

## s-Triazin Boyar Maddelerinin Sentezi ve Onların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi

Ziya Erdem KOÇ

Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya

e-mail: zerdemkoc@gmail.com

**Öz:** Bu çalışmada çıkış maddesi olarak asetoguanamin (6-metil-2,4-diamino-1,3,5-triazin) [AG] kullanıldı. 6-Metil-2,4-diamino-1,3,5-triazin literatürden yararlanarak elde edilen azo boyar madde özelliği gösteren 2-hidroksi-5-[(E)-(arildiazenil)]benzaldehit [1], (2,4-dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit [2], 5-(2,5-dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit'in [3] kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen s-triazin merkezli azo boyar Schiff bazlarına susuz FeCl<sub>3</sub> ve CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O bileşikleri ilave edilerek kompleks yapıları sentezlendi. Sonuç olarak, elde edilen ligandların FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, elementel analizi ve TGA ile yapısı aydınlatıldı. Elde edilen üç farklı s-triazin merkezli azo boyar Schiff baz komplekslerin FT-IR, TGA ve manyetik süseptibiliteleri alınarak yapıları aydınlatıldı.

**Anahtar kelimeler:** Asetoguanamin, Schiff Baz, Geçiş Metalleri, s-Triazin, Azo Boyar.

### The Synthesis of s-Triazine Dyes and Investigation of Some of Their Metal Complexes

**Abstract:** In this work, acetoguanamine (6-methyl-2,4-diamino-1,3,5-triazine) [AG] was used as the starting material. 6-Methyl-2,4-diamino-1,3,5-triazine was obtained from the literature and the s-triazine-based azo dye Schiff bases obtained by the condensation reaction of 2-hydroxy-5-[(E)-(aryldiazenyl)]benzaldehyde [1], (2,4-dimethylphenyl)diazenyl)-2-hydroxybenzaldehyde [2], 5-(2,5-dimethylphenyl)diazenyl)-2-hydroxybenzaldehyde [3] complexes were synthesized by adding anhydrous FeCl<sub>3</sub> and CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O compounds. As a result, the structure of the resulting ligands was clarified by FT-IR, <sup>1</sup>H NMR, elemental analysis and TGA. FT-IR, TGA and magnetic susceptibility properties of three different s-triazin-centered azo-dye Schiff base complexes were investigated.

**Keywords:** Acetoguanamin, Schiff Base, Transition Metals, s-Triazine, Azo Dye.

#### 1. Giriş

s-Triazin türevlerinden (Dudley ve ark., 1950), asetoguanamin kullanılarak son yıllarda literatürde pek çok s-triazin merkezli bileşikleri sentezlenmiştir (Kursunlu ve ark., 2014). Bu s-triazin ve amin gruplu molekülün yer değiştirme reaksiyonu ile farklı donör gruba sahip iki yönlü Schiff baz s-triazin bileşikleri sentezlenmiştir (Koç, 2011; Koç ve Uysal,

2010; Koç ve Uçan, 2007; Uysal ve ark., 2012). Bu iki yönlü yapılar dipodal moleküller olarak adlandırılmıştır (Tahmassebi ve Sasaki, 1998; Sasaki ve Tahmassebi, 1994; Çelikkilek ve Koc, 2014, Kocyiğit, 2012, Kocyiğit, 2013). Doğal bileşikler ve ilaçların çoğu heterosiklik halkalar içerir, bunun için organik ve inorganik kimya alanında yapılan bilimsel çalışmaların önemli bir bölümünü

heterosiklik bileşiklerle ilgili olanlar teşkil eder. Heterosiklik bileşiklerindeki üç azot (N) atomu simetrik olarak halkadaki karbon (C) ile yer değiştirmiş ise s-triazinler adıyla anılır (Uysal ve Koç, 2016). Bu halka sistemi sentetik reçinelerin, ilaçların ve azo boyar kompleksleri gibi birçok maddenin yapısında bulunduğu için endüstriyel öneme sahiptir. Asetoguanaminin yapısında bulunan amin gruplarının azo-aldehitler ile kondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen Azo-Schiff bazları özellikle son yıllarda araştırmacıları dipodal s-triazinler konusunda çalışma yapmaya yöneltmiştir (Kocyiğit ve Güler, 2010). Azobenzen triazinler ise fotoaktifler ve optik değişim ya da kaydedilmiş görüntü yaratmaya uygundur (Zawadzka ve ark., 2015). Triazinin bir diğer sıkça kullanıldığı alan tekstildir. Bu alanda hem kırışıklığı önleyici madde hem de reaktif boyar madde olarak farklı kullanımlara sahip s-triazin türevleri vardır. s-triazin türevleri geçiş metalleri ile kompleks vermesinden dolayı koordinasyon kimyasında ve biyoinorganik kimya açısından da ayrı bir konuma sahiptir (Ghasemian ve ark., 2014). Bu çalışmanın amacı özellikle organik, anorganik, analitik ve biyokimyada büyük öneme sahip olan ve her geçen gün üzerinde daha çok çalışılan triazinlerden bazılarının özelliklerini araştırmak ve yeni s-triazin türevleri sentezlemektir. Bu amaçla asetoguanaminden çıkılarak asit katalizör

yardımı ile azo grubu içeren aldehitler kullanılarak kondenzasyon reaksiyonları literatüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen bu iki yönlü ligand ve komplekslere literatürde rastlanmamıştır ve benzer literatürlerden faydalanarak orijinal olarak sentezlenmiştir. Elde edilen bu DIPODAL triazin merkezli azo grubu içeren Schiff baz ligandlarından literatüre uygun olarak kompleksler sentezlenmiştir.

## 2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan maddeler Merck, Fluka ve Aldrich'ten temin edildi. Etil alkol, metil alkol, toluen, etil asetat, benzen, n-hekzan, sodyum nitrit, anilin, HCl, 2,4-dimetilanilin, 2,5-dimetilanilin, 6-metil-2,4-diamino-1,3,5-triazin, susuz FeCl<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O ve susuz Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanıldı. Kullanılan bazı reaktifler de laboratuvar şartlarında sentezlendi. Kullanılan cihazlar: Perkin Elmer 1600 Spectrum 100 with Universal ATR Polarization Accessory, <sup>1</sup>H NMR Spektrometresi, Varian 400 MHz spektrometre, Elementel Analiz, LECO CHNS-932 model analyzer, pH metre, Orion Expandable Ion Analyzer EA 940. Erime Noktası Tayin Cihazı, Büchi Melting Point, B-540. Manyetik süseptibilite, Sheerwood Scientific MX1 Gouy Magnetic Susceptibility. TGA/DTA: Shimadzu DTA-50 and TGA-50H.

**2.1. 2-Hidroksi-5-[(E)-(arildiazenil)]benzaldehit [1], (2,4-dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit [2], 5-(2,5-dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksi-benzaldehit [3] sentezi**

Aromatik amin (0.01 mol anilin, 1 mL/2,4-dimetilanilin, 1.21 mL/2,5-dimetilanilin, 1.21 mL) üzerine 5 mL d.HCl ilave edilerek 10 dk geri soğutucuda kaynatıldı. Çözelti 0-5 °C'ye soğutuldu. Daha sonra 10 mL NaNO<sub>2</sub> çözeltisi (0.01 mol, 0.68 g) hazırlayıp çözeltinin üzerine damla damla ilave edildi. Hızla karıştırıp 1 saat 0-5 °C'de bekletildi. Diazonyumklorür tuzu oluşturulduktan sonra üzerine yavaşça salisilaldehit (0.01 mol, 10 mL) çözeltisi ilave edildi. Çözelti sıcaklığı 0-5 °C'de sabit tutularak sulu NaOH ile pH'ı 8-10 arasına getirildi. Bir gece bekletildi. Elde edilen kristal süzülerek ayrıldı ve vakumlu etüvde kurutuldu (Chandrashekhar ve ark., 2013). [1] FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3010 (OH), 2820 (CH), 2947 (CH<sub>3</sub>), 1740 (C=O), 1684 (CH=N), 1580 (C=N triazine), 1440 (N=N). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm), 10.30 (s, 1H, CHO), 11.20 (s, 1H, OH), 7.10 (d, H, CH<sub>arom.</sub>), 7.90-8.10 (m, 3H, CH<sub>arom.</sub>), 7.50 (t, 3H, CH<sub>arom.</sub>), 8.40 (s, H, CH<sub>arom.</sub>). [2] FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3250 (OH), 2830 (CH), 2947 (CH<sub>3</sub>), 1710 (C=O), 1674 (CH=N), 1570 (C=N<sub>triazine</sub>), 1445 (N=N). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm), 11.20 (s, H, OH), 10.20 (s, H, CHO), 8.06 (s, H, CH<sub>arom.</sub>), 7.50 (t, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.34 (t, 2H,

CH<sub>arom.</sub>), 7.30 (s, H, CH<sub>arom.</sub>), 3.84 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). [3] FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3245 (OH), 2837 (CH), 2940 (CH<sub>3</sub>), 1705 (C=O), 1670 (CH=N), 1572 (C=N<sub>triazine</sub>), 1447 (N=N). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm), 11.25 (s, H, OH), 10.23 (s, H, CHO), 8.10 (s, H, CH<sub>arom.</sub>), 7.57 (t, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.38 (t, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.32 (s, H, CH<sub>arom.</sub>), 2.84 (s, 6H, CH<sub>3</sub>). (Şekil 1).

**2.2. (6-Metil-1,3,5-triazin-2,4-diyl)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-fenildiazenil)fenol [4], (6-metil-1,3,5-triazin-2,4-diyl)bis(azaniliden)bis (methaniliden)bis(4-(2,4-dimethylfenil)diazenil)fenol [5], (6-metil-1,3,5-triazin-2,4-diyl)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-(2,5-dimethylfenil)diazenil)fenol[6] sentezi**

Asetoguanaminin 20 mL etanol içerisine (0.5 mmol, 0.0625 g) eklenerek çözülür. 90 °C'de geri soğutucu altında bulunan çözeltiye 2-hidroksi-5-[(E)-(arildiazenil)] benzaldehit, (2,4-dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit, 5-(2,5-dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit (2 mmol, 1 mL, 1.21 mL) eklenir. Geri soğutucu altında 6 saat kaynatıldıktan sonra soğumaya bırakılır. Soğutulduktan elde edilen kristaller mutlak etanolle yıkanarak vakumlu etüvde 60 °C kurutulur. [4] FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3283 (OH), 2937 (CH<sub>3</sub>), 1684 (CH=N), 1580 (C=N<sub>triazine</sub>). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm), 11.60 (s, 2H, OH), 8.56 (s, 2H,

CHaliph.), 7.26-7.90 (m, 12H, CHarom.) 8.71 (t, H, CHarom.), 9.03 (s, 2H, CHarom.) 2.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). [5] FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3313 (OH), 2927 (CH<sub>3</sub>) 1624 (CH=N), 1580 (C=N triazine). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm), 11.36 (s, 2H, OH), 8.59 (s, 2H, CHaliph.), 7.24-7.76 (t, 4H, CHarom.) 8.77 (t, 4H, CHarom.), 7.30 (s, 2H, CHarom.) 9.13 (s, 2H, CHarom.) 2.34 (s, 12H, CH<sub>3</sub>) 2.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). [6] FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 3283 (OH), 2935 (CH<sub>3</sub>) 1684 (CH=N), 1580 (C=Ntriazine). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ (ppm), 11.45 (s, 2H, OH), 8.65 (s, 2H, CHaliph.), 7.33-7.80 (m, 12H, CHarom.) 8.72 (t, H, CHarom.), 9.05 (s, 2H, CHarom.) 2.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) (Şekil 2).

**2.3. (6-Metil-1,3,5-triazin-2,4-diyl)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-fenildiazenil)fenol [7]/[8], (6-metil-1,3,5-triazin-2,4-diyl)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-(2,4-dimetilfenil)diazenil)fenol [9]/[10], (6-metil-1,3,5-triazin-2,4-diyl)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-(2,5-dimetilfenil)diazenil) fenol [11]/[12] Fe(III)/Cr(III) komplekslerin sentezi**

Asetoguanamin'in (1 mmol 0.71 g) 20 mL etanolde süspansiyonu hazırlandı. 100 mL'lik balonda bu süspansiyon karıştırılırken üzerine FeCl<sub>3</sub> veya CrCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (1.5 mmol 0.99 g ve 0.83 g) ilave edildi. Bu karışımın üzerine katalitik miktarda K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edildi. 80 °C

civarında 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra 1 N'lik HCl ile pH = 6.5 civarına getirilerek kompleks çöktürüldü. Yarıya kadar su ilave edildi, bir gün bekletilip vakumda süzülme ve su ve etanol ile yıkanarak 80 °C'de etüvde kurutuldu. [7] FT-IR(cm<sup>-1</sup>): 2927 (CH<sub>3</sub>), 1624 (CH=N), 1575 (C=Ntriazine), 1430 (N=N). [8] 2947 (CH<sub>3</sub>), 1634 (CH=N), 1570 (C=Ntriazine), 1427 (N=N) (Şekil 3).

### 3. Sonuçlar ve Tartışma

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak kullanılan 6-metil-2,4-diamino-1,3,5-triazin [AG], 2-hidroksi-5-[(E)-(arildiazenil)]benzaldehit [1], (2,4-dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit [2], 5-(2,5-dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit [3] (Vakhatova ve Yakhontov, 1980) etanol içerisinde süspansiyonu ile elde edildi. Elde edilen DİPOD'un erime noktası literatürde belirtildiği gibi 158 °C olarak bulundu (Shin ve Liu, 2000). Bu azo içerikli aldehit ve amin gruplu moleküllerin kondensasyonu ile farklı döner gruba sahip iki yönlü azo-Schiff baz bileşikler sentezlendi. Bu tür iki yönlü yapılar DİPODAL moleküller olarak adlandırıldı.

6-metil-2,4-diamino-1,3,5-triazin [AG] ile 2-hidroksi-5-[(E)-(arildiazenil)]benzaldehit [1], (2,4-dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit [2], 5-(2,5-dimetilfenil)diazenil)-2-

hidroksibenzaldehit [3] molekülleri kullanılarak üç farklı ligand sentezlendi.

Sentezlenen başlangıç maddesinin ve ligandların yapıları,  $^1\text{H}$  NMR, FT-IR, Elementel Analiz ve TGA/DTA analizlerinden faydalanılarak aydınlatıldı. Etanollü ortamda çözülmüş, (6-metil-1,3,5-triazin-2,4-

diyil)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-fenildiazenil)fenol [4], (6-metil-1,3,5-triazin-2,4-

diyil)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-(2,4-dimetilfenil)diazenil)fenol) [5], (6-metil-1,3,5-triazin-2,4-

diyil)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-(2,5-dimetilfenil)diazenil)fenol)[6]

ligandlarına etanolde çözülmüş [Fe(III)/Cr(III)], ilave edilerek s-triazin merkezli azo-Schiff baz içerikli dipodal kompleksler elde edildi. Bu komplekslerin elementel analiz, FT-IR spektroskopisi, manyetik süsseptibilite ölçümleri ile aydınlatıldı.

Ligandların  $^1\text{H}$  NMR çalışmalarına bakıldığında, s-triazin merkezli azo-Schiff baz içerikli dipodal ligandların  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda OH protonları incelendiğinde (Şekil 4), 11.60-11.36 ppm de OH protonlarına karşılık gelen bir singlet kimyasal kayma değerinin meydana geldiği gözlemlendi. Azo-Schiff baz içerikli dipodal ligandlarında bulunan hidroksil grupları, (Şekil 5) OH protonları ile molekül içi hidrojen bağları yapabileceğinden dolayı

geniş bir singlet vererek aşağı alana kaydığı gözlemlenmiştir. Bunun yanında azo-Schiff baz içerikli dipodal bileşiklerinde CH=N alifatik gruplarına ait 8.59-8.65 ppm arasında kimyasal kayma değerleri gözlemlendi. Bileşiklerinde bulunan CH<sub>3</sub> protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 2.84-2.44 ppm'de gözlemlenmiştir. Ligandların  $^1\text{H}$  NMR değerleri yapılan diğer analizler ile uyumlu ve birbirini desteklemektedir (Şekil 6).

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

2-Hidroksi-5-[(E)-  
(arildiazenil)]benzaldehit [1], (2,4-dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit [2], 5-(2,5-dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit [3] ligandlarının başlangıç maddesinde bulunan aldehit sırasıyla C=O 1740, 1710, 1705 cm<sup>-1</sup> iken 1684, 1675 ve 1657 cm<sup>-1</sup>'de CH=N gerilme titreşimi olarak izlenmiştir. Bunun yanında 6-metil-2,4-diamino-1,3,5-triazin [AG] amin bileşiklerinden gelen 3340 cm<sup>-1</sup>'de NH<sub>2</sub> ve 2-hidroksi-5-[(E)-(arildiazenil)]benzaldehit [1], (2,4-dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit [2], 5-(2,5-dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit [3]'dan gelen C=O titreşimleri kaybolmuştur. Bu titreşimlerin yerine Schiff bazı CH=N bandı olarak gözlemlenmiştir.

(6-Metil-1,3,5-triazin-2,4-diyl)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-fenildiazenil)fenol [7]/[8], (6-metil-1,3,5-triazin-2,4-diyl)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-(2,4-dimetilfenil)diazenil)fenol) [9]/[10], (6-metil-1,3,5-triazin-2,4-diyl)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-(2,5-dimetilfenil) diazenil)fenol) [11]/[12] Fe(III)/Cr(III) komplekslerin elde edilen koordinasyon bileşiklerinin IR bandlarına bakıldığında, her üç liganda da bulunan OH gruplarının IR bandları kompleks yapıların oluşumundan sonra kaybolduğu gözlenmiştir. Metal komplekslerinde ayrıca bağlı olduğu düşünülerek M-O ve M-N bağlarının sırasıyla  $667\text{ cm}^{-1}$  ve  $566\text{ cm}^{-1}$ 'de olduğu literatürde belirtilmiştir (Alıcı ve Karatas, 2012). M-N bağından dolayı ligandın C=N bandı zayıflamış ve  $1624\text{ cm}^{-1}$ 'in üzerine kayma göstermiştir. Bu da metalin C=N'in azotu üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. (Karataş ve Uçan, 1998) (Şekil 6).

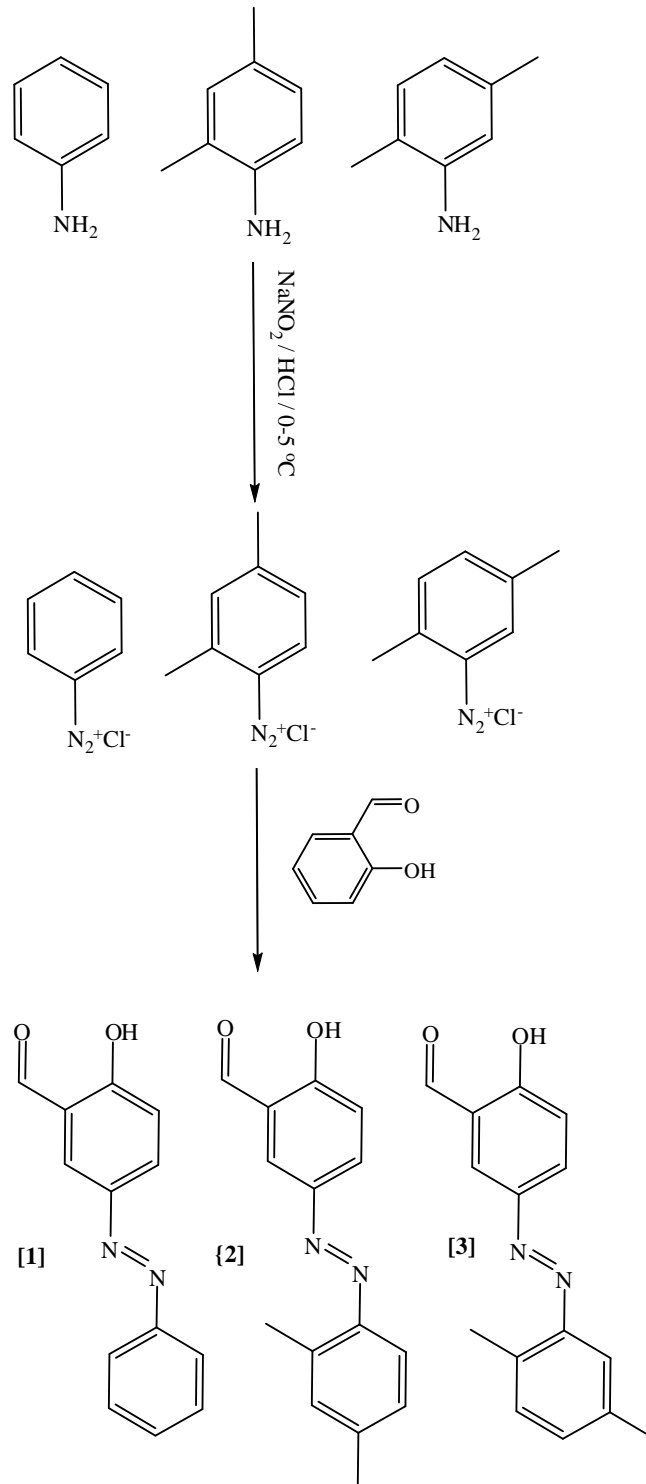
s-Triazin merkezli azo içerikli Schiff bazlarının Fe(III)/Cr(III) geçiş metalleri ile koordine olmuş komplekslerinde ölçülen manyetik susseptibilite değerlerinde düşük spinli olduğu tespit edilmiştir. DİPODAL ligandların  $d^5$  metal iyonu düzenine sahip Fe(III) kompleksleri paramanyetik ve sırasıyla 1.83-1.97 BM değerlerine sahiptir. DİPODAL ligandların  $d^3$  metal iyonu düzenine sahip Cr(III) kompleksleri de

paramanyetik ve sırasıyla 3.52-3.42 BM değerlerine sahiptir. (Kopel, 1998). DİPODAL komplekslerin geometrileri manyetiklik değerleri ve elementel analiz sonuçları hakkında Çizelge 1.'de bilgi vermektedir. Elde edilen DİPODAL kompleksler DMSO, THF ve DMF'de çözünmektedir. Kompleks oluşumu sırasında çözünme ve kompleksleşme reaksiyonu ard arda gerçekleşmekte ve renk değişimi ile kompleksleşmenin tamamlandığı anlaşılmaktadır. Sentezlenen (6-metil-1,3,5-triazin-2,4-diyl)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-fenildiazenil)fenol ligandının oluşturduğu komplekslerinin 0-900 °C arasında TGA/DTA ölçümleri yapıldı. Alınan bir örnekle yapılan sonuçlar şöyledir; (6-Metil-1,3,5-triazin-2,4-diyl)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-fenildiazenil)fenol ligandının Fe(III) kompleksinin TGA/DTA diyagramına göre, ilk olarak gaz halinde  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  ve  $\text{C}_2\text{H}_4$  ortamdan uzaklaşmakta ve 275 °C'de % 48.97 (hesaplanan %45.24) kütle kaybı olduğu gözlenmektedir ve ikinci bozunmada gaz halinde CO,  $\text{N}_2$  ortamdan uzaklaşmakta ve 485 °C'de kütle kaybı %34.98 (hesaplanan %38.35) olduğu gözlenmiştir. 750 °C'de kütle kaybı tamamlandı. Toplam kütle kaybı %85.97 olarak tespit edilmiştir (Teorik: %84.59). Fakat 900 °C'de hala madde tükenmediği için kütle kaybı devam etmektedir. Kalan miktarın triazin merkezi

ve metal oksitler olduğu tahmin edilmektedir. Sonuç olarak bu çalışmada, literatürde rastlanmayan üç DIPODAL ligand ve bunların Fe(III)/Cr(III) kompleksleri sentezlendi. Bunların yapıları <sup>1</sup>H NMR, FT-IR, manyetik susseptibilite, elementel analiz, TGA/DTA termal analiz yöntemleri ile aydınlatılmaya çalışıldı (Karipcin, 2001).

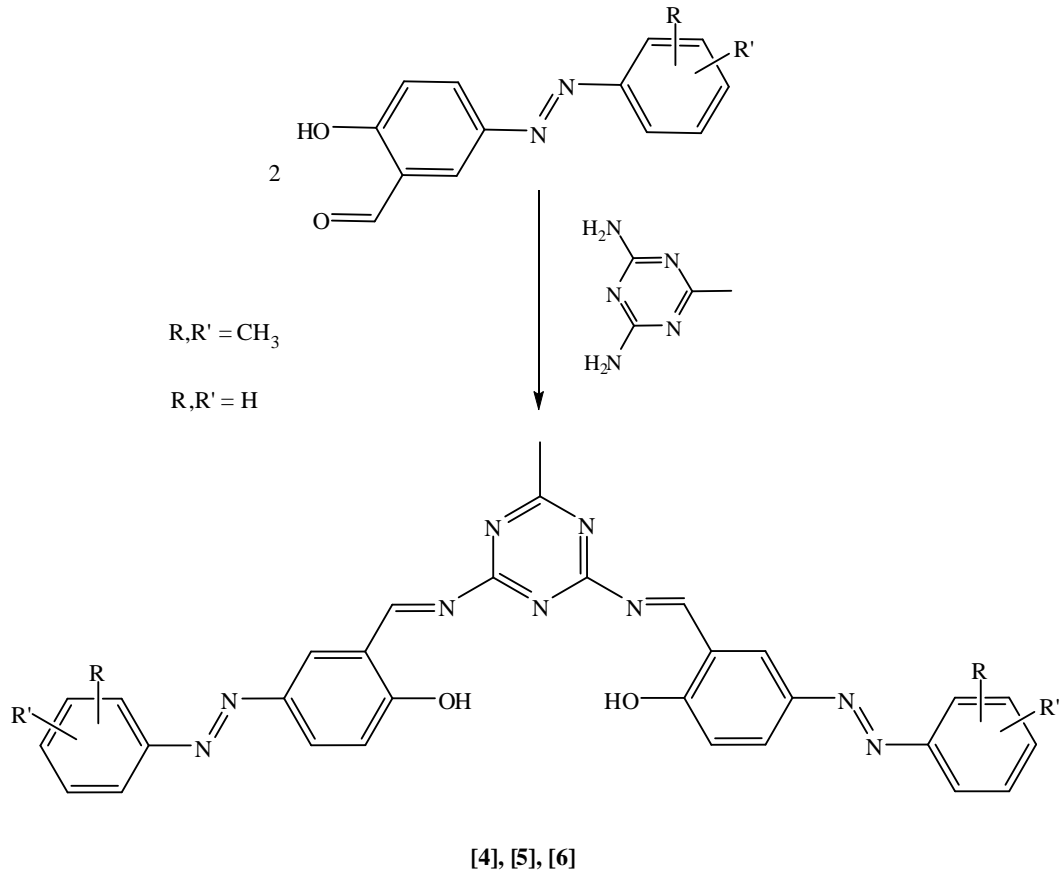
### **Teşekkür**

Bu çalışma “s-Triazin Boyarmaddelerinin Sentezi ve Onların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi” isimli araştırma projesinin bir bölümü olup; 12201081 nolu araştırma proje ile maddi destek sağlayan Selçuk Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğüne teşekkür ederiz.

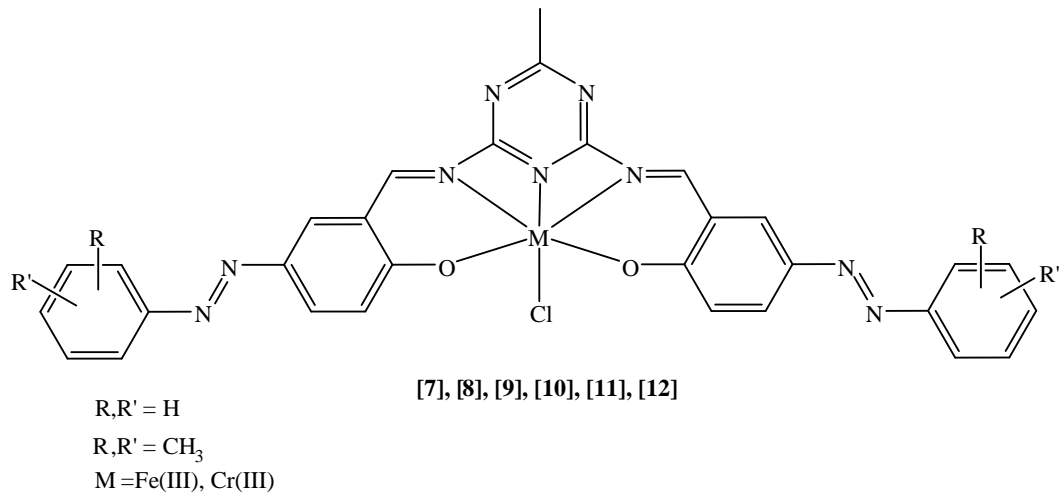


**Şekil 1.** 2-Hidroksi-5-[(E)-(arildiazenil)]benzaldehit [1], (2,4-dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit [2], 5-(2,5-dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit [3] sentezi.

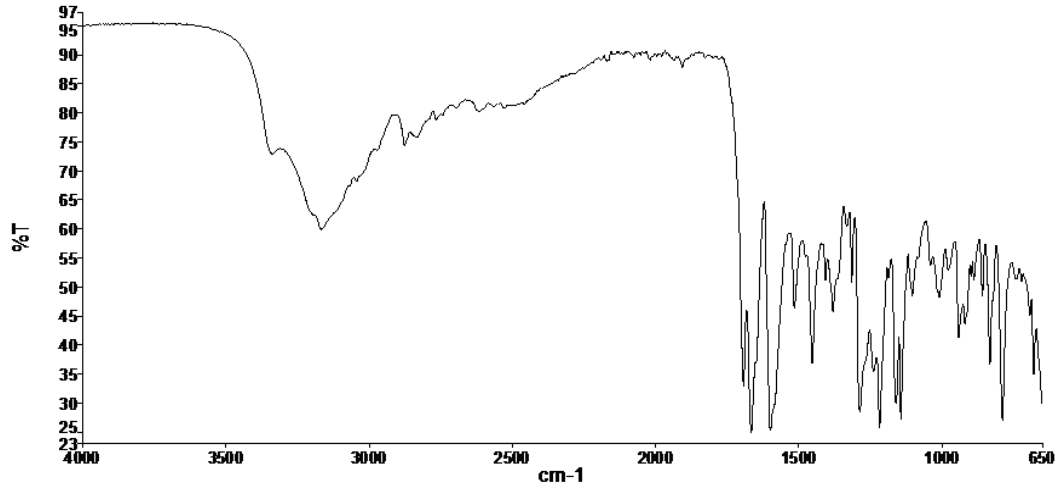




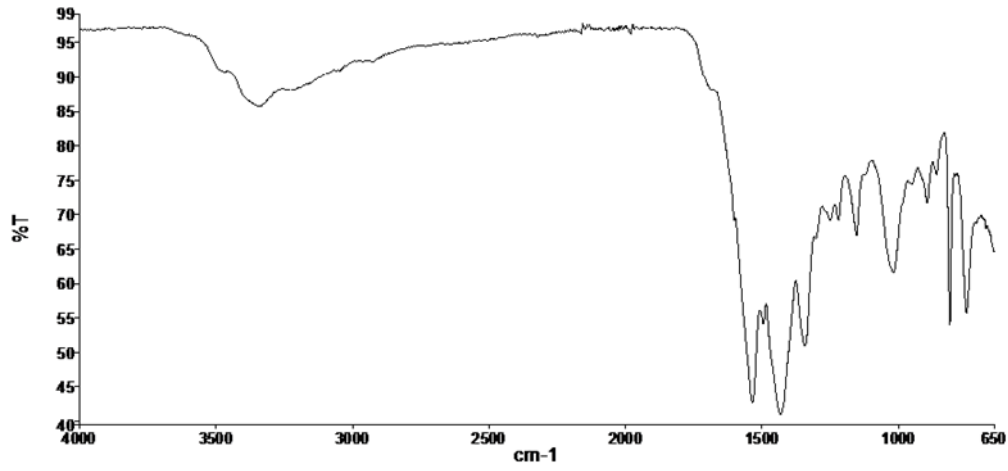
Şekil 2. Azo-s-triazin Schiff bazi.



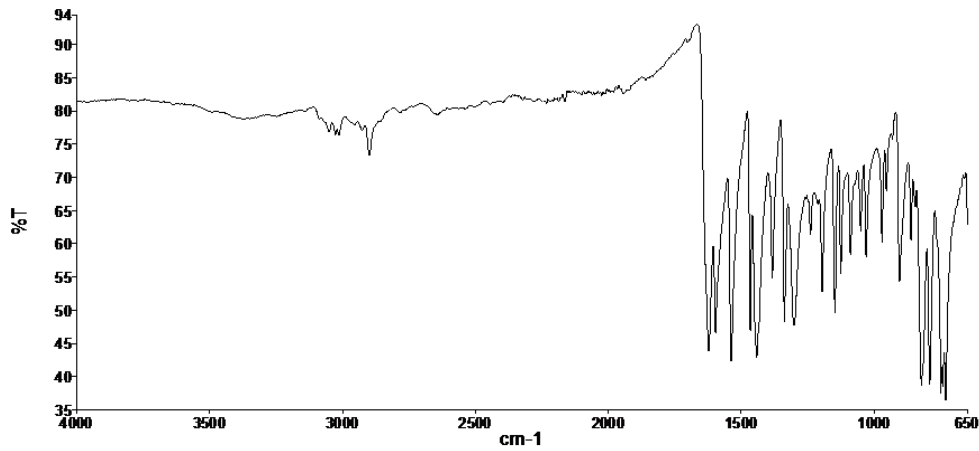
Şekil 3. Azo-s-triazin Schiff bazi kompleksleri.



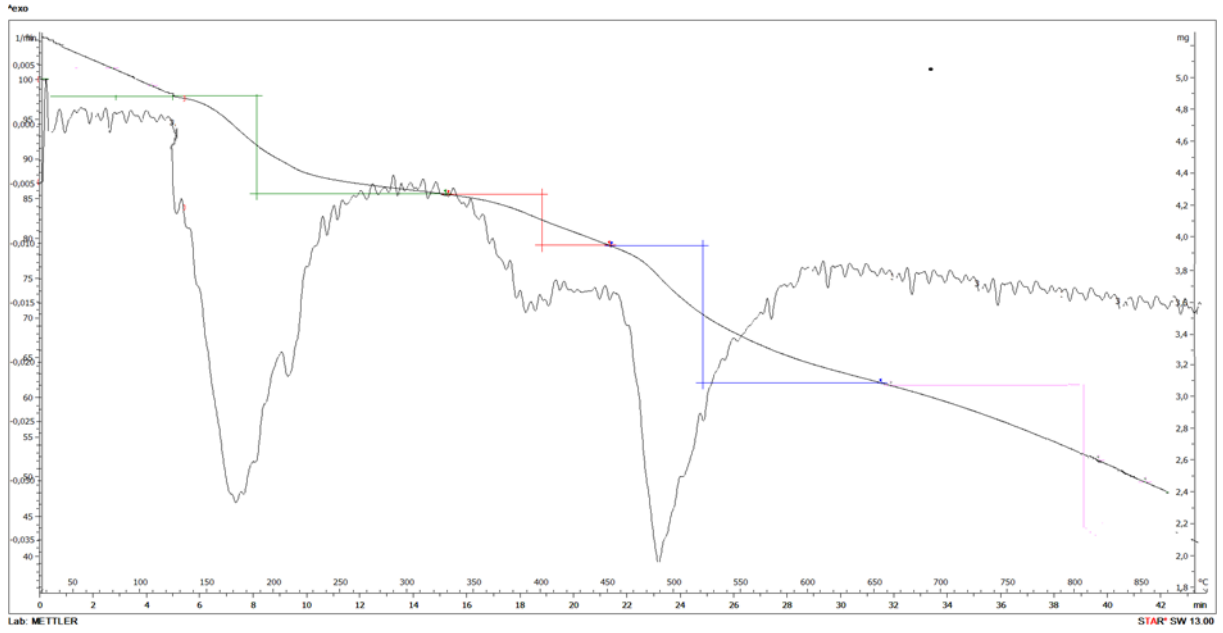
Şekil 4. (2,4-Dimetilfenil)diazenil)-2-hidroksibenzaldehit [2].



Şekil 5. (6-Metil-1,3,5-triazin-2,4-diyl)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-(2,4-dimetilfenil)diazenil)fenol) [5].



Şekil 6. 6-Metil-1,3,5-triazin-2,4-diyl)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-(2,4-dimetilfenil)diazenil)fenol)Fe(III) kompleksi [9].



Şekil 7. 6-Metil-1,3,5-triazin-2,4-diyl)bis(azaniliden)bis(methaniliden)bis(4-(2,4-dimetilfenil) diazenil)fenol)Fe(III) kompleksi [9].

Çizelge 1. Ligandların ve metal komplekslerinin bazı fiziksel özellikleri.

Bileşikler	M.A. Renk	Verim (%)	EN. (°C)	$\mu_{\text{eff}}$ B.M. 296 K	Bulunan (Hesaplanan) (%)		
					C	H	N
C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [1]	[226.230] sarı	62	110.5	-	69.07 (69.02)	4.40 (4.46)	12.27 (12.38)
C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [2]	[254.283] bej	53	173	-	70.87 (70.85)	5.59 (5.55)	11.10 (11.02)
C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [3]	[254.283] kırmızı	58	178	-	70.77 (70.85)	5.49 (5.55)	11.15 (11.02)
C <sub>30</sub> H <sub>23</sub> N <sub>9</sub> O <sub>2</sub> [4]	[541.563] mor	65	221	-	66.57 (66.53)	4.26 (4.28)	23.25 (23.28)
C <sub>34</sub> H <sub>31</sub> N <sub>9</sub> O <sub>2</sub> [5]	[597.669] turuncu	57	255	-	68.37 (68.33)	5.29 (5.23)	21.02 (21.09)
C <sub>34</sub> H <sub>31</sub> N <sub>9</sub> O <sub>2</sub> [6]	[597.669] kahve	71	257	-	68.47 (68.33)	5.31 (5.23)	21.07 (21.09)
C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>9</sub> OFe [7]	[614.845] kahve	62	347*	1.83	57.27 (57.12)	3.46 (3.36)	19.88 (19.98)
C <sub>30</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>9</sub> OCr [8]	[610.996] yeşil	53	305	3.52	57.57 (57.47)	3.36 (3.38)	20.23 (20.11)
C <sub>34</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Fe [9]	[686.951] kahve	69	357	1.97	59.49 (59.45)	4.27 (4.26)	18.20 (18.35)
C <sub>34</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Cr [10]	[683.102] yeşil	54	378	3.48	59.74 (59.78)	4.23 (4.28)	18.26 (18.45)
C <sub>34</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Fe [11]	[686.951] koyu kahve	69	357	1.87	59.49 (59.45)	4.27 (4.26)	18.20 (18.35)
C <sub>34</sub> H <sub>29</sub> ClN <sub>9</sub> O <sub>2</sub> Cr [12]	[683.102] yeşil	54	378	3.42	59.74 (59.78)	4.23 (4.28)	18.26 (18.45)

## Kaynaklar

- Alicı Ö, Karatas I (2012). Synthesis of new substituted 1,2,4-triazines from isonitrosoketones and terephthalaldehydedihydrazone. *J. Heterocycl. Chem.* 49: 576–579.
- Chandrashekhar PP, Meshram EM, Chopde HN, Batra RJ (2013). Synthesis, characterization, and biological activity of 4-(2-hydroxy-5-(aryl-diazenyl)phenyl)-6-(aryl)pyrimidin-2-ols derivatives. *Hindawi Publishing Corporation Organic Chemistry International* 1–10.
- Celikbilek S, Koc ZE (2014). Investigation of dipodal oxy-Schiff base and its salen and salophenFe(III)/Cr(III)/Mn(III) Schiff bases (N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) capped complexes and their magnetic and thermal behaviors. *J. Mol. Struct.* 1065-1066: 205–209.
- Dudley JR, Thurston JT, Schaefer FC, Hull CJ, Hansen DH, Adams P (1950). Cyanuric chloride derivates. VII. transesterification reactions of alkoxy-s-triazines. polyammellide ethers. *J. Am. Chem. Soc.* 73: 2999–3004.
- Ghasemian M, Kakanejadifard A, Azarbani F, Zabardasti A, Kakanejadifard S (2014). The triazine-based azo-azomethine dyes; synthesis, characterization, spectroscopy, solvatochromism and biological properties of 2,2'-(((6-methoxy-1,3,5-triazine-2,4-diyl)bis(sulfanediyl)bis(2,1-phenylene))bis(azanylylidene)bis(methanylylidene))bis(4-(phenyldiazenyl)phenol). *J. Mol. Liq.* 195: 35–39.
- Karataş İ, Uçan Hİ (1998). The Synthesis of biphenylglyoxime and bis(phenyloxime) and their complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II). *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 28: 383–391.
- Karipcin F (2001). Bis(fenilglioksım)metan türevleri ve metal komplekslerin sentezi. Doktora Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Koç ZE (2011). Complexes of iron(III) and chromium(III) salen and salophen Schiff Bases with bridging 1,3,5-triazine derived multidirectional ligands. *J. Heterocycl. Chem.* 48: 747–990.
- Koç ZE, Uysal S (2010). Synthesis and characterization of dendrimeric bridged salen/saloph complexes and investigation of their magnetic and thermal behaviors. *Helv. Chim. 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 Met. Chem.* 32: 597–602.

- Kocyigit O (2012). Properties and synthesis of the Cr(III)-salen/salophen complexes containing triphenylamine core. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* 42: 196–204.
- Kocyigit O (2013). A novel Schiff base bearing dopamine groups with tripodal structure. Synthesis and its salen/salophen-bridged Fe/Cr (III) capped complexes. *J. Mol. Struct.* 1034: 69–74.
- Kocyigit O, Guler E (2010). Synthesis of 1,3,5-tris(4-(4-nitrophenylimino methyl)phenoxy methyl)benzene as a new Schiff base and its complexation properties with the (salen and salophen)-bridged Fe/Cr(III). *J. Incl. Phenom. Macro.* 67: 287–293.
- Kopel E (1998). The reactions of ketone diethyl acetal with cyanuric chloride. *Olin Mathiesson Chem. Corp.* 26: 4705.
- Kursunlu AN, Koc ZE, Yılmaz Obalı A, Güler E (2014). A symmetric and selective fluorescent Cu (II) sensor based on bodipy and s-triazine. *J. Lumin.* 149: 215–220.
- Sasaki T, Tahmassebi DC (1994). Synthesis of a new trialdehyde template for molecular imprinting. *J. Org. Chem.* 59: 679–681.
- Shin Y, Liu J (2000). Ordered hierarchical porous materials. *D-69451 Weinheim* 2702-2707.
- Tahmassebi DC, Sasaki T (1998). Synthesis of a three-helix bundle protein by reductive amination. *J. Org. Chem.* 63: 728–731.
- Uysal S, Koc ZE (2016). Synthesis and characterization of dopamine substituted 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.
- Uysal S, Koc ZE, Celikbilek S, Ucan HI (2012). Synthesis of star-shaped macromolecular schiff base complexes having melamine cores and their magnetic and thermal behaviors. *Synth. Commun.* 42(7): 1033–1044.
- Uysal S, Koç ZE (2010). Synthesis and characterization of dendrimeric melamine cored [salen/salophFe(III)] and [salen/salophCr(III)] capped complexes and their magnetic behaviors. *J. Hazard Mater.* 175: 532–539.
- Vakhatova GM, Yakhontov LN (1980). s-triazine derivatives 2. A study of the reactions of sodiomalonic ester with 2, 4-dichloro-6-methoxy-s-triazine and cyanuryl chloride. *Chem. Heterocycl. Compd.* 16: 433–436.
- Zawadzka A, Karakas A, Płociennik P, Szatkowski J, Łukasiak Z, Kapceoglu A, Ceylan Y, Sahraoui B (2015). Optical and structural characterization of thin films containing metallophthalocyanine chlorides. *Dyes and Pigments* 112: 116–126.