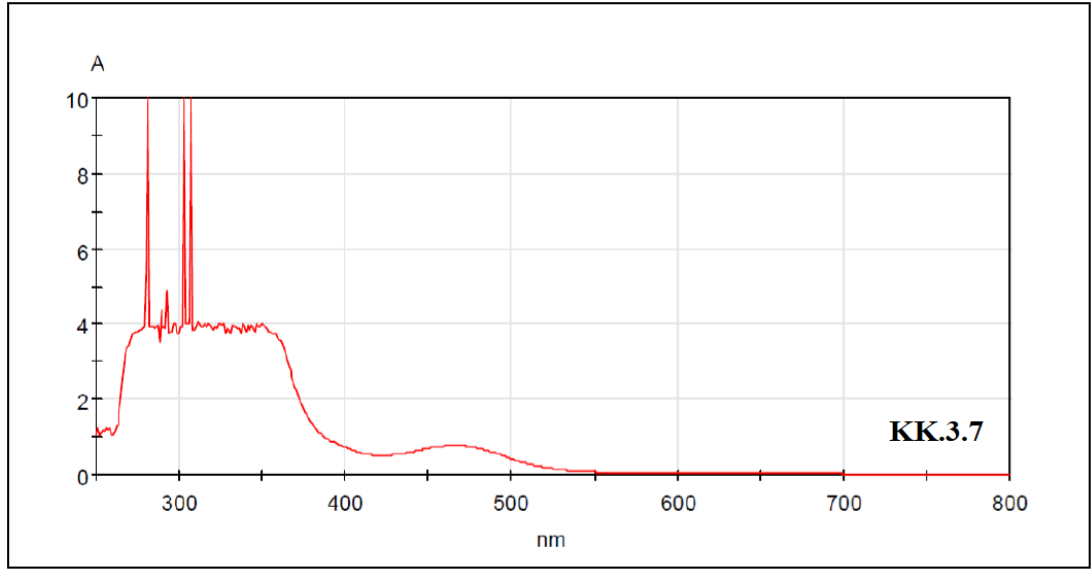
Şekil Ek C.4. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino) piridin ligandının [Zr<sup>IV</sup>Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.



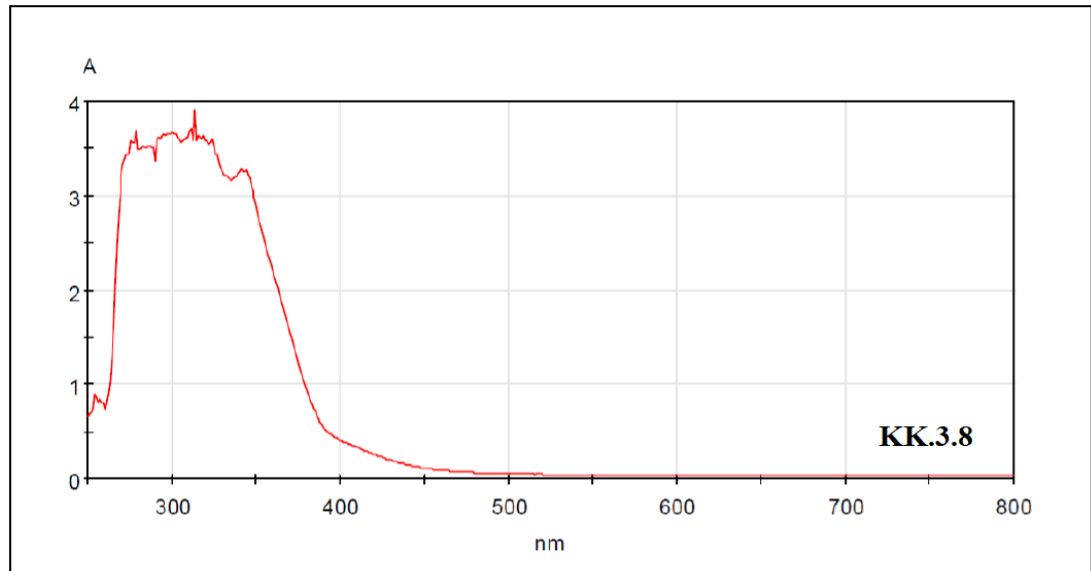
Şekil Ek C.5. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino) piridin ligandının  $[Cr^{III}Saloph]$  şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.



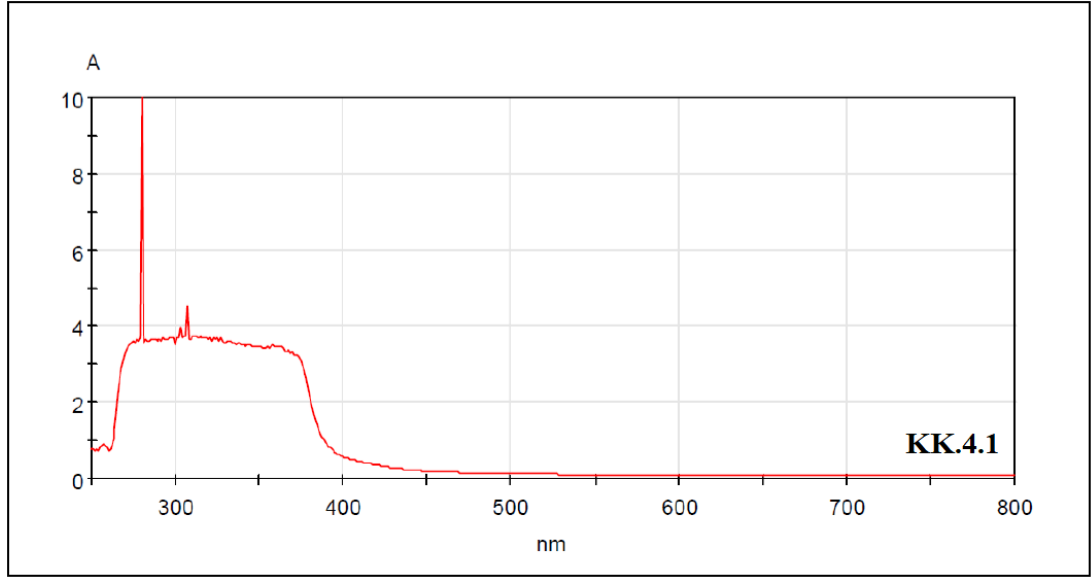
Şekil Ek C.6. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının  $[Fe^{III}Saloph]$  şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.



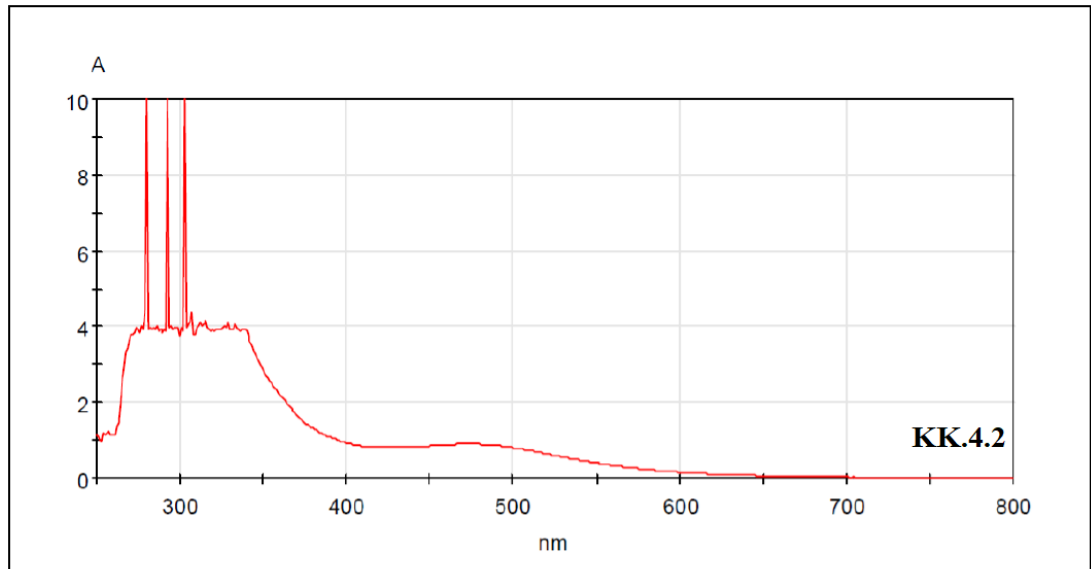
Şekil Ek C.7. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co<sup>III</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.



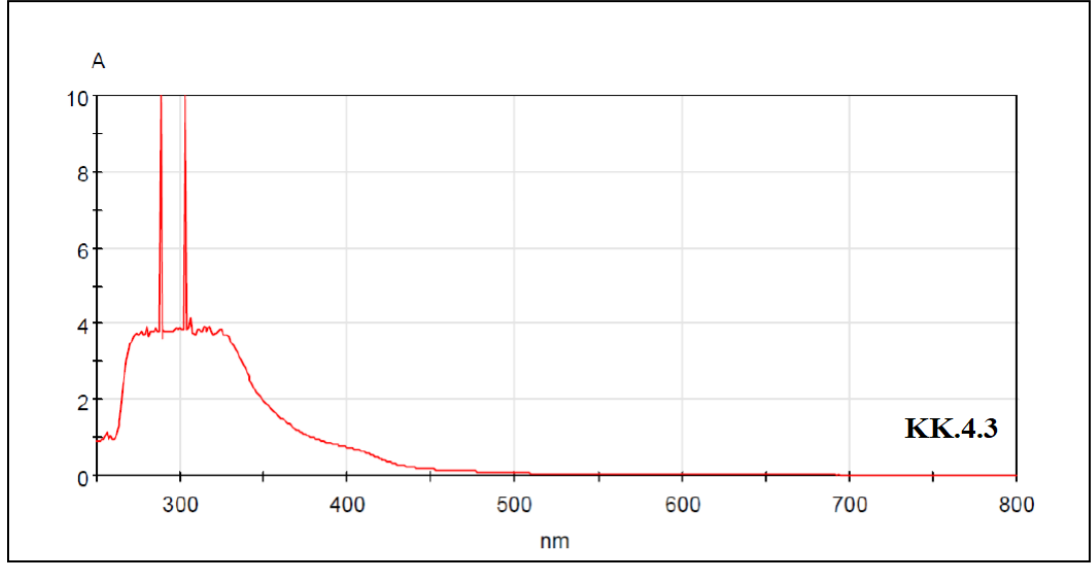
Şekil Ek C.8. 2,6-Bis(4,6-(4-(4-karboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Zr<sup>IV</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.



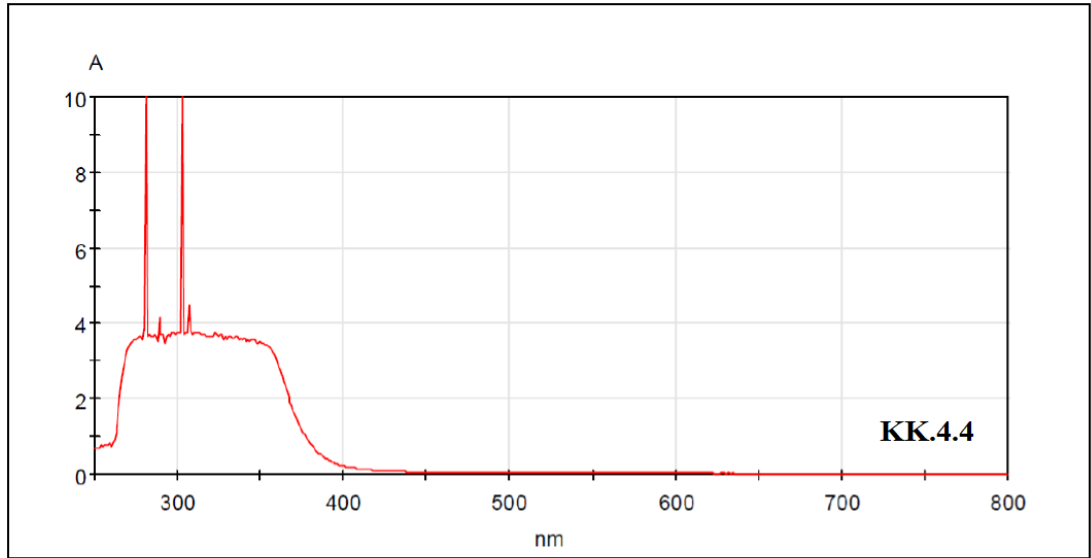
Şekil Ek C.9. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Cr<sup>III</sup>Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.



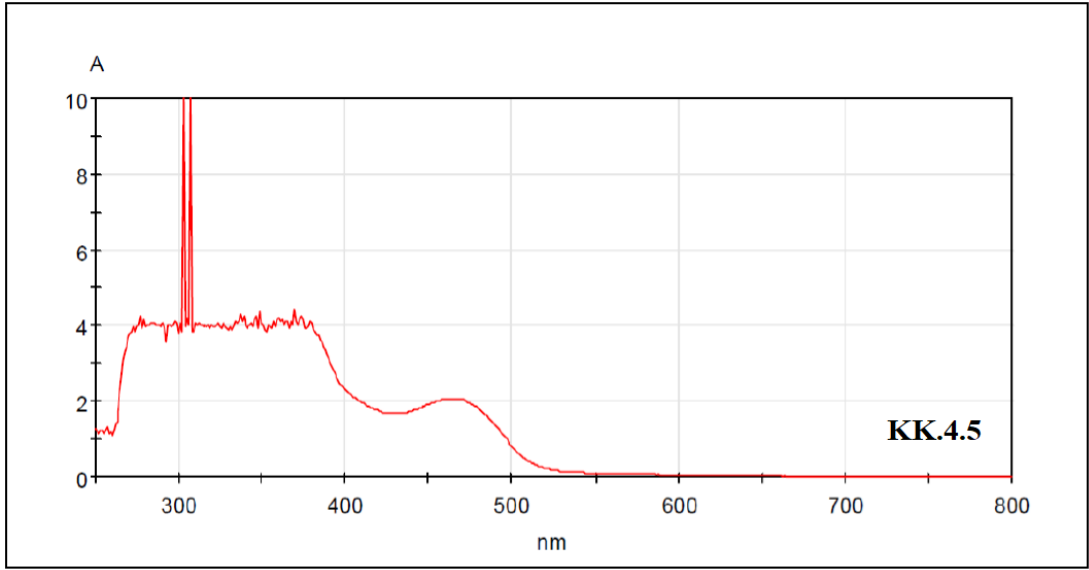
Şekil Ek C.10. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Fe<sup>III</sup>Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.



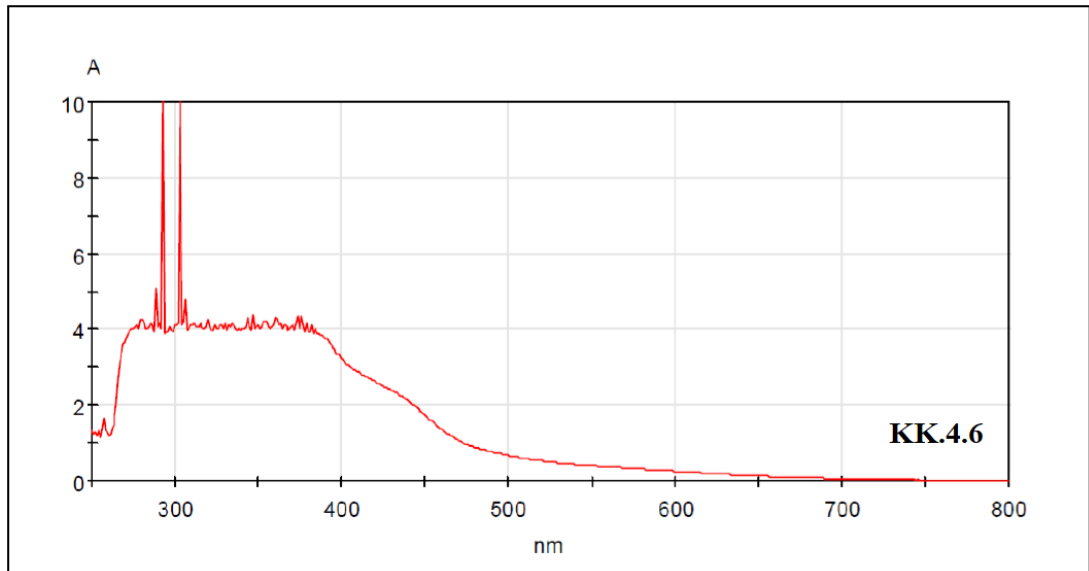
Şekil Ek C.11. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co<sup>III</sup>Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.



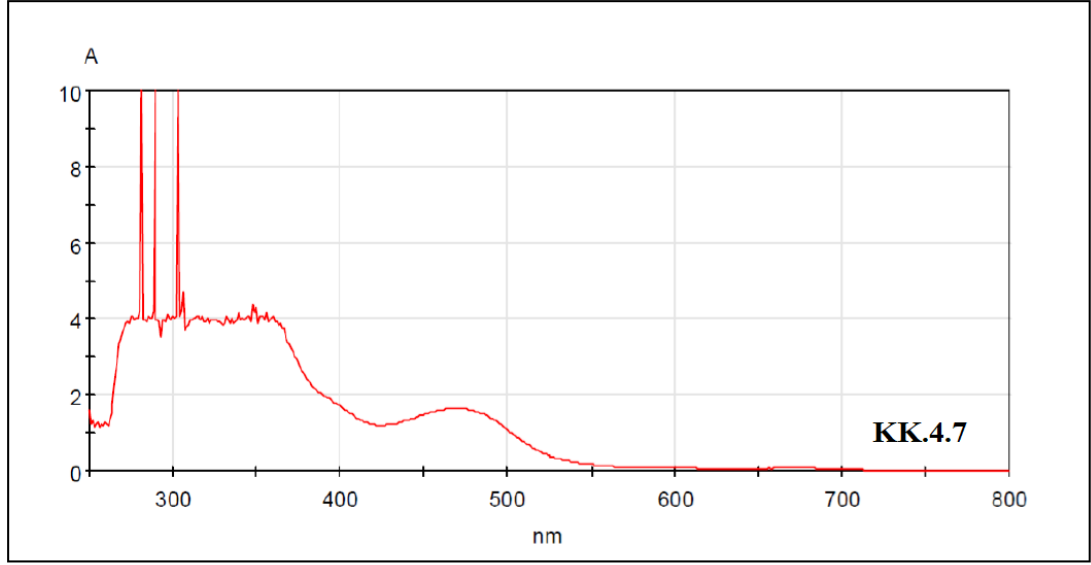
Şekil Ek C.12. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Zr<sup>IV</sup>Salen] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.



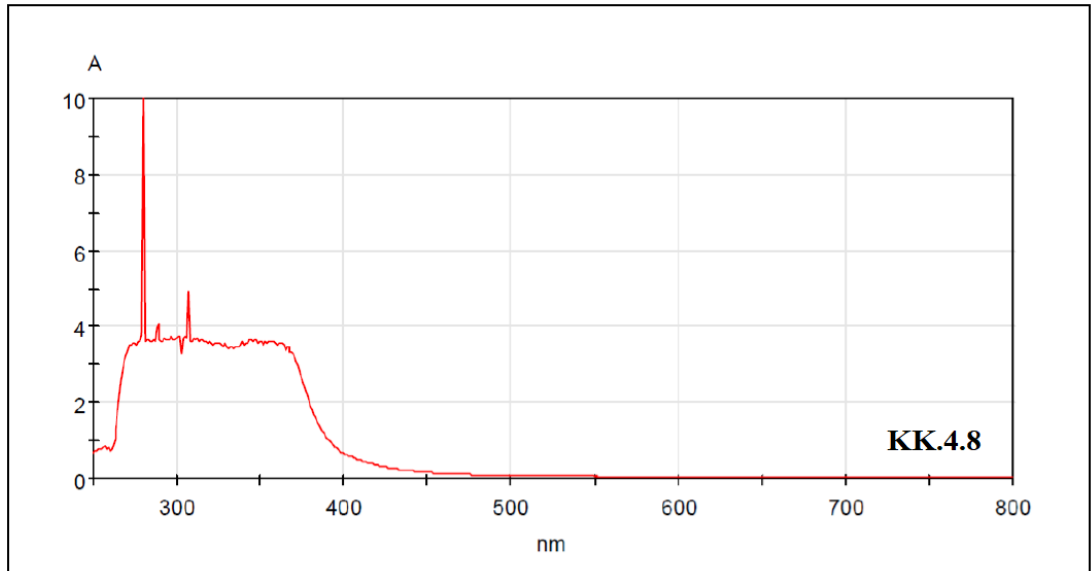
Şekil Ek C.13. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Cr<sup>III</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.



Şekil Ek C.14. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Fe<sup>III</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.



Şekil Ek C.15. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Co<sup>III</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.



Şekil Ek C.16. 2,6-Bis(4,6-(4-(3,5-dikarboksibenzilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin-2-il-amino)piridin ligandının [Zr<sup>IV</sup>Saloph] şapkalı kompleksinin Uv-vis Spektrumu.

## ÖZGEÇMİŞ

Kübra Kıymaz ilköğretim ve ortaöğretim tahsilini Kocaeli’de tamamladı. 2014 yılında Hacettepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde yüksek öğrenime başlayıp 2018 yılında lisans öğrenimini dereceyle tamamladı. Yine 2018 yılında Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesinden Pedagojik Formasyon belgesi aldı. 2019 Eylül ayında Karabük Üniversitesi’nde yüksek lisans öğrenimine başladı ve halen devam etmektedir.