

**ÜÇ YÖNLÜ DENDRİMERİK SCHİFF BAZI
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU: TERMAL VE MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

2018

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
POLİMER MÜHENDİSLİĞİ**

BERKMAN İŞÇİ

**ÜÇ YÖNLÜ DENDRİMERİK SCHİFF BAZI KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU: TERMAL VE MANYETİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Berkman İŞÇİ

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Polimer Mühendisliği Anabilim Dalında
Yüksek Lisans Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
MAYIS 2018**

Berkman İŞÇİ tarafından hazırlanan “ÜÇ YÖNLÜ DENDRİMERİK SCHİFF BAZI KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU: TERMAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu tezin Yüksek Lisans Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Şaban UYSAL

Tez Danışmanı, Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Polimer Mühendisliği Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir. 11/05/2018

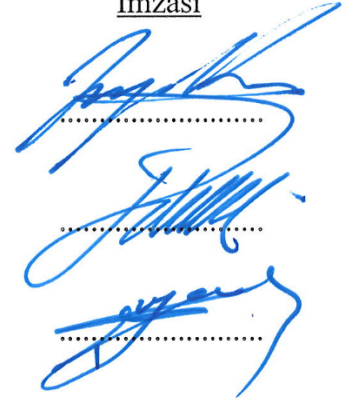
Ünvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

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

Üye : Doç. Dr. Erdal KOCABAŞ (NEÜ)

Üye : Doç. Dr. Şaban UYSAL (KBÜ)




...../...../2018

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Filiz ERSÖZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdür V.





“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.”

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ÜÇ YÖNLÜ DENDRİMERİK SCHIFF BAZI KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU: TERMAL VE MANYETİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Berkman İŞÇİ

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Polimer Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Şaban UYSAL

Mayıs 2018, 94 sayfa

Bu çalışmada s-triazin merkezli üç yönlü dentrimer yapıları polimerik komplekslerin sentezlenmesi planlanmıştır. Bu bağlamda siyanürik klorür çıkış maddesi olarak kullanılmıştır. Önce siyanürik klorür benzen ortamında sodyum karbonat katalizörlüğünde p-hidroksibenzaldehit ile reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonucu “tripod” olarak kodladığımız 2,4,6-Tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin elde edilmiştir. Tripodun etilasetat ortamında potasyum karbonat katalizörlüğünde p-aminobenzoik asit ile reaksiyonundan “Trp(PABA)₃” olarak kodladığımız 2,4,6-tris(4-(4'-karboksifenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin elde edilmiştir. Elde ettiğimiz bu bileşik tetraklorür ile klorlanarak “Trp(PABA)₃Cl₃” olarak kodladığımız 2,4,6-tris(4-(4'-klorokarbonil)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin elde edilmiştir. Trp(PABA)₃Cl₃, AlCl₃ katalizörlüğünde p-aminobenzoik asit ve p-hidroksibenzoik asit ile etkileştirilmesinden sırasıyla “Trp(PABA)₆” ve “Trp(PABA)₃(PHBA)₃” olarak

kodladığımız 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin ve 1,3,5-triazin-2,4,6-tris(4-(4'(4''-iloksibenzilidenamino)benzoiloksi)benzoik asit elde edilmiştir. Elde ettiğimiz bu son iki dentrimerik ligand başlangıç kompleksleriyle $[M(\text{salen}/\text{salophen})_2\text{O}]$ ve $[M(\text{saldeta})]\text{Cl}$ ($M = \text{Cr}^{3+}$, Mn^{2+} ve Fe^{3+}) metanol ortamındaki reaksiyonundan $[M(\text{salen}/\text{salophen}/\text{saldeta})]$ şapkalı üç yönlü dentrimerik kompleksler elde edilmiştir. Elde ettiğimiz ligand ve komplekslerin yapıları ^1H , ^{13}C -NMR, C-H-N elementel, FTIR, TGA-DTA, LC-MS analizleri, UV-Vis ve Manyetik Susseptibilite ölçümleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Komplekslerdeki metal miktarları için AAS spektrofotometresi kullanılmıştır.

Anahtar Sözcükler : İnorganik kimya, tripodal polimerler, Schiff bazları, tripod, s-triazin.

Bilim Kodu : 201.1.112

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF TRIPODAL DENDRIMERIC SCHIFF BASE COMPLEXES: INVESTIGATION OF THEIR THERMAL AND MAGNETIC PROPERTIES

Berkman İŞÇİ

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Polymer Engineering

Thesis Advisor:

Assoc. Prof. Dr. Saban Uysal

May 2018, 94 pages

In this work, s-triazine-based three-armed dendrimer-structured polymeric complexes have been planned to be synthesized. In this context, cyanuric chloride was used as the starting material. Firstly, cyanuric chloride was reacted with p-hydroxybenzaldehyde in benzene using sodium carbonate catalyst. In the result of the reaction, 2,4,6-Tris(p-formylphenoxy)-1,3,5-triazine encoded as "tripod" was obtained. 2,4,6-tris(4-(4'-carboxyphenylimino)phenoxy)-1,3,5-triazine coded as "Trp(PABA)₃" was obtained by reaction with p-aminobenzoic acid in potassium carbonate catalyst in ethylacetate. The obtained compound was chlorinated with tyonylchloride to obtain 2,4,6-tris(4-(4''-chlorocarbonyl)phenylimino)phenoxy)-1,3,5-triazine coded as "Trp(PABA)₃ Cl₃". 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-carboxyphenylamido)phenylimino)phenoxy) -1,3,5-triazine and 1,3,5-triazine-2,4,6-tris(4-(4'(4''-yloxybenzilidenamino)benzoyloxy)benzoic acid coded as "Trp(PABA)₆" ve "Trp(PABA)₃(PHBA)₃" were obtained with reaction of p-

aminobenzoic acid and p-hydroxybenzoic acid in AlCl_3 catalyst, respectively. $[\text{M}(\text{salen}/\text{salophen}/\text{saldeta})]$ capped three directional dendrimeric complexes were obtained with reaction of starting complexes ($[\text{M}(\text{salen}/\text{salophen})_2\text{O}]$ and $[\text{M}(\text{saldeta})]\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{Cr}^{3+}$, Mn^{2+} ve Fe^{3+})) and the our obtained last two dendrimeric ligand in methanol medium. The structure of all ligand and complexes were identified by using C-H-N elemental analysis, thermal analyses, magnetic susceptibility measurements and ^1H , ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis, LC-MS spectral data. Metal contents of the complexes have been determined using AAS spectrophotometry.

Key Word : Inorganic chemistry, tripodal polymers, Schiff bases, tripod, s-triazine.

Science Code : 201.1.112

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasının planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren sayın hocam Doç. Dr. şaban UYSAL'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım. FTIR spektrumlarının alınmasında laboratuvarını ve cihazlarını kullanımıma aan Necmettin ERBAKAN Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakóltesi öğretim üyelerinden Prof. Dr. Ahmet COŐKUN, Doç Dr. Erdal KOCABAŞ ve Arő. Grv. Ahmet Burak SARIGÜNEY'e, manyetik sussebtibilite ölçümlerimizi büyük özveri ile geekleőtiren Selçuk Üniversitesi öğretim üyelerinden Prof. Dr. Ziya Erdem KOÇ' a teőekkürlerimi sunuyorum.

Ayrıca bu çalıőmamıza KBÜBAP-17-YL-035 proje numarası ile maddi olarak destek veren Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teőekkürlerimi sunuyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL	ii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
REAKSİYONLAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLolar DİZİNİ	xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xvii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
1.1. SCHİFF BAZLARI	3
1.1.1. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri	5
1.1.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri	5
1.1.3. Schiff Bazlarının Reaksiyonları	6
1.1.3.1. Aminlerin katılması	6
1.1.3.2. Hidrojen siyanür (HCN) katılması	6
1.1.3.3. İndirgenme reaksiyonu	7
1.1.3.4. Yükseltgenme reaksiyonu	7
1.1.4. Schiff Bazı Tipleri	7
1.1.4.1. N-O Tipi Schiff bazları	8
1.1.4.2. O-N-O Tipi Schiff bazları	8
1.1.4.3. O-N-S Tipi Schiff bazları	8
1.1.4.4. N-N-O Tipi Schiff bazları	9
1.1.4.5. O-N-N-O Tipi Schiff bazları	9
1.1.4.6. N-N-N-N Tipi Schiff bazları	10

	<u>Sayfa</u>
1.1.4.7.Kompartmantal tipi Schiff bazları	10
1.1.5. Schiff Bazlarının FTIR Spektrumları	11
1.2.Friedel-Crafts Tepkimeleri	11
1.2.1. Friedel-Crafts halojenlenmesi	11
1.2.2. Friedel-Crafts alkilleme tepkimesi	11
1.2.3. Friedel-Crafts açilleme tepkimesi	12
1.3.Tripodal Ligandlar	13
1.3.1. Tripodal ligandlar hakkında genel bilgiler	13
1.3.2. s-Triazinler ve tripodal yapılar	13
1.3.3. s-Triazin bileşiklerinin sınıflandırılması	14
1.3.4. Kloro-s-triazin reaksiyonları	16
1.4.Kaynak Araştırması	25
1.5.Çalışmada Sentezlenen Tüm Ligand ve Komplekslerin Açık Formülleri	28
BÖLÜM 2	38
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	38
2.1. 2,4,6-Tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TRIPOD) Sentezi	39
2.2. 2,4,6-tris(4-(4'-karboksifenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA) ₃] Sentezi	40
2.3. 2,4,6-tris(4-(4''-klorokarbonil)fenilimino)fonoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA) ₃ Cl ₃] Sentezi	41
2.4. 2,4,6-tris(4-(4'''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5- triazin [Trp(PABA) ₆] Sentezi	42
2.5. 1,3,5-triazin-2,4,6-tris(4-(4'(4''-yloxybenzilidenamino)benzoyloxy) benzoic acid [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃] Sentezi	43
2.4.1. [Trp(PABA) ₆ (CrSalen/Salophen) ₃] komplekslerinin Sentezi	44
2.4.2. [Trp(PABA) ₆ (CrSaldeta) ₃] komplekslerinin Sentezi	46
2.4.3. [Trp(PABA) ₆ (MnSalen/Salophen) ₃] komplekslerinin Sentezi	47
2.4.4. [Trp(PABA) ₆ (MnSaldeta) ₃] kompleksinin Sentezi	49
2.4.5. [Trp(PABA) ₆ (FeSalen/Salophen) ₃] kompleksinin Sentezi	50
2.4.6. [Trp(PABA) ₆ (FeSaldeta) ₃] kompleksinin Sentezi	52

	<u>Sayfa</u>
2.5.1. [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (CrSalen/Salophen) ₃] kompleksinin Sentezi	53
2.5.2. [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (CrSaldeta) ₃] kompleksinin Sentezi	55
2.5.3. [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (MnSalen/Salophen) ₃] kompleksinin Sentezi	56
2.5.4. [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (MnSaldeta) ₃] kompleksinin Sentezi	58
2.5.5. [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (FeSalen/Salophen) ₃] kompleksinin Sentezi	59
2.5.6. [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (FeSaldeta) ₃] kompleksinin Sentezi	61
BÖLÜM 3	62
DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	62
3.1. ¹ H-NMR ve ¹³ C- NMR Spektrumlarının Yorumlanması	64
3.2. FTIR Spektrumlarının Yorumlanması	67
3.3. TGA-DTA Grafiklerinin Yorumlanması	77
3.4. Magnetik Susseptibilite Ölçümlerinin Yorumlanması	82
3.5. Ultraviyole-visible (UV-VIS) Spektrumlarının Yorumlanması	83
3.6. LC-MS Spektrumlarının Yorumlanması	86
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	94

REAKSİYONLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Reaksiyon 1.1. Schiff bazı oluşumu	3
Reaksiyon 1.2. Schiff bazı sentezi reaksiyon mekanizması	4
Reaksiyon 1.3. Schiff bazlarına aminlerin katılması	6
Reaksiyon 1.4. Schiff bazlarına hidrojen siyanür katılması	6
Reaksiyon 1.5. Schiff bazlarının indirgenmesi	7
Reaksiyon 1.6. Schiff bazlarının yükseltgenmesi	7
Reaksiyon 1.7. Benzenin bromlanması	11
Reaksiyon 1.8. Benzenin alkil halojenürlerle tepkimesi	12
Reaksiyon 1.9. Benzenin asetil klorür ve kloroasetil klorür ile açillenme tepkimeleri	12
Reaksiyon 1.10. s-Triazin sentezi yöntemleri	14
Reaksiyon 1.11. Siyanürik klorürün amonyak ve aminlerle bir, iki ve üç yönlü yerdeğiştirmesi	17
Reaksiyon 1.12. Trietil siyanüratın aminler ile yer değiştirmesi	18
Reaksiyon 1.13. 2,4-Dihidroksi-s-triazin-6-etilasetat ve 2,4-dimetoksi-s-triazin-6-keton'un sentezi	19
Reaksiyon 1.14. Kloro-s-triazin' in alkil magnezyum halojenürlerle kondensasyonu	19
Reaksiyon 1.15. Tripodal s-triazin komplekslerinin sentezi	20
Reaksiyon 1.16. s-Triazin bazlı bir poliester sentezi	21
Reaksiyon 1.17. Bir seri s-1, 3,5-triazin hidrazonlarının sentezi	22
Reaksiyon 1.18. Bazı dentrimerik komplekslerin sentezi	24
Reaksiyon 2.1. 2,4,6-Tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TRIPOD) sentezi	39
Reaksiyon 2.2. 2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in sentezi	40
Reaksiyon 2.3. 2,4,6-tris(4-(4''-klorokarbonil)fenilimino)fonoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA) ₃ Cl ₃] sentezi	41
Reaksiyon 2.4. 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA) ₆] sentezi	42
Reaksiyon 2.5. 1,3,5-triazin-2,4,6-tris(4-(4'-(4''-yloxybenzilidenamino)benzoyloxy) benzoic acid [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃] sentezi	43
Reaksiyon 2.6. [Trp(PABA) ₆ (CrSalen/Salophen) ₃] komplekslerinin sentezi ...	45
Reaksiyon 2.7. [Trp(PABA) ₆ (CrSaldeta) ₃] komplekslerinin sentezi	46

	<u>Sayfa</u>
Reaksiyon 2.8. [Trp(PABA) ₆ (MnSalen/Salophen) ₃] komplekslerinin sentezi ..	48
Reaksiyon 2.9. [Trp(PABA) ₆ (MnSaldeta) ₃] kompleksinin sentezi	49
Reaksiyon 2.10. [Trp(PABA) ₆ (FeSalen/Salophen) ₃] kompleksinin sentezi	51
Reaksiyon 2.11. [Trp(PABA) ₆ (FeSaldeta) ₃] kompleksinin sentezi	52
Reaksiyon 2.12. [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (CrSalen/Salophen) ₃] kompleksinin sentezi	54
Reaksiyon 2.13. [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (CrSaldeta) ₃] kompleksinin sentezi ...	55
Reaksiyon 2.14. [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (MnSalen/Salophen) ₃] kompleksinin sentezi	57
Reaksiyon 2.15. [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (MnSaldeta) ₃] kompleksinin sentezi ...	58
Reaksiyon 2.16. [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (FeSalen/Salophen) ₃] kompleksinin sentezi	60
Reaksiyon 2.17. [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (FeSaldeta) ₃] kompleksinin sentezi ...	61

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. N-O Tipi Schiff bazı komplekslerine bir örnek	8
Şekil 1.2. O-N-O Tipi Schiff bazı komplekslerine bir örnek	8
Şekil 1.3. O-N-S Tipi Schiff bazı komplekslerine bir örnek	9
Şekil 1.4. N-N-O Tipi Schiff bazı komplekslerine bir örnek	9
Şekil 1.5. O-N-N-O Tipi Schiff bazı komplekslerine bir örnek	9
Şekil 1.6. N-N-N-N Tipi Schiff bazı komplekslerine bir örnek	10
Şekil 1.7. Kompartmantal tipi Schiff bazı komplekslerine bir örnek	10
Şekil 1.8. 2,4,6-trikloro-s-triazin'in yapısı	14
Şekil 1.9. s-Triazin moleküllerinin sınıflandırmaları	16
Şekil 3.1. Trp(PABA) ₃ Cl ₃ ' ün ¹ H NMR spektrumu	64
Şekil 3.2. Trp(PABA) ₃ Cl ₃ ' ün ¹³ C NMR spektrumu	65
Şekil 3.3. Trp(PABA) ₆ ' nın ¹ H NMR spektrumu	66
Şekil 3.4. Trp(PABA) ₆ ' nın ¹³ C NMR spektrumu	66
Şekil 3.5. Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ ' ün ¹ H NMR spektrumu	67
Şekil 3.6. Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ ' ün ¹³ C NMR spektrumları	67
Şekil 3.7. Trp(PABA) ₃ , Trp(PABA) ₃ Cl ₃ , Trp(PABA) ₆ ve Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ 'ün FTIR spektrumları	71
Şekil 3.8. Trp(PABA) ₆ (MnSalen/Salophen/Saldeta) ₃ komplekslerinin FTIR spektrumları	73
Şekil 3.9. Trp(PABA) ₆ (CrSalen/Salophen/Saldeta) ₃ komplekslerinin FTIR spektrumları	74
Şekil 3.10. Trp(PABA) ₆ (FeSalen/Salophen/Saldeta) ₃ komplekslerinin FTIR spektrumları	75
Şekil 3.11. Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (M ^{III} Salen/Salophen/Saldeta) ₃ komplekslerinin FTIR spektrumları	76
Şekil 3.12. Trp(PABA) ₆ (MnSalophen) ₃ ' ün TGA-DTA grafiği	77
Şekil 3.13. Trp(PABA) ₆ (FeSalen) ₃ ' ün TGA-DTA grafiği	78
Şekil 3.14. Trp(PABA) ₆ (FeSalophen) ₃ ' ün TGA-DTA grafiği	79
Şekil 3.15. Trp(PABA) ₆ (FeSaldeta) ₃ ' ün TGA-DTA grafiği	80

	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.16. Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (MnSalen) ₃ ' ün TGA-DTA grafiği	81
Şekil 3.17. Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (FeSalophen) ₃ ' ün TGA-DTA grafiği	82
Şekil 3.18. Trp(PABA) ₆ (MnSaldeta) ₃ kompleksinin uv-vis spektrumu	84
Şekil 3.19. Trp(PABA) ₆ (FeSalen) ₃ kompleksinin uv-vis spektrumu	84
Şekil 3.20. Trp(PABA) ₆ (FeSalophen) ₃ kompleksinin uv-vis spektrumu	85
Şekil 3.21. Trp(PABA) ₆ (FeSaldeta) ₃ kompleksinin uv-vis spektrumu	85
Şekil 3.22. Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (MnSalen) ₃ kompleksinin uv-vis spektrumu	86
Şekil 3.23. Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (FeSalophen) ₃ kompleksinin uv-vis spektrumu	86
Şekil 3.24. [Trp(PABA) ₆ (MnSalen) ₃] (A), [Trp(PABA) ₆ (FeSalophen) ₃] (B), [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (CrSaldeta) ₃] (C) ve [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (FeSalen) ₃] (D) komplekslerinin ESI-MS spektrumları	88
Şekil 3.25. [Trp(PABA) ₆ (MnSalen) ₃] (A), [Trp(PABA) ₆ (FeSalophen) ₃] (B), [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (CrSaldeta) ₃] (C) ve [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (FeSalen) ₃] (D) komplekleri için moleküler iyon piklerine karşılık gelen tahmini parçalanma ürünleri	89

TABLÖLAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 3. 1 Bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri ve elemental analiz sonuçları ...	63
Tablo 3.2.1 Trp(PABA) ₆ Ligandı ve komplekslerinin karakteristik Ftir bandları	69
Tablo 3.2.2 Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ Ligandının ve komplekslerin karakteristik FTIR bandları	70
Tablo 3.6.1. [Trp(PABA) ₆ (MnSalen) ₃] (A), [Trp(PABA) ₆ (FeSalophen) ₃] (B), [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (CrSaldeta) ₃] (C) ve [Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (FeSal- en) ₃] (D) komplekslerinin ESI-MS spektrumundaki moleküler iyon piklerinin yüzde bağlı miktarları (RA)	89

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

α	: Alfa
Δ	: Isı
δ	: Kimyasal kayma
$^{\circ}\text{C}$: Derece santigrad

KISALTMALAR

MS	: Kütle spektrometre
DIPEA	: N,N'-Diisopropiletilamin
DMF	: N,N'-dimetilformamit
DMSO	: Dimetilsülfoksit
Siyanür klorür	: 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin
TRIPOD	: 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin
NF	: N-fenil salisilaldimin
BA	: Benzalanilin
Salen	: N,N'-etilenbis(salisilideniminato)
Sa.	: Saat
g	: Gram
Dk	: Dakika
BN	: Bozunma noktası
EN	: Erime noktası
BM	: Bohr manyetosu
TGA	: Termal gravimetrik analiz
DTG	: Diferansiyel termal gravimetrik analiz
FT-IR	: Fourier dönüşümü infrared spektrofotometre
^1H NMR	: Hidrojen nükleer magnetik rezonans

¹³ C NMR	: Karbon nükleer magnetik rezonans
UV-Vis	: Ultra viole görünür bölge
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
LC	: Sıvı kristal
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
D	: Debay
EtOH	: Etil alkol
MA	: Molekül ağırlığı



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Üç-yönlü dendrimerik Schiff bazı komplekslerin, ilaç, plastik ve polimer sanayinde, iyon değiştirici reçinelerin yapımında, tıpta çeşitli kanser türevlerinin kemoterapik tedavisinde, kâğıt endüstrisinde, reaktif boya olarak, tekstil endüstrisinde, atık suların temizlenmesinde, Parkinson ve depresyon tedavisinde, kullanıldığı bilinmektedir. Metal organik komplekslerin incelenmesi, malzeme bilimi ve kimyasal araştırmalarda oldukça aktif olan alanlardan birisidir. Bu malzemelerin ilginç özellikleri ve çeşitli uygulamalardaki potansiyel kullanımı, elektriksel iletkenlik, manyetizma, kimya, iyon değiştirme, kataliz, doğrusal olmayan optikler vb. alanlarında önemli gelişmelere sahne olmuştur. Melamin tabanlı materyallerin ise polimerik temizleme ürünlerinde ve izolasyon malzemelerinde de kullanıldığı ayrıca bilinmektedir.

Bu çalışmada manyetik alana duyarlı, ısıya ve korozyona karşı dayanıklı paramanyetik inorganik dendrimerler sentezlemeyi amaçladık. Manyetik alana duyarlı hidrojeller, manyetik alan etkisiyle şişip büzüşebilme özelliğine sahiptirler. Bu tür dendrimerlerin şişme ve büzülme davranışları ilaçların kontrollü salınımında ve yapay kas uygulamalarında kullanılmaktadır [1].

Yeni üç yönlü dendrimerik Schiff bazı ligantların sentezi, çıkış maddesi olarak siyanür klorür kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Salen, salophen ve saldeta şapkalı kompleks yapılar sentezlenip, termal ve manyetik davranışları incelenmiştir.

Çıkış maddesi olarak kullanacağımız siyanür klorüre reaksiyon boyunca $-COO^-$ grubu ihtiva eden sübstitüentler 3 yönlü olarak basamak basamak bağlanmıştır. Bu şekilde elde ettiğimiz tripodal yapılar $[M(\text{Salen}/\text{salophen}/\text{saldeta})]$ başlangıç kompleksleri ile etkileştirilerek tripodal dendrimerik kompleksler elde edilmiştir. Daha sonra elde ettiğimiz dendrimerik

yapıların termal davranışları ve manyetik duyarlılık ölçümlerini yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.

Yapılan literatür taramalarında 3 yönlü dendrimerik Schiff bazı komplekslerinin manyetik alandaki davranışları ayrıntılı olarak ele alınmamıştır. Biz bu çalışma ile literatürdeki bu eksiği gidermeyi planlamaktayız. Çalışma sonucu elde edilecek bulgulardan üç yönlü dendrimerlerin yüksek basınç ve sıcaklığa, kimyasal korozyona karşı dayanıklı olması beklenilmektedir. Bu sayede endüstriyel uygulamalarda; özellikle seramik sektöründe, emaye üretiminde güçlendirici malzeme olarak kullanımı gelecek yıllarda beklenmektedir.

Schiff bazları ilk kez 1860 yılında Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir [2], adını da buradan almıştır. C=N çift bağı içeren fonksiyonel bir gruba sahiptir. Pfeiffer tarafından 1930'lu yıllarda ligand olarak kullanılmıştır [3]. Schiff bazlarının koordinasyon bileşikleri 2000'li yıllarda kimyagerler tarafından çok sık çalışılan konulardan biri olmuştur. Azot atomuna genelde bir alkil ya da aril grubu bağlıdır. Genellikle $R^1R^2C=NR^3$ formülüyle gösterilirler. R^3 grubunun alkil ya da aril grubu olması durumunda Schiff bazları kararlılık kazanırlar. Farklı süstitüe gruplara sahip aldehitler ve aminler kullanılarak oldukça çok sayıda Schiff bazı sentezlenebilmektedir. Ph-CH=N-Ph, Ph-CH=N-R gibi fonksiyonel grup olarak sadece imin grubu içeren Schiff bazları içinde en iyi ligandlar imin grubuna meta pozisyonunda bağlanan -OH, -NH₂, -SH, -OCH₃ vb. gruplardır. Oluşumlarında en çok kullanılan karbonil bileşikler salisilaldehit ve türevleri, fenonlar, β-diketonlar, o-hidroksi naftaldehit, pridoksal, piridin-2-aldehit, diasetlen piridin, diformil fenol, 4-propanoil pirazolen ve piruvik asit bulunmaktadır. Amin bileşikler olarak da aminopirinler, diaminler, alkil aminler ve amino asitler kullanılmaktadır [4].

Schiff bazları koordinasyon kimyasında oldukça sık kullanılan ligandlardır. Bu ligandlar genellikle aldehit ve ketonların primer aminlerle kondenzasyonu sonucu oluşur. Günümüzde bilinen ligandların sayısı sayılamayacak kadar çok olmasına rağmen, metale koordine olabilen donör atomların sayısı azdır. En çok bilinenleri azot, oksijen ve kükürttür [5].

Schiff bazlarındaki imin azotunun bazlığı üzerine aldehit ve amin gruplarında bulunan çeşitli süstitüentlerin etkisinin olduğu bilinip bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Süstitüentlerin Schiff bazındaki imin azotunun bazlığını değiştirmesi sonucu ligand özelliği

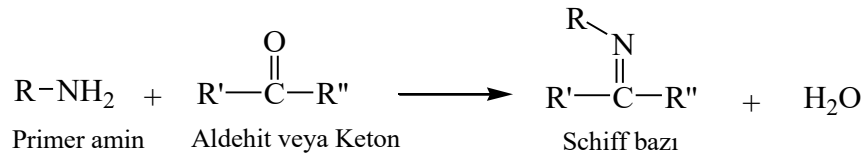
de süstitüentlere bağlı olarak değişir. Bundan dolayı Schiff bazlarının metal komplekslerinin kararlılıkları yapılarındaki süstitüentlerden değişen oranlarda etkilenebilir. Schiff bazlarının çalışma alanlarının artırılması kararlılıklarının belirlenmesine bağlı olarak artış gösterebilir.

Schiff bazları ve metal komplekslerinin çeşitli kalitatif ve kantitatif analizlerde, radyoaktif maddelerin zenginleştirilmesinde, ilaç sanayinde, boya endüstrisinde ve plastik sanayinde kullanımının yaygınlaşması, biyokimyasal aktiviteleri yüzünden büyük ilgi çekmesi ve özellikle son yıllarda sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının sentezlenmesi bu maddelerle ilgili çalışmaların önemini daha da artırmıştır [6].

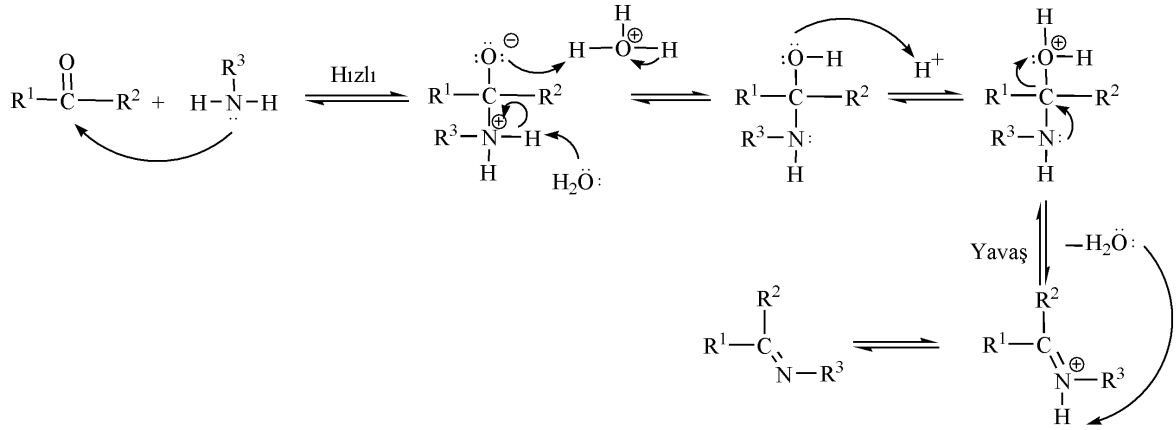
Geçen yıllar içerisinde geniş çaplı metal iyonları için Schiff bazları şelatlaştırıcı ligand olarak önemli rol oynamışlardır. Son zamanlarda kompleks biyokimyasal reaksiyonların anlaşılabilmesi adına metallerin Schiff baz komplekslerine daha çok önem verilmektedir. Kompleks Schiff bazlarının ayrıca biyokimyasal aracı görevi de vardır [7].

1.1. SCHIFF BAZLARI

Aldehit veya ketonların bir primer amin ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazları oluşur. Genel bir Schiff bazı oluşumu **Reaksiyon 1.1'** de gösterilmektedir. Bu reaksiyonun mekanizması **Reaksiyon 1.2'** de önerilmektedir.



Reaksiyon 1.1. Schiff bazı oluşumu.



Reaksiyon 1.2. Schiff bazı sentezi reaksiyon mekanizması.

Aril sübstitüentleri ihtiva eden Schiff bazları, alkil sübstitüentleri ihtiva edenlere göre önemli ölçüde daha kararlı ve daha kolay sentezlenebilmektedir. Alifatik aldehytlerin Schiff bazları nispeten kararsızdır ve kolaylıkla polimerleştirilebilirken [8, 9], etkin konjügasyona sahip aromatik aldehytlerin Schiff bazları daha kararlıdır [10, 11]. Bir aldehyt veya ketondan Schiff bazlarının sentezi tersinir bir reaksiyondur. Genellikle asit veya baz katalizi altında veya ısı yardımıyla gerçekleşir. Bu reaksiyon genellikle ürünün ayrılması veya suyun uzaklaştırılmasıyla tamamlanır.

Schiff bazları sulu asit veya baz ile oluştukları aldehyt veya ketonlarına ve aminlerine geri hidrolize edilebilir. Schiff baz oluşum mekanizması, karbonil grubuna nükleofil ilavesinin bir diğer çeşididir. Mekanizmanın ilk basamağında, amin aldehyt veya keton ile reaksiyon vererek karbinolamin adında kararsız ara bileşik oluşur. Karbinolamin, asit veya bazla katalize edilerek su kaybeder. Karbinolamin bir alkol olduğu için asit katalizli dehidrasyona maruz kalmaktadır. Karbinolamin'in dehidrasyonu, Schiff bazının oluşum hızını belirleyen basamaktır. Bu yüzden reaksiyon, asitlerle katalize edilir. Asit konsantrasyonu fazla olmaması gerekir. Aminler bu reaksiyonda temel bileşiklerdir. Reaksiyon esnasında amin protonlanır ve nükleofilik özelliği kaybolursa, reaksiyon dengesi sola doğru döner ve bir ara ürün olan karbinolamin oluşumu gerçekleşemez. Bu sebeple, Schiff baz sentezi hafif asidik pH'da en verimli şekilde gerçekleştirilir. Karbinolaminlerin dehidrasyonu baz ile de katalize edilebilir. Bu reaksiyon, alkil halojenürlerin E₂ eliminasyonu ile biraz benzerdir, ancak uyumlu bir reaksiyon olmadığı görülmüştür. Anyonik bir ara madde vasıtasıyla iki adımla

ilerlenir. Schiff bazı oluşumu gerçekten de iki tipli tepkime türü dizisidir, yani ilavenin ardından eliminasyon meydana gelir [9].

1.1.1. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

Kristal halde olan süstitüe N-salisilidenanilin gibi bazı iminlerin fototropi ve termotropi özellik gösterdiği belirtilmiştir. İminlerin UV ve görünür bölge spektrumları, iminlerin üzerindeki süstitüentlere bağlıdır. Çeşitli N-benzilidenanilin'lerin C=N gerilme frekansları 1613–1631 cm^{-1} bölgesinde orta yoğunlukta çift bağ gerilmesi olarak bulunur. Alifatik aldiminlerin C=N bağının dipol momentinin 1.4 D olduğu ve bu değer ketonların dipol moment değeri olan 2.5 D'den düşük olduğu belirlenmiştir. C=N bağının bağ enerjisi Pauling tarafından 94 kcal, Palmer tarafından 132 kcal ve Syrkin tarafından da 139.5 kcal, molar kırınımı ise von Auwers tarafından 1.26 olarak verilmiştir [12].

1.1.2. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

Schiff bazları, imin grubuna bağlı olan süstitüentlere göre değişen özellikler gösterir. Eğer azot atomunda elektronegatif bir süstitüent bulunursa azometin bileşiğinin kararlılığı artar. Schiff bazları alkalilere karşı kararlı oldukları halde düşük pH aralıklarında hidroliz olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiklerine dönüşürler. Azot atomu üzerinde en az bir tane eşleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminler kullanılırsa, reaksiyon tümüyle tamamlanır. Hidroliz gerçekleşmeyeceği için yüksek verimle izole edilebilirler. Ayrıca azometin grubunun kararlılığına etki eden faktörlerden birisi de indüktif etkidir. o- ve p- süstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdırlar [13].

Orto ve para metoksi süstitüentli diaril ketiminler oldukça yavaş hidroliz olurlar. Bunlar rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdırlar [14]. Sterik etki nedeniyle Schiff bazları hidrolize karşı dayanıklı olurlar. Orto pozisyonundaki bir süstitüent *m*- ve *p*- pozisyonlarında bulunduğu konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı kılmaktadır [13].

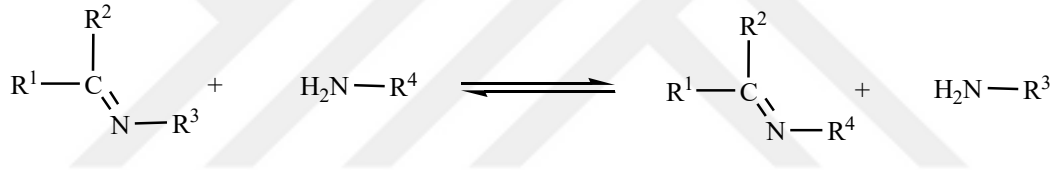
Azot atomu üzerinde ortaklaşmamış elektron çifti ve çift bağın donör özelliği nedeniyle, C=N grubu içeren tüm bileşikler bazik özellik gösterirler. Bu yapıların bazik özelliği,

asitlerden azot atomu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çifti marifetiyle bir proton alması, kompleks oluşumunda metal atomuna elektron çifti vererek Lewis bazı olarak davranmasından anlaşılmaktadır [15].

1.1.3. Schiff Bazlarının Reaksiyonları

1.1.3.1. Aminlerin Katılması

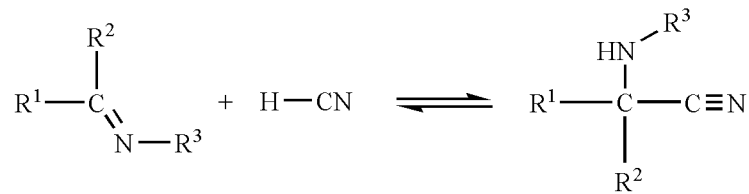
Primer aminlerle Schiff bazlarının reaksiyonu genellikle süstitüsyon reaksiyonu şeklinde gerçekleşir ve ayrılan amin ortamdaki distilasyon ile uzaklaştırılmadığında denge reaksiyonu şeklinde yürür. Sekonder aminler ile Schiff bazları reaksiyona girmezler. Reaksiyona giren primer aminin bazikliği, yer değiştirme reaksiyonun hızı ile doğru orantılı olarak artar. Asit katalizörlere primer aminlerin Schiff bazları ile reaksiyonlarında ihtiyaç duyulmaz [16].



Reaksiyon 1.3. Schiff bazlarına aminlerin katılması.

1.1.3.2. Hidrojen Siyanür (HCN) katılması

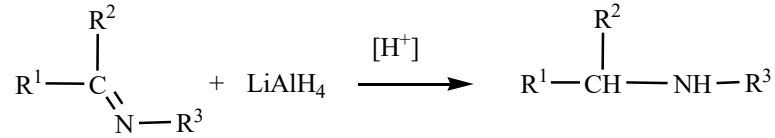
Schiff bazlarına hidrojen siyanür (HCN) katılması hızlı gerçekleşen reaksiyondur. α -amino nitrillerin oluşması ile sonuçlanır. Bu reaksiyon Strecker α -amino asit sentezinin de temelini oluşturmaktadır [16].



Reaksiyon 1.4. Schiff bazlarına hidrojen siyanür katılması.

1.1.3.3. İndirgenme reaksiyonu

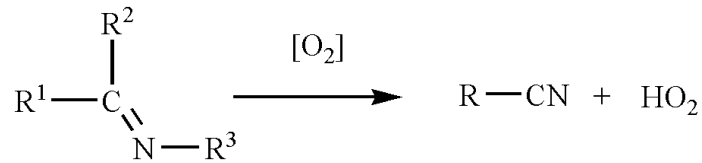
Schiff bazları indirgenğinde sekonder aminler oluşurlar. Bu reaksiyon organik kimyada önemli bir hazırlayıcı reaksiyondur. İndirgenme reaksiyonu, katalitik hidrojenasyon, sodyum/alkol, Mg/MgI, HCOOH, elektroliz, merkaptanlar, alüminyum amalgam, NaBH₄, LiAlH₄ gibi yöntemler ve reaktifler kullanarak gerçekleştirilebilir [16].



Reaksiyon 1.5. Schiff bazlarının indirgenmesi.

1.1.3.4. Yükseltgenme reaksiyonu

Aldehitten türemiş Schiff bazları hidrolize yatkın bileşiklerdir. Bu sebeple, yükseltgenme reaksiyonları susuz ortamda gerçekleştirilirse kolaylıkla yükseltgenebilirler. Benzaldimin sıvı amonyak ortamında iyodür ile hızlıca yükseltgenir ve ürün olarak benzamidin ve trimerik benzonitril meydana gelir. Aldiminler genel olarak oksijen ile serbest zincirleme radikal reaksiyonu ile nitrillere yükseltgenebilirler [16].



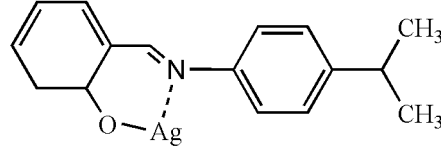
Reaksiyon 1.6. Schiff bazlarının yükseltgenmesi.

1.1.4. Schiff Bazı Tipleri

Donör atomlar dikkate alınarak Schiff bazlarının tipleri belirlenir ve sınıflandırılırlar. En fazla kullanılanları O-N-S, N-N-O, O-N-N-O, NO, O-N-O, N-N-N-N sistemlerine sahiptir.

1.1.4.1. N-O Tipi Schiff bazları

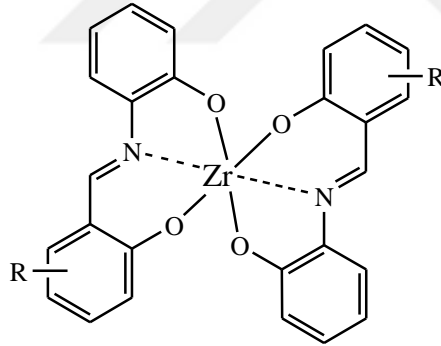
N-O Tipi Schiff bazı iki dişli yapıdadır. Gümüş iyonu ile birebir kompleks oluşturur [17].



Şekil 1.1. N-O tipi Schiff bazı komplekslerine bir örnek.

1.1.4.2. O-N-O Tipi Schiff Bazları

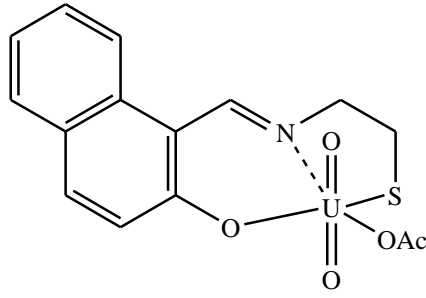
Bu tipteki Schiff bazlarına o-Hidroksianilin ile salisilaldehitten meydana gelen aşağıdaki ligand örnek verilebilir. Üç dişli koordinasyon yapar. Zr ile 2/1 oranında tepkime vererek kompleks meydana getirir [18].



Şekil 1.2. O-N-O Tipi Schiff bazı komplekslerine bir örnek.

1.1.4.3. O-N-S Tipi Schiff Bazları

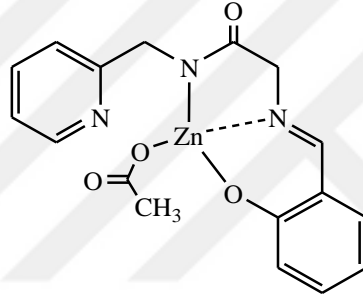
Bu tip Schiff bazlarına 2-Hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetantiyolden oluşan aşağıdaki ligand örnek verilebilir. Üç dişli ve dibazik özellik taşır [19].



Şekil 1.3. O-N-S Tipi Schiff bazı komplekslerine bir örnek.

1.1.4.4. N-N-O Tipi Schiff Bazları

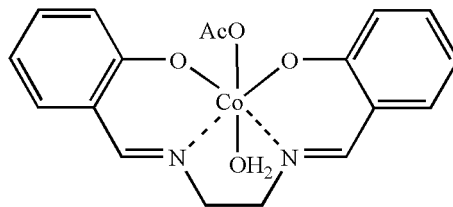
Bu tip Schiff bazında, N-(salisilideniminoaset)-pikolil bileşiği bir Zn^{2+} tuzu ile şelat verir [20].



Şekil 1.4. N-N-O Tipi Schiff bazı komplekslerine bir örnek.

1.1.4.5. O-N-N-O Tipi Schiff bazları

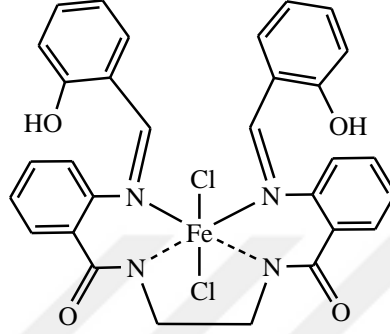
Bu Schiff bazları süstitüe salisilaldehitten türemiştir. En çok bilineni salen'dir. Salen, Co^{2+} ile asetohidrato- N,N'-etilenbis(salisilideniminato)kobalt(III) kompleksini oluşturur. Bu tür bileşikler 4-dişlidirler.



Şekil 1.5. O-N-N-O Tipi Schiff bazı komplekslerine bir örnek.

1.1.4.6. N-N-N-N Tipi Schiff bazları

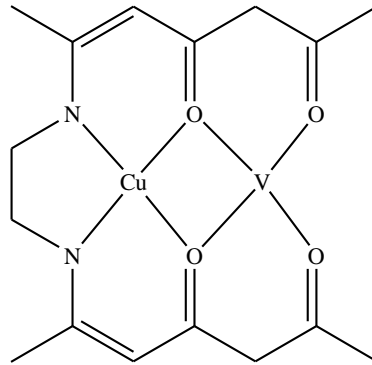
N, N'-bis(2-aminobenzoil) etilendiamin ile salisilaldehitten meydana gelen N,N'-bis(2-salisilideniminobenzoil) etilendiamin'in Fe^{2+} kompleksi bu tip Schiff bazlarına örnek olarak verilebilir [21].



Şekil 1.6. N-N-N-N Tipi Schiff bazı komplekslerine bir örnek.

1.1.4.7. Kompartmantal tipi Schiff bazları

Schiff bazları iki metali bitişik halde tutabilirler. Bunlara Mn(II)-Mn(II) ya da Mn(II)-Mn(III) metalleri örnek olarak verilebilir [22]. Bu tarz metalleri bir arada tutanlara kompartmantal tip Schiff bazları denir. 1,3,5-Triketonların alfa, omega-etilendiaminler ile kondenzasyon sonucu üretilebilirler [23].



Şekil 1.7. Kompartmantal tipi Schiff bazı komplekslerine bir örnek.

1.1.5. Schiff bazlarının FTIR spektrumları

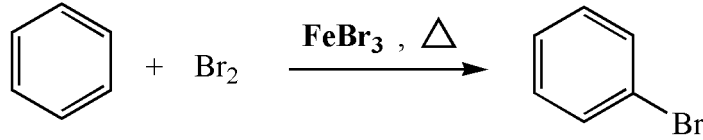
Schiff bazları için azometin (C=N) grubunun absorpsiyonu 1689-1471 cm⁻¹ bölgeleri arasında gözlenmektedir. Spektrum üzerinde C=N gerilme titreşimi farklı şiddetlerde görülebilirken, C=C gerilme titreşimlerinden daha şiddetlidir.

1.2. Friedel-Crafts Tepkimeleri

Benzen, bifenil, difenilmetan gibi bileşiklerin katalizörler ile birlikte, halojen, alkil halojenür, açıl halojenür vb. maddelerle olan elektrofilik tepkimeleri Friedel-Crafts tepkimeleri olarak adlandırılır. Katalizör olarak AlCl₃, BF₃, FeCl₃, FeBr₃ kullanılır. Çok çeşitli Friedel Crafts reaksiyonları mevcuttur.

1.2.1. Friedel-Crafts halojenlenmesi

Bu tepkimelerde benzen brom ya da klorla lewis katalizörü eşliğinde halojenlenir.

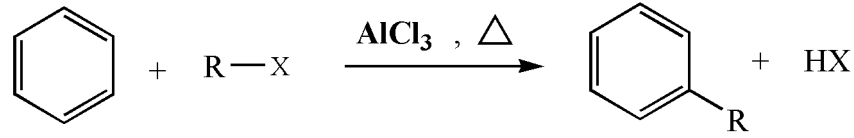


Reaksiyon 1.7. Benzenin bromlanması.

Bu tip reaksiyonlarda katalizör olarak en çok FeBr₃ ve AlCl₃ gibi Lewis maddeleri kullanılır. Halojenleme reaksiyonunda önce Lewis asidi, halojen ile kompleks meydana getirir ve halojeni polarize eder. Alkenlerin halojenleşme tepkimeleri için katalizör kullanımı gerekmez.

1.2.2. Friedel-Crafts alkilleme tepkimesi

Aromatik yapıların, Lewis asidi katalizörü eşliğinde alkil halojenürlerle tepkimesinden, alkil sübstitüe edilmiş aromatik bileşikler oluşur.



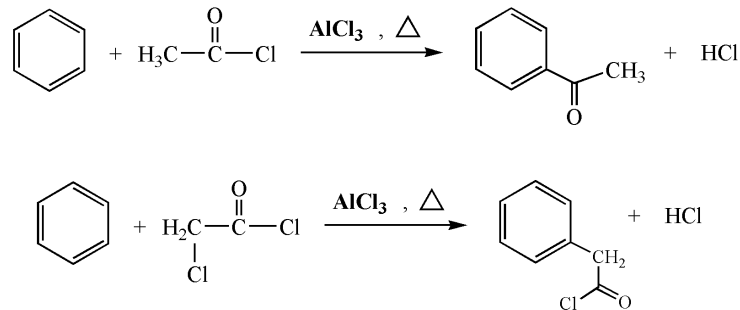
Reaksiyon 1.8. Benzenin Alkil halojenürlerle tepkimesi.

Bu tepkimede alkilleme reaktifi olarak X yerine alken, alkil halojenürler ve alkol kullanılabilir. En etkili alkilleme reaktifleri, rahatça karbonyum iyonu oluşturabilenlerdir. Bu sebeple elektron verici gruba sahip hidrokarbonlar, Friedel-Crafts Alkilleme tepkimesinin kolayca gerçekleşmesini sağlar. Alkilleme reaktifi olarak alkenler ve alkolle ile çalışıldığında katalizör olarak H_2SO_4 , H_3PO_4 ve HF gibi maddeler kullanılır. Bu tepkimeden meydana gelen komplekste, alkil halojenür ve Lewis asidinin getirmiş olduğu elektrofilik etki vardır.

1.2.3. Friedel-Crafts açilleme tepkimesi

Friedel-Crafts açilleme tepkimesinde açıl ve aroil grubunun aromatik halkaya başarılı bir şekilde eklenmesi sağlanır. Tepkimede aromatik bileşik ile birlikte asetil, kloroasetil, propiyonil ve benzoil gibi açıl grupları yer alabilir.

Açıl grubu, elektron çeken bir gruptur ve benzen halkasına girerek halkayı pasif hale getirir, ileri süstitüsyona engel olur. Bu nedenle açilleme reaksiyonlarında poliaçilleme gerçekleşemez.



Reaksiyon 1.9. Benzenin asetil klorür ve kloroasetil klorür ile açillenme tepkimeleri.

1.3.Tripodal Ligandlar

Çalışmamızın esas amacı tripodal polimerik ligandların sentezi ve kompleksleştirilmesidir. Temel bir tripodal ligand koordine dala sahip merkezi gruba bağlanmış üç adet tek-dişli ve /veya çok dişli ligand grubu içerebilir. Son zamanlarda, metal merkezini kompleks hale getirmek için örneğin sert ve yumuşak verici atomların bir karışımını sunan polidentat koordinasyon kollarına sahip birkaç ligand sentezlenmiştir [24].

1.3.1. Tripodal ligandlar hakkında genel bilgiler

Ligantlar yüksek termodinamik kararlılık, kinetik atılabilirlik, seçici kompleksleşme ve alışılmadık eşgüdüm ve oksidasyon durumlarını gösteren metal iyonlarıyla kompleksler oluşturabilirler. Ligandlar ayrıca kiral gruplar ve üç farklı dal içeren bileşikler olarak sentezlenmiştir. Tripodal ligand sistemleri, siderofor analoglarının sentezi ve galaktoz oksidaz enzimindeki metal yerini içeren biyolojik sistemleri modellemek için de kullanılırlar. Bu tür sistemler aynı zamanda lüminesans özelliklerini incelemek, sıradışı oksidasyon durumlarını stabilize etmek, stereospesifik sentezler yapmak, tıbbi görüntüleme uygulamaları için kararlı metal kompleksleri oluşturmak ve ekstraksiyon için metal iyonlarını seçimli bir şekilde kompleks hale getirmek için kullanılmaktadır [24].

1.3.2. s-Triazinler ve tripodal yapılar

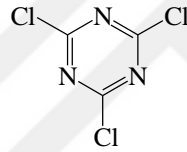
Doğal bileşikler ve ilaçların çoğu heterosiklik halkalar ihtiva ederler, bu yüzden anorganik ve organik kimya alanlarında yapılan bilimsel çalışmaların önemli bir bölümünü heterosiklik bileşikler ve onlarla ilgili olanlar oluşturur. Heterohalkalı yapıdaki bileşiklerde oksijen, azot ve kükürt gibi hetero atomlardan biri ve/veya bir kaç halkadaki karbon atomu ile yer değiştirmiş olarak bulunur. s-Triazinler de bu grup içerisinde yer alır [25].

Triazinler benzen halkasındaki üç karbon atomunun azot atomlarıyla yer değiştirmesi sonucu oluşan heterohalkalı yapıdaki bileşiklerdir. Bu oluşan bileşik için 1,3,5-triazin olarak da adlandırılır. Bazı adlandırmalarda karşımıza siyanürik kelimesi de çıkar. Böyle adlandırılmasının nedeni bu maddenin ürik asitten yola çıkılarak elde edilmesi ve yapısında

bulunan siyano gruplarından dolayıdır. Diels ve Licthe 1926 yılında siyanürük adlandırmayı kullanmaya başlamıştır [22].

1,3,5-Triazin, diğer bir adıyla s-triazinler üzerine uzun yıllar boyunca bir çok çalışma yapılmıştır ve yapılmaktadır. Çalışmalar günümüzde de giderek artmaktadır. Çalışmalar sonucunda elde edilen çeşitli 1,3,5-triazin türevlerinin sanayide geniş bir kullanım alanına sahip olduğu bilinmektedir. Bunun yanında s-triazin türevlerinin antitümör, antiviral etkileri sayesinde farmakoloji alanında da önemli bir yere sahip olduğu belirlenmiştir [26].

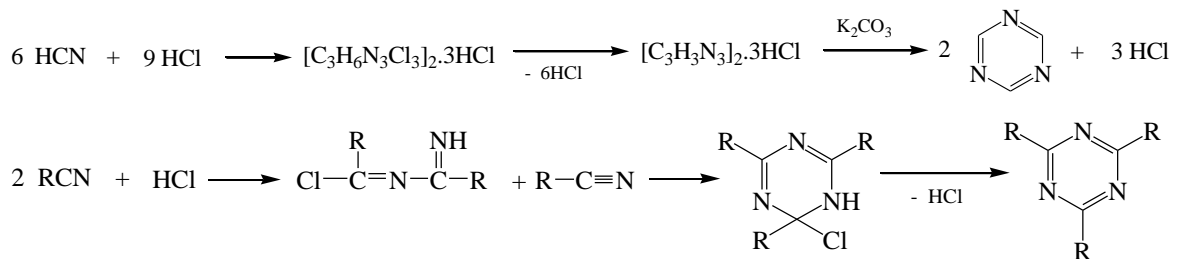
s-Triazin türevleri sıcaklık kontrolünde klor atomlarının kolayca yer değiştirebilmesi sayesinde genellikle 2,4,6-trikloro-s-triazinden (siyanürük klorür) elde edilirler. Bu madde aromatik, primer ve sekonder aminlerle de yer değiştirme tepkimeleri sayesinde s-triazin türevlerinin oluşumunu sağlar [22].



Şekil 1.8. 2,4,6-trikloro-s-triazin'in yapısı.

s-Triazinler genel olarak HCN'ün trimerizasyonu ile elde edilirler. Triazinlerin eldesinde farklı yöntemler uygulanır. Bunların ilki; HCN ve 1,5 katı kadar HCl' nin etkileşmesi sonucu hazırlanabilir. %55-60 verimle elde edilir [27].

İkincisi ise; Grundman 1954'de, nitrillerin asit katalizörlüğünde oluşturduğu polimerik maddenin mekanizmasını bir çeşit Diels-Alder reaksiyonu olarak belirtmiştir. 2/1 oranda nitril ve HCl arasındaki reaksiyon sonucu; Trialkil Siyanürat elde etmiştir [22, 27].



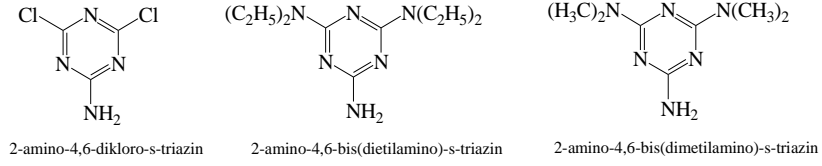
Reaksiyon 1.10. s-Triazin sentezi yöntemleri.

s-Triazin çekirdeğinin kararlılığını 82,5 kcal/mol rezonans enerjisi olarak Pauling tarafından hesaplanmıştır. Benzen için bu değer sadece 36 kcal.mol⁻¹ bulmuştur. Üç karbon atomuyla yer değiştiren azot, halka elektronlarının sayısında artışa neden olmaktadır ki muhtemelen yüksek rezonans enerjisinin bir sonucudur. Bu şekilde her azot 2 fazla elektronu s-triazin halkasına sunar. Altı adet bağ yapmamış elektron ile 3 π -elektrona sahip olur. s-Triazin azot atomlarından dolayı elektron yoğunluğu benzene göre daha fazladır. Bu durum kararlılığa fazlasıyla etki eder. Rombohedral yapıda kristallenir, oldukça yüksek oranda ışığı yansıtır. s-Triazin erime noktası 86 °C, kaynama noktası 114 °C olduğu, aynı zamanda son derece uçucu özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir [27].

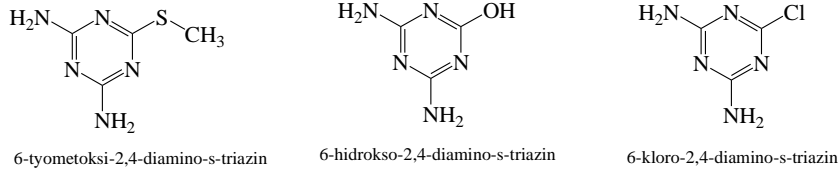
1.3.3. s-Triazin bileşiklerinin sınıflandırılması

s-Triazinlerin elementel analiz, FT-IR ve ¹H NMR spektrum sonuçlarına göre dört seri oluşturulabilir. Bunları şöyle gruplandırabiliriz (*Şekil 1.9*).

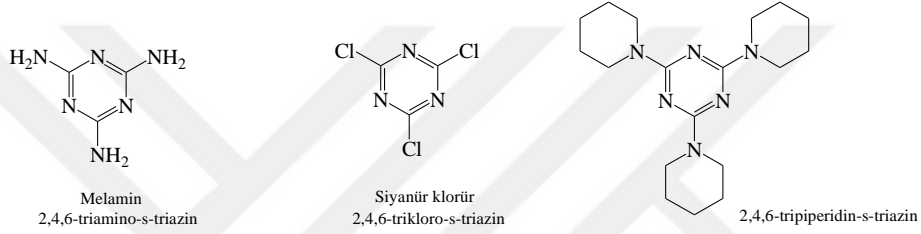
1.Seri s-triazinler: Monoamino-substitue-s-triazinler:



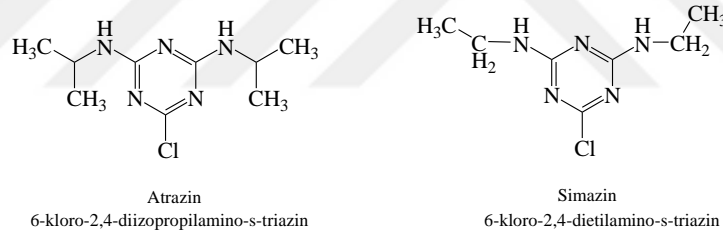
2.Seri s-triazinler: Diamino-substitue-s-triazinler:



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



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

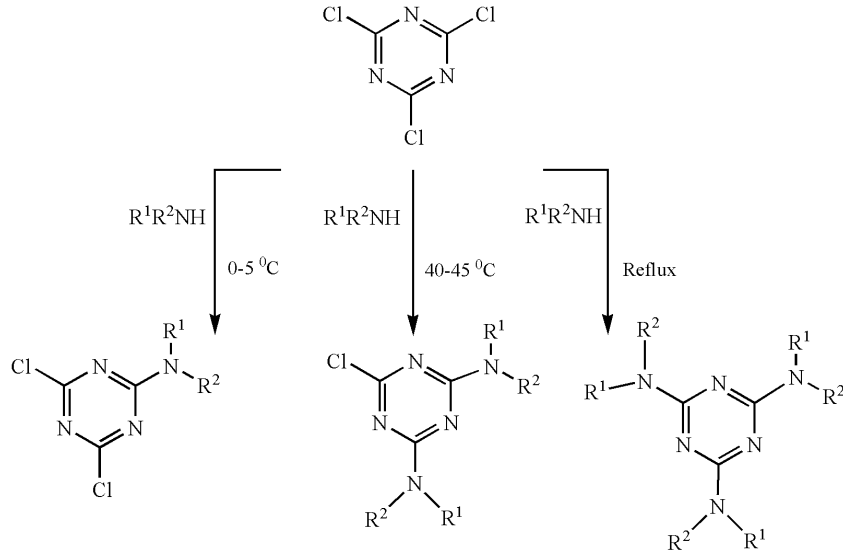


Şekil 1.9. s-Triazin moleküllerinin sınıflandırmaları.

1.3.4. Kloro-s-triazin reaksiyonları

Kloro-s-triazinler; oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Supramoleküler, makrosiklik ve kafes yapılar bunların temel bileşenleri olarak örneklendirilebilir. Yapılmış olan bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Dudley ve arkadaşları, siyanürik klorürün amonyak ve aminlerle düşük sıcaklıkta (0-5 °C) bir ve 40-45°C da iki yönlü yer değiştirebileceği gibi tüm klor atomlarının da yüksek sıcaklıklarda yer değiştirebileceğini ileri sürmüşlerdir.



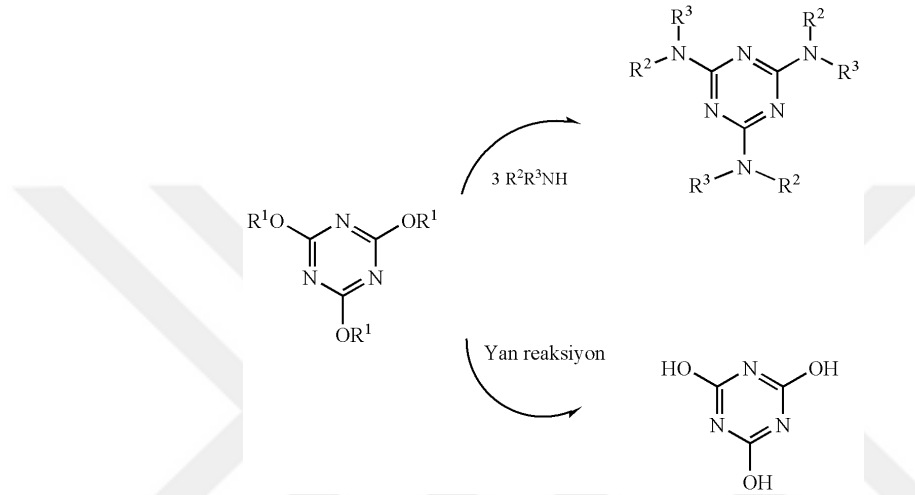
Reaksiyon 1.11. Syanürik klorürün amonyak ve aminlerle bir, iki ve üç yönlü yer değiştirmesi.

Suyun çözücü olarak kullanımı klorotriazinlerin hidrolizi için önemli bir sebep değildir. Bu durum ürünün elde edilmesinde kolaylık sağlar. Genelde süstitüe melaminlerin oluşumu 80-100 °C de gerçekleşmektedir [28].

Banks ve arkadaşları tarafından ilk olarak 2-alkoksi-4,6-diamino-s-triazinler geniş bir seri şeklinde sentezlenmiştir. Benzer araştırmalar Hofmann tarafından da gerçekleştirilmiştir. Alkol ortamında kloro-s-triazinlerin sodyum alkoksit ile reaksiyonu gerçekleşmiştir. Alkolle kloro-s-triazinlerin reaksiyonunda sıvılaştırılmış olarak kuru HCl yada Na₂CO₃ kullanımından bahsetmişlerdir. Hofmann metodu ile çalışılarak s-triazin türevleri Dudley ve arkadaşlarının çalışmalarında 2,4-dimetoksi-6-anilin-s-triazin ve 2-amino-4,6-dimetoksi-s-triazin sentezlenmiştir. 2-alkoksi-4,6-diamino-s-triazin ise Banks ve arkadaşları tarafından belirlenen yöntemle sentezlenmiştir ve aynı sonuçlara ulaşılmıştır.

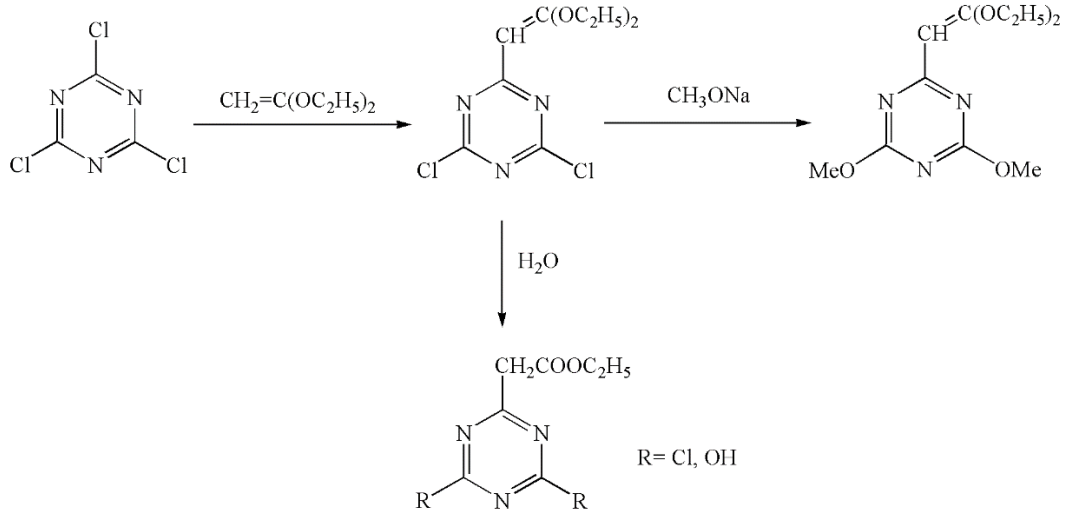
Kloro-s-triazinlerin klor atomlarının süstitüsüyonu iki etkiye dayanmaktadır. Bunlar uygun sıcaklık ve baz kullanımudur. Alkoksi atomlarının klor atomlarıyla süstitüsüyonu basamak basamak gerçekleşir. İyi bir verimle 2,4-dikloro-6-metoksi-s-triazin ve 2-kloro-4,6-dimetoksi-s-triazin uygun sıcaklıkta sodyum bikarbonatın alkoldeki çözeltisi ile syanürik klorürün reaksiyonu gerçekleşmiştir. Bunun yanında 2-alkoksi-4-amino-6-kloro-s-triazine, sodyum karbonatın allil alkoldeki karışımı ile 2-amino-4,6-dikloro-s-triazinden elde edilmiştir [28].

Trietil siyanüratın etoksi grupları 170-180 °C’de sulu amonyak ile yer değiştirilebilir. Trialkil siyanüratlar ve alkil eterler ya da esterler siyanür klorürden de elde edilebilir, fakat bu ürünün bu yolla elde edilmesi zor ve etkisizdir. Alkoksi-s-triazinlerin N-sübstitüe amino-s-triazin aminlerle net bir reaksiyonu gerçekleştirilememiştir. Bir yan reaksiyon olarak hidroksi-s-triazinler meydana gelmiştir (Reaksiyon 1.12.).



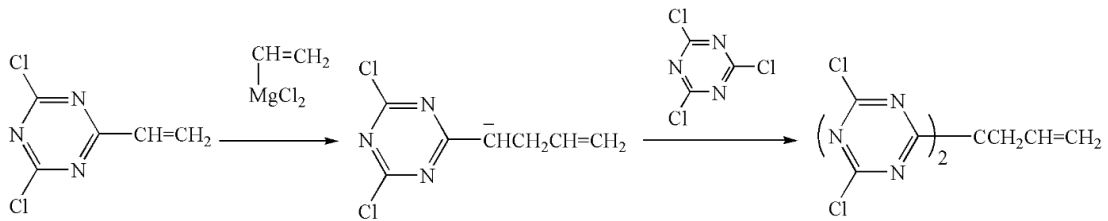
Reaksiyon 1.12. Trietil siyanüratın aminler ile yer değiştirmesi.

Siyanür klorür ve dietilasetalketon ile kuru eter ortamında oda sıcaklığında 2,4-dikloro-s-triazin-6-eton Kober tarafından sentezlenebilmiştir. Klor atomları 2 ve 4 pozisyonunda ketendietilasetat’ a etki etmezler. Bu sebeple dietilasetalketonun fazla alınarak uzun süre geri soğutucuda reaksiyona tabi tutulmuştur. 2,4-dikloro-s-triazin-6-eton nemden korunursa uzun süre muhafaza edilebilir. 2,4-Dikloro-s-triazin-6-eton neme maruz kalırsa etil-2,4-dikloro-s-triazin-6-asetat’a dönüşmektedir. Ancak bu bileşik saf olarak elde edilememiştir. Çünkü normal şartlar altında, kalan klorun bir kısmı hidroliz olmuştur. 2,4-dikloro-s-triazin-6-eton etanolla biraz ısıtıldığında etil 2,4-dihidroksi-s-triazin-6-asetat’a dönüştüğü görülmüştür. Daha sonra bu üründen etanol ortamında ve sodyum etoksit yardımıyla refluks edilerek 2,4-dihidroksi-s-triazin-6-etilasetat ve 2,4-dimetoksi-s-triazin-6-eton sentezlenmiştir [29] (Reaksiyon 1.13).



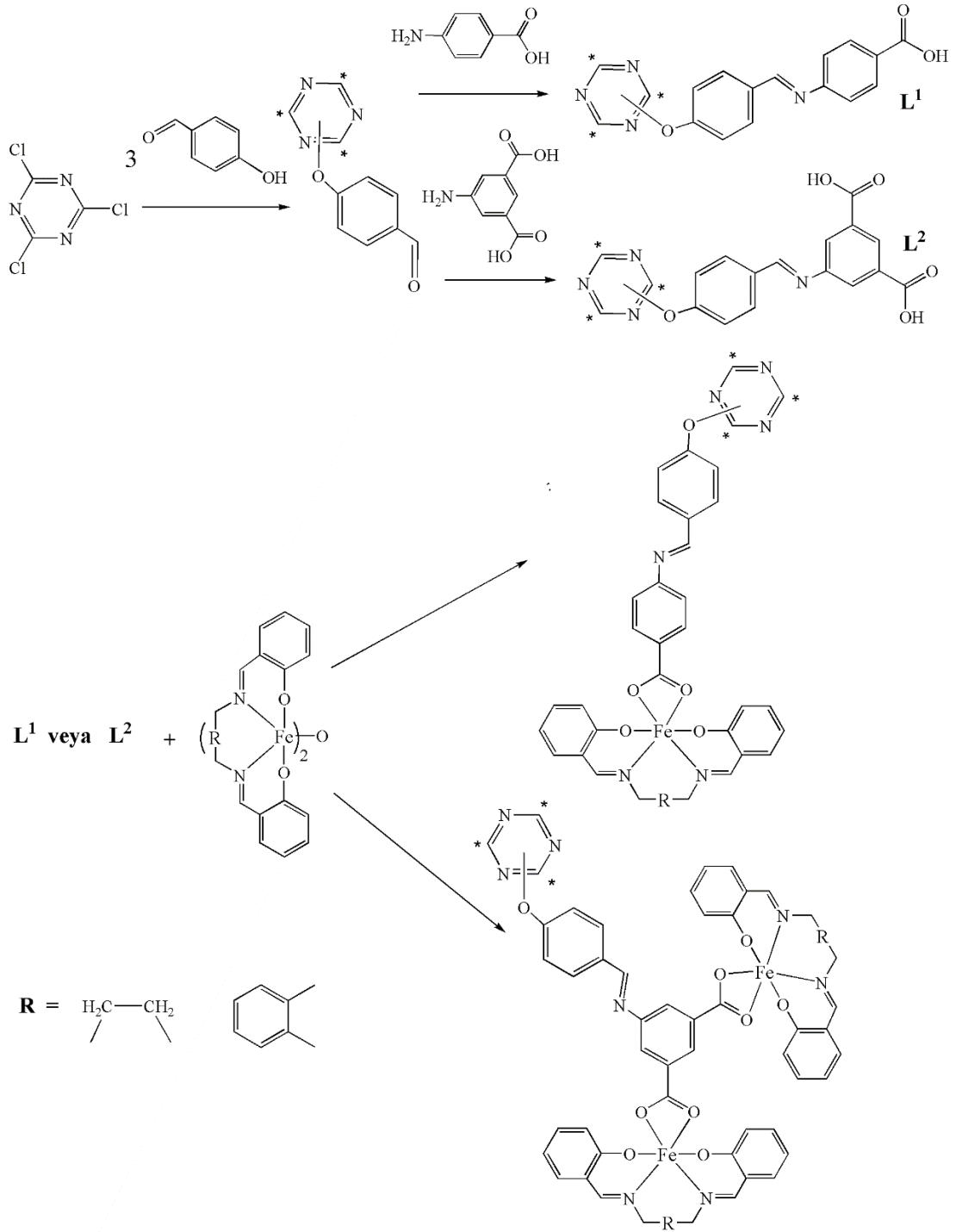
Reaksiyon 1.13. 2,4-Dihidroksi-s-triazin-6-etilasetat ve 2,4-dimetoksi-s-triazin-6-eton'un sentezi.

Kloro-s-triazin ile alkil magnezyum halojenürlerin kondensasyonu sonucu 2-alkil-4,6-dikloro-s-triazinler elde edilmiştir [30]. Bu bileşik vinilmagnezyum klorür ile $-15\text{ }^\circ\text{C}$ ' da 2,4-dikloro-6-vinil-s-triazine dönüştürülmüştür. Beklenenden yüksek bir değer olarak reaksiyon ürününün erime noktası $198\text{ }^\circ\text{C}$ olarak kaydedilmiştir. Ürünün IR bandları; 925 cm^{-1} ($\text{C}=\text{CH}_2$), 1648 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 980 cm^{-1} ($\text{C}=\text{CH}$), $1520\text{-}848\text{ cm}^{-1}$ (triazin halkası) olarak gözlenmiştir.



Reaksiyon 1.14. Kloro-s-triazin' in alkil magnezyum halojenürlerle kondensasyonu.

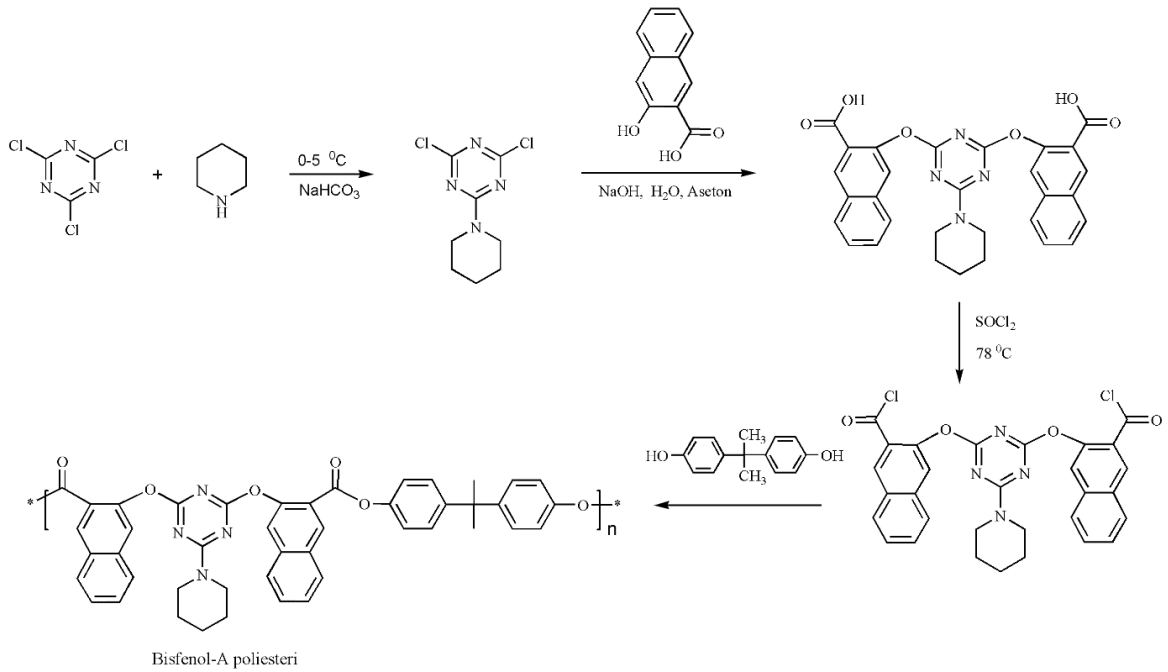
Koç ve Uçan 2007 yılında 2,4,6-tris(4-formilfenoksi)-1,3,5-triazini (tripod) başlangıç maddesi olarak kullanmışlar ve üç yönlü Schiff bazları ve onların trinükleer N,N'-bis(salisiliden)etilendiamin (SalenH_2) veya bis(salisiliden)-o-fenilendiamin (SalophH_2)şapkaklı Fe(III) komplekslerini sentezlemişlerdir. Elde ettikleri bu trinükleer komplekslerin düşük spinli ve yüksek termal dayanıklılığa sahip olduğunu kaydetmişlerdir [31].



Reaksiyon 1.15. Tripodal s-triazin komplekslerinin sentezi.

Literatür araştırmalarının sonuçları polimerlerin s-triazin temelli olanlarının ve türevlerinin 1950'lerden beri kapsamlı olarak incelendiğini ve kullanıldığını göstermiştir. Termal olarak stabil polimerler hakkında kapsamlı literatür bulunmaktadır ve bunlardaki aromatik ve heterosiklik halkalar ana zincirde birbirlerine bağlıdır. s-Triazin parçasını omurgasında

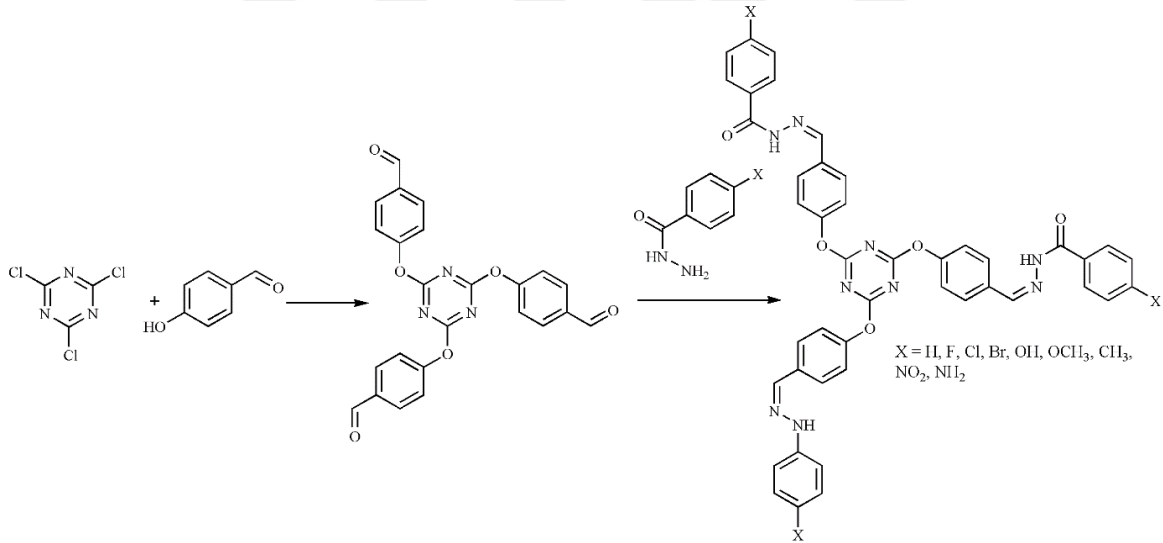
içeren bir polimer sıradışı özelliklerin kombinasyonunu sergilemek anlamında benzersiz bir yapıya sahiptir. Bunlar çözünürlükle birlikte yüksek camsı geçiş sıcaklığı ve termal stabilite gibi özelliklerdir. Yüksek molekül ağırlıklı lineer polyesterler, mükemmel özelliklere sahip sentetik elyaf özelliği gösterebilirler. Poliesterlerin sentezi, karakteristiklerinin incelenmesi, modifikasyonları ve uygulamaları kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Diasit kloridlerin diollerle polikondensasyonundan polyesterlerin lineer bir şekilde sentezi hakkında birçok çalışma mevcuttur [32].



Reaksiyon 1.16. s-Triazin bazlı bir poliester sentezine örnek.

s-Triazin merkezi taşıyan çok sayıda bileşiğin sentezinde 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin klor atomlarının çeşitli nükleofiller aracılığıyla yer değiştirme kolaylığı nedeniyle başlangıç malzemesi olarak büyük ölçüde kullanılmaktadır. Klor atomlarının kontrollü sıcaklık altında sistematik olarak değiştirilmesi, düşük maliyetli ve kolaylıkla elde edilebilen reaktiflerin hazırlanma işlemi için gereklidir. Bu reaktif mono-, di- ve tri-süstitüe s-triazinler'den oluşur ve tıbbi kimyadan materyal kimyasına kadar çok sayıda kullanışlı moleküle erişim sağlar. Son zamanlarda triazinler, fonksiyonel grupların dönüşümünde reaktifler olarak geniş kullanım alanı bulmuşlardır. Siyanürik kloridin kademeli seçimli yerdeğiştirebilmesi, triazin esaslı dendrimerlerin hazırlanmasında başarıyla kullanılmıştır. Çeşitli nükleofillere karşı siyanürik kloridin üç klor atomunun seçici reaktivitesine ilaveten, fonksiyonel grupların

1,3,5-triazin halka sistemine bağlı ikame ediciler üzerindeki reaksiyonu büyük ilgi görmüştür. Son zamanlarda aşırı dallı polimerler, s-triazin AB₂ tipi monomer yapısal birimlere eklenmiş aril ikame edicilerinde periferik fonksiyonel gruplar olarak sentezlenmiştir. Üç reaktifliğe sahip 2,4,6-Tris(4-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (Tripod) periferik aldehit grupları, katı yüzeylerin moleküler baskısı için bir kalıp ve üç helezon paket proteininin sentezi için bir kalıp olarak kullanılır. Proteazların immobilizasyonu için de ayrıca kullanılırlar. Yakın zamanda, Tripod, Schiff bazlarının, tripodal-benzimidazol ve terminal şekilli küçük monomeri terminal siyanovinilen 4-nitrofenil kollarının hazırlanması için kullanılmıştır. Tripodun tiyosemikarbazidlerle kondensasyonu tiyosemikarbazonların oluşumuna ilişkin bazı örnekler bilinmesine rağmen, bilinene göre aromatik hidrazidlerin Tripod ile reaksiyonu ile hidrazon oluşumu daha önce açıklanmamıştır ve daha fazla araştırmaya açıktır. **Reaksiyon 1.17'**de tripodun üç kat kondensasyonu ile hazırlanmış bir seri s-1, 3,5-triazin hidrazonlarına örnek gösterilmiştir [33].

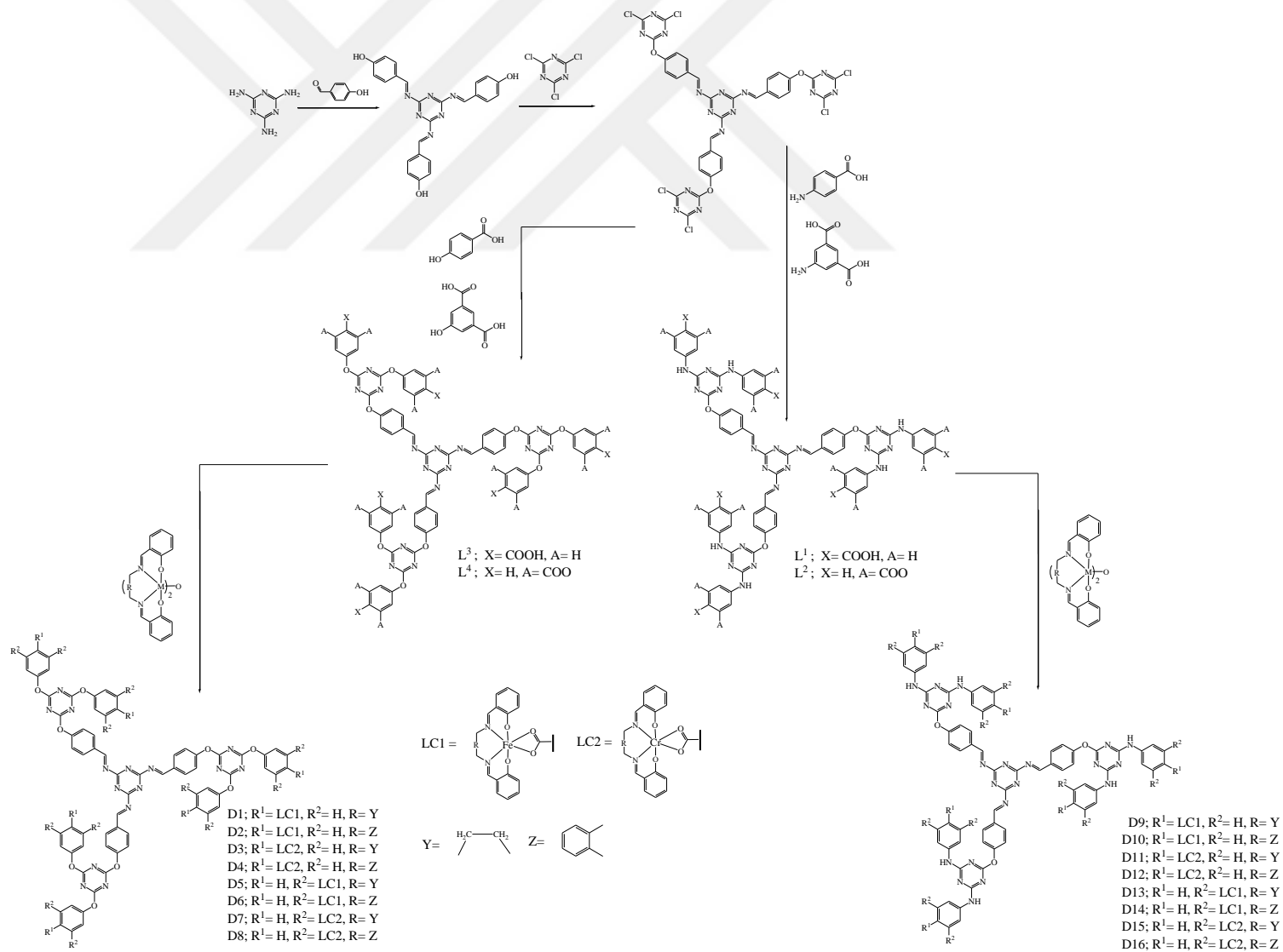


Reaksiyon 1.17. Bir seri s-(1,3,5)-triazin hidrazonlarına örnek.

Çeşitli aromatik heterosiklik polimerlerin s-triazin halkaları, endüstrideki yaygın uygulamaları nedeniyle uzun yıllardır ilgi çeken ana zincirlerdir. s-triazin halkalarına dayanan polimerler daha yüksek termostabilite ve ilginç elektriksel özellikler gösterir. Tipik bir s-triazin bazlı polimer olan melamin-formaldehit reçinesi, yapısal yapıştırıcılar, yangın geciktirici fiberler için öncü ve cam elyaf takviyeli kompozitler için matris reçinesi gibi pek

çok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Öte yandan, p-konjüge-s-triazin esaslı polimerler veya makromoleküller iyi optoelektronik özellikler sergilerler ve organik ışık yayma olarak kullanılabilirler (diyot (OLED) ve ışık kılavuzu malzemeleri gibi) [34, 35, 36]. Son yıllarda bu polimerler, s-triazin halkasının simetrisine dayanan gözenekli polimerlerin yapımı için kullanılmıştır. Bu gibi s-triazin bazlı gözenekli malzemelerin, gazların ayrılması için gerekli materyaller olarak potansiyel uygulamaları olabilir. Birçok durumda, yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin üretilmesi için katalizörler gereklidir. Bir uygulama açısından bakıldığında, katalizörlerin kalıntıları polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Bu nedenle doğrudan termo-çapraz bağlanabilir triazin polimerlerinin geliştirilmesi zaruridir. Propargil-eterin sıklıkla kullanılan bir termokros-bağlantılı grup olduğu belirtilmektedir. Propargil-eter içeren polimerler, yüksek termostabilite, düşük nem emme ve düşük dielektrik sabiti gösteren çapraz bağlanmış ağlara kolaylıkla dönüştürülebilir. Özellikle, polimerlerin termo-çapraz bağlanma reaksiyonu sırasında hiçbir uçucu yan ürün üretilmez. Propargil-eter grubunun bu özelliği hem s-triazin hem de propargil-eter birimleri içeren molekülleri tasarlamamıza olanak verir [37].

Melamin merkez olarak kullanılarak dentrimerik ligandlar ve onların multi nükleer Salen ve/veya Salophen şapkalı Fe(III)/Cr(III) kompleksleri Uysal ve Koç tarafından 2010 yılında sentezlenmiş ve yapıları aydınlatılmıştır. Elde ettikleri dendrimerik Fe(III) komplekslerin düşük spinli oldukları rapor edilmiştir [38, 39].



Reaksiyon 1.18. Bazı dentrimerik komplekslerin sentezi.

1.4. Kaynak Araştırması

Singhal ve Syamal, 1981 yılında, Salisilaldehit, 5-klorosalisilaldehit, 5-bromosalisilaldehit, 5-nitrosalisilaldehit, 3,5-diklorosalisilaldehit, 4-metoksi-salisilaldehit, 5-metoksisalisiladehid, 3-etoksi-salisilaldehit'ten hazırlanan Schiff bazlarının birkaç yeni dioksouranium (VI) kompleksinin sentezini tarif etmişlerdir [19].

Patel ve arkadaşları, 2000 yılında yüksek molekül ağırlıklı lineer polyesterlerin, mükemmel özelliklere sahip sentetik elyaf özelliği gösterebildiğini bildirmiştir. Poliesterlerin sentezi, karakteristiklerinin incelenmesini, modifikasyonlarını ve uygulamalarını kapsamlı bir şekilde incelemişlerdir. Araştırmalarında sentez, karakterizasyon ve fiziko-kimyasal özellikleriyle birlikte arayüzeyle sentezlenen birkaç polyesteri, 2- (N-piperidin) -4,6-bis-(naftoksi-3-karbonilklorür) -s-triazin (PNCCT), her biri birkaç aromatik diol içeren bisfenol-A(BPA), bisfenol-C (BPC), bisfenol-S (BPS), phenaftalin (Ph), katekol (C), resorsinol (R), hidrokuinon (Hq), etilen glikol (EG) ve 1,4-bütandiol (Bu-1,4)'ü sentezlemiş ve belirtmişlerdir [32].

Srinath ve arkadaşları, 2012 yılında yıldız şekilli hidrazonlar üzerine çalışmalarının devamı olarak, Tripod'un üç yönlü kondensasyonu ile hazırlanan bir seri olan 1,3,5-triazin hidrazonların sentezi, karakterizasyonu ve in-vitro insan karaciğer karsinom hücre hattına (HepG2) ve insan serviks karsinom hücre hattına (HeLa) karşı p-ikameli benzoik hidrazitler ile anti-kanser etkinliğini sunmuşlardır. Triazin iskelesinin, terapötik maddeler olarak geniş biyomedikal değeri olan biyolojik olarak ilgili moleküllerin tasarımı için temel sağladığını göstermişlerdir ve bazı triazin türevlerinin güçlü biyolojik etkinliğe sahip olduğunu bildirmişlerdir [33].

Gembicky ve arkadaşları, 2000 yılında, Pentadentat ligand olan ${}^5\text{LH}_2 = \text{saldptn} = \text{N}$, Np-bis(1-hidroksi-2-benziliden)-1,7-diamino-4-azaheptan ve 1,7-diamino-4-azaheptan arasındaki bir Schiff baz yoğunlaşmasıyla ilgili salisilaldehitten hazırlamışlardır. Bu sistemlerinin manyetik duyarlılık ölçümleri ve Mössbauer spektrumları ile kanıtlandığı gibi on iki eşlenmemiş elektrona ($S = 6$) sahip yüksek-spin molekülleri sınıfına ait olduğunu belirtmişlerdir [41].

Uysal ve Koç 2016 yılında melamini önce 4-karboksibenzaldehit ile ve sonra oluşan ürünü dopamin ile reaksiyona sokarak üç yönlü simetrik oligomer sentezlemişler ve sentezledikleri bileşiği salen, salpropen ve salophen kapatma komplekslerini elde etmişlerdir elde ettikleri oligomer komplekslerin manyetik ve termal özelliklerini kapsamlı olarak araştırmışlardır [43].

Koç ve Uysal, 2011 yılında siyanürik klorür ile 4-hidroksi benzaldehitin reaksiyonundan tripodal 4-formilfenoksi-s-triazin türevi (TRİPOD) elde etmişler ve elde ettikleri bu bileşiği 4-aminofenilasetik asit ile reaksiyona sokarak 2,4,6-tris(4-karboksimetilenfenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin elde etmişler ve bu yeni ligandın salen ve salophen gibi başlangıç kompleksleri ile reaksiyonundan tripodal trinükleer ketooksim komplekslerini elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu komplekslerin yapılarını elementel analiz, FT-IR, ¹H NMR ve LC-MS spektroskopisi, termal analiz ve manyetik susseptibilite ölçümleri vasıtasıyla aydınlatmışlardır [44].

Uysal ve arkadaşları 2012 yılında, bazı melamin temelli makromoleküler Schiff bazı komplekslerinin manyetik ve termal davranışlarını gözlemlemişlerdir. Bu amaçla melamin ile 4-karboksibenzaldehit veya 4-hidroksibenzaldehit'in reaksiyonu ile tripodal ligandları sentezlemişlerdir. Bununla birlikte 16 yeni trinükleer Fe(III), Cr(III), Mn(III) ve Al(III) komplekslerini, [tris-(4-karboksibenzimino)-1,3,5-triazin] veya tris-(4-hidroksibenzimino)-1,3,5-triazin] ligantlarını pentadentat Schiff bazı olan N,N'-bis(1-hidroksi-2-benziliden)-1,7-diamino-4-azaheptan veya N,N'-bis(salisilidene)piridin-2,6-diamin ile reaksiyona sokarak sentezlemişlerdir. Ligand ve komplekslerin karakterizasyonunu elementel analiz, ¹H NMR ve FTIR ile belirlemişlerdir [45].

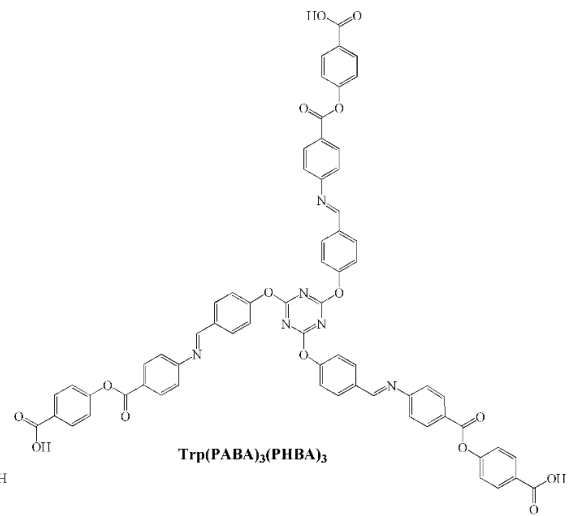
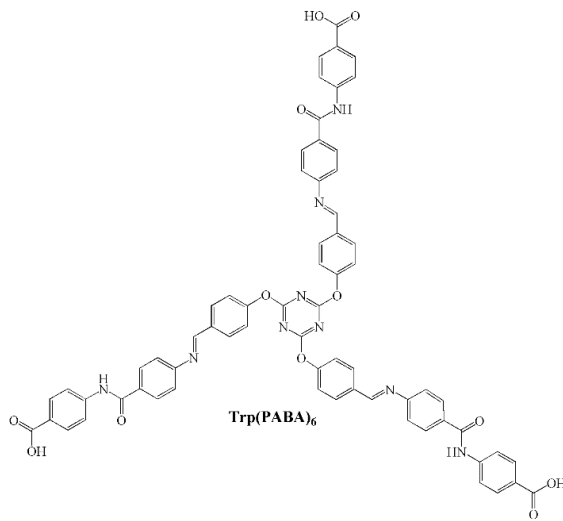
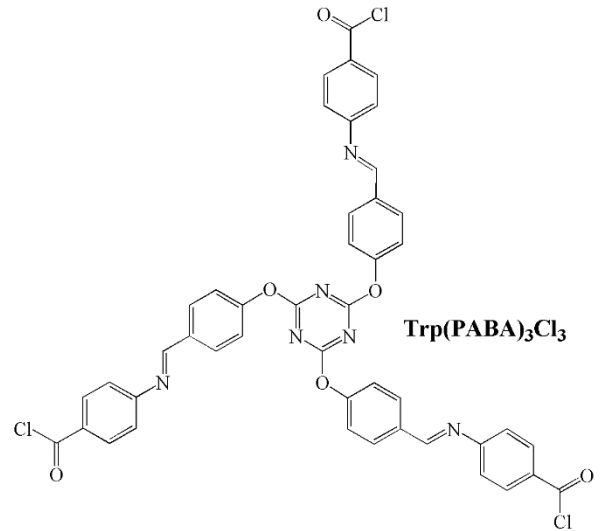
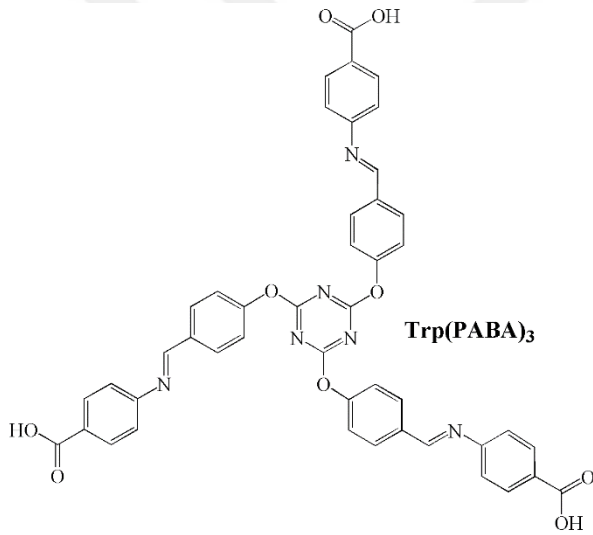
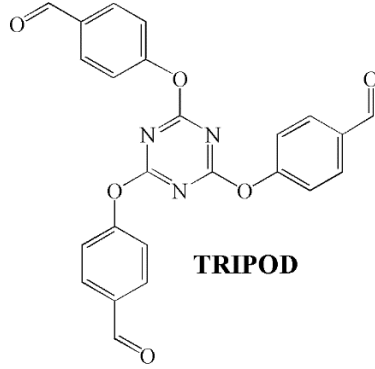
Uysal ve Uçan 2009 yılında, melamin ve 3,4-dihidroksibenzaldehitin reaksiyonundan tripodal bir ligand elde etmişler ve bu ligandın salen ve salophen gibi başlangıç kompleksleri ile reaksiyonundan tripodal trinükleer katekol komplekslerini elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu komplekslerin yapılarını elementel analiz, FT-IR, ¹H NMR ve LC-MS spektroskopisi, termal analiz ve manyetik susseptibilite ölçümleri vasıtasıyla aydınlatmışlardır [46].

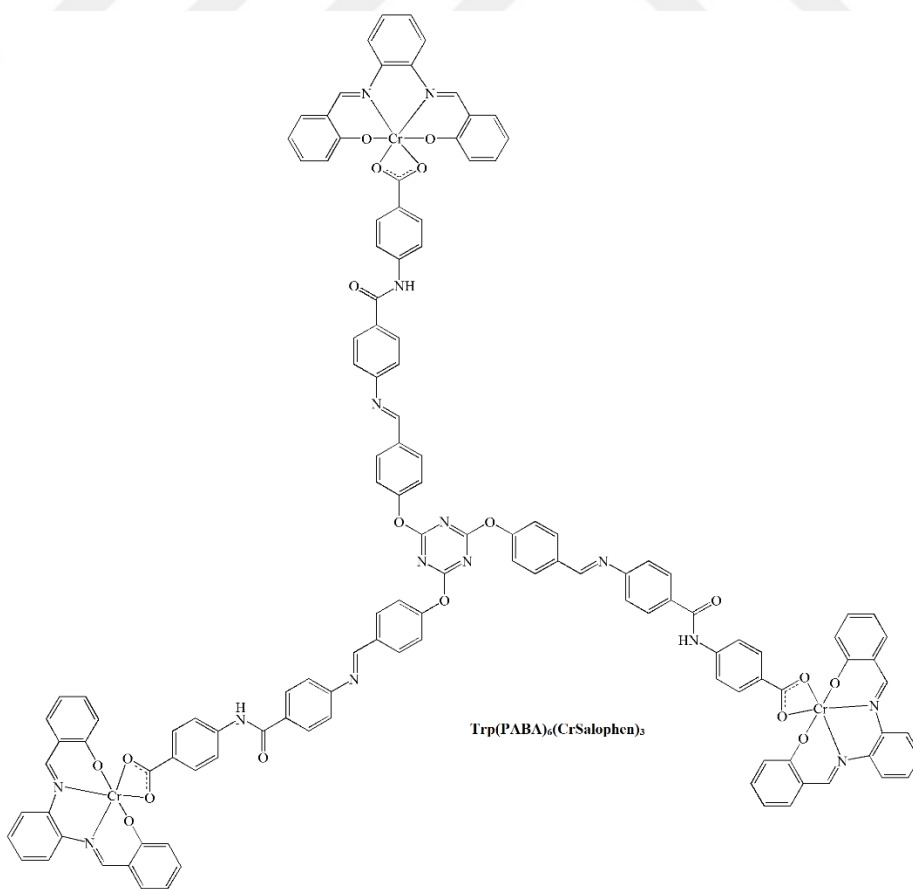
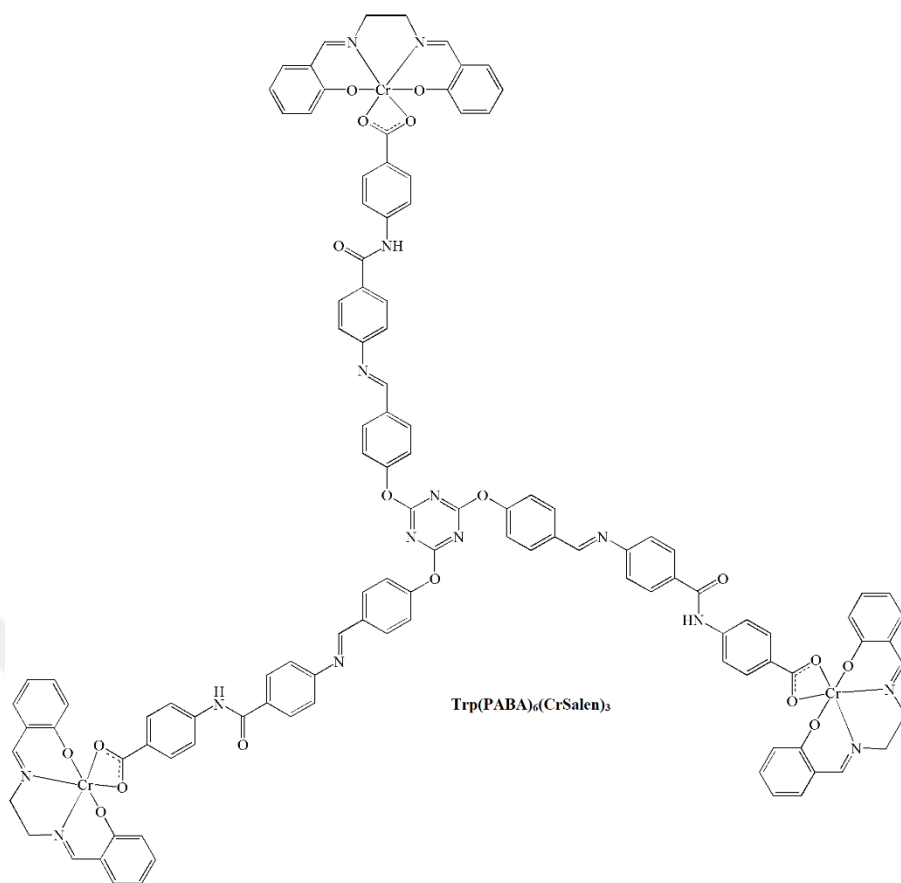
Uysal ve Uçan 2009 yılında, melamin ve 4-karboksibenzaldehitin reaksiyonundan tripodal bir ligand elde etmişler ve bu ligandın salen ve salophen gibi başlangıç kompleksleri ile

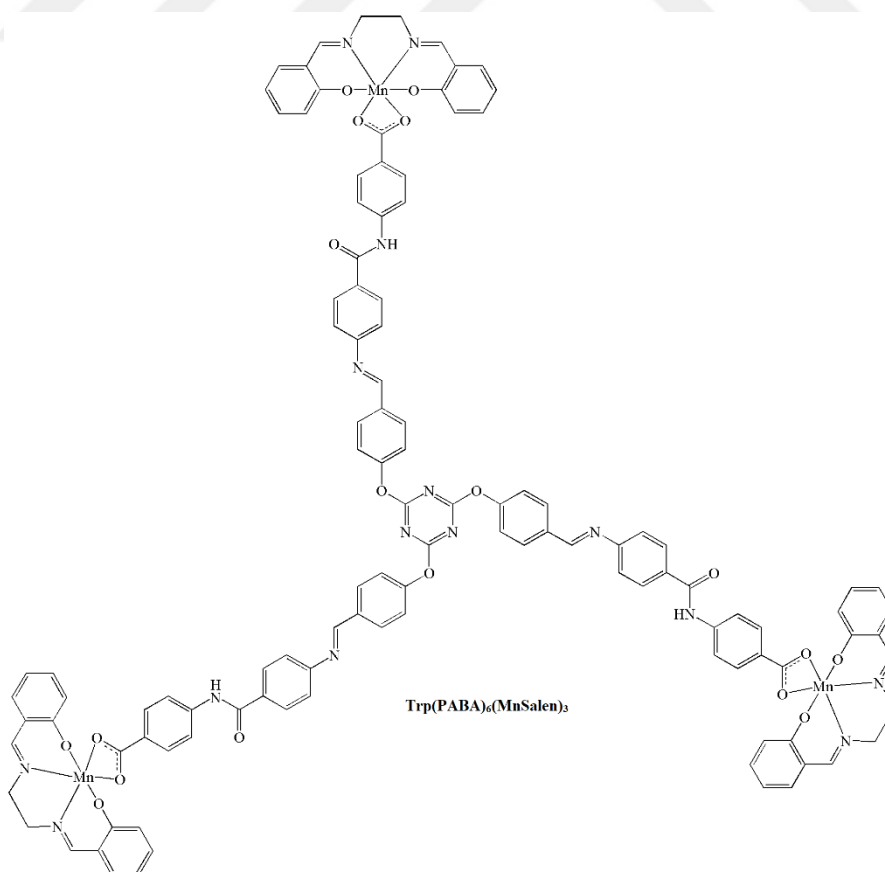
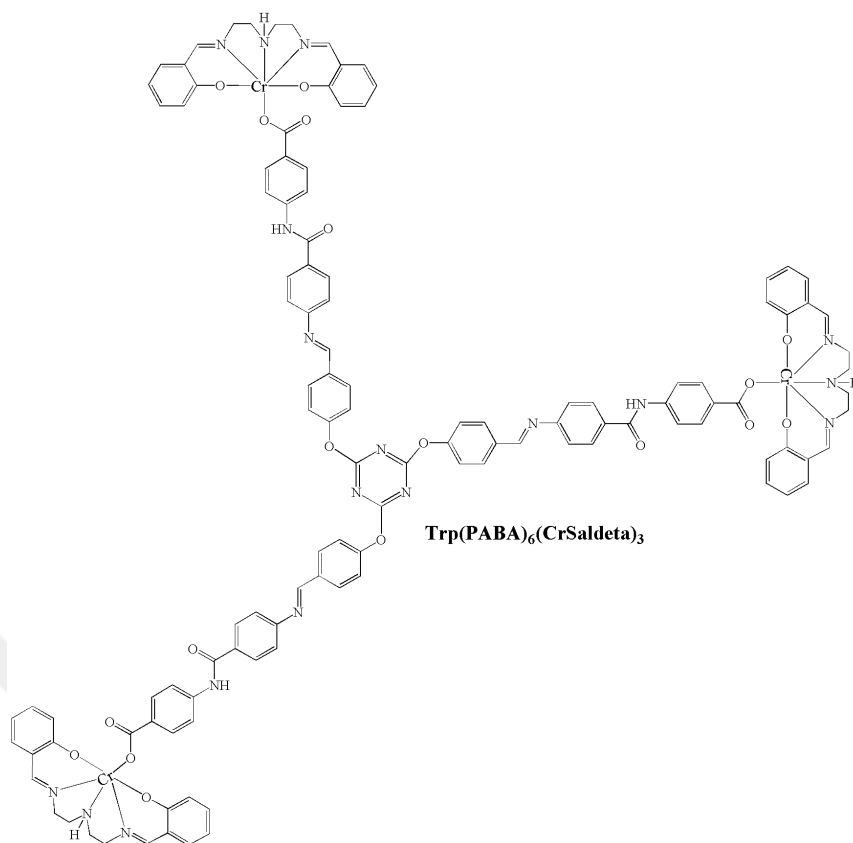
reaksiyonundan tripodal trinükleer kompleksler elde etmişlerdir. Elde ettikleri bu komplekslerin yapılarını elementel analiz, FT-IR, ¹H NMR ve LC-MS spektroskopisi, termal analiz ve manyetik susseptibilite ölçümleri vasıtasıyla aydınlatmışlardır [47].

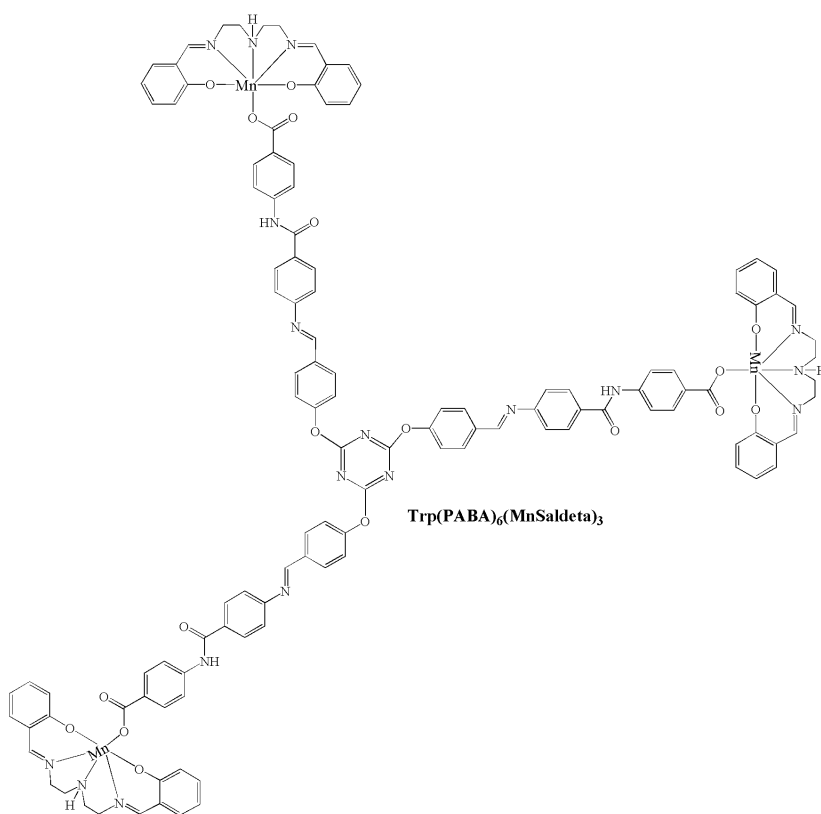
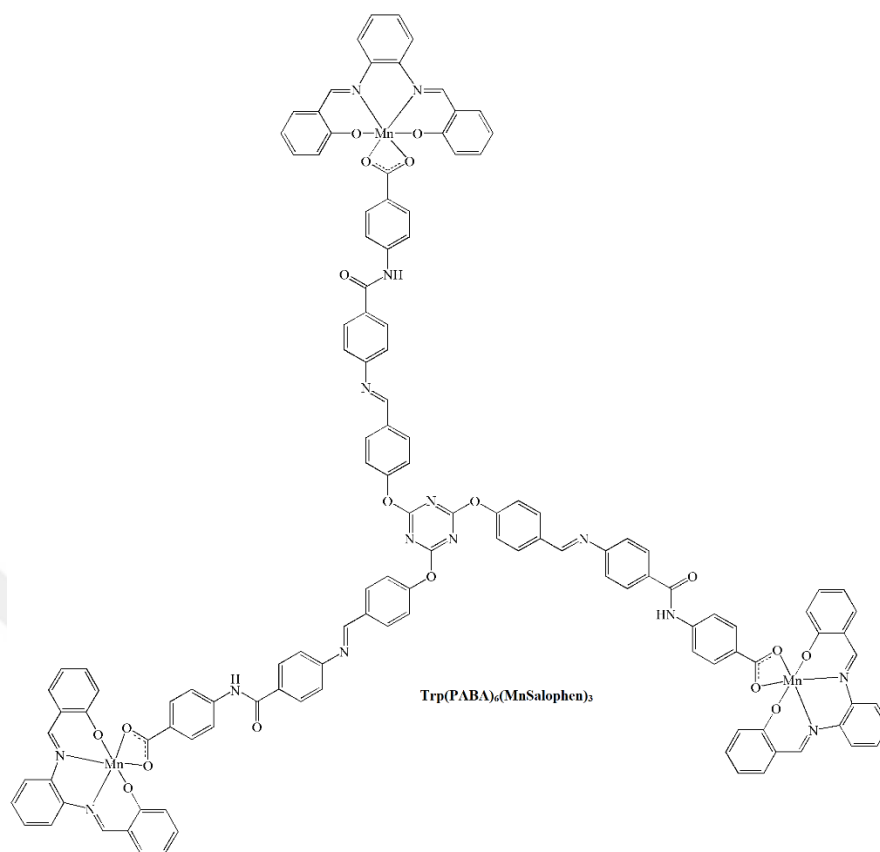
Uysal ve Kurşunlu 2011 yılında, melamin ile 4-hidroksi benzaldehiti reaksiyona sokarak 3 yönlü triazin tabanlı bileşiği sentezlemiştir ve daha sonra 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde ve 2-bromoethanamin' in reaksiyonundan (E)-4-Bromo-2-((2-bromoethylimino)methyl) phenol hydrochloride elde etmişlerdir. Bu melamine merkezli tripodal Schiff bazının geçiş metali tuzlarıyla reaksiyonundan Tripodal metal komplekslerini elde etmişlerdir. Bu komplekslerin yapıları elementel analiz, FT-IR, ¹H NMR ve LC-MS spektroskopisi, termal analiz ve manyetik susseptibilite ölçümleri vasıtasıyla aydınlatılmıştır [48].

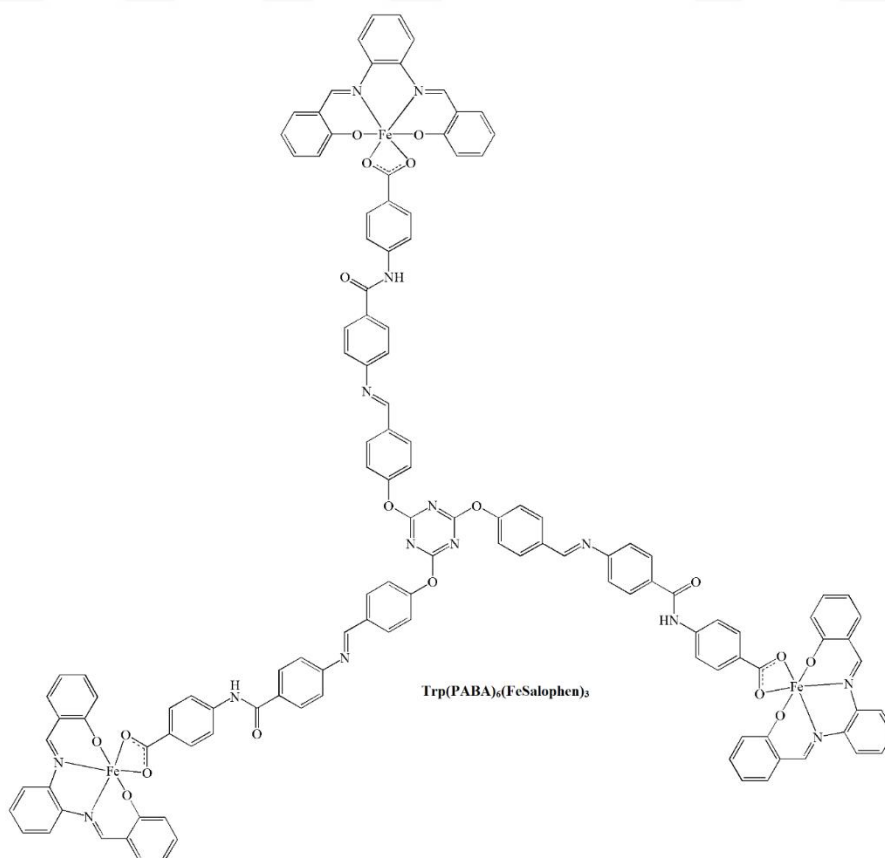
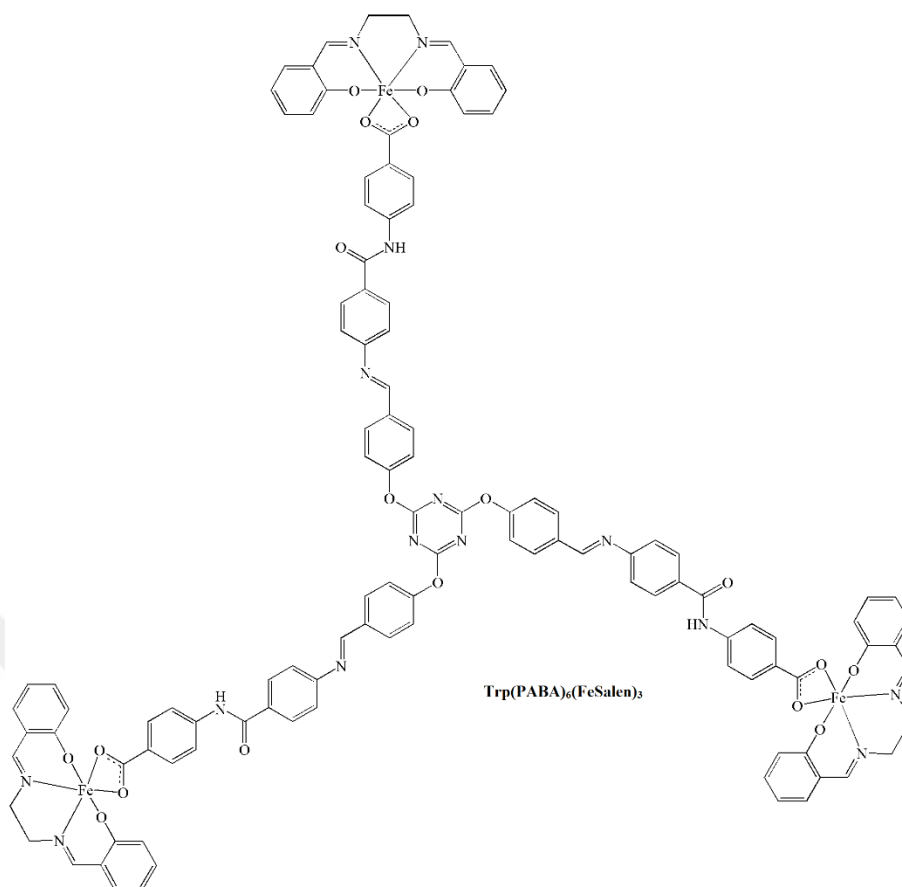
1.5. Çalışmada Sentezlenen Tüm Ligand ve Komplekslerin Açık Formülleri

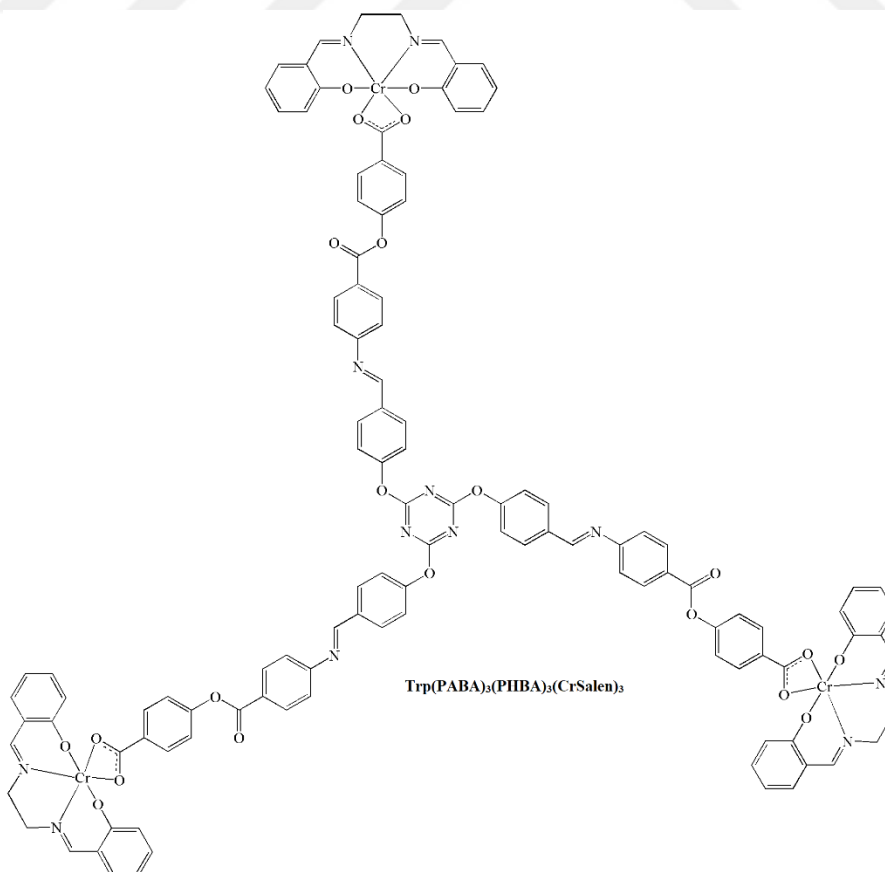
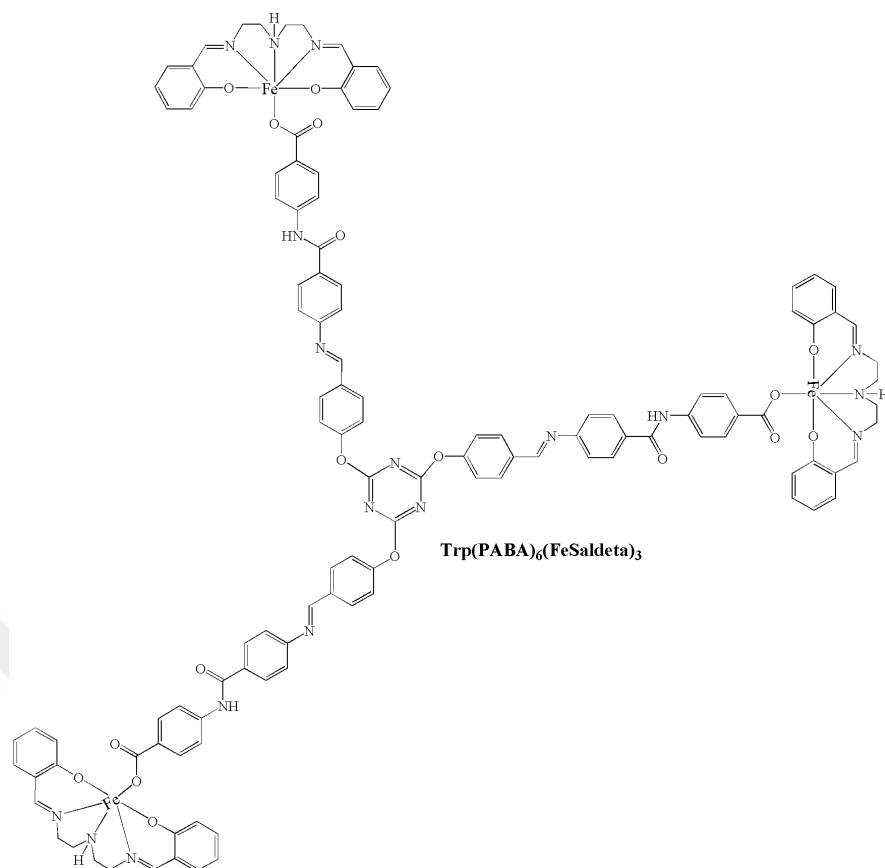


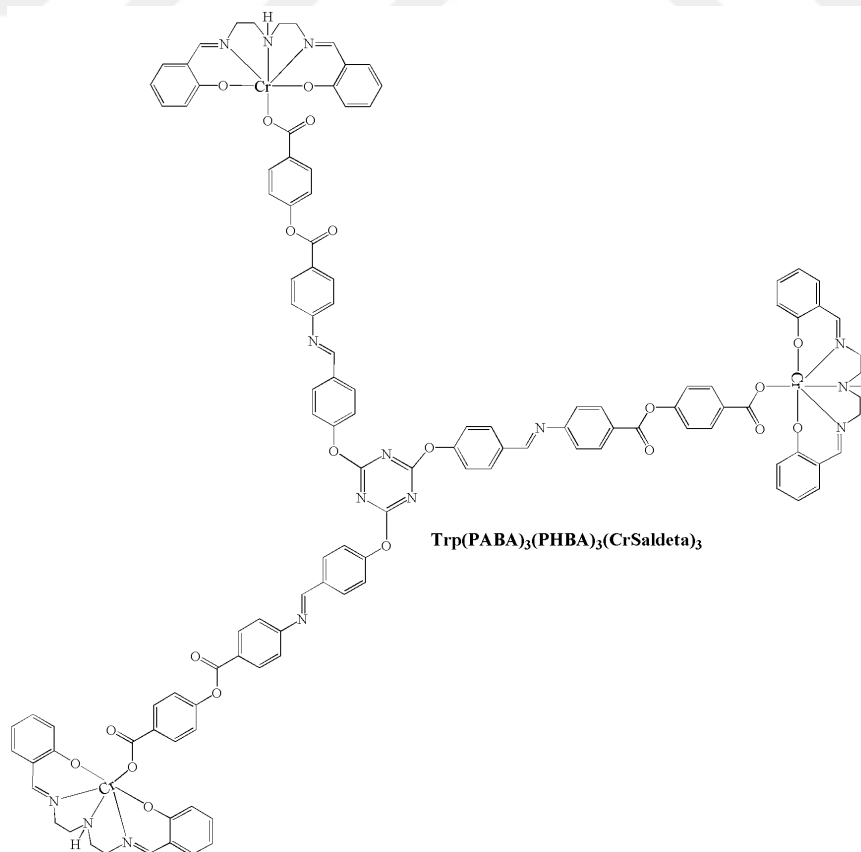
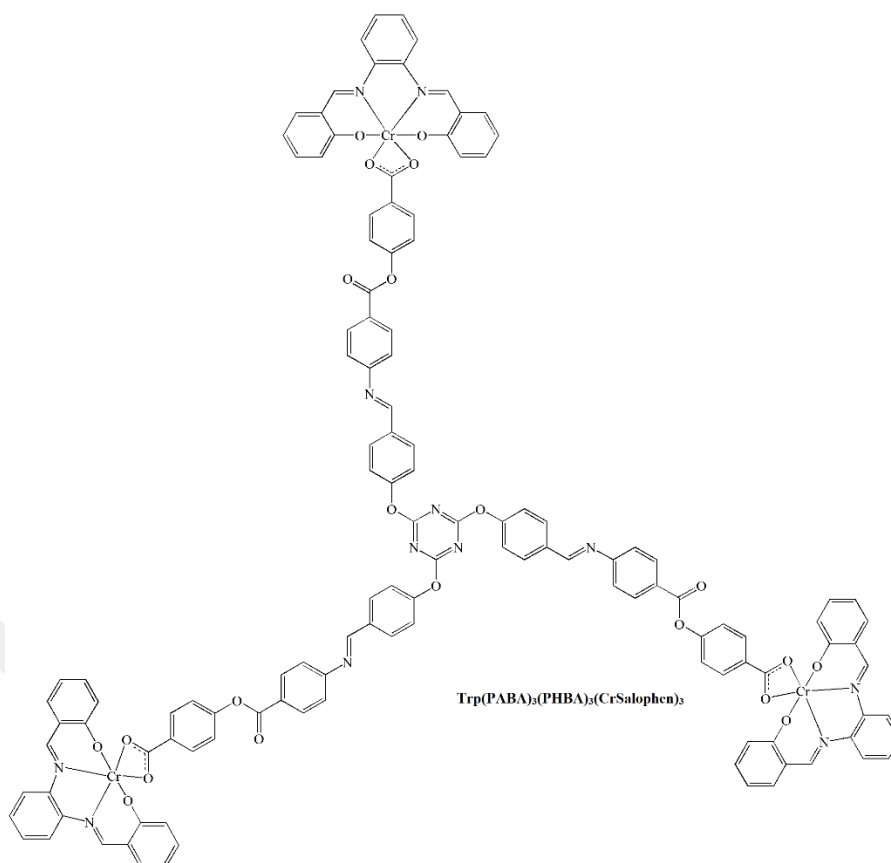


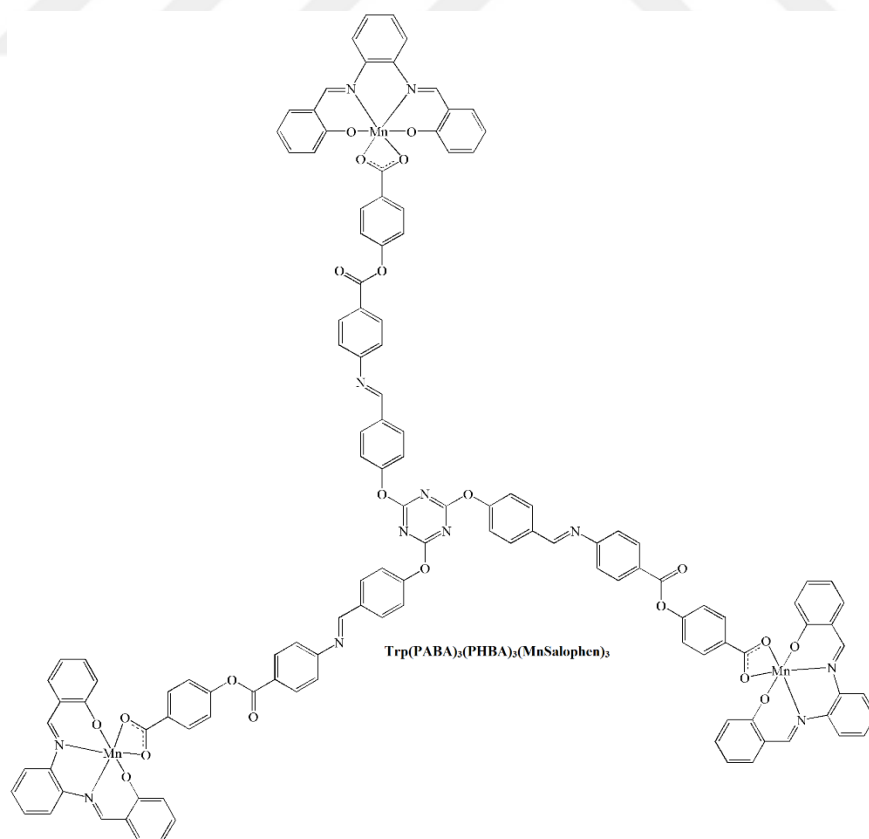
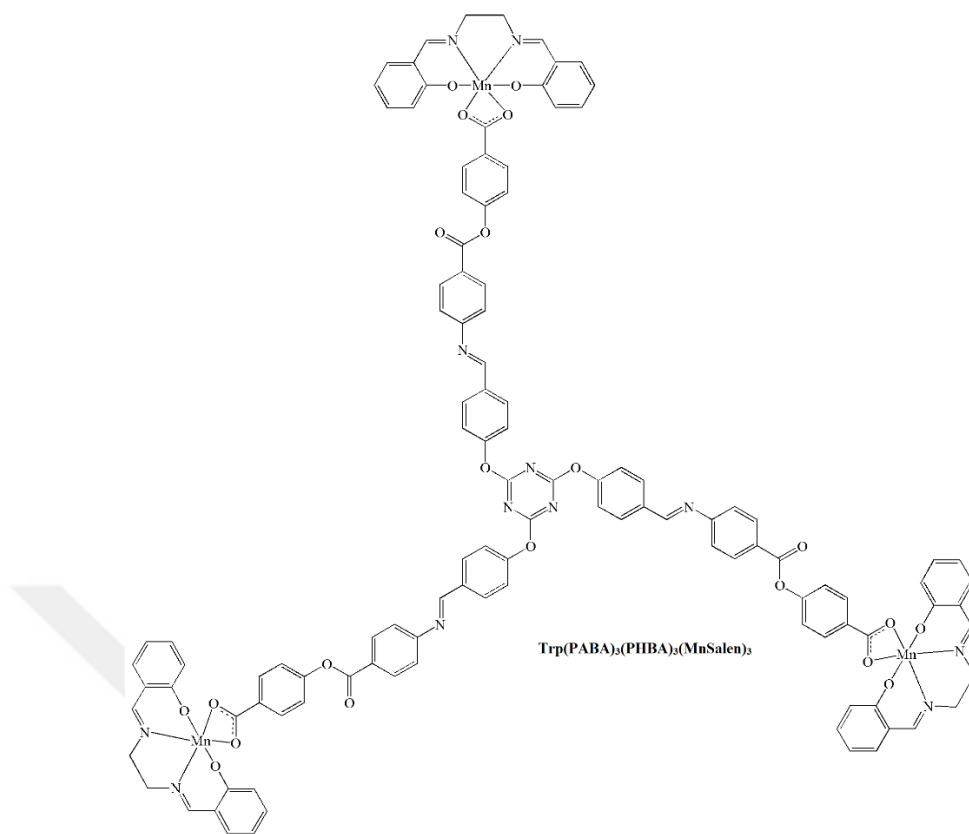


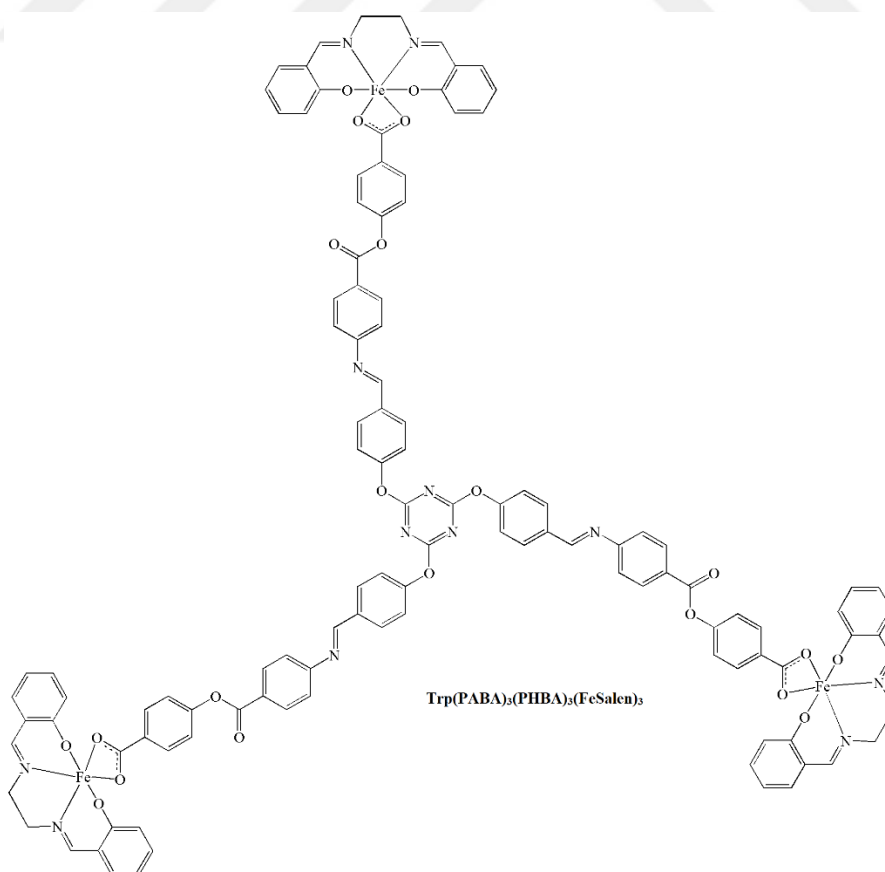
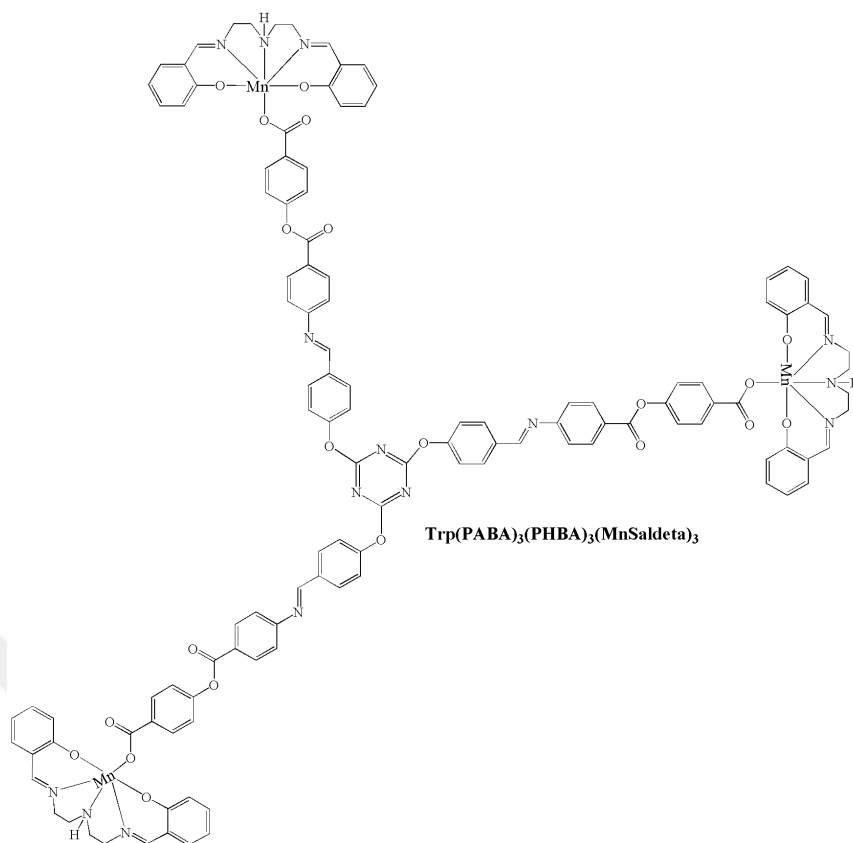


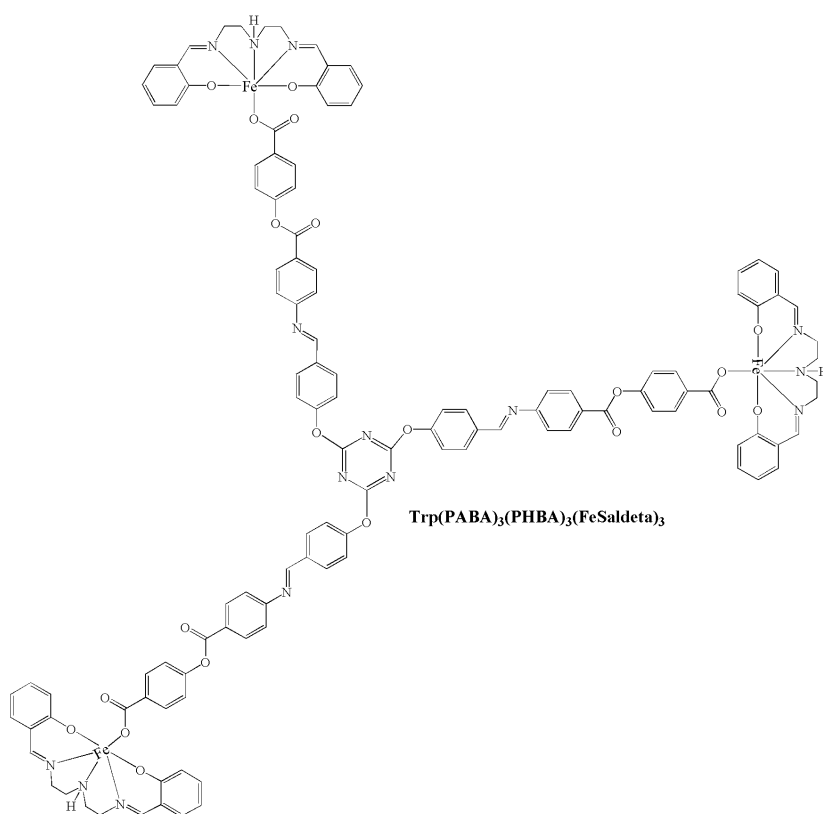
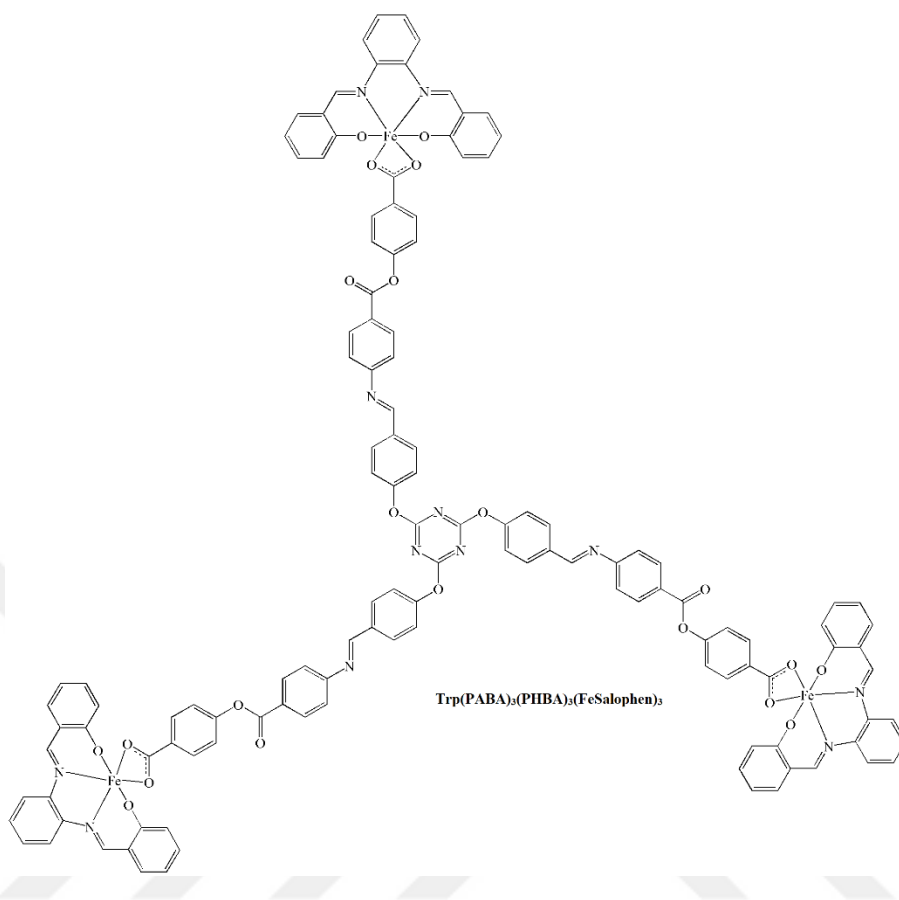












BÖLÜM 2

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışma Karabük Üniversitesi Bilimsel Araştırma Fonu (Proje No: KBÜBAP-17-YL-035) tarafından desteklenmiştir.

Bu çalışmada sentezlenen bileşiklerin NMR spektrumları Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında Agilent Annual Refill (400 MHz) cihazında alınmıştır. Bileşiklerin kütle spektrumları Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkezi araştırma laboratuvarında Thermo TSQ Quantum Access cihazında ESI (+) metodu kullanılarak alınmıştır. Bileşiklerin elementel analizleri (C, H, N) LECO 932 CHNS (Leco-932, St. Joseph, MI, USA) cihazında yapılmıştır. Sentezlenen kompleks bileşiklerin FTIR spektrumları Necmettin ERBAKAN Üniversitesi Ahmet KELEŞOĞLU Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Anabilim Dalında Thermo SCIENTIFIC NICOLET İS5 marka cihazda İD5 ATR aparatı kullanılarak alınmıştır. Bileşiklerin UV spektrumları Karabük Üniversitesi MARGEM de Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis spektrofotometresinde yapılmıştır. Bileşiklerin TGA-DTA analizleri Karabük Üniversitesi MARGEM de HITACHI marka STA7300 model Thermal Analysis System cihazında yapılmıştır. Komplekslerin magnetik susseptibilite ölçümleri Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesinde, kalibrant olarak Hg[Co(SCN)₄] ile Gouy metodu kullanılarak Sheerwood Scientific MX Gouy cihazında gerçekleştirildi. Komplekslerdeki metal miktarları Varian, Vista AX CCD Simultaneous model ICP-AES spektrofotometre ile tespit edildi.

Bu çalışmada kullanılan siyanürik klorür (sigma), 4-hidroksibenzaldehit (Aldrich), 4-aminobenzoik asit (Sigma), 4-hidroksibenzoik asit (Sigma), tyonil klorür (Sigma), etilendiamin (Merck), 1,2-fenilendiamin (Merck), dietilentriamin (Merck), demir(III) klorür (Merck), mangan(II) klorür (Merck), alüminyum klorür (Merck), krom(III) klorür hekzahidrat (Merck), sodyum karbonat (Merck), potasyum karbonat (Merck), sodyum bikarbonat (Merck), hidroklorik asit (Merck), çözücülerden benzen (Merck), asetonitril

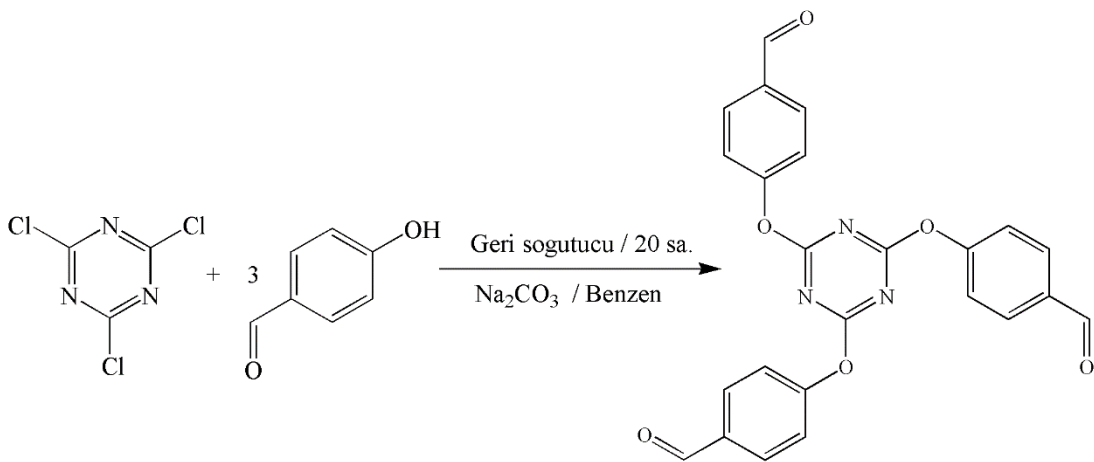
(Merck), etanol (Merck), metanol (Merck), aseton (Merck), n-hekzan (Merck), etil asetat (Merck) firmalarından satın alınmıştır.

Başlangıç kompleksi olarak kullandığımız [(FeSalen)₂O] [40], [(FeSalophen)₂O] [40], [(CrSalen)₂O] [40], [(CrSalophen)₂O] [40], [(MnSalen)₂O] [40], [(MnSalophen)₂O] [40], [(FeSaldeta)]Cl [41], [(CrSaldeta)]Cl [41], [(MnSaldeta)]Cl [41] literatürde tarif edildiği gibi sentezlenmiştir.

2.1. 2,4,6-Tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TRIPOD) Sentezi (1)

2,4,6-Tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin literatürde bahsedildiği gibi aşağıdaki şekilde sentezlenmiştir.

p-Hidroksibenzaldehit (1.6 g, 1.31×10^{-2} mol, %30 fazlasıyla) ve siyanürik klorür (0.6 g, 3.25×10^{-3} mol), 50 mL benzen içerisinde bulunan 10 g Na₂CO₃ süspansiyonu üzerine ilave edilir. Karışım 20 saat geri soğutucu altında 80 °C da karıştırılır. Karışım soğutulur ve katı süzülerek ayrılır, sıcak etil asetat ile iki kere yıkanır. Süzüntü, %10'luk Na₂CO₃ ile iki defa ve su ile bir defa ekstrakte edilir. Organik faz, susuz Na₂SO₄ ile kurutulur, elde edilen susuz organik faz ısıtılarak koyulaştırılır. Oluşan beyaz çökelek 20 mL etil asetat ile kristallendirilir (EN: 174-176 °C; verim: %81), (Lit: EN: 174 °C; verim: %85) [42].

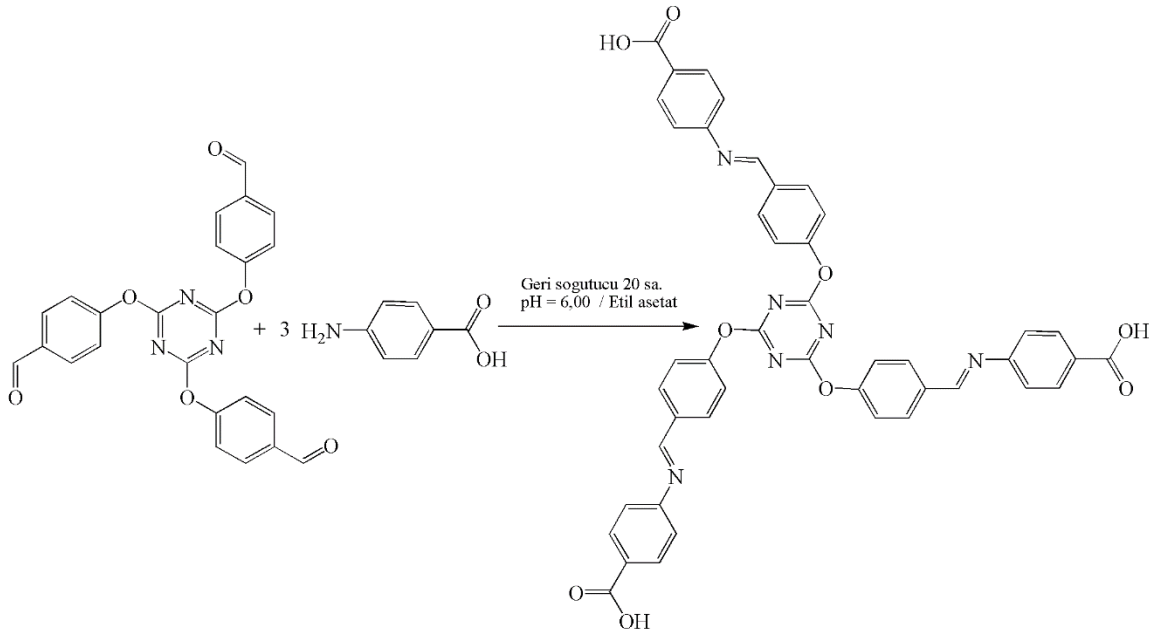


Reaksiyon 2.1. 2,4,6-Tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in (TRIPOD) sentezi.

2.2. 2,4,6-tris(4-(4'-karboksifenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA)₃] sentezi (2)

2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin literatürde bahsedilene benzer şekilde aşağıdaki gibi sentezlenmiştir [31].

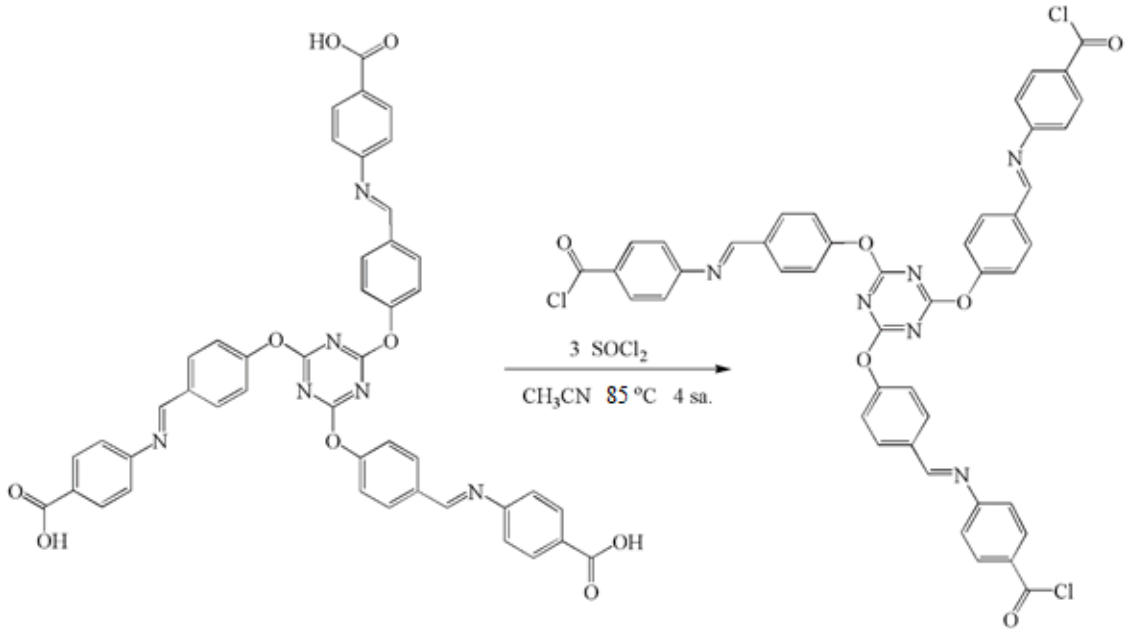
50 mL Etilasetat içerisinde 4-aminobenzoik asit (0,51 g, 3 mmol) süspansiyonu hazırlanarak elde edilen çözelti içerisinde K_2CO_3 (1,04 g, 6 mmol) ilave edilir. Bu karışımın üzerine etil asetat içerisinde çözülen 2,4,6-tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (0.44 g, 1 mmol) damla damla ilave edilir. Daha sonra geri soğutucu altında 20 saat kaynatılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (etilasetat/n-hekzan - 1/9 v/v) ile takip edilir. Elde edilen tuz çökeltisi süzülerek suda çözülür. pH 6,00 olana kadar 1 M'lık HCl asit ilave edilir. Oluşan beyaz katı çökelek hızlıca süzülür ve atılır. Koyu sarı renkteki süzüntünün suyu evaporatörde tamamiyle buharlaştırılır. Elde edilen koyu sarı renkteki katı madde karışımı (ürün + KCl) sıcak absolüt metanolde çözülür. Çözünmeyen KCl süzülerek ayrılır. Süzüntünün çözücüsü vakumda hızla buharlaştırılır. EN: 280 °C ; Verim: %75, FT-IR(cm^{-1}) 3388 (OH), 1692 (C=O),1631 (CH=N), 1567 (C=N triazin), 2853(asim.)/1501(sim.) (CH), 1366 (COC). ¹H NMR ($CDCl_3$) δ 12.49 (OH), 10.02 (CH alif.), 8.64, 8.00 (m, 12H.), 7.72, 5.79 (m, 12H.).



Reaksiyon 2.2. 2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in sentezi.

2.3. 2,4,6-tris(4-(4''-klorokarbonil)fenilimino)fonoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA)₃Cl₃] sentezi (3)

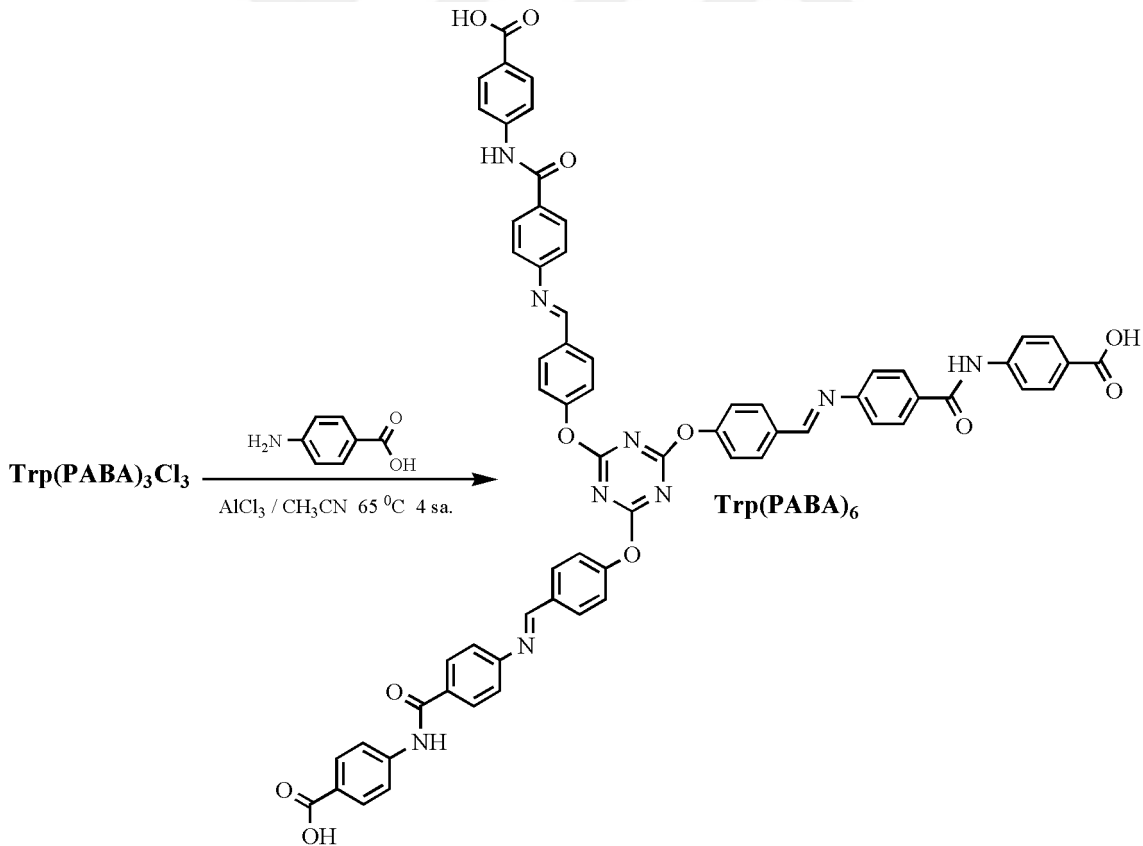
50 mL asetonitril içerisinde 2,4,6-Tris(4-karboksifenilimino-4'-formilfenoksi)-1,3,5-triazin (3.99 g, 5.00 mmol)'in süspansiyonu hazırlanır. Bunun üzerine 10 mL asetonitrilde çözülmüş tyoniklorür (1.20 mL, 15,0 mmol, % 10 fazlasıyla) ilave edilir. Karışım 4-4,5 saat 85 °C da karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (etilasetat/n-hekzan - 1/9 v/v) ile takip edilir. Oluşan açık sarı renkli katı madde hızla süzülerek ayrılır, dietileter ile 2 kez yıkanır ve kurutulur. Ürün kolon kromatografisi (etilasetat/n-hekzan - 1/6 v/v) ile saflaştırılır.



Reaksiyon 2.3. 2,4,6-tris(4-(4''-klorokarbonil)fenilimino)fonoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA)₃Cl₃] sentezi.

2.4. 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA)₆] sentezi (4)

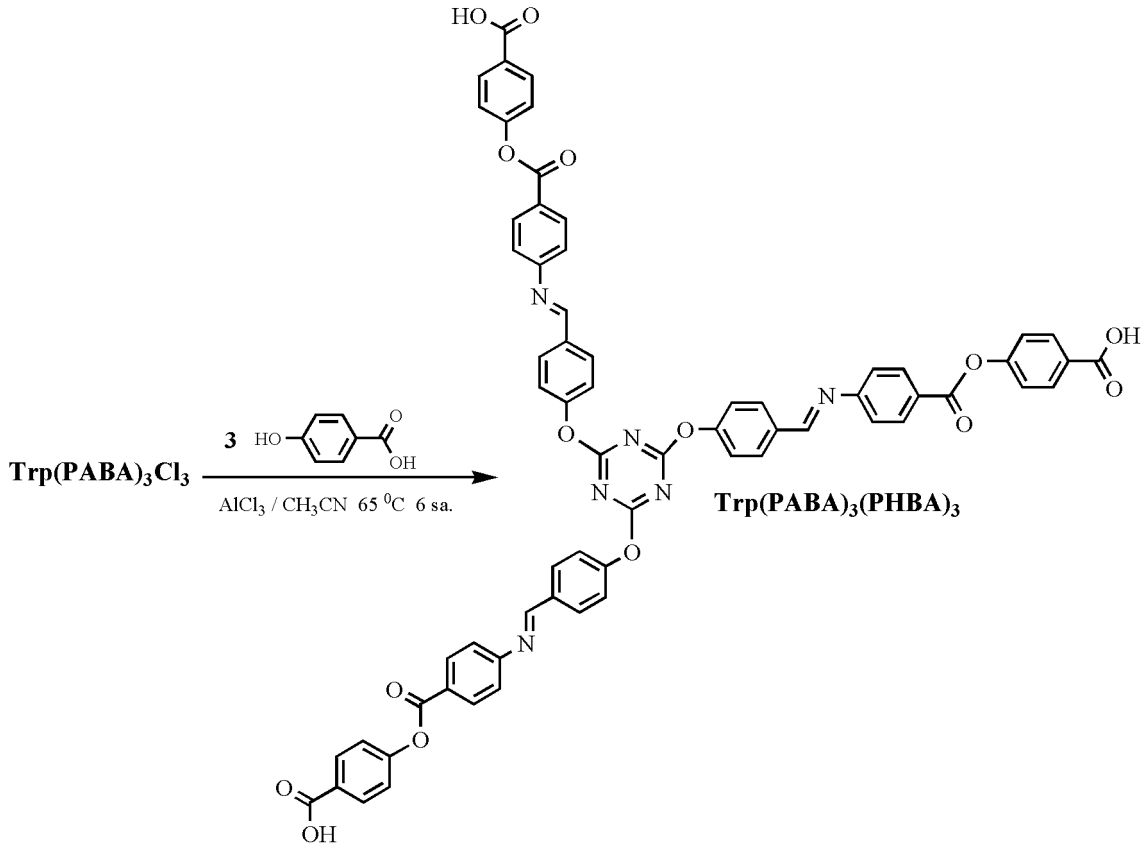
50 mL asetonitril içerisinde 2,4,6-tris(4-(4''-klorokarbonil)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin (4.27 g, 5.00 mmol) ve AlCl₃ (2.00 g, 15 mmol)' ün süspansiyonu hazırlanarak 50 °C' da 1 saat ısıtılır. Karışım üzerine 50 mL asetonitril içerisinde çözülmüş p-aminobenzoik asit (2.26 g, 15 mmol, % 10 fazlasıyla) ilave edilir. Karışım 4 saat boyunca 65 °C ta karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (etilasetat/n-hekzan - 1/9 v/v) ile takip edilir. Oluşan sarı renkli katı madde hızla süzülerek sıcak asetonitril ve eter ile yıkanır. Vakumda kurutulur. Ürün kolon kromatografisi (etilasetat/n-hekzan - 1/4 v/v) ile saflaştırılır. Bazı fiziksel özellikleri, elemental analiz sonuçları Tablo 3.1' de ve FT-IR sonuçları Tablo 3.2.2' de verilmiştir.



Reaksiyon 2.4. 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA)₆] sentezi.

2.5. 1,3,5-triazin-2,4,6-tris(4-(4''-iloksibenzilidenamino)benzoiloksi)benzoik asid [Trp(PABA)₃(PHBA)₃] sentezi (5)

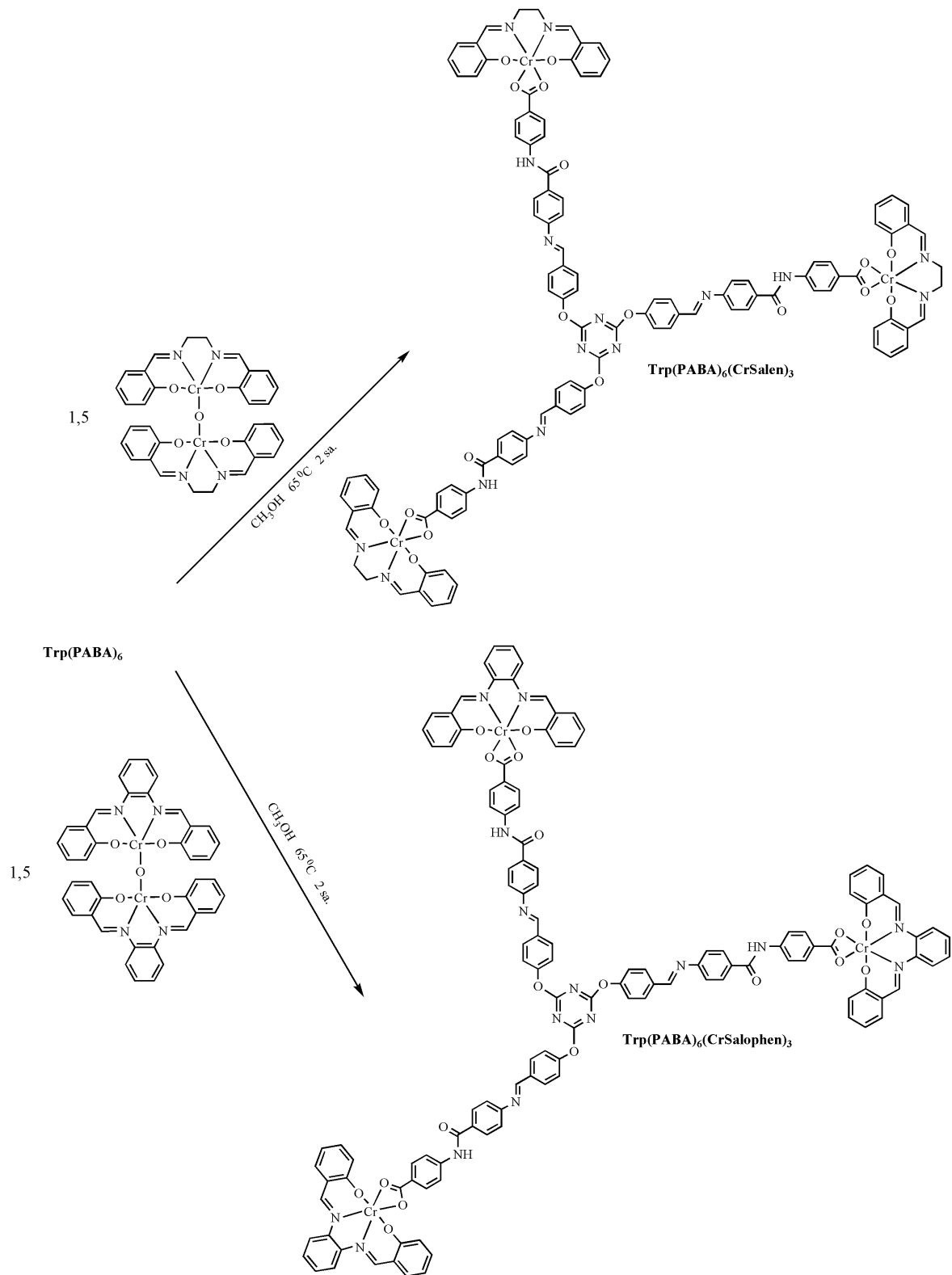
50 mL asetonitril içerisinde 2,4,6-tris(4-(4''-klorokarbonil)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin (4.27 g, 5.00 mmol) ve AlCl₃ (2.00 g, 15 mmol)' ün süspansiyonu hazırlanarak 50 °C' da 1 saat ısıtılır. Karışım üzerine 50 mL asetonitril içerisinde çözülmüş p-hidroksibenzoik asit (2.28 g, 15 mmol, % 10 fazlasıyla) ilave edilir. Karışım 6 saat boyunca 65 °C ta karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi (etilasetat/n-hekzan - 1/9 v/v) ile takip edilir. Oluşan sarı renkli katı madde hızla süzülerek sıcak asetonitril ve eter ile yıkanır. Vakumda kurutulur. Ürün kolon kromatografisi (etilasetat/n-hekzan - 1/4 v/v) ile saflaştırılır. Bazı fiziksel özellikleri, elemental analiz sonuçları Tablo 3.1' de ve FT-IR sonuçları Tablo 3.2.2' de verilmiştir.



Reaksiyon 2.5. 1,3,5-triazin-2,4,6-tris(4-(4''-iloksibenzilidenamino)benzoiloksi)benzoik asit [Trp(PABA)₃(PHBA)₃] sentezi.

2.4.1. [Trp(PABA)₆(CrSalen/Salophen)₃] komplekslerinin Sentezi (6 ve 7)

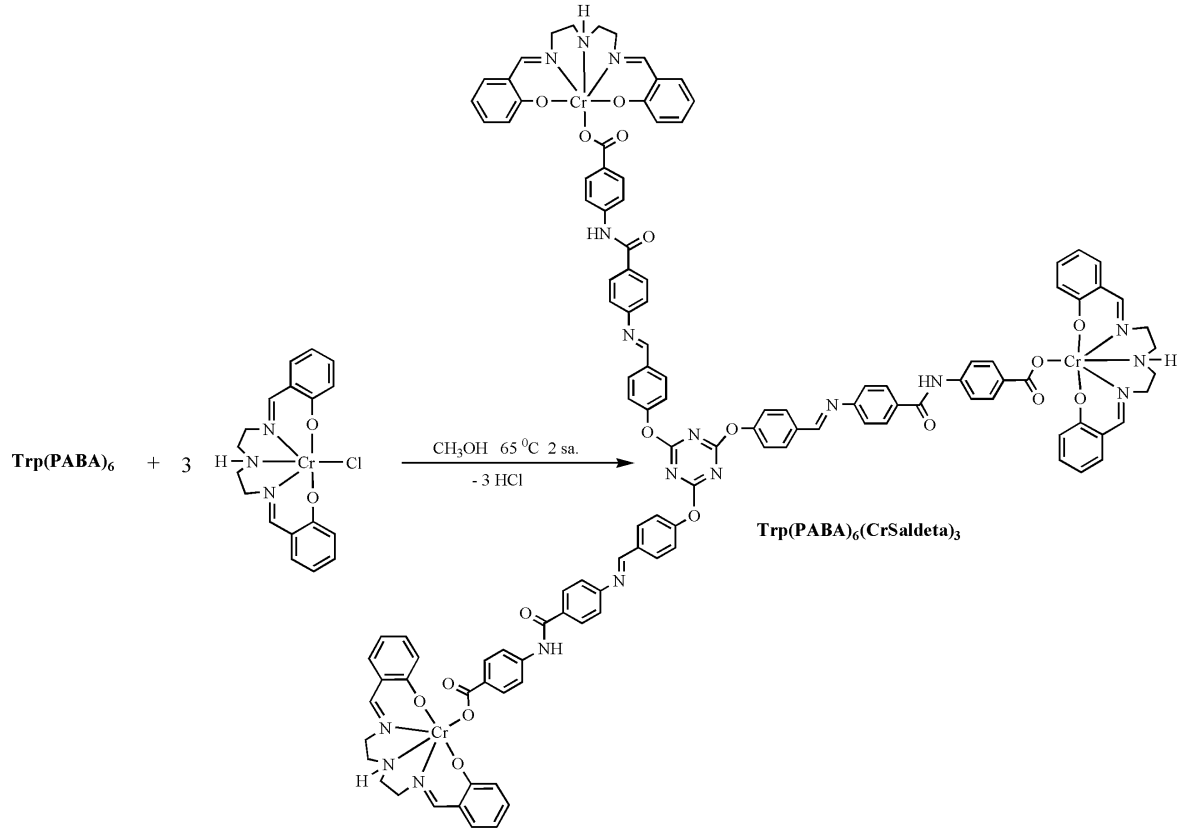
20 mL absolut metanol içerisinde 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [TRP(PABA)₆] (1.16 g, 1.00 mmol)'in süspansiyonu hazırlanarak üzerine [(CrSalen/Salophen)₂O] başlangıç kompleksinin (1.50 mmol) 20 ml absolut metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım 2 saat geri soğutucu altında 65 °C da karıştırılır. Süre sonunda pH 6.00' a ayarlanarak, 50 °C daki su banyosunda 1 saat süreyle olgunlaşmaya bırakılır. Oluşan yeşil renkli kompleks hızla süzülerek dietileter ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Bazı fiziksel özellikleri, elemental analiz sonuçları Tablo 3.1' de ve FT-IR sonuçları Tablo 3.2.1' de verilmiştir.



Reaksiyon 2.6. [Trp(PABA)₆(CrSalen/Salophen)₃] komplekslerinin sentezi.

2.4.2. [Trp(PABA)₆(CrSaldeta)₃] komplekslerinin Sentezi (8)

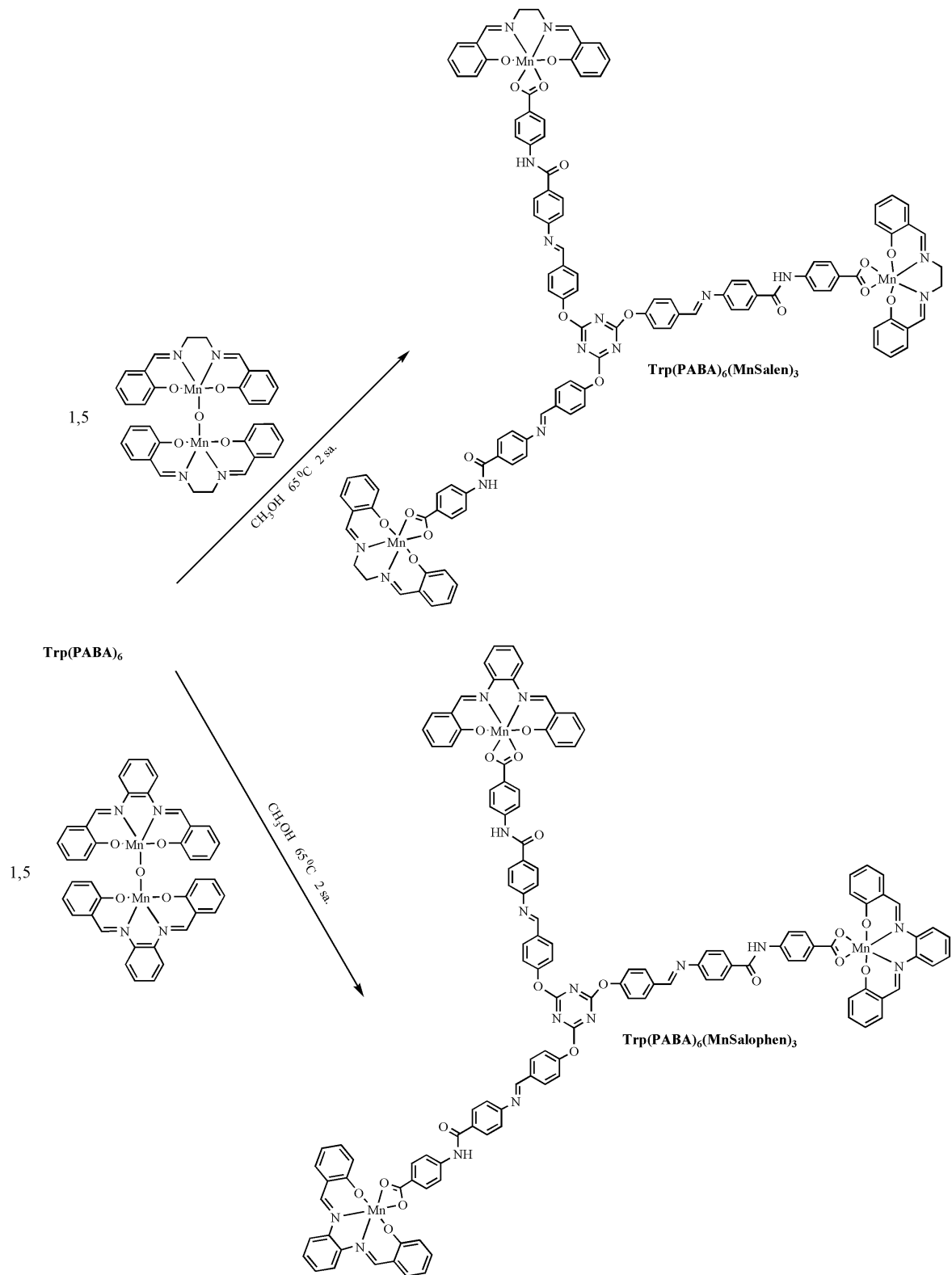
20 mL absolut metanol içerisinde 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [TRP(PABA)₆] (1.16 g, 1.00 mmol)'in süspansiyonu hazırlanarak üzerine [CrSaldetaCl] başlangıç kompleksinin (3.00 mmol) 20 ml absolut metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım 2 saat geri soğutucu altında 65 °C da karıştırılır. Süre sonunda pH 6.00' a ayarlanarak, 50 °C daki su banyosunda 1 saat süreyle olgunlaşmaya bırakılır. Oluşan yeşil renkli kompleks hızla süzülerek dietileter ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Bazı fiziksel özellikleri, elemental analiz sonuçları Tablo 3.1' de ve FT-IR sonuçları Tablo 3.2.1' de verilmiştir.



Reaksiyon 2.7. [Trp(PABA)₆(CrSaldeta)₃] komplekslerinin sentezi.

2.4.3. [Trp(PABA)₆(MnSalen/Salophen)₃] komplekslerinin Sentezi (9 ve 10)

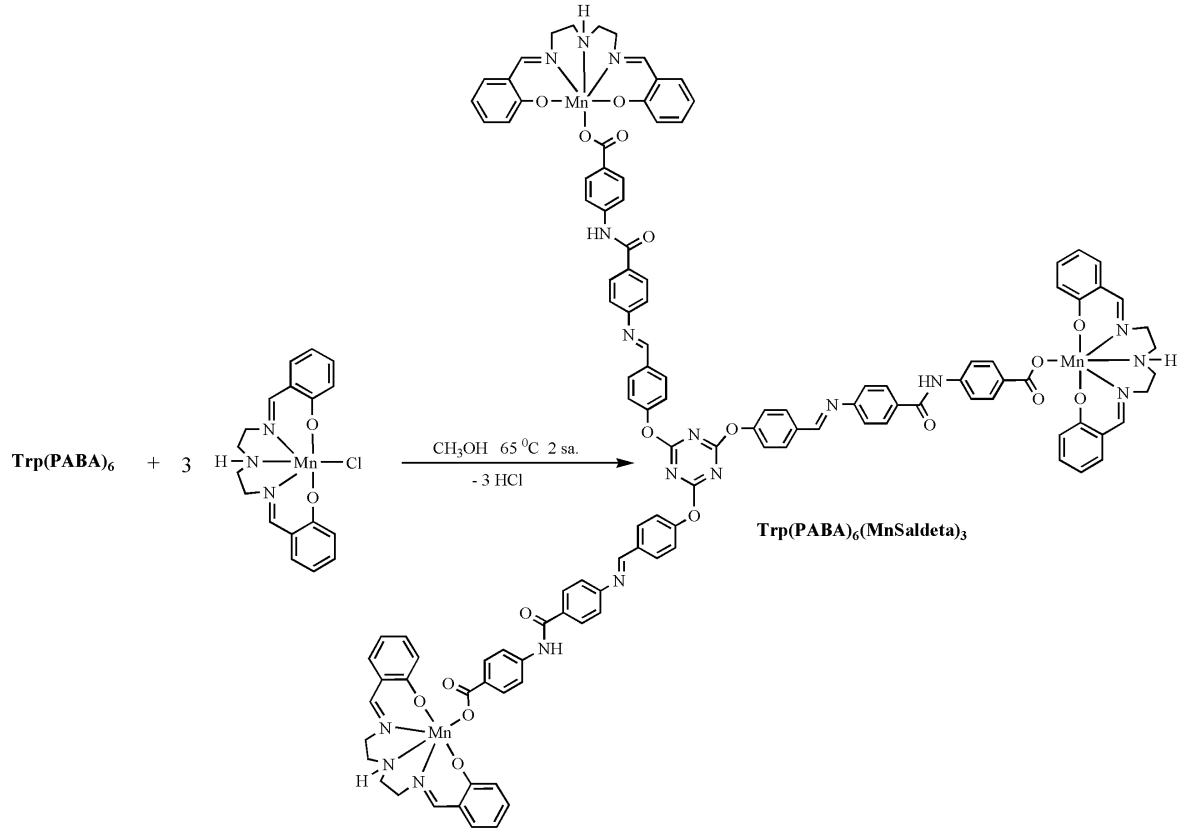
20 mL absölüt metanol içerisinde 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [TRP(PABA)₆] (1.16 g, 1.00 mmol)'in süspansiyonu hazırlanarak üzerine [(MnSalen/Salophen)₂O] başlangıç kompleksinin (1.50 mmol) 20 ml absölüt metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım 2 saat geri soğutucu altında 65 °C da karıştırılır. Süre sonunda pH 6.00' a ayarlanarak, 50 °C daki su banyosunda 1 saat süreyle olgunlaşmaya bırakılır. Oluşan koyu kırmızı renkli kompleks hızla süzülerek dieterle ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Bazı fiziksel özellikleri, elemental analiz sonuçları Tablo 3.1' de ve FT-IR sonuçları Tablo 3.2.1' de verilmiştir.



Reaksiyon 2.8. $[\text{Trp(PABA)}_6(\text{MnSalen/Salophen})_3]$ komplekslerinin sentezi.

2.4.4. [Trp(PABA)₆(MnSaldeta)₃] kompleksinin Sentezi (11)

20 mL absolut metanol içerisinde 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [TRP(PABA)₆] (1.16 g, 1.00 mmol)'in süspansiyonu hazırlanarak üzerine [MnSaldetaCl] başlangıç kompleksinin (3.00 mmol) 20 ml absolut metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım 2 saat geri soğutucu altında 65 °C da karıştırılır. Süre sonunda pH 6.00' a ayarlanarak, 50 °C daki su banyosunda 1 saat süreyle olgunlaşmaya bırakılır. Oluşan koyu kırmızı renkli kompleks hızla süzülerek dieterle ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Bazı fiziksel özellikleri, elemental analiz sonuçları Tablo 3.1' de ve FT-IR sonuçları Tablo 3.2.1' de verilmiştir.

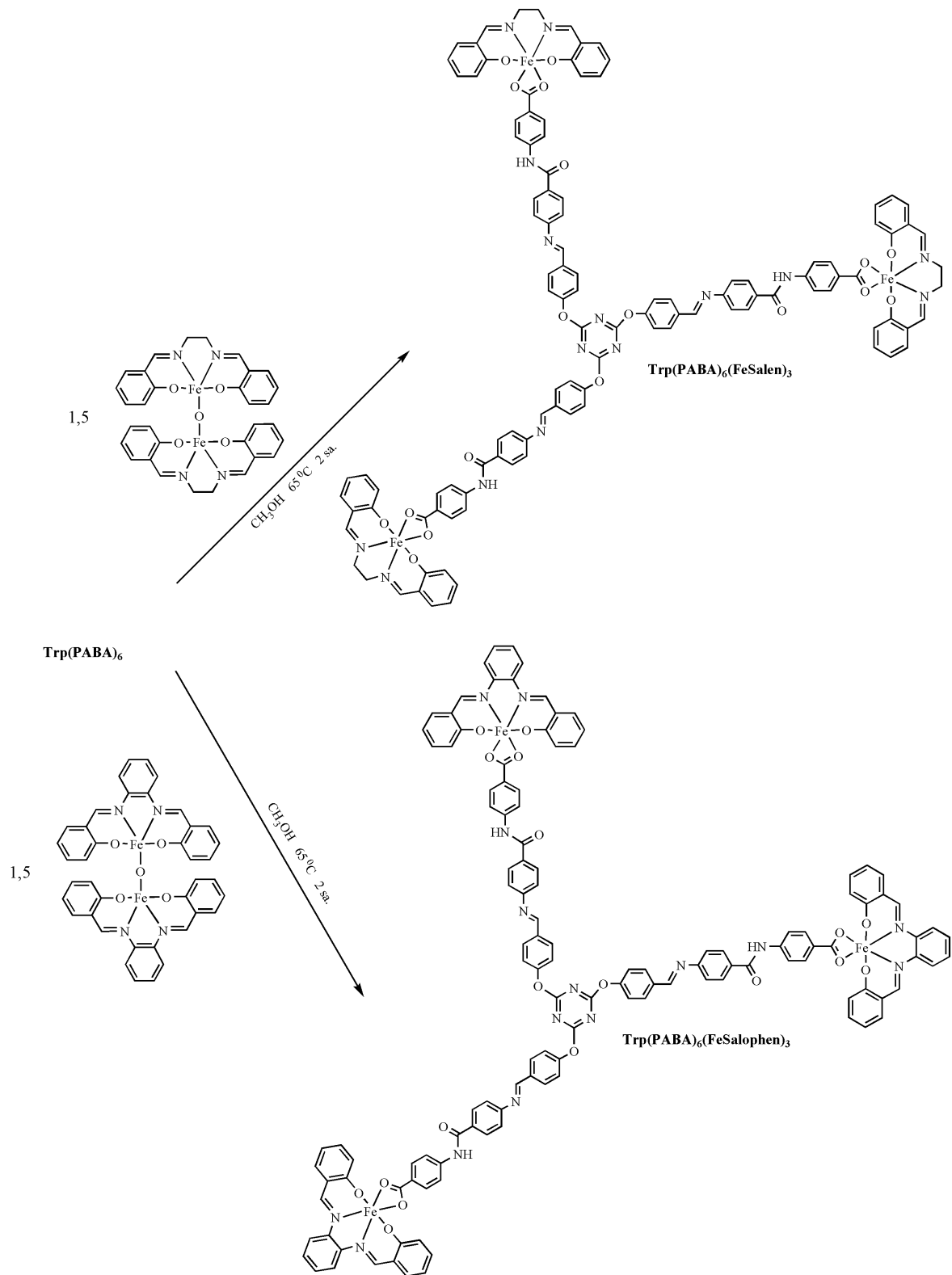


Reaksiyon 2.9. [Trp(PABA)₆(MnSaldeta)₃] kompleksinin sentezi.

2.4.5. [Trp(PABA)₆(FeSalen/Salophen)₃] kompleksinin Sentezi (12 ve 13)

20 mL absolut metanol içerisinde 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [TRP(PABA)₆] (1.16 g, 1.00 mmol)'in süspansiyonu hazırlanarak üzerine [(FeSalen/Salophen)₂O] başlangıç kompleksinin (1.50 mmol) 20 ml absolut metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım 2 saat geri soğutucu altında 65 °C da karıştırılır. Süre sonunda pH 6.00' a ayarlanarak, 50 °C daki su banyosunda 1 saat süreyle olgunlaşmaya bırakılır. Oluşan kahve rengi kompleks hızla süzülerek dietileter ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Bazı fiziksel özellikleri, elemental analiz sonuçları Tablo 3.1' de ve FT-IR sonuçları Tablo 3.2.1' de verilmiştir.

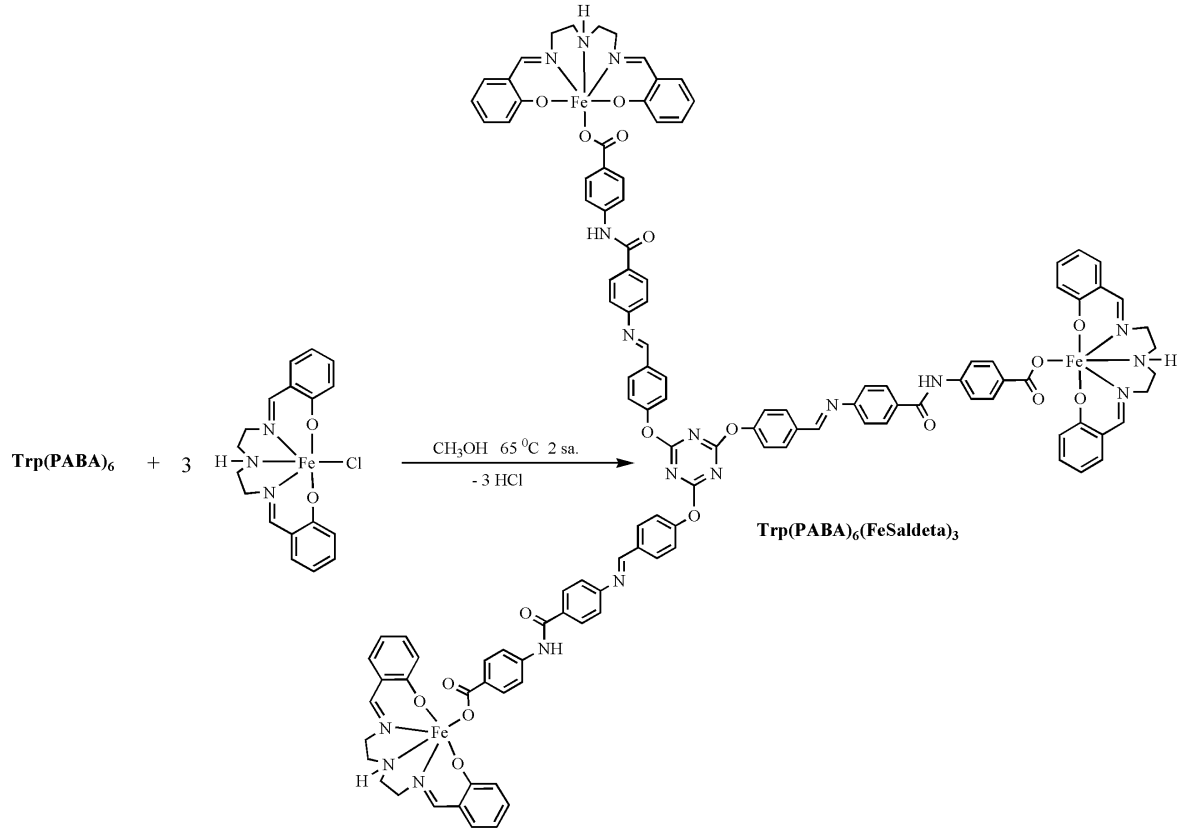




Reaksiyon 2.10. $[\text{Trp(PABA)}_6(\text{FeSalen/Salophen})_3]$ kompleksinin sentezi.

2.4.6. [Trp(PABA)₆(FeSaldeta)₃] kompleksinin Sentezi (14)

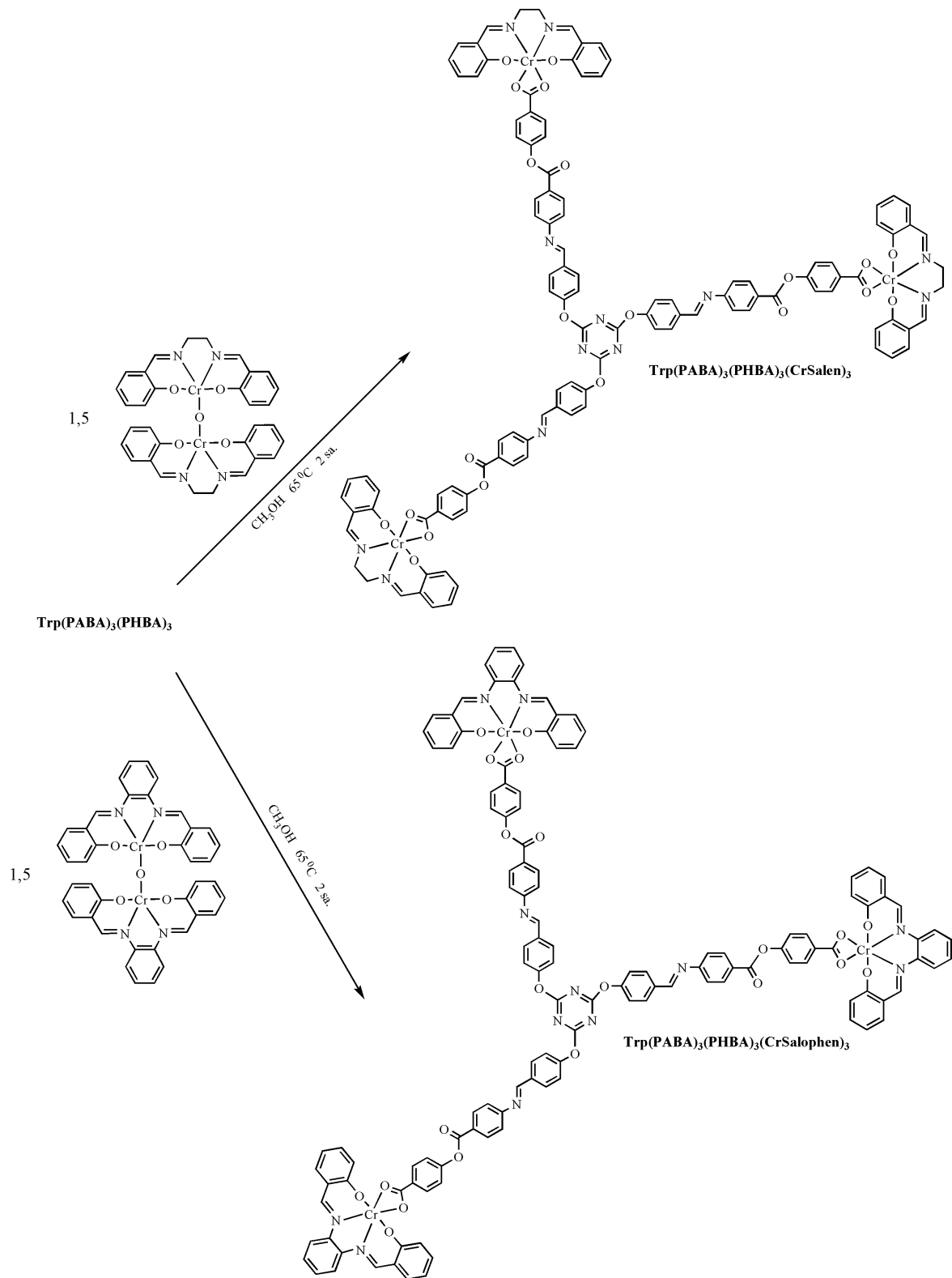
20 mL absolut metanol içerisinde 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA)₆] (1.16 g, 1.00 mmol)'in süspansiyonu hazırlanarak üzerine [FeSaldetaCl] başlangıç kompleksinin (3.00 mmol) 20 ml absolut metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım 2 saat geri soğutucu altında 65 °C da karıştırılır. Süre sonunda pH 6.00' a ayarlanarak, 50 °C daki su banyosunda 1 saat süreyle olgunlaşmaya bırakılır. Oluşan koyu kırmızı renkli kompleks hızla süzülerek dietileter ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Bazı fiziksel özellikleri, elemental analiz sonuçları Tablo 3.1' de ve FT-IR sonuçları Tablo 3.21' de verilmiştir.



Reaksiyon 2.11. [Trp(PABA)₆(FeSaldeta)₃] kompleksinin sentezi.

2.5.1. [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(CrSalen/Salophen)₃] kompleksinin Sentezi (15 ve 16)

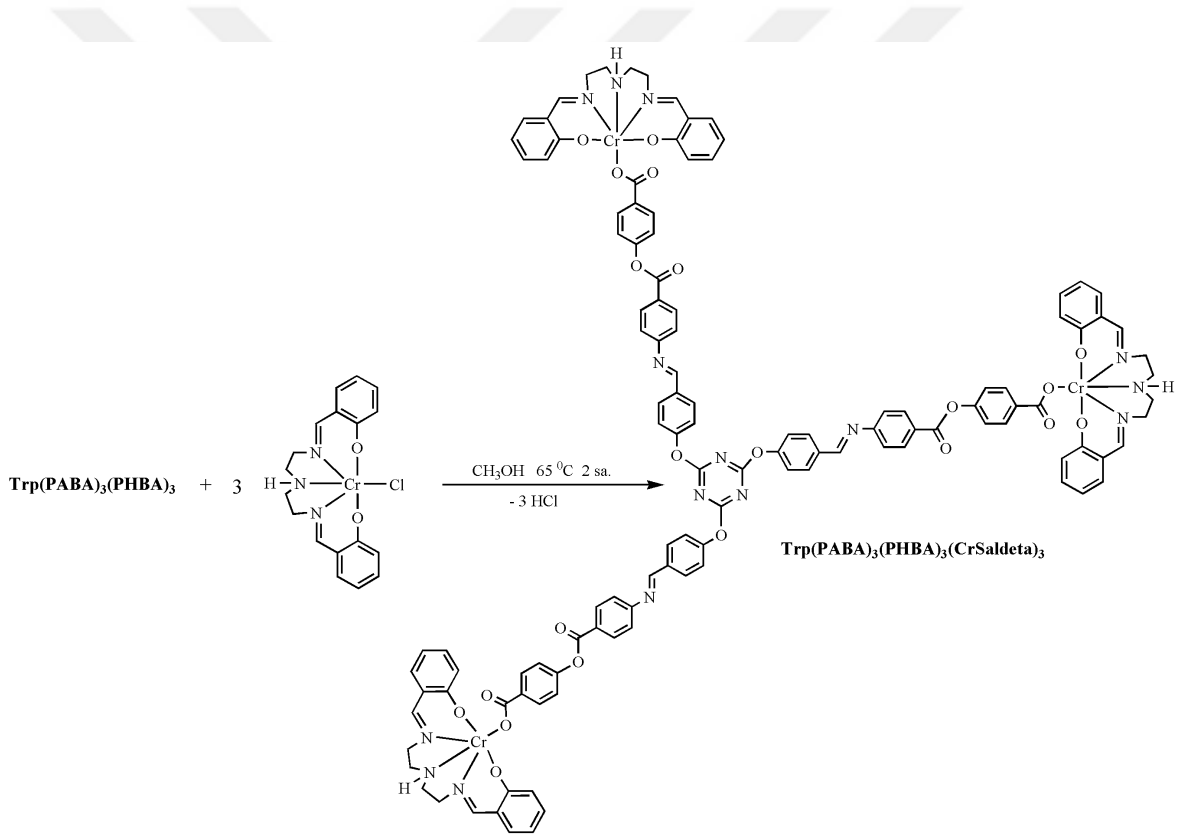
20 mL absolut metanol içerisinde 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA)₃(PHBA)₃] (1.16 g, 1.00 mmol)'in süspansiyonu hazırlanarak üzerine [(CrSalen/Salophen)₂O] başlangıç kompleksinin (1.50 mmol) 20 ml absolut metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım 2 saat geri soğutucu altında 65 °C da karıştırılır. Süre sonunda pH 6.00' a ayarlanarak, 50 °C daki su banyosunda 1 saat süreyle olgunlaşmaya bırakılır. Oluşan yeşil renkli kompleks hızla süzülerek diyetiler ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Bazı fiziksel özellikleri, elemental analiz sonuçları Tablo 3.1' de ve FT-IR sonuçları Tablo 3.2.2' de verilmiştir.



Reaksiyon 2.12. [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(CrSalen/Salophen)₃] kompleksinin sentezi.

2.5.2. [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(CrSaldeta)₃] kompleksinin Sentezi (17)

20 mL absolut metanol içerisinde 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA)₃(PHBA)₃] (1.16 g, 1.00 mmol)'in süspansiyonu hazırlanarak üzerine [CrSaldetaCl] başlangıç kompleksinin (3.00 mmol) 20 ml absolut metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım 2 saat geri soğutucu altında 65 °C da karıştırılır. Süre sonunda pH 6.00' a ayarlanarak, 50 °C daki su banyosunda 1 saat süreyle olgunlaşmaya bırakılır. Oluşan yeşil renkli kompleks hızla süzülerek dieterle ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Bazı fiziksel özellikleri, elemental analiz sonuçları Tablo 3.1' de ve FT-IR sonuçları Tablo 3.2.2' de verilmiştir.

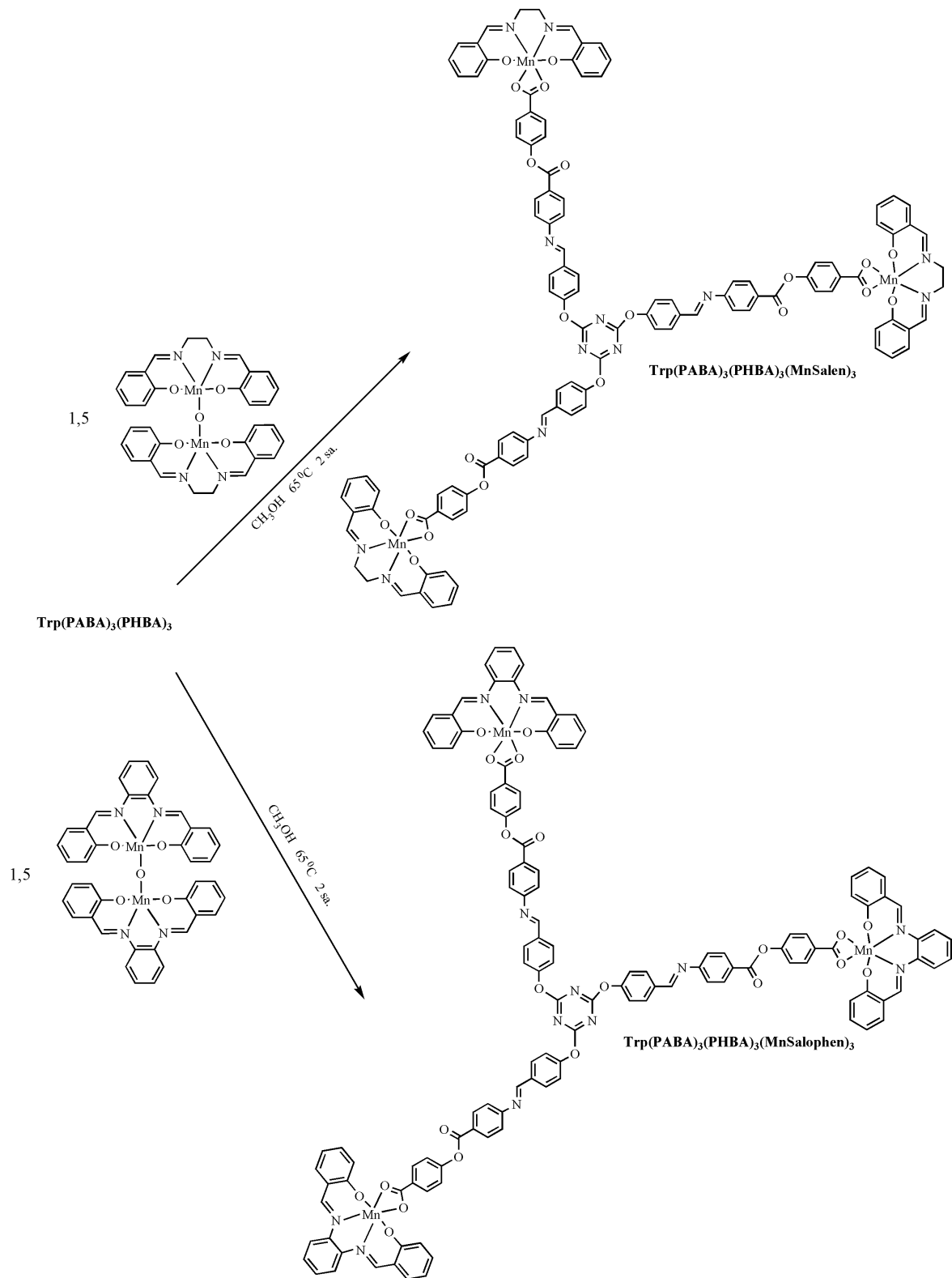


Reaksiyon 2.13. [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(CrSaldeta)₃] kompleksinin sentezi.

2.5.3. [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(MnSalen/Salophen)₃] kompleksinin Sentezi (18 ve 19)

20 mL absolut metanol içerisinde 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA)₃(PHBA)₃] (1.16 g, 1.00 mmol)'in süspansiyonu hazırlanarak üzerine [(MnSalen/Salophen)₂O] başlangıç kompleksinin (1.50 mmol) 20 ml absolut metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım 2 saat geri soğutucu altında 65 °C da karıştırılır. Süre sonunda pH 6.00' a ayarlanarak, 50 °C daki su banyosunda 1 saat süreyle olgunlaşmaya bırakılır. Oluşan koyu kırmızı renkli kompleks hızla süzülerek diyetiler ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Bazı fiziksel özellikleri, elemental analiz sonuçları Tablo 3.1' de ve FT-IR sonuçları Tablo 3.2.2' de verilmiştir.

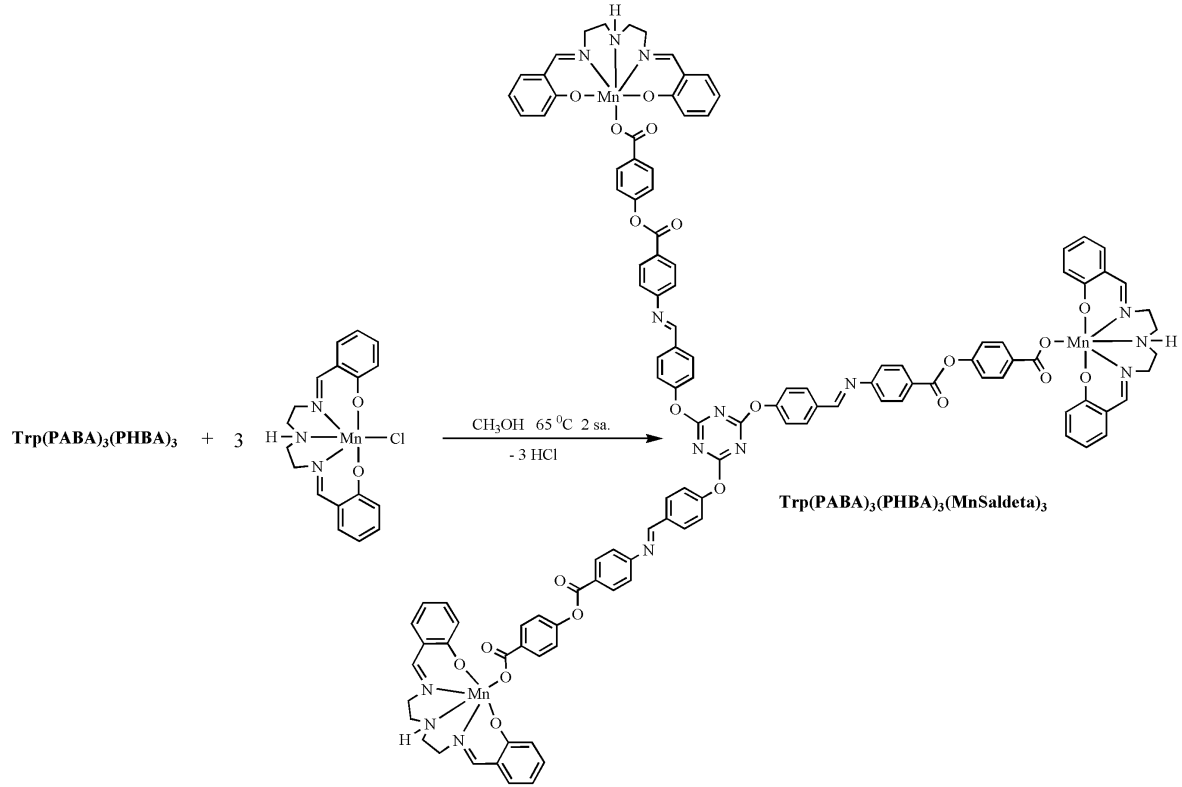




Reaksiyon 2.14. $[\text{Trp(PABA)}_3\text{(PHBA)}_3\text{(MnSalen/Salophen)}_3]$ kompleksinin sentezi.

2.5.4. [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(MnSaldeta)₃] kompleksinin Sentezi (20)

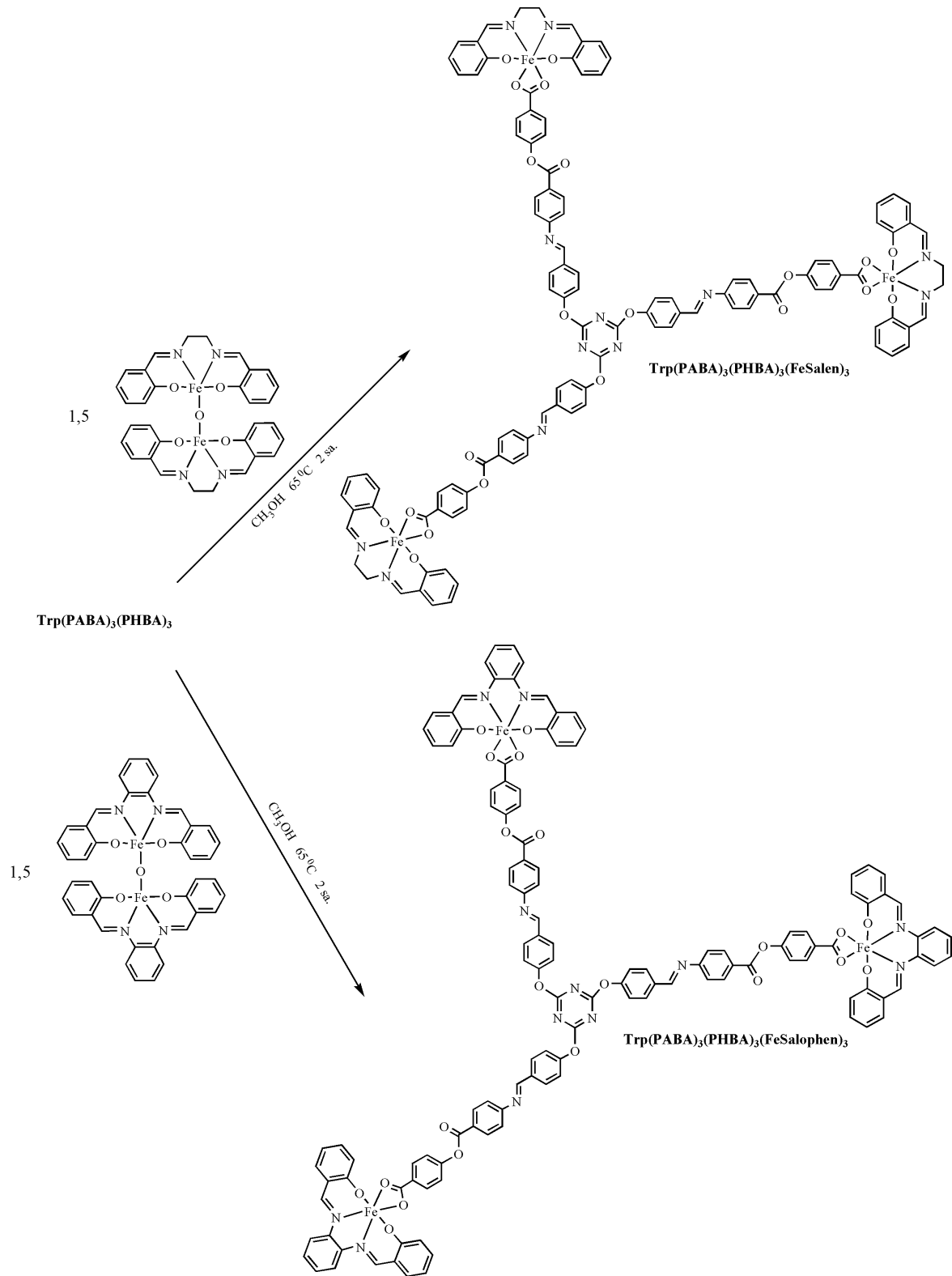
20 mL absolut metanol içerisinde 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA)₃(PHBA)₃] (1.16 g, 1.00 mmol)'in süspansiyonu hazırlanarak üzerine [MnSaldetaCl] başlangıç kompleksinin (3.00 mmol) 20 ml absolut metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım 2 saat geri soğutucu altında 65 °C da karıştırılır. Süre sonunda pH 6.00' a ayarlanarak, 50 °C daki su banyosunda 1 saat süreyle olgunlaşmaya bırakılır. Oluşan koyu kırmızı renkli kompleks hızla süzülerek diyetiler ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Bazı fiziksel özellikleri, elemental analiz sonuçları Tablo 3.1' de ve FT-IR sonuçları Tablo 3.2.2' de verilmiştir.



Reaksiyon 2.15. [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(MnSaldeta)₃] kompleksinin sentezi.

2.5.5. [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(FeSalen/Salophen)₃] kompleksinin Sentezi (21 ve 22)

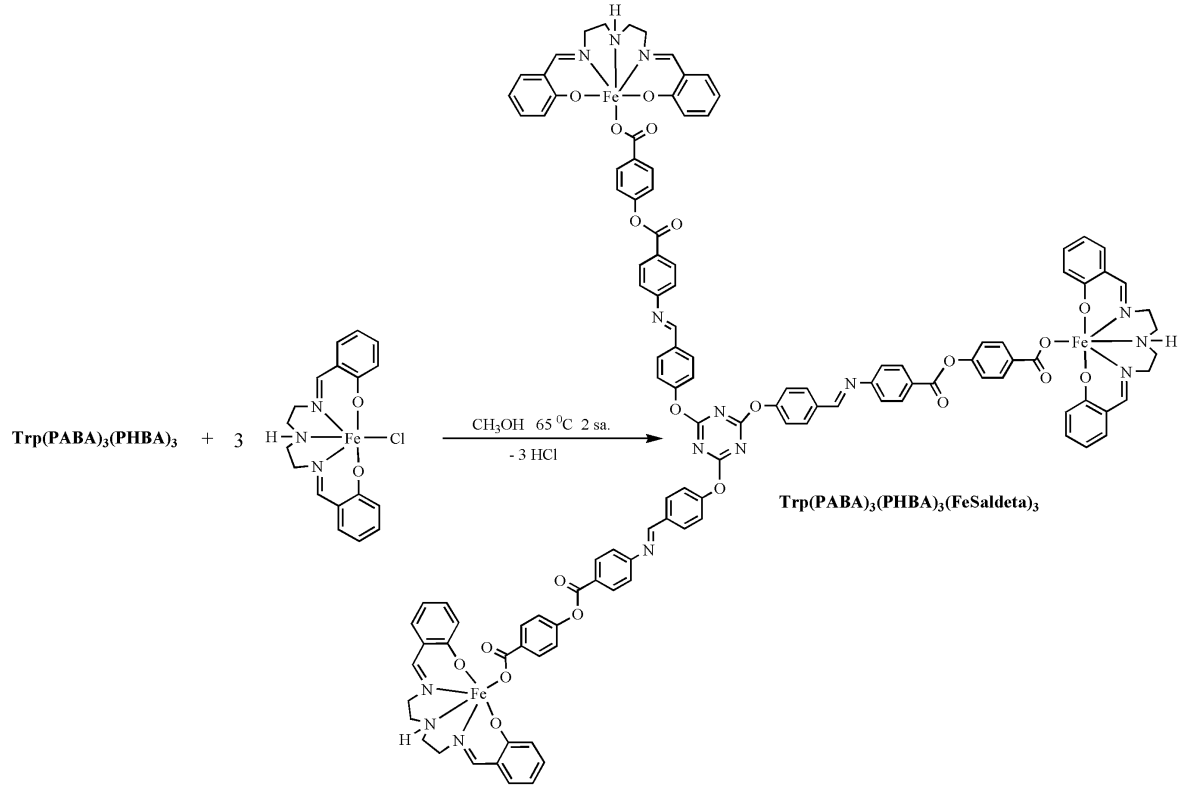
20 mL absolut metanol içerisinde 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA)₃(PHBA)₃] (1.00 mmol, 1.16 g)'in süspansiyonu hazırlanarak üzerine [(FeSalen/Salophen)₂O] başlangıç kompleksinin (1.50 mmol) 20 ml absolut metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım 2 saat geri soğutucu altında 65 °C da karıştırılır. Süre sonunda pH 6.00' a ayarlanarak, 50 °C daki su banyosunda 1 saat süreyle olgunlaşmaya bırakılır. Oluşan kahve rengi kompleks hızla süzülerek diyetiler ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Bazı fiziksel özellikleri, elemental analiz sonuçları Tablo 3.1' de ve FT-IR sonuçları Tablo 3.2.2' de verilmiştir.



Reaksiyon 2.16. [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(FeSalen/Salophen)₃] kompleksinin sentezi.

2.5.6. [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(FeSaldeta)₃] kompleksinin Sentezi (23)

20 mL absolut metanol içerisinde 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin [Trp(PABA)₃(PHBA)₃] (1.16 g, 1.00 mmol)'in süspansiyonu hazırlanarak üzerine [FeSaldetaCl] başlangıç kompleksinin (3.00 mmol) 20 ml absolut metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilir. Karışım 2 saat geri soğutucu altında 65 °C da karıştırılır. Süre sonunda pH 6.00' a ayarlanarak, 50 °C daki su banyosunda 1 saat süreyle olgunlaşmaya bırakılır. Oluşan koyu kırmızı renkli kompleks hızla süzülerek diyetiler ile yıkanır ve vakumda kurutulur. Bazı fiziksel özellikleri, elemental analiz sonuçları Tablo 3.1' de ve FT-IR sonuçları Tablo 3.2.2' de verilmiştir.



Reaksiyon 2.17. [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(FeSaldeta)₃] kompleksinin sentezi.

BÖLÜM 3

DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (Siyanürik klorür) kullanıldı. Siyanürik klorürün Na_2CO_3 katalizörlüğünde benzen ortamında p-hidroksibenzaldehit ile üç yönlü reaksiyonundan 2,4,6-Tris(p-formilfenoksi)-1,3,5-triazin'in "TRIPOD" elde edildi. TRIPOD etil asetat ortamında K_2CO_3 katalizörlüğünde p-aminobenzoik asit ile 1:3 mol oranında reaksiyona sokularak 2,4,6-tris(4-(4'-karboksifenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin "Trp(PABA)₃" elde edildi. Trp(PABA)₃'ün asetonitril ortamında SOCl_2 ile 85 °C'teki reaksiyonundan 2,4,6-tris(4-(4'-klorokarbonil)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin "Trp(PABA)₃Cl₃" elde edildi. Trp(PABA)₃Cl₃'ün p-aminobenzoik asit ve p-hidroksibenzoik asit ile ayrı ayrı 1:3 oranındaki reaksiyonundan 2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-karboksifenilamido)fenilimino)fenoksi)-1,3,5-triazin "Trp(PABA)₆" ve 1,3,5-triazin-2,4,6-tris(4-(4''-(4'''-iloksibenzilidenamino)benzoiloksi)benzoik asit "Trp(PABA)₃(PHBA)₃" elde edildi. Elde edilen bu iki dendrimerik ligandın ¹H NMR, ¹³C NMR, ATR-FTIR ve ESI-MS ve UV-vis spektrumları alınıp analizleri yapılarak yapıları aydınlatıldı.

Trp(PABA)₆ ve Trp(PABA)₃(PHBA)₃ ligandlarının metanol ortamında [(M(Salen/Salophen))₂O] ve [M(Saldeta)] (M=Cr(III), Mn(III) ve Fe(III)) başlangıç kompleksleriyle reaksiyonundan [Trp(PABA)₆(M(Salen/Salophen/Saldeta)₃] ve [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(M(Salen/Salophen/Saldeta)₃] (M=Cr(III), Mn(III) ve Fe(III)) dendrimerik tripodal koordinasyon bileşikleri elde edilmiştir. Bu komplekslerin yapıları ATR-FTIR spektroskopisi, elementel analiz ve magnetik süssebtibilite ölçümleri ile aydınlatıldı. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi kullanılarak yapılarındaki metal miktarları belirlendi. Ayrıca bu kompleksler arasından bazı örnekler seçilerek TGA/DTG, UV-Vis ve ESI-MS analizleri değerlendirildi.

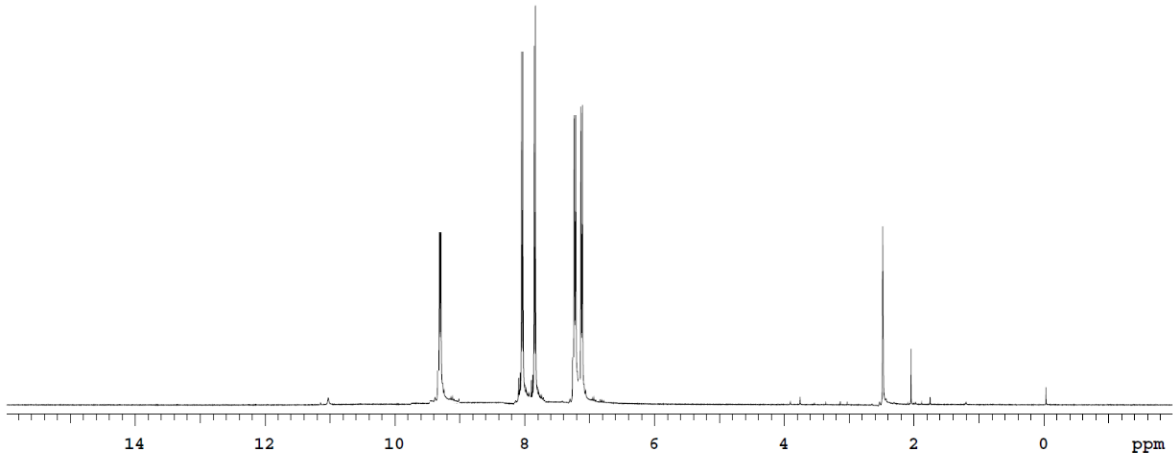
Tablo 3.1. Bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri ve elemental analiz sonuçları (Metal miktarları Atomik Absorbsiyon Spektrofotometrik analiz yöntemiyle tespit edilmiştir).

Bileşikler (Empirik Formül)	μ_{eff} (B.M.) 296 K	EN °C Renk	[M _w] Verim %	İçerik (%) Hesaplanan/Bulunan			
				C	H	N	M**
C ₄₅ H ₃₀ N ₆ O ₉ (2) Trp(PABA) ₃	Dia	280 Beyaz	[798,75] % 85	67,67 67,45	3,79 3,71	10,52 10,30	-
C ₄₅ H ₂₇ N ₆ O ₉ Cl ₃ (3) Trp(PABA) ₃ Cl ₃	Dia	225* Beyaz	[854,09] % 96	63,28 63,12	3,19 3,12	9,84 9,75	-
C ₆₆ H ₄₅ N ₉ O ₁₂ (4) Trp(PABA) ₆	Dia	390* Sarı	[1156,12] % 92	68,57 68,45	3,92 3,90	10,90 10,81	-
C ₆₆ H ₄₂ N ₆ O ₁₅ (5) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃	Dia	270* Sarı	[1159,07] % 82	68,39 68,25	3,65 3,61	7,25 7,16	-
C ₁₁₄ H ₈₄ N ₁₅ O ₁₈ Cr ₃ (6) Trp(PABA) ₆ (CrSalen) ₃	3,86	320* Yeşil	[2107,96] % 75	64,95 64,88	4,02 4,00	9,97 9,91	7,40 7,33
C ₁₂₆ H ₈₄ N ₁₅ O ₁₈ Cr ₃ (7) Trp(PABA) ₆ (CrSalophen) ₃	3,85	>400* Yeşil	[2252,09] % 70	67,20 67,10	3,76 3,70	9,33 9,30	6,93 6,88
C ₁₂₁ H ₁₀₃ N ₁₈ O ₁₈ Cr ₃ (8) Trp(PABA) ₆ (CrSaldeta) ₃	3,87	350* Yeşil	[2237,17] % 68	64,42 64,31	4,46 4,42	11,27 11,20	6,97 6,92
C ₁₁₄ H ₈₄ N ₁₅ O ₁₈ Mn ₃ (9) Trp(PABA) ₆ (MnSalen) ₃	2,81	360* K. Kahve	[2116,79] % 85	64,68 64,60	4,00 4,00	9,93 9,90	7,79 7,75
C ₁₂₆ H ₈₄ N ₁₅ O ₁₈ Mn ₃ (10) Trp(PABA) ₆ (MnSalophen) ₃	2,80	235 K. Kahve	[2260,92] % 88	66,94 66,85	3,74 3,70	9,29 9,25	7,29 7,25
C ₁₂₁ H ₁₀₃ N ₁₈ O ₁₈ Mn ₃ (11) Trp(PABA) ₆ (MnSaldeta) ₃	4,84	225 K. Kahve	[2262,04] % 76	64,25 64,20	4,59 4,55	11,15 11,10	7,29 7,25
C ₁₁₄ H ₈₄ N ₁₅ O ₁₈ Fe ₃ (12) Trp(PABA) ₆ (FeSalen) ₃	1,79	245* Kahve	[2119,51] % 84	64,60 64,49	3,99 3,95	9,91 9,85	7,90 7,81
C ₁₂₆ H ₈₄ N ₁₅ O ₁₈ Fe ₃ (13) Trp(PABA) ₆ (FeSalophen) ₃	1,81	325* Kahve	[2263,64] % 90	66,85 66,80	3,74 3,70	9,28 9,25	7,40 7,36
C ₁₂₁ H ₁₀₃ N ₁₈ O ₁₈ Fe ₃ (14) Trp(PABA) ₆ (FeSaldeta) ₃	5,30	312 Kahve	[2248,71] % 70	64,09 64,00	4,44 4,40	11,21 11,18	7,45 7,41
C ₁₁₄ H ₈₁ N ₁₂ O ₂₁ Cr ₃ (15) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (CrSalen) ₃	3,86	335* Yeşil	[2110,92] % 73	64,86 64,80	3,87 3,85	7,96 7,90	7,39 7,35
C ₁₂₆ H ₈₁ N ₁₂ O ₂₁ Cr ₃ (16) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (CrSalophen) ₃	3,85	390* Yeşil	[2255,05] % 75	67,11 67,05	3,62 3,58	7,45 7,41	6,92 6,85
C ₁₂₀ H ₉₆ N ₁₅ O ₂₁ Cr ₃ (17) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (CrSaldeta) ₃	3,87	300* Yeşil	[2240,12] % 66	64,34 64,23	4,32 4,30	9,38 9,33	6,96 6,91
C ₁₁₄ H ₈₁ N ₁₂ O ₂₁ Mn ₃ (18) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (MnSalen) ₃	2,81	230 K. Kahve	[2119,74] % 87	64,59 64,51	3,85 3,81	7,93 7,87	7,78 7,75
C ₁₂₆ H ₈₁ N ₁₂ O ₂₁ Mn ₃ (19) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (MnSalophen) ₃	2,80	240* K. Kahve	[2263,87] % 90	66,85 66,76	3,61 3,56	7,42 7,35	7,28 7,14
C ₁₂₀ H ₉₆ N ₁₅ O ₂₁ Mn ₃ (20) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (MnSaldeta) ₃	4,85	230* K. Kahve	[2248,95] % 70	64,09 64,00	4,30 4,26	9,34 9,30	7,33 7,28
C ₁₁₄ H ₈₁ N ₁₂ O ₂₁ Fe ₃ (21) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (FeSalen) ₃	1,79	234* Kahve	[2122,47] % 88	64,51 64,40	3,85 3,81	7,92 7,84	7,89 7,81
C ₁₂₆ H ₈₁ N ₁₂ O ₂₁ Fe ₃ (22) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (FeSalophen) ₃	1,81	315 Kahve	[2266,59] % 91	66,77 66,65	3,60 3,56	7,42 7,36	7,39 7,35
C ₁₂₀ H ₉₆ N ₁₅ O ₂₁ Fe ₃ (23) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (FeSaldeta) ₃	5,31	285* Kahve	[2251,67] % 68	64,01 63,89	4,30 4,19	9,33 9,26	7,44 7,40

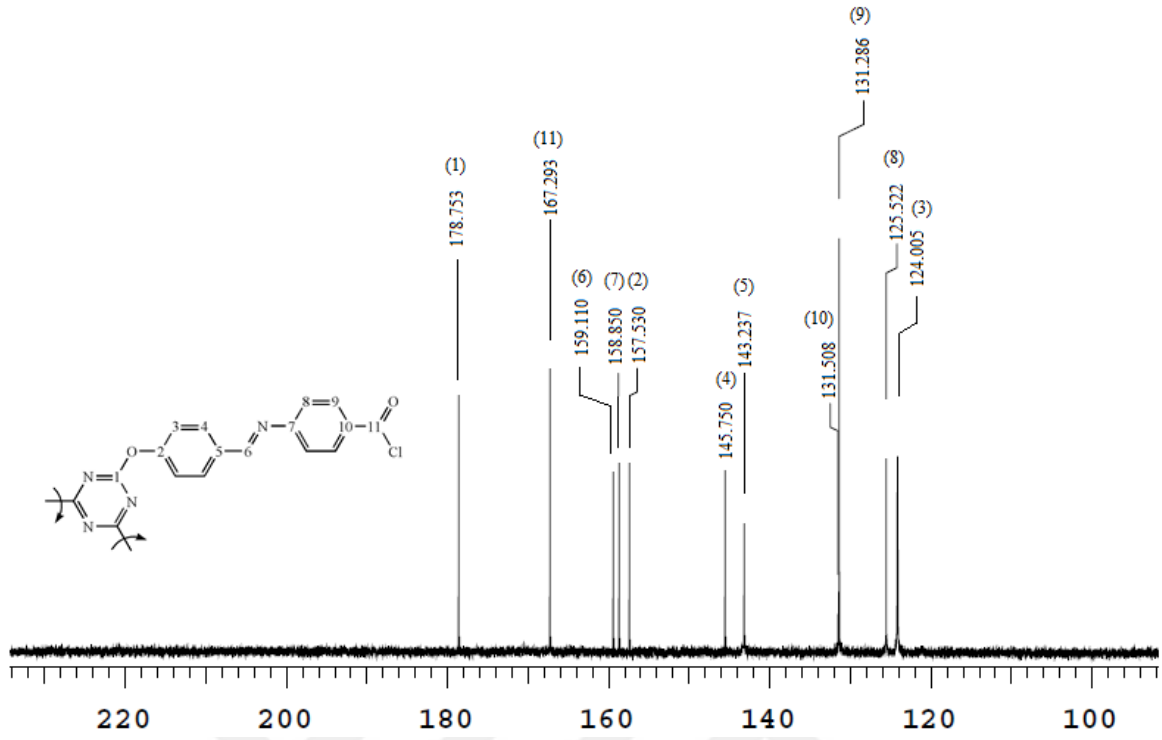
* Bozunma sıcaklığı, ** M = Cr(III), Mn (II) ve Fe(III), μ_{eff} = Manyetik sussebtibilite

3.1. ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumlarının yorumlanması

Tripod ve $\text{Trp}(\text{PABA})_3$ 'ün ^1H NMR spektrumları literatürde mevcuttur [31]. Orijinal olarak sentezlediğimiz ligandların ^1H -NMR spektrumları analiz edildiğinde, $\text{Trp}(\text{PABA})_3\text{Cl}_3$ 'ün ^1H -NMR spektrumunda 9.25 ppm de 3 protona karşılık gelen singlet azometin grubuna ($\text{C}_6\text{-H}$) ait CH hidrojenine atfedilmektedir. 8.05 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet, 7.82 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet, 7.20 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet ve 7.11 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet aromatik CH hidrojenlerine atfedilmektedir. ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde ise, 178.753 ppm (C_1), 167.293 ppm (C_{11}), 159.110 ppm (C_6) 158.850 ppm (C_7), 157.530 ppm (C_2), 145.750 ppm (C_4), 143.237 ppm (C_5), 131.508 ppm (C_{10}), 131.286 ppm (C_9), 125.522 ppm (C_8) ve 124.005 ppm (C_3) karbon piklerine rastlanmaktadır. Kaydedilen bu ^{13}C ve ^1H rezonansları yapıyı doğrulamakta ve literatürle uyum içindedir [31] (Şekil 3.1 ve Şekil 3.2).

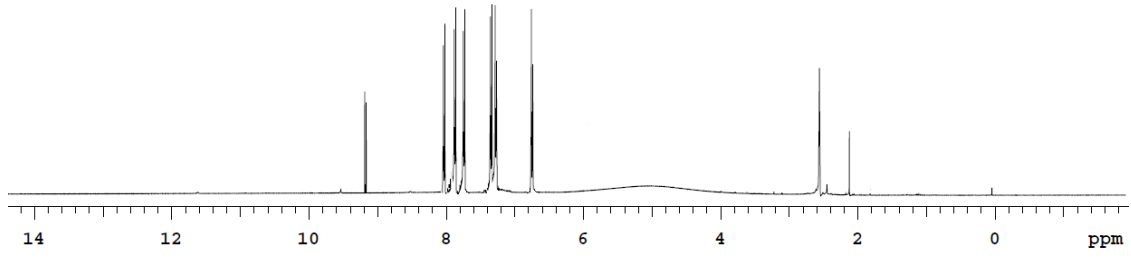


Şekil 3.1. $\text{Trp}(\text{PABA})_3\text{Cl}_3$ 'ün ^1H NMR spektrumu.

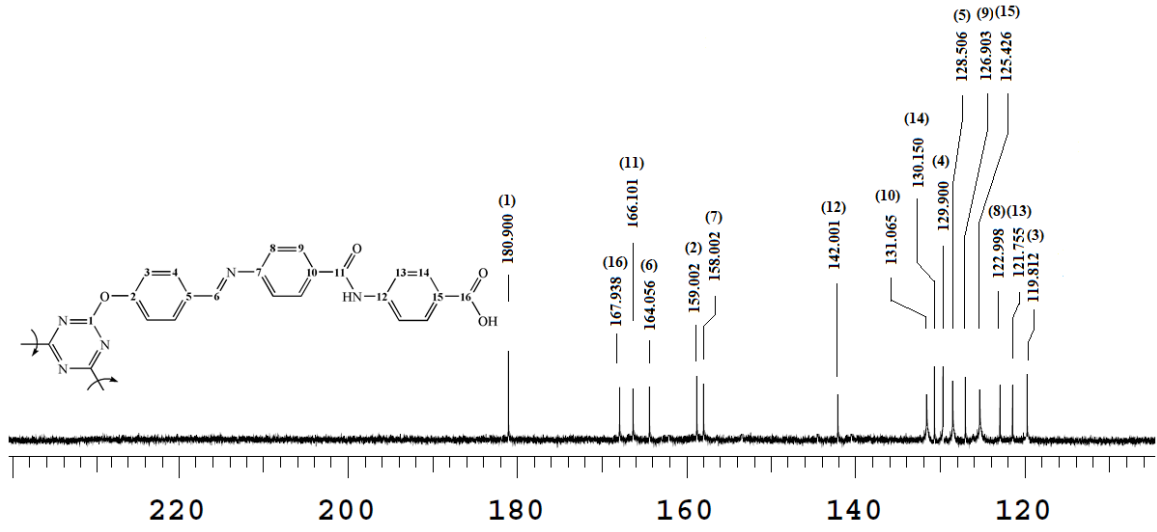


Şekil 3.2. Trp(PABA)₃Cl₃' ün ¹³C NMR spektrumu.

Trp(PABA)₆ ligandının ¹H NMR spektrumlarına baktığımızda 9.19 ppm de 3 protona karşılık gelen dublet azometin grubuna ait CH protonuna atfedilmektedir. 5.01 ppm deki 3 protona karşılık gelen ve geniş olarak gözlenen değer amid grubuna atfedilmektedir. Geniş olarak gözlenmesi molekül içi H-bağı nedeniyledir. 8.38 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet, 7.88 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet, 7.75 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet, 7.35 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet, 7.27 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet, 6.76 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet aromatik CH protonlarına atfedilmektedir. ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde ise, 180.900 ppm (C₁), 167.938 ppm (C₁₆), 166.101 ppm (C₁₁), 164.056 ppm (C₆), 159.002 ppm (C₂), 158.002 ppm (C₇), 142.001 ppm (C₁₂), 131.065 ppm (C₁₀), 130.150 ppm (C₁₄), 129.900 ppm (C₄), 128.506 ppm (C₅), 126.903 ppm (C₉), 125.426 ppm (C₁₅), 122.998 ppm (C₈), 121.755 ppm (C₁₃), 119.812 ppm (C₃) karbon piklerine rastlanmaktadır. Kaydedilen bu ¹³C ve ¹H rezonansları yapıyı doğrulamakta ve literatürle [31, 38, 39, 43, 44] uyum içindedir (Şekil 3.3 ve Şekil 3.4).



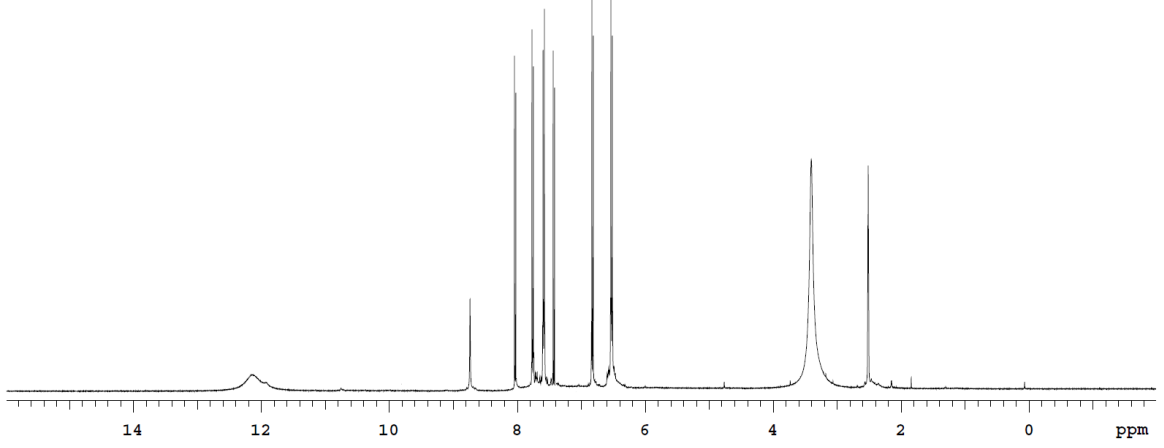
Şekil 3.3. Trp(PABA)₆' nin ¹H NMR spektrumu.



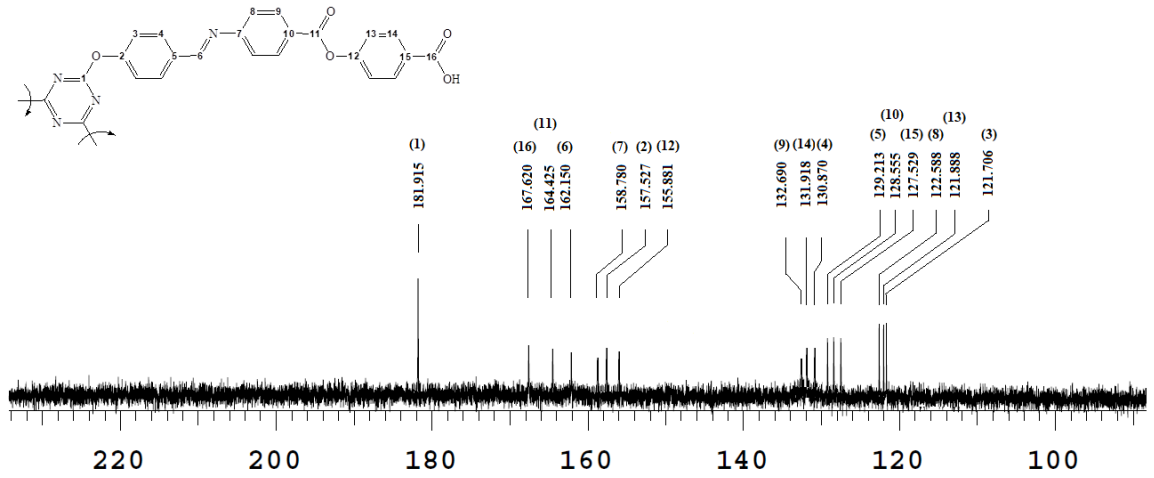
Şekil 3.4. Trp(PABA)₆' nin ¹³C NMR spektrumu.

Trp(PABA)₃(PHBA)₃ ligandının ¹H NMR spektrumlarına baktığımızda 12.15 ppm de 3 protona karşılık gelen hafif geniş pik karboksilik asit (COOH) protonuna aittir. 8.73 ppm de 3 protona karşılık gelen singlet azometin grubuna ait CH protonuna atfedilmektedir. 8.33 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet, 7.77 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet, 7.60 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet, 7.43 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet, 6.82 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet, 6.53 ppm deki 6 protona karşılık gelen dublet aromatik CH protonlarına atfedilmektedir. 12.15 ppm deki pik D₂O ilavesinden sonra alınan ¹H NMR spektrumunda gözlenememiştir. ¹³C NMR spektrumu incelendiğinde ise, 181.915 ppm (C₁), 167.620 ppm (C₁₆), 164.425 ppm (C₁₁), 162.150 ppm (C₆), 158.780 ppm (C₇), 157.527 ppm (C₂), 155.881 ppm (C₁₂), 132.690 ppm (C₉), 131.918 ppm (C₁₄), 130.870 ppm (C₄), 129.213 ppm (C₅), 128.555 ppm (C₁₀), 127.529 ppm (C₁₅), 122.588 ppm (C₈), 121.888 ppm (C₁₃), 121.706 ppm (C₃) karbon piklerine rastlanmaktadır. Kaydedilen bu ¹³C ve ¹H

rezonansları yapıyı doğrulamakta ve literatürle [31, 38, 39, 43, 44] uyum içindedir (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6).



Şekil 3.5. Trp(PABA)₃(PHBA)₃' ün ¹H NMR spektrumu.



Şekil 3.6. Trp(PABA)₃(PHBA)₃' ün ¹³C NMR spektrumları.

3.2. FTIR spektrumlarının yorumlanması

Elde ettiğimiz ligandların ATR aparatı kullanılarak aldığımız FTIR spektrumlarını incelediğimizde literatürdeki verilerle uyum içinde olduğu görülmektedir (Tablo 3.2.1 ve Tablo 3.2.2). Trp(PABA)₃' ün FTIR spektrum yorumu literatürde [31] mevcut olduğu için bu çalışmada karakterize edilmeyecektir. Trp(PABA)₃Cl₃' ün FTIR spektrumunda

gözlediğimiz 1594 cm^{-1} deki IR bandı s-triazin halkasındaki $C_{(1)}=N$ grubuna ait karakteristik banddır. Bunu takip eden diğer azometin $C=N$ grubunun 1609 cm^{-1} deki IR bandı $C_{(6)}=N$ gerilme titreşimlerine, 1703 cm^{-1} deki IR bandı ise karbonil $C_{(11)}=O$ grubuna ait karakteristik bantlardır. 3036 cm^{-1} , 3007 cm^{-1} ve 2888 cm^{-1} deki bandlar ise sırasıyla aromatik ve alifatik C-H grubuna aittir. Aromatik bölgede $1544-1427\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen halka gerilme bandları da yapıyı doğrulamaktadır [43].

Trp(PABA)₆ ve Trp(PABA)₃(PHBA)₃' nın FTIR spektrumunda gözlediğimiz 1613 cm^{-1} ve 1608 cm^{-1} aralığındaki IR bandları $C_{(6)}=N$ gerilme titreşimlerine, 1703 cm^{-1} deki IR bandı ise her iki ligand için karbonil $C_{(16)}=O$ grubuna ait karakteristik bantlardır. Her iki ligandın FTIR spektrumunda da gözlenen sırasıyla 1398 cm^{-1} ve 1399 cm^{-1} deki bandlar ise karboksilat COO^- grubuna ait eğilme bandlarıdır. $2942-2886\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR bandları alifatik C-H piklerine ve $3036-3007\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki IR bandları aromatik C-H gruplarına atfedilmektedir. Gözlenen 1398 cm^{-1} band amid (Ph-**CONH**-Ph) grubuna ait eğilme bandı ve gözlenen $1246-1110\text{ cm}^{-1}$ deki bandlar ise ester (Ph-**COO**-Ph) grubuna ait sırasıyla asimetrik gerilme ve simetrik gerilme bandlarına atfedilmektedir. Aromatik bölgede $1556-1426\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen halka gerilme bandları da yapıları doğrulamaktadır (**Şekil 3.7**) [31, 38, 39, 43-49].

Tablo 3.2.1. Trp(PABA)₆ Ligandı ve komplekslerinin karakteristik FTIR bandları*.

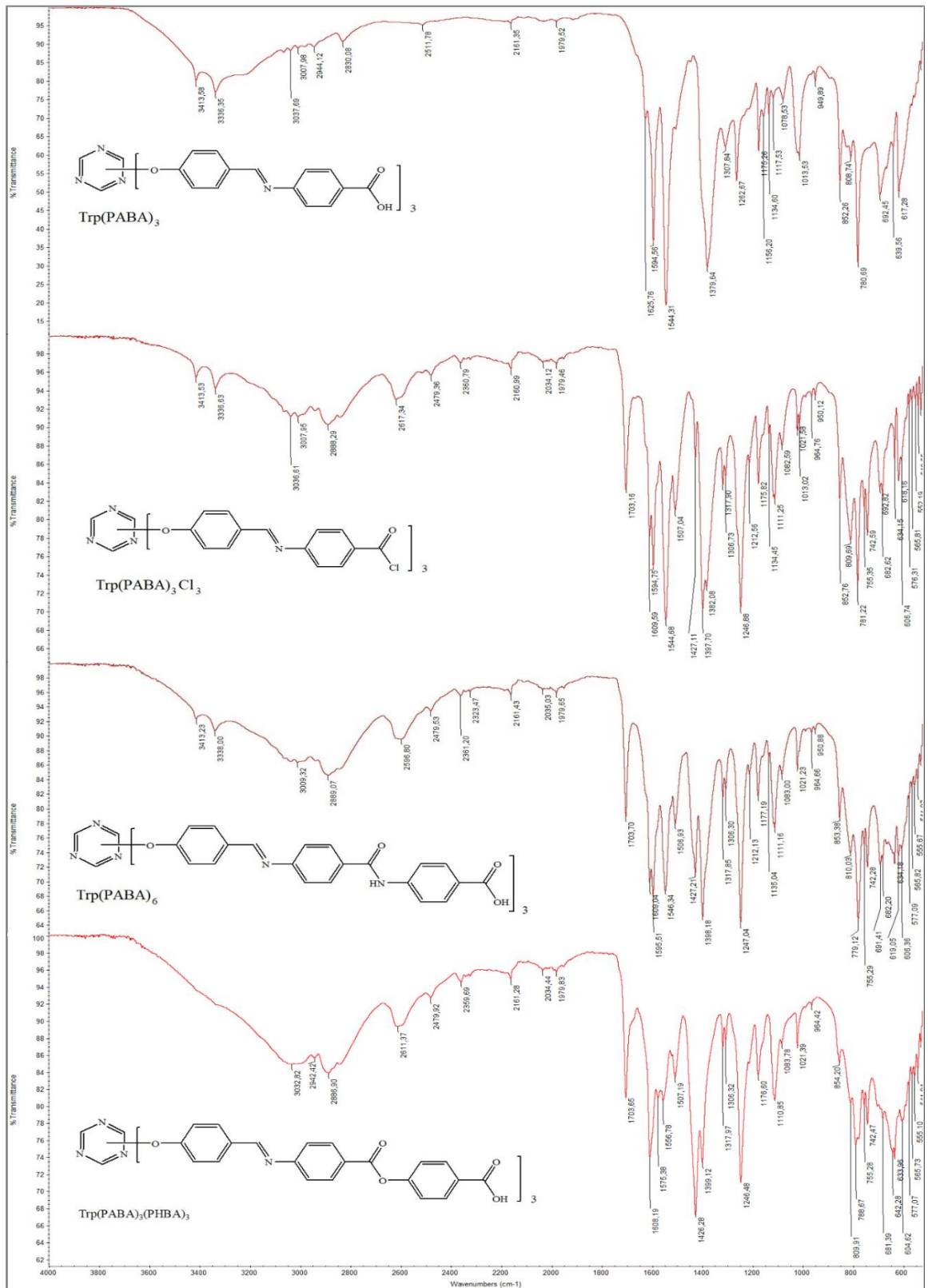
Bileşikler (Empirik Formül)	Bileşiklerin FT-IR Dataları ($\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$)							
	C=N	C=O	COO	N-H	C-H	C _{ph} O	C-N	C-C _{ar}
C ₄₅ H ₂₇ N ₆ O ₉ Cl ₃ (3) Trp(PABA) ₃ Cl ₃	1609 1594	1703	G		3036 _{ar} , 3007 _{ar} 2888 _{alif}	1306	1111	1544, 1507, 1427
C ₆₆ H ₄₅ N ₉ O ₁₂ (4) Trp(PABA) ₆	1609 1595	1703	1398	3413 _{amd}	3036 _{ar} , 3009 _{ar} 2889 _{al}	1317 1247 _{fnik}	1398 _{amd} , 1135, 1111	1546, 1506, 1427
C ₁₁₄ H ₈₄ N ₁₅ O ₁₈ Cr ₃ (6) Trp(PABA) ₆ (CrSalen) ₃	1613 1599	1678	G	3300 geniş	3100 (Geniş) 2894 _{alif} , 2833 _{alif}	1315 1285	1401 _{amd} , 1179 1151	1529 1464
C ₁₂₆ H ₈₄ N ₁₅ O ₁₈ Cr ₃ (7) Trp(PABA) ₆ (CrSalophen) ₃	1603	1735 1680	G	3312 (geniş)	3100 (Geniş) 2886al, 2832al	1309 1285	1402 _{amd} 1180, 1151	1530 1513
C ₁₂₁ H ₁₀₃ N ₁₈ O ₁₈ Cr ₃ (8) Trp(PABA) ₆ (CrSaldeta) ₃	1597 1573	1679	G	3420 _{amd} , 3334 3211	3061ar 2828al	1304, 1279 _{fnik}	1404 _{amd} , 1178	1530, 1495
C ₁₁₄ H ₈₄ N ₁₅ O ₁₈ Mn ₃ (9) Trp(PABA) ₆ (MnSalen) ₃	1620, 1599 1542	1678	G	3339	3054 _{ar} 2890 _{alif} 2833 _{alif}	1286	1152 1129 _{ar}	1422 _{geniş}
C ₁₂₆ H ₈₄ N ₁₅ O ₁₈ Mn ₃ (10) Trp(PABA) ₆ (MnSalophen) ₃	1622, 1597 1557	1679	G	3413	3060 2892	1241	1370 _{amd} 1126 _{ph-N}	1496, 1476 1459, 1423
C ₁₂₁ H ₁₀₃ N ₁₈ O ₁₈ Mn ₃ (11) Trp(PABA) ₆ (MnSaldeta) ₃	1620, 1597 1568	1685 1677	1385	3345 _{amd} , 3205	3011ar, 2884al 2832al	1318	1424 _{amd} 1364	1541 1467
C ₁₁₄ H ₈₄ N ₁₅ O ₁₈ Fe ₃ (12) Trp(PABA) ₆ (FeSalen) ₃	1627 1597 1557	1679 1642	1385	3325	3054ar 2901al	1324	1423 _{amd} 1303 _{ar} 1267	1544 1470
C ₁₂₆ H ₈₄ N ₁₅ O ₁₈ Fe ₃ (13) Trp(PABA) ₆ (FeSalophen) ₃	1602 1577 1532	1698 1675	1377	3357	3017ar 2889al	1311	1430 _{amd} 1290 1265	1490 1461
C ₁₂₁ H ₁₀₃ N ₁₈ O ₁₈ Fe ₃ (14) Trp(PABA) ₆ (FeSaldeta) ₃	1627 1597 1541	1683 1641	G	3359 _{amd} , 3257	3052ar, 3023ar 2964al, 2919al 2896al, 2868al	1330 _{fnik}	1430 _{amd} 1379	1470 1446

* Spektrumlar ATR aparatı kullanılarak alınmıştır.

Tablo 3.2.2. Trp(PABA)₃(PHBA)₃ Ligandının ve komplekslerin karakteristik FTIR bandları*.

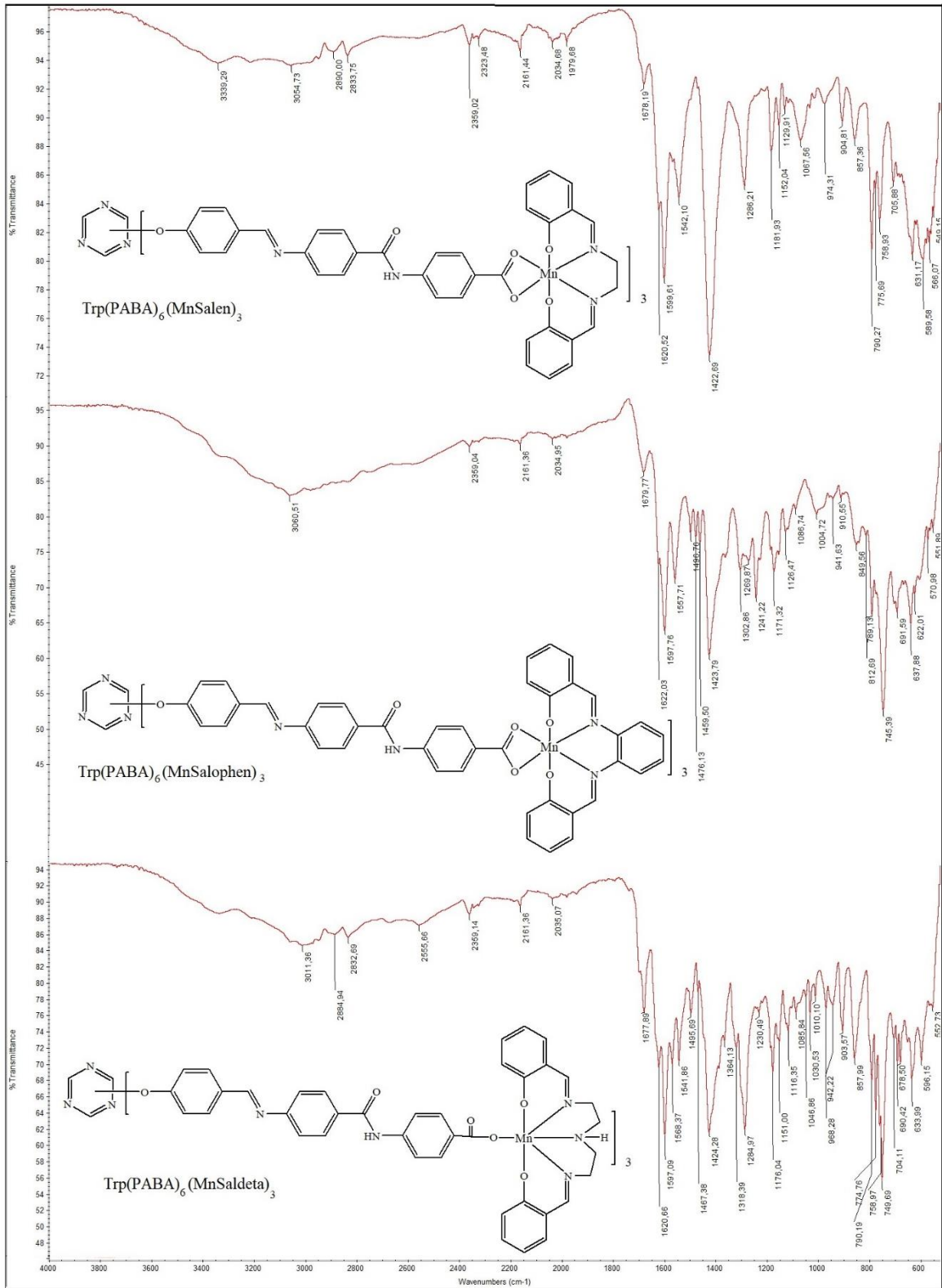
Bileşikler (Empirik Formül)	Bileşiklerin FT-IR Dataları (v _{max} /cm ⁻¹)								
	C=N	C=O	COO	N-H	C-H	C _{ph} O	COC	C-N	C-C _{ar}
C ₆₆ H ₄₂ N ₆ O ₁₅ (5) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃	1575, 1608	1703	1399	-	3032 _{ar} , 2942 _{alif} 2886 _{alif}	G	1246 _{as} 1110 _{sim}	1176	1556, 1507 1426
C ₁₁₄ H ₈₁ N ₁₂ O ₂₁ Cr ₃ (15) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (CrSalen) ₃	1565, 1602 1623	1682	1412	-	3035 _{ar} , 2945 _{alif} 2890 _{alif}	1338 1276	1243 1122	1136	1551, 1490 1465
C ₁₂₆ H ₈₁ N ₁₂ O ₂₁ Cr ₃ (16) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (CrSalophen) ₃	1565, 1602 1623	1685	1415	-	3049 _{ar} 2816 _{al}	1336 1275	1256 1126	1133	1540, 1485 1462
C ₁₂₀ H ₉₆ N ₁₅ O ₂₁ Cr ₃ (17) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (CrSaldeta) ₃	1597 1529	1680	1408	3365 Geniş	3059 _{ar} 2825 _{al}	1332 1280	1278	1129	1495 1465
C ₁₁₄ H ₈₁ N ₁₂ O ₂₁ Mn ₃ (18) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (MnSalen) ₃	1597, 1568, 1620	1677	1424	-	3057 _{ar} 2833 _{al}	1332 1281	1127	1030	1541, 1493 1467
C ₁₂₆ H ₈₁ N ₁₂ O ₂₁ Mn ₃ (19) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (MnSalophen) ₃	1543, 1585, 1612	1679	1420	-	3015 _{ar} 2828 _{al}	1342 1282	1245 1122	1145	1536, 1490 1472
C ₁₂₀ H ₉₆ N ₁₅ O ₂₁ Mn ₃ (20) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (MnSaldeta) ₃	1555, 1576, 1618	1680	1418	3372	3060 _{ar} 2810 _{al}	1329 1285	1256 1128	1140	1529, 1476 1469
C ₁₁₄ H ₈₁ N ₁₂ O ₂₁ Fe ₃ (21) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (FeSalen) ₃	1597, 1625	1682 1652	1421	-	3050 _{ar} , 3025 _{ar} 2949 _{al}	1324	1243 1125	1146	1556, 1543 1470
C ₁₂₆ H ₈₁ N ₁₂ O ₂₁ Fe ₃ (22) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (FeSalophen) ₃	1533, 1575, 1601	1681	1377	-	3063 _{ar} , 2950 _{al} 2830 _{al}	1311	1253 1126	1143	1491, 1460 1429
C ₁₂₀ H ₉₆ N ₁₅ O ₂₁ Fe ₃ (23) Trp(PABA) ₃ (PHBA) ₃ (FeSaldeta) ₃	1530, 1577, 1608	1682	1422	3375	3045 _{ar} 2829 _{al}	1325 1288	1246 1124	1147	1515, 1490 1462

* Spektrumlar ATR aparatı kullanılarak alınmıştır.

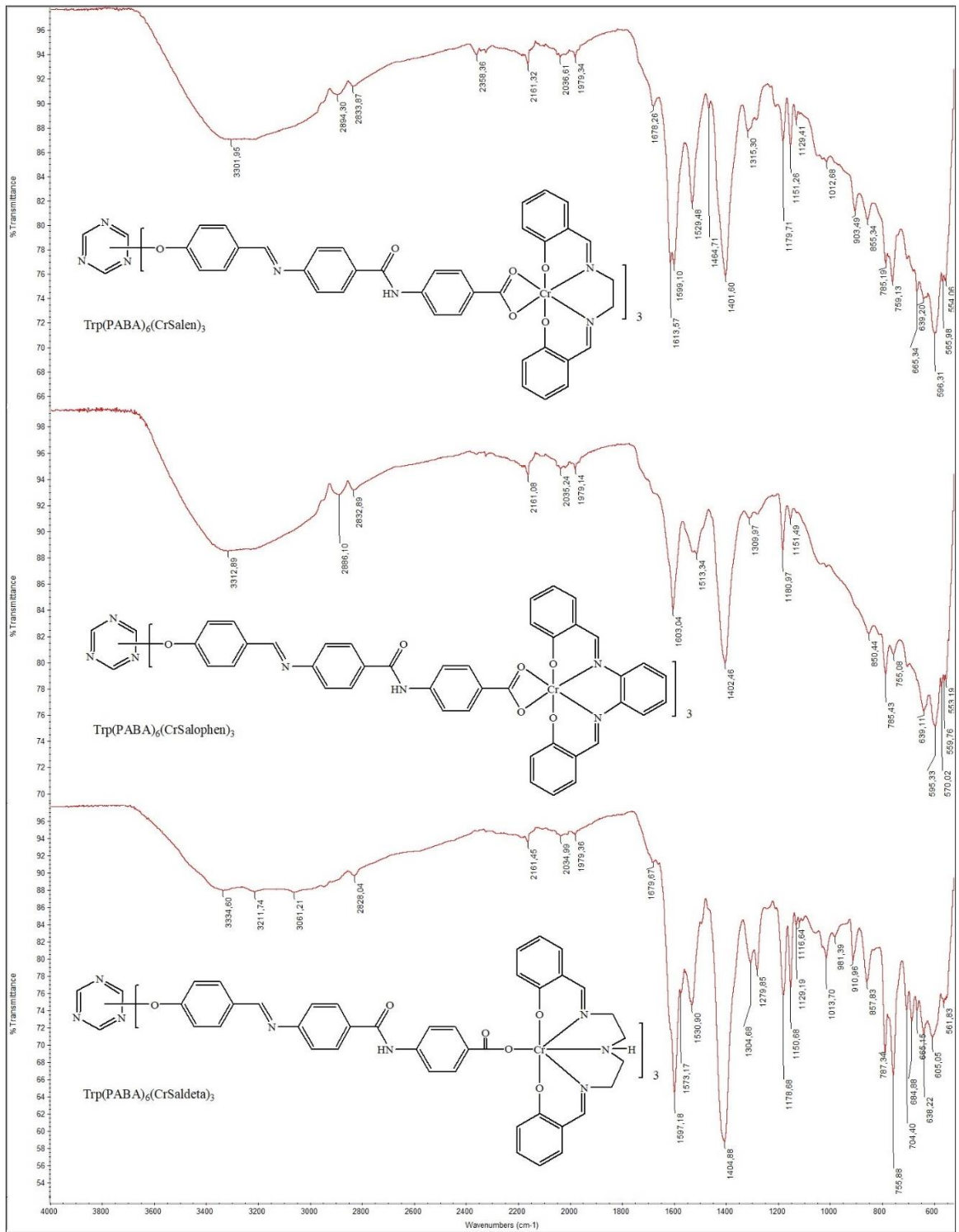


Şekil 3.7. Trp(PABA)₃, Trp(PABA)₃Cl₃, Trp(PABA)₆ ve Trp(PABA)₃(PHBA)₃'ün FTIR spektrumları.

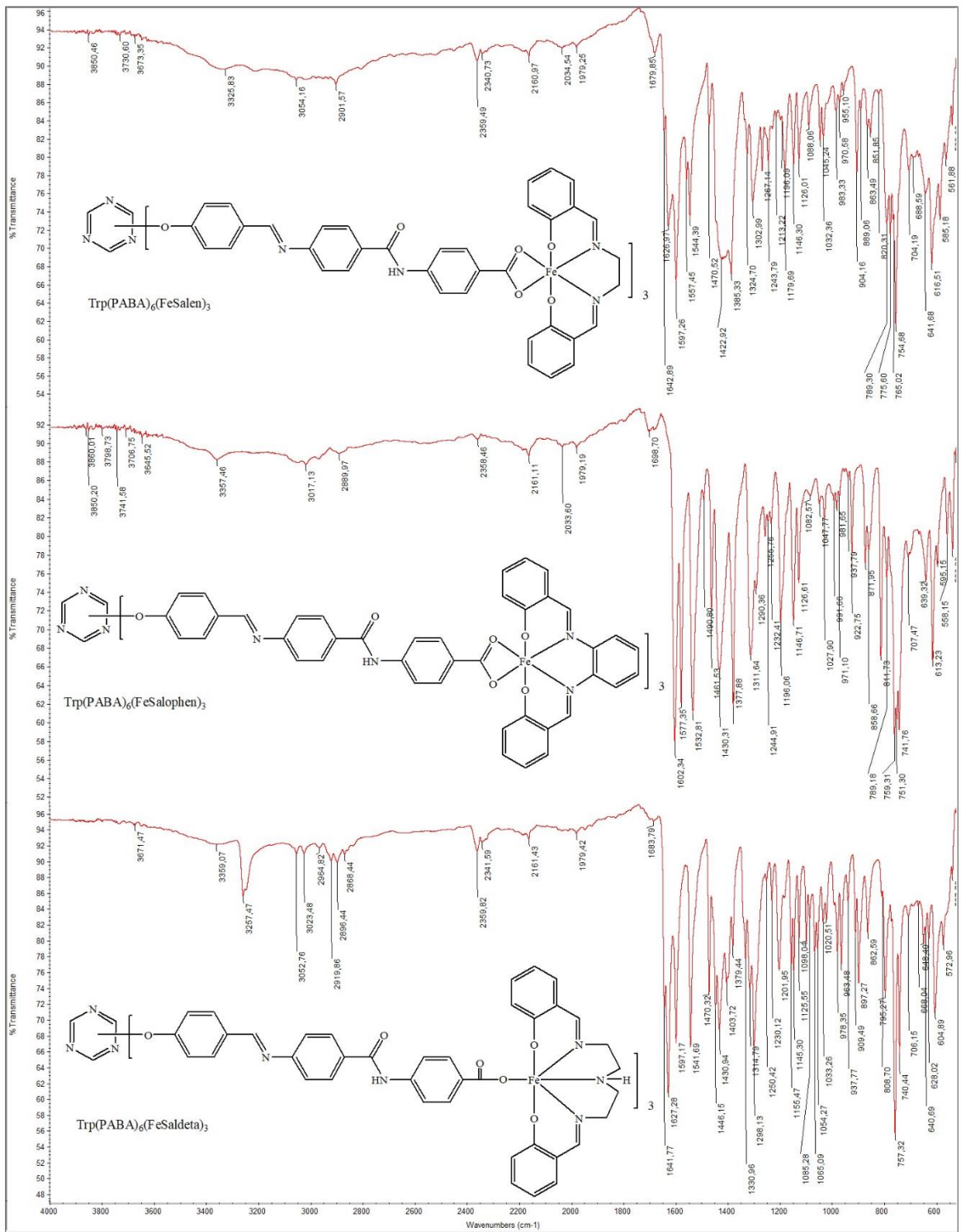
Trp(PABA)₆ ve Trp(PABA)₃(PHBA)₃' nın [MSalen/Salophen] (M=Cr(III), Mn(III) ve Fe(III)) şapkalı komplekslerinin FTIR spektrumlarını incelediğimizde (Şekil 3.8-Şekil 3.11) ligandlarda gözlenen 1703 cm⁻¹ deki karbonil C=O bandının 1698-1677 cm⁻¹ aralığında daha zayıf bir band olarak gözlenmesi, MSalen/Salophen şapkalarından kaynaklanan 1627-1620 cm⁻¹ aralığındaki azometin gruplarına (C=N) ait bantlar da Msalen ve Msalophen şapkalarının COO gruplarıyla kapanma kompleksi oluşturduğuna işaret etmektedir. Benzer şekilde bu iki orjinal olarak sentezlediğimiz ligandın [MSaldeta] (M=Cr(III), Mn(III) ve Fe(III)) şapkalı komplekslerinin FTIR spektrumlarını incelediğimizde tüm bu gözlediğimiz bandlara ilave olarak N-H titreşimine atfedilen 3257-3205 cm⁻¹ civarındaki bandlar da ligandların MSaldeta şapkalarının metal merkezlerine koordine olduğuna işarettir. Trp(PABA)₆' nın [MSalen/Salophen/Saldeta] (M= Cr(III), Mn(III) ve Fe(III)) şapkalı komplekslerinin 3420-3313 cm⁻¹ aralığında gözlenen IR bandları ise amid gruplarının (Ph-CONH-Ph) N-H titreşimlerine atfedilmektedir. Bu bandların bazı komplekslerde N-H titreşimleriyle birlikte geniş bir band olarak gözlenmesi molekül içi ve/veya moleküllerarası H-bağından kaynaklandığı düşünülmektedir [31, 38, 39, 43-49].



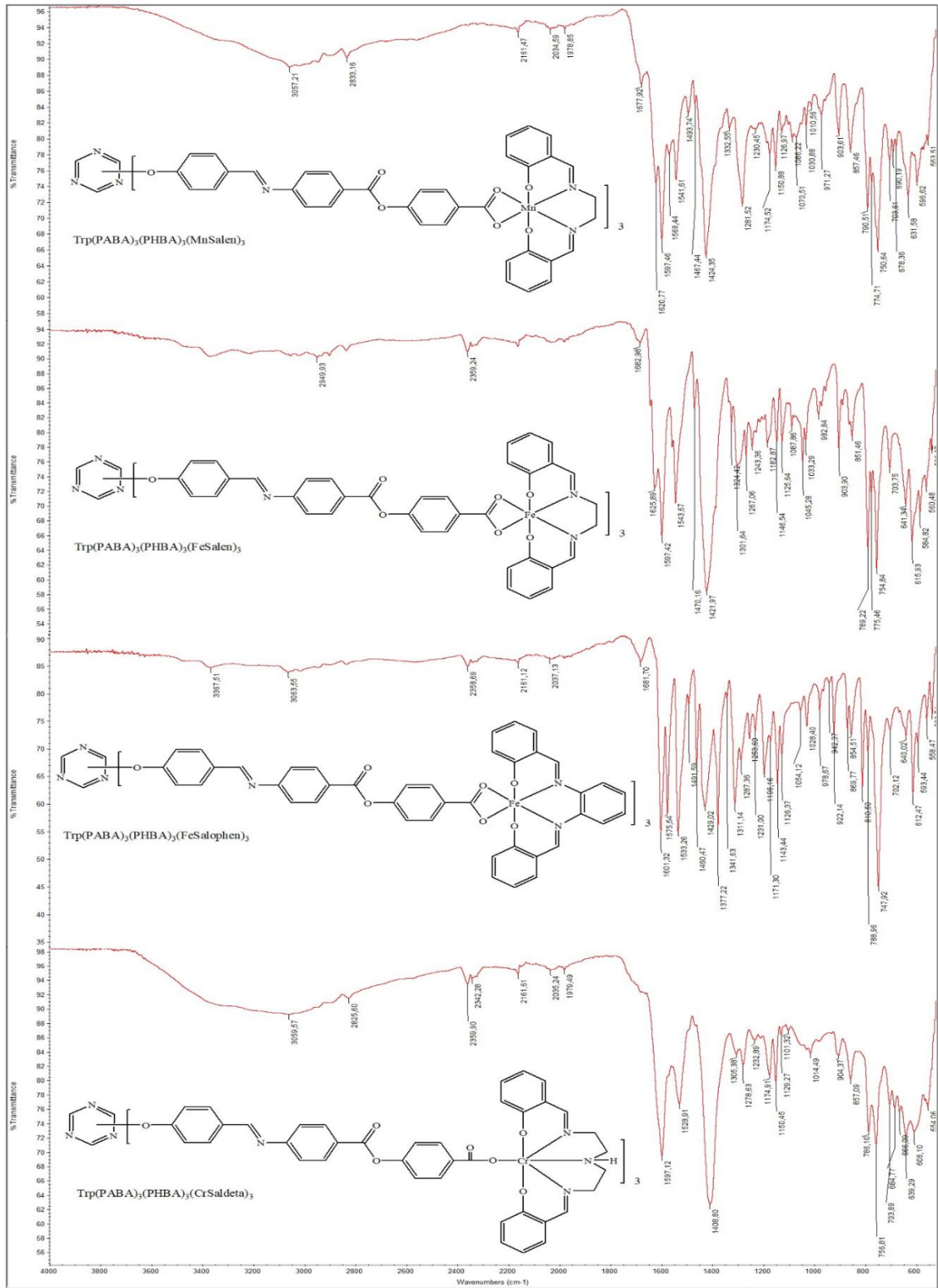
Şekil 3.8. Trp(PABA)₆(MnSalen/Salophen/Saldeta)₃ komplekslerinin FTIR spektrumları.



Şekil 3.9. Trp(PABA)₆(CrSalen/Salophen/Saldeta)₃ komplekslerinin FTIR spektrumları.



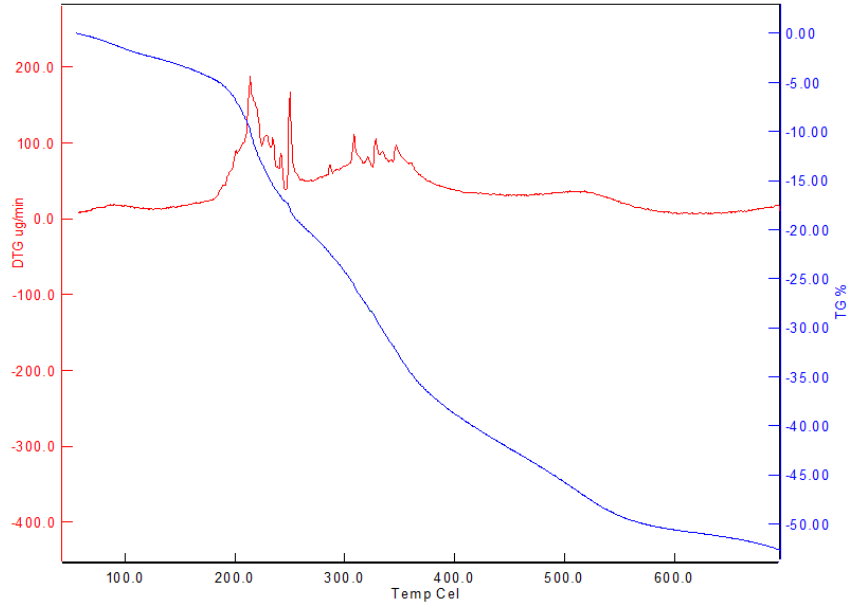
Şekil 3.10. Trp(PABA)₆(FeSalen/Salophen/Saldeta)₃ komplekslerinin FTIR spektrumları.



Şekil 3.11. Trp(PABA)₃(PHBA)₃(M^{III}Salen/Salophen/Saldeta)₃ komplekslerinin FTIR spektrumları.

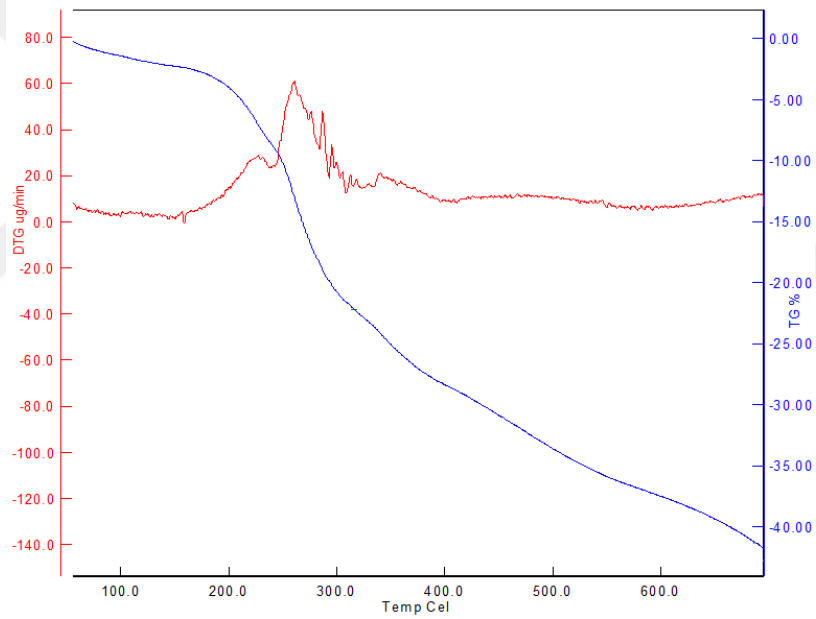
3.3. TGA-DTG grafiklerinin yorumlanması

Elde edilen komplekslerin termal dayanıklılıklarını test etmek amacıyla aralarından 6 tanesi seçilerek TGA-DTG analizleri yaptırılmıştır. TGA analizinde örnekler 25-700 °C aralığında dakikada 10 °C hızla ısıtılmıştır. TGA eğrileri **şekil 3.12** ile **şekil 3.17** arasında sunulmaktadır. TGA eğrilerini incelediğimizde elde edilen komplekslerin termal olarak oldukça dayanıklı olduğu görülmektedir. Trp(PABA)₆(MnSalophen)₃' ün TGA-DTG grafiğine bakarsak ilk bozunmanın 95-230 °C aralığında başladığı görülmektedir. Bu bozunma basamağında deneysel ve teorik kütle kaybının (sırasıyla % 15,20 ve % 15.83) uyum içinde olduğu ve -NH-Ph-CO₂ grubunun molekül ağırlığına karşılık geldiği görülmüştür. Bu grubun ayrılması MnSalophen şapkasının molekül yapısından koptuğu anlamına gelmektedir. 230-395°C arasında gözlenen ikinci bozunma basamağında ise gözlenen %22.68 lik kütle kaybı s-triazin merkezine bağlı kalan organik kısmının %26.15 lik hesaplanan kütlesine yakın bir değerdir. Yani burada da oldukça iyi bir uyum gözlenmiştir. Termal analiz esnasında ısıtma 700 °C a kadar gerçekleştirildiği için MnSalophen grubunun bozunması tamamlanamamıştır. Ancak bu son basamaktaki bozunmaya başlama sıcaklığı (395 °C) literatürle uyum halindedir [38, 39, 43-49].



Şekil 3.12. Trp(PABA)₆(MnSalophen)₃' ün TGA-DTG grafiği.

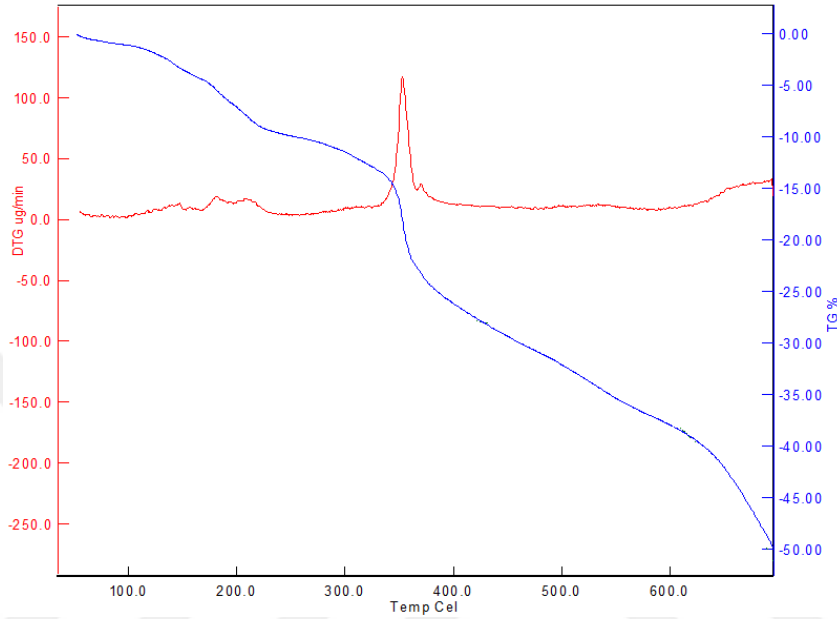
Trp(PABA)₆(FeSalen)₃' ün TGA-DTG grafiğine (Şekil 3.13) bakarsak ilk bozunmanın 120-230 °C aralığında başladığı görülmektedir. Bu bozunma basamağında deneysel ve teorik kütle kaybının (sırasıyla % 12,10 ve % 19.10) uyum içinde olduğu ve -NH-Ph-CO₂ grubunun molekül ağırlığına karşılık geldiği görülmüştür. Bu grubun ayrılması FeSalophen şapkasının molekül yapısından koptuğu anlamına gelmektedir. 250-380°C arasında gözlenen ikinci bozunma basamağında ise gözlenen %9.90 lik kütle kaybı s-triazin merkezine bağlı kalan organik kısmının bozunmasına karşılık gelmektedir. 380 °C dan sonraki kütle kayıpları s-triazin merkezine bağlı geriye kalan organik kısmının ve FeSalen grubunun bozunması şeklinde devam etmektedir. Kütle kaybı 700 °C dan sonra da devam etmektedir. Ancak bu son basamaktaki bozunmaya başlama sıcaklığı (390 °C) literatürle uyum halindedir [38, 39, 43-49].



Şekil 3.13. Trp(PABA)₆(FeSalen)₃' ün TGA-DTG grafiği.

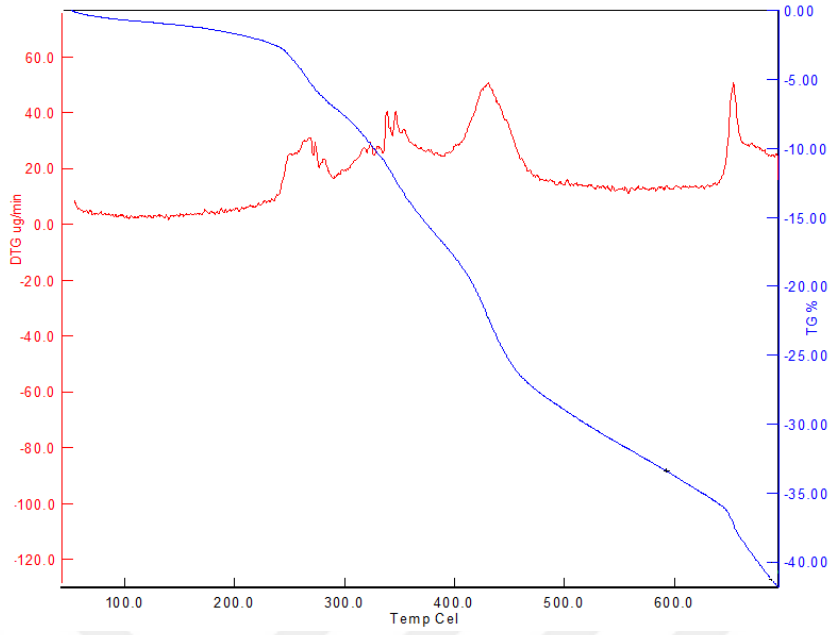
Trp(PABA)₆(FeSalophen)₃' ün TGA-DTG grafiğine (Şekil 3.14) bakarsak ilk bozunmanın 95-180 °C aralığında başladığı görülmektedir. Bu bozunma basamağında deneysel ve teorik kütle kaybının (sırasıyla % 3.90 ve % 5.10) uyum içinde olduğu ve CO₂ grubunun molekül ağırlığına karşılık geldiği görülmüştür. Bu grubun ayrılması FeSalophen şapkasının molekül yapısından koptuğu anlamına gelmektedir. 180-420 °C arasında gözlenen ikinci ve üçüncü basamakta gerçekleşen toplamda % 23.13 lük kütle kaybı esnasında s-triazin merkezine bağlı (-C=N-Ph-C=ONH-Ph-) grubunun teorik olarak hesaplanan % 25.85 lik kısmına

karşılık gelmektedir. Son ve bozunması devam eden basamakta ise gözlenen % 21.05 kütle kaybı 420 °C’ da başlamış ve 700 °C dan sonra da devam etmektedir. Literatürden edindiğimiz bilgilerde MSalophen grubunun bozunması bu sıcaklıklara karşılık gelmektedir [38, 39, 43-49].



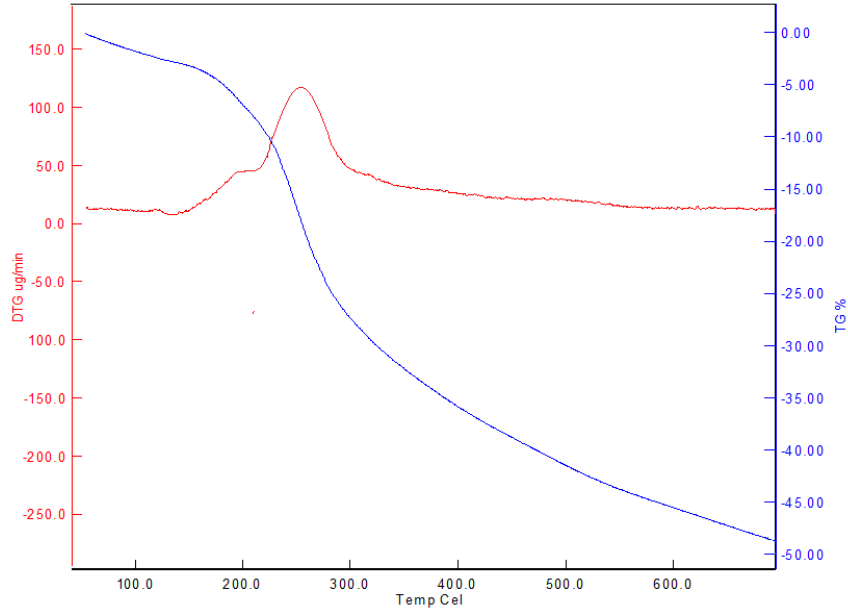
Şekil 3.14. Trp(PABA)₆(FeSalophen)₃' ün TGA-DTG grafiği.

Trp(PABA)₆(FeSaldeta)₃' ün TGA-DTG grafiğine (Şekil 3.15) baktığımızda ilk bozunmanın 190-290 °C aralığında başladığı görülmektedir. Bu ilk bozunma basamağında deneysel % 6.58 kütle kaybı FeSaldeta şapkasının ana yapıdan ayrılmasıyla açığa çıkan CO₂ grubunun % 5.87 olarak hesaplanan kütlesiyle uym içindedir. İkinci bozunma basamağında 290-390 °C aralığında %9.40 kütle kaybıyla gerçekleşmiştir. Bu basamaktaki kütle kaybı ise, % 9.40 kütle kaybı s-triazin merkezine bağlı (-NH-Ph-) grubunun teorik olarak hesaplanan % 12.15 lik kısmına karşılık gelmektedir. Üçüncü bozunma basamağında 390-595 °C aralığında gözlenen % 17.01 kütle kaybı (-C=N-Ph-C=O) grubunun termal bozunmasına karşılık geldiği düşünülmektedir. Deneysel kütle kaybı teorik olarak bu grup için hesaplanan % 17.49 luk kütle kaybı ile oldukça uyumludur. Bozunma 700 °C dan sonra da devam etmektedir. Literatürden edindiğimiz bilgilere göre MSaldeta grubunun bozunmaya başlaması bu sıcaklıklara karşılık gelmektedir [38, 39, 43-49].



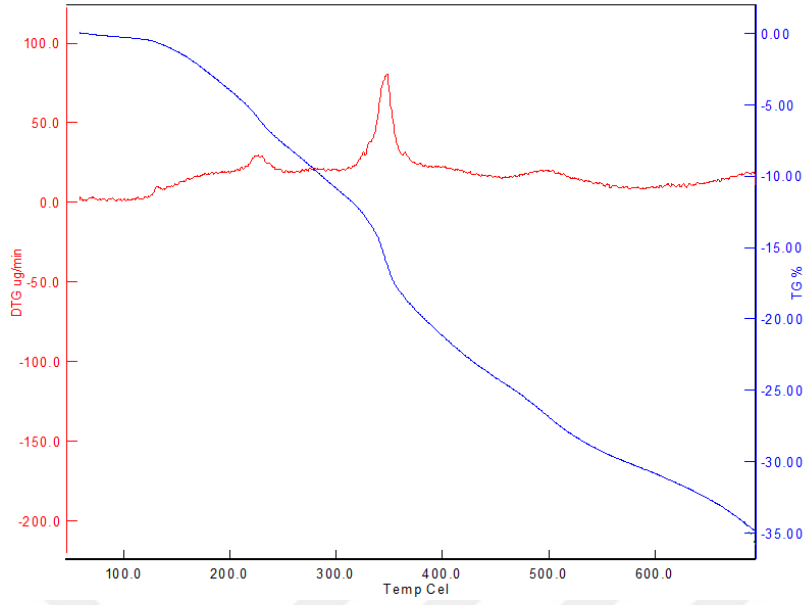
Şekil 3.15. Trp(PABA)₆(FeSaldeta)₃' ün TGA-DTG grafiği.

Trp(PABA)₃(PHBA)₃(MnSalen)₃' ün termal olarak bozunması (Şekil 3.16) yaklaşık 150 °C da başlamış olup 700 °C dan sonraya kadar devam etmektedir. Analiz 700 °C da sonlandırıldığı için bu kompleksin ayrıntılı bozunma basamaklarından bahsedememekteyiz. Ancak şunu söylemek gerekir ki diğer Mn komplekslerinin termal analizlerini incelediğimizde bozunma basamaklarının birbirinden net olarak ayırmak mümkün görülmemektedir. Buradan şu sonucu çıkarabiliriz ki Mn(III) merkezleri termal bozunmayı katalize etmektedir.



Şekil 3.16. Trp(PABA)₃(PHBA)₃(MnSalen)₃' ün TGA-DTG grafiği.

Trp(PABA)₃(PHBA)₃(FeSalophen)₃' ün TGA-DTG grafiğine (Şekil 3.17) baktığımızda 700 °C a kadar üç bozunma basamağı izlemekteyiz. Birinci basamak 115-250 °C aralığında % 7.24 kütle kaybıyla gerçekleşmiştir. Bu basamakta FeSalophen grubu ana yapıdan kopmuş ve CO₂ gazı açığa çıkmıştır. Teorik olarak % 5.83 olarak hesaplanan bu kütle kaybı deneysel veriyle uyum içindedir. İkinci bozunma basamağı 250-385 °C aralığında %12.29 kütle kaybıyla gerçekleşmiştir. Bu basamaktaki kütle kaybı s-triazin merkezine bağlı (-NH-Ph-) grubunun teorik olarak hesaplanan % 12.06 lik kısmına karşılık gelmektedir. Üçüncü bozunma basamağında 385 °C da başlayıp 700 °C dan sonrasına kadar devam etmektedir. Bu noktadan sonra s-triazin grubuna bağlı geriye kalan organik kısım ve MSalophen grubunun bozunması gerçekleşmektedir. Elde ettiğimiz bu bozunma değerleri literatürle uyum içindedir [38, 39, 43-49].



Şekil 3.17. Trp(PABA)₃(PHBA)₃(FeSalophen)₃' ün TGA-DTG grafiği.

3.4. Magnetik Susseptibilite ölçümlerinin yorumlanması

Sentezlenen ligandlardan Trp(PABA)₃ ve Trp(PABA)₆' nın [(M(Salen/Salophen))₂O] ve [M(Saldeta)] (M= Cr(III), Mn(III) ve Fe(III)) kapanma komplekslerinde ölçülen magnetik süssebtibilite değerleri bu komplekslerin geometrileri hakkında bilgi vermektedir. Tüm komplekslerin B.M. (Bohr Manyetonu) cinsinden μ_{eff} (molar manyetik duyarlılık) değerleri **Tablo 3.1'** de verilmiştir.

Trp(PABA)₆ ve Trp(PABA)₃(PHBA)₃ ligandlarının d⁵ metal iyonu elektron düzenine sahip [40] (FeSalen) ve (FeSalophen) kapanma kompleksleri olan [Trp(PABA)₆(FeSalen)₃], [Trp(PABA)₆(FeSalophen)₃], [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(FeSalen)₃] ve [Trp(PABA)₃(PHBA)₃-(FeSalophen)₃] paramagnetiktirler ve her bir Fe (III) iyonu için t_{2g}⁵e_g⁰ elektron düzeniyle sırasıyla 1.79, 1.81, 1.81 ve 1.80 BM değerlerine sahiptir. Benzer şekilde, bu ligandların d³ metal iyonu elektron düzenine sahip [40] (CrSalen) ve (CrSalophen) kapanma kompleksleri olan [Trp(PABA)₆(Cr(Salen)₃], [Trp(PABA)₆(CrSalophen)₃], [Trp(PABA)₃(PHBA)₃-(CrSalen)₃] ve [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(CrSalophen)₃] paramanyetikler. Her bir Cr(III) iyonu için t_{2g}³e_g⁰ elektron düzeniyle 3.86, 3.85, 3.85, 3.87 BM değerlerine sahiptir. d⁴ metal iyonu elektron düzenine sahip (MnSalen) ve (MnSalophen) kapanma kompleksleri olan [TRP(PABA)₆(MnSalen)₃], [TRP(PABA)₆(MnSalophen)₃], [TRP(PABA)₃(PHBA)₃-

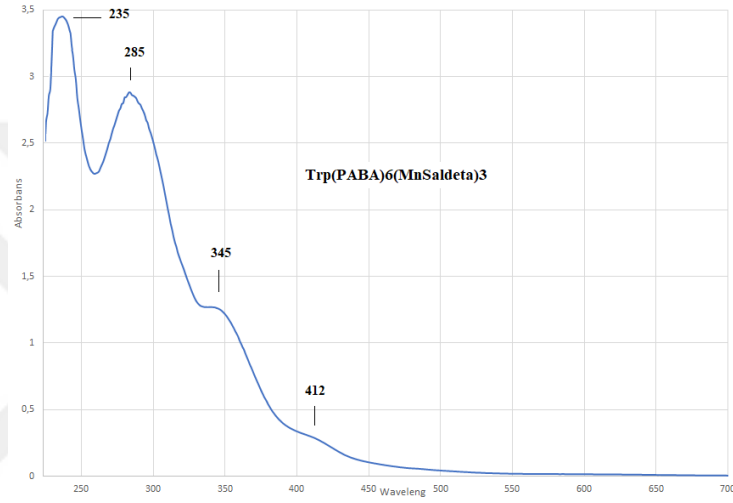
(MnSalen)₃] ve [TRP(PABA)₃(PHBA)₃(MnSalophen)₃] paramagnetiktirler ve her bir Mn(III) iyonu için $t_{2g}^4e_g^0$ elektron düzeniyle 2.81, 2.80, 2.81 ve 2.80 BM değerlerine sahiptir. Literatürde yapmış olduğumuz araştırmada [MSalen/Salophen]₂O kompleksleri, ki literatürde bu tür kompleksler gerektiğinde bir başka liganda daha koordine olabilmelerinden dolayı Ligand Kompleksler olarak adlandırılmaktadır, yüksek spinli komplekslerdir. Eğer bu Ligand komplekslere COO grubu yalnız bir elektronla koordine olursa yüksek spinli kapama kompleksleri oluşturmaktadır. Eğer COO grubu iki oksijeniyle birlikte koordine olarak kapanma kompleksi oluşturursa düşük spinli kapanma kompleksleri oluşturmaktadır. Elde ettiğimiz bu sonuçlara göre tüm bu Salen/Salophen kompleksleri düşük spinli kompleksler olduğundan geometrileri oktahedral geometri olarak değerlendirilmiştir [38, 39, 43-47, 49].

(MnSaldeta), **(CrSaldeta)** ve **(FeSaldeta)** kapanma kompleksleri olan [Trp(PABA)₆(MnSaldeta)₃], [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(MnSaldeta)₃], [Trp(PABA)₆(FeSaldeta)₃] ve [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(FeSaldeta)₃] komplekslerinin manyetik duyarlılıkları paramagnetik olarak ölçülmüş olup, Mn(III) ve Fe(III) iyonu için sırasıyla $t_{2g}^3e_g^1$ ve $t_{2g}^3e_g^2$ elektron düzeniyle sırasıyla 4.84, 4.85, 5.30 ve 5.31 BM değerlerine sahiptir. Yüksek spinli olarak elde edilen bu (MSaldeta) komplekslerinde ligandların COO grubu Mn(III) ve Fe(III) merkezlerine sadece bir oksijeniyle koordine olarak oktahedral geometride kompleksler oluşturmuştur. [Trp(PABA)₆(CrSaldeta)₃] ve [Trp(PABA)₃(PHBA)₃(CrSaldeta)₃] kompleksleri, Cr(III) kompleksleri olduğu için d^3 metal iyonu düzeniyle her durumda $t_{2g}^3e_g^0$ elektron düzeninde CrSaldeta şapkalarının metal merkezlerine sadece bir oksijen koordinasyonu ile oktahedral geometriler olarak değerlendirilmektedir [45, 50].

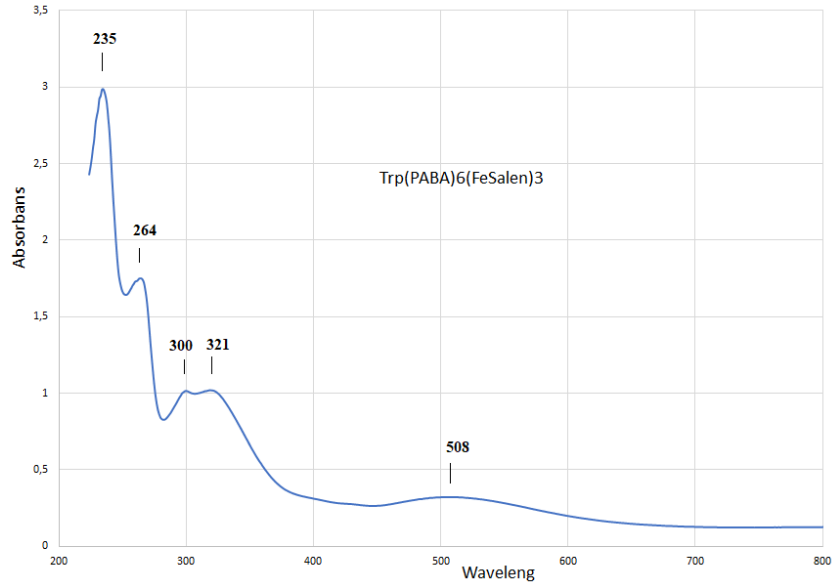
3.5. Ultraviyole-visible (UV-VIS) spektrumlarının yorumlanması

Elde ettiğimiz kompleksler arasından altı tanesi seçilerek 200-800 nm aralığında ultraviyole bölgede spektrumları alınmıştır. Spektrumlar **Şekil 3.18** ile **Şekil 3.23** arasında verilmiştir. Trp(PABA)₆(MnSaldeta)₃, Trp(PABA)₆(FeSalen)₃, Trp(PABA)₆(FeSalophen)₃, Trp(PABA)₆(FeSaldeta)₃, Trp(PABA)₃(PHBA)₃(MnSalen)₃ ve Trp(PABA)₃(PHBA)₃(FeSalophen)₃ komplekslerinin uv-vis spektrumlarında gözlenen sırasıyla 235-285-345, 235-264-300-321, 204-244-300-372, 219-234-265-297-327, 242-276-345, 247-296-372 nm dalga boylarında gözlenen uv bandları molekül içi $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine atfedilmektedir. Trp(PABA)₆(MnSaldeta)₃, Trp(PABA)₆(FeSalen)₃, Trp(PABA)₆(FeSalop-

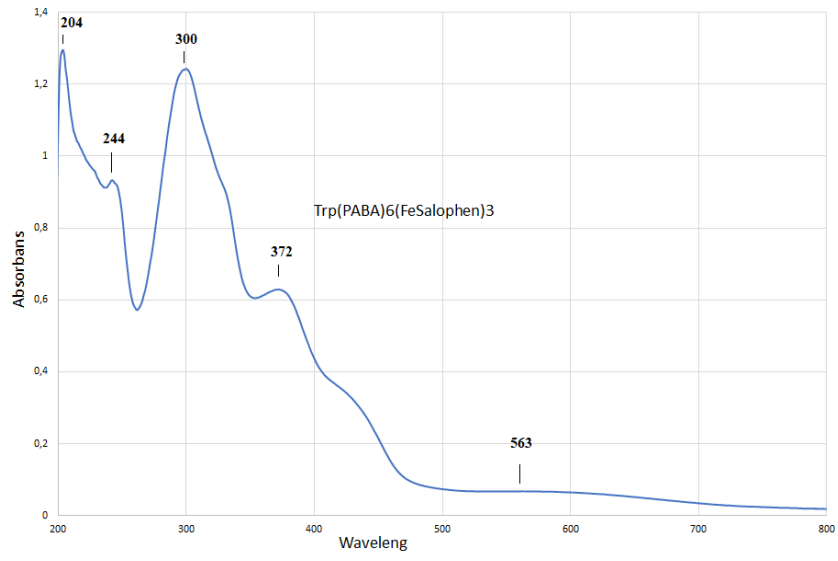
hen)₃, Trp(PABA)₆(FeSaldeta)₃, Trp(PABA)₃(PHBA)₃(MnSalen)₃ ve Trp(PABA)₃(PHBA)₃(FeSalophen)₃ komplekslerinin uv spektrumlarında gözlenen sırasıyla 412, 508, 563, 530, 411, 588 nm dalga boylarında gözlediğimiz uv bandları $^1T_{2g} \rightarrow ^1E_g$ elektronik geçişlerine ait olduğu literatürler tarafından da desteklenmektedir. Üç yönlü dentrimerik yapıdaki bu komplekslerin uv spektrumlarında gözlediğimiz bu bandlar metal merkezlerinin oktahedral geometride koordine olduğuna işaret etmektedir. Manyetik susseptibilite değerleri de bunu desteklemektedir.



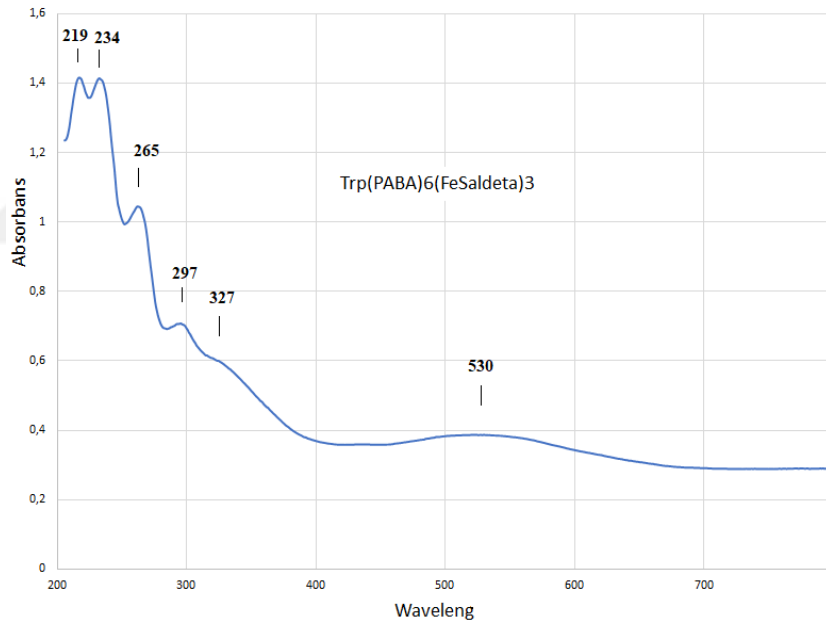
Şekil 3.18. Trp(PABA)₆(MnSaldeta)₃ kompleksinin uv-vis spektrumu.



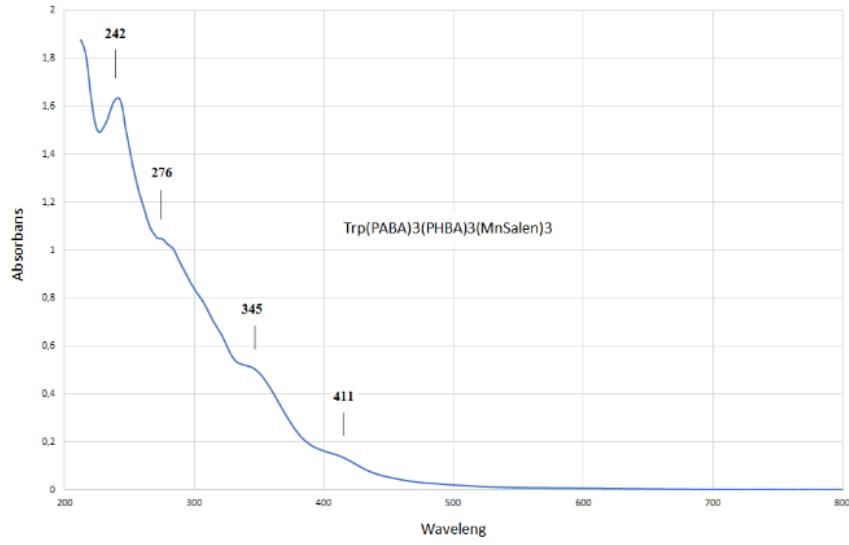
Şekil 3.19. Trp(PABA)₆(FeSalen)₃ kompleksinin uv-vis spektrumu.



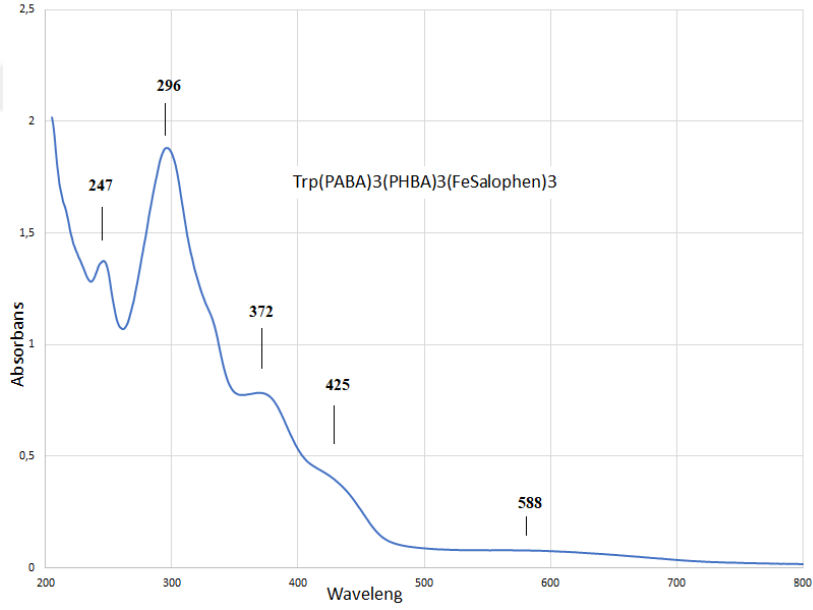
Şekil 3.20. Trp(PABA)₆(FeSalophen)₃ kompleksinin uv-vis spektrumu.



Şekil 3.21. Trp(PABA)₆(FeSaldeta)₃ kompleksinin uv-vis spektrumu.



Şekil 3.22. Trp(PABA)₃(PHBA)₃(MnSalen)₃ kompleksinin uv-vis spektrumu.



Şekil 3.23. Trp(PABA)₃(PHBA)₃(FeSalophen)₃ kompleksinin uv-vis spektrumu.

3.6. ESI-MS spektrumlarının yorumlanması

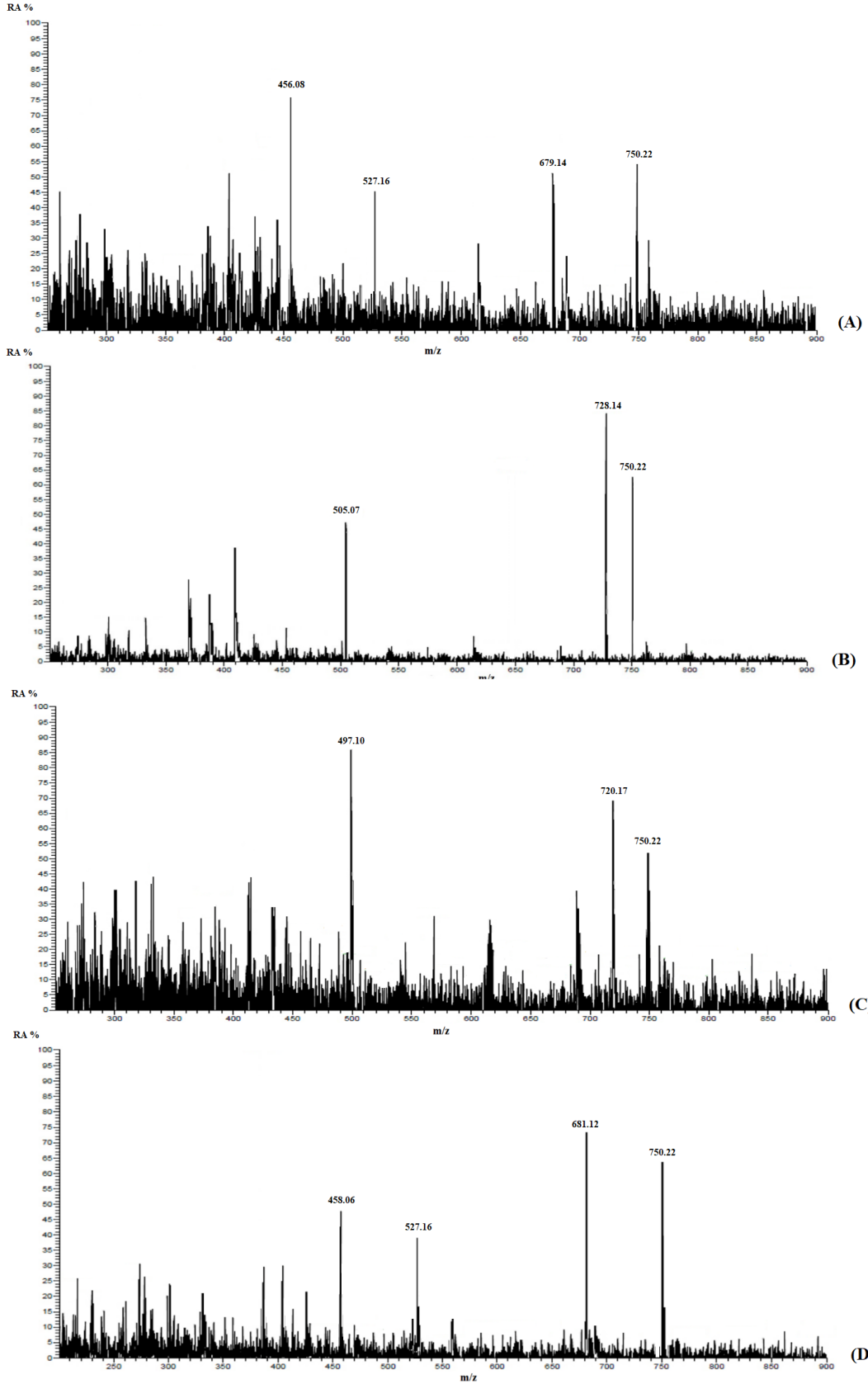
Elde ettiğimiz kompleksler arasından seçtiğimiz dört tanesinin electron spray iyonizasyon-kütle spektroskopisi (ESI-MS) yöntemiyle sıvı kromatografisi sonrası kütle spektrumları

alınmıştır. Komplekslerin kütle spektrumlarını incelediğimizde Trp(PABA)₆(MnSalen)₃' ün ESI-MS spektrumunda aşağıda açık formüllerini verdiğimiz fragmanlara ait olduğunu düşündüğümüz m/z = 456.08, 527.16, 679.14 ve 750.22 de dört adet ana pik gözlemekteyiz (**Şekil 3.24** ve **Şekil 3.25**). Yapmış olduğumuz tahmini hesaplamalar spektrumda doğrulanmaktadır. Üç adet ana pikin gözlenmesinin sebebi ESI yönteminde molekül electron bombardımanına maruz bırakıldığından en zayıf bölgesinden parçalanmaktadır [43, 50].

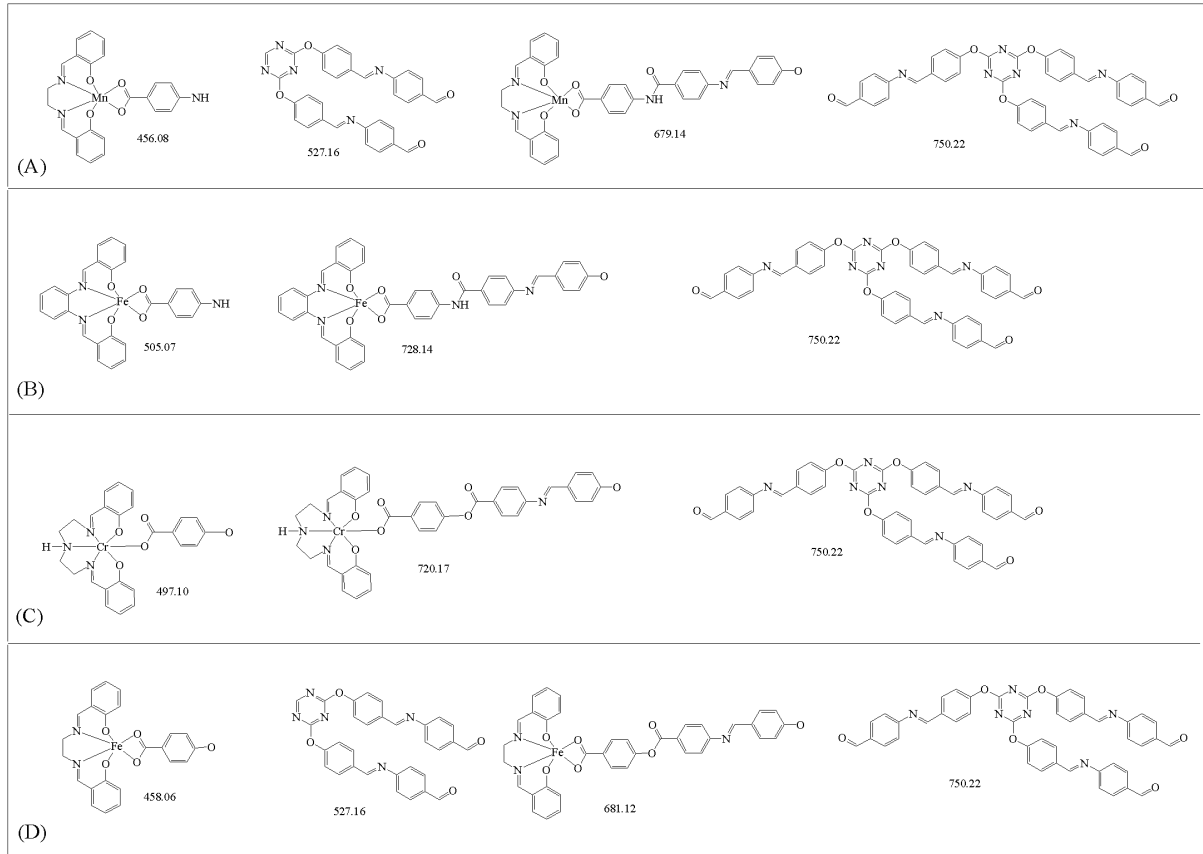
Trp(PABA)₆(FeSalophen)₃' ün ESI-MS spektrumunda aşağıda açık formüllerini verdiğimiz fragmanlara ait olduğunu düşündüğümüz m/z = 505.07, 728.14 ve 750.22 de üç adet ana pik gözlemekteyiz (**Şekil 3.24** ve **Şekil 3.25**). Yapmış olduğumuz tahmini hesaplamalar spektrumda doğrulanmaktadır. Üç adet anapikin gözlenmesinin sebebi ESI yönteminde molekül electron bombardımanına maruz bırakıldığından en zayıf bölgesinden parçalanmaktadır [43, 50].

Trp(PABA)₃(PHBA)₃ (CrSaldeta)₃' ün ESI-MS spektrumunda aşağıda açık formüllerini verdiğimiz fragmanlara ait olduğunu düşündüğümüz m/z = 497.10, 720.17 ve 750.22 de üç adet ana pik gözlemekteyiz (**Şekil 3.24** ve **Şekil 3.25**). Yapmış olduğumuz tahmini hesaplamalar spektrumda doğrulanmaktadır. Üç adet anapikin gözlenmesinin sebebi ESI yönteminde molekül electron bombardımanına maruz bırakıldığından en zayıf bölgesinden parçalanmaktadır [43, 50].

Trp(PABA)₃(PHBA)₃(FeSalen)₃' ün ESI-MS spektrumunda aşağıda açık formüllerini verdiğimiz fragmanlara ait olduğunu düşündüğümüz m/z = 458.06, 527.16, 681.12 ve 750.22 de dört adet ana pik gözlemekteyiz. Yapmış olduğumuz tahmini hesaplamalar spektrumda doğrulanmaktadır. Üç adet anapikin gözlenmesinin sebebi ESI yönteminde molekül electron bombardımanına maruz bırakıldığından en zayıf bölgesinden parçalanmaktadır [43, 50].



Şekil 3.24. $[Trp(PABA)_6(MnSalen)_3]$ (A), $[Trp(PABA)_6(FeSalophen)_3]$ (B), $[Trp(PABA)_3(PHBA)_3(CrSaldeta)_3]$ (C) ve $[Trp(PABA)_3(PHBA)_3(FeSalen)_3]$ (D) komplekslerinin ESI-MS spektrumları.



Şekil 3.25. $[\text{Trp(PABA)}_6(\text{MnSalen})_3]$ (A), $[\text{Trp(PABA)}_6(\text{FeSalophen})_3]$ (B), $[\text{Trp(PABA)}_3(\text{PHBA})_3(\text{CrSaldeta})_3]$ (C) ve $[\text{Trp(PABA)}_3(\text{PHBA})_3(\text{FeSalen})_3]$ (D) kompleksleri için moleküler iyon piklerine karşılık gelen tahmini parçalanma ürünleri.

Tablo 3.6.1. $[\text{Trp(PABA)}_6(\text{MnSalen})_3]$ (A), $[\text{Trp(PABA)}_6(\text{FeSalophen})_3]$ (B), $[\text{Trp(PABA)}_3(\text{PHBA})_3(\text{CrSaldeta})_3]$ (C) ve $[\text{Trp(PABA)}_3(\text{PHBA})_3(\text{FeSalen})_3]$ (D) komplekslerinin ESI-MS spektrumundaki moleküler iyon piklerinin yüzde bağlı miktarları (RA).

Bileşik Numarası (Kodu)	Fragment (1)		Fragment (2)		Fragment (3)		Fragment (4)	
	M. W. (g/mol)	RA (%)	M. W. (g/mol)	RA (%)	M. W. (g/mol)	RA (%)	M.W. (g/mol)	RA (%)
13 (A)	456.08	76	527.16	45	679.14	51	750.22	55
17 (B)	505.07	47	728.14	85	750.22	65	-	-
21 (C)	497.10	86	720.17	71	750.22	51	-	-
25 (D)	458.06	49	527.16	40	681.12	74	750.22	64

M.W.= Molekül ağırlığı, R.A.= Relative Abundance (yüzde bağlı miktar)

KAYNAKLAR

1. Bayraktar, İ, “Manyetik Hidrojellerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2013).
2. Schiff, H., “Untersuchungen Über Salicinderivate”, *Ann. Chem.*, 150-197, (1869).
3. Pfeifer, “Trecyclische orthokondensierte Nebenvalenzringe”, *Ann. Chem.*, 492, 81, (1932).
4. Forman S. E., “Synthesis of Oximes”, *J. Org. Chem*, 29 (11): 3323-3327 (1964).
5. Li, C. H. ve Chang, T. C., “Studies on the Thermotropic Liquid-Crystalline Polymer 1, Synthesis and Properties of Polyamide-Azomethine-Ether”, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 28 (13): 3625-3638 (1990).
6. Marck H. F., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3: 468, (1980).
7. Grassman, W. Hörmann H. Nordwig A. und Wünsch E., Mix H., “Zur Spezifitat der Kollagenase”, *Physiol. Chem.*, 315: 1 (1959).
8. Da Silva C.M., Da Silva D.L., Modolo L.V., Alves R.B., De Resende M.A., Martins C.B., de Fatima A., “Schiff Bases: A Short Review of Their Antimicrobial Activities”, *J. Adv. Res.*, 2: 1-8 (2011).
9. Hussain Z, Yousif E, Ahmed A, and Altaie A, “Synthesis and characterization of Schiff's bases of sulfamethoxazole”, *Org Med Chem Lett*, 4:1 (2014).
10. Adams M., Li Y., Khot H., De K. C., Smith J., Land K., Chibale K., Smith GS., “Medicinal Chemistry Research”, *Dalton Trans.*, 42: 4677 (2013).
11. Bhat MA, Al-Omar MA, Siddiqui N. “Antimicrobial activity of Schiff bases of coumarin-incorporated 1, 3, 4-oxadiazole derivatives: an in vitro evaluation”, *Med. Chem. Res.*, 9: 4455 (2013).
12. Layer R.W., “The Chemistry of Imines”, *Chem. Rev*, 63, 5: 489-510 (1963).
13. Öztürk, N. S., “Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması”, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (1998).

14. Tuna, S., “Aromatik İmin İçeren Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ, (2010).
15. Petrucci R., Harwood, W., Genel Kimya, İstanbul, *Palme Yayıncılık*, (2000).
16. Duman, H., “1,10-Fenantrolin Türevi Bir Schiff Bazı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Spektroskopik ve Termal Analizi”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2007).
17. Erk, B., Baran, Y., “Kinetics of Complexation of the Schiff Base (DMAPS) with Copper (II) and Silver (II) in Methanol”, *Chim. Acta Turc.*, 18 (1990).
18. Nath, M., Yadav, R., “Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes of Schiff-Bases Derived from oAminobenzyl Alcohol”, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 25(9): 1529- 1547 (1995).
19. Syamal, A., Singhal, O.P., “Synthesis and Characterization of New Dioxouranium(VI) Complexes with Tridentate Sulfur Donor Ligands”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43(11): 2821-2825 (1981).
20. Yüksel, M., Bekaroğlu, Ö., “Some Transition-Metal Complexes of N-(Glycyl)- α -Picolyamine and its Schiff-Base”, *Synt. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 12(7): 911-922 (1982).
21. Okur A.İ., Bekaroğlu Ö., *Istanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul, 34(2), C.A.96:14544z, (1981).
22. Koç Z.E., “Tripodal Schiff Bazlı Ligandların Sentezi ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, *S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Doktora Tezi, 196 sayfa, (2006).
23. Çelikkilek Ş., “s-Triazin Merkezli Schiff Bazlarının Sentezi ve bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2011).
24. Archibald S. J., “Complexes of Tripodal and Macrocyclic Schiff Base Ligands”, Thesis Presented for the Degree of Doctor of P., *The University of Edinburgh*, (1995).
25. Fessenden R. J., Fessenden J. S., Fundamentals of Organic Chemistry, *Pearson College Division*, (1990).
26. Tan, N., Bekaroğlu, Ö., “Synthesis of some Organometallic Compounds of 1, 2-Acenphthylenedionedioxime and Comparison with B12 Model Compounds”, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 13 (6): 667 (1983).
27. Grundmann C., Kreutzberger A., American Cyanamid Co. Unpublished Data, *J. Am. Chem. Soc.*, 76: 632 (1954).
28. Dudley, H. C., “New Compounds. Gallium Citrate and Radio-gallium (Ga^{72}) Citrate^{1,2}”, *J. Am. Chem. Soc.*, 72: 3822 (1950).

29. E. Kober, "Notes. Reactions of s-Triazine Aldehydes", *J. Org. Chem.*, 26 (3): 957–959 01062-615 (1961).
30. Bader H., Smyth N. M., "s-Triazines. I. Reaction of Vinylmagnesium Chloride with Cyanuric Chloride", *J. Org. Chem.*, 29: 952 (1964).
31. Koç Z.E., 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-carboxyphenylimino-4'-formylphenoxy)-1,3,5-triazin", *Transit. Met. Chem.*, 32: 597-602 (2007).
32. Patel P.M., Patel S.K., Patel K.C., "Synthesis and characterisation of polyesters based on s-triazine", *Eur. Polym. J.*, 36: 861-865 (2000).
33. Shrinath S. M., Basavaraj R. P., Dayananda S. B., Raghavendra P. B., Kalagouda B. G., S.W. Annie B., "Synthesis, characterization and anticancer evaluation of novel tri-arm star shaped 1,3,5-triazine hydrazones", *J. Mol. Struct.*, 1011: 121–127 (2012).
34. Zhong H., Xu E., Zeng D., Du J., Sun J., Ren S., Jiang B., Fang Q., "New optoelectronic materials based on bitriazines: synthesis and properties", *Org. Lett.*, 10: 709-712 (2007).
35. Xia L., Xue Y., Xiong K., Cai C., Peng Z., Wu Y., Li Y., Miao J., Chen D., Hu Z., Wang J., Peng X., Mo Y., Hou L., "Highly improved efficiency of deep-blue fluorescent polymer light-emitting device based on a novel hole interface modifier with 1,3,5-Triazine core", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7: 26405-26413 (2015).
36. Tanaka H., Shizu K., Nakanotani H., Adachi C., "Twisted intramolecular charge transfer state for long-wavelength thermally activated delayed fluorescence", *Chem. Mater.*, 25: 3766-3771 (2013).
37. Junfeng Z., Jiajia W., Kaikai J., Jing S., Qiang F., "s-Triazine-based functional monomers with thermocrosslinkable propargyl units: Synthesis and conversion to the heat-resistant polymers", *Polymer*, 102: 301-307 (2016).
38. 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).
39. Koc, Z.E., Uysal, S. "Synthesis and characterization of dendrimeric bridged salen/saloph complexes and investigation of their magnetic and thermal behaviors", *Helv. Chim. Acta*, 93(5): 910-919 (2010).
40. 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).

41. Gembicky, M., Boca, R., Renz, F., "A heptanuclear Fe(II)-Fe(III)₆ system with twelve unpaired electrons", *Inorg. Chem. Commun.*, 3, 11: 662-665 (2000).
42. Sasaki, T. and Tahmassebi, D.C., "Synthesis of a New Trialdehyde Template for Molecular Imprinting", *J. Org. Chem.*, 59: 679 (1994)
43. Uysal, Ş., Koç, Z.E., "Synthesis and characterization of dopamine substitute 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).
44. Koç, 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).
45. Uysal, Ş., Koç, Z.E., Çelikkilek, 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).
46. Uysal, Ş., Uçan, H.I. "The synthesis and characterization of 2,4,6-tris(3,4-dihydroxybenzimidino)-1,3,5-triazine and its [salen/salophenFe(III)] and [salen/salophen Cr(III)] capped complexes", *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 65, 3: 403-409 (2009).
47. Uysal, Ş., Uçan, H.I. "The synthesis and characterization of melamine based Schiff bases and its trinuclear [salen/salophenFe(III)] and [salen/salophenCr(III)] capped complexes", *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 65, 3: 299-304 (2009).
48. 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 Values", *J Inorg Organomet Polym*, 21, 2: 291-296 (2011).
49. Koç, Z.E. "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).
50. Uysal, Ş., Koç, 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).
51. Uysal, Ş., "Üç yönlü ve Polimerik Schiff Bazlarının Sentezi ve Metal Komplekslerinin incelenmesi" Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, (2008).

ÖZGEÇMİŞ

1990 Karabük doğumlu Berkman İşçi 2012 senesinde Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölümünü bitirdi. Yüksek lisans öğrenimine Karabük Üniversitesi Polimer Mühendisliği bölümünde devam etmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Esentepe Mah. Hizar Caddesi 135-A Anadolu Yaşam Koru Evleri
Gayzabaşı Mevkii SAFRANBOLU / KARABÜK
Tel : 0 506 811 9990
E-posta : berkmanisci@gmail.com