

TRİPODAL s-TRIAZİN LİGANDININ SENTEZİ VE GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN İNCELENMESİ

Figen AYDEMİR, Ziya Erdem KOÇ*

Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya-TURKEY
e-mail: zerdemkoc@gmail.com

(Geliş:14 Ekim 2015; Düzeltme:27 Kasım 2015; Kabul:27 Kasım 2015)

Özet: Bu çalışmada çıkış maddesi olarak siyanür klorür kullanıldı. Siyanür klorür, literatürde verilen metotlardan faydalanılarak asetonlu ortamda üç klor ucundan 5-hidroksiizoftalik asit kullanılarak 100 °C'de üç yönlü (tripodal) 2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-s-triazin bileşikleri sentezlendi. s-Triazinlerin sentezi için, 5-hidroksiizoftalik asit, literatürde verilen metotlardan faydalanılarak hidroksil ucundan kenetleme reaksiyonu ile s-triazine bağlanarak tripodal-s-triazinler sentezlendi. Etanollü ortamda çözülmüş, 2,4,6-tris(3,5-dikarboksifenoksi)-s-triazin ligandlarına ve yine etanolde çözülmüş ligand kompleksleri [Fe(salen/saloph)]₂O, [Cr(salen/saloph)]₂O ilave edilerek çift oksijenle koordine olmuş tripodal komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi. Sonuç olarak, tripodal-s-triazin ligandı ve bu ligandın Fe(III), Cr(III) kompleksleri izole edilerek, elemental analizleri, FT-IR, ¹H-NMR spektrumları ve manyetik süseptibilite ölçümleri alınarak yapıları aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Geçiş Metaller, s-Triazin, Siyanür klorür, 5-Hidroksiizoftalik asit, Salen, Saloph,

THE SYNTHESIS OF TRIPODAL S-TRIAZINE LIGAND AND INVESTIGATION OF TRANSITION METAL COMPLEXES

Abstract: In this study, cyanuric chloride was used as a starting material. Cyanuric chloride, given in the literature making use of methods in acetone end of the 5-hydroxyisophtalic acid chloride using 100 °C (tripodal) 2,4,6-tris(3,5-dicarboxyphenoxy)-s-triazine compounds were synthesized. Very versatile for the synthesis of s-triazines, 5-hydroxyisophtalic acid, hydroxyl end of the coupling reaction done by making use of the methods given in the literature s-triazines were synthesized multipodal. Dissolved in ethanol 2,4,6-tris(3,5-dicarboxyphenoxy)-s-triazines ligands dissolved in ethanol ligand complexes [Fe(salen/saloph)]₂O, [Cr(salen/saloph)]₂O by the addition of double-oxygen-coordinated, synthesis of complexes with tripodal was performed in conclusion, three different ligands and this ligands of Fe(III), Cr(III) complexes were isolated and their structures were characterized by FT-IR and ¹H NMR spectra, elemental analysis and magnetic susceptibility.

Key words: s-Triazines, Cyanuric chloride, 5-Hydroxyisophtalic acid, Salen, Salophen, Transition Metals

1. Giriş

s-Triazin türevlerinden, siyanür klorür kullanarak son yıllarda literatürde pek çok s-Triazin merkezli bileşikler sentezlenmiştir. Bu s-Triazin ve hidroksil gruplu molekülün yer değiştirme reaksiyonu ile farklı donör gruba sahip bir, iki ve üç yönlü oksi-s-triazin bileşikler sentezlenmiştir. Bu tür çok yönlü yapılar monopodal, dipodal ve tripodal moleküller olarak adlandırılmıştır (Tahmassebi

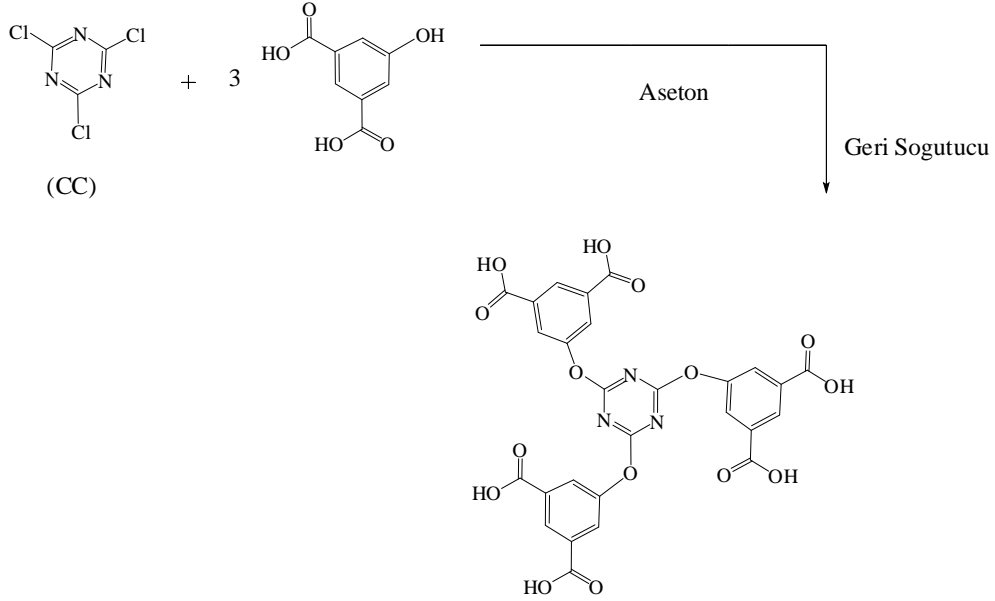
ve Sasaki, 1998, Sasaki ve Tahmassebi, 1994). İlk 4-hidroksikarboksilik asit ile literatüre uygun olarak sentezlenen saloph Schiff bazlarının metal komplekleri ile çift koordinasyonlu bileşikler sentezlenmiş ve yapı tayinleri yapılmıştır. s-Triazin türevleri koordinasyon kimyası, biyokimya, boyar maddeler, plastik sanayiinde, ilaç kimyası, elektronik sanayinde ve ziraat alanında pestisit ve herbisit olarak pek çok sahada önem kazanmaktadır. s-Triazinler bir çok kullanım alanlarının olmasından dolayı bu konuda araştırmalar hızlı bir şekilde devam etmektedir. Bu yapıların geçiş metalleri ile kompleks vermesi koordinasyon kimyasının yanı sıra biyoorganik kimya açısından da ayrı bir öneme sahiptir. Son yıllarda s-triazin türevlerinin antitümör, antiviral etkilerinin ortaya çıkması ile farmakolojik alanda önemli bir yere sahip oldukları belirlenmiştir. Pek çok organik reaksiyonda, metal iyonlarının yönlendirme etkisi dolayısıyla elde edilmesi mümkün olmayan veya çok düşük verimle elde edilebilen birçok heterosiklik bileşiğin elde edilmesini mümkün kılmıştır. Ayrıca, bazılarının da sıvı kristal özelliğe sahip olması, bu konular üzerinde çalışmaların artmasına neden olmuştur (Tan ve Bekaroğlu, 1983, Candlın ve ark., 1968).

2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan maddeler Merck, Fluka ve Aldrich'ten temin edildi. Etil alkol, metil alkol, etil asetat, n-hexzan, siyanür klorür, FeCl₃, CrCl₃.6H₂O, 5-hidroksiizoftalik asit, NaOH, K₂CO₃ ve NaHCO₃ susuz Na₂SO₄, kullanıldı. Kullanılan bazı reaktifler de laboratuvar şartlarında sentezlendi. Kullanılan cihazlar: Perkin Elmer 1600 Spectrum 100 with Universal ATR Polarization Accessory, ¹H NMR Spektrometresi, Varian, 400 MHz spektrometre, Elementel Analiz, LECO kullanımı için uygundur, CHNS-932 model analizör, pH metre, Orion Expondoble Ion Analyzer EA 940. Erime Noktası Tayin Cihazı, Büchi Melting Point, B-540. Manyetik süsseptibilite, Sheerwood Scientific MX1 Gouy Magnetic Süsseptibility.

2.1. 2,4,6-Tris(3,5-dikarboksifenoksi)-s-triazin (TRCHIPA) sentezi

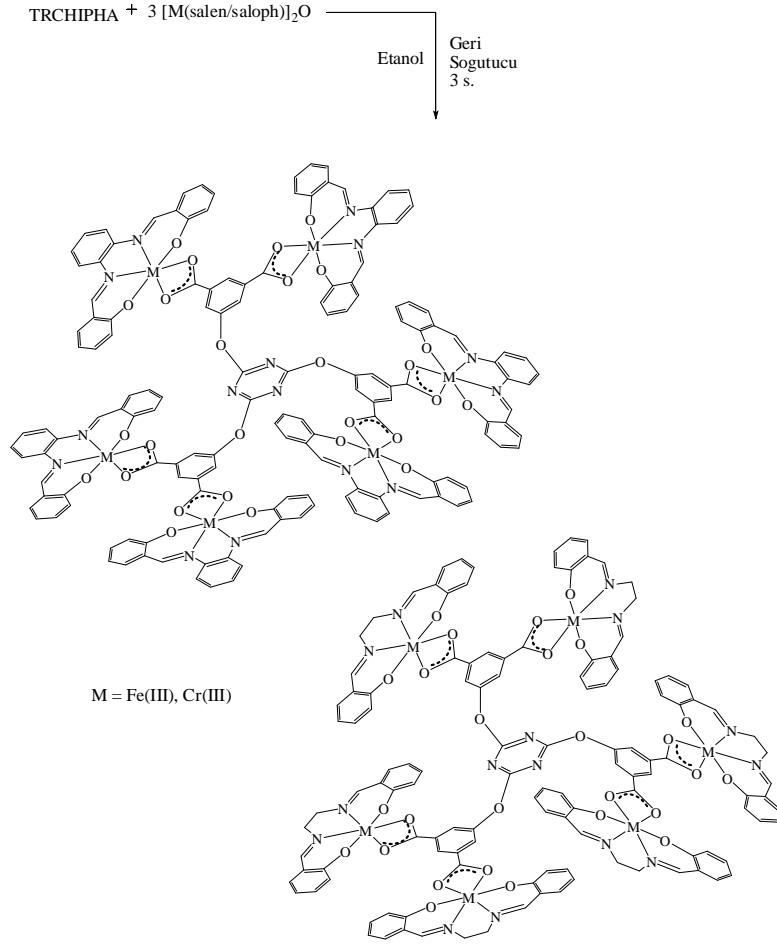
Siyanür klorür (1,84 g, 10 mmol) 50 mL asetondeki çözeltisi üzerine 5-hidroksiizoftalik asitin (5,46 g, 30 mmol) aseton/su (25/25 mL) karışımı 0-5°C'de damla damla karıştırılarak ilave edildi. Daha sonra meydana gelen çamurumsu siyanür klorür üzerine NaHCO₃'ün (6,30 g, 75 mmol) 50 mL sudaki çözeltisi (pH 6-7) ilave edildi. Daha sonra sıcaklık kademeli olarak önce 100 °C'ye kadar yükseltildi. 3 saat sonra geri soğutucu altında 48 saat karıştırılarak kaynatıldı. İnce tabaka kromatografisi ile (hekzan/etilasetat: 1:4 v/v) kontrol edilerek reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen çökelek Fujiwara testi ile klor tayini yapılarak, vakum ile aseton buharlaştırıldı. Ham ürün su ile (100 mL) süspansiyonu hazırlanarak süzüldü. Elde edilen süzüntüye 5M HCl ilave edilmiş ve pH 4'e getirildi (Şekil 1). FT-IR (cm⁻¹): 3260 (OH), (C=O) 1717, 1563 (C=N triazine), 1360 (COC). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm), 13,65 (s, 6H, OH), 8,04 (s, 3H, CH_{arom.}), 7,90 (d, 6H, J = 21,00 Hz). Hesaplanan (Bulunan): C 53,19, (52,15), H 2,43, (2,41), N 6,76 (6,78).



Şekil 1. 2,4,6-(5-Dikarboksifenoksi)-1,3,5-triazin (TRCHIPA)

2.2. 2,4,6-Tris(3,5-dikarboksifenoksi)-s-triazin'in (TRCHIPA) [Fe(salen/saloph)]₂O ve [Cr(salen/saloph)]₂O komplekslerinin sentezi

2,4-Dikloro-6-(3,5-dikarboksifenoksi)-s-triazin'in (1 mmol 0,62 g) 20 mL etanolde ki süspansiyonu 100 mL'lik balonda hazırlandı, üzerine sırasıyla 3 mmol [Fe(salen/saloph)]₂O ve [Cr(salen/saloph)]₂O 20 mL etanolde ki çözeltileri ilave edildi. 80 °C civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra çözücüsü yarıya kadar buharlaştırılarak, soğumaya bırakıldı (oda şartlarında). Elde edilen çözelti üzerine 50 mL su ilave edilerek süzüldü. Bir gece bekletilip vakumda süzüldü ve etüvde kurutuldu. Fe(salen)]₂O FT-IR (cm⁻¹): 3010 (CH), 1623 (CH=N_{salen}), 1566 (C=N_{triazin}), 1432 (COO), 1320 (COC).[Cr(saloph)]₂O FT-IR(cm⁻¹): 2997 (CH), 1627 (CH=N_{saloph}), 1570 (C=N_{triazin}), 1438 (COO), 1347 (COC) (Şekil 2).



Şekil 2. TRCHIPA ligandının tripodal-trinükleer kompleksleri

3. Sonuç ve Tartışma

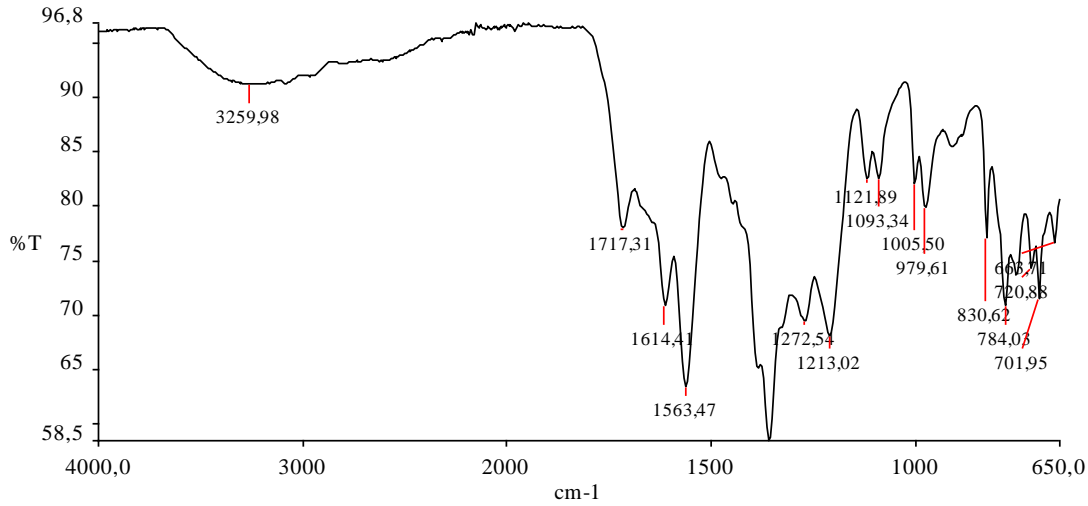
Bu çalışmada başlangıç maddesi olarak kullanılan siyanür klorür ve 5-hidroksiizoftalik asitin asetonlu ve sulu ortam içerisinde, NaHCO_3 süspansiyonu ile TRCHIPA elde edilmiştir. Bu reaksiyonlar klor ve hidroksil gruplu moleküllerin kenetlenme reaksiyonu ile üç yönlü s-triazin merkezli bileşikler sentezlenmiştir. Bu çok yönlü yapılar TRIPODAL moleküller olarak adlandırılmıştır (Koç ve Uçan, 2007).

Sentezlenen ligandların yapıları, ^1H NMR, FT-IR ve Elementel Analiz analizlerinden faydalanarak aydınlatılmıştır. Etanolü ortamda çözülmüş, TRCHIPA ligandına yine etanolde çözülmüş $[\text{Fe}(\text{salen}/\text{salop})]_2\text{O}$, $[\text{Cr}(\text{salen}/\text{salop})]_2\text{O}$, ligandlarıyla çift oksijenle koordine olmuş tripodal komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu komplekslerin elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, manyetik süseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmıştır. (Koç ve Uysal, 2010).

Ligandların ^1H NMR çalışmalarına bakıldığında, TRCHIPA ligandlarında ^1H NMR spektrumunda OH protonları incelendiğinde, asit gruplarının OH protonlarına ait sırasıyla 13.60 ppm değerleri gözlenmiştir. Ayrıca her farklı yönün bağlanmasında hidrojen sayıları artarak beklenen sonuçları vermiştir.

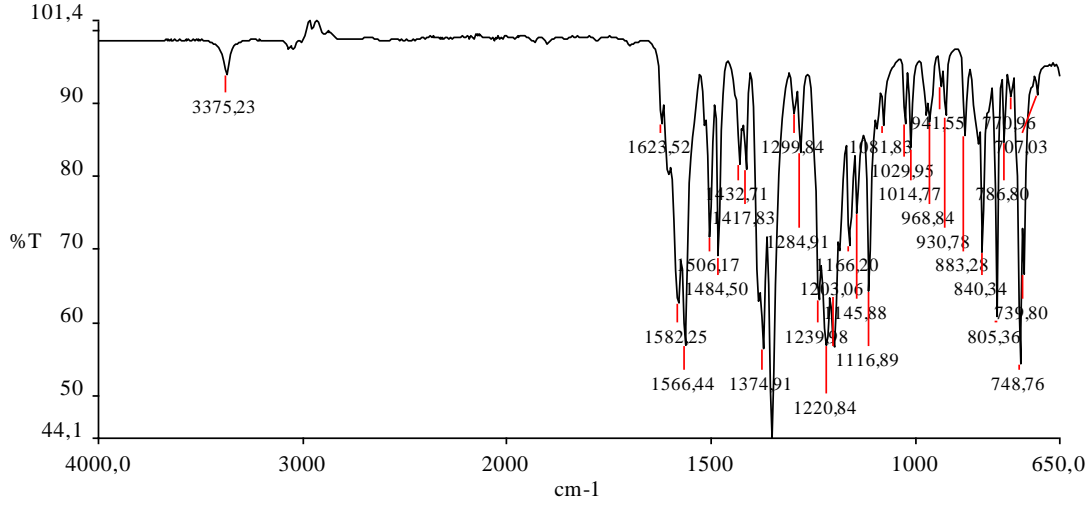
Ligandların ve bunların metal komplekslerinin FT-IR spektral verileri deneysel bölümde ayrı ayrı verilmiştir. Bu değerleri incelediğimizde; TRCHIPA ligandının FT-IR spektral verilerinde meydana gelen asit OH titreşimleri 3299 cm^{-1} 'de sırasında geniş pikler vermiştir. Bunun yanında meydana gelen COC titreşimleri de kenetlenme reaksiyonunun oluşması hakkında bilgi vermektedir (Koç, 2011).

TRCHIPA ligandının ve $[\text{Fe}(\text{salen}/\text{saloph})]_2\text{O}$ $[\text{Cr}(\text{salen}/\text{saloph})]_2\text{O}$ ligand kompleksleri ile elde edilen koordinasyon bileşiklerinin IR bandları alınmış ve bu maddelerin sentezlendiği düşünülmüştür. IR bandlarına bakıldığında, her üç liganda da bulunan OH gruplarının IR bandlarının kompleks yapıların oluşumundan sonra kaybolduğu gözlenmiştir. Ligand da 3299 cm^{-1} 'de gözlenen -COOH bandının kompleks yapıların oluşmasından sonra gözlenmemesi, -COOH'ın hidrojenini kopararak oksijen üzerinden koordine olduğunu göstermiştir. Komplekslerin meydana gelmesi sonucunda oluşan Schiff bazı salen/saloph C=N pikleri de $1685\text{--}1623\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir (Karipcin, 2002) (Şekil 3).



Şekil 3. 2,4,6-Tris(3,5-dikarboksifenoksi)-s-triazin (TRCHIPA) ligandının FT-IR değerleri

Karboksil asit grubundan gelen 1694 cm^{-1} 'deki C=O bandı köprülü bileşiklerin oluşmasıyla konjügasyon ile 1430 cm^{-1} dönüşmüştür. COO^- iyonları literatüre de uygun olarak 1390 cm^{-1} civarında görülmektedir. (Kopel ve ark., 1998) (Şekil 4).



Şekil 4. 'in [Fe(salen)]₂O kompleksinin FT-IR değerleri

TRCHIPA ligandının [Fe(salen/salop)]₂O, [Cr(salen/salop)]₂O, çift oksijenle koordine olmuş komplekslerinde ölçülen manyetik susseptibilite değerlerinde düşük spinli olduğu tespit edilmiştir. Ligandların d⁵ metal iyonu düzenine sahip [{Fe(salen)}₂O] ve [{Fe(saloph)}₂O] köprülü kompleksleri paramanyetik ve sırasıyla her bir metal atomu için 1.77-1.75 arasında BM değerlerine sahiptir. Bu sonuçlara göre çift oksijenle koordine olmuş komplekslerinin oktahedral yapıya sahip olduğu düşünülmektedir (Kopel ve ark., 1998). Komplekslerin geometrileri manyetiklik değerleri ve elementel analiz sonuçları hakkında Tablo 1’de bilgi vermektedir.

s-Triazin merkezli tripodal ligand ve kompleksleri hakkında literatürlerde benzer çalışmalara rastlanılmasına karşılık s-triazin merkezli 5-hidroksiizoftalik asit ile ilgili bir literatüre rastlanılmamıştır. Elde edilen kompleksler DMSO, THF ve DMF’de çözünmektedir. Kompleks oluşumu sırasında çözünme ve kompleksleşme reaksiyonu gerçekleşmekte ve renk değişimi ile kompleksleşmenin tamamlandığı anlaşılmaktadır.

Sonuç olarak bu çalışmada, literatürde rastlanmayan tripodal ligand ve bunların 4 adet [Fe(salen/salop)]₂O, [Cr(salen/salop)]₂O kompleksleri sentezlenmiştir. Bunların yapıları ¹H NMR, FT-IR, manyetik susseptibilite, elementel analiz ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Tablo 1. Ligandların ve metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri.

Bileşikler	M _w Renkler	Ürün (%)	M.p. (°C)	μ ^{eff} (B.M.) 296 K	Hesaplanan (%)			
					C	H	N	M
C ₂₇ H ₁₅ N ₃ O ₁₅ TRCHIPA	[621.05] Kırlı Beyaz	76	318	-	51.92 (52.22)	2.38 (2.43)	6.70 (6.76)	-
C ₁₂₉ H ₉₃ N ₁₅ O ₂₇ Fe ₆ [TRCHIPA-salenFe]	[2620.27] Kahverengi	52	300>	1.78	51.92 (59.13)	2.38 (3.58)	8.54 (8.02)	12.71 (12.78)
C ₁₅₃ H ₉₃ N ₁₅ O ₂₇ Fe ₆ [TRCHIPA-salophFe]	[2908.53] Kahverengi	51	300>	1.85	62.92 (63.18)	3.28 (3.22)	7.34 (7.22)	11.48 (11.52)
C ₁₂₉ H ₉₃ N ₁₅ O ₂₇ Cr ₆ [TRCHIPA-salenCr]	[2597.18] Yeşil	63	300>	3.48	59.52 (59.66)	3.68 (3.61)	8.04 (8.09)	11.97 (12.01)
C ₁₅₃ H ₉₃ N ₁₅ O ₂₇ Cr ₆ [TRCHIPA-salophCr]	[2885.44] Yeşil	61	300>	3.40	63.72 (63.69)	3.28 (3.25)	7.34 (7.28)	10.77 (10.81)

Açıklama

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Kimya bölümünde Figen AYDEMİR tarafından hazırlanan yüksek lisans tezinin bir bölümüdür.

Kaynaklar

- Candlin, JP, Taylor, KA and Thompson DT (1968). Reactions of Transition Metal Complexes, Elsevier, Amsterdam, 87.
- Çelik C, Tümer M and Serin S (2002). Complexes of tetradentate schiff base ligands with divalent transition metals, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* 1839.
- Kandil SS, El-Dissouky A and Ali GY (2004). Cobalt(II) and copper(II) complexes of (2-Acetylpyridine)-(5,6-Diphenyl-[1,2,4]Triazin-3-yl) hydrazone, *Journal of Coordination Chemistry*, 57, 105-113
- Karataş İ. and Uçan Hİ (1998). The synthesis of biphenylglyoxime and bis(phenyloxime) and their complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II), *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 28, 383.
- Karipcin F, Karatas I, Ucan HI (2002). Binuclear and mononuclear cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes of 4,4'-bis(alkylaminoisonitrosoacetyl)-diphenylmethane derivatives, *Transition Metal Chemistry*, 27, 813.
- Koç ZE (2011). Complexes of iron(III) and chromium(III) salen and salophen Schiff Bases with bridging 1,3,5-Triazine Derived Multidirectional Ligands, *Journal of Heterocyclic Chemistry* 48, 747-990.
- Koç ZE, S. Uysal (2010). Synthesis and characterization of dendrimeric bridged salen/saloph complexes and investigation of their magnetic and thermal behaviors, *Helvetica Chimica Acta*, 93, 910-919.
- Koç ZE, Uçan Hİ (2007). Complexes of iron(III) salen and saloph Schiff bases with bridging 2,4,6-tris(2,5-dicarboxyphenylimino-4-formylphenoxy)-1,3,5-triazin and 2,4,6-tris(4-carboxyphenylimino-4'-formylphenoxy)-1,3,5-triazin, *Transition Metal Chemistry*, 32, 597-602.
- Kopel E (1998). Complexes of iron(III) salen and saloph Schiff bases with bridging dicarboxylic and tricarboxylic acids, *Transition Metal Chemistry*, 23, 139.
- Sasaki T and Tahmassebi DC (1994). Synthesis of a new trialdehyde template for molecular imprinting, *Journal of Organic Chemistry*, 59, 679.
- Tahmassebi DC and Sasaki T (1998). Synthesis of a three-helix bundle protein by reductive amination, *Journal of Organic Chemistry*, 63, 728-731.
- Tan N and Bekaroğlu Ö (1983). Synthesis of some organometallic compounds of 1,2-acenaphthylene-dione dioxime and comparison with B Model Compounds, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 13, 667-682.