

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TRİAZİN ESASLI YAPILAR: YENİ SIVI KRİSTALLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SIVI KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Nihat AKKURT

DOKTORA TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Organik Kimya Programı

Danışman
Prof. Dr. Lokman TORUN

Ağustos, 2020

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TRİAZİN ESASLI YAPILAR: YENİ SIVI KRİSTALLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE SIVI KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Nihat AKKURT tarafından hazırlanan tez çalışması 25.08.2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Organik Kimya Programı DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Lokman TORUN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Lokman TORUN, Danışman

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Belkız BİLGİN ERAN, Üye

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Tuba ERDOĞAN BEDRİ, Üye

TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi

Prof. Dr. Barbaros NALBANTOĞLU

Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ömer Suat TAŞKIN, Üye

İstanbul Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Lokman TORUN sorumluluğunda tarafımca hazırlanan Triazin Esaslı Yapılar: Yeni Sıvı Kristallerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Sıvı Kristal Özelliklerinin İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Nihat AKKURT

İmza



Bu tez çalışması, TÜBİTAK 114Z722 sayılı projesi ve Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü' nün 2015-01-02DOP04 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez konumun seçilmesinden ve tamamlanmasına kadar geçen süre boyunca tüm aşamalarında desteğini esirgemeyen, gece gündüz demeden her sorunumuzda, ihtiyaç duyduğumuzda yanımda olan, bilgi ve birikimiyle önderlik eden, fikirleri ve önerileriyle bu çalışmanın tamamlanmasını sağlayan danışmanım değerli hocam sayın Prof. Dr. Lokman TORUN' a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Sentezlenen bileşiklerin mesomorfik özelliklerinin incelenmesi için gerekli analizleri yapan ve hertürlü yardımı esirgemeyen değerli hocalarım Prof.Dr.Belkis BİLGİN ERAN ve Prof.Dr.Hale OCAK' a sonsuz teşekkür ederim. Tez çalışmalarım boyunca hertürlü yardımı esirgemeyen Kırklareli Üniveristesi Kimya bölüm başkanım Prof.Dr.Meryem ÇAMUR'a, Doç.Dr.Cemile ÖZCAN' a, Doç.Dr. Emel PELİT, Doç.Dr. Mustafa ARSLAN ve Dr. Osman ÜNER' e ve tüm çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmaları sırasında fikir ve önerileri ile katkıda bulunan, motivasyonum düştüğü anlarda yanımda olan değerli laboratuar arkadaşlarım Simay ELÇİN, Büşra GENÇ, Mohammed Hadi AL-JUMAILI ve diğer arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Eğitim boyunca yardımlarını esirgemeyen her anımda yanımda olan biricik aileme ve motivasyon sebebim canım eşim ve oğluma sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	xi
KISALTMA LİSTESİ	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiii
TABLO LİSTESİ	xxi
ÖZET	xxiii
ABSTRACT	xxvi
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı.....	1
1.3 Hipotez	2
2 S-TRIAZİNLER	3
2.1 Genel Bilgi.....	3
2.2 s-Triazin İzomerleri ve Türevleri	4
2.3 S-Triazin Türevlerinin Endüstriyel Sentezi	5
2.4 S-Triazinlerin Genel Reaksiyonları.....	7
2.5 Nitrillerin Trimerizasyonu.....	7
2.5.1 Sübstitüe Edilmemiş 1,3,5-Triazin Sentezi	7
2.5.2 2,4,6-Trialkil-1,3,5-triazinlerin Sentezi.....	7
2.5.3 2,4,6-Triaril-1,3,5-triazinlerin Sentezi	9
2.5.4 2,4,6-Trihalo-1,3,5-triazinlerin Sentezi	11
2.5.5 1,3,5-Triazin-2,4,6 (1H, 3H, 5H) -trion ve Türevlerinin Sentezi.....	11
2.5.6 1,3,5-Triazin-2,4,6-triaminlerin Sentezi.....	12
2.5.7 İki Farklı Nitrilin Trimerizasyonu	13

2.6	Siyanürük Klorür Bileşiğinin 1,2 ve 3 Yönlü Bağlanmaları.....	15
2.7	s-Triazinin Organik Katalizör Olarak Kullanımı	15
2.7.1	Beckman Düzenlenmesi	16
2.7.2	Biginelli reaksiyonu.....	17
2.7.3	Swern Oksidasyonu.....	18
2.7.4	Mannich reaksiyonu.....	19
2.7.5	Sonogashira birleştirme	20
2.7.6	Benzil alkollerin eterifikasyonu.....	21
2.7.7	β -Amino alkolün sentezi	21
2.8	Triazinin Polimer Yapıları.....	22
2.9	Triazinin Yeşil Kimyada Uygulama Alanları.....	27
3	SIVI KRİSTALLER	31
3.1	Tarihçesi.....	31
3.2	Sıvı Kristal Sınıflandırılması.....	32
3.2.1	Genel Bilgi.....	32
3.2.2	Nematik Fazlar	32
3.2.3	Smektik Fazlar	33
3.2.4	Kolesterik Faz	34
3.2.5	Diskotik Sıvı Kristaller	34
3.2.6	İyonik Sıvı Kristaller	35
3.3	Triazin Esaslı Sıvı Kristaller	35
4	MATERYAL	45
4.1	Kullanılan Kimyasallar	45
4.2	Kullanılan Cihazlar	47
4.2.1	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)	47
4.2.2	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR):.....	47
4.2.3	Quadrupole Time of Flight (QTOF).....	47

4.2.4 Polarizasyon Mikroskobu.....	47
4.2.5 Diferasiyel Tarama Kalorimetresi.....	47
5 DENEYSEL ÇALIŞMA	48
5.1 Bileşik 1'in Sentezi.....	51
5.2 Bileşik 2'nin Sentezi.....	55
5.3 Bileşik 3'ün Sentezi.....	57
5.4 Bileşik 17' nin (Final) Bileşiğinin Sentezi.....	60
5.5 Bileşik 4'ün Sentezi.....	67
5.6 Bileşik 5'in Sentezi (1.Yöntem).....	71
5.7 Bileşik 6'nın Sentezi (1.yöntem).....	73
5.8 Bileşik 7' nin Sentezi.....	77
5.9 Bileşik 6'nın Sentezi (2. Yöntem).....	81
5.10 Bileşik 18'in (Final) Sentezi.....	86
5.11 Bileşik 8'in Sentezi.....	93
5.12 Bileşik 9'un Sentezi.....	96
5.13 Bileşik 10' nun Sentezi.....	99
5.14 Bileşik 11'in sentezi.....	101
5.15 Bileşik 19'un (Final) Sentezi.....	105
5.16 Bileşik 12'nin Sentezi.....	110
5.17 Bileşik 13'ün Sentezi.....	112
5.18 Bileşik 20'nin (Final) Sentezi (1.Yöntem).....	116
5.19 Bileşik 20'nin (Final) Sentezi (2.Yöntem).....	118
5.20 Bileşik 21'in (Final) Sentezi.....	124
5.21 Bileşik 22'nin (Final) Sentezi.....	129
5.22 Bileşik 14'ün Sentezi.....	136
5.23 Bileşik 23'ün (Final) Sentezi.....	140
5.24 Bileşik 24'ün (Final) Sentezi.....	145

5.25 Bileşik 25'in (Final) Sentezi.....	149
5.26 Bileşik 26'nın (Final) Sentezi.....	153
5.27 Bileşik 15'in Sentezi.....	156
5.28 Bileşik 27'nin (Final) Sentezi.....	162
5.29 Bileşik 16'nın Sentezi	167
5.30 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 1'in Sentezi.....	168
5.31 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 2'nin Sentezi.....	174
5.32 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 3'ün Sentezi	180
5.33 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 4'ün Sentezi	183
5.34 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 5'in Sentezi.....	186
5.35 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 6'nın Sentezi.....	189
5.36 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 7' nin Sentezi	192
5.37 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 8'in Sentezi.....	196
6 SONUÇ VE ÖNERİLER	201
6.1 Sentez ve Karakterizasyon.....	201
6.1.1 Makromolekül 17'nin Sentezi	204
6.1.2 Makromolekül 18'in Sentezi	205
6.1.3 Makromolekül 19'un Sentezi.....	207
6.1.4 Makromolekül 20, 21 ve 22'nin Sentezi	208
6.1.5 Makromolekül 23 ve 24'ün Sentezi	209
6.1.6 Makromolekül 25, 26, 27 ve 28'in Sentezi	210
6.1.7 Triazin Esaslı Organik Tuzların (TEOT) Sentezi.....	211
6.1.8 Bileşik 1'in Karakterizasyonu	212
6.1.9 Bileşik 2'nin Karakterizasyonu	213
6.1.10 Bileşik 3'ün Karakterizasyonu.....	213
6.1.11 Bileşik 4'ün Karakterizasyonu.....	214
6.1.12 Bileşik 5'in Karakterizasyon	214

6.1.13 Bileşik 6'nın Karakterizasyonu	215
6.1.14 Bileşik 7'nin Karakterizasyonu	215
6.1.15 Bileşik 8'in Karakterizasyonu	216
6.1.16 Bileşik 9'un Karakterizasyonu.....	216
6.1.17 Bileşik 10' un Karakterizasyonu.....	217
6.1.18 Bileşik 11'in Karakterizasyonu	217
6.1.19 Bileşik 12'nin Karakterizasyonu	218
6.1.20 Bileşik 13' un Karakterizasyonu.....	218
6.1.21 Bileşik 14'ün Karakterizasyonu.....	219
6.1.22 Bileşik 15'in Karakterizasyonu	219
6.1.23 Bileşik 17'nin Karakterizasyonu	220
6.1.24 Bileşik 18'in Karakterizasyonu	220
6.1.25 Bileşik 19'un Karakterizasyonu.....	221
6.1.26 Bileşik 20'nin Karakterizasyonu	222
6.1.27 Bileşik 21'in Karakterizasyonu	223
6.1.28 Bileşik 22'nin Karakterizasyonu	224
6.1.29 Bileşik 23'ün Karakterizasyonu.....	225
6.1.30 Bileşik 24'ün Karakterizasyonu.....	225
6.1.31 Bileşik 25'in Karakterizasyonu	226
6.1.32 Bileşik 26'nın Karakterizasyonu	227
6.1.33 Bileşik 27'nin Karakterizasyonu	227
6.1.34 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 1'in Karakterizasyonu.....	228
6.1.35 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 2'nin Karakterizasyonu.....	230
6.1.36 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 3' nin Karakterizasyonu.....	232
6.1.37 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 4'ün Karakterizasyonu	233
6.1.38 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 5'in Karakterizasyonu.....	234
6.1.39 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 6'nın Karakterizasyonu.....	235

6.1.40 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 7' nin Karakterizasyonu.....	236
6.1.41 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 8'in Karakterizasyonu.....	239
6.1 Sonuç ve Öneriler.....	241
KAYNAKÇA	243
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	258



SİMGE LİSTESİ

g	Gram
δ	Kimyasal kayma
m-	Meta
μ g	Mikrogram
mg	Miligram
ml	Mililitre
M	Molar
o-	Orto
p-	Para
$^{\circ}$ C	Santigrat derece



KISALTMA LİSTESİ

Ac	Asetat
¹³ C NMR Karbon	13 Karbon Nükleer Magnetik Rezonans
DCM	Diklorometan
DSC	Differansiyel Tarama Kalorimetresi
EtOH	Etanol
¹ H NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
K ₂ CO ₃	Potasyum Karbonat
NaOH	Sodyum Hidroksit
Na ₂ SO ₄	Sodyum Sülfat
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -bütilityum
MEK	Metil Etil Keton
MeOH	Metanol
NMM	N-Metil morfolin
NMP	N-Metil-2-Pirrolidon
POM	Polarizasyon Mikroskobu
TCT	2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin
TEA	Trietilamin
THF	Tetrahidrofuran
QTOF	Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2. 1 1,3,5-Triazin molekülünün numaralandırılması, bağ uzunluğu ve bağ açıları.....	3
Şekil 2. 2 s-Triazin izomerleri.....	4
Şekil 2. 3 s-Triazin Türevleri.....	5
Şekil 2. 4 Siyanürik asidin tautomerizasyonu.....	5
Şekil 2. 5 Siyanürik asidin endüstriyel sentezi.....	5
Şekil 2. 6 Siyanürik klorürün endüstriyel sentezi.....	6
Şekil 2. 7 Melaminin endüstriyel sentezi.....	6
Şekil 2. 8 Hidrojen siyanürün trimerizasyonu.....	7
Şekil 2. 9 Hidrojen siyanür ve klorinden siyanürik asit eldesi.....	11
Şekil 2. 10 Melamin sentezi.....	13
Şekil 2. 11 İki farklı nitrilin trimerizasyon reaksiyonu	13
Şekil 2. 12 Baz katalizörlü siklotrimerizasyon reaksiyonu.....	15
Şekil 2. 13 Siyanürik klorürün 1, 2 ve 3 yönlü bağlanma sıcaklıkları	15
Şekil 2. 14 Beckman Düzenlenmesi.....	16
Şekil 2. 15 Beckman düzenlenmesinin reaksiyonu ve mekanizması.....	17
Şekil 2. 16 Aldoksimlerin nitrile dönüşmesi.....	17
Şekil 2. 17 Biginelli reaksiyonu.....	17
Şekil 2. 18 Swern oksidasyonunun reaksiyonu ve mekanizması.....	18
Şekil 2. 19 Ferrier düzenlenmesi reaksiyonu ve mekanizması	19
Şekil 2. 20 Mannich düzenlenmesi reaksiyonu ve mekanizması	20
Şekil 2. 21 Sonigashira birleşmesi reaksiyonu.....	21
Şekil 2. 22 Benzil alkollerin eterifikasyonu ve mekanizması	21
Şekil 2. 23 β -Amino alkolün sentez.....	22
Şekil 2. 24 Ayman El-Faham ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı monomerler.....	23
Şekil 2. 25 Ayman El-Faham ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı polimerler	24
Şekil 2. 26 Sojitra ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı polimerler.....	25

Şekil 2. 27 Qiang Fang ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı monomerler.....	26
Şekil 2. 28 Qiang Fang ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı polimerler	27
Şekil 3. 1 Termotropik sıvı kristal faz geçişlerinin moleküler düzenini temsil eden çubuk benzeri (kalamitik) moleküller.	32
Şekil 3. 2 Nematik faza sahip moleküllerin yönlemleri.....	33
Şekil 3. 3 Smektik A ve Smektik C faza sahip moleküllerin yönlemleri.....	33
Şekil 3. 4 Kolesterik fazda ki moleküllerin yönlemleri ve adım uzunluğu (p)	34
Şekil 3. 5 Diskotik fazlara ait moleküllerin yönlemleri	35
Şekil 3. 6 K.C. Majumdar tarafından sentezlenen ara ürünler	36
Şekil 3. 7 K.C. Majumdar tarafından geliştirilen ve sentezlenen triazin esaslı sıvı kristal yapılar	36
Şekil 3. 8 Fafu Yang ve ekibi tarafından sentezlenen triazin esaslı trifenil monomeri.....	37
Şekil 3. 9 Fafu Yang ve ekibi tarafından sentezlenen triazin esaslı trifenil dimeri	38
Şekil 3. 10 Fafu Yang ve ekibi tarafından sentezlenen triazin esaslı trifenil trimeri	38
Şekil 3. 11 Chi-Han Lee ve Takakazu Yamamoto tarafından sentezlenen sıvı kristal yapılar	39
Şekil 3. 12 Aiste ve ekibi tarafından sentezlenen 2,4,6-tris(phenoxy)-1,3,5-triazin ve türevleri.....	39
Şekil 3. 13 Daniela Goldmann öncülüğünde geliştirilen sıvı kristal yapılar	40
Şekil 3. 14 Bock H. R. Ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı yeni bileşiklerin genel formülü.....	40
Şekil 3. 15 Bock H. R. ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı yeni bileşiklerin genel methodu	41
Şekil 3. 16 Bock H. R. Ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı sıvı kristaller	42
Şekil 3. 17 Sahouani H. ve arkadaşları tarafından patentlenen triazin esaslı yapılar	43
Şekil 3. 18 Uehira S. ve Takeuchi H. tarafından patentlenen triazin esaslı sıvı kristallerin sentezi.....	44

Şekil 5. 1 Tez çalışmaları kapsamında sentezlenen final ürünleri	48
Şekil 5. 2 Tez çalışmaları kapsamında sentezlenen final ürünler.....	49
Şekil 5. 3 Tez çalışmaları kapsamında sentezlenen ara ürünler.....	50
Şekil 5. 4 Makromolekül 17'nin sentez şeması.....	51
Şekil 5. 5 Bileşik 1'in Sentez şeması.....	51
Şekil 5. 6 Bileşik 1'in ^1H NMR spektrumu.....	53
Şekil 5. 7 Bileşik 1'in ^{13}C NMR spektrumu	54
Şekil 5. 8 Bileşik 1'in Q-TOF analiz sonucu.....	55
Şekil 5. 9 Bileşik 2'nin sentez şeması.....	55
Şekil 5. 10 Bileşik 2'nin Q-TOF analiz sonucu.....	56
Şekil 5. 11 Bileşik 3'ün sentez şeması.....	57
Şekil 5. 12 Bileşik 3'ün ^1H NMR spektrumu	58
Şekil 5. 13 Bileşik 3'ün ^{13}C NMR spektrumu.....	59
Şekil 5. 14 Bileşik 3'ün Q-TOF analiz sonucu	60
Şekil 5. 15 Bileşik 17'nin sentez şeması.....	60
Şekil 5. 16 Bileşik 17'nin (Final) ^1H NMR spektrumu.....	62
Şekil 5. 17 Bileşik 17'nin (Final) ^{13}C NMR spektrumu	63
Şekil 5. 18 Bileşik 17'nin (Final) Q-TOF analiz sonucu.....	64
Şekil 5. 19 Bileşik 17'nin (Final) FT-IR spektrumu	65
Şekil 5. 20 Makromolekül 18'in sentez şeması.....	66
Şekil 5. 21 Bileşik 4'ün sentez şeması.....	67
Şekil 5. 22 Bileşik 4'ün ^1H NMR spektrum.....	68
Şekil 5. 23 Bileşik 4'ün ^{13}C NMR spektrumu.....	69
Şekil 5. 24 Bileşik 4'ün Q-TOF analiz sonucu	70
Şekil 5. 25 Bileşik 5'in sentez şeması (1.yöntem).....	71
Şekil 5. 26 Bileşik 5'in Q-TOF analiz sonucu.....	72
Şekil 5. 27 Bileşik 6'nın sentez şeması (1.yöntem).....	73
Şekil 5. 28 Bileşik 6'nın ^1H NMR spektrumu.....	74
Şekil 5. 29 Bileşik 6'nın ^{13}C NMR spektrumu.....	75
Şekil 5. 30 Bileşik 6'nın Q-TOF analiz sonucu.....	76
Şekil 5. 31 Bileşik 7'nin sentez şeması.....	77
Şekil 5. 32 Bileşik 7'nin ^{13}C NMR spektrumu.....	78
Şekil 5. 33 Bileşik 7'nin Q-TOF analiz sonucu.....	79

Şekil 5. 34 Bileşik 7'nin FT-IT spektrumu.....	80
Şekil 5. 35 Bileşik 6'nın sentez şeması (2.yöntem).....	81
Şekil 5. 36 Bileşik 6'nın ¹ H NMR spektrumu	83
Şekil 5. 37 Bileşik 6'nın ¹³ C NMR spektrumu.....	84
Şekil 5. 38 Bileşik 6'nın Q-TOF analiz sonucu.....	85
Şekil 5. 39 Bileşik 18'in sentez şeması.....	86
Şekil 5. 40 Bileşik 18'in (Final) ¹ H NMR spektrumu.....	88
Şekil 5. 41 Bileşik 18'in (Final) ¹³ C NMR spektrumu.....	89
Şekil 5. 42 Bileşik 18'in (Final) Q-TOF analiz sonucu.....	90
Şekil 5. 43 Bileşik 18'in (Final) FT-IR spektrumu.....	91
Şekil 5. 44 Makromolekül 19'un sentez şeması.....	92
Şekil 5. 45 Bileşik 8'in sentez şeması.....	93
Şekil 5. 46 Bileşik 8'in ¹ H NMR spektrumu	94
Şekil 5. 47 Bileşik 8'in ¹³ C NMR spektrumu	95
Şekil 5. 48 Bileşik 9'un sentez şeması.....	96
Şekil 5. 49 Bileşik 9'un ¹ H NMR spektrumu.....	97
Şekil 5. 50 Bileşik 9'un ¹³ C NMR spektrumu.....	98
Şekil 5. 51 Bileşik 9'un Q-TOF analiz sonucu	99
Şekil 5. 52 Bileşik 10'nun sentez şeması.....	99
Şekil 5. 53 Bileşik 10'nun Q-TOF analiz sonucu	100
Şekil 5. 54 Bileşik 11'in sentez şeması.....	101
Şekil 5. 55 Bileşik 11'in ¹ H NMR spektrumu	102
Şekil 5. 56 Bileşik 11'in ¹³ C NMR spektrumu.....	103
Şekil 5. 57 Bileşik 11'in Q-TOF analiz sonucu.....	104
Şekil 5. 58 Bileşik 19'un sentez şeması.....	105
Şekil 5. 59 Bileşik 19'un (Final) ¹ H NMR spektrumu.....	107
Şekil 5. 60 Bileşik 19'un (Final) ¹³ C NMR spektrumu.....	108
Şekil 5. 61 Bileşik 19'un (Final) Q-TOF analiz sonucu.....	109
Şekil 5. 62 Makromolekül 20'nin sentez şeması.....	110
Şekil 5. 63 Bileşik 12'nin sentez şeması.....	110
Şekil 5. 64 Bileşik 12'nin Q-TOF analiz sonucu.....	112
Şekil 5. 65 Bileşik 13'ün sentez şeması.....	112
Şekil 5. 66 Bileşik 13'ün ¹ H NMR spektrumu.....	114

Şekil 5. 67 Bileşik 13'ün ¹ H NMR spektrumu.....	115
Şekil 5. 68 Bileşik 13'ün Q-TOF analiz sonucu	116
Şekil 5. 69 Bileşik 20'nin sentez şeması (1. yöntem)	116
Şekil 5. 70 Bileşik 20'nin sentez şeması (2. yöntem)	118
Şekil 5. 71 Bileşik 20'nin (Final) ¹ H NMR spektrumu	120
Şekil 5. 72 Bileşik 20'nin (Final) ¹³ C NMR spektrumu.....	121
Şekil 5. 73 Bileşik 20'nin (Final) Q-TOF analiz sonucu	122
Şekil 5. 74 Bileşik 20'nin (Final) FT-IR spektrumu.....	123
Şekil 5. 75 Bileşik 21'in sentez şeması.....	124
Şekil 5. 76 Bileşik 21'in (Final) ¹ H NMR spektrumu.....	125
Şekil 5. 77 Bileşik 21'in (Final) ¹³ C NMR spektrumu.....	126
Şekil 5. 78 Bileşik 21'in (Final) ¹³ C NMR spektrumu.....	127
Şekil 5. 79 Bileşik 21'in (Final) FT-IR spektrumu	128
Şekil 5. 80 Bileşik 22'nin sentez şeması.....	129
Şekil 5. 81 Bileşik 22'nin (Final) ¹ H NMR spektrumu.....	131
Şekil 5. 82 Bileşik 22'nin (Final) ¹³ C NMR spektrumu.....	132
Şekil 5. 83 Bileşik 22'nin (Final) Q-TOF analiz sonucu	133
Şekil 5. 84 Bileşik 22'nin (Final) FT-IR spektrumu	134
Şekil 5. 85 Makromolekül 23 ve 24'ün sentez şeması.....	135
Şekil 5. 86 Bileşik 14'ün sentez şeması.....	136
Şekil 5. 87 Bileşik 14'ün ¹ H NMR spektrumu.....	137
Şekil 5. 88 Bileşik 14'ün ¹³ C NMR spektrumu.....	138
Şekil 5. 89 Bileşik 14'ün Q-TOF analiz sonucu.....	139
Şekil 5. 90 Bileşik 23'ün sentez şeması.....	140
Şekil 5. 91 Bileşik 23'ün (Final) ¹ H NMR spektrumu.....	142
Şekil 5. 92 Bileşik 23'ün (Final) ¹³ C NMR spektrumu	143
Şekil 5. 93 Bileşik 23'ün (Final) Q-TOF analiz sonucu.....	144
Şekil 5. 94 Bileşik 24'ün sentez şeması.....	145
Şekil 5. 95 Bileşik 24'ün (Final) ¹ H NMR spektrumu.....	147
Şekil 5. 96 Bileşik 24'ün (Final) ¹³ C NMR spektrumu	148
Şekil 5. 97 Bileşik 24'ün (Final) Q-TOF analiz sonucu.....	149
Şekil 5. 98 Bileşik 25'in sentez şeması.....	149
Şekil 5. 99 Bileşik 25'in (Final) ¹ H NMR spektrumu.....	151

Şekil 5. 100 Bileşik 25'in (Final) ¹³ C NMR spektrumu	152
Şekil 5. 101 Bileşik 26'nın sentez şeması.....	153
Şekil 5. 102 Bileşik 26'nın (Final) ¹ H NMR spektrumu	154
Şekil 5. 103 Bileşik 26'nın (Final) ¹³ C NMR spektrumu	155
Şekil 5. 104 Bileşik 15'in sentez şeması.....	156
Şekil 5. 105 Etil 4-(dodesiloksi)benzoat sentez şeması.....	156
Şekil 5. 106 Bileşik 15'in sentez şeması (1. Yöntem).....	157
Şekil 5. 107 Bileşik 15'in sentez şeması (2. Yöntem).....	158
Şekil 5. 108 Bileşik 15'in ¹ H NMR spektrumu.....	159
Şekil 5. 109 Bileşik 15'in ¹³ C NMR spektrumu.....	160
Şekil 5. 110 Bileşik 15'in FT-IR spektrumu.....	161
Şekil 5. 111 Bileşik 27'nin sentez şeması.....	162
Şekil 5. 112 Bileşik 27'nin (Final) ¹ H NMR spektrumu	164
Şekil 5. 113 Bileşik 27'nin (Final) ¹³ C NMR spektrumu	165
Şekil 5. 114 Bileşik 27'nin (Final) Q-TOF analiz sonucu.....	166
Şekil 5. 115 Bileşik 16'nın sentez şeması.....	167
Şekil 5. 116 TEOT 1'in sentez şeması.....	168
Şekil 5. 117 TEOT 1'in ¹ H NMR spektrumu.....	169
Şekil 5. 118 TEOT 1'in Q-TOF analiz sonucu.....	170
Şekil 5. 119 Bileşik 17, TEOT 1 ve 4-DBA'nın FT-IR spektrumları.....	171
Şekil 5. 120 TEOT 1'e ait mesofaz tekstürleri.....	172
Şekil 5. 121 Bileşik 17 (üstte solda), TEOT 1 (üstte sağda) ve 4-DBA'nın (altta) DSC termogramları.....	173
Şekil 5. 122 TEOT 2'nin sentez şeması.....	174
Şekil 5. 123 Bileşik 18, TEOT 2 ve 4-DBA'nın FT-IR spektrumları.....	176
Şekil 5. 124 TEOT 2'nin ¹ H NMR spektrumu.....	177
Şekil 5. 125 TEOT 2'nin ¹³ C NMR spektrumu.....	178
Şekil 5. 126 TEOT 2'nin mesofaz tekstürleri.....	179
Şekil 5. 127 TEOT 2'nin ısıtma ve soğutma termogramları.....	179
Şekil 5. 128 TEOT 3'ün sentez şeması.....	180
Şekil 5. 129 Bileşik 19, TEOT 2 ve 4-DBA'nın FT-IR spektrumları.....	181
Şekil 5. 130 TEOT 3'ün ısıtma ve soğutma termogramları.....	182
Şekil 5. 131 TEOT 4'ün sentez şeması.....	183

Şekil 5. 132 TEOT 4'ün FT-IR spektrumu.....	184
Şekil 5. 133 TEOT 4'ün ısıtma ve soğutma termogramları.....	185
Şekil 5. 134 TEOT 5'in sentez şeması.....	186
Şekil 5. 135 TEOT 5'in FT-IR spektrumu.....	187
Şekil 5. 136 TEOT 5'in ısıtma ve soğutma termogramları.....	188
Şekil 5. 137 TEOT 6'nın sentez şeması.....	189
Şekil 5. 138 TEOT 6'nın FT-IR spektrumu.....	190
Şekil 5. 139 TEOT 6'nın ısıtma ve soğutma termogramları.....	191
Şekil 5. 140 TEOT 7'nin sentez şeması.....	192
Şekil 5. 141 TEOT 7'nin ¹ H NMR spektrumu.....	193
Şekil 5. 142 TEOT 7'nin ¹³ C NMR spektrumu.....	194
Şekil 5. 143 TEOT 7'nin FT-IR spektrumu.....	195
Şekil 5. 144 TEOT 7'nin ısıtma ve soğutma termogramları.....	195
Şekil 5. 145 TEOT 8'in sentez şeması.....	196
Şekil 5. 146 TEOT 8'in ¹ H NMR spektrumu.....	198
Şekil 5. 147 TEOT 8'in ¹³ C NMR spektrumu.....	199
Şekil 5. 148 TEOT 8'in FT-IR spektrumu.....	200
Şekil 5. 149 TEOT 8'in ısıtma ve soğutma termogramları.....	200
Şekil 6. 1 Tez kapsamında sentezlenen final bileşikleri.....	201
Şekil 6. 2 Tez kapsamında sentezlenen final bileşikleri (devamı).....	202
Şekil 6. 3 Tez kapsamında sentezlenen ara bileşikler.....	203
Şekil 6. 4 Makromelül 17'nin sentez şeması.....	204
Şekil 6. 5 Makromelül 18'in sentez şeması.....	206
Şekil 6. 6 Makromelül 19'un sentez şeması.....	207
Şekil 6. 7 Makromelül 20-22'nin sentez şeması.....	208
Şekil 6. 8 Makromelül 23 ve 24'ün sentez şeması.....	209
Şekil 6. 9 Makromelül 25, 26, 27 ve 28'in sentez şeması.....	210
Şekil 6. 10 Triazin esaslı organik tuzların (TEOT) sentez şeması.....	211
Şekil 6. 11 Triazin esaslı organik tuzların (TEOT) sentez şeması (devamı).....	212
Şekil 6. 12 Bileşik 1'in yapısı.....	212
Şekil 6. 13 Bileşik 2'nin yapısı.....	213
Şekil 6. 14 Bileşik 3'ün yapısı.....	213
Şekil 6. 15 Bileşik 4'ün yapısı.....	214

Şekil 6. 16 Bileşik 5'in yapısı	214
Şekil 6. 17 Bileşik 6'nın yapısı	215
Şekil 6. 18 Bileşik 7'nin yapısı	215
Şekil 6. 19 Bileşik 8'in yapısı	216
Şekil 6. 20 Bileşik 9'un yapısı.....	216
Şekil 6. 21 Bileşik 10'un yapısı.....	217
Şekil 6. 22 Bileşik 11'in yapısı.....	217
Şekil 6. 23 Bileşik 12'nin yapısı.....	218
Şekil 6. 24 Bileşik 13'ün yapısı.....	218
Şekil 6. 24 Bileşik 14'ün yapısı.....	219
Şekil 6. 25 Bileşik 15'in yapısı.....	219
Şekil 6. 26 Bileşik 17'nin yapısı.....	220
Şekil 6. 27 Bileşik 18'in yapısı.....	220
Şekil 6. 28 Bileşik 19'un yapısı.....	221
Şekil 6. 29 Bileşik 20'nin yapısı.....	222
Şekil 6. 30 Bileşik 21'in yapısı.....	223
Şekil 6. 31 Bileşik 22'nin yapısı.....	224
Şekil 6. 32 Bileşik 23'ün yapısı.....	225
Şekil 6. 33 Bileşik 24'ün yapısı.....	225
Şekil 6. 34 Bileşik 26'nın yapısı.....	227
Şekil 6. 35 Bileşik 27'nin yapısı.....	227
Şekil 6. 37 TEOT 1'in yapısı.....	228
Şekil 6. 38 Bileşik 17, 4-DBA ve TEOT 1'in FT-IR spektrumu.....	229
Şekil 6. 39 Bileşik 17, 4-DBA ve TEOT 1'in ¹ H NMR spektrumu	229
Şekil 6. 40 4-DBA ve TEOT 1'in ¹³ C NMR spektrumu	229
Şekil 6. 41 TEOT 2'nin yapısı.....	230
Şekil 6. 42 Bileşik 18, 4-DBA ve TEOT 2'nin FT-IR spektrumu.....	231
Şekil 6. 43 Bileşik 18, 4-DBA ve TEOT 2'nin ¹ H NMR spektrumu	231
Şekil 6. 44 4-DBA ve TEOT 2'nin ¹³ C NMR spektrumu	232
Şekil 6. 45 TEOT 3'ün yapısı	232
Şekil 6. 46 Bileşik 19, 4-DBA ve TEOT 3'ün FT-IR spektrumu	233
Şekil 6. 47 TEOT 4'ün yapısı	233
Şekil 6. 48 Bileşik 20, 4-DBA ve TEOT 4'ün FT-IR spektrumu	234

Şekil 6. 49 TEOT 5'in yapısı.....	234
Şekil 6. 50 Bileşik 21, 4-DBA ve TEOT 5'in FT-IR spektrumu.....	235
Şekil 6. 51 TEOT 6'nın yapısı.....	235
Şekil 6. 52 Bileşik 22, 4-DBA ve TEOT 6'nın FT-IR spektrumu.....	236
Şekil 6. 53 TEOT 7'nin yapısı.....	236
Şekil 6. 54 Bileşik 25, 4-DBA ve TEOT 7'nin FT-IR spektrumu.....	237
Şekil 6. 55 Bileşik 25, 4-DBA ve TEOT 7'nin ¹ H NMR spektrumları.....	238
Şekil 6. 56 4-DBA ve TEOT 7'nin ¹³ C NMR spektrumu	238
Şekil 6. 57 TEOT 8'in yapısı.....	239
Şekil 6. 58 Bileşik 27, 4-DBA ve TEOT 8'in ¹ H NMR spektrumu	240
Şekil 6. 59 Bileşik 27, 4-DBA ve TEOT 8'in FT-IR spektrumu.....	240

TABLO LİSTESİ

Tablo 2. 1	Alkil siyanitlerin siklotrimerizasyon örnekleri	8
Tablo 2. 2	2,4,6-Triaril-1,3,5-triazinlerin sentezi	9
Tablo 2. 3	Katalizörlerin 2,4,6-triaril-1,3,5-triazinlerin siklotrimerizasyon yoluyla sentezinde kullanımına ilişkin örnekler	10
Tablo 2. 4	2,4,6-Tris (ariloksi) -1,3,5-triazin sentez örnekleri.....	12
Tablo 2. 5	İki farklı nitrilden yola çıkılarak elde edilen bazı siklotrimerizasyon örnekleri.....	14
Tablo 2. 6	Silika destekli lewis asidi katalizörü kullanılarak elde edilen 2,4,6-trisubstitüye-1,3,5-triazin örnekleri.....	29
Tablo 4. 1	Deneylerde kullanılan kimyasallar.....	

TRİAZİN ESASLI YAPILAR: YENİ SIVI KRİSTALLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE SIVI KRİSTAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Nihat AKKURT

Organik Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Lokman TORUN

Bu tez çalışmasına çıkış maddesi olarak kullanılan triazinin sıvı kristal, tarım ilaçları, inhibitör, antitümör ve alev geciktirici olarak geniş uygulama alanları mevcuttur. Bu tez çalışması diğer alanlara kıyasla daha az araştırılmış olan triazin esaslı makromoleküllerin ve bunların organik tuzlarının hazırlanması ve sıvı kristal özelliklerinin incelenmesini içermektedir.

Çalışma kapsamında sentezlenen triazin esaslı moleküller 4 seriden oluşmaktadır. Birinci seride triazin halkasına asetilenik köprülerle bağlı kiral ve akiral alkoksi grupları içeren triazin merkezli yan gruplar içermektedir. Merkezdeki triazin yerine benzenin kullanıldığı yapılar ise ikinci seriyi oluşturmaktadır. Üçüncü seride merkezde mono fenoksi substitüye edilmiş triazin halkasına asetilenik köprülerle bağlı kiral ve akiral alkoksi grupları içeren triazin merkezli iki adet yan grup bağlıdır. Dördüncü seride merkezde triazin halkasına bağlanmış kiral ve/veya akiral alkoksi zincirler ve 4-n-alkoksi benzoat bağlıdır.

Bu çalışmada 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (TCT) çıkış maddesinden başlayarak sentezlenen 2,4-bis(alkoksi)-6-etinil-1,3,5-triazin molekülleri ara ürün olarak kullanıldı. Hedeflenen triazin esaslı makromoleküller sonigashira/negishi yöntemiyle sentezlendi. Sentezlenen makromoleküler yapıların sıvı kristal özellik gösteren 4-dodesiloksibenzoik asit ile eşmolar karışımları sonucu organik tuzlar elde edildi.

Sentezlenen triazin esaslı makromoleküller ve organik tuzlar, ^1H NMR, ^{13}C NMR, Kütle spektroskopisi ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi. Organik tuzun sıvı kristal özellikleri polarizasyon optik mikroskobu (POM) ve diferansiyel tarama kalorimetre (DSC) analizleri ile araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Triazin, sıvı kristaller, hidrojen bağı, sonigashira bağlanması, negishi bağlanması, yıldız şekilli triazin

Triazine Based Structures: Synthesis of New Liquid Crystals, Characterization and Investigation of Liquid Crystal Properties

Nihat AKKURT

Department of Chemistry

Doctor of Philosophy Thesis

Advisor: Prof. Dr. Lokman TORUN

Triazine, which is used as starting material in this thesis, has wide application in areas such as liquid crystal, pesticides, inhibitor, antitumor and flame retardant. The triazine-based macromolecules synthesized in this thesis consist of 4 series (). In the first series, triazine side groups containing chiral and / or achiral alkoxy groups bound to the triazine-center ring by acetylenic bridges. Structures which benzene is used instead of the triazine in the center constitute the second series. In the third series, two triazine side groups containing chiral and / or achiral alkoxy groups are connected to the triazine ring which is substituted by mono phenoxy in the center. In the fourth series, chiral and / or achiral alkoxy chains and 4-n-alkoxy benzoate are connected at the triazine center.

In this study 2,4-bis(alkoxy)-6-ethynyl-1,3,5-triazine were used as intermediate compounds which were prepared from 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine as a starting

material. Target macromolecules based on triazine were synthesized by sonigashira/negishi coupling.

Equimolar mixtures of the triazine macromolecules with the complementary 4-dodecyloxybenzoic acid resulted in the organic salts with liquid crystal properties.

Consequently, macromolecules based on triazine were designed and successfully synthesized. The structure of the new synthesized triazine macromolecules and organic salts were characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR, Mass spectroscopy and FT-IR.

The liquid crystalline properties of organic salts were investigated by polarizing optical microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC).

Keywords: Triazine, liquid crystals, hydrogen bonding, sonigashira coupling, star-shaped triazine

1.1 Literatür Özeti

Günümüz teknolojisinde sıvı kristallerin kullanımı oldukça yaygındır. Sıvı kristal ekranlarda, akıllı pencerelerde, saatlerde, bilgisayarlarda kısacası hayatımızın her alanında sıvı kristal içeren teknolojik ürünleri bulmak mümkündür. Sıvı kristallerin oldukça geniş kullanım alanları bulmaları ve teknolojik değerlerini korumaları nedeniyle bu alandaki araştırmalar her geçen gün artmaktadır.

Triazin esaslı kimyasalların tarım ilaçları, inhibitör, antitümör ve alev geciktirici olarak geniş uygulama alanları bulunmasının yanı sıra, farklı enzimlere karşı yüksek affinite göstermesi de triazin içeren yapılara ilginin gittikçe artmasını sağlamaktadır [1-4]. Sıvı kristallerin hem bilimsel ve hem de endüstriyel olarak yaygın kullanılması ve triazin içerikli sıvı kristal yapıların diğer alanlara kıyasla yeterince araştırılmamış olması bu çalışmanın yapılmasını gerektiren motivasyondur. Söz konusu yapıların iyi bir elektron taşıyıcı da olmaları çalışmanın önemini artıran diğer bir husus olmuştur.

1.2 Tezin Amacı

Ucuz ve ticari olarak mevcut olan 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin bileşiğinin genellikle tarım, boya, polimer, deri ve ilaç gibi kimyasal endüstrilerde kullanılmasının yanı sıra, 1,2 ve 3 lü bağlanmaları sıcaklıkla kolayca kontrol edilebildiği için supramoleküler kimya için önemli bir başlangıç maddesidir. Bununla birlikte, s-triazin ve türevleri heterosiklik bileşiklerde de büyük önemine sahiptir. Bu çalışma ile diğer alanlara kıyasla sıvı kristal özellikleri yeterli derecede araştırılmamış olan triazin esaslı makromoleküler yapıların tasarlanması, sentezlenmesi, saflaştırılması, karakterize edilmesi ve sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu tez kapsamında sentezlenen yeni bileşikler, spektroskopik yöntemler (^1H NMR, ^{13}C NMR, HRMS ve FT-IR) ile karakterize edilmiştir.

Sıvı kristal davranış gösteren bileşiklerin mesomorfik davranışları, polarizasyon optik mikroskopu (POM) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile analiz edilmiştir.

1.3 Hipotez

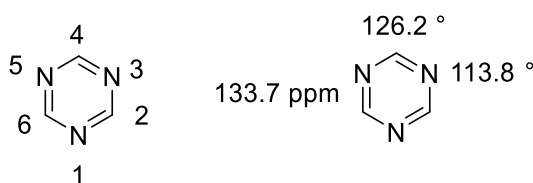
Triazin türevleri, heterosiklik bileşiklerin önemli bir sınıfıdır. Triazin esaslı moleküllerin sentezi, endüstri ve eczacılıktaki uygulamaları nedeniyle büyük bir öneme sahiptir. Diğer alanlara kıyasla triazin esaslı yapıların sıvı kristal özellikleri yeterince araştırılmamıştır. Triazinlerin elektronca zengin olması ve iyi bir elektron transfer ajanı olması, bu yapıyı içeren farklı mimariye sahip makromoleküllerin sentezlenmesi ve sıvı kristal davranışlarının incelenmesi önemli kazanımlar sağlayacaktır.

Bu çalışmada, çapraz bağlama (cross-coupling) metodu kullanılarak yeni tip triazin esaslı makromoleküllerin sentezlenmesi hedeflenmiştir. Sentezlenen triazin esaslı makromoleküllerin, günümüz teknolojisinde büyük öneme sahip olan sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

Bu tez çalışmasında, triazin esaslı makromoleküllerin sentezi için farklı metodlar kullanılarak deneyler yapılmıştır. Makromoleküllerin sentez protokolü olarak birinci basamakta 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazine (TCT) dialkoksillenip takip eden basamakta 3. klor yerine trimetilsilasetilen grubu takıldı, trimetilsilan grubunun kaldırılmasından sonra elde edilen anahtar moleküller "cross-coupling" yapılarak hedeflenen makromoleküller sentezlendi.

2.1 Genel Bilgi

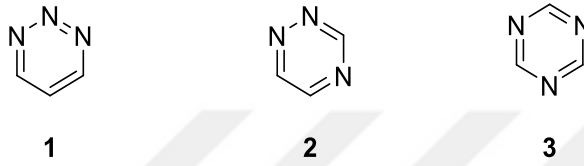
Simetrik triazinler (s-triazinler, 1,3,5-triazinler), organik kimyada uzun bir geçmişi olan bir bileşik sınıfıdır. İlk olarak 1776 yılında triazin türevi olan siyanürik asidin, ürik asitin pirolizi ile elde edildiği raporlanmıştır [5]. Bu yöntem 1820'de tekrar kullanılmıştır [6]. Birkaç yıl sonra (1828, 1834) siyanürik klorür (2,4,6-tri-kloro-1,3,5-triazin) farklı yöntemlerle sentezlenmiştir [7, 8]. O yıllarda Justus von Liebig, potasyum tiyosiyanatın amonyum klorür ile ısıtılmasıyla triazin esaslı melamin (1,3,5-triazin-2,4,6-triamin) ürününün sentezlendiğini rapor etmiştir [9]. Sübstitüye edilmemiş heterosiklilerin sentezi ilk olarak 1895'te Nef tarafından rapor edilmiştir ve yapının dimerik bir tür olduğu saptanmıştır [10], bu tarihten 50 yıl önce ürünün trimerik bir yapıya sahip olduğu gösterilmişti [11-15]. 1970'lerden bu yana, 1,3,5-triazin, endüstriyel uygulamalara sahip çok çeşitli bileşiklerde önemli bir yapısal unsur haline gelmiştir. Bu önem, çok sayıda patent başvurusu ve birçok derleme makalesi [12-15] ve monografların yayınlanmasıyla açıkça görülmektedir. 1,3,5-Triazin halkası (1) esasen düz bir yapıya sahiptir, fakat benzenden farklı olarak, iki farklı bağ açısına sahip, ancak aromatik karakterden dolayı aynı bağ uzunlukları olan düzensiz bir altıgen oluşturur (Şekil 2. 1) [16-19].



Şekil 2. 1 1,3,5-Triazin molekülünün numaralandırılması, bağ uzunluğu ve bağ açıları

2.2 s-Triazin İzomerleri ve Türevleri

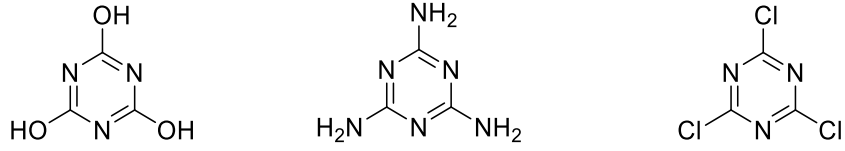
Triazinler, üç karbon ve üç azot atomundan oluşan altı üyeli aromatik heterosikliklerdir. Şekil 2. 2' de triazine ait üç izomer, (1,2,3-triazin (**1**), 1,2,4-triazin (**2**) ve 1,3,5-triazin (**3**)) gösterilmektedir. 1,3,5-triazinlerin izomerik formları en eski ve en kapsamlı olarak incelenilen isomerlerdir [20, 21]. 1,3,5-Triazin'in simetrik bir molekül olduğu göz önüne alındığında, bu tip bileşiklere genellikle s-triazinler denir. Bu çalışmada triazin teriminin kullanımı yalnızca 1,3,5-türevlerine atıfta bulunacaktır.



Şekil 2. 2 s-Triazin izomerleri

1,3,5-Triazin, 1895 yılında Nef tarafından tesadüfen, hidrojen klorür ile doyurulmuş bir eter çözeltisi içindeki etanol ile hidrojen siyanürün etkileşmesi sonucu sentezlenmiştir. Elde edilen tuza baz eklenmesi ve damıtılması sonucunda %10 verimle 1,3,5-triazin elde edildiği rapor edilmiştir . Nef tesadüf sonucu elde ettiği ürünü dimerik bir tür olarak tanımlamış olmasına rağmen 1954' te Grundmann ve Kreutzberger, bileşiğin hidrojen siyanürün s-triazin trimeri olduğunu kanıtlamıştır [20-22].

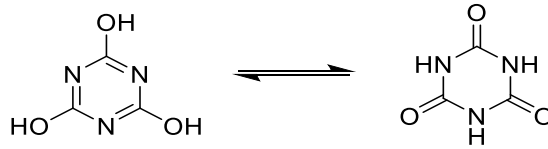
Triazin, hidrojen siyanür oluşturmak üzere ayrıştırıldığı 600 ° C'nin üzerine ısıtılmadıkça termal olarak kararlıdır. Triazin halkası elektrofilik sübstitüsyona karşı oldukça dirençlidir. Bununla birlikte, kolayca nükleofillerle halka bölünmesine maruz kalabilir ayrıca su ve diğer hidroksil bileşikleri ile daha düşük bir dereceye kadar hidrolize karşı çok hassas olduğu rapor edilmiştir [20]. En yaygın kullanılan triazin türevleri siyanürik asit , melamin ve siyanürik klorür, Şekil 2. 3' te gösterilmektedir.



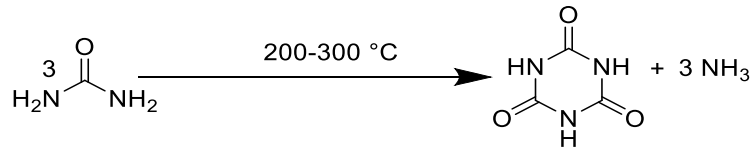
Şekil 2. 3 s-Triazin Türevleri

2.3 S-Triazin Türevlerinin Endüstriyel Sentezi

Triazinler ilk olarak siyanürik asit olarak bilinen bileşik olarak sentezlenmiştir. Scheele 1776'da, ürik asit pirolizi yoluyla siyanürik asit sentezlemiştir. Moleküle siyanürik asit ismi verilmesinin sebebi o zamanlarda bileşiğin siyanür gruplarından oluştuğu ve ürik asitten üretildiği kabul ediliyordu. Serullas 1820'de, sudaki siyanojenlerden siyanürik asit elde etmek için Scheele'nin çalışmalarını tekrarlamıştır. 1830'da iki ürünün aynı olduğu keşfedildi ve yapı Liebig ve Wohler tarafından aydınlatılmıştır [20]. Siyanürik asit suda çok az miktarda çözünür ve termal olarak kararsız olması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda bozunarak toksik siyanik asit oluşturur [20]. Siyanürik asit, hidroksi formu yerine okso tautomer olarak mevcuttur (Şekil 2. 4) ve endüstriyel olarak sentezi Şekil 2. 5' te gösterilmektedir. Ticari amaçlı olarak ev tipi çamaşır suyu, endüstriyel temizlik malzemeleri, bulaşık makinesi deterjanları ve genel temizleyicilerin üretilmesinde kullanılmaktadır.

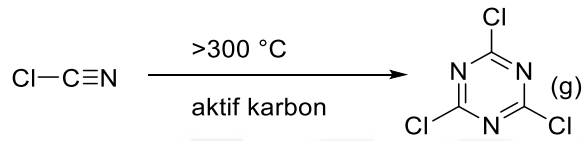
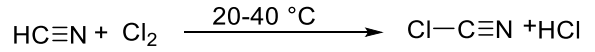


Şekil 2. 4 Siyanürik asidin tautomerizasyonu



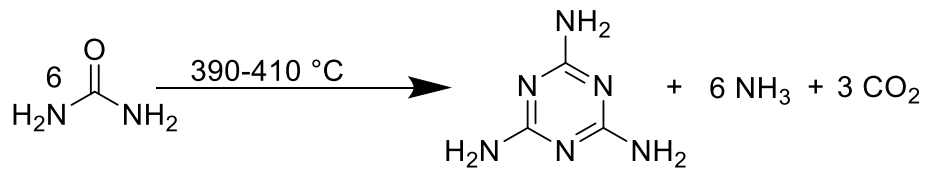
Şekil 2. 5 Siyanürik asidin endüstriyel sentezi

Siyanürik klorür ilk olarak Serullas tarafından 1827'de güneş ışığını kullanarak siyanojen klorürü, siyanürik klorüre dönüştürmesiyle sentezlenmiştir. Bununla birlikte yapı 1867 yılına kadar tam olarak anlaşılmamıştır. Uzun yıllar boyunca siyanojen klorürün trimeri olduğu düşünülen siyanürik klorürün doğru yapısı Liebig tarafından ispatlanmıştır [20]. Günümüzde, siyanürik klorür, klorlu hidroklorik asidin trimerlenmesi ile üretilmektedir (Şekil 2. 6).



Şekil 2. 6 Siyanürik klorürün endüstriyel sentezi

Melamin 1834 yılında Liebig tarafından potasyum tiyosiyanatın amonyum klorür ile kaynatılmasıyla sentezlenmiştir. Ürün çoğunlukla melamin tiyosiyanat içeriyordu fakat bazla muamele edildiğinde ürün tamamen serbest melamine dönüştüğü rapor edilmiştir [20, 22, 23]. Ticari uygulamaların tam olarak gerçekleşmesi bir asırdan fazla sürdü. Günümüzde melamin, çoğunlukla reçinelerin oluşumu için büyük miktarlarda üretilir. 1994 Yılında dünya çapında 610.000 tondan fazla melamin üretildi [23]. Günümüzde melaminin endüstriyel sentezi, ya yüksek basınç işlemleri altında katalitik olmayan ya da düşük basınçlı işlemler kullanarak katalitik olarak 390-410 °C 'de üretilir. Şekil 2. 7 'de melamin elde edilış reaksiyonu gösterilmektedir. Doğal olarak oluşan melamin, dünyaya ulaşmış birkaç meteordan keşfedilmiştir.



Şekil 2. 7 Melaminin endüstriyel sentezi

2.4 S-Triazinlerin Genel Reaksiyonları

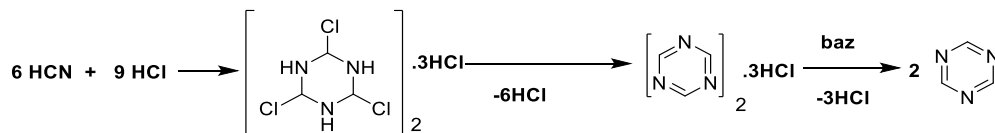
1,3,5-Triazin halkasının simetrisi nedeniyle, üç aynı veya farklı N-C biriminin siklizasyonu sonucunda altı üyeli heterosik bileşikler sentezlenir. Bu sentezde kullanılan fragmanlar nitriller, imidatlar ve çeşitli amit türevleri ve ilgili reaktifleri içerir. Halkalaşma genellikle çok adımlı bir işlemdir ve ara ürünlerin tanımlanması her zaman mümkün olamamıştır.

2.5 Nitrillerin Trimerizasyonu

1,3,5-Triazinlerin elde edilmesinde nitrillerin siklotrimerizasyonu çok yaygın bir yöntemdir, fakat reaksiyon verimleri çok değişken olup tamamen reaksiyon koşullarına bağlıdır [14]. Nitrillerin trimerizasyonunda basınç ve / veya katalizörler önemli bir rol oynar.

2.5.1 Sübstitüe Edilmemiş 1,3,5-Triazin Sentezi

1,3,5-Triazin'in yapısı tam olarak belirlenmemesine rağmen 1895 yılında düşük miktarda (<% 10) sentezlenmiştir. 1,3,5-Triazin en önemli elde edilmiş yöntemlerinden biri, hidrojen siyanürün, birinci basamakta hidroklorik asit ile etkileştikten sonra ikinci basamakta baz ile muamele edilmesi sonucu % 50-60 verimle sentezlendiği rapor edilmiştir (Şekil 2. 8)[24].



Şekil 2. 8 Hidrojen siyanürün trimerizasyonu

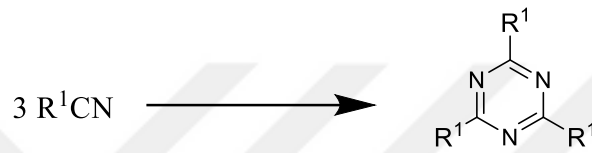
DİKKAT: Hidrojen siyanür deriden emilebilir ve aşırı toksiktir.

2.5.2 2,4,6-Trialkil-1,3,5-triazinlerin Sentezi

Nitrillerin siklotrimerizasyonuyla çok sayıda trialkil sübstitüveli 1,3,5-triazin sentezlenmiştir, fakat ürünlerin verimleri değişkenlik göstermektedir ve ürünlerin verimi hem sübstitüye hem de reaksiyon koşullarına kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Ürünlerin yüksek verimle elde edilmesi için sıklıkla yüksek basınç (en fazla 10^4 atm) uygulandığı rapor edilmiştir [25-28].

Trikloroasetonitrilin trimerizasyonu detaylı bir şekilde incelenmiştir, çünkü elde edilen 1,3,5-triazin içindeki triklorometil grupları kolayca nükleofiller ile yer değiştirmesi, molekülün önemini arttırmaktadır. Katalizörler genellikle asitlerden (örneğin, HCl, HBr) [29] ve alüminyum, fosfor, demir, çinko, kalay ve titanyum klorürler gibi Lewis asitlerinden oluştuğu rapor edilmiştir [30-35]. Trimerizasyon silika destekli Lewis asitleri tarafından kataliz edildiğinde çözücüsüz ortamda gerçekleştiği rapor edilmiştir [36]. Alkil siyanitlerin siklotrimerizasyon örnekleri, **Tablo 2. 1'** de listelenmiştir.

Tablo 2. 1 Alkil siyanitlerin siklotrimerizasyon örnekleri

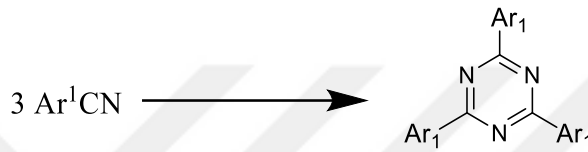


R ¹	Reaksiyon koşulları	Verim	Referans
Me	Me(CH ₂) ₅ NH ₂ (0.25 eq), SmI ₂ (kat.), 80 °C 24 saat	60	[37, 38]
Et	MeOH, 7000–8000 atm, 70 °C, 65 saat	36	[27, 28]
t-Bu	MeOH, sulfolane, 10500 atm, 130 °C, 8 saat	50	[39]
Sikopropil	EtOH, 8000–9000 atm, 200–210 °C, 10–15 saat	90	[39]
CCl ₃	AlCl ₃ , 100 °C, 12 saat	60	[33]
CCl ₃	AlCl ₃ , HCl, 75 °C, 5 saat	93	[30]
CCl ₃	AlBr ₃ , HCl, 65 °C, 3 h	95	[30]
CCl ₃	BF ₃ •OEt ₂ , HCl, –10 to 25 °C, 12 saat	94	[31]
CCl ₃	PCl ₅ , HCl, 100–105 °C, 240 saat	82	[35]
CF ₃	41–69 atm, 300 °C, 16 saat	24	[26]

2.5.3 2,4,6-Triaril-1,3,5-triazinlerin Sentezi

Aril siyanitlerin siklotrimerize olma eğilimi, elektron alıcı grup içeren alkil siyanürlerinki ile karşılaştırılabilir. Benzonitrilin metalik sodyum varlığında siklotrimerizasyonu sonucu 2,4,6-trifenil-1,3,5-triazin maddesi 1868 yılında sentezlenmiştir [40]. Bu sentetik yolun verimleri düşük olduğundan, 2,4,6-triaril-1,3,5-triazinlerin siklizasyonunda yüksek verim sağlamak için yüksek basınç altında [25, 41] alkol varlığında veya yokluğunda [35, 42] gibi koşullarda sentezlendiği rapor edilmiştir (Tablo 2. 2).

Tablo 2. 2 2,4,6-Triaril-1,3,5-triazinlerin sentezi

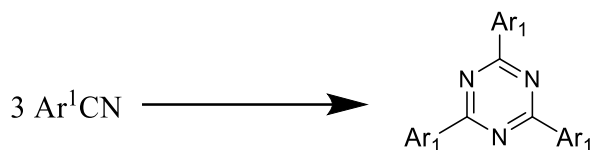


Ar ¹	Çözücü	Sıcaklık (°C)	Basınç (10 ³ atm)	Süre	Verim	Referans
Ph	—	125	7.5	18 saat	82	[42]
Ph	MeOH	100	7.5	18 saat	76	[25]
2-Tol	—	350	37	16 dk	100	[35]
4-Tol	—	500	50	6 dk	100	[43]
2-thieny	MeOH	180	8	5 saat	90	[41]
2-fury	MeOH	100	8.1	5 saat	60	[41]

Aril siyanidlerin 2,4,6-triaril-1,3,5-triazinlere karşılık gelen siklotrimerizasyonu için bir takım katalizörler kullanılması faydalı olduğu saptanmıştır. Örnek olarak, klorosülfonik asit [44], trifloro-metansülfonik asit [45, 46], amonyum [47] ve ittrium varlığında mineral asitler [35] ve lantan (III) triflorometansülfonat gibi

çeşitli promotere sahip Lewis asitler katalizör olarak kullanılmıştır [48]. Aynı zamanda baz katalizörlü trimerizasyon da bildirilmiştir [49]. Bazı durumlarda trimerizasyon için katalizör kullanılmadığı rapor edilmiştir [50]. Katalizörlerin 2,4,6-triaril-1,3,5-triazinlerin siklotrimerizasyon yoluyla sentezinde kullanımına ilişkin örnekler **Tablo 2. 3** 'te verilmiştir.

Tablo 2. 3 Katalizörlerin 2,4,6-triaril-1,3,5-triazinlerin siklotrimerizasyon yoluyla sentezinde kullanımına ilişkin örnekler



Ar ¹	Katalizör	Reaksiyon Koşulları	Verim	Ref.
Ph	ClSO ₃ H	0-5 °C, 12-24 saat	88	[44]
Ph	TfOH	TfOH, 91 °C	66	[45]
Ph	HCl, PCl ₅	100-105 °C, sealed tube, 24 saat	98	[35]
Ph	La(OTf) ₃ , NH ₃	200 °C, 24 saat	100	[47]
Ph	SmI ₂ , Me(CH ₂) ₅ NH ₂	80 °C, kapalı tüp, 3 saat	92	[37]
4-ClC ₆ H ₄	La(OTf) ₃ , NH ₃	200 °C, 24 saat	99	[47]
4-BrC ₆ H ₄	TfOH	CHCl ₃ , 0 °C, 1 h; rt, 24 saat	85	[46]
4-Tol	HCl, PCl ₅	100-105 °C, kapalı tüp, 90 saat	60	[35]
4-MeOC ₆ H ₄	La(OTf) ₃ , NH ₃	200 °C, 24 saat	63	[47]
2-pyridyl	La(OTf) ₃ , NH ₃	200 °C, 24 saat	100	[47]
4-pyridyl	NaOEt	EtOH, N ₂ , 220 °C, 22 saat	90	[49]
phenylpyrazol-3-yl	Y(OTf) ₃ ,	200 °C, sealed tube, 24	66	[48]

2.5.4 2,4,6-Trihalo-1,3,5-triazinlerin Sentezi

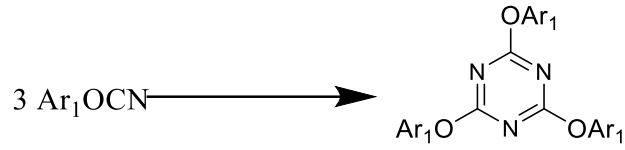
Siyanojen halojenürlerin 2,4,6-trihalo-1,3,5-triazinlere trimerizasyonu üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Siyanojen halojenür ne kadar reaktif olursa, o kadar kolay trimerize edilir ve polimerize olur. Sıvı siyanojen florürün hızla 2,4,6-tri-floro-1,3,5-triazine dönüşmesi ve oda sıcaklığında bile polimere dönüşmesine karşın, [51] siyanojen klorür veya bromürün trimerleştirilmesi için asit, metal oksit, sülfid, aktif karbon veya zeolit [20, 52-55] katalizörlerin kullanıldığı rapor edilmiştir. Siyanojen iyodür trimerizasyonu ile ilgili bir çalışma literatürde mevcut değildir. Birçok endüstriyel uygulama için başlangıç materyali olarak kullanılan 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin'in önemi nedeniyle, sentezi için çok sayıda patent başvurusu yapılmıştır [14]. Siyanojen halojenürlerin büyük ölçekte kullanılması zordur, bu nedenle genellikle in situ hidrojen siyanid (veya tuzları) ve klorin veya bromdan gaz fazında reaksiyona girerek 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin veya 2,4,6-tribromo-1,3,5-triazin oluştuğu rapor edilmiştir (Şekil 2. 9) [20, 56].



Şekil 2. 9 Hidrojen siyanür ve klorinden siyanürik asit eldesi

2.5.5 1,3,5-Triazin-2,4,6 (1H, 3H, 5H) -trion ve Türevlerinin Sentezi

Siyanik asidin gaz-faz trimerizasyonu, sıcaklık 150 ° C'nin altında tutulduğunda, ana ürün olarak 1,3,5-triazin-2,4,6 (1H, 3H, 5H) -triona verir. Yüksek sıcaklıkta, önemli miktarda izomerik 1,3,5-trioksan-2,4,6-triimin (siyamelide) oluştuğu rapor edilmiştir [20, 57]. Alkil siyanatlar genellikle 1,3,5-triazinler yerine izosiyanatlara izomerleşir veya alkilasyon reaksiyonuna girer [14]. Bununla birlikte, sterik engelleme veya elektron alıcı substitüye grupları, alkil siyanatların stabilitesini artırır ve 2,4,6-trialkoks-1,3,5-triazin oluşumuna yol açtığı rapor edilmiştir [58]. Alkil siyanatların aksine, aril siyanatlar, aromatik siyanatların rezonans stabilizasyonu nedeniyle 2,4,6-tris (ariloksi) -1,3,5-triazin verecek şekilde kolayca trimerleşirler (Tablo 2. 4). Reaksiyon başlangıç maddesinin ısıtılmasıyla veya protik Lewis asitleri, bazları, geçiş metali kompleksleri [59] veya karışık katalizörler kullanılarak elde edildiği rapor edilmiştir [60-66]

Tablo 2. 4 2,4,6-Tris (ariloksi) -1,3,5-triazin sentez örnekleri

Ar ¹	Katalizör	Çözücü	Sıcaklık ve Süre	Verim	Ref.
Ph	PCl ₃	CCl ₄	20 °C, 2 saat	95	[67]
Ph	NaOEt, ZnCl ₂	—	200 °C, 5 dk	85	[68]
2-Tol	PCl ₅	CCl ₄	20 °C, 2 saat	95	[67]
4-Tol	NaOEt, ZnCl ₂	—	200 °C, 5 dk	84	[68]
4-Tol	HCl	Et ₂ O	50 °C, a	100	[60]
4-PhC ₆ H ₄	AlCl ₃	—	150 °C, 30 dk	80	[62]
4-ClC ₆ H ₄	PCl ₅	CCl ₄	20 °C, 2 saat	35	[67]
4-MeOC ₆ H ₄	NaOEt	—	200 °C, 2–5 dk	98	[61]
1-naphthy	PCl ₅	CCl ₄	20 °C, 2 saat	65	[67]

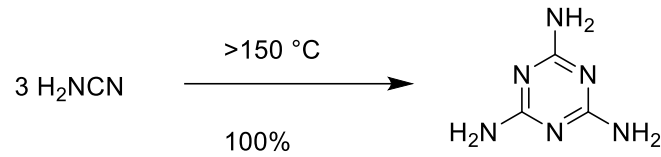
a) Süre belirtilmemiştir

Amin, alkali hidroksit ve alkoksit gibi bazı katalizörlerin varlığında da yüksek trimerizasyon hızları gözlenmiştir [60, 61, 64]. Bazın, trimerizasyonu için gerekli olan aktif reaktifi oluşturan siyanat grubunun karbonuna katıldığı düşünülmektedir. Piridin ve izokinolin ile yüksek katalitik aktivite gözlenmiştir, bu da trialkilaminlerin etkisini önemli ölçüde gösterdiği rapor edilmiştir [14].

2.5.6 1,3,5-Triazin-2,4,6-triaminlerin Sentezi

1,3,5-Triazin-2,4,6-triaminler, siyanamidlerin trimerleştirilmesiyle elde edilir. Ana bileşik olan 1,3,5-triazin-2,4,6-triamin (melamin) ilk olarak 1834 yılında bir potasyum tiyosiyanat ve amonyum klorür karışımını ısıtılması sonucu ortaya çıkan ürün olarak rapor edilmiştir [9]. Siyanamid, eritilmesiyle veya 150 °C'nin üzerinde

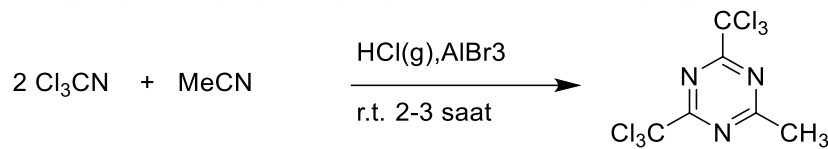
yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde ısıtılarak doğrudan 1,3,5-triazin-2,4,6-triamine dönüştüğü rapor edilmiştir (Şekil 2. 10) [9].



Şekil 2. 10 Melamin sentezi

2.5.7 İki Farklı Nitrilin Trimerizasyonu

İki farklı nitrilin siklotrimerizasyon reaksiyonu teorik olarak dört farklı 1,3,5-triazin türevinin oluşmasına neden olabilir. Trimerizasyon çok aşamalı bir işlem olduğundan, katalizörle etkileşimi içeren ilave reaksiyonlarda nitrillerin reaktiviteleri önemlidir. Trikloroasetonitril ve asetonitrilin karıştırılmasıyla oluşacak 2-metil-4,6-bis (triklorometil)-1,3,5-triazin sentezi için en uygun şartlar oda sıcaklığında alüminyum tribromid ve hidrojen klorür karışımının katalizör olarak kullanıldığı (Şekil 2. 11) hidrojen klorür yalnız kullanılırsa sıcaklık 150–200 °C arasında olmasını gerektirdiği rapor edilmiştir [31]. Hidrojen klorürün, nitrili, imidoil klorür oluşturarak aktive ettiği düşünülmektedir [41, 69].



Şekil 2. 11 İki farklı nitrilin trimerizasyon reaksiyonu

1,3,5-triazin içindeki triklorometil grubu kolayca bir nükleofil ile değiştirdiği için, 2-substitüye edilmemiş 4,6-bis (triklorometil) -1,3,5-triazinler ($\text{R}^1 = \text{CCl}_3$) ileri basamakta kullanımı kolay olması sebebiyle ilgi çekici ara maddelerdir (**Tablo 2. 5**) [70, 71]. Birçok nitril türevi tri-kloroasetonitrilin cotrimerizasyonu ile sentezlenmiştir [31, 72-74]. Trikloroasetonitril, 4-tolil siyanat veya tiyosiyamik asit ile de değiştirilebileceği rapor edilmiştir [75].

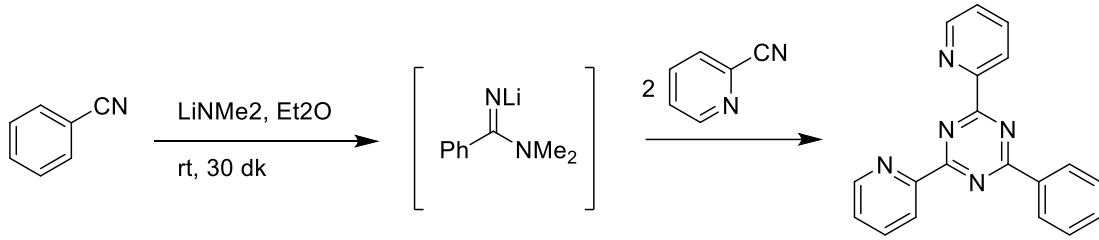
Tablo 2. 5 İki farklı nitrilden yola çıkılarak elde edilen bazı siklotrimerizasyon örnekleri



R ¹	R ²	Katalizör	Verim	Referans
CCl ₃	Me	AlBr ₃ , HCl	95	[31]
CCl ₃	CH ₂ CH ₂ Cl	HCl	78	[21]
CCl ₃	Bu	HCl	90	[31]
CCl ₃	t-Bu	HCl	56	[31]
CCl ₃	Ph	AlBr ₃ , HCl	94	[31]
CCl ₃	4-MeOC ₆ H ₄	AlBr ₃ , HCl	90	[31]
CCl ₃	Sme	AlBr ₃ , HCl	93	[73]
CCl ₃	SBn	AlBr ₃ , HCl	72	[73]
CCl ₃	SPh	AlBr ₃ , HCl	95	[73]
CCl ₃	Cl	HCl	90	[72]
4-TolO	OH	-	46	[75]

İki farklı aromatik nitrilin kotrimerizasyonu bazik koşullar altında başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Sodyum amid varlığında bir eşdeğer piridin-2-karbonitril ve piridin-4-karbonitril karışımı eritildiğinde 2,4-di (2-piridil) -6- (4-piridil) -1,3,5-triazin, 2-piridil substitüye sahip iki izomer ile birlikte % 24 verimle oluştuğu rapor edilmiştir [76]. Piridin-2-karbonitrilin lityum N, N-dimetilbenzimidamid ile reaksiyona sokulması, ara ürün olarak lityum dimetilamid ilavesiyle benzonitrile

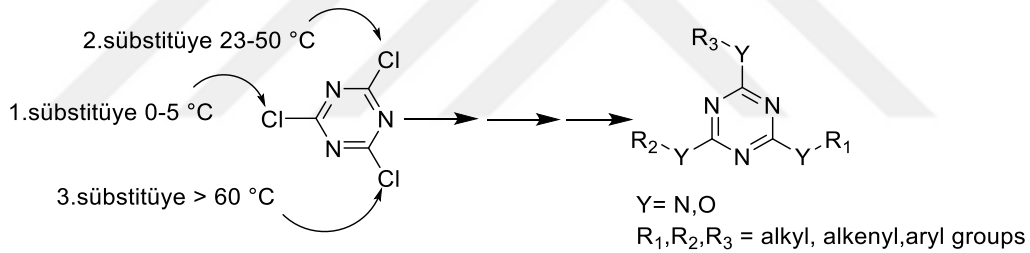
eklenmesi 2-fenil-4,6-di (2-piridil) -1,3,5-triazin olarak tek bir ürün verdiği rapor edilmiştir (Şekil 2. 12) [76].



Şekil 2. 12 Baz katalizörlü siklotrimerizasyon reaksiyonu

2.6 Siyanürik Klorür Bileşiğinin 1,2 ve 3 Yönlü Bağlanmaları

Siyanürik klorür, alkollerle ve aminlerle reaksiyonu 3 farklı basamakta gerçekleşmektedir. Birinci klor atomu 0-5 °C arasında , ikinci klor atomu 23-50 °C arasında ve son olarak üçüncü klor atomu ise 60 °C üzerinde alkollerle ve aminlerle yer değiştirmektedir (Şekil 2. 13).Bu sıcaklıklar reaksiyona giren alkolün veya aminin cinsine göre farklılıklar göstermektedir [77].



Şekil 2. 13 Siyanürik klorürün 1, 2 ve 3 yönlü bağlanma sıcaklıkları

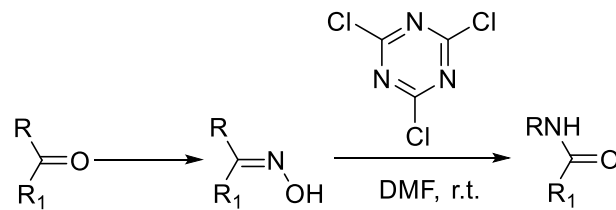
2.7 s-Triazinin Organik Katalizör Olarak Kullanımı

Organik katalizörler organik sentezlerde geniş uygulama alanları bulmuşlardır. Başlangıçta normal koşullar altında gerçekleşmeyen veya normal olarak gerçekleşmesi zor olan birçok organik reaksiyon, katalizörlerin varlığında daha iyi koşullar altında başarıyla gerçekleştirilmiştir [78-82]. Son yıllarda, 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin (TCT, siyanürik klorür) in stabil, uçucu, ucuz, ticari olarak temin edilebilir olması sebebiyle birçok organik sentezde organik katalizör olarak kullanılmıştır. Bu özelliklerden dolayı yeşil bir katalizör olarak kullanılmıştır.

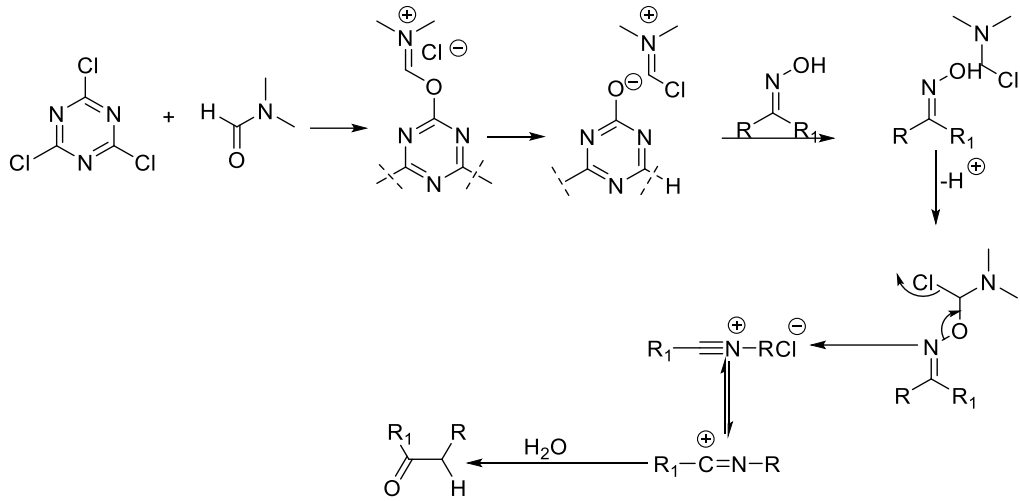
Çeşitli heterosikllerin sentezi için verimli, hızlı ve çok yönlü yolların geliştirilmesi, önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. Bu amaçla, organik kataliz içeren yöntemler önem kazanmıştır [83, 84]. Organik katalizörlerin sentezde kullanılmasının amacı sert koşullardan, uzun reaksiyon sürelerinden kaçınmaktır. TCT' nin organik katalizör olarak kullanılmasıyla yan ürün oluşmadan yüksek verimle başarılı bir şekilde gerçekleştirilen çeşitli kimyasal reaksiyonları aşağıda belirtilmiştir.

2.7.1 Beckman Düzenlenmesi

Beckmann düzenlemesi olarak bilinen ketoksimlerin amide dönüşmesi organik kimyada genel olarak tercih edilen bir yöntemdir ve günümüzde çok ilgi çeken bir konudur. Beckmann düzenlenmesi, karbon-karbon bağının kırılması aynı zamanda karbon-azot bağının oluşmasıyla gerçekleşir. Reaksiyon genel olarak yüksek reaksiyon sıcaklıkları ve kuvvetli asidik ve dehidrasyon ortamı gerektirir ve hassas substratlara uygulanmasını engelleyen büyük miktarlarda yan ürünlere yol açabilir. Araştırmacılar, Beckmann düzenlemesini oda sıcaklığında, yüksek verim ve saflıkta bir TCT / dimetilformamid (DMF) kompleksi oluşturarak gerçekleştirildiğini rapor etmişlerdir [85]. Reaksiyon, 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin ve DMF tarafından oluşturulan bir kompleksin, 1 mol eşdeğer ketoksim içeren DMF çözeltisi ile reaksiyonuna dayanır. Kompleks, TCT'nin oda sıcaklığında bir miktar DMF te çözülmesiyle kolayca hazırlanır [86] ve ardından DMF'deki oksime ilave edilir (Şekil 2. 14). Karışım oda sıcaklığında istenen sürede karıştırılır ve sonra reaksiyona su katılır. Karşılık gelen amitler kimyasal olarak saf halde yüksek verimlerde elde edildiği rapor edilmiştir. Reaksiyon Şekil 2. 15' te gösterilen mekanizma üzerinden gerçekleşir [85].

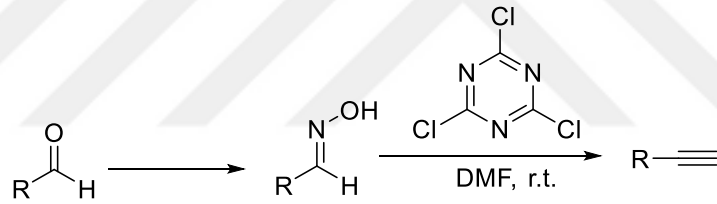


Şekil 2. 14 Beckman Düzenlenmesi



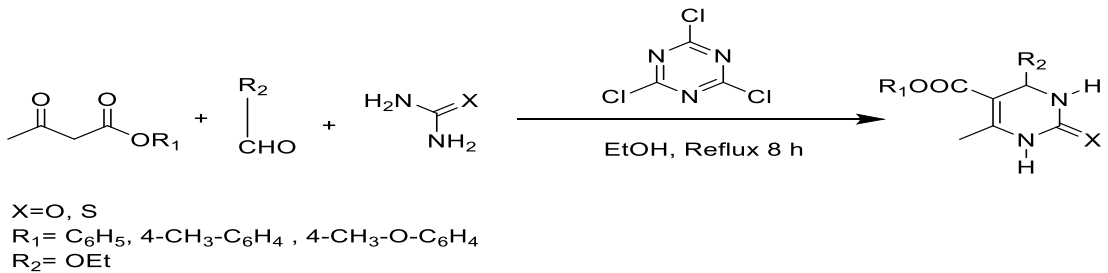
Şekil 2. 15 Beckman düzenlenmesinin reaksiyonu ve mekanizması

Şekil 2. 16' da gösterildiği gibi aldoksimlerin farklı bir reaksiyon eğilimi gösterdiği anlaşıyor. Aynı koşullar altında, aldoksimlerin , DMF'de TCT / DMF kompleksi ile reaksiyonuna, karşılık gelen nitrili hızlı ve kantitatif olarak elde edildiği gözlemlendiği rapor edilmiştir (Şekil 2. 16) [87].



Şekil 2. 16 Aldoksimlerin nitrile dönüşmesi **Biginelli reaksiyonu**

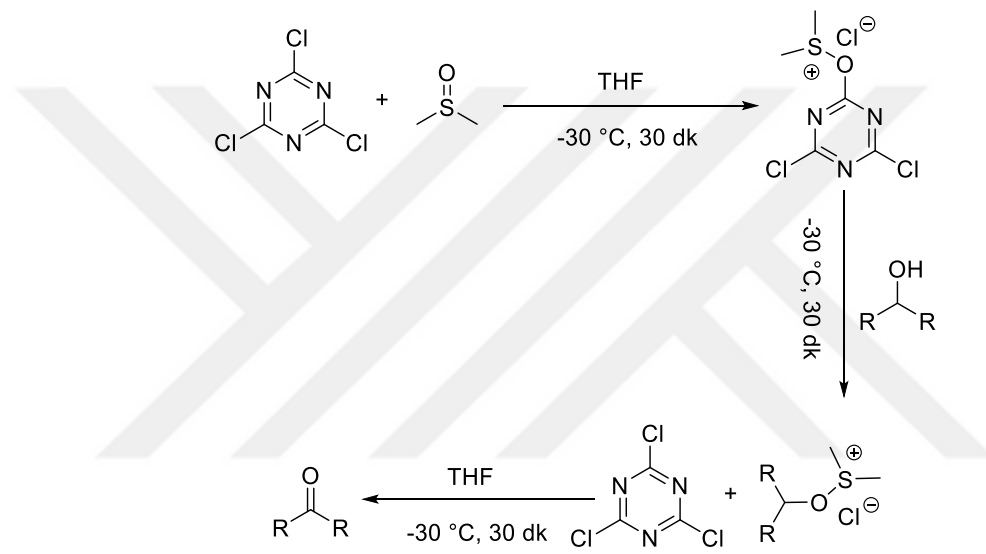
Jogula ve arkadaşları tek basamakta gerçekleşen Biginelli reaksiyonu için siyanürik klorürün katalizör olarak kullanıldığını rapor edilmiştir (Şekil 2. 17) [88].



Şekil 2. 17 Biginelli reaksiyonu

2.7.3 Swern Oksidasyonu

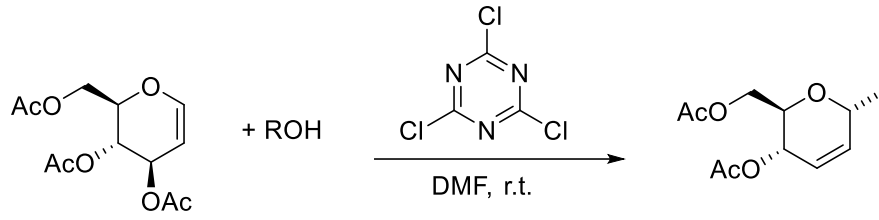
Alkollerin karbonil bileşiklerine oksidasyonu, en önemli sentetik prosedürlerden biridir. Alkollerin oksidasyonu için kullanılan yöntemlerin çoğu, bir baz ile reaksiyona giren dimetilsülfoksitten oluşan dimetil alkoksisülfonyum tuzlarının dejenerasyonu ile karbonil bileşiği ve dimetil sülfür verecek şekilde oluşur. Luca ve arkadaşları swern oksidasyon koşulları altında [89], alkolün oksidasyonu için 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazin ile aktive edilen DMSO kullanarak alkollerin oksidasyon reaksiyonu verdiğini rapor etmişlerdir [90]. Mekanizma Şekil 2. 18' de gösterilmiştir.



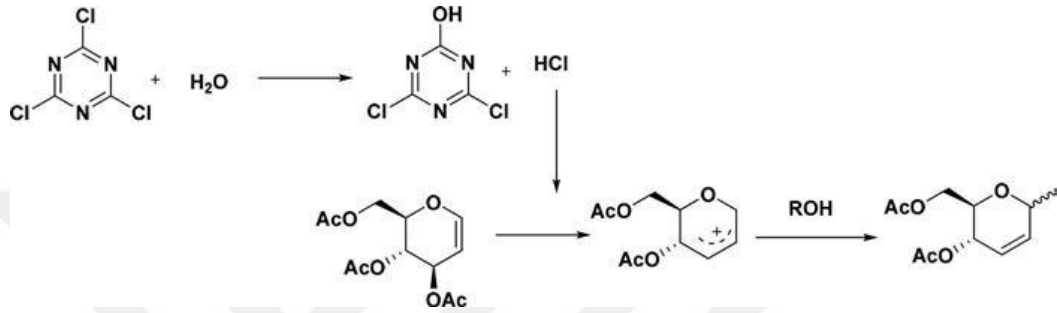
Şekil 2. 18 Swern oksidasyonunun reaksiyonu ve mekanizması

2.7.3 Ferrier Düzenlemesi

2,3-Doymamış O-glikozitlerin sentezi için en yaygın prosedürlerden biri glukallerin asit katalizli alil düzenlemesidir [91]. Ferrier yeniden düzenlemesi, 2,3-doymamış O-glikozitlerin oluşumu için son yıllarda kullanılan güvenilir bir yöntemdir [92]. Bu yeniden düzenleme tipik olarak, glukallerin ve alkollerin $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, FeCl_3 gibi lewis asitleriyle etkileşmesi sonucu meydana gelir. Yang ve arkadaşları [93] siyanürik klorürün, oda sıcaklığında DCM çözücüsü içerisinde 2,3,4-doymamış o-glikozitlerin 3,4,6-tri-o-asetil-D-glukal ve çok çeşitli alkollerin sentezi için etkili bir katalizör olduğu rapor edilmiştir (Şekil 2. 19).



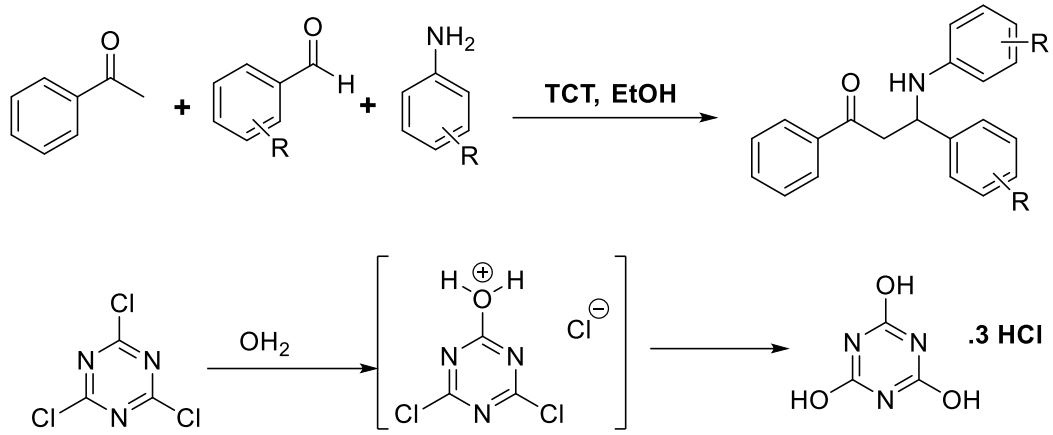
R-OH= Etanol, metanol, isopropanol, propanol, isobütanol, sikloheksanol, benzil alkol



Şekil 2. 19 Ferrier düzenlenmesi reaksiyonu ve mekanizması

2.7.4 Mannich reaksiyonu

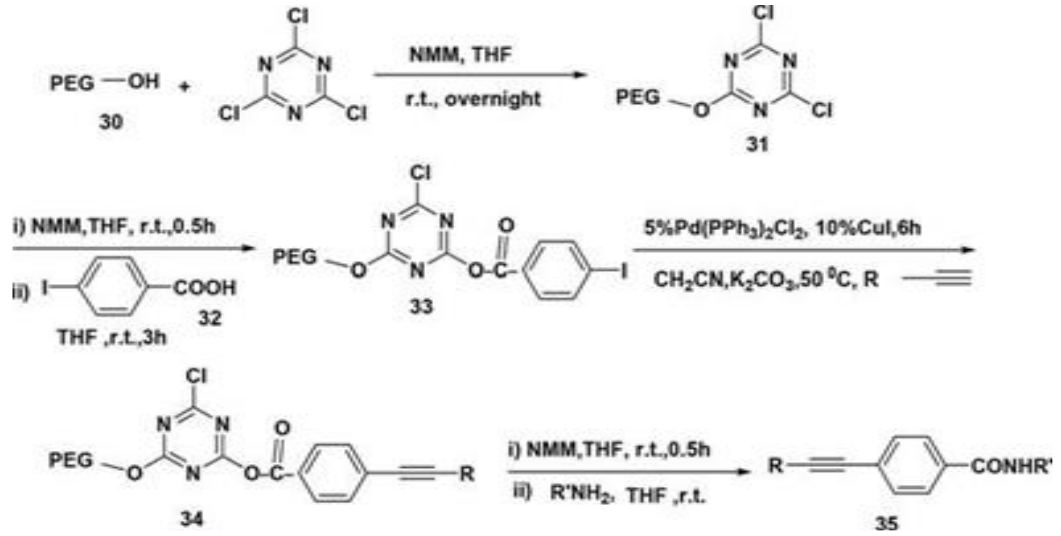
Nemati ve arkadaşları [94] etanol ve çözücü içermeyen koşullarda çevre sıcaklığında 2,4,6-trikloro-(1,3,5)-triazin tarafından katalize edilen üç bileşenli bir Mannich-tipi asetofenon, aromatik aldehytler ve aromatik aminlerden yüksek verimlerde β -amino ketonlar sentezlendiğini bildirmiştir. Bu reaksiyonda, TCT ortamdaki nem ile reaksiyona girerek, yan ürün olarak 3 mol HCl ve siyanürik asit (su ile yıkanarak uzaklaştırılabilir) oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 2. 20). Yan ürün olarak oluşan HCl, bir protik asit görevi görerek Mannich reaksiyonunda katalizör görevi gördü. TCT miktarı, her biri 1 mol benzaldehit, asetofenon ve anilin kullanılarak elde edilen verilerde 10 mol TCT' nin reaksiyon için en uygun miktar olduğu rapor edilmiştir [94].



Şekil 2. 20 Mannich düzenlenmesi reaksiyonu ve mekanizması

2.7.5 Sonogashira birleştirme

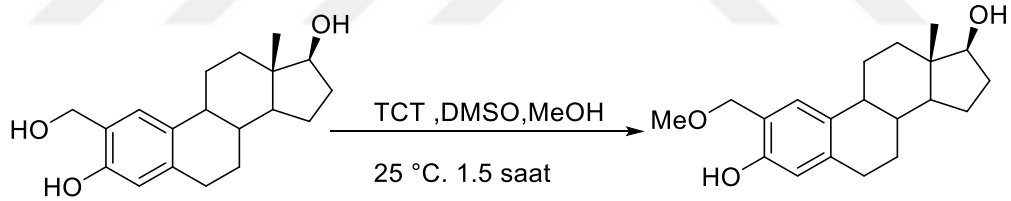
TCT, yüksek verimlilik ve uygun koşullarda 4-iyodo benzoik asitten alkinil benzamid türevleri veren sıvı fazlı Sonogashira birleştirme reaksiyonunu gerçekleştirmek için yeni bir reaktif [95] vermek üzere polietilen glükol (PEG) 4000 üzerine yüklenmiştir. Sonogashira birleşmesinde 1. basamakta, TCT'nin oda sıcaklığında 2-alkoksi-4,6-dikloro-(1,3,5)-triazin oluşturduğu ve takip eden basamakta karboksilik asitle hızlı bir şekilde reaksiyona girerek bir nükleofil üzerinde etkili bir karbonilasyon transfer reaktifi olarak kullanılabilecek aktif bir ester oluşturur. Aktive edilmiş ester, terminal alkiniller ile Pd (II) / Cu (I) katalizör varlığında ara ürünü oluşturur. PEG, polimerik destek ve faz transfer katalizörü görevi göreceğinden, birleştirme reaksiyonu, organik çözücü içinde inorganik bazlarla ilgili reaksiyonlarda vazgeçilmez olan faz transfer katalizörü olmadan kolayca ve hızlı bir şekilde sentezlendiği rapor edilmiştir [95]. Aktive edilmiş ester, nitrogen nükleofilinin oksijen nükleofilinden daha kolay ve hızlı saldırmasına neden oldu, çünkü korunmasız etanol amin ester ile reaksiyona girerek ester yerine hedeflenen amid elde edildiği rapor edilmiştir (Şekil 2. 21) [95].



Şekil 2. 21 Sonigashira birleşmesi reaksiyonu

2.7.6 Benzil alkollerin eterifikasyonu

Benzil alkollerin metil veya etil eterlerine dönüştürülmesi için TCT ve metanol veya etanolde içinde ki dimetil sülfoksit kullanılarak elde edildiği rapor edilmiştir [96]. Bu prosedür kemoselektif olarak alifatik veya fenolik hidroksillerin varlığında benzilik hidroksilleri metil veya etil eterlerine dönüştürür (Şekil 2.22).

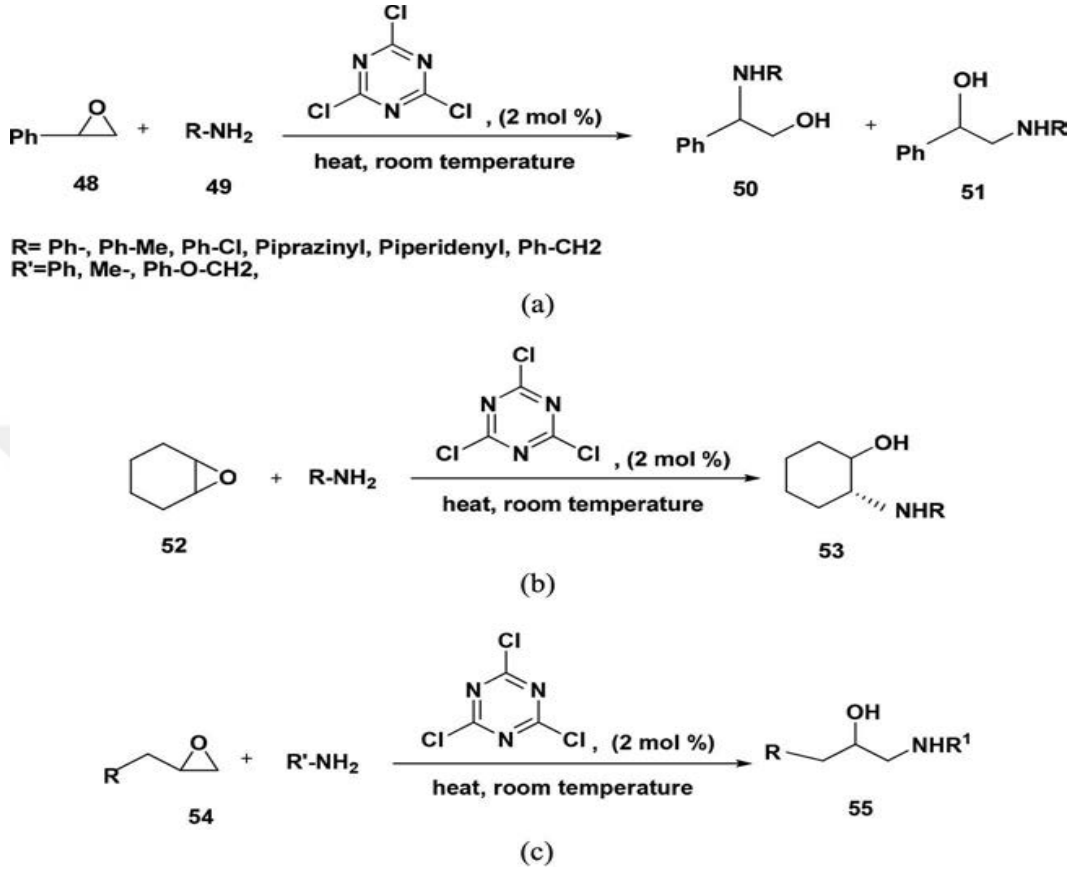


Şekil 2. 22 Benzil alkollerin eterifikasyonu ve mekanizması

2.7.7 β -Amino alkolün sentezi

β -Amino alkoller, biyolojik aktif doğal ürünler sentezinde, sentetik amino asitlerin sentezinde kullanılan çok çeşitli ara ürünlerdir [97, 98]. Klasik olarak β -amino alkoller epoksitlerin aminolizi sırasında fazlaca aminin ısıtılması ile sentezlenir. Bu klasik metot, fazla inorganik baz gerekliliği, daha uzun reaksiyon süreleri, deaktive edilmiş aromatik aminler durumunda düşük nükleofiliklik ve bazı durumlarda yüksek sıcaklık gerektiğinde düşük kaynama noktaları gibi bir takım dezavantajlara sahiptir [99]. Kamble ve Joshi, TCT varlığında epoksitlerin halka açılmasıyla β -amino alkollerin sentezi için çok etkili ve çok yönlü bir yöntem olduğunu rapor

etmişlerdir [100]. Sadece % 2 mol siyanürik klorür kullanımının, hedeflenen ürünün % 98 verimle 15 dakikada reaksiyonun tamamlanması için yeterli olduğu rapor edilmiştir (Şekil 2. 23) [100].

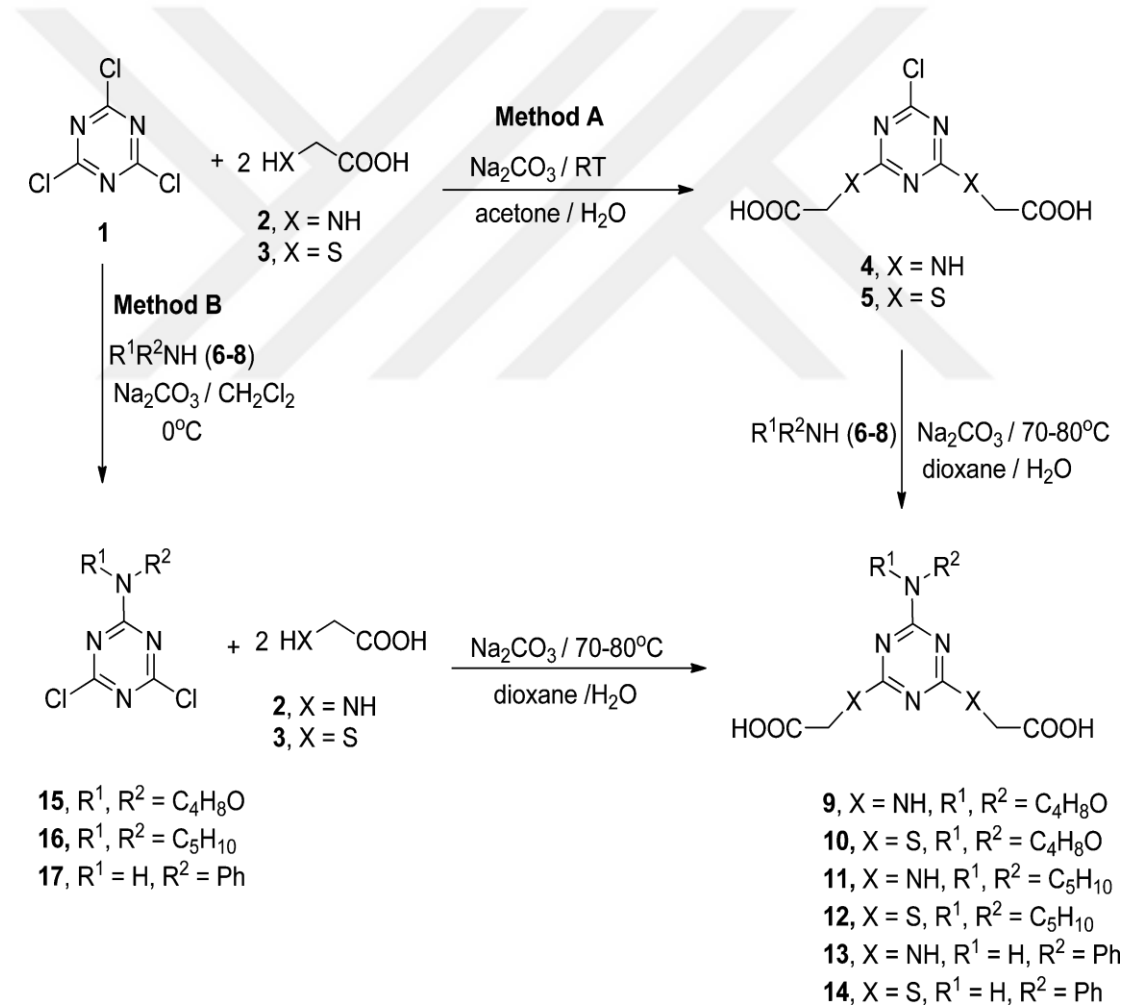


Şekil 2. 23 β -Amino alkolün sentez

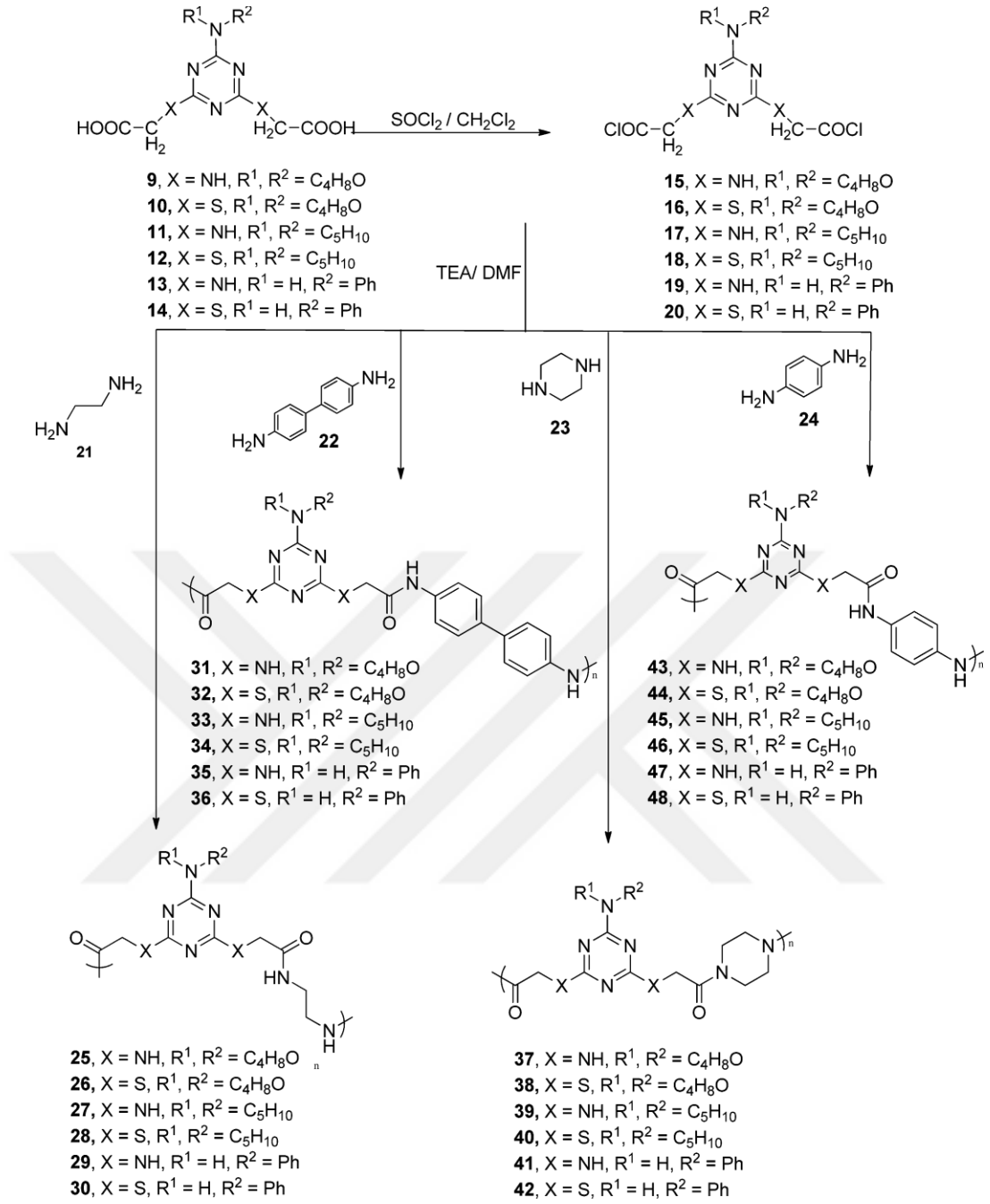
2.8 Triazinin Polimer Yapıları

Triazin polimerlerinin sentezi, farklı araştırma grupları tarafından kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [101, 102]. s-Triazin polimerlerinin özellikleri, s-triazin çekirdeğindeki sübstituentlerin doğasından ve ayrıca polimer zincirlerinin diamin bileşenlerinin doğasından etkilenir. Bu aromatik poliamidler, yüksek termal kararlılığa ve işlenebilirliğe malzemelerdir. Ayman EL-FAHAM ve arkadaşları monomer olarak kullanılacak olan s-triazin dikarboksilik asit türevlerini iki farklı yöntemle sentezlemiştir. Birinci yöntemde, siyanürik klorürün iki klorit atomu iki glisin veya iki tiyoglikolik asit molekülü ile değiştirilirken, üçüncü klorür piperidin, morfolin veya bir anilin grubu ile değiştirmiştir.

İkinci yöntemde ise bir klorür atomu siyanürik klorürün, 0 °C' de bir piperidin, morfolin veya anilin grubu ile değiştirilmesi, ardından iki klorit atomunun iki eşdeğer glisin veya iki tiyoglik asit molekülü ile değiştirilmesiyle hazırlanmıştır. Bu araştırmada kullanılan s-20 triazin dikarboksilik asit klorür türevleri, elde edilen dikarboksilik asitlerin, reaktif olarak tiyonil klorit ve çözücü olarak diklorometan kullanılmasıyla hazırlanmıştır. Asit klorit türevlerinin bir eşdeğer diaminle (etilendiamin , benzidin, piperazin veya p-fenilendiamin) karışımının, DMF çözeltisinde baz olarak trietilamin (TEA) varlığında, 0-5 ° C'de polikondensasyon reaksiyonu sonucunda hedeflenen s - triazin poliamidler yüksek verimde sentezlendiği rapor edilmiştir (Şekil 2. 24 ve Şekil 2. 25) [103].

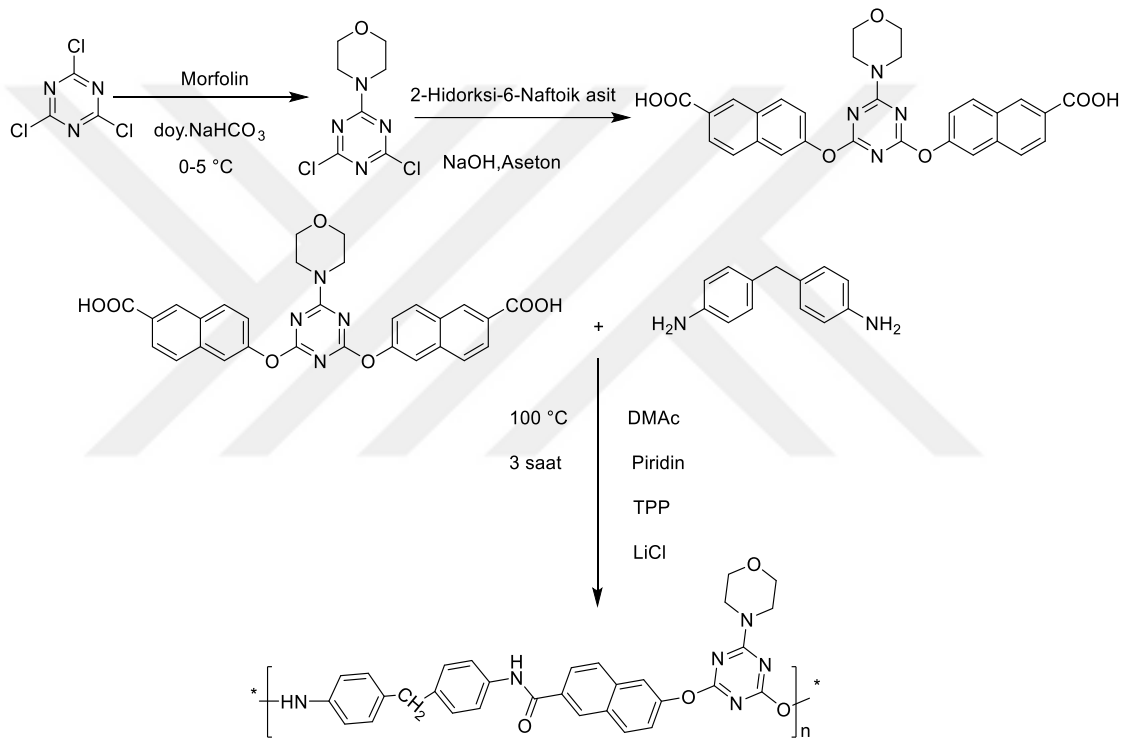


Şekil 2. 24 Ayman EL-FAHAM ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı monomerler



Şekil 2. 25 Ayman EL-FAHAM ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı polimerler

s-Triazin çekirdeğinin seçimi, moleküler simetri ve aromatikliğinden türetilmiş yüksek termal stabilitesine dayanmaktadır. s-Triazin'in ısıya dayanıklı olduğu iyi bilinmektedir. Monomer yapılarının, aromatik sarkık grupların veya heterosiklik halkaların polimer omurgasına sokulmasıyla modifikasyonu, iyi çözünürlük ve termal stabilite sağlar. Sojitra ve arkadaşları, s-triazin halka esaslı, tamamen aromatik poliamidlerin omurgasında esnek bağlantılar oluşturan, iyi işlenebilirlik ile birlikte daha yüksek ısı kararlılığına sahip çözünür poliamidlerle sonuçlanan yeni bir yüksek performanslı poliamid grubu sentezlendiğini rapor etmişlerdir (Şekil 2. 26) [104].

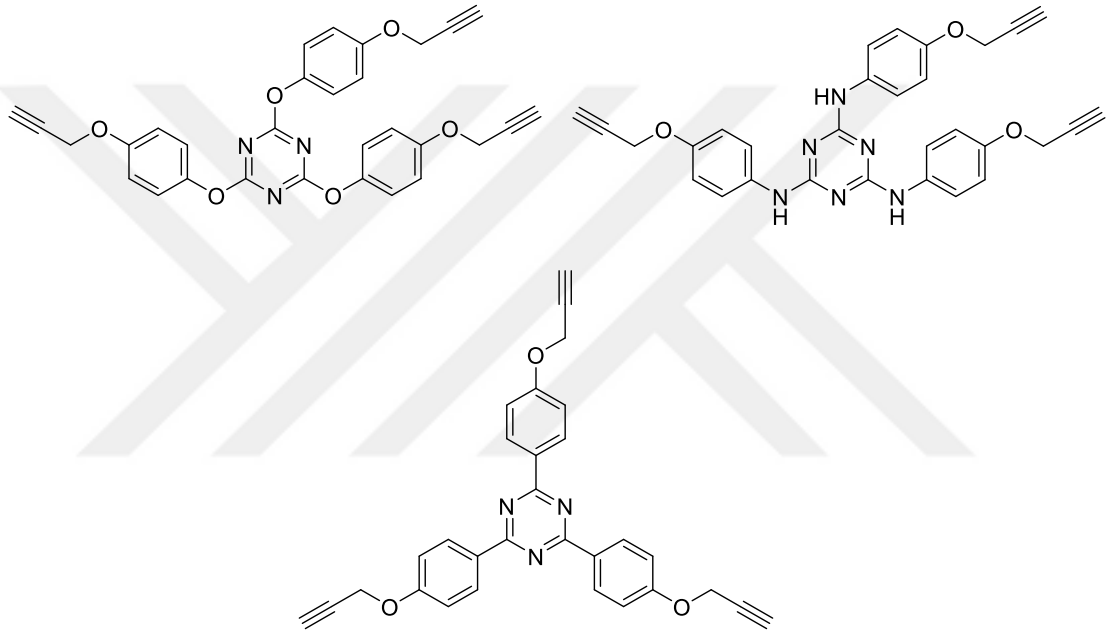


Şekil 2. 26 Sojitra ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı polimerler

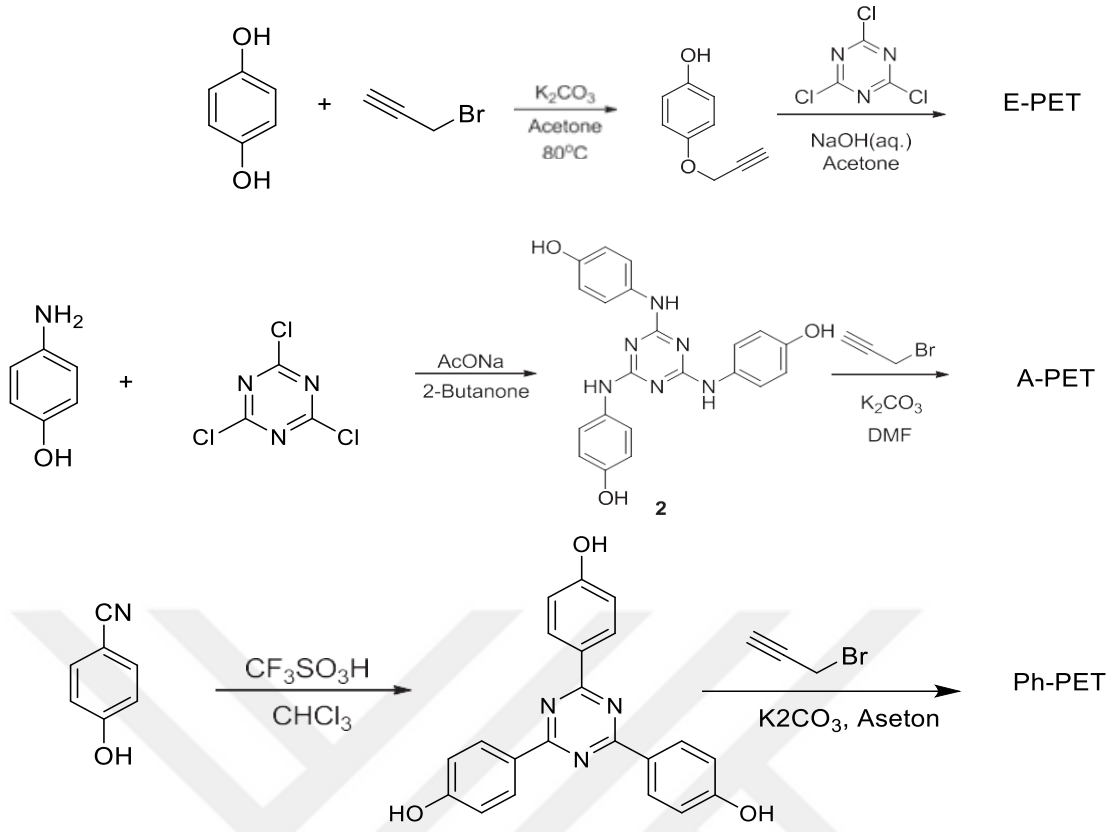
Ana zincirleri 1,3,5-triazin halkası olan çok çeşitli aromatik heterosiklik polimerlerin endüstrideki geniş uygulamaları nedeniyle yıllarca ilgi çekmiştir [105-109]. s-Triazin halkalarına dayanan polimerler daha yüksek termostabilite ve ilgin çekici elektriksel özellikler gösterir [110].

Tipik bir s-triazin bazlı polimer, melamin-formaldehit reçinesi, yapısal yapıştırıcılar olarak birçok alanda yaygın olarak kullanılmıştır [111-113]. Öte yandan, p-konjuge s-triazin bazlı polimerler veya makromoleküller iyi opto-elektronik özellikler sergilerler ve bunlar organik ışık yayan diyot (OLED) ve ışık kılavuzu malzemeleri olarak kullanılabilme özelliğine sahip maddelerdir [114-116].

Qiang FANG ve arkadaşları , thermo-polimerize edilebilir propargil-eter birimlerine sahip üç s-triazin esaslı fonksiyonel monomer, basit ve kolay bir yöntem ile sentezledi ve bu monomerlerden yola çıkarak iyi termostabilite sergileyen çapraz bağlı polimerler elde edildiğini rapor etmişlerdir [117].



Şekil 2. 27 Qiang FANG ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı monomerler



Şekil 2. 28 Qiang FANG ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı polimerler

2.9 Triazinin Yeşil Kimyada Uygulama Alanları

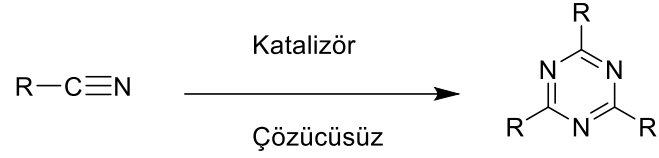
1,3,5-Triazin halkası, birçok moleküller arası bağ tipinde yer alabilen olağanüstü bir moleküldür. Mikrodalga ışıması, s-triazinlerin seçici reaksiyonları için verimli ve yeşil bir prosedür sağlar. Simetrik ve simetrik olmayan 1,3,5-triazinler, kısa reaksiyon sürelerinde ve çözücü içermeyen koşullar altında mükemmel verimlerle elde edilmiştir. 1,3,5-Triazin, supramoleküler kimyada koordinasyon, hidrojen bağları, elektrostatik, yük transfer konumlar ve aromatik istifleme etkileşimleri gibi her türlü etkileşime girebileceğinden dikkat çekici olarak kabul edilir [118, 119]. Birçok derleme makalesinde geçiş metallerinin koordinasyonu sonucu ve hidrojen bağları sonucu supramoleküler yapıların oluşumunu vurgulamıştır [120].

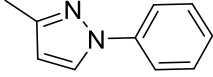
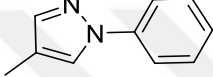
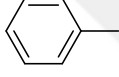
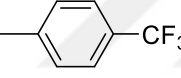
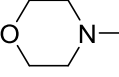
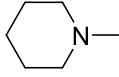
Triazin türevleri birçok alanda yaygın olarak kullanılmıştır. Atrazin (ATZ), bazı tartışmalı toksikolojik etkileri olan çok etkili bir herbisittir [121, 122].

Tıbbi kimyadaki triazinler, antimikrobiyal, antitüberküloz, antikanser, antiviral ve antimalarial aktiviteler de dahil olmak üzere geniş kapsamlı biyolojik uygulamalara sahiptir [123, 124]. Malzeme biliminde 1,3,5-triazin türevleri yıldız şeklindeki sistemlerde akseptör olarak kullanılmıştır. S-Triazin çekirdeğini içeren A- π -D yapılarının çekici örnekleri, donör olarak 1,2,3-triazol, 9 tetratiafulvalen [125], stirilbenzen, [126], 2-piridil [127], ferrosen [128], tiofen [129, 130] ve bisfenilaminobenzen [130] ünitelerini içerir. Verici substiye gruplarının dikkatlice seçilmesi optoelektronik özelliklerin ayarlanmasını sağlar, böylece bu malzemeleri luminesans sıvı kristallerde [131, 132], redoks aktif kromoforlarda [125], fotovoltaiik cihazlarda [129, 130, 133], ve mavi fosforlu OLED'lerde kullanım için uygun hale getirdiği rapor edilmiştir [134, 135].

Triazinlerin önemini göz önüne alırsak, yeni sürdürülebilir yöntemlerin tasarımı büyük önem taşımaktadır. Çevreyi korumak için [136] moleküller, materyaller, ürünler ve süreçlerin kısacası kaynakların verimli olarak kullanılması için ve doğal olarak daha güvenli sentez yöntemleri gerekmektedir. Kimyanın geleceği "temiz" ve / veya "sürdürülebilir" terimleriyle tanımlanmaktadır. Bu, yeniliklere, yeni fikirlere açık olan nispeten yeni bir alandır. Bundan yola çıkarak Antonio de la Hoz ve Ana M. Sánchez-Migallón mikrodalga ışınlama tekniğini kullanılarak çözücü olmadan veya minimum miktarda çözücü kullanarak, kısa reaksiyon sürelerinde sentezledikleri moleküllerin çoğu çevre dostu işlemlerle sentezlemeyi başardıklarını rapor etmişlerdir (Tablo 2. 6) [136].

Tablo 2. 6 Silika destekli lewis asidi katalizörü kullanılarak elde edilen 2,4,6-trisubstitüe-1,3,5-triazin örnekleri



R	Katalizör	Reaksiyon Koşulları	Verim
	Y(Tf) ₃	200 °C, 24 saat	66
	Si(Ti)	200 °C, 24 saat	50
	Y(Tf) ₃	200 °C, 12 saat	30
	Si(Zn)	200 °C, 24 saat	30
	Y(Tf) ₃	200 °C, 24 saat	55
	Si(Zn)	200 °C, 24 saat	13
	Y(Tf) ₃	200 °C, 24 saat	44
	Si(Zn)	200 °C, 24 saat	35
	Y(Tf) ₃	160 °C, 210 W, 2 dk	37
	Si(Zn)	200 °C, 24 saat	60
	Si(Zn)	160 °C, 210 W, 2 dk 120 W, 28 dk	50
	Y(Tf) ₃	200 °C, 12 saat	30
	Y(Tf) ₃	160 °C, 210 W, 2 dk 150 W, 28 dk	40
	Si(Zn)	200 °C, 24 saat	75
	Si(Zn)	160 °C, 210 W, 2 dk 150 W, 28 dk	35

Tabloda ki verileri yorumladığımızda mikrodalga ısıması altındaki reaksiyonlar, kısa reaksiyon sürelerinde en iyi sonuçları verdiği gözlemlenmektedir. Reaksiyon geleneksel ısıtma altında 24 saate uzatıldığında, çoğu durumda verim belirgin şekilde artar. Ayrıca Silika destekli Lewis asitlerinin kullanılması, daha karmaşık ve kirletici itriyum triflorosülfonat katalizörüne benzer verim üretir. Sert ve Yumuşak Asitler ve Bazlar Prensibi'ne (HSAB) göre, modifiye silika jel Si (Zn) en iyi sonuçları verdiği saptanmıştır. Zn, Al ve Ti atomarından daha yumuşaktır ve nitrildeki azot atomu ile daha iyi koordine olur. Sonuç olarak, Lewis asitleri ile modifiye edilmiş silika jelleri, alifatik ve aromatik nitrillerin siklotrimerizasyonu için etkili katalizörlerdir. Silika jel üzerinde desteklenen reaktiflerin kullanımı ve çözücünün bulunmaması bu reaksiyonun çevresel olarak iyi bir yöntem olarak sınıflandırılmasını sağlar.

3.1 Tarihçesi

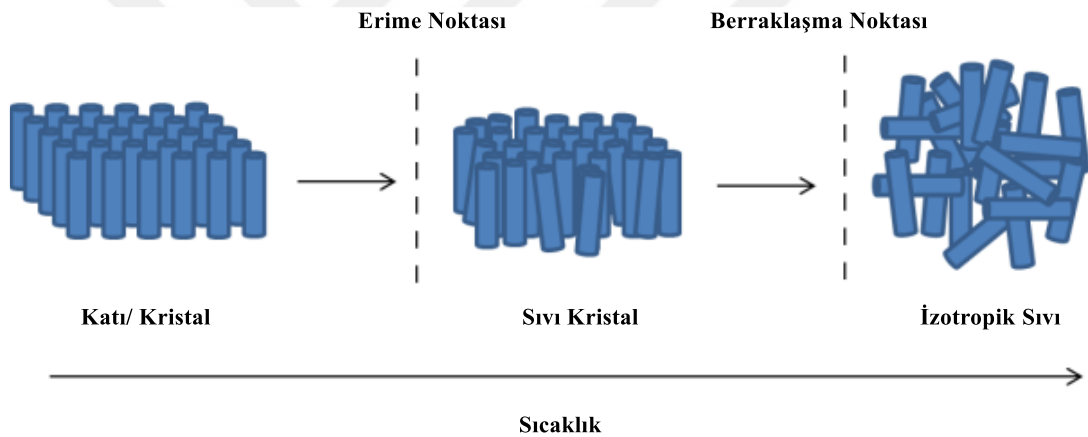
1888'de Karl-Ferdinands-Universität'ta çalışan Avusturyalı botanik fizyolog Friedrich REİNİTZER, günümüzde kolesterik sıvı kristal olarak bilinen malzeme sınıfına ait çeşitli kolesterol türevlerinin fiziko-kimyasal özelliklerini inceledi. Bu duruma bir açıklama getiremeyen Friedrich Reinitzer yardım almak amacıyla 14 Mart 1888'de genç bir fizikçi olan Alman Otto LEHMANN ile iletişime geçmiştir. Reinitzer, Otto Lehmann'a uzun bir mektup yazmış ve mektupla birlikte inceleme yapması için iki madde yollamıştır. Bu yazışmalardan birinde Otto LEHMANN, Reinitzer' in gözlemlerini kendisininde gözlemlediğini belirtmiştir [137].

LEHMANN, maddenin katı ve sıvı arasında özellik gösteren bu durumun maddenin yeni bir fazı olduğunu anlamıştır. Otto LEHMANN, 1889' da yayınladığı bir makalede, bu maddelere akan kristaller veya yapışkan sıvı kristaller olarak adlandırmıştır. İki bilim adamı arasında ki yazışmalar, sıvı kristal araştırmaların başlangıcı olmuştur. O zamana kadar REİNİTZER, kolesterik sıvı kristallerin üç önemli özelliğini keşfetti ve tanımlamıştır: iki erime noktasına sahip olması, dairesel polarize ışığın yansması ve ışığın polarizasyon yönünü döndürme yeteneğini keşfetmiştir. REİNİTZER' in sıvı kristalleri kazara keşfinden sonra, sıvı kristal maddeleri araştırmaya devam etmemiştir. Araştırma, yeni bir fenomenle karşılaştığını ve bunu araştırarak bir konumda olduğunu fark eden Lehmann tarafından sürdürülmüştür. LEHMANN, önce kolesteril benzoat ve daha sonra iki erime noktası gösteren sıvı kristal davranış sergileyen bileşikler üzerinde sistematik bir çalışma başlatmıştır ve polarize ışıktaki gözlem yapabilen ve yüksek sıcaklık gözlemlerini sağlayan ısıtıcı tabakaya sahip mikroskop kullanmıştır. Otto LEHMANN Ağustos 1889'un sonunda Zeitschrift für Physikalische Chemie'de sonuçlarını yayınlamıştır [138].

3.2 Sıvı Kristal Sınıflandırılması

3.2.1 Genel Bilgi

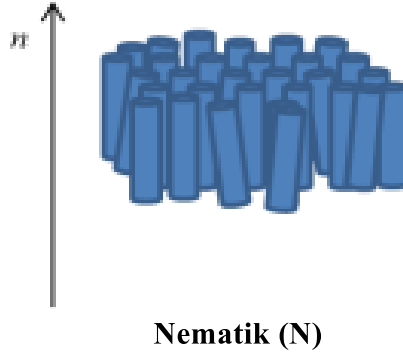
Sıvı kristaller birçok yönden sınıflandırılırlar [139, 140], mezofazlar (mezojenler) içindeki moleküller şekline göre kalamitik (çubuk benzeri), diskotik (disk benzeri), amfifilik, amfifilik olmayan, metal içeren, metal içermeyen ve düşük moleküler ağırlıklı veya polimerik olarak sınıflandırılabilirler. Sıvı kristaller, termotropik ve liyotropik sıvı kristaller olarak iki ana sınıfa ayrılırlar. Termotropik sıvı kristaller, bileşiklerin tanımlı bir sıcaklık aralığında sıvı kristal özellik gösterdiği, bu aralığın altındaki sıcaklıklarda bileşiklerin kristal yapıda olduğu ve bu aralık sıcaklığının üstünde ise bileşiklerin izotropik sıvıya geçiş yaptığı gözlenmektedir (Şekil 3. 1). Liyotropik sıvı kristaller, uygun bir çözücü ve konsantrasyonunda sıvı kristal özellik gösteren bileşiklerdir.



Şekil 3. 1 Termotropik sıvı kristal faz geçişlerinin moleküler düzenini temsil eden çubuk benzeri (kalamitik) moleküller.

3.2.2 Nematik Fazlar

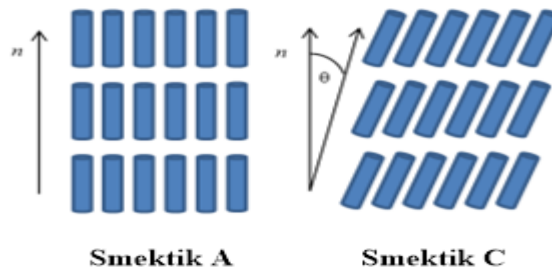
Nematik faz bilinen en basit mezofazdır. “Nematic” kelimesi antik yunancada iplik anlamına gelen “nema” kelimesinden gelir, mikroskopta iplik benzeri yapılar gözlemlendiğinde görülür. Nematik sıvı kristaller, oryantasyonel düzenin eşlik ettiği, ancak uzun menzilli konumsal düzenin bulunmadığı sıvı kristallerdir. Bu, moleküllerin tercih edilen bir yöne yönlendirildiği anlamına gelir. Moleküllerin bu düzenlemesi Şekil 3. 2' de gösterilen bir yönetmen tarafından temsil edilmektedir.



Şekil 3. 2 Nematik faza sahip moleküllerin yönlemleri

3.2.3 Smektik Fazlar

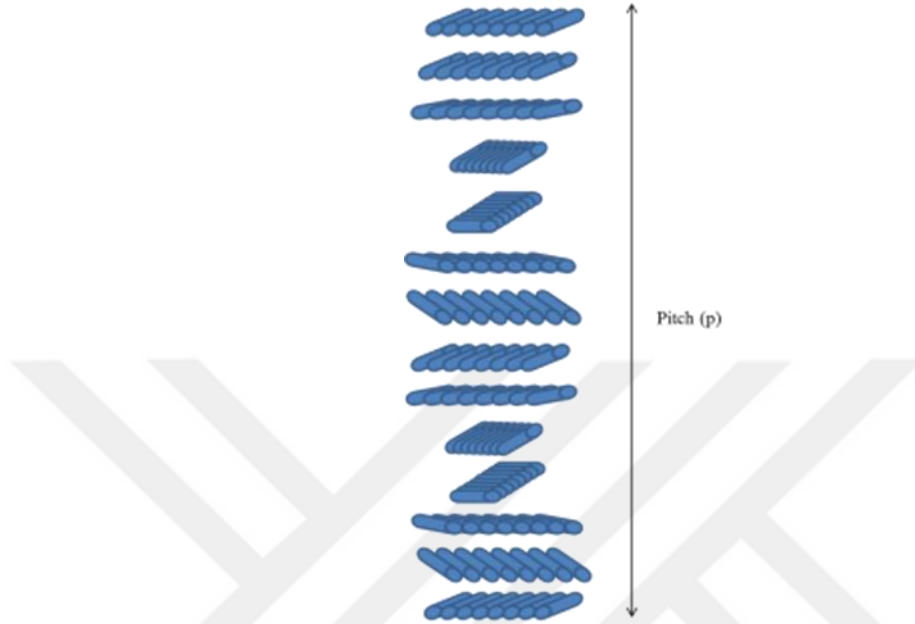
Smektik mezofazlı sıvı kristaller aslen Antik Yunancada sabun benzeri anlamına gelen “smektos” kelimesinden gelen faz tipi olan amfifilik moleküllerden keşfedildi. Bugün, smektik kelimesi, moleküllerin oryantasyon düzenini işgal ettiği, aynı zamanda katmanlar halinde organize edildiği sıvı kristaller için de kullanılmaktadır. Bu organize katmanlar birbirine göre kayarak sıvı kristal fazın sıvı karakterine katkıda bulunabilir. Birçok smektik faz keşfedilmiştir, her smektik faz mezojenlerin oryantasyonunda ve pozisyonunda farklılık gösterir [141]. Smektik fazlar harflerle ayırt edilir; SmA, SmB, SmC vb. SmA ve SmC en yaygın olanlardır (Şekil 3. 3). Smektik fazlar tabakalar içindeki moleküler yönelim ile ayırt edilir [142 ,143] Smektik A (SmA) mezofazların bir direktör alanı (n) boyunca hizalanmış molekülleri vardır ve normal tabakaya paraleldir ve smektik C (SmC) mezofazlarda moleküller normal tabakadan belirli bir açıda eğilir [143]. Smektik mezofaz sergileyen bileşiklere bazen iki boyutlu sıvılar denir, çünkü her tabakada konumsal bir düzen yoktur [140].



Şekil 3. 3 Smektik A ve Smektik C faza sahip moleküllerin yönlemleri

3.2.4 Kolesterolik Faz

Kolesterolik fazda nematik fazdan farklı olarak sadece moleküllerin yönelimi n direktörü boyunca bir heliks oluşturmaktadır. Direktör boyunca molekülün tam bir dönüş yapmasına pitch (heliksel adım uzunluğu) denir (Şekil 3. 4).



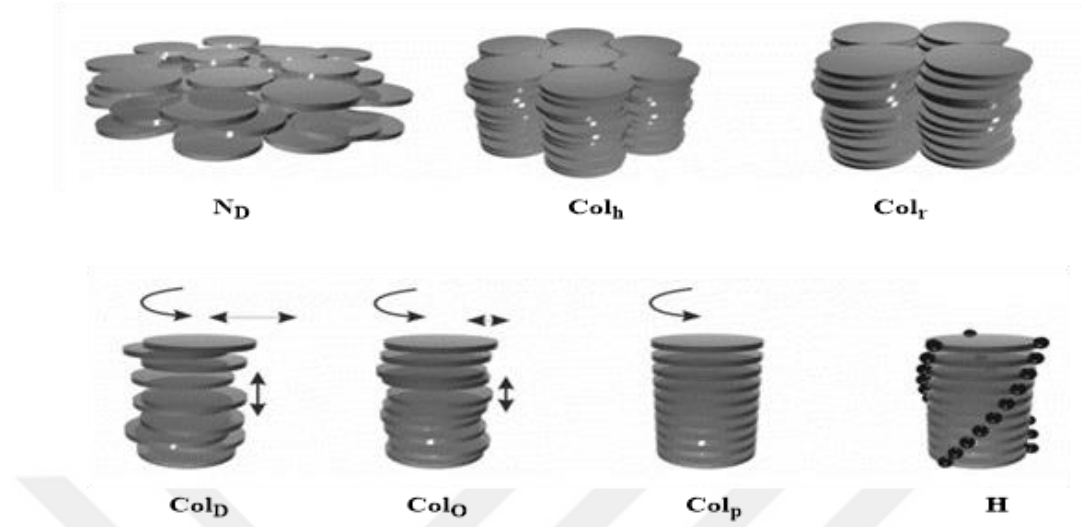
Şekil 3. 4 Kolesterolik fazda ki moleküllerin yönelimleri ve adım uzunluğu (p)

Kiralite, kendilerini bir sarmal içine yönlendiren moleküllerden gelir; her katman üst üste binemez. Kolesterolik mezofazın içinde, bir mezojenik katman ile diğeri arasında yönetmen alanına 360° dönen mesafe olarak tanımlanan aralık bulunur. Mezofaz adı “kolesterolik” in ortaya çıkmasının sebebi, ilk gözlenen sıvı kristallerin kolesterol türevlerine dayanması ve bu tip mezofazı göstermesidir [137, 138].

3.2.5 Diskotik Sıvı Kristaller

Uzun bir süre boyunca, bileşiğin sıvı kristal özellik göstermesinin bir ön koşulu olarak molekülün çubuk benzeri (rod-like) bir yapıda olduğuna inanılmıştı. Chandrasekhar ve arkadaşlarının 1977 de ilk diskotik sıvı kristal sentezinden sonra aromatik esaslı diskotik sıvı kristallerin sentezi yaygın bir şekilde çalışıldı. Diğer taraftan optoelektronik uygulamalarda ilginç sonuçlar vermesinden dolayı son yıllarda heteroaromatik çekirdekli diskotik sıvı kristallere ilgi giderek artmaktadır. Diskotik sıvı kristaller, tek boyutlu iletkenler, fotovoltaiik güneş pilleri ve OLEDs ler gibi modern çağın cihazlarındaki kullanılan birçok uygulamalarından dolayı ilgi

çekici bileşiklerdir. En yaygın bulunan diskotik sıvı kristal düzenleri, hekzagonal kolumnar, dikdörtgen kolumnar ve nematik kolumnar fazlardır (Şekil 3. 5) [144].



Şekil 3. 5 Diskotik fazlara ait moleküllerin yönlemleri

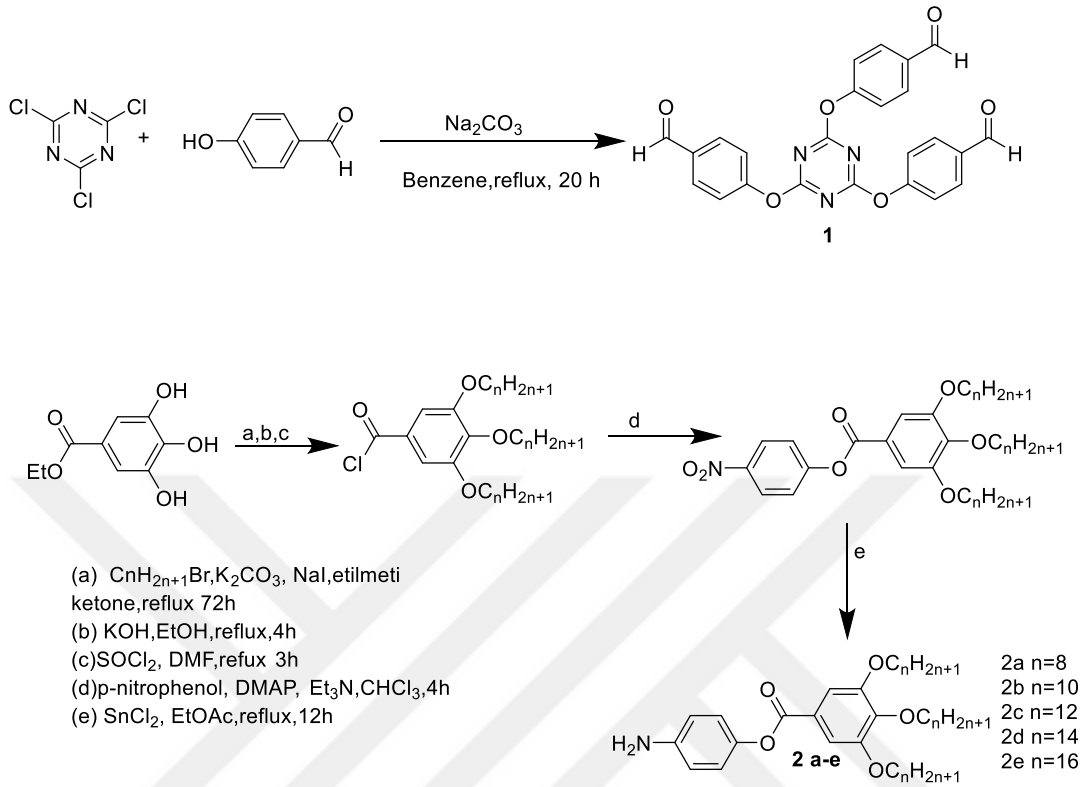
3.2.6 İyonik Sıvı Kristaller

İyonik sıvı kristaller, yalnızca katyonlardan ve anyonlardan oluşan mükemmel özellikler gösteren sıvı kristalli malzemelerdir. İlk iyonik sıvı kristaller 1938’de bildirilmiş olmasına rağmen, iyonik sıvılara artan ilgi nedeniyle son yirmi yıl boyunca araştırmalarda büyük ölçüde artış yaşanmıştır [145]. Termotropik iyonik sıvı kristaller, sıvı kristallerin (örneğin, dinamik moleküler düzen ve kendi kendine düzenlenme kabiliyeti, anizotropik fiziksel özellikler, vb.) özelliklerini ve iyonik sıvıların (iyonik iletkenlik, "ayarlama" olanakları vb.) etkin bir şekilde birleşimi olarak tanımlanabilir. Ayrıca iyonik olmayan termotropik sıvı kristallerle ve yüzey aktif madde / su karışımlarının fazlarıyla yapısal ve dinamik özellikleri paylaşırlar. BİNNEMANS tarafından 2005 yılında iyonik mezogenler üzerine kapsamlı bir çalışma yayınlanmıştır [146].

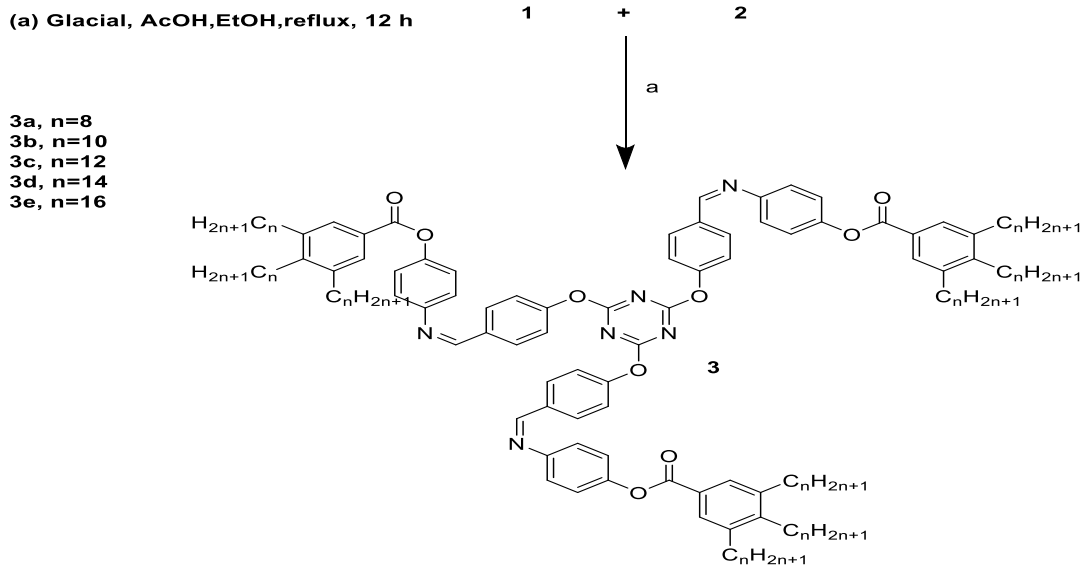
3.3 Triazin Esaslı Sıvı Kristaller

1,3,5-Triazin ve türevleri sadece biyoloji biliminde değil aynı zamanda sıvı kristal, doğrusal olmayan optik ve polimer gibi davranışlar sergilediği için materyal bilimi içinde büyük öneme sahiptir. K.C. MAJUMDAR tarafından sentezlenmiş olan diskotik

fazdaki sıvı kristal yapılar görülmektedir. Söz konusu yapılar toplam 5 basamaklı bir sentez stratejisi ile elde edilmiştir (Şekil 3. 7) [147].

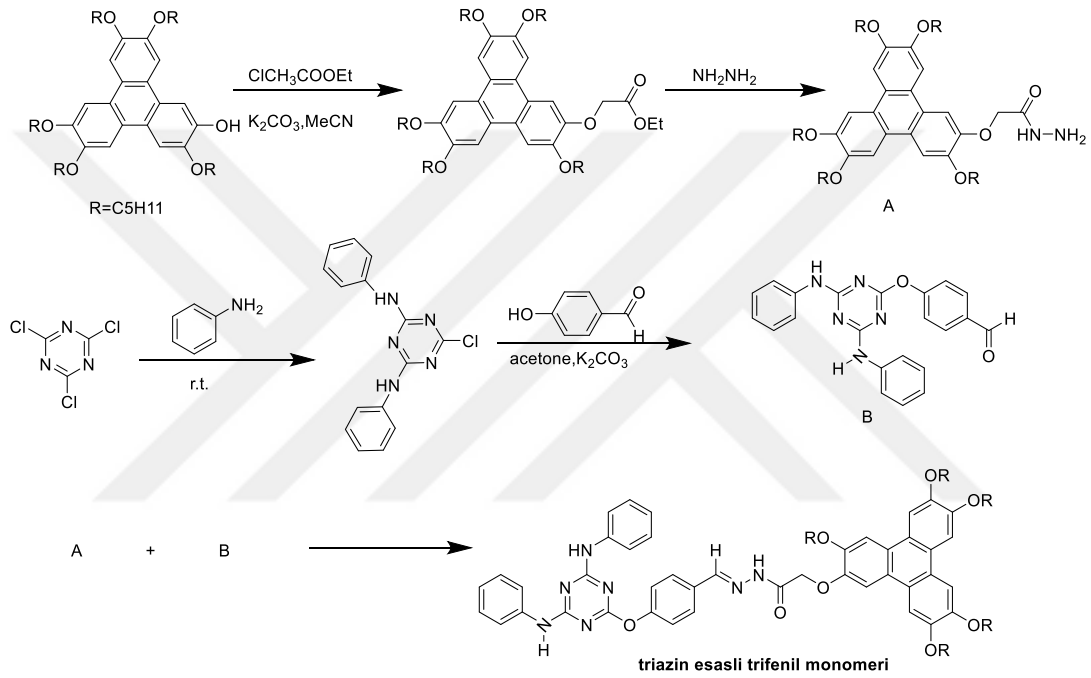


Şekil 3. 6 K.C. MAJUMDAR tarafından sentezlenen ara ürünler

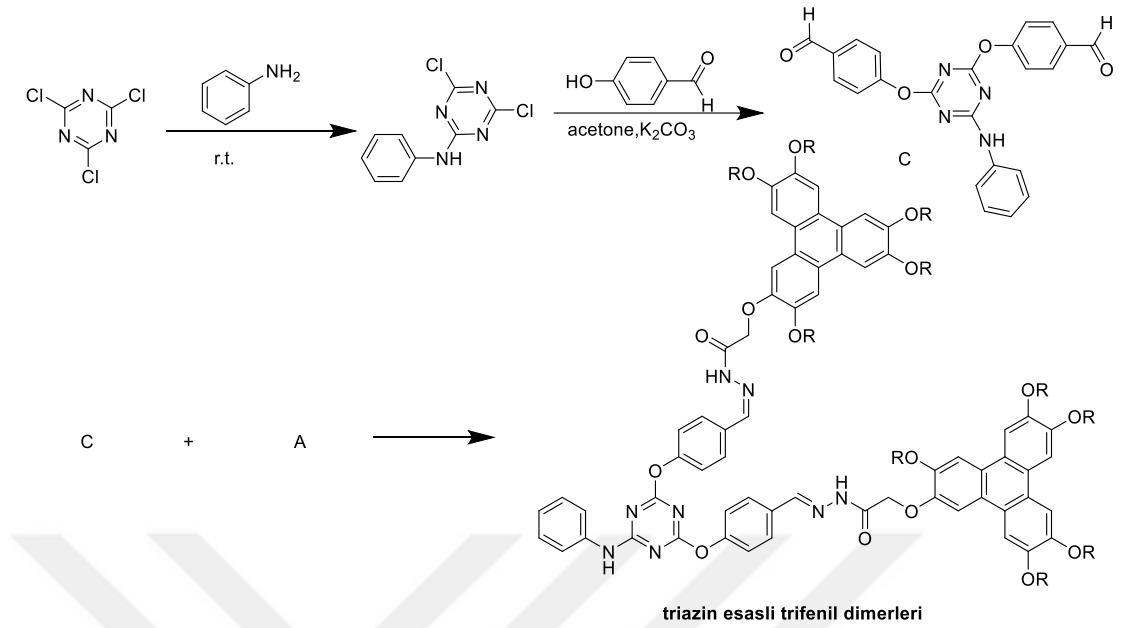


Şekil 3. 7 K.C. MAJUMDAR tarafından geliştirilen ve sentezlenen triazin esaslı sıvı kristal yapılar

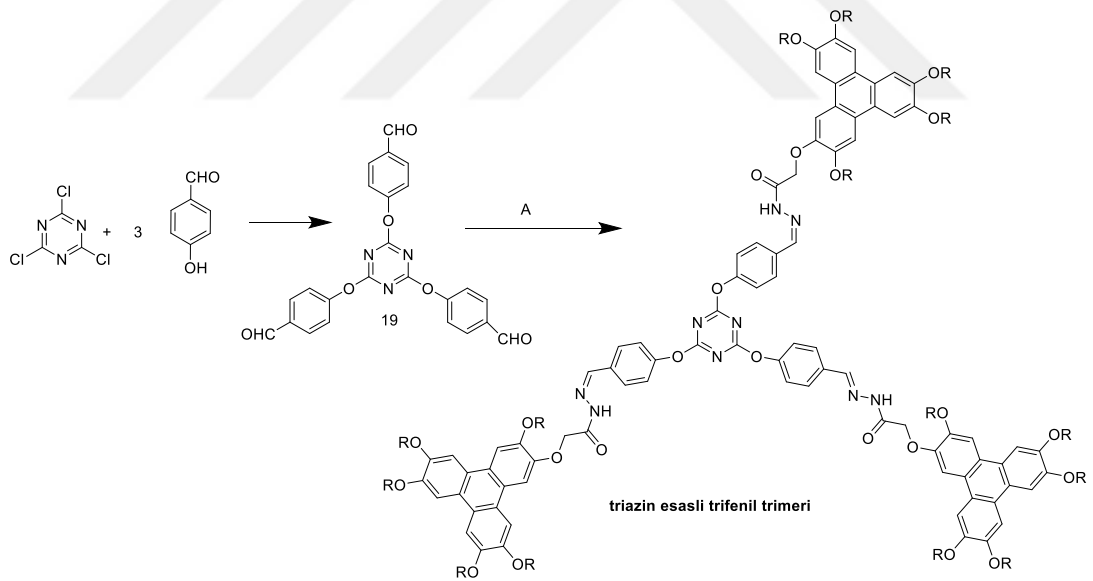
Trifenilen türevleri en önemli diskotik sıvı kristaller arasında bulunmaktadır. Bunlar büyük aromatik çekirdeğe sahiptirler ve istenilen kolumnar fazı oluşturmaya eğilimlidirler. Bu bağlamda Fafu YANG ve ekibi tarafından geliştirilmiş olan trifenilen ve triazin içeren sıvı kristal örnekleri Şekil 3. 10' da görülmektedir. Bu çalışmada, ilk defa π - π konjuge poliaromatik çekirdek köprülülü, 1,3,5,-triazin esaslı trifenilen monomer, dimer ve trimerleri dizayn edildi ve sentezlendi. Söz konusu çalışmada elde edilen trifenilen dimer ve trimerlerinin geniş sıcaklık aralıklarında mükemmel mesomorfik özellikler sergilediği gösterilmiştir [148].



Şekil 3. 8 Fafu YANG ve ekibi tarafından sentezlenen triazin esaslı trifenil monomeri



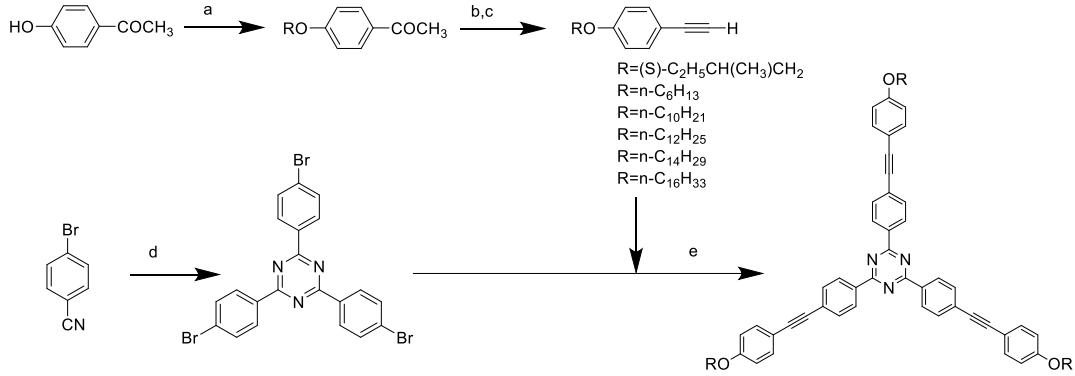
Şekil 3. 9 Fafu YANG ve ekibi tarafından sentezlenen triazin esaslı trifenil dimeri



Şekil 3. 10 Fafu YANG ve ekibi tarafından sentezlenen triazin esaslı trifenil trimeri

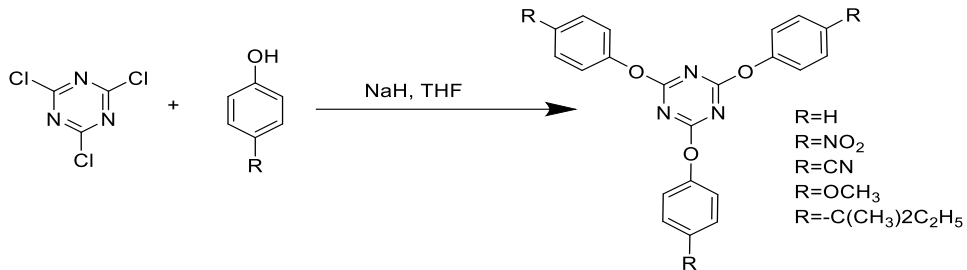
Chi-Han LEE ve TAKAKAZU tarafından sentezlenmiş olan trigonal yapıdaki sıvı kristaller Şekil 3. 11' de görülmektedir. Söz konusu bileşikler hava ile etkileşmeyip (air-stable), oda sıcaklığında 3 aydan daha fazla sürede bozulmadan saklanabilir.

Yeni sınıf triazin türevleri olan kolaylıkla sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal ve yüksek luminesans özellik gösterdiği tespit edildi. Bu çalışmada sentezlenen yapıların yeni optik cihazlarda kullanılması beklenmektedir [149].



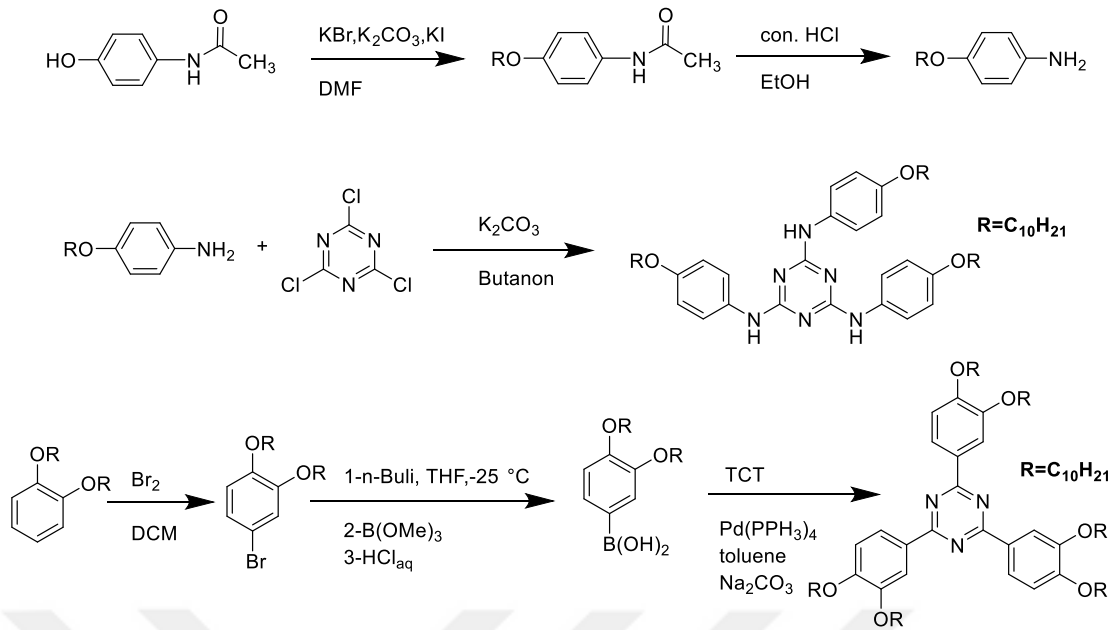
Şekil 3. 11 Chi-Han LEE ve Takakazu YAMAMOTO tarafından sentezlenen sıvı kristal yapılar

Yeni substitüeli bileşiklerin sentezi için oluşturulan metotların geliştirilmesinde hala zorluklar yaşanmaktadır. Bu bağlamda Aiste ve ekibi tarafından Şekil 3. 12' de gösterilen yeni bir metot geliştirildi ve bu metot ile 2,4,6-tris(fenoksi)-1,3,5-triazin türevlerinin sentezlendiği rapor edilmiştir (Şekil 3. 12). Söz konusu hedef moleküllerin yüksek termal özellik gösterdiği tespit edilmiştir [150].



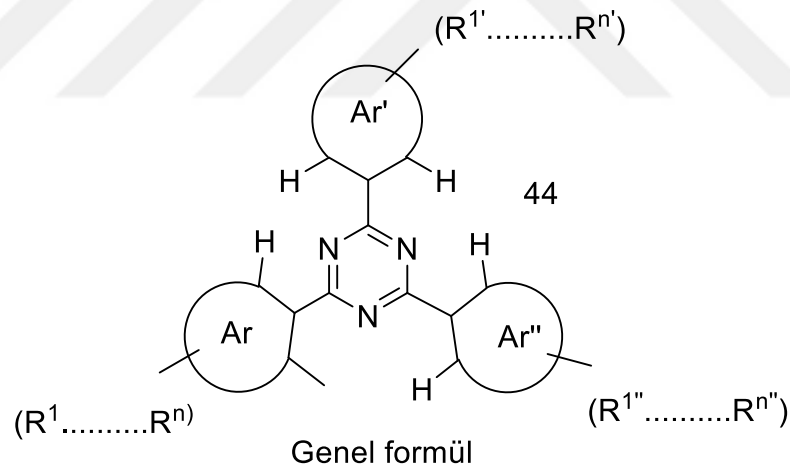
Şekil 3. 12 Aiste ve ekibi tarafından sentezlenen 2,4,6-tris(phenoxy)-1,3,5-triazin ve türevleri

Daniela GOLDMANN ve arkadaşları tarafından 6 uzun kollu alkoksi grubuyla çevrili 2,4,6-triarilamino-1,3,5- triazin bileşiklerinin kolumnar sıvı kristal faz özelliği gösterdiği rapor edilmiştir (Şekil 3. 13) [151].



Şekil 3. 13 Daniela GOLDMANN öncülüğünde geliştirilen sıvı kristal yapılar

BOCK H. R. ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı yeni bileşiklerin genel formülü Şekil 3. 14' de gösterilmektedir.

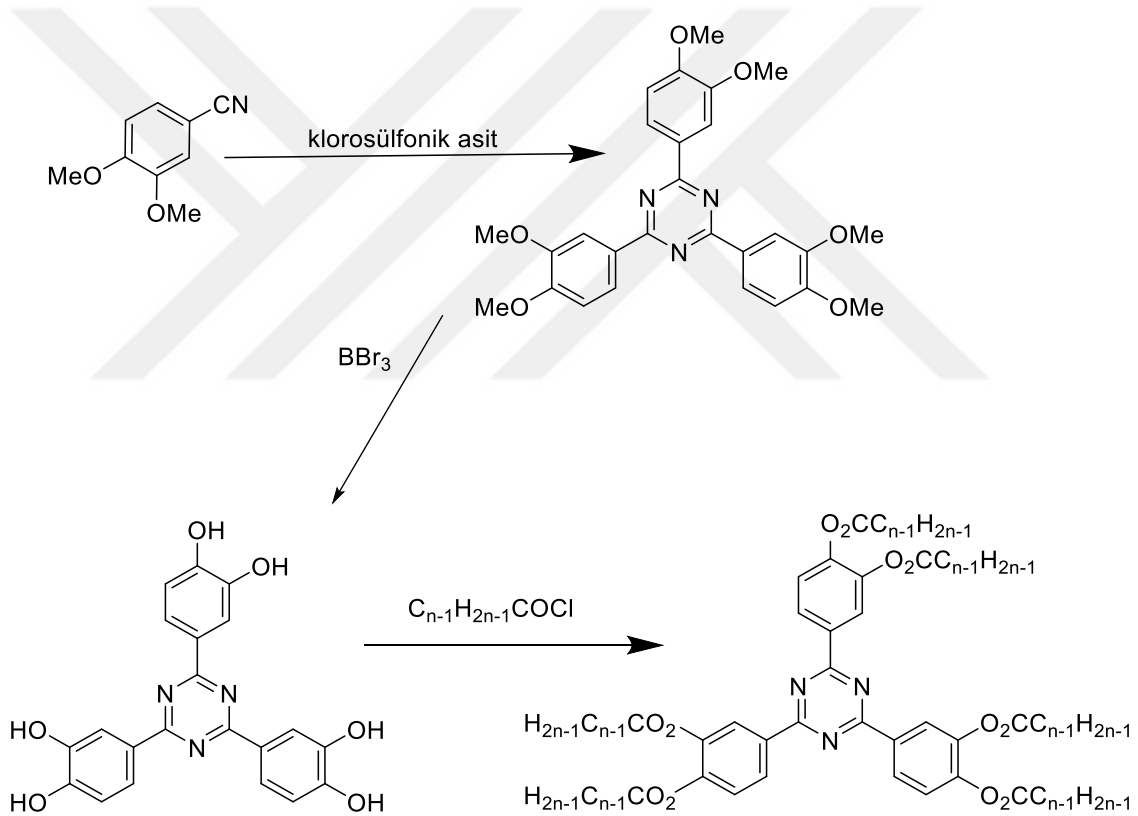


Şekil 3. 14 BOCK H. R. ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı yeni bileşiklerin genel formülü

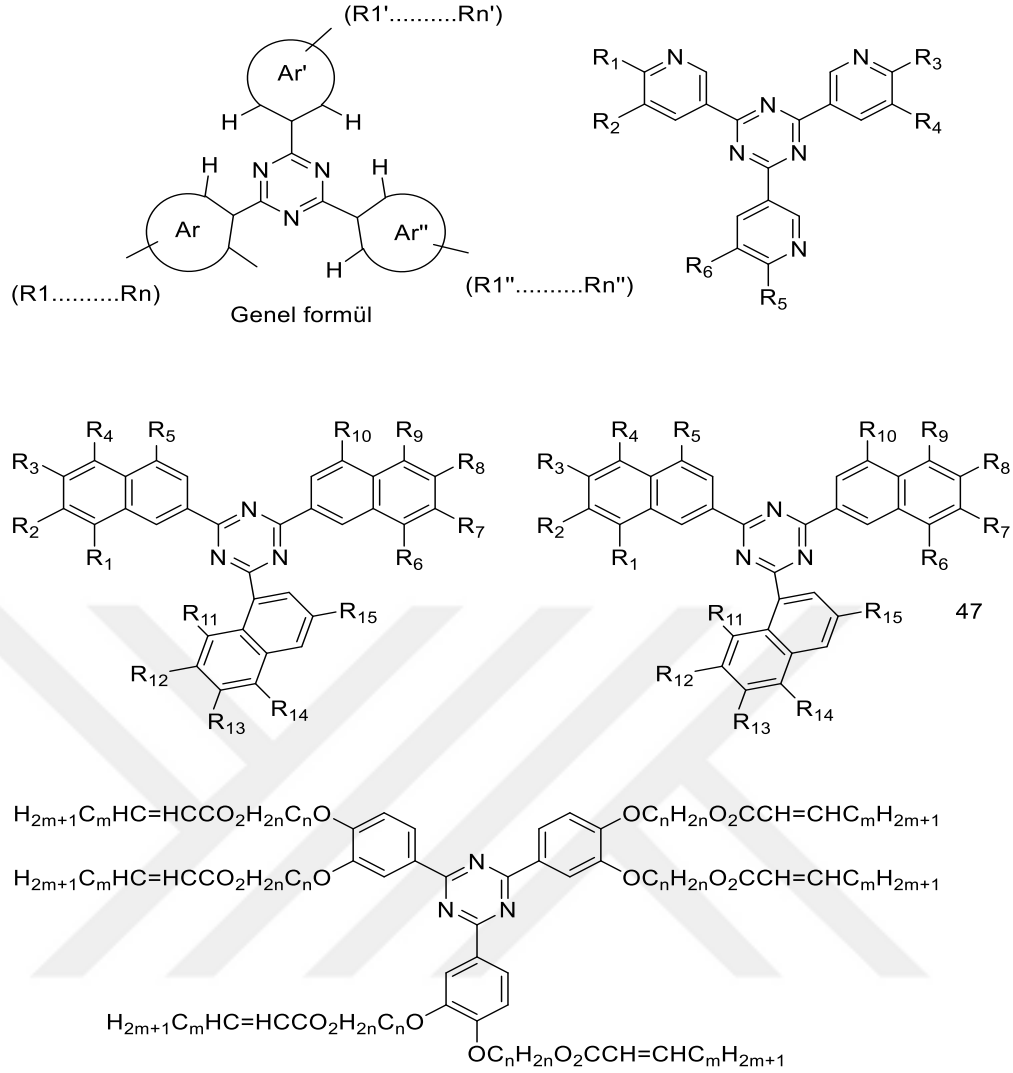
Triazin çekirdeğine bağlı olan Ar , Ar' ve Ar'' kısımları aynı veya farklı olabilir. Herbir uzun esnek grup olan $\text{R}^1, \text{R}^{1'}, \text{R}^{1''}, \text{R}^n, \text{R}^{n'}$ ve $\text{R}^{n''}$ grupları farklı veya aynı olabilir, bu gruplarda en azından, sıvı kristal ve kolumnar sıvı kristal için önem taşıyan uzun zincirler bulunmalıdır. Bu buluşta, triazin bileşiklerinin endüstride kullanım alanı

olan sıvı kristal cihazlar, elektronik ve elektro-lüminesansla ilgili bir buluştur. Bu ekip tarafından sentezlenen triazin esaslı bileşikler

Şekil 3. 15 ve Şekil 3. 16'da gösterilmektedir. Bu çalışmada nematik diskotik sıvı kristal faz, kolumnar sıvı kristal faz ve/veya kolumnar kristal faz özellik sergilemesi beklenen triazin türevlerinin sentezine odaklanılmıştır. Mevcut buluştaki bazı bileşikler, kolumnar sıvı kristal faz gösterdikleri ve iyi bir yük taşıyıcı olduklarından dolayı, elektro-lüminesans cihazlar için kullanışlı bileşikler olduğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak, mevcut buluştaki bazı mezogenik bileşikler oda sıcaklığında diskotik nematik faz özellik gösterdikleri ve elastik özelliklerinden dolayı sıvı kristal cihazlarda kullanımı uygun bileşikler olduğu rapor edilmiştir [152].



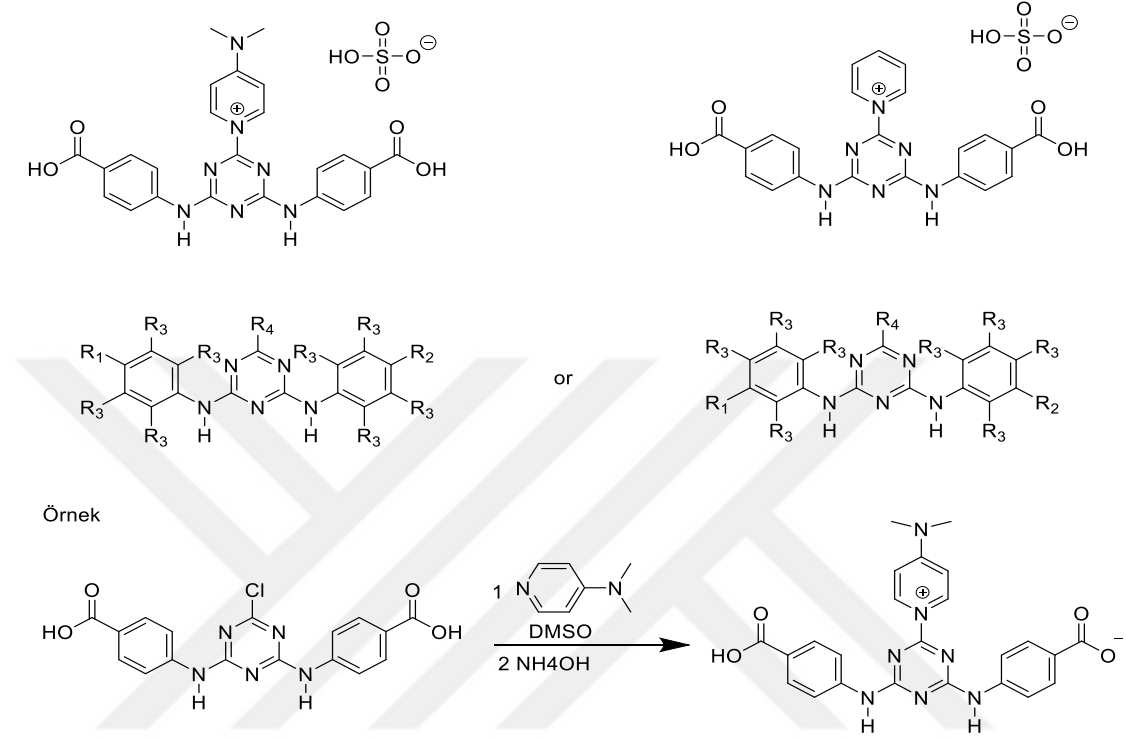
Şekil 3. 15 BOCK H. R. ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı yeni bileşiklerin genel metodu



Şekil 3. 16 BOCK H. R. ve arkadaşları tarafından sentezlenen triazin esaslı sıvı kristaller

SAHOUANİ H. ve arkadaşları tarafından patentlenen triazin esaslı yapılar Şekil 3. 17' de gösterilmektedir. Bu buluş bir yönüyle, hizalı (alignment) yapılar, sıvı kristal cihazlar için yararlı yapılar olup yönlü film (oriented film) veya liyotropik sıvı kristal özellik gösterme eğiliminde olduğunu göstermiştir. Özellikle nematik sıvı kristal bileşik içeren liyotropik sıvı kristaller kromoniksler (chromonics) olarak bilinmektedir. Buluştaki yapılar, yönlü film sağlamak amacıyla substratın üzerine bir sıvı kristal kaplamasıyla elde edilmiştir. Hizalı yapılar aynı zamanda bir veya daha fazla boya ya da diğer katkı maddeleri içerebilir ve polarize ve renk filtreleme özellikleri gösterebilme potansiyeline sahiptir. Hizalı yapılar aynı zamanda bir ya da daha fazla ek tabakadan elde edilebilir, örneğin, kolesterik geciktiriciler, optik

olmayan polimerler v.b. Bu buluştaki bir diğer amaç ise optik cihazlar sağlamaktır. Bu optik cihazlar, iki substrat arasından en azından biri sıvı kristal materyal içermelidir ve bu substratyönlü film özellik gösterme eğiliminde olmalıdır. Bir diğer amaçta, hizalı yapılar ve optik cihazların eldesi için yeni metodlar sağlamaktır [153].

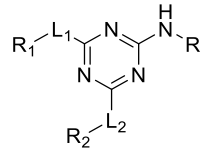


Şekil 3. 17 SAHOUANİ H. ve arkadaşları tarafından patentlenen triazin esaslı yapılar

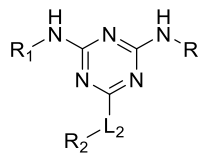
UEHİRA S. ve TAKEUCHİ H. tarafından patentlenen triazin esaslı sıvı kristaller Şekil 3. 18' de gösterilmektedir. Bu ekip tarafından sentezlenen bileşikler Şekil 3. 18' de gösterildiği gibi üç ana formül ile belirtilmiştir. Genel formülde belirtilen L₁ ve L₂ birbirinden bağımsız olarak tek bağ ya da iki değerlikli bir grup içerebilir, R₁ ve R₂ de aynı şekilde birbirinden bağımsız olup hidrojen atomu ya da substitue olabilir ve R ise polimerize edilebilen gruba sahiptir. Bu buluş, sıvı kristal malzemeler için yararlı olan ve optikçe anizotropik özellik gösteren 1,3,5-triazin esaslı yapılardan oluşmaktadır. Sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal malzemelerde, optik olarak anizotropik özellik gösterdikleri rapor edilmiştir [154].

Genel Formül

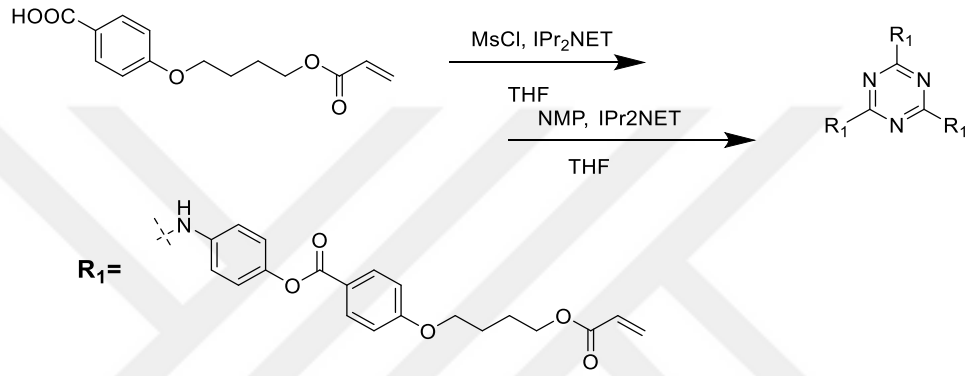
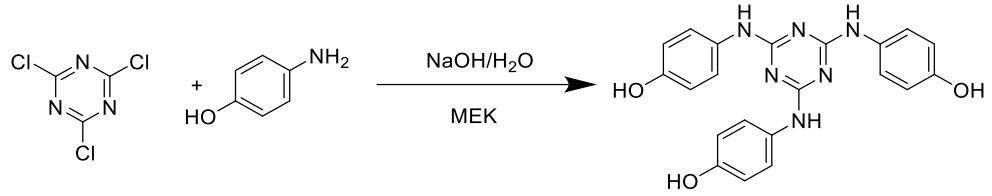
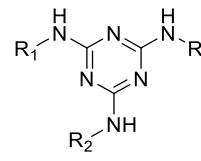
1



2



3



Şekil 3. 18 UEHİRA S. ve TAKEUCHİ H. tarafından patentlenen triazin esaslı sıvı kristallerin sentezi

4.1 Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışması sırasında kullanılan teknik ve ticari kimyasallara ait bilgiler Tablo 4.1’de verildi.

Tablo 4. 1 Deneylerde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Firma Adı	Cas Numarası
2,4,6-Trikloro-1,3,5-triazin	Sigma-Aldrich	108-77-0
1-Dodekanol	Merck	112-53-8
Potasyum karbonat	Teknik	-
Trimetilsiliasetilen	Alfa Aesar	1066-54-2
<i>n</i> -Bütillityum	Sigma-Aldrich	109-72-8
(S)-Sitronellol	Sigma-Aldrich	7540-51-4
Çinko (II) Klorür	Merck	7646-85-7
Tetrakis(trifenilfosfin)palladyum(0)	Sigma-Aldrich	14221-01-3
Bis(trifenilfosfin)palladyum(II) dichloride	Sigma-Aldrich	13965-03-2
Bakır (I) İyodür	Sigma-Aldrich	7681-65-4
Trietilamin	Merck	121-44-8
1,3,5-Tribromobenzen	Acros Organic	626-39-1
1,3,5-Triklorobenzen	Sigma-Aldrich	108-70-3

Tablo 4.1 Deneylerde kullanılan kimyasallar (devamı)

Fenol	Sigma-Aldrich	108-95-2
Etil-4-hidroksibenzoat	Sigma-Aldrich	120-47-8
1-Bromododekan	Sigma-Aldrich	143-15-7
THF	Merck	109-99-9
DCM	Teknik	-
Etanol	Teknik	-
Aseton	Teknik	-
Sodyum Sülfat	Teknik	-
Hekzan	Teknik	-
Etil Asetat	Teknik	-
Kloroform	Teknik	-
1,4-Dioksan	Merck	123-91-1
Sodyum hidroksit	Teknik	-
Potasyum hidroksit	Teknik	-

4.2 Kullanılan Cihazlar

4.2.1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR)

Tez çalışmaları kapsamında sentezlenen bileşiklerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları, kloroform-D (CDCl_3) çözücüsü içerisinde tetrametilsilan (TMS) standardı ile, Yıldız Teknik Üniversitesi'nde bulunan "Bruker Avance III 500" spektrometresi cihazı kullanılarak alındı.

4.2.2 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR)

Tez çalışmaları kapsamında bileşiklerin Fourier Transform Infrared (FTIR) spektrumları, Yıldız Teknik Üniversitesi Aletli Analiz Laboratuvarı'nda bulunan Thermo Scientific Nicolet iS10 cihazı kullanılarak alındı.

4.2.3 Quadrupole Time of Flight (QTOF)

QTOF spektrumu Yıldız Teknik Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Agilent 6530 Accurate-Mass Q-TOF LC/MS cihazı ile alındı.

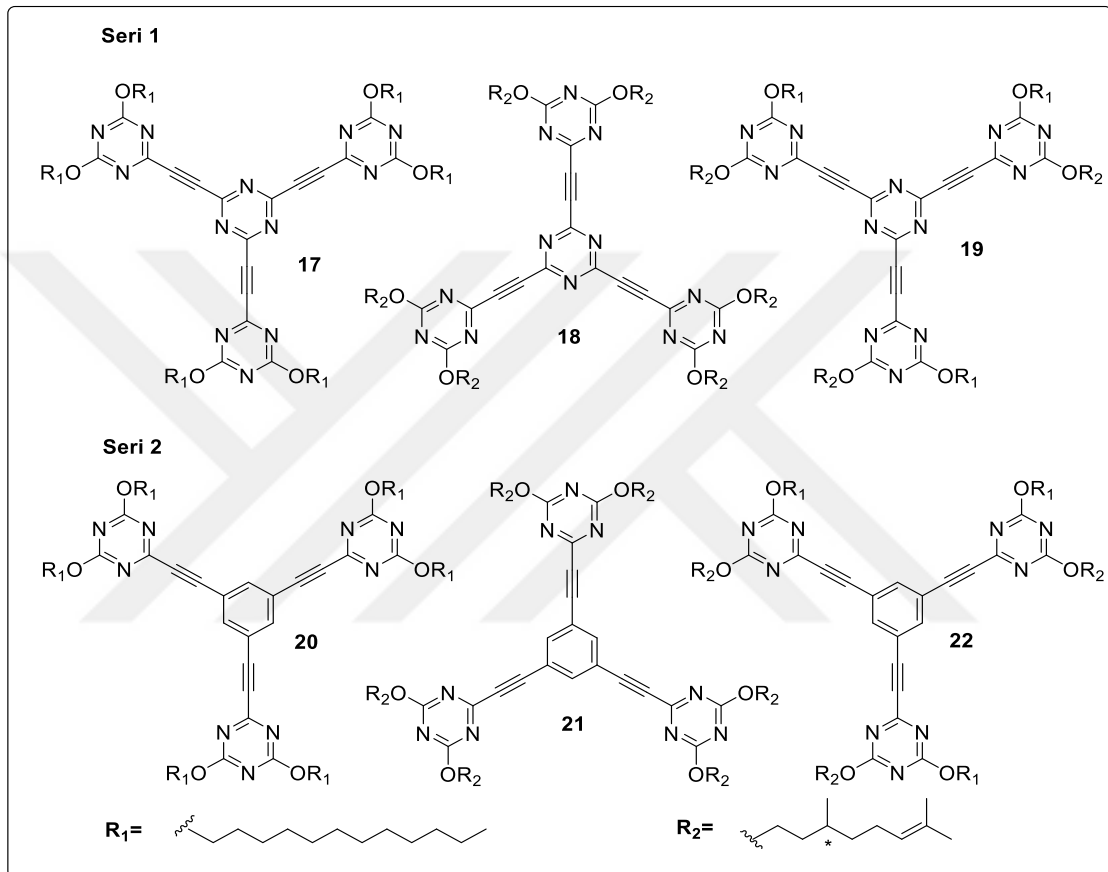
4.2.4 Polarizasyon Mikroskobu

Tez kapsamında sentezlenen organik tuzların, sıvı kristal geçiş sıcaklıkları, sıvı kristal faz ve tekstür özellikleri Yıldız Teknik Üniversitesi, Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN ve Prof. Dr. Hale OCAK grubuna ait sıvı kristal laboratuvarında bulunan polarizasyon mikroskobu ile incelendi.

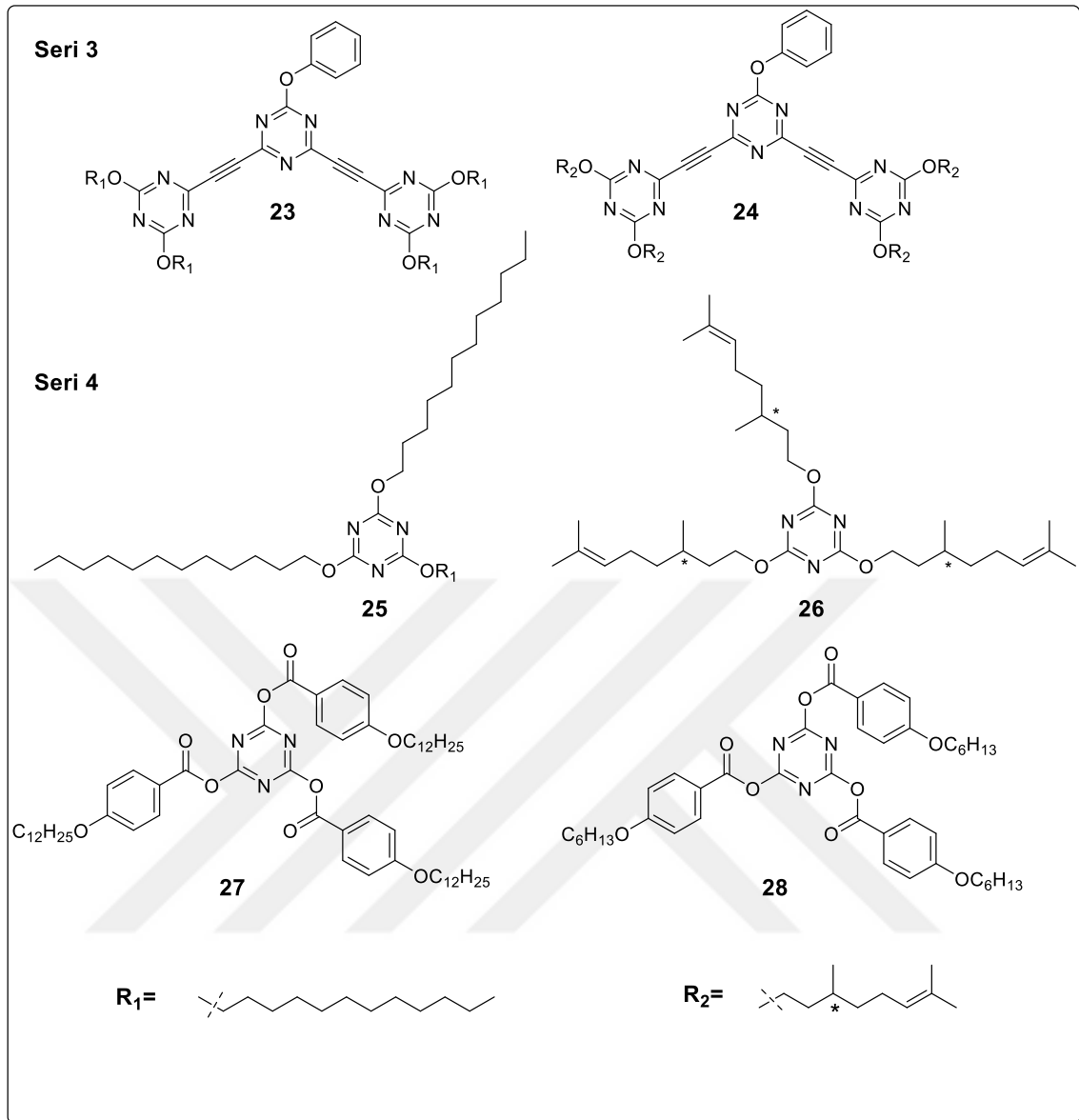
4.2.5 Diferansiyel Tarama Kalorimetre

Tez kapsamında sentezlenen organik tuzların faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri için, Yıldız Teknik Üniversitesi'nde bulunan Perkin-Elmer DSC-6 cihazı kullanıldı.

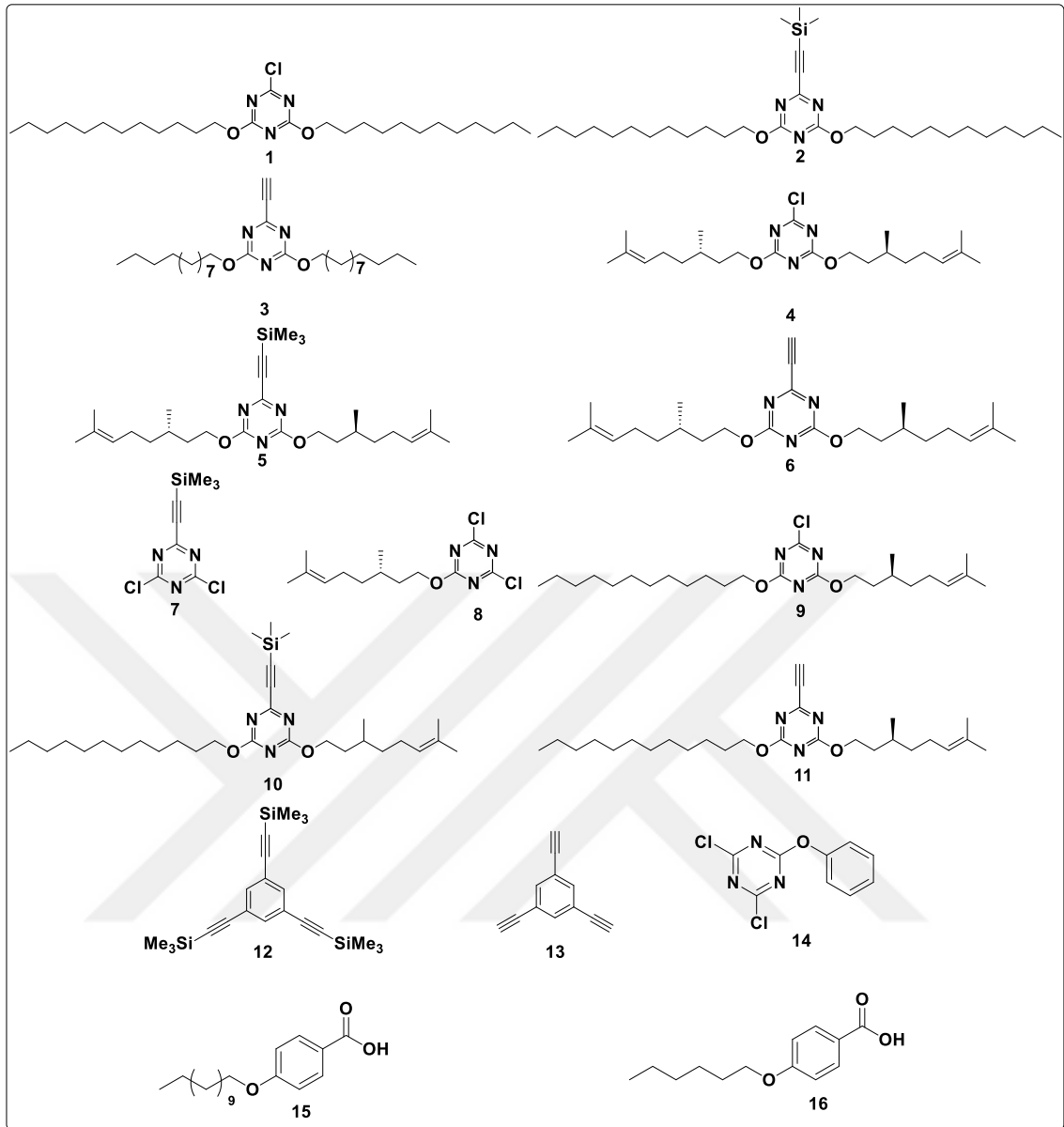
Tez çalışmaları kapsamında tasarlanan ve sentezlenen hedef bileşikler Şekil 5.1’de ve Şekil 5.2’de, ara bileşiklerin yapısı ise Şekil 5.3’te verilmektedir.



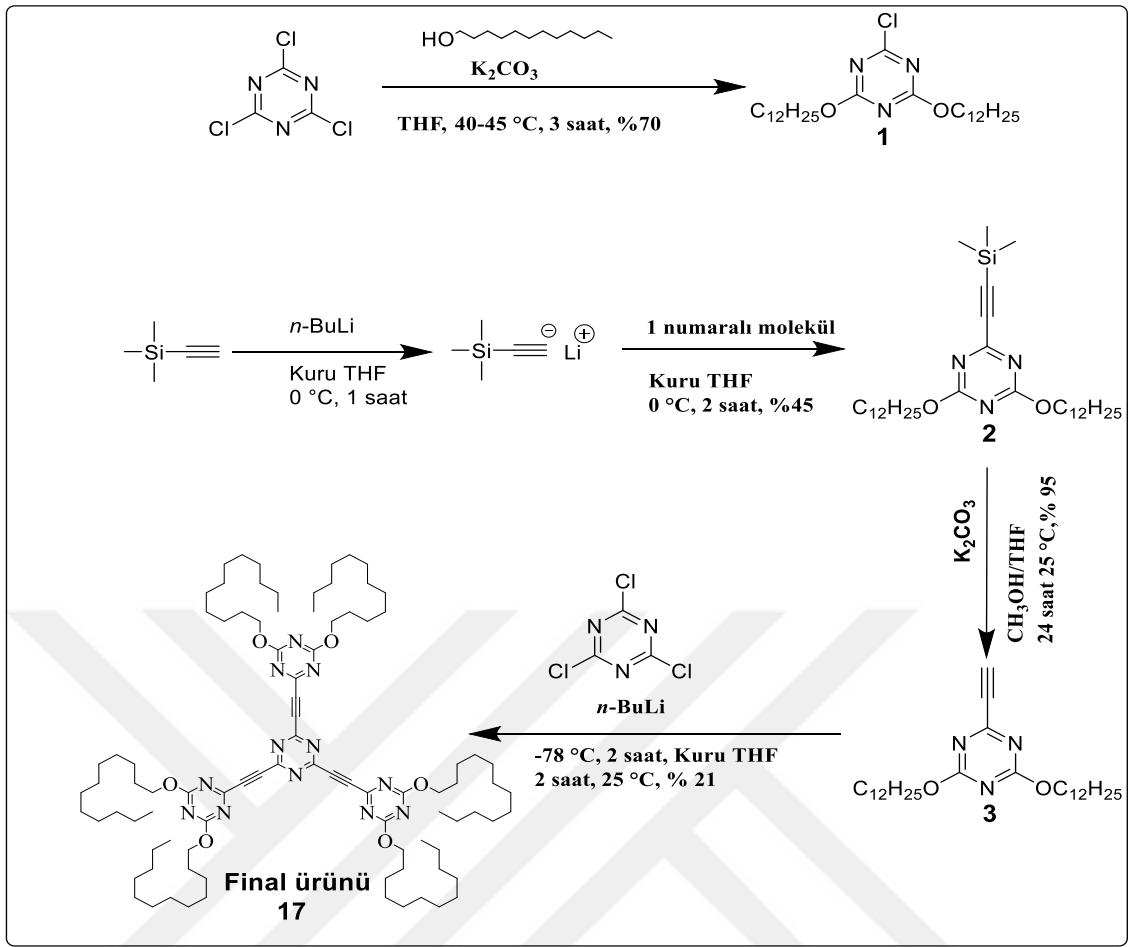
Şekil 5. 1 Tez çalışmaları kapsamında sentezlenen final ürünleri



Şekil 5. 2 Tez çalışmaları kapsamında sentezlenen final ürünler

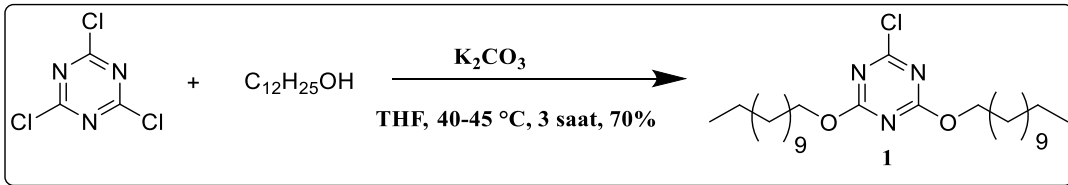


Şekil 5. 3 Tez çalışmaları kapsamında sentezlenen ara ürünler



Şekil 5. 4 Makromolekül 17'nin sentez şeması

5.1 Bileşik 1'in Sentezi



Şekil 5. 5 Bileşik 1'in Sentez şeması

Reaktifler: TCT	(1,90 g, 10,30 mmol)
1-Dodekanol	(3,84 g, 20,60 mmol)
Potasyum karbonat	(2,84 g, 20,60 mmol)
THF	25 mL

2-Kloro-4,6-bis(dodesiloksi)-1,3,5-triazin (1) bileşiği sentezi için, 25 mL THF çözücüsü içersindeki TCT (1,90 g, 10,30 mmol), 1-dodekanol (3,84 g, 20,60 mmol), potasyum karbonat (2,84 g, 20,60 mmol karışımı 40-45 °C de su banyosunda geri soğutucu altında 3 saat karıştırıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilip reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (19:1 Hekzan/ Etil asetat).

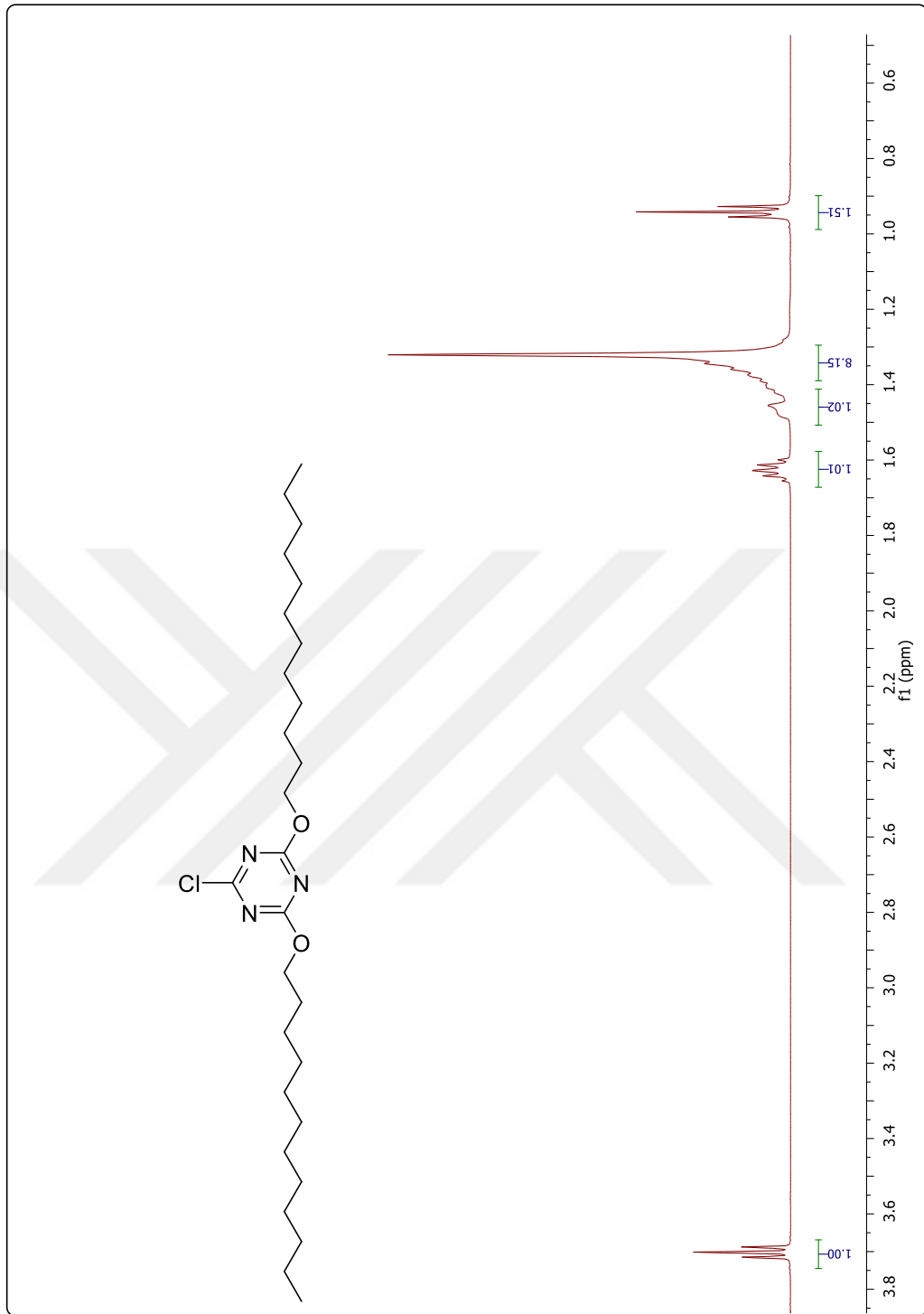
Verim: 3,49 g (%70) Beyaz katı madde.

2-Kloro-4,6-bis(dodesiloksi)-1,3,5-triazin (1) bileşiğinin yapısı ¹H NMR, ¹³C NMR ve QTOF gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 6, Şekil 5. 7 ve Şekil 5. 8).

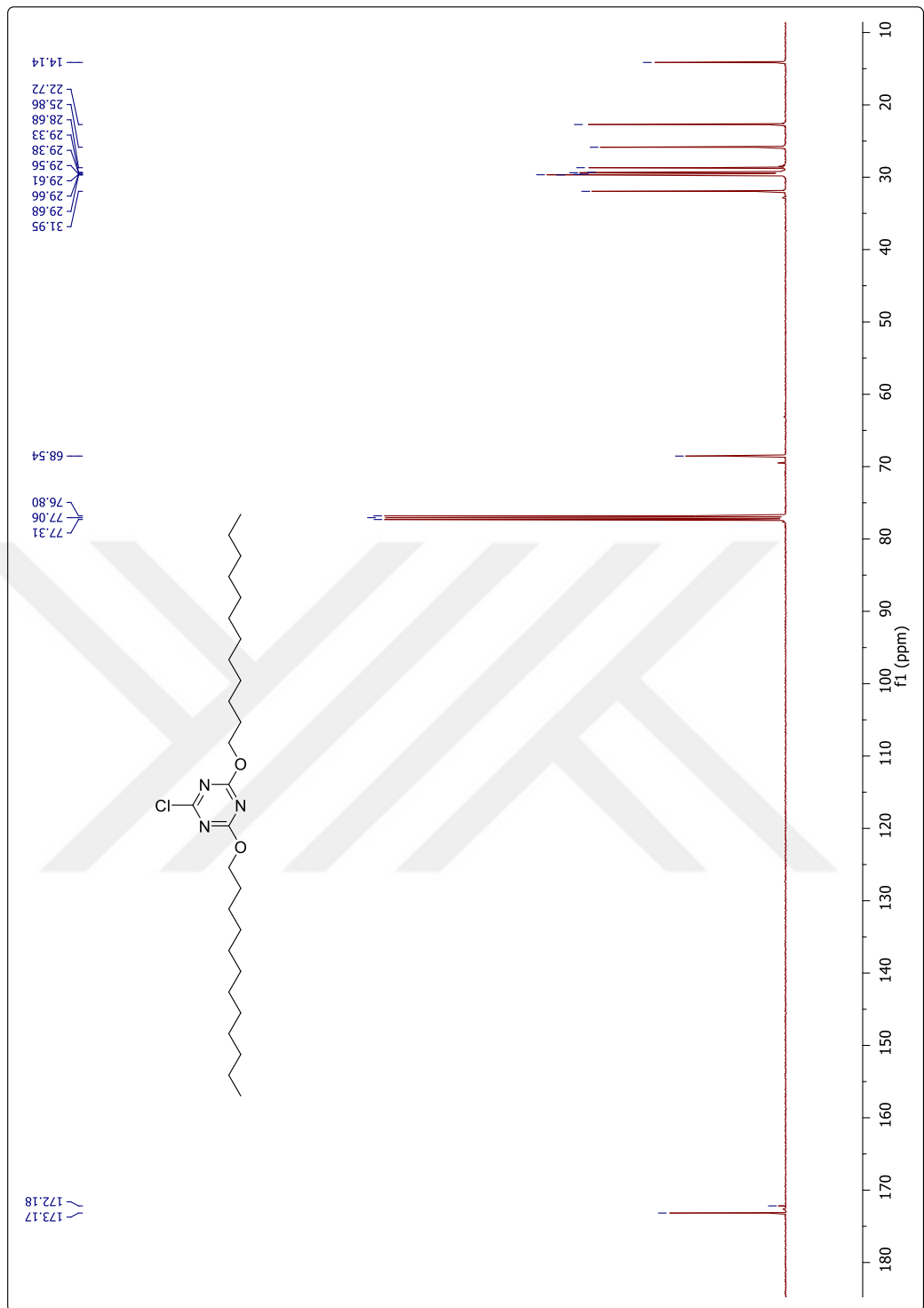
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 3.70 (t, J = 6.7 Hz, 4H, 2xOCH₂), 1.81 – 1.51 (m, 4H, 2xCH₂), 1.58 – 1.20 (m, 36H, 18xCH₂), 0.94 (t, J = 6.9 Hz, 6H 2xCH₃)

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 173.17(O-C_{het}), 172.18 (Cl-C_{het}), 68.54 (OCH₂), 31.95, 29.68, 29.66, 29.61, 29.56, 29.38, 29.33, 28.68, 25.86, 22.72, 14.14).

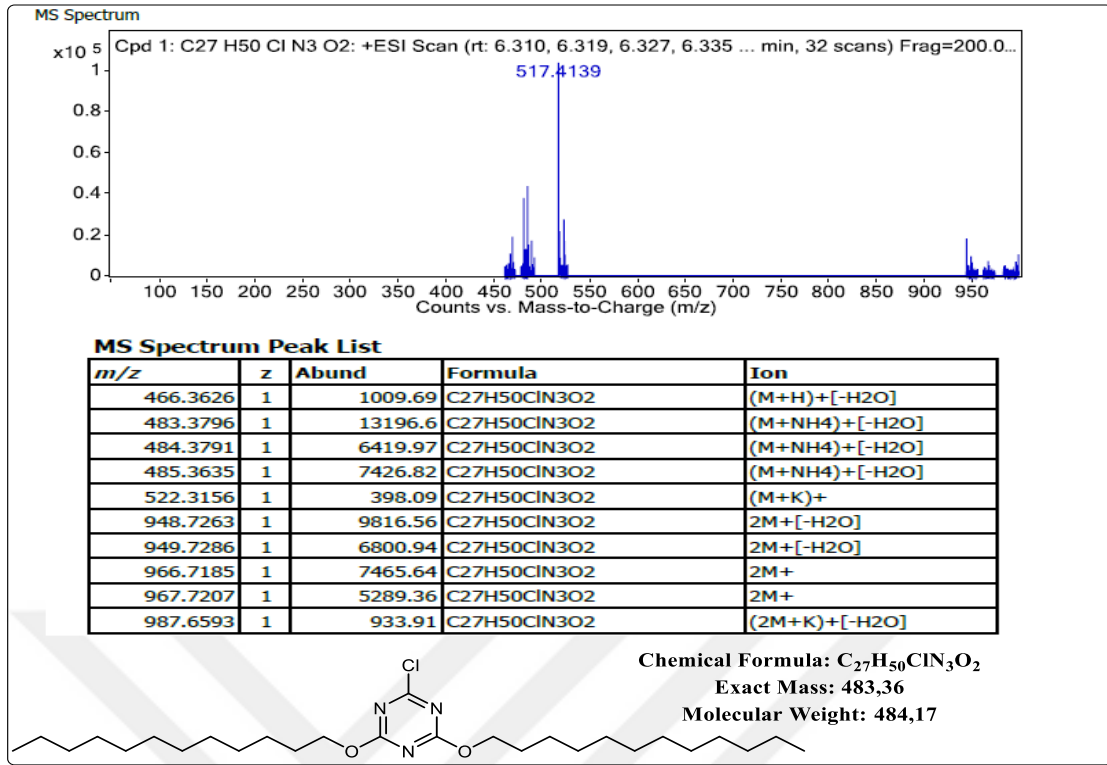
Q-TOF C₂₇H₅₀ClN₃O₂ için hesaplanan [M+H]⁺=483,36 g/mol bulunan [M+H]⁺=483,35 g/mol



Şekil 5. 6 Bileşik **1'**in ^1H NMR spektrumu

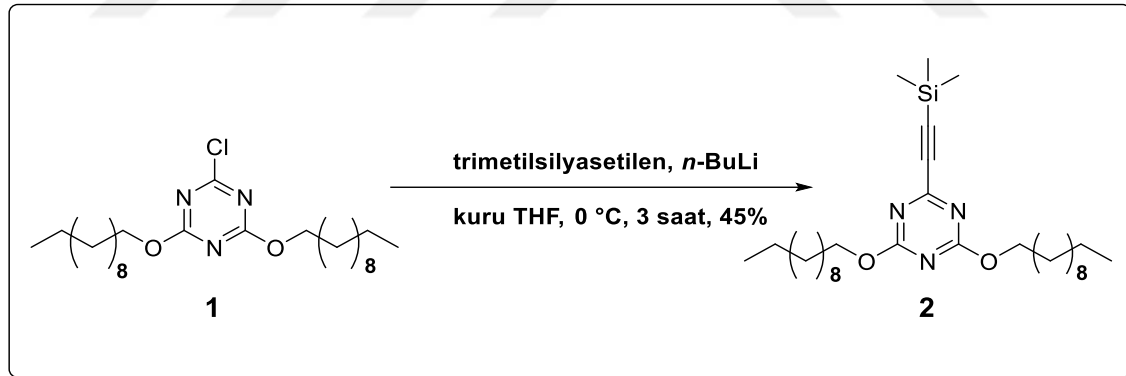


Şekil 5. 7 Bileşik **1**'in ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5. 8 Bileşik 1'in Q-TOF analiz sonucu

5.2 Bileşik 2'nin Sentezi



Şekil 5. 9 Bileşik 2'nin sentez şeması

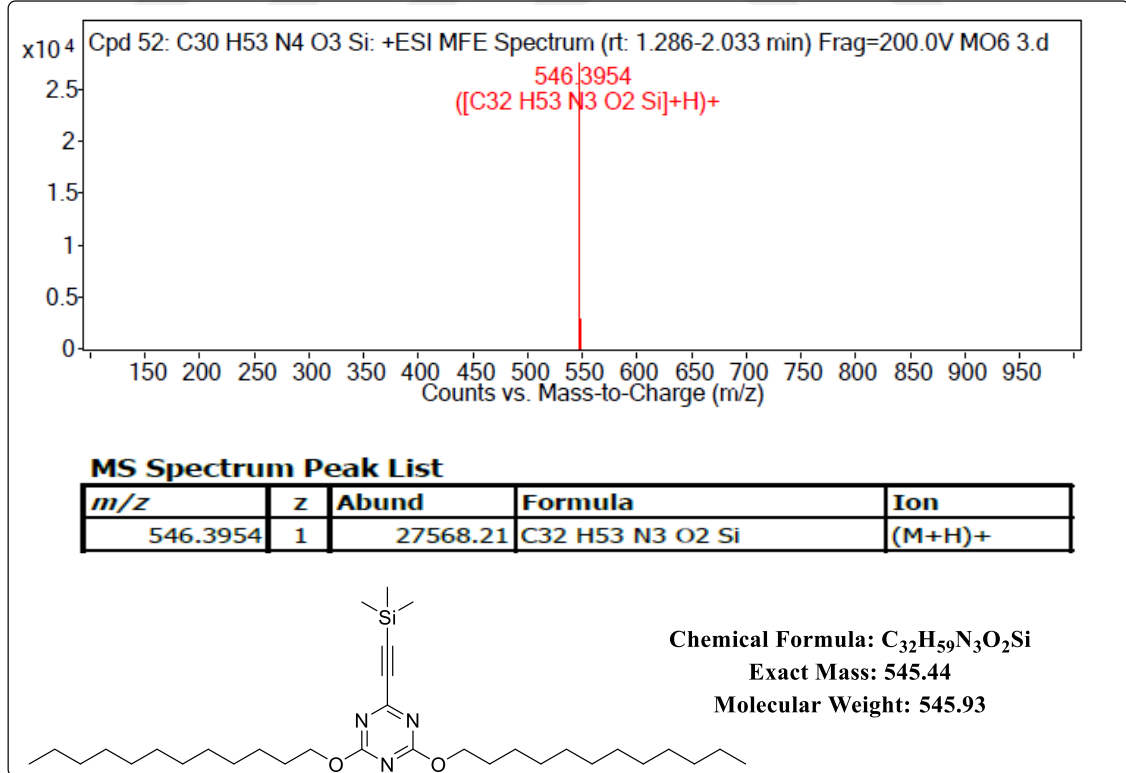
Reaktifler: Trimetilsilyasetilen	(0,35 g, 3,52 mmol)
<i>n</i> -Bütillityum	(2,20 mL, 3,52 mmol)
1 Numaralı bileşik	(1,70 g, 3,52 mmol)
Kuru THF	10 mL

Trimetilsilyasetilen (0,35 g, 3,52 mmol), 3 mL kuru THF içerisinde çözüldü ve karışım tuz/buz karışımı yardımı ile 0 °C ye getirildi. Oluşan karışıma 0 °C de Argon gazı altında *n*-bütilityum (2,20 mL, 3,52 mmol, 1,60 M hekzan içerisinde) damla damla eklendi. Karışım 1 saat 0 °C de karıştırıldı. Oluşan karışıma, 8 mL kuru THF içerisinde çözünönen 2-kloro-4,6-bis(dodesiloksi)-1,3,5-triazin (1,70 g, 3,52 mmol) bir şırınga yardımı ile damla damla eklendi. Karışım 0 °C 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edilidi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve ara ürün herhangi bir saflaştırma yapılmadan takip eden basamakta kullanıldı.

Verim: 0,86 g (45 %) Kahverengi sıvı madde.

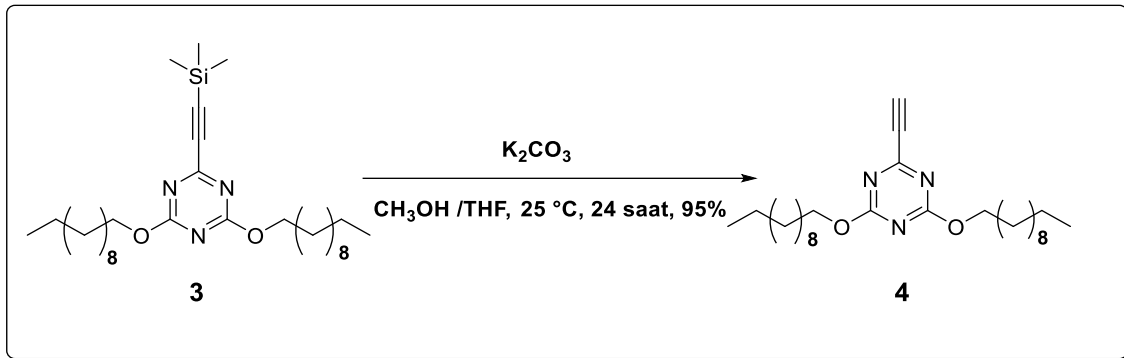
2,4-Bis(dodesiloksi)-6-((trimetilsily)etnil)-1,3,5-triazin (**2**) bileşiğinin yapısı QTOF yöntemi ile aydınlatıldı (Şekil 5. 10).

Q-TOF C₃₂H₅₉N₃O₃Si için hesaplanan [M+H]⁺=546,44 g/mol, bulunan [M+H]⁺=546,40 g/mol.



Şekil 5. 10 Bileşik 2'nin Q-TOF analiz sonucu

5.3 Bileşik 3'ün Sentezi



Şekil 5. 11 Bileşik 3'ün sentez şeması

Reaktifler: 2 Numaralı bileşik	(0,85 g, 1,56 mmol)
Potasyum karbonat	(0,71 g, 5,16 mmol)
MeOH/THF	20 mL (1:1)

2 Numaralı maddeden (0,85 g, 1,56 mmol) alınıp 20 mL 1:1 oranındaki MeOH/THF içerisine çözüldü. Oluşan karışıma (0,71 g, 5,16 mmol) potasyum karbonat eklendikten sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı ve reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (6:1 Hekzan/ Etil asetat).

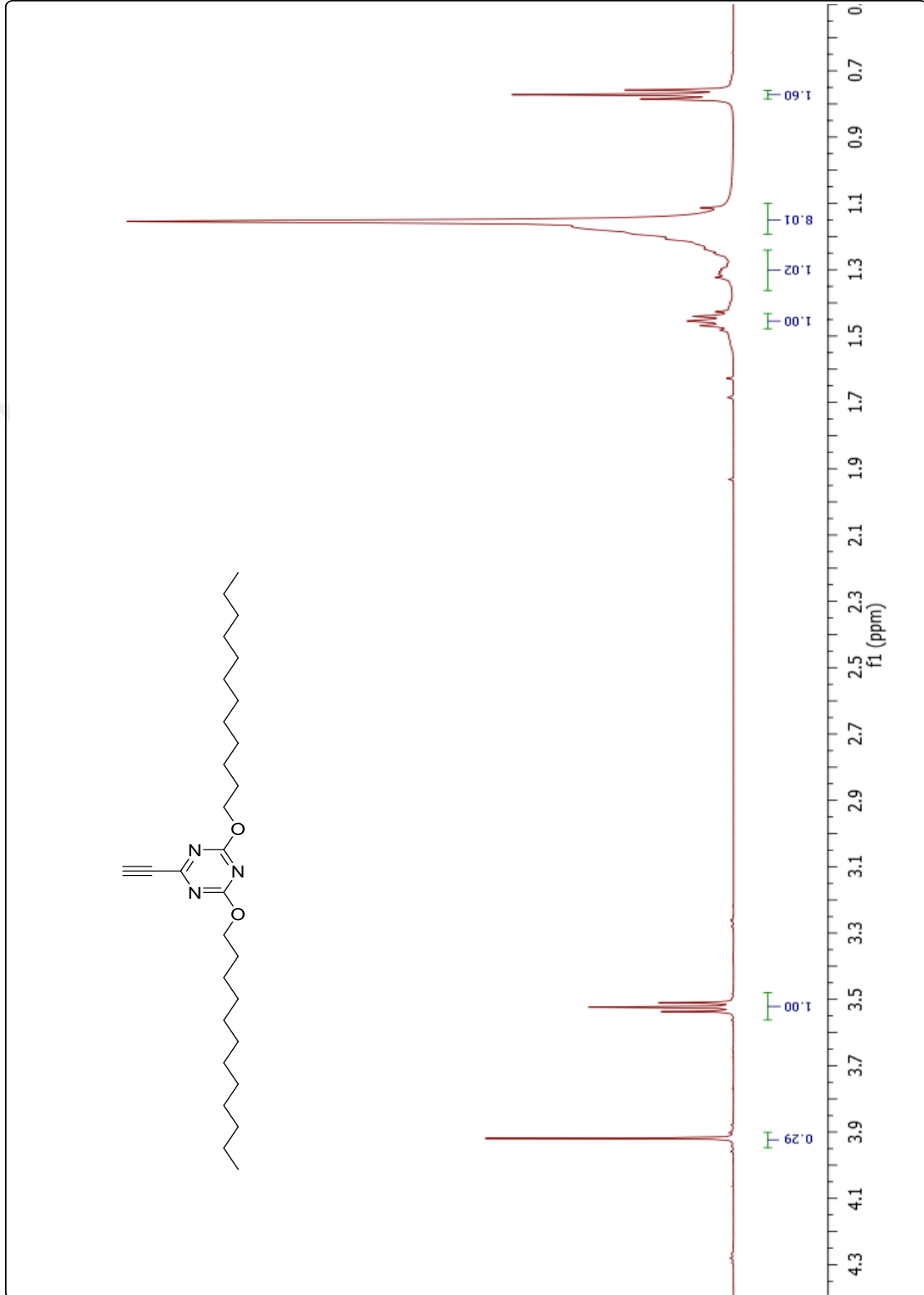
Verim: 0,70 g (95 %) Sarı sıvı madde.

2,4-Bis(dodesiloksi)-6-etinil-1,3,5-triazin (3) bileşiğinin yapısı 1H NMR, ^{13}C NMR ve Q-TOF gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 12, Şekil 5. 13 ve Şekil 5. 14).

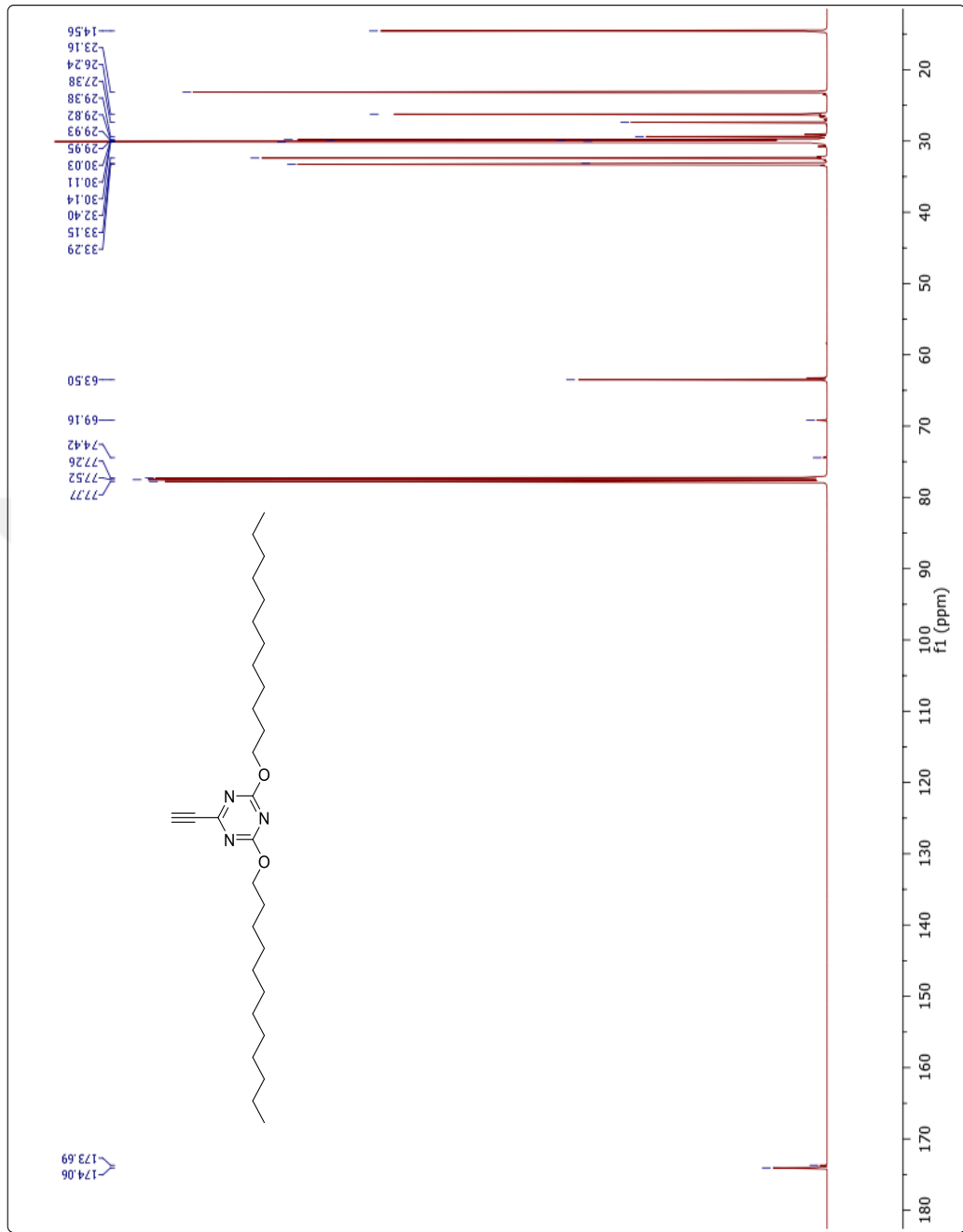
1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 3.92 (s, 1H), 3.52 (t, J = 6.7 Hz, 2H OCH_2), 1.50 – 1.40 (m, 2H CH_2), 1.33 – 1.08 (m, 18H 9 CH_2), 0.77 (t, J = 6.8 Hz, 3H CH_3)

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 174.06 ($O-C_{het}$), 173.69 ($C-C\equiv C$), 74.42($C-C\equiv C$), 69.16 ($C\equiv C-H$), 63.50(OCH_2), 33.29, 33.15, 32.40, 30.14, 30.11, 30.03, 29.95, 29.93, 29.82, 29.38, 27.38, 26.24, 23.16, 14.56.

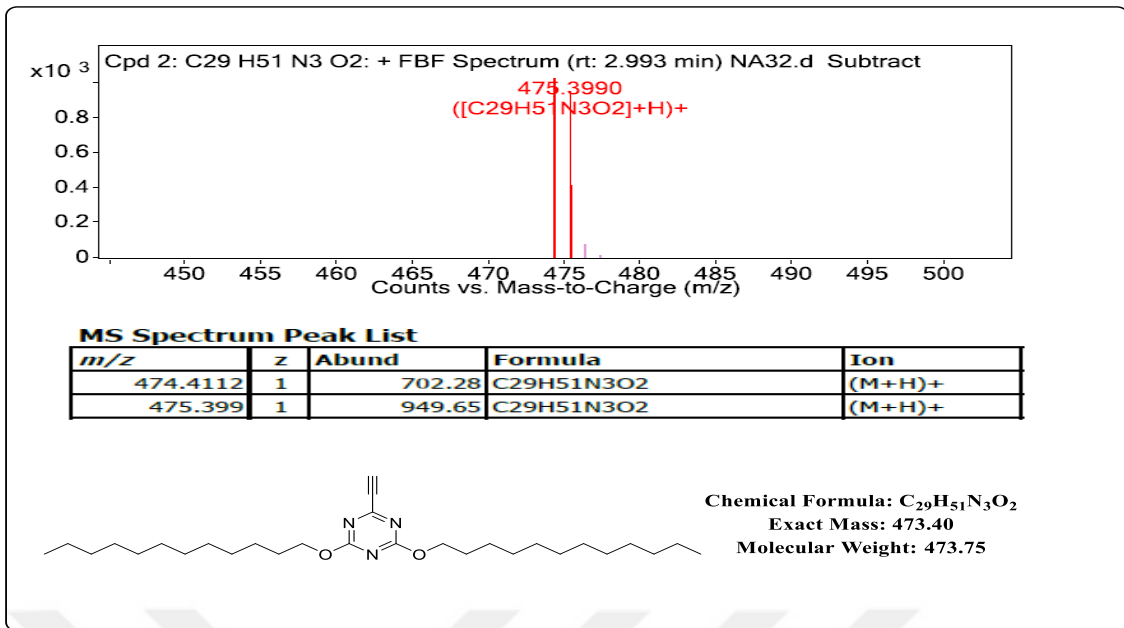
Q-TOF $C_{29}H_{51}N_3O_2$ için hesaplanan $[M+H]^+ = 474,40$ g/mol, bulunan $[M+H]^+ = 474,41$ g/mol



Şekil 5. 12 Bileşik 3'ün 1H NMR spektrumu

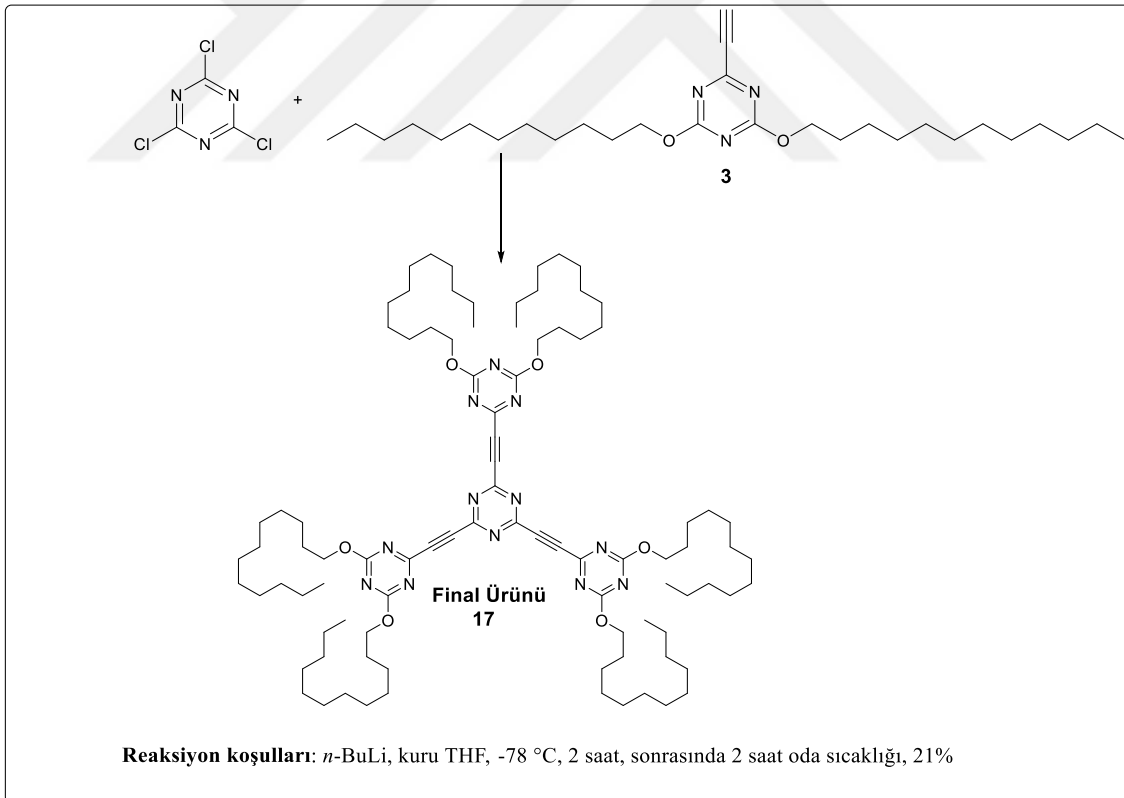


Şekil 5. 13 Bileşik 3'ün ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5. 14 Bileşik 3'ün Q-TOF analiz sonucu

5.4 Bileşik 17' nin (Final) Bileşiğinin Sentezi



Şekil 5. 15 Bileşik 17'nin sentez şeması

Reaktifler: <i>n</i> -Bütillityum	(0,65 mL, 1,05 mmol)
3 Numaralı bileşik	(0,50 g, 1,05 mmol)
TCT	(0,06 g, 0,30 mmol)
Kuru THF	10 mL

2,4-Bis(dodesiloksi)-6-etinil-1,3,5-triazin (0,50 g, 1,05 mmol) 8 mL kuru THF içerisinde çözüldü ve karışım kuru buz/aseton karışımı yardımı ile -78 °C ye getirildi. Oluşan karışıma -78 °C de Argon gazı altında *n*-bütillityum (0,65 mL, 1,05 mmol, 1,6 M hekzan içerisinde) damla damla eklendi. Karışım 1 saat -78 °C de karıştırıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilip 20 dakika karıştırıldıktan sonra tekrar -78 °C ye getirildi ve 2 mL kuru THF içersindeki TCT (0,06 g, 0,30 mmol) argon gazı altında bir şırınga yardımıyla karışıma damla damla eklendi. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilip 2 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışıma 10 mL su ve 10 mL diklorometan eklendi. Organik faz ayrıldı ve sulu faz diklorometan ile (2x10 mL) iki defa yıkandı. Organik fazlar birleştirildikten sonra tuzlu su ile (10 mL) yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (6:1 Hekzan/ Etil asetat).

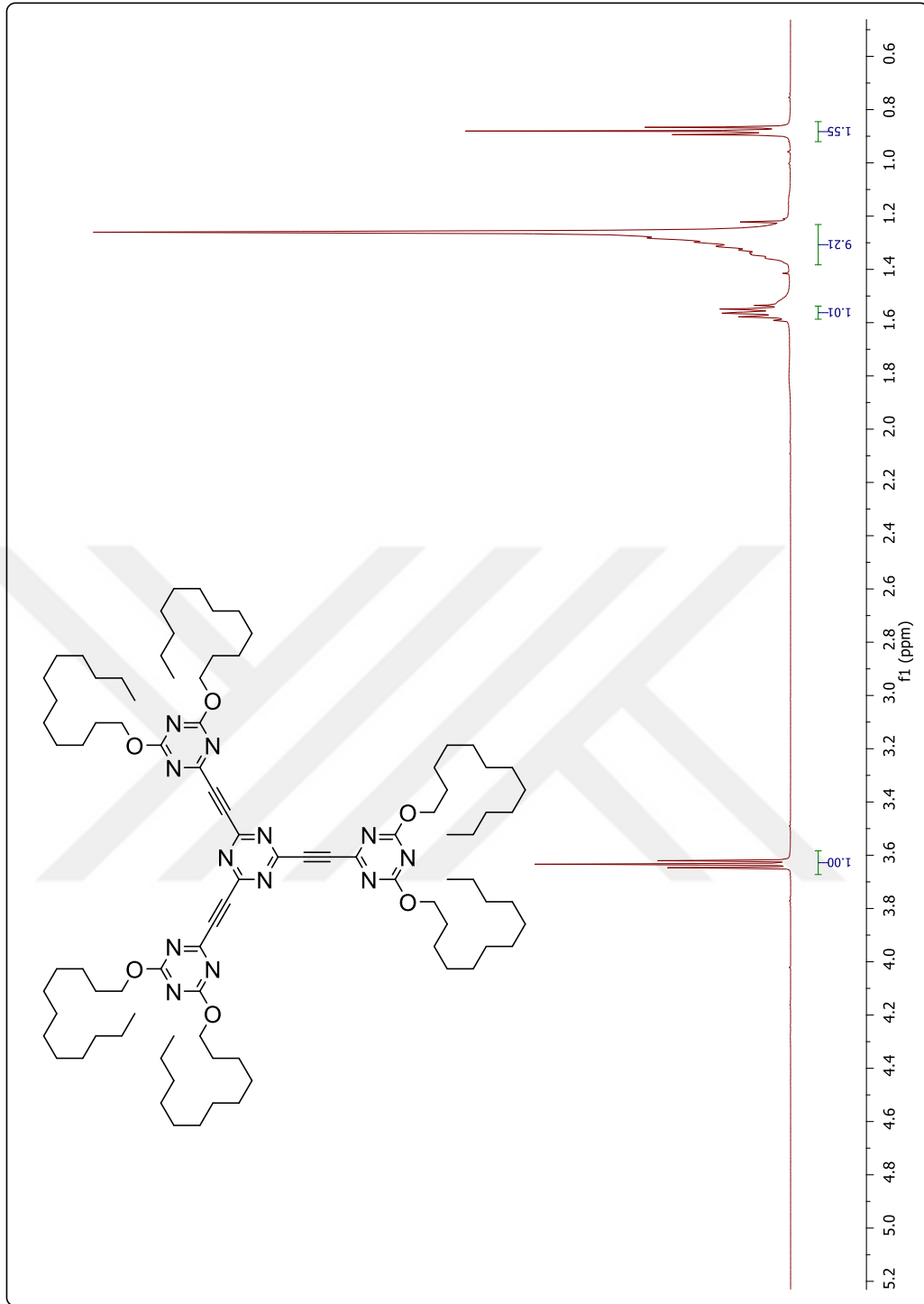
Verim: 0,09 g (21%) Sarımsı katı madde.

2,4,6-Tris((4,6-bis(dodesiloksi)-1,3,5-triazin-2-yl)etinil)-1,3,5-triazin **(17)** numaralı final bileşiğin yapısı ¹H NMR, ¹³C NMR, Q-TOF ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 16, Şekil 5. 17, Şekil 5. 18 ve Şekil 5. 19).

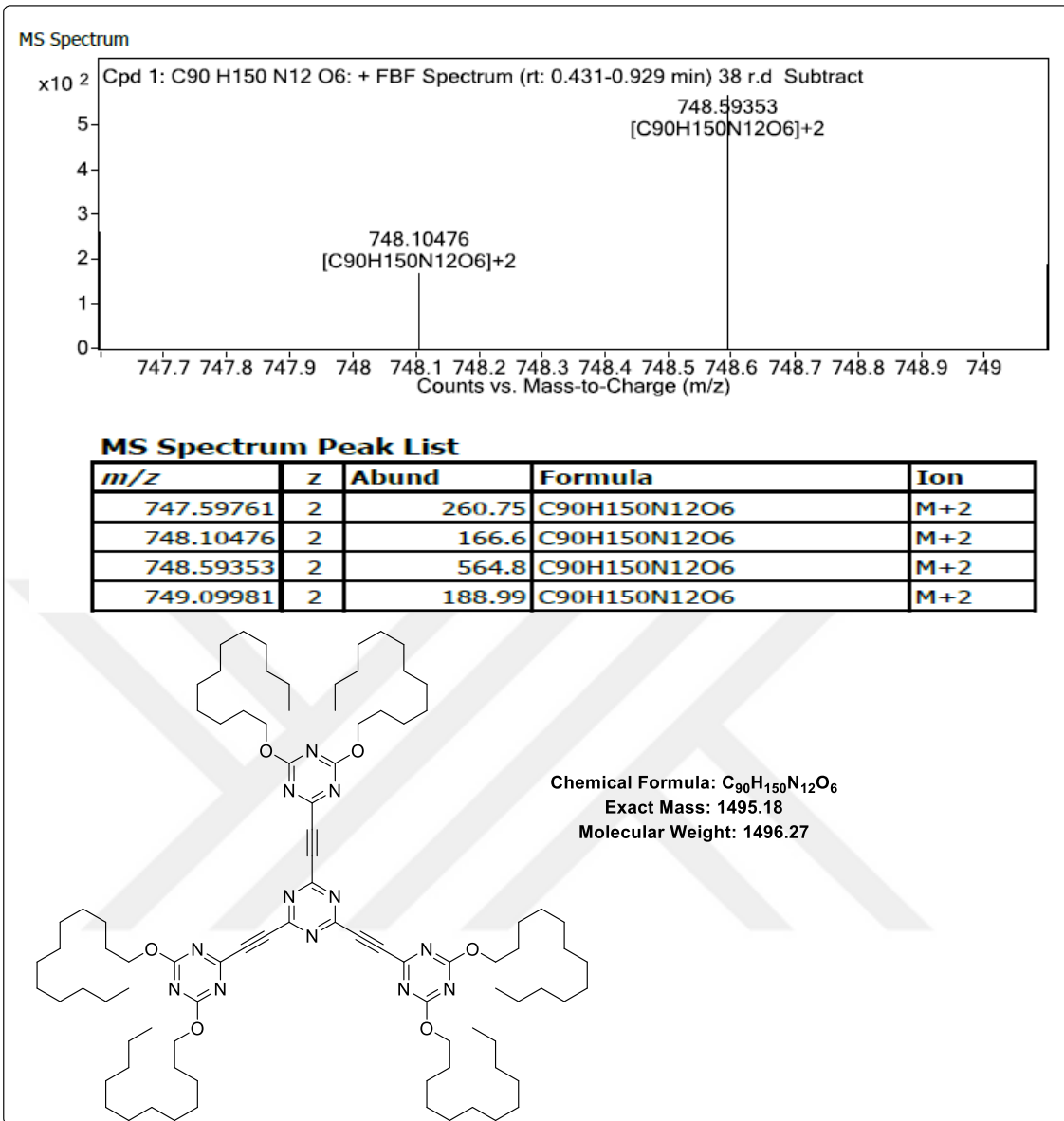
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 3.63 (t, *J* = 6.7 Hz, 12H 6xOCH₂), 1.64 – 1.50 (m, 12H 6xCH₂), 1.44 – 1.22 (m, 108H 54xCH₂), 0.88 (t, *J* = 7.0 Hz, 18H 6xCH₃).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 173.41(6x O-C_{het}), 172.96(3xC-C≡C), 172.43 (3xC-C≡C), 92.85(C≡C), 90.43(C≡C), 68.83(OCH₂), 32.22, 29.95, 29.93, 29.89, 29.84, 29.65, 29.60, 28.94, 26.12, 23.00, 14.42.

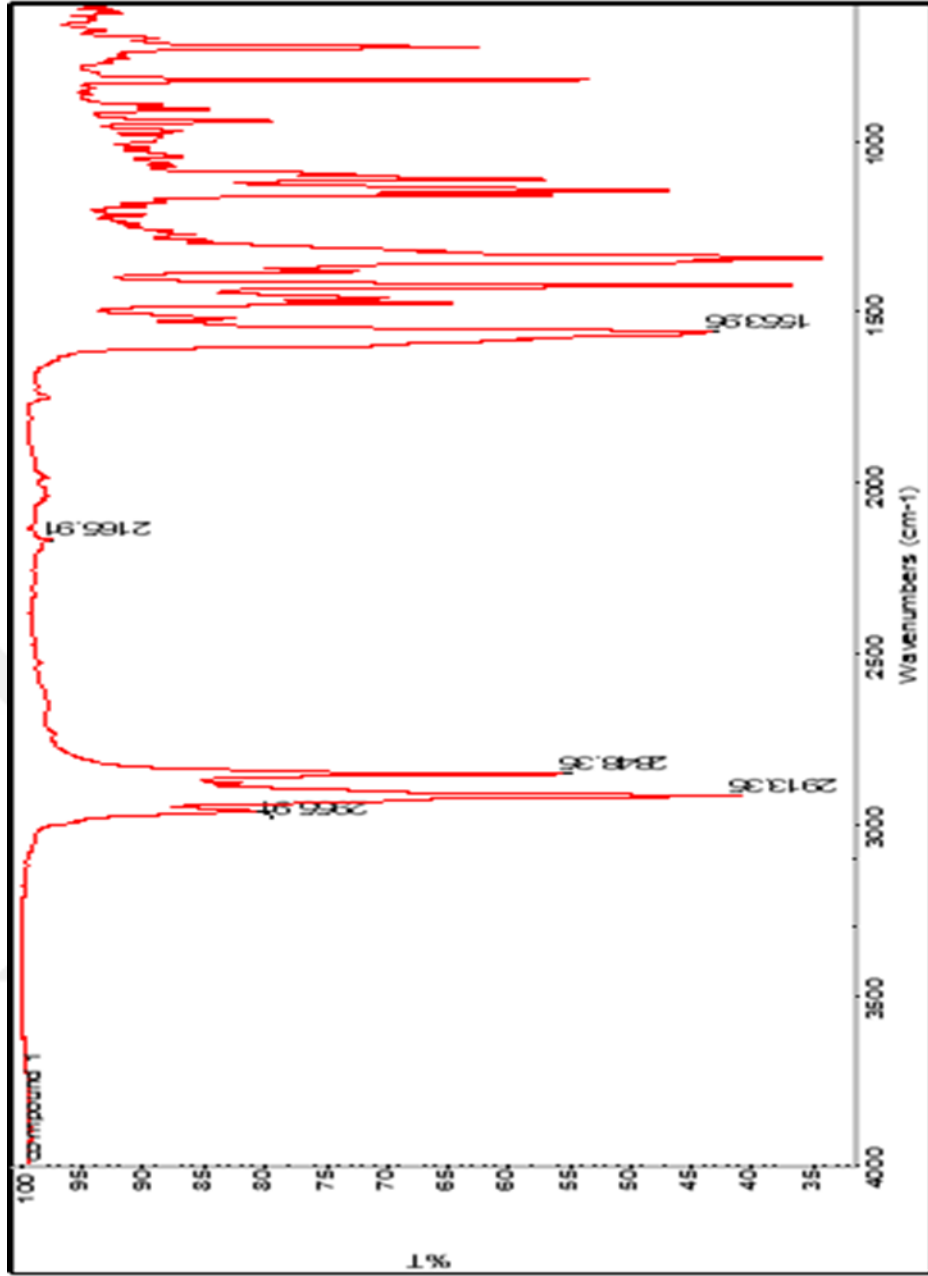
Q-TOF C₉₀H₁₅₀N₁₂O₆ için hesaplanan [M+H]⁺=1496,19 g/mol [M+H]⁺=1496,21 g/mol



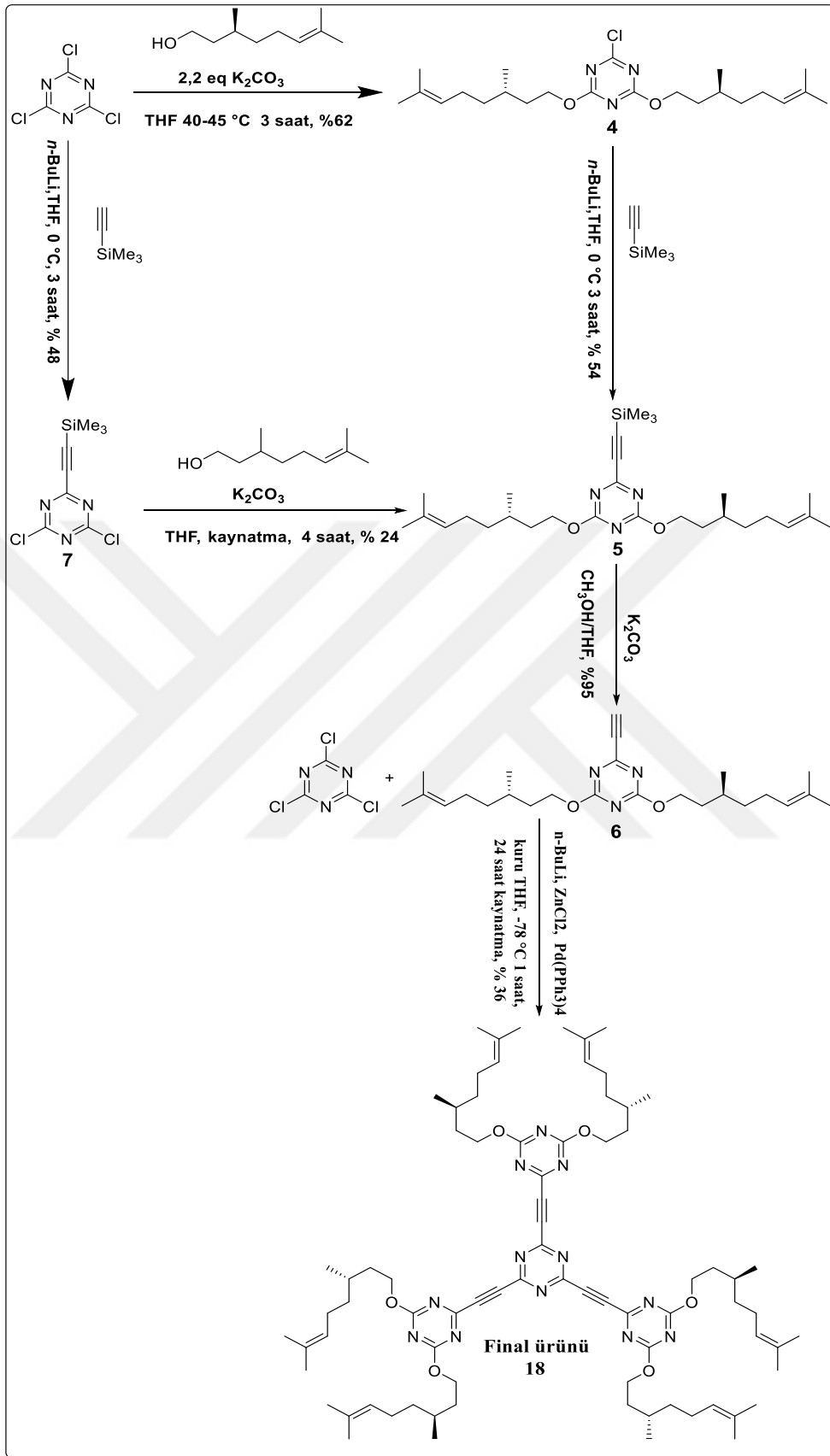
Şekil 5. 16 Bileşik 17'nin (Final) ^1H NMR spektrumu



Şekil 5. 18 Bileşik 17'nin (Final) Q-TOF analiz sonucu

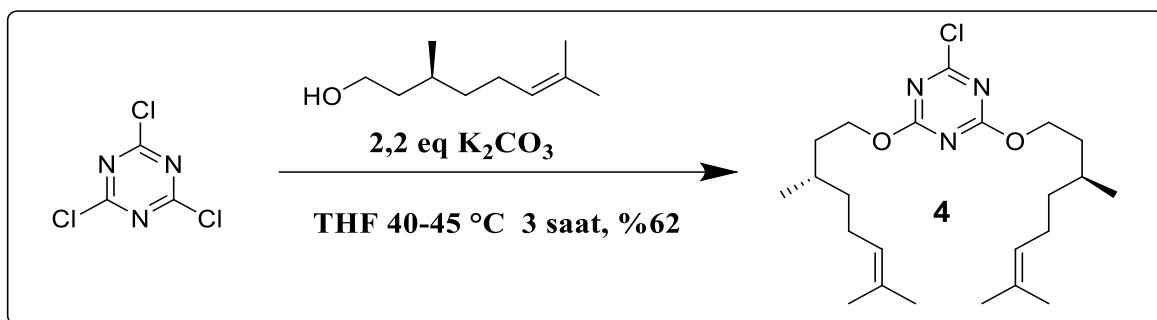


Şekil 5. 19 Bileşik 17'nin (Final) FT-IR spektrumu



Şekil 5. 20 Makromolekül 18'in sentez şeması

5.5 Bileşik 4'ün Sentezi



Şekil 5. 21 Bileşik 4'ün sentez şeması

Reaktifler: TCT	(1,84 g, 10,00 mmol)
(S)-Sitronellol	(3,12 g, 20,00 mmol)
Potasyum karbonat	(3,04 g, 22,00 mmol)
THF	30 mL

2-Kloro-4,6-bis((S)- sitronelliloksi)-1,3,5-triazin (**4**) bileşiği sentezi için, 30 mL THF çözücüsü içersindeki TCT (1,84 g, 10,00 mmol), (S)-sitronellol (3,12 g, 20,00 mmol) potasyum karbonat (3,04 g, 22,00 mmol) karışımı 50 °C de su banyosunda geri soğutucu altında 5 saat karıştırıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilip reaksiyon sonlandırılır. Oluşan karışım etil asetat ile (30 mL) ekstarkte edildi, organikfaz su ile (2x15 mL) iki defa yıkandı ve organikfaz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (19:1 Hekzan/ Etil asetat).

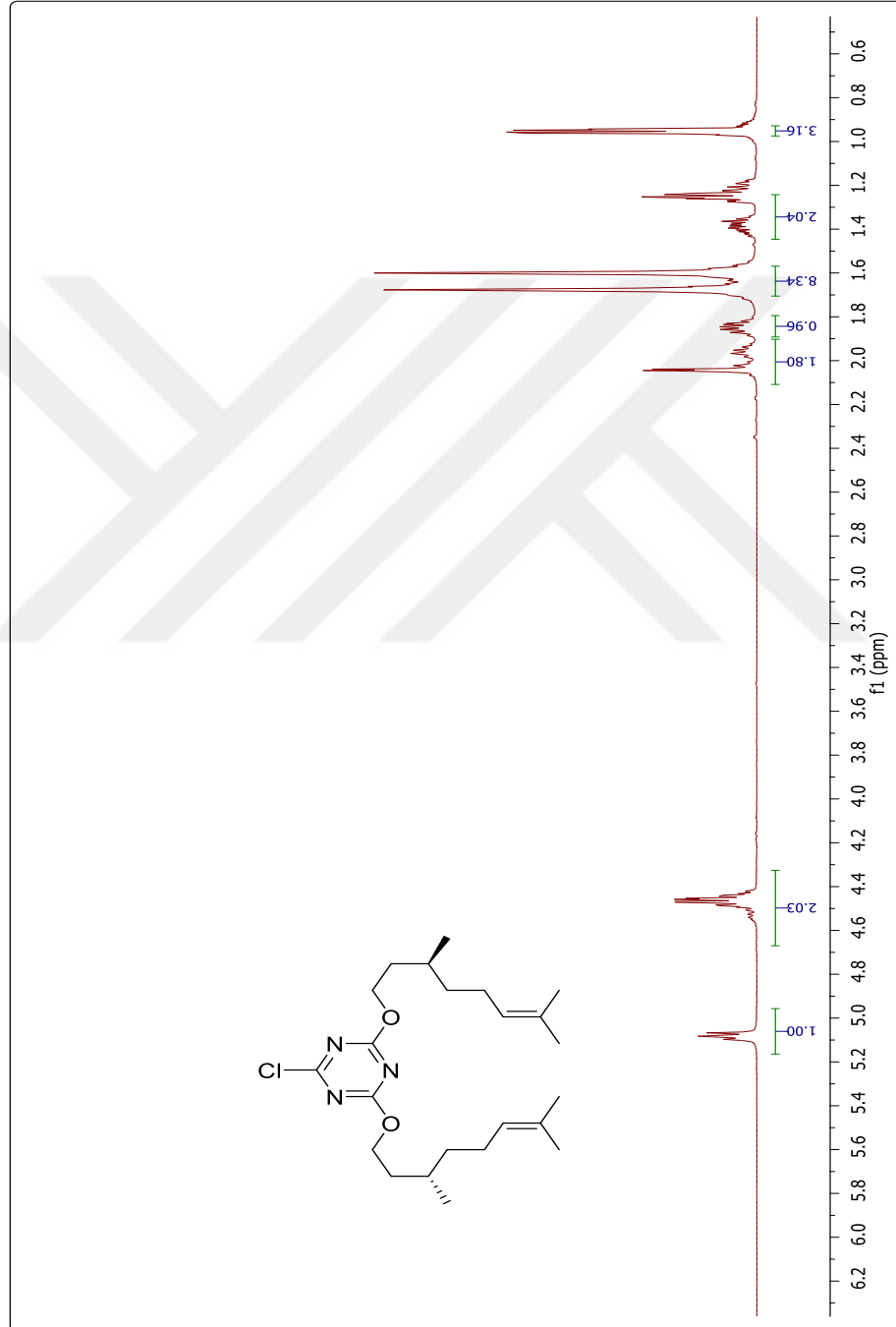
Verim: 2,62 g (% 62) Sarı sıvı madde.

2-Kloro-4,6-bis((S)-sitronelliloksi)-1,3,5-triazin (**4**) numaralı bileşiğin yapısı 1H NMR, ^{13}C NMR ve Q-TOF gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 22, Şekil 5. 23 ve Şekil 5. 24).

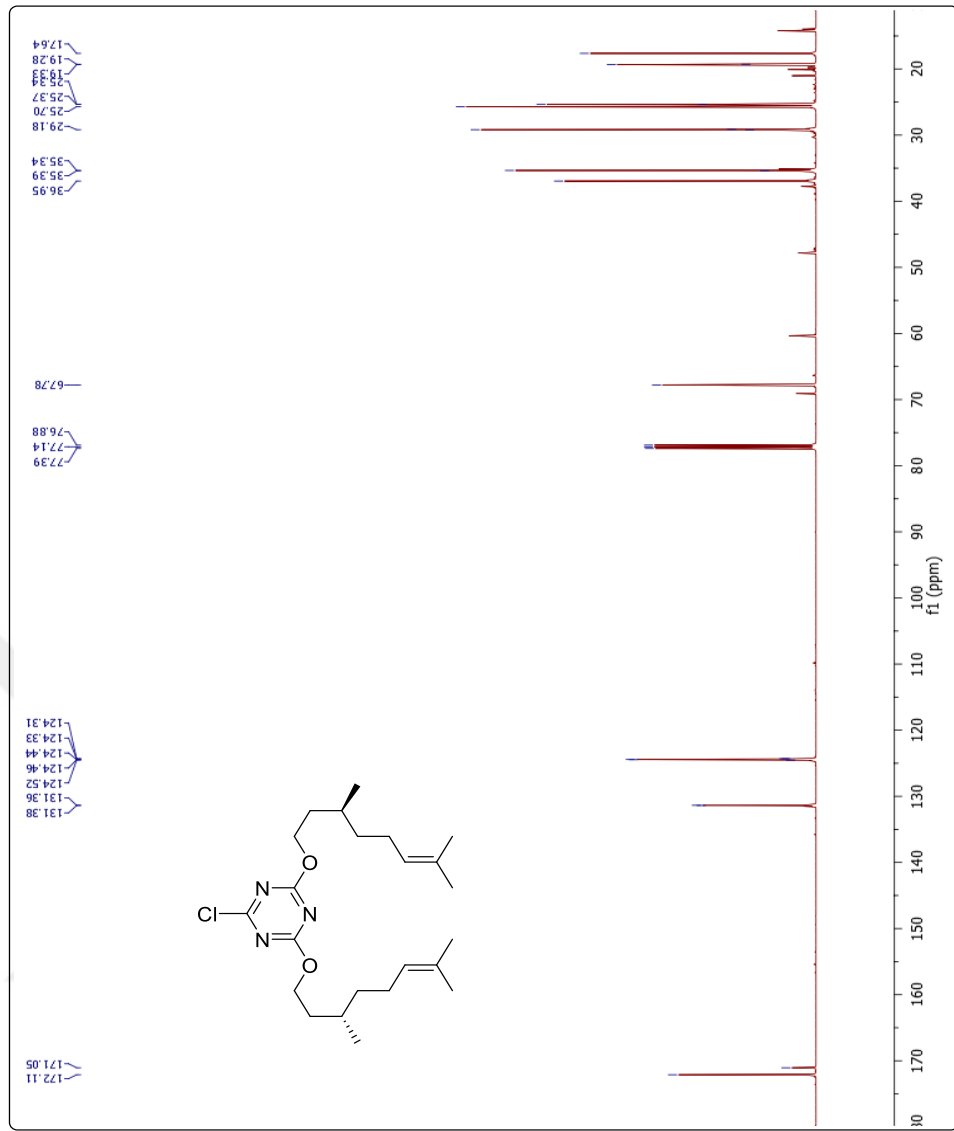
1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 5.16 – 4.96 (m, 1H), 4.67 – 4.33 (m, 2H), 2.11 – 1.90 (m, 2H), 1.89 – 1.79 (m, 1H), 1.71 – 1.57 (m, 8H), 1.45 – 1.24 (m, 2H), 0.97 – 0.93 (m, 3H).

¹³CNMR (126 MHz, CDCl₃) δ 172.11, 171.05, 131.38, 131.36, 124.52, 124.46, 124.44, 124.33, 124.31, 77.39, 77.14, 76.88, 67.78, 36.95, 35.39, 35.34, 29.22, 29.18, 29.13, 25.70, 25.37, 25.34, 19.33, 19.28, 17.64.

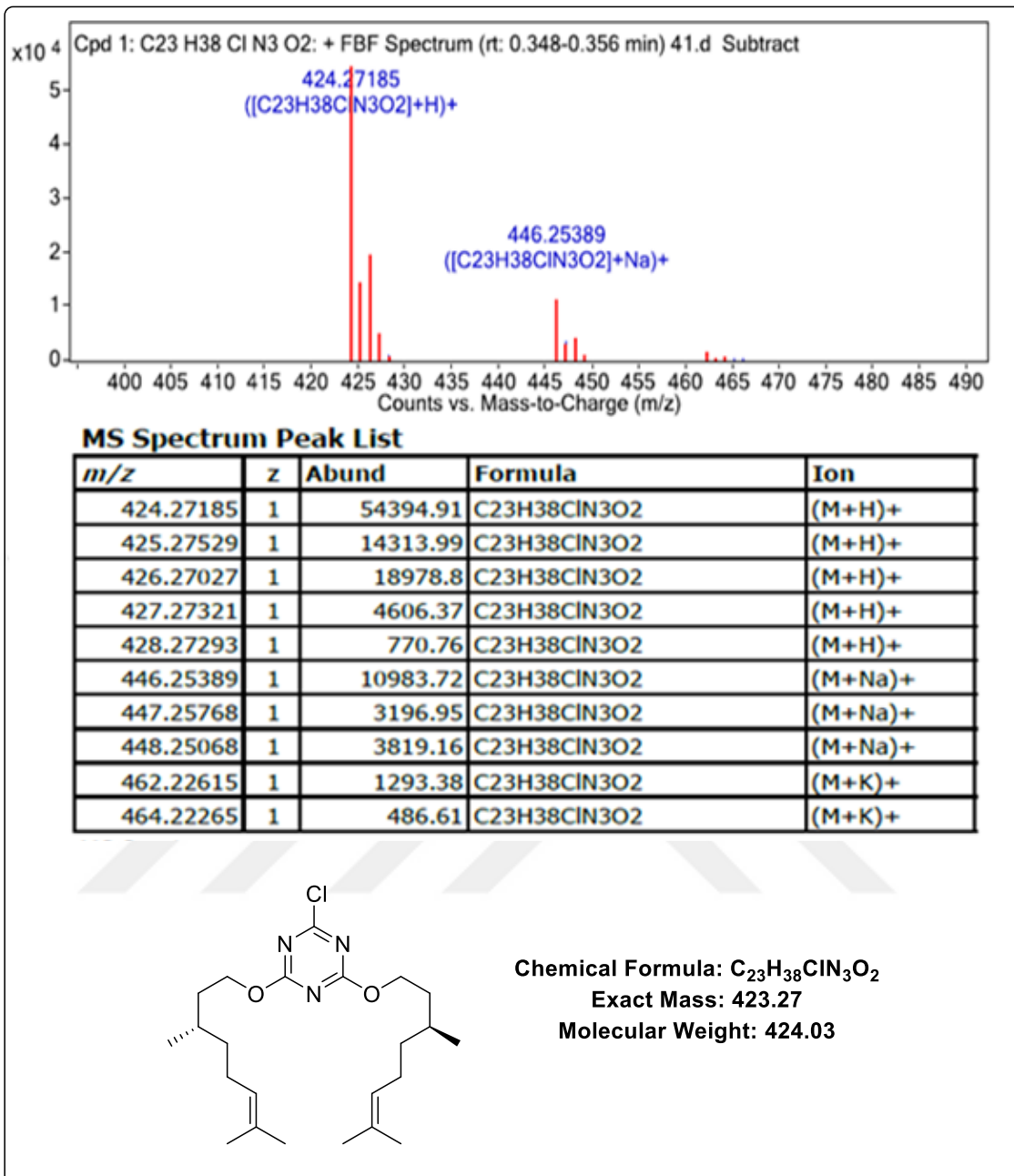
Q-TOF C₂₃H₃₈ClN₃O₂ için hesaplanan [M+H]⁺= 424,27 g/mol bulunan [M+H]⁺= 424,27 g/mol



Şekil 5. 22 Bileşik 4'ün ¹H NMR spektrum

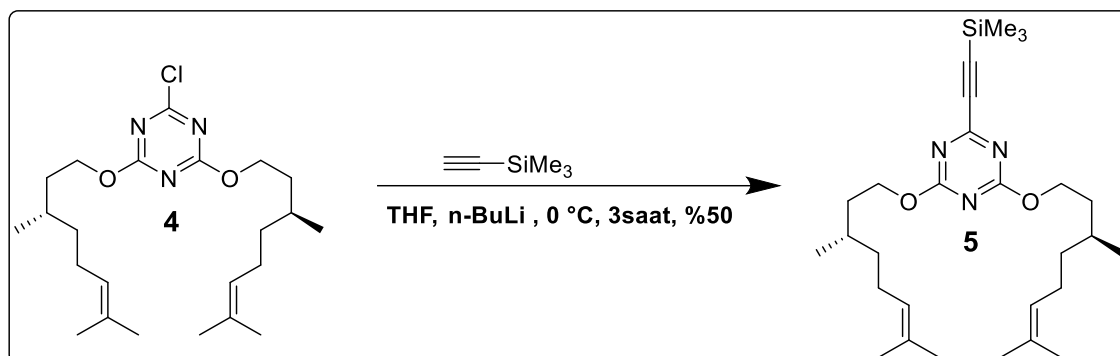


Şekil 5. 23 Bileşik 4'ün ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5. 24 Bileşik 4'ün Q-TOF analiz sonucu

5.6 Bileşik 5'in Sentezi (1.Yöntem)



Şekil 5. 25 Bileşik 5'in sentez şeması (1.yöntem)

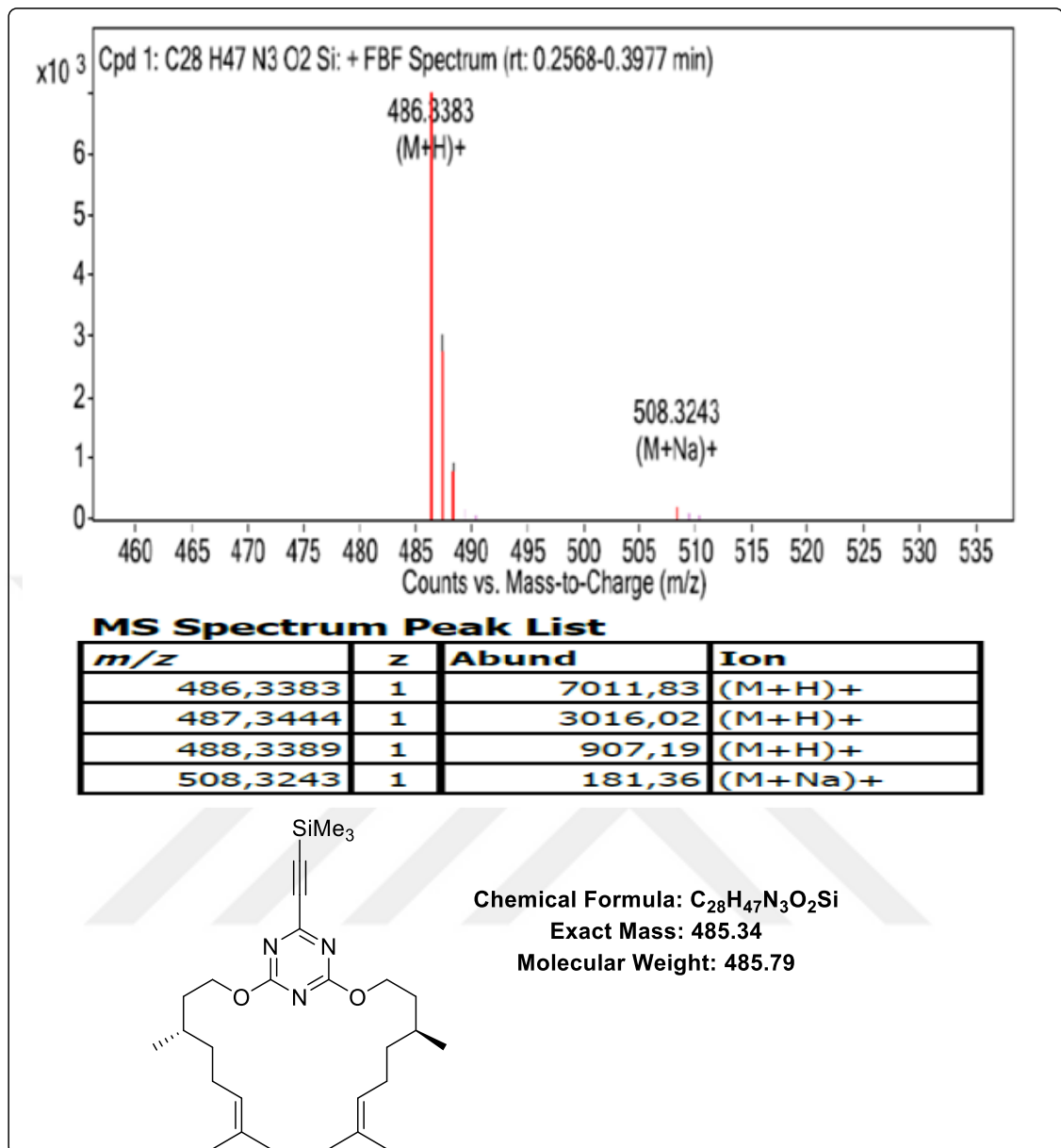
Reaktifler: Trimetilsiliasetilen	(0,35 g, 3,51 mmol)
<i>n</i> -Bütillityum	(2,20 mL, 3,52 mmol)
4 Numaralı bileşik	(1,49 g, 3,52 mmol)
Kuru THF	10 mL

Trimetilsiliasetilen (0,35 g, 3,51 mmol) 3 mL kuru THF içerisinde çözüldü ve karışım tuz/buz karışımı yardımı ile 0 °C ye getirildi. Oluşan karışıma 0 °C de Argon gazı altında *n*-bütillityum (2,20 mL, 3,52 mmol, 1,6 M hekzan içerisinde) damla damla eklendi. Karışım 1 saat 0 °C de karıştırıldı. Oluşan karışıma, 8 mL kuru THF içerisinde çözünönen 2-kloro-4,6-bis(dodesiloksi)-1,3,5-triazin (1,49 g, 3.52 mmol) bir şırınga yardımı ile damla damla eklendi. Karışım 0 °C 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve ara ürün herhangi bir saflaştırma yapılmadan takip eden basamakta kullanıldı.

Verim: 0,85 g (%50) Koyu kahverengi sıvı madde.

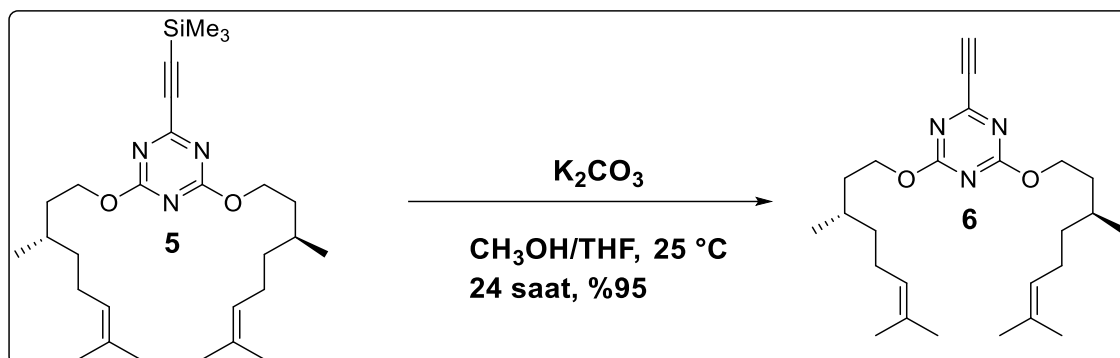
2,4-Bis((S)- citronelliloksi)-6-((trimetilsily)etnil)-1,3,5-triazin (5) bileşiğinin yapısı QTOF yöntemi ile aydınlatıldı (Şekil 5. 26).

Q-TOF C₂₈H₃₇N₃O₂Si için hesaplanan [M+H]⁺= 486,34 g/mol bulunan [M+H]⁺= 486,34 g/mol



Şekil 5. 26 Bileşik 5'in Q-TOF analiz sonucu

5.7 Bileşik 6'nın Sentezi (1.yöntem)



Şekil 5. 27 Bileşik 6'nın sentez şeması (1.yöntem)

Reaktifler: Ara Ürün (5)	(0,69 g, 1,42 mmol)
Potasyum karbonat	(0,22 g 1,56 mmol)
MeOH/THF	20 mL (1:1)

Ara üründen (5) (0,69 g, 1,42 mmol) alınıp 20 mL 1:1 oranındaki MeOH/THF içerisine çözüldü. Oluşan karışıma (0,22 g 1,56 mmol) potasyum karbonat eklendikten sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı ve reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (6:1 Hekzan/ Etil asetat).

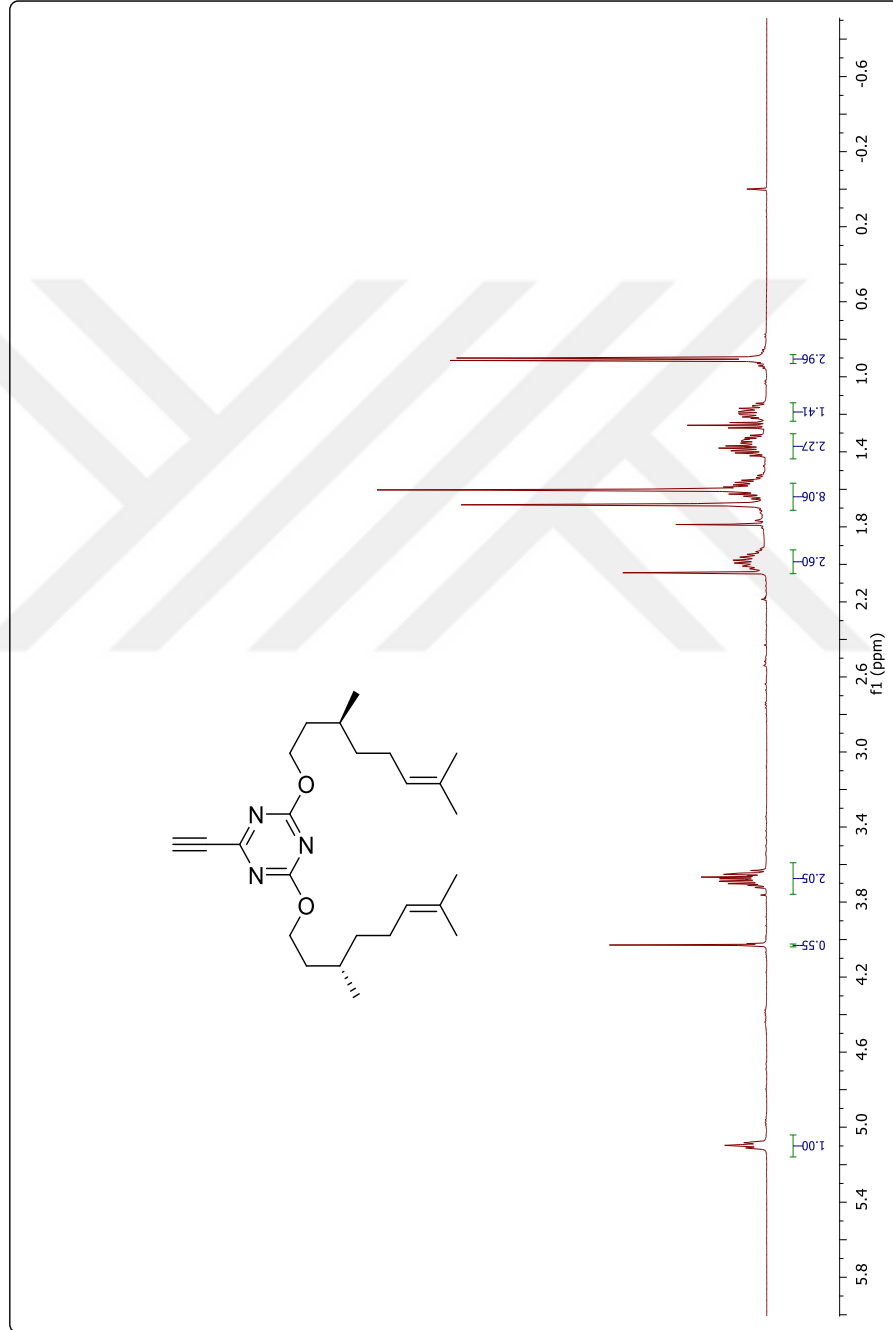
Verim: 0,58 g (%95) Açık sarı sıvı madde.

2,4-Bis((S)- citronelliloksi)-6-etinil-1,3,5-triazin (6) bileşiğinin yapısı ^1H NMR, ^{13}C NMR ve Q-TOF gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 28, Şekil 5. 29 ve Şekil 5. 30).

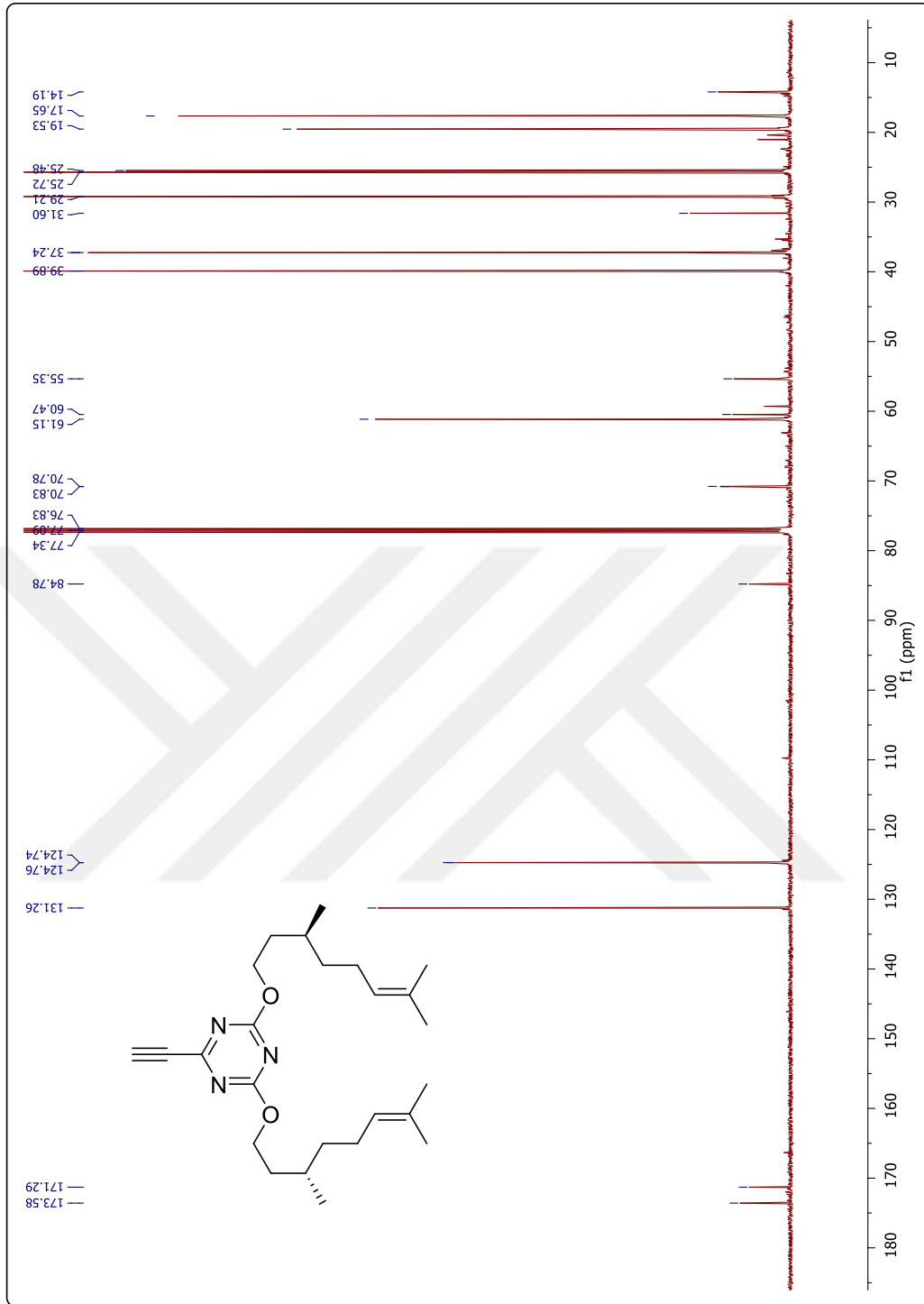
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ .15 – 5.05 (m, 1H), 4.04 – 4.03 (s, 1H), 3.76 – 3.59 (m, 2H), 2.05 – 1.92 (m, 2H), 1.71 – 1.57 (m, 8 H), 1.44 – 1.30 (m, 1H), 1.24 – 1.14 (m, 2 H), 0.93 – 0.88 (m, 3 H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 173.58, 171.29, 131.26, 124.76, 124.74, 84.78, 77.34, 77.09, 76.83, 70.83, 70.78, 61.15, 60.47, 55.35, 39.89, 37.24, 31.60, 29.21, 25.72, 25.48, 19.53, 17.65, 14.19

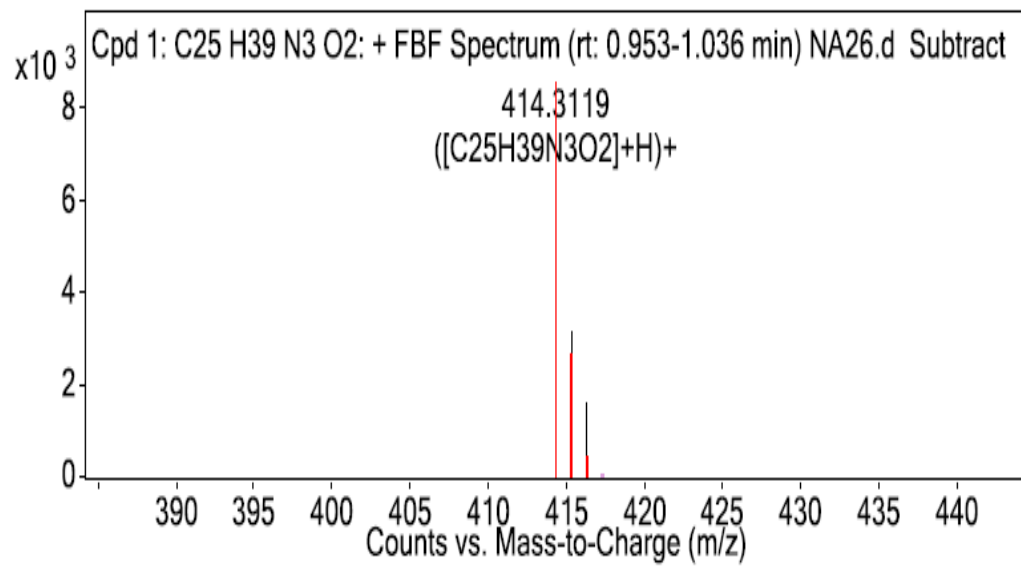
Q-TOF C₂₅H₃₉N₃O₂ için hesaplanan [M+H]⁺= 414,30 g/mol bulunan [M+H]⁺= 414,31 g/mol



Şekil 5. 28 Bileşik 6'nın ¹H NMR spektrumu

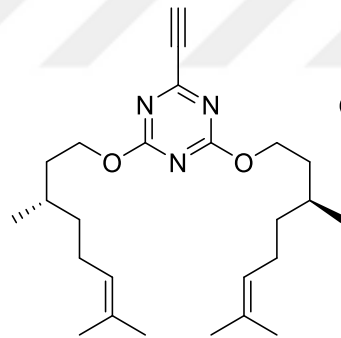


Şekil 5. 29 Bileşik 6'nın ^{13}C NMR spektrumu



MS Spectrum Peak List

m/z	z	Abund	Formula	Ion
414.3119	1	7570.73	C ₂₅ H ₃₉ N ₃ O ₂	(M+H) ⁺
415.3135	1	3146.02	C ₂₅ H ₃₉ N ₃ O ₂	(M+H) ⁺
416.3179	1	1587.85	C ₂₅ H ₃₉ N ₃ O ₂	(M+H) ⁺



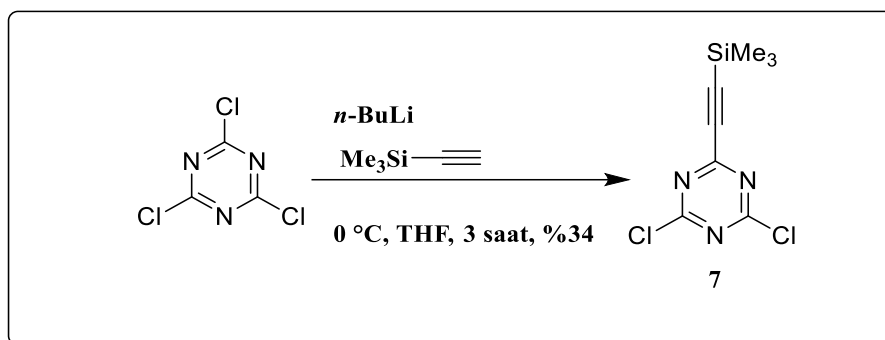
Chemical Formula: C₂₅H₃₉N₃O₂

Exact Mass: 413.30

Molecular Weight: 413.61

Şekil 5. 30 Bileşik 6'nın Q-TOF analiz sonucu

5.8 Bileşik 7' nin Sentezi



Şekil 5. 31 Bileşik 7'nin sentez şeması

Reaktifler: Trimetilsiliasetilen	(1,73 g, 17,60 mmol)
<i>n</i> -Bütillityum	(11,00 mL, 17,60 mmol)
TCT	(3,24 g, 17,50 mmol)
THF	25 mL

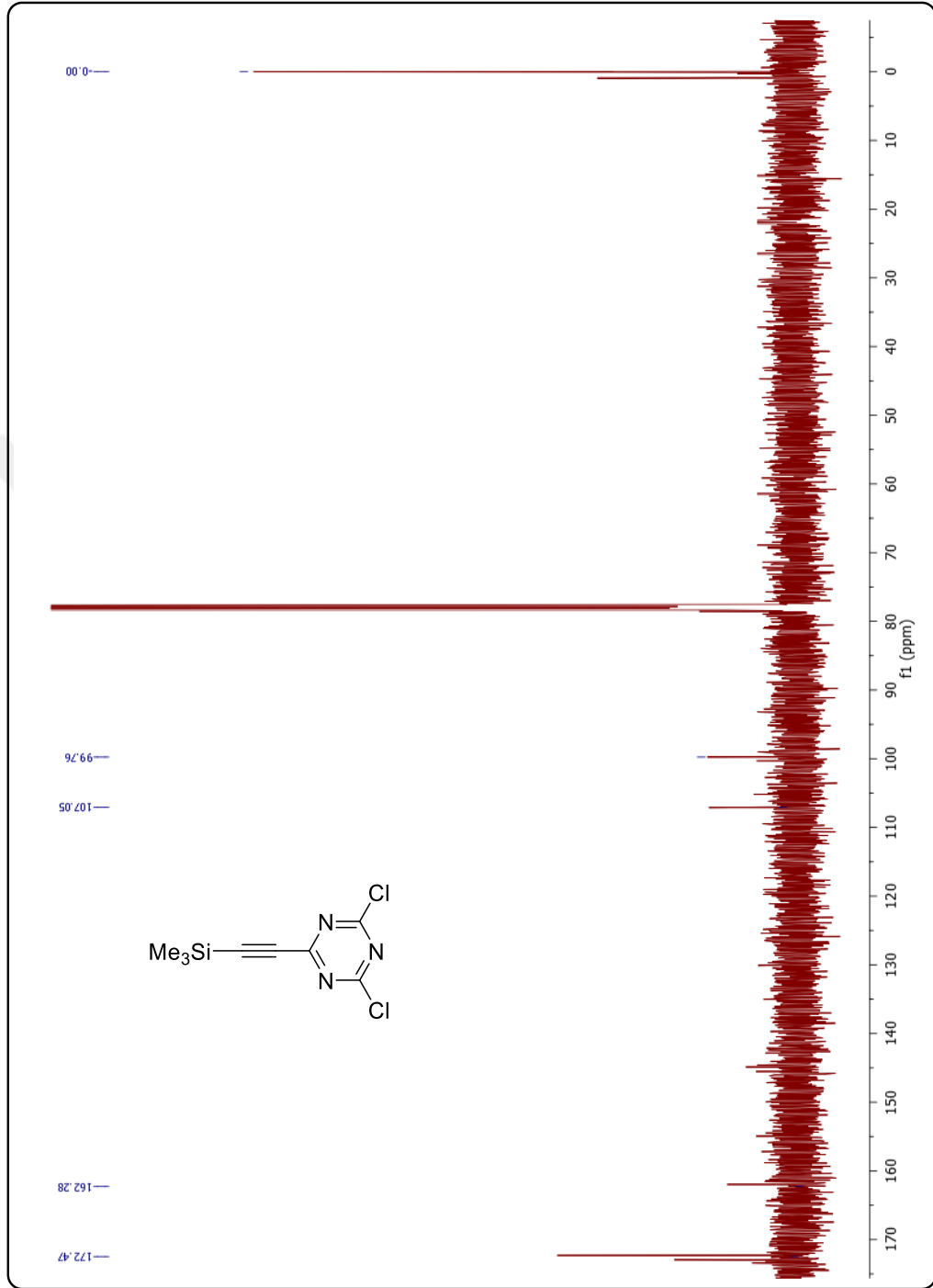
Trimetilsiliasetilen (1,73 g, 17,60 mmol) 15 mL kuru THF içerisinde çözüldü ve karışım tuz/buz karışımı yardımı ile 0 °C ye getirildi. Oluşan karışıma 0 °C de Argon gazı altında *n*-bütillityum (11,00 mL, 17,60 mmol, 1,60 M hekzan içerisinde) damla damla eklendi. Karışım 1 saat 0 °C de karıştırıldı. Oluşan karışıma, 10 mL kuru THF içerisinde çözünönen TCT (3,24 g, 17,50 mmol) bir şırınga yardımı ile damla damla eklendi. Karışım 0 °C'de 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve ara ürün (**7**) herhangi bir saflaştırma yapılmadan takip eden basamakta kullanıldı.

Verim: 1,43 g (%33) Kahverengi sıvı madde.

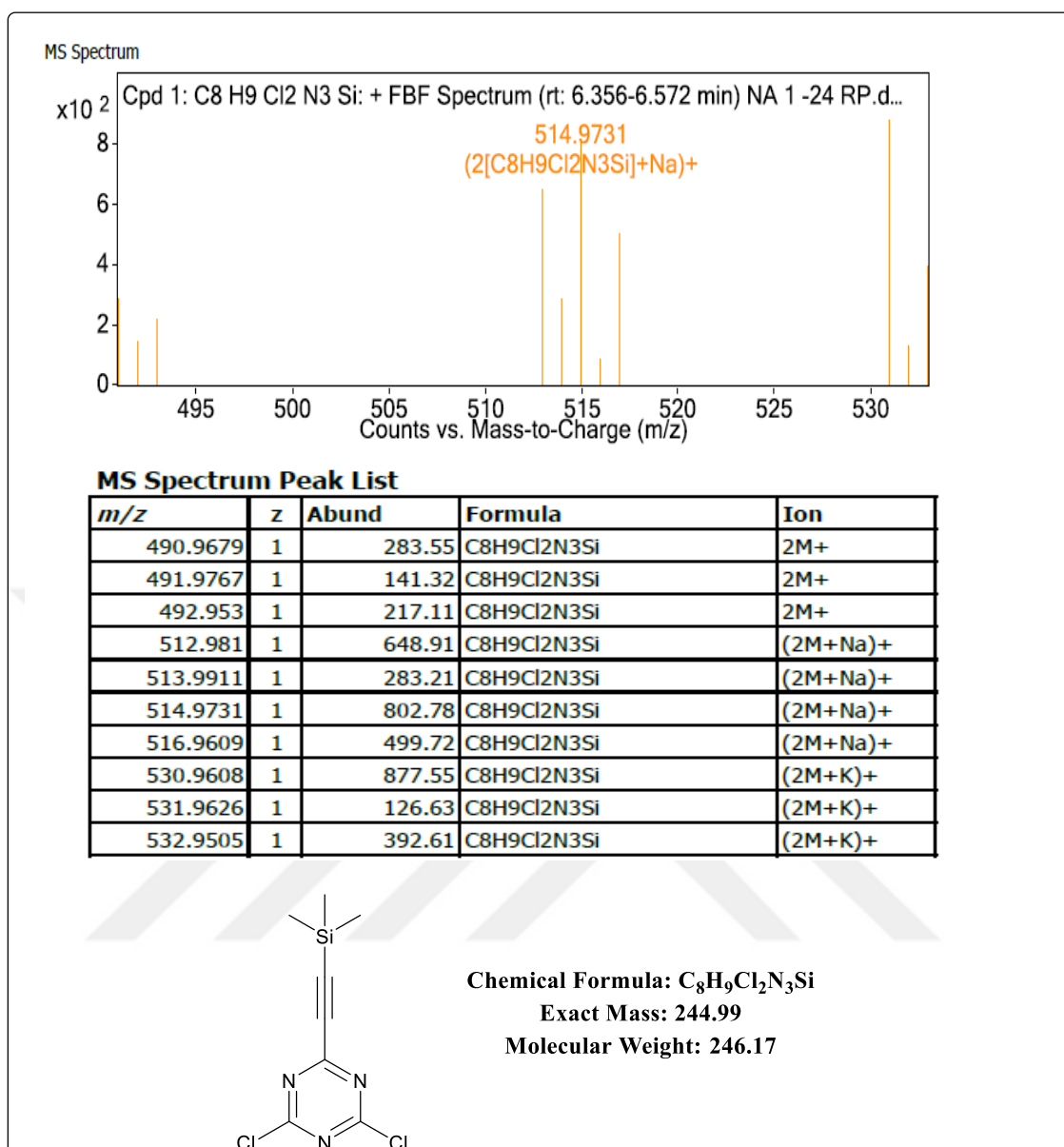
2,4-Dikloro-6-((trimetilsily)etininl)-1,3,5-triazin (**7**) bileşiğinin yapısı ¹³C NMR, FTIR ve QTOF gibi spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı (Şekil 5. 32, Şekil 5. 33 ve Şekil 5. 34).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 172.4, 162.3, 107.0, 99.7, -0.01

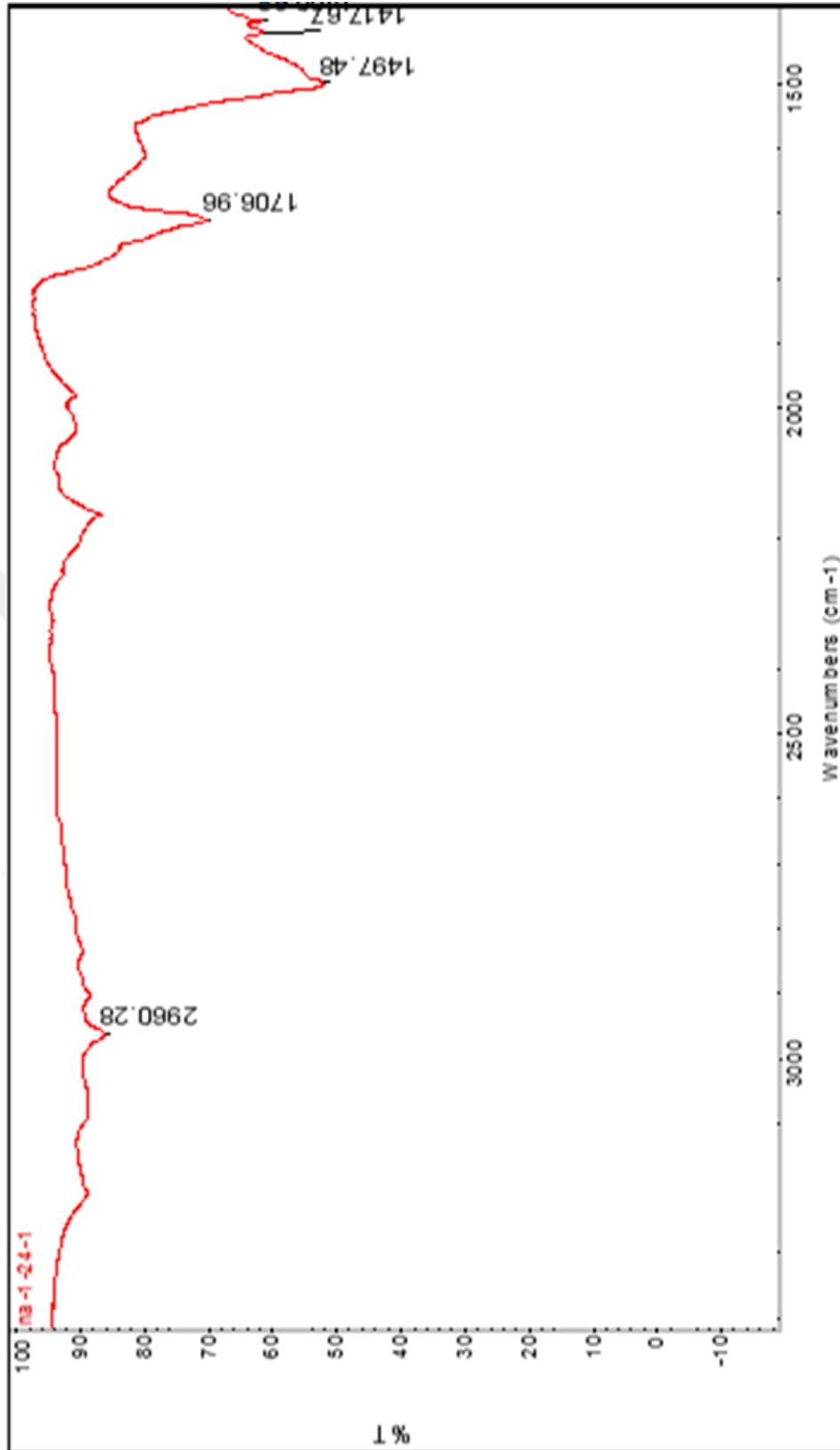
Q-TOF $C_8H_9Cl_2N_3Si$ için hesaplanan $[M+H]^+ = 245,99$ g/mol bulunan $[M+H]^+ = 245,99$ g/mol



Şekil 5. 32 Bileşik 7'nin ^{13}C NMR spektrumu

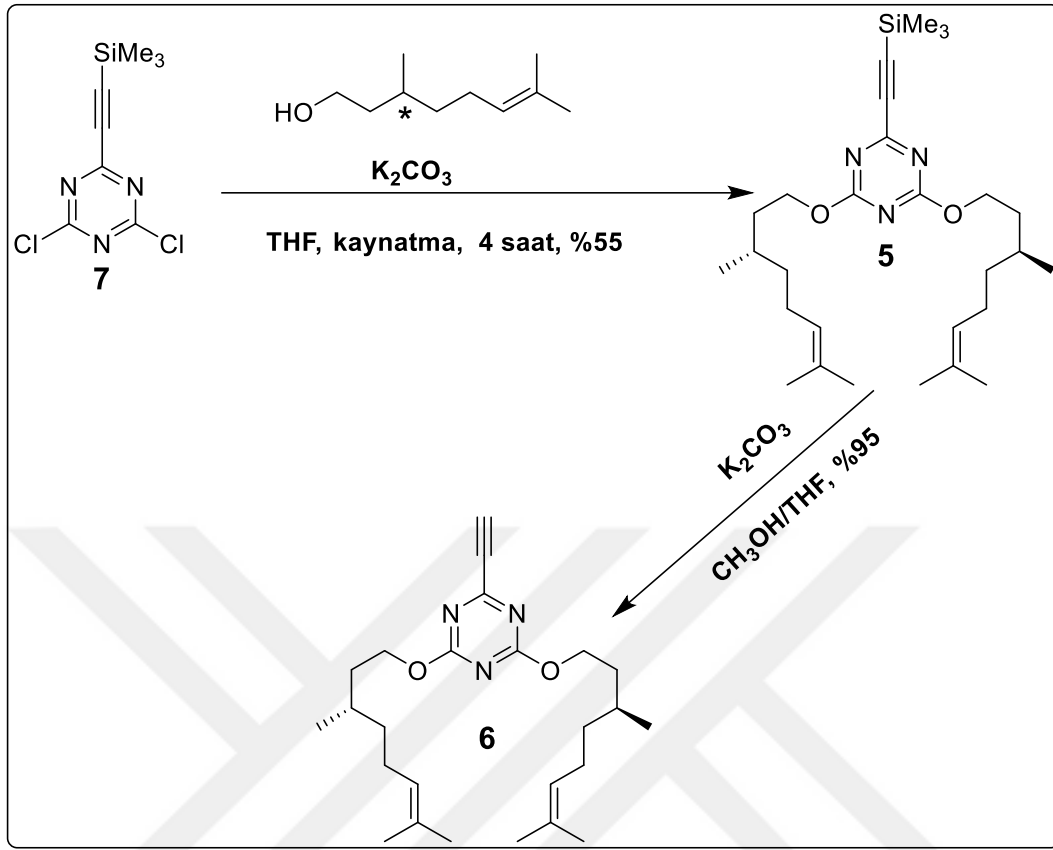


Şekil 5. 33 Bileşik 7'nin Q-TOF analiz sonucu



Şekil 5. 34 Bileşik 7'nin FT-IT spektrumu

5.9 Bileşik 6'nın Sentezi (2. Yöntem)



Şekil 5. 35 Bileşik 6'nın sentez şeması (2.yöntem)

Reaktifler: 1.Basamak

7 Numaralı bileşik	(1,23 g, 5,00 mmol)
(S)-Sitronellol	(1,72 g, 11,00 mmol)
Potasyum karbonat	(1,52 g, 11,00 mmol)
THF	25 mL

2.Basamak

Ara Ürün (5)	(1,39 g, 3,00 mmol)
Potasyum karbonat	(0,46 g, 3,30 mmol)
MeOH/THF	30 mL (1:1)

1.Basamak

25 mL THF çözücüsü içersindeki 2,4-dikloro-6-((trimetilsilyl)etnil)-1,3,5-triazin (1,23 g, 5,00 mmol), (S)-Sitronellol (1,72 g, 11,00 mmol), potasyum karbonat (1,52 g, 11,00 mmol) karışımı 70 °C de su banyosunda geri soğutucu altında 3 saat karıştırıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilip reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve ara ürün (5) herhangi bir saflaştırma yapılmadan takip eden basamakta kullanıldı.

2.Basamak

Oluşan ara üründen (5) (1,39 g, 3,00 mmol) alınıp 30 mL 1:1 oranındaki MeOH/THF içerisine çözüldü. Oluşan karışıma (0,46 g, 3,30 mmol) potasyum karbonat eklendikten sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı ve reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (6:1 Hekzan/ Etil asetat).

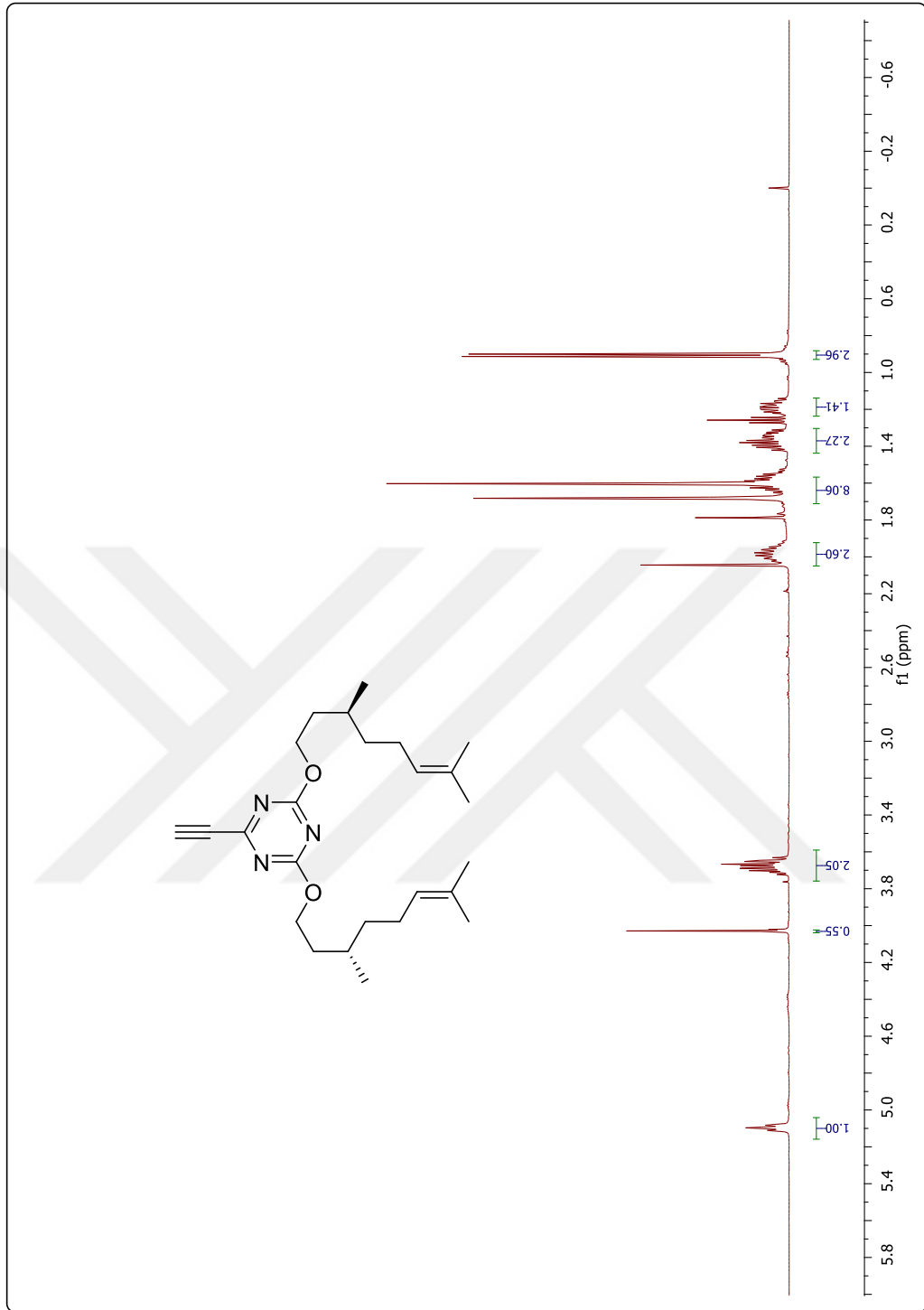
Verim: 0,65 g % 47 Sarı sıvımsı madde.

2,4-Bis((S)- sitronelliloksi)-6-etnil-1,3,5-triazin (6) numaralı bileşiğin yapısı ¹H NMR, ¹³C NMR ve Q-TOF gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 36, Şekil 5. 37 ve Şekil 5. 38).

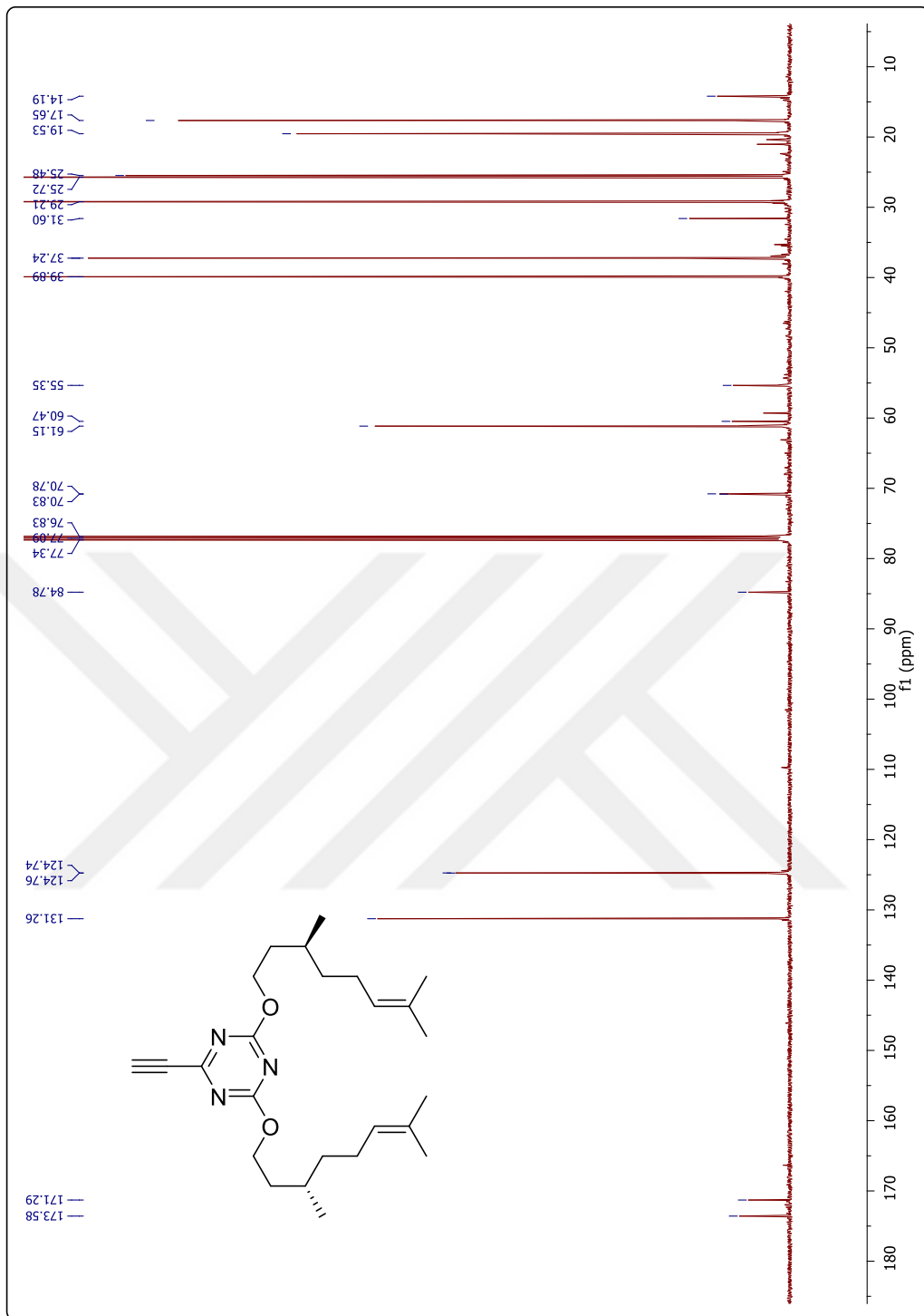
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.15 – 5.05 (m, 1H), 4.04 – 4.03 (s, 1H), 3.76 – 3.59 (m, 2H), 2.05 – 1.92 (m, 2H), 1.71 – 1.57 (m, 8 H), 1.44 – 1.30 (m, 1H), 1.24 – 1.14 (m, 2 H), 0.93 – 0.88 (m, 3 H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 173.58, 171.29, 131.26, 124.76, 124.74, 84.78, 77.34, 77.09, 76.83, 70.83, 70.78, 61.15, 60.47, 55.35, 39.89, 37.24, 31.60, 29.21, 25.72, 25.48, 19.53, 17.65, 14.19

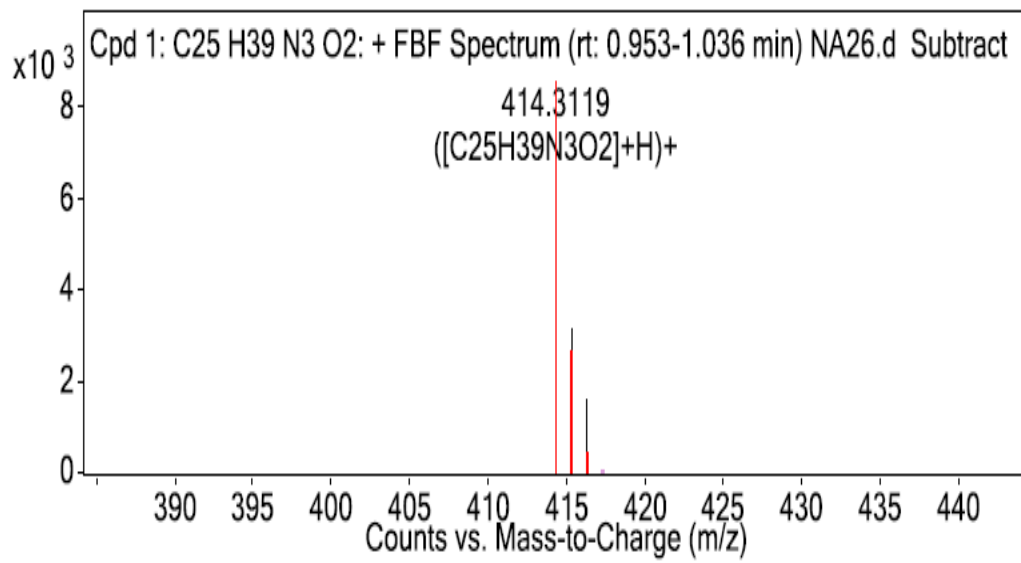
Q-TOF C₂₅H₃₉N₃O₂ için hesaplanan [M+H]⁺= 414,30 g/mol bulunan [M+H]⁺= 414,31 g/mol



Şekil 5. 36 Bileşik **6'**'nin ^1H NMR spektrumu

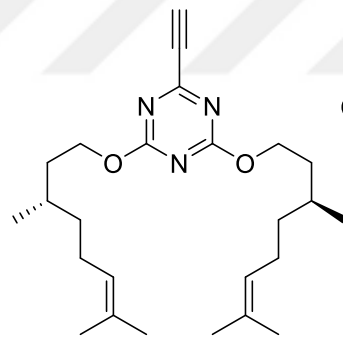


Şekil 5. 37 Bileşik 6'nın ^{13}C NMR spektrumu



MS Spectrum Peak List

m/z	z	Abund	Formula	Ion
414.3119	1	7570.73	C ₂₅ H ₃₉ N ₃ O ₂	(M+H)+
415.3135	1	3146.02	C ₂₅ H ₃₉ N ₃ O ₂	(M+H)+
416.3179	1	1587.85	C ₂₅ H ₃₉ N ₃ O ₂	(M+H)+



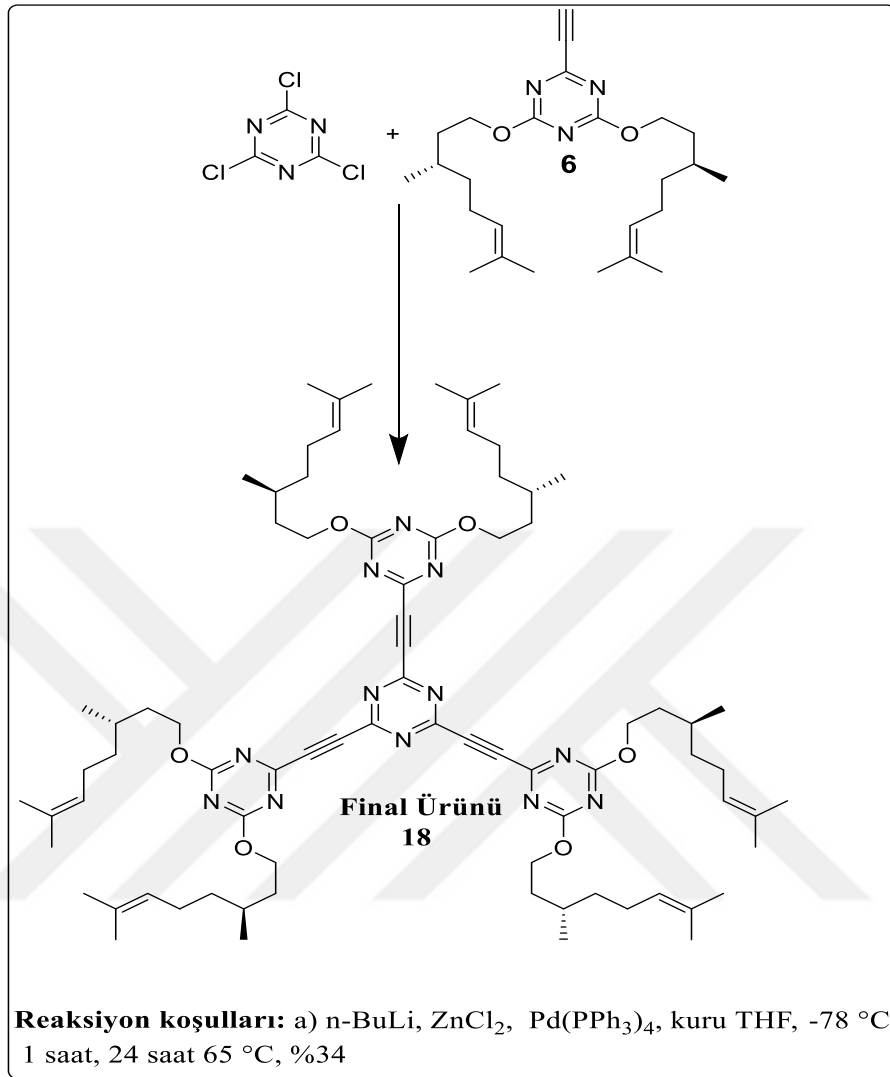
Chemical Formula: C₂₅H₃₉N₃O₂

Exact Mass: 413.30

Molecular Weight: 413.61

Şekil 5. 38 Bileşik 6'nın Q-TOF analiz sonucu

5.10 Bileşik 18'in (Final) Sentezi



Şekil 5. 39 Bileşik 18'in sentez şeması

Reaktifler: <i>n</i> -Bütillityum	(0,45 mL, 1,20 mmol)
Çinko (II) Klorür	(0,16 g, 1,20 mmol)
6 Numaralı Bileşik	(0,41 g, 1,00 mmol)
TCT	(55,00 mg, 0,30 mmol)
Pd(PPh ₃) ₄	(17,00 mg, % 5 eq)
Kuru THF	20 mL

2,4-Bis((S)-sitronelliloksi)-6-etinil-1,3,5-triazine (0,41 g, 1,00 mmol) 5 mL kuru THF içerisinde çözöldü. Oluşan çözelti kurubuz/aseton yardımı ile -78 °C ye getirilip, argon gazı altında bir şırınga yardımı ile alınan *n*-Bütillityum (0,45 mL, 2,70 M Toluen içerisinde) damla damla eklendi, daha sonra karışıma bir şırınga yardımı ile ZnCl₂ (0,16 g, 0,44 mmol) içeren 5 mL THF çözeltisi damla damla eklendi ve oluşan karışım -78 °C de 1 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi. Oda sıcaklığında karışıma, TCT (55,00 mg, 0,30 mmol) ve Pd(PPh₃)₄ (17,00 mg, % 5 eq) içeren 10 mL THF çözeltisi bir şırınga yardımı ile karışıma damla damla eklendi ve karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 65 °C de 24 saat karıştırıldı, reaksiyon oda sıcaklığına getirildikten sonra sonlandırıldı. Organik çözücü uçuruldu ve ham madde kloroform ile (20 mL) ekstrakte edildi ve su ile (2x10mL) iki defa yıkandıktan sonra organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (6:1 Hekzan/ Etil asetat) .

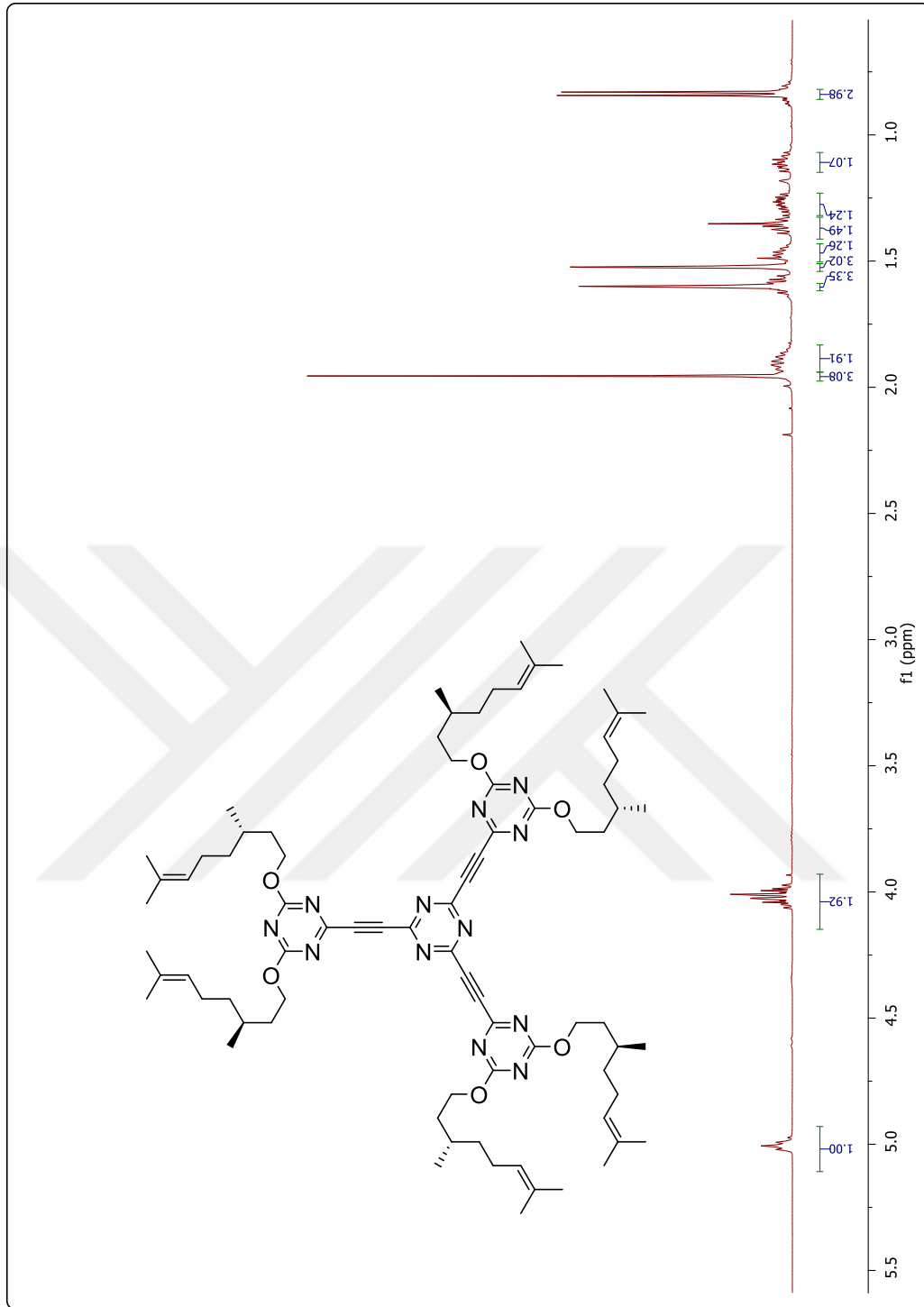
Verim: 45,00 mg (% 34) Sarı sıvı madde.

2,4,6-Tris((4,6-bis((S)-sitronelliloksi)-1,3,5-triazin-2-il)etinil)-1,3,5-triazine **(18)** numaralı final bileşğin yapısı ¹H NMR ,¹³C NMR, Q-TOF ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 40, Şekil 5. 41, Şekil 5. 42 ve Şekil 5. 43).

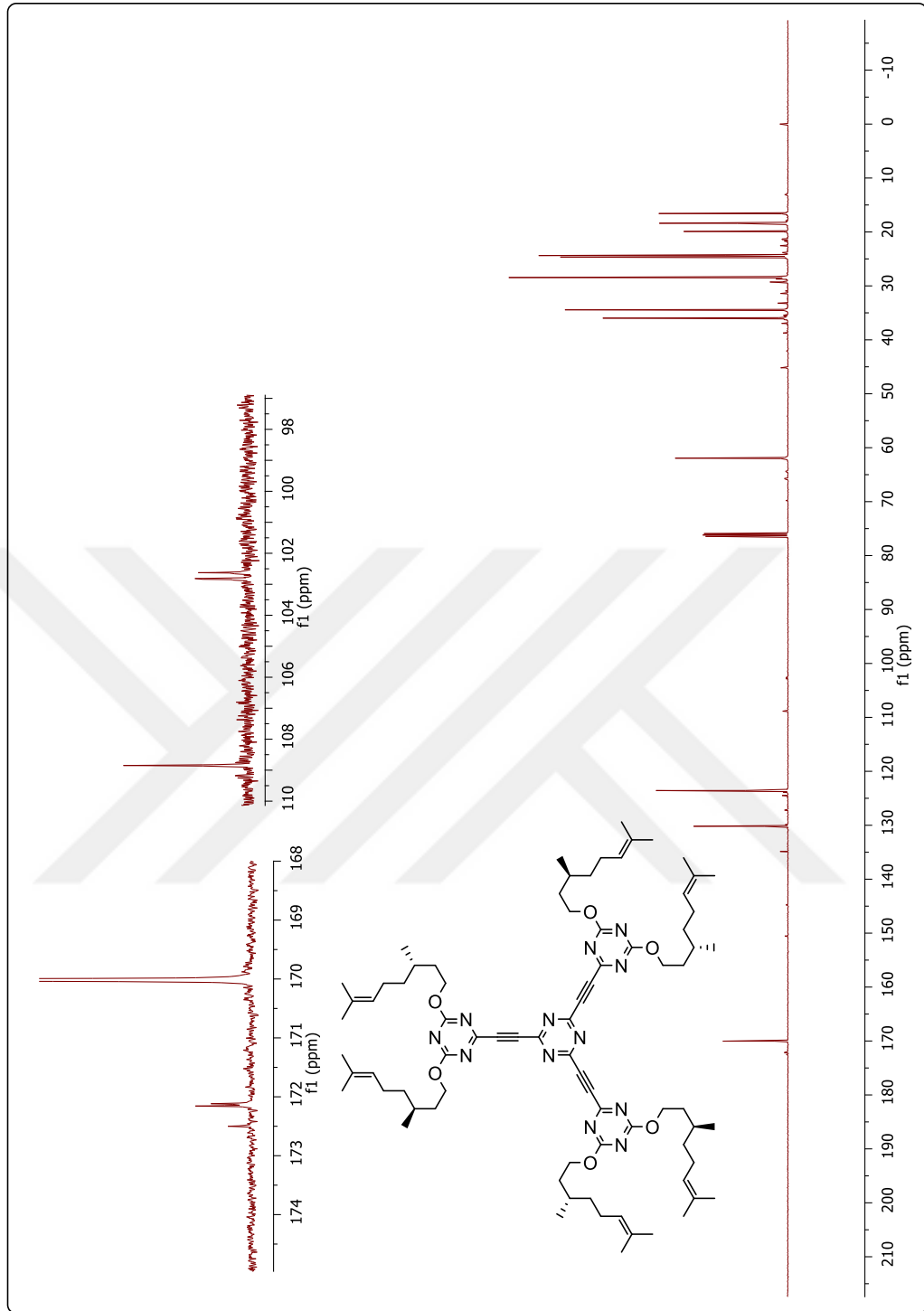
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 5.11 – 4.93 (m, 1H), 4.15 – 3.93 (m, 2H), 1.98-1.89 (m, 2H), 1.64 – 1.47 (m, 8H), 1.38 – 1.26 (m, 2H), 1.15 – 1.06 (m, 1H), 0.83 (dd, *J* = 7.8, 4.1 Hz, 3H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 172.5, 172.1, 170.0, 130.1, 123.7, 108.9, 102.6, 76.4, 76.1, 75.9, 61.9, 35.9, 28.4, 24.6, 24.3, 19.9, 18.3, 16.5.

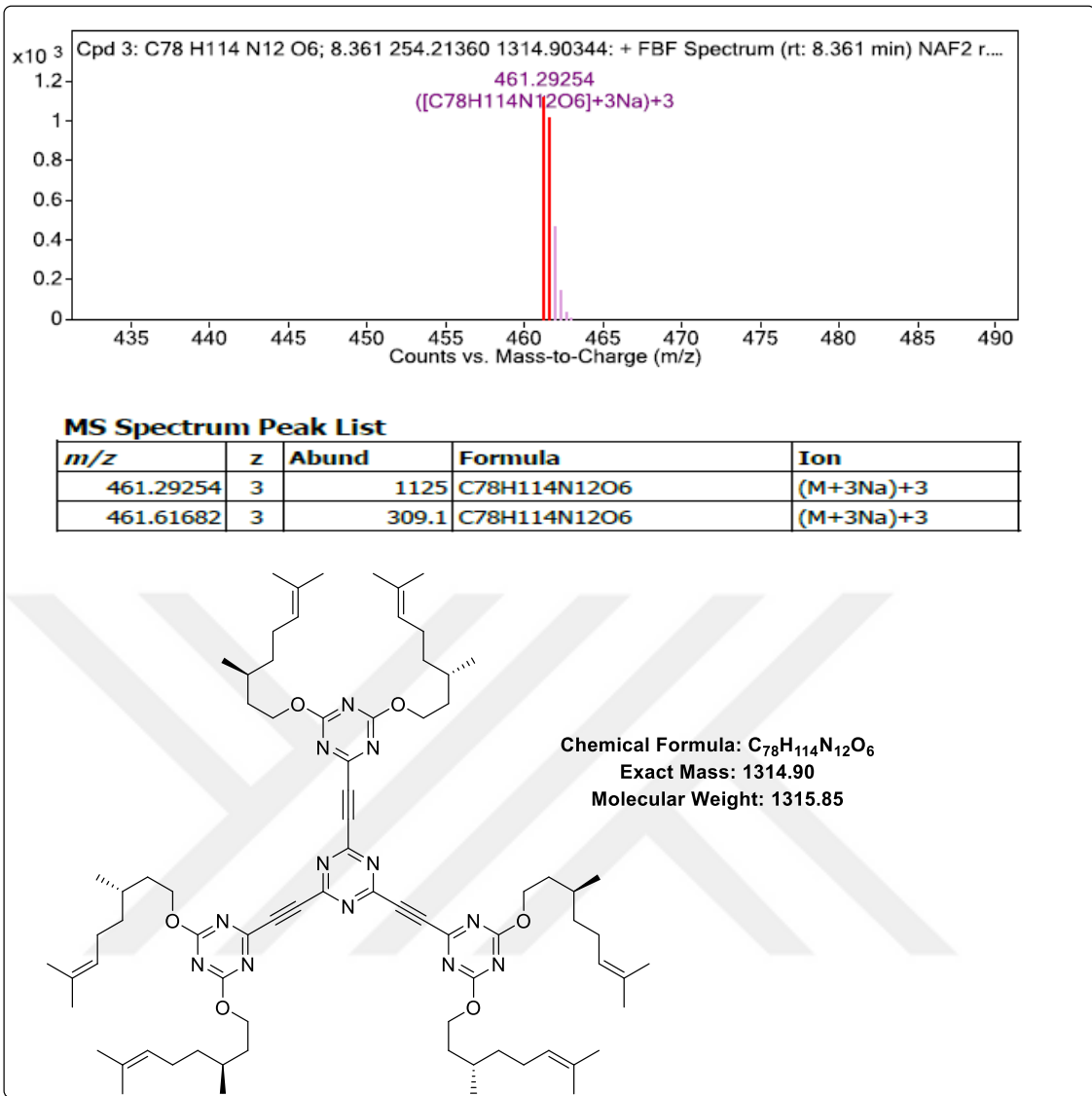
Q-TOF C₇₈H₁₁₄N₁₂O₆ için hesaplanan [M+H]⁺= 1315,90 g/mol bulunan [M+H]⁺= 1315,86 g/mol



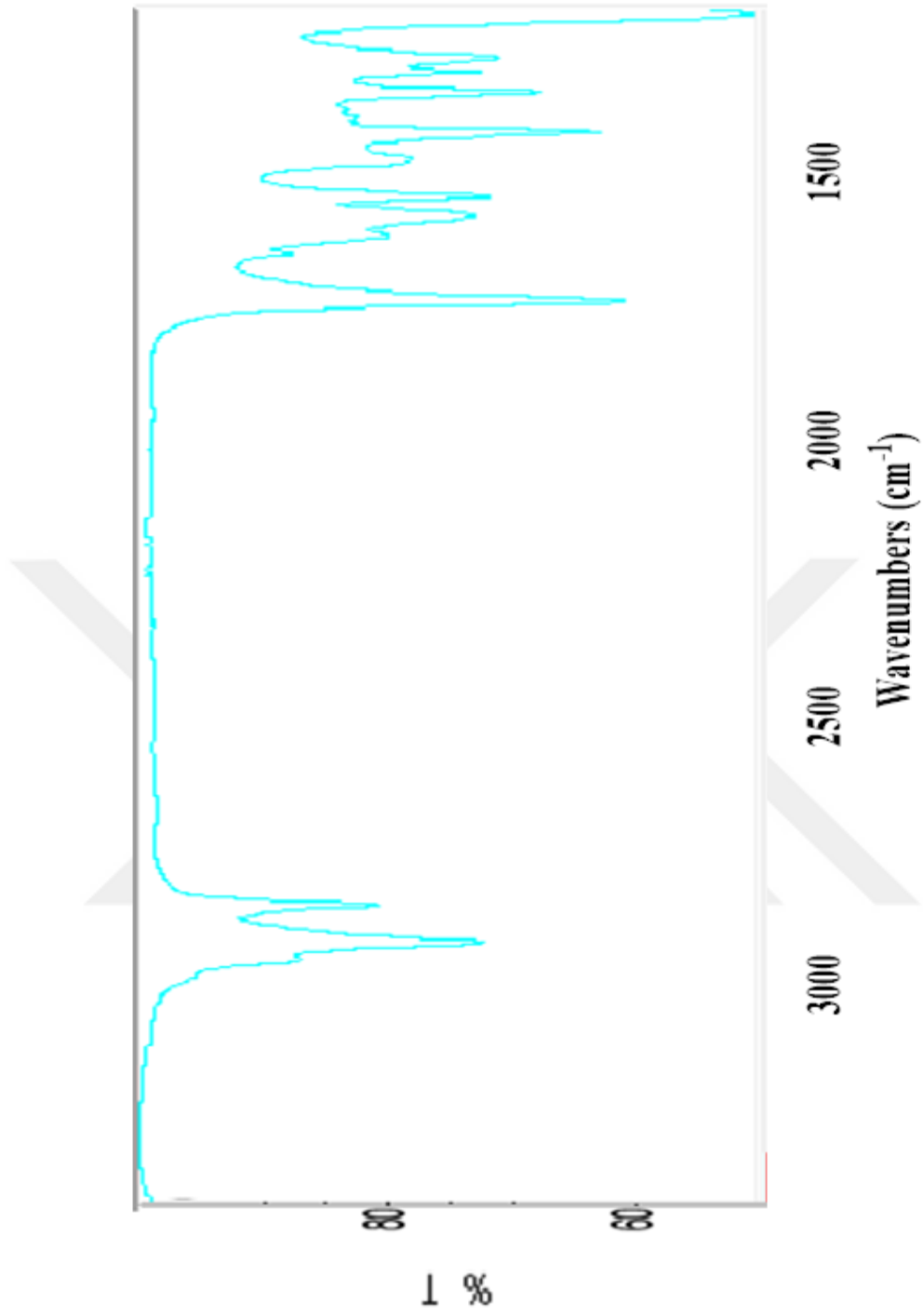
Şekil 5. 40 Bileşik **18**'in (Final) ^1H NMR spektrumu



Şekil 5. 41 Bileşik 18'in (Final) ^{13}C NMR spektrumu

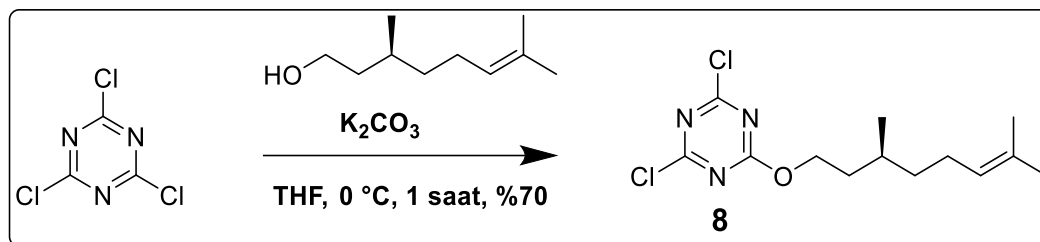


Şekil 5. 42 Bileşik 18'in (Final) Q-TOF analiz sonucu



Şekil 5. 43 Bileşik **18**'in (Final) FT-IR spektrumu

5.11 Bileşik 8'in Sentezi



Şekil 5. 45 Bileşik 8'in sentez şeması

Reaktifler: TCT	(1,90 g, 10,30 mmol)
(S)-Sitronellol	(1,60 g, 10,30 mmol)
Potasyum karbonat	(1,42 g, 10,30 mmol)
THF	20 mL

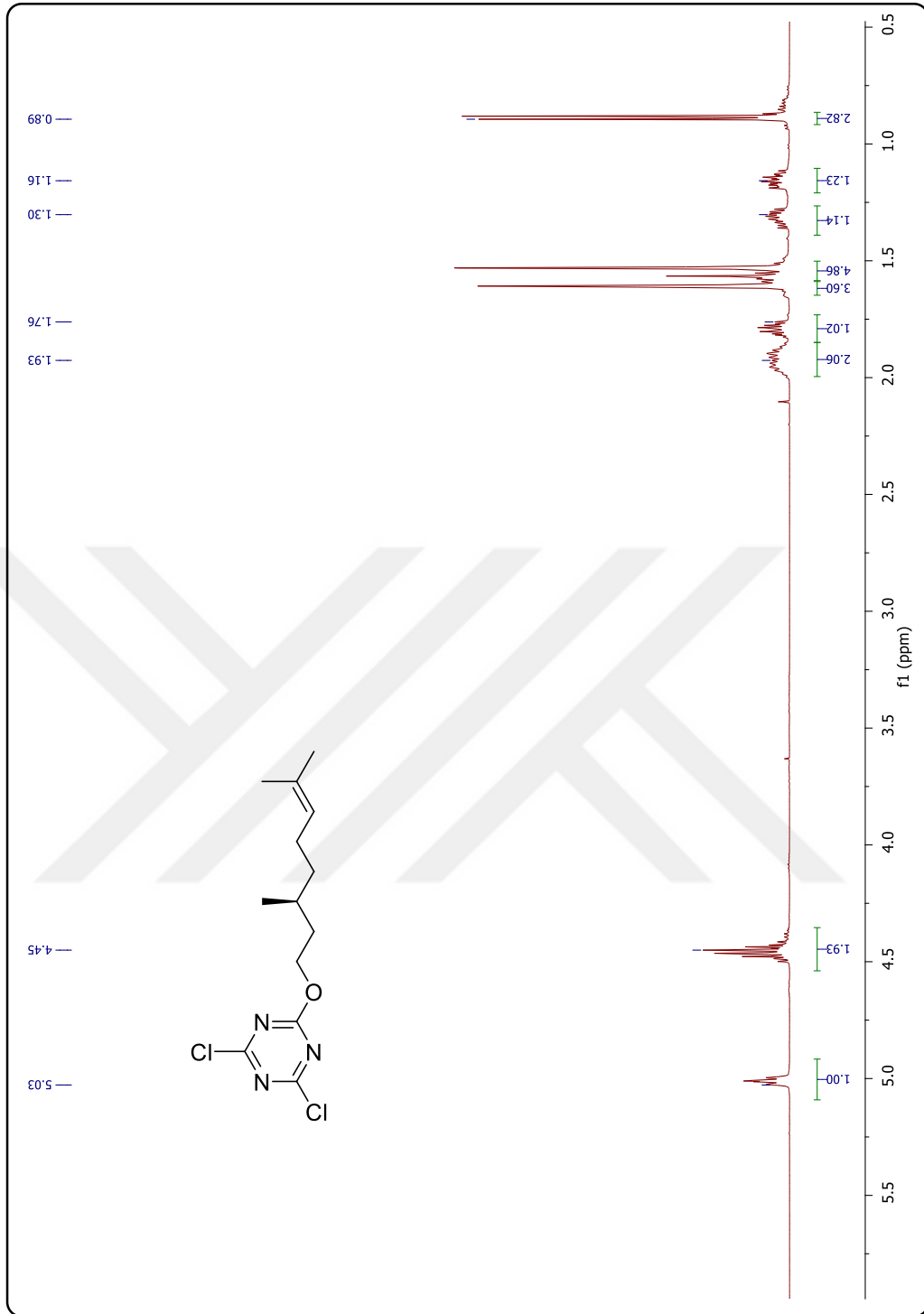
2,4-Dikloro-6-((S)- sitronelliloksi)-1,3,5-triazin (**8**) bileşiği sentezi için, 20 mL THF çözücüsü içersindeki TCT (1,90 g, 10,30 mmol), (S)-sitronellol (1,61 g, 10,30 mmol), potasyum karbonat (1,42 g, 10,3 mmol) karışımı tuz/buz karışımı yardımı ile 0 °C de 1 saat karıştırıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilip reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromotografisi ile saflaştırıldı (19:1 Hekzan/ Etil asetat).

Verim: 2,19 g (%70) Sarı sıvı madde.

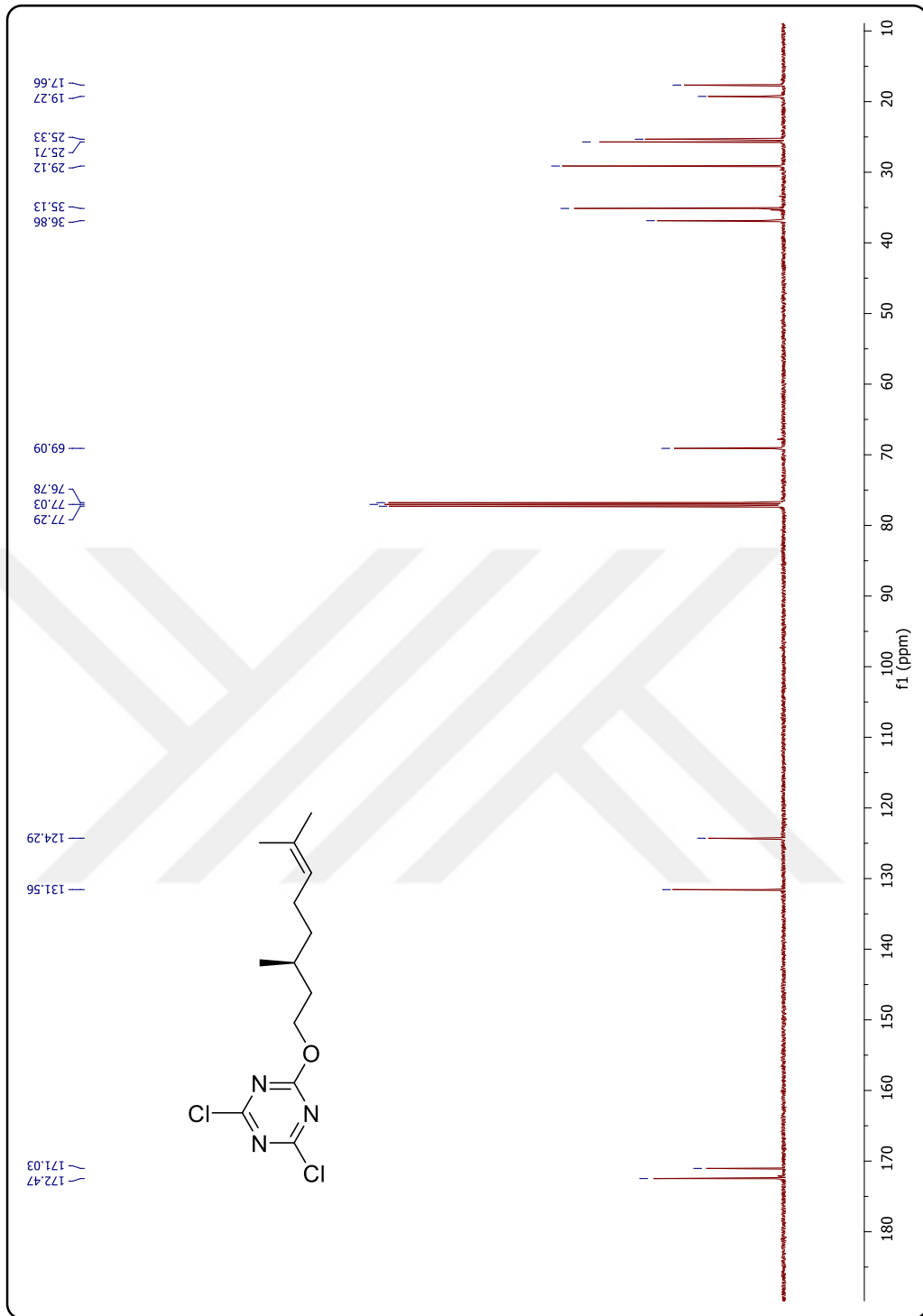
2,4-Dikloro-6-((S)- sitronelliloksi)-1,3,5-triazin (**8**) numaralı bileşiğin yapısı 1H NMR, ^{13}C NMR gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 46 ve Şekil 5. 47).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 5.09 – 4.92 (m, 1H), 4.54 – 4.35 (m, 2H), 2.00 – 1.85 (m, 2H), 1.85 – 1.73 (m, 1H), 1.65 – 1.50 (m, 8H), 1.39 -1.10 (m, 2H), 0.89 (d, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 172.47, 171.03, 131.56, 124.29, 77.29, 77.03, 76.78, 69.09, 36.86, 35.13, 29.12, 25.71, 25.33, 19.27, 17.66.

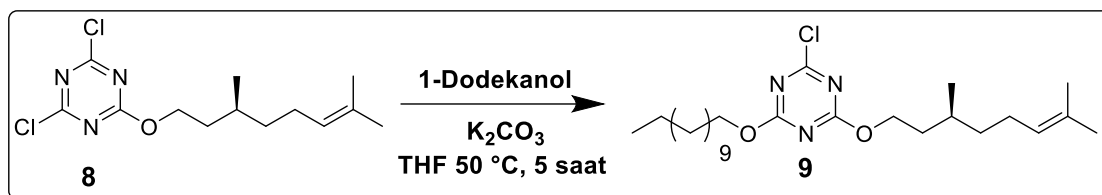


Şekil 5. 46 Bileşik 8'in ¹H NMR spektrumu



Şekil 5. 47 Bileşik 8'in ¹³C NMR spektrumu

5.12 Bileşik 9'un Sentezi



Şekil 5. 48 Bileşik 9'un sentez şeması

Reaktifler: 8 Numaralı bileşik	(2,18 g, 7,20 mmol)
1-Dodekanol	(1,34 g, 7,20 mmol)
Potasyum karbonat	(0,99 g, 7,20 mmol)
THF	20 mL

20 mL THF çözücüsü içersindeki **8** numaralı bileşik (2,18 g, 7,20 mmol), 1-dodekanol (1,34 g, 7,20 mmol) ve potasyum karbonat (0,99 g, 7,20 mmol) 50 °C' de su banyosunda geri soğutucu altında 5 saat karıştırıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilip reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (19:1 Hekzan/ Etil asetat).

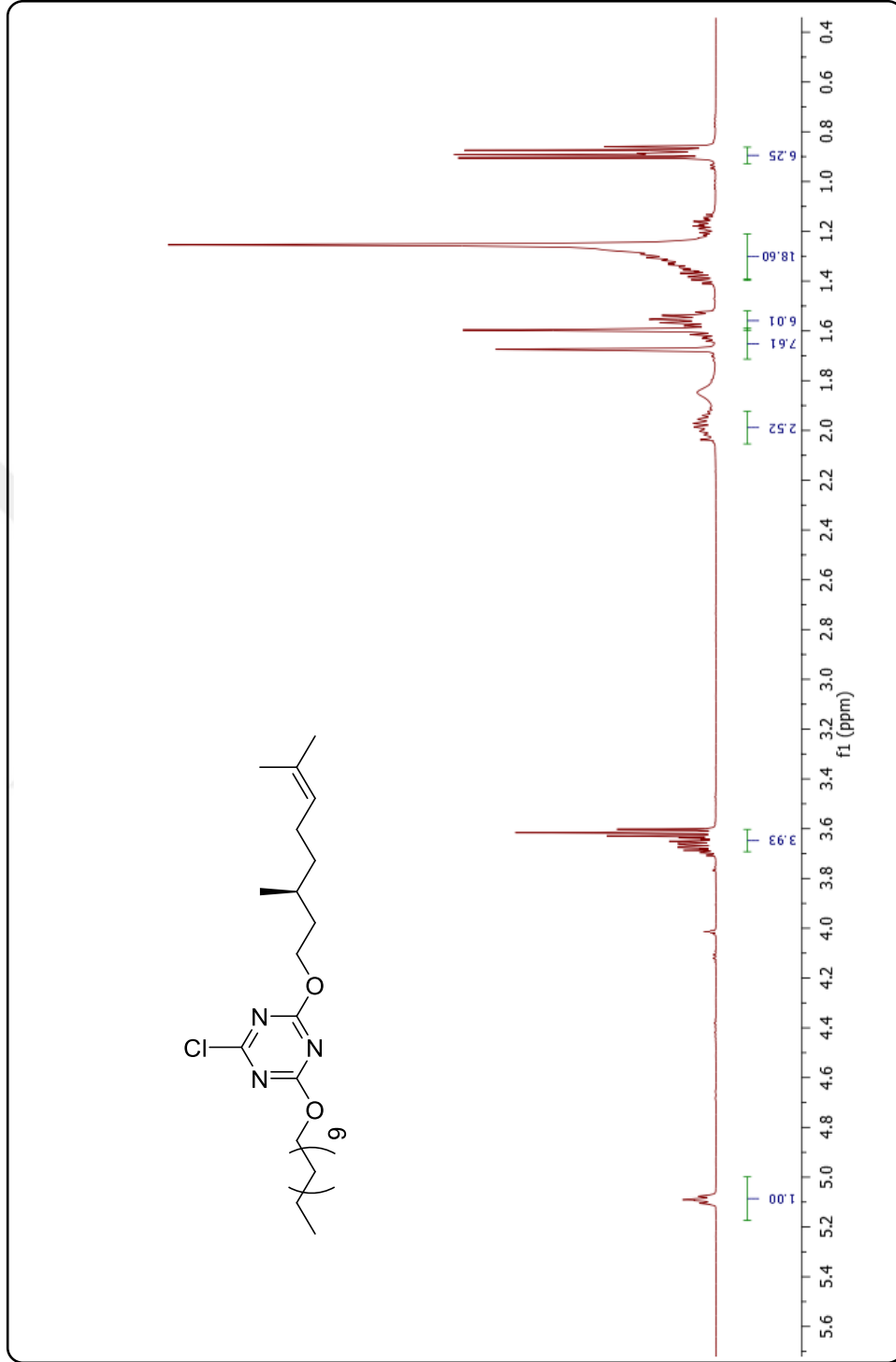
Verim: 2,28 g (%70) Açık sarı sıvı madde.

2-Kloro-4-((S)-sitronelliloksi)-6- (dodesiloksi)-1,3,5-triazin (**9**) numaralı bileşiğin yapısı ¹H NMR, ¹³C NMR ve Q-TOF gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 49, Şekil 5. 50 ve Şekil 5. 51).

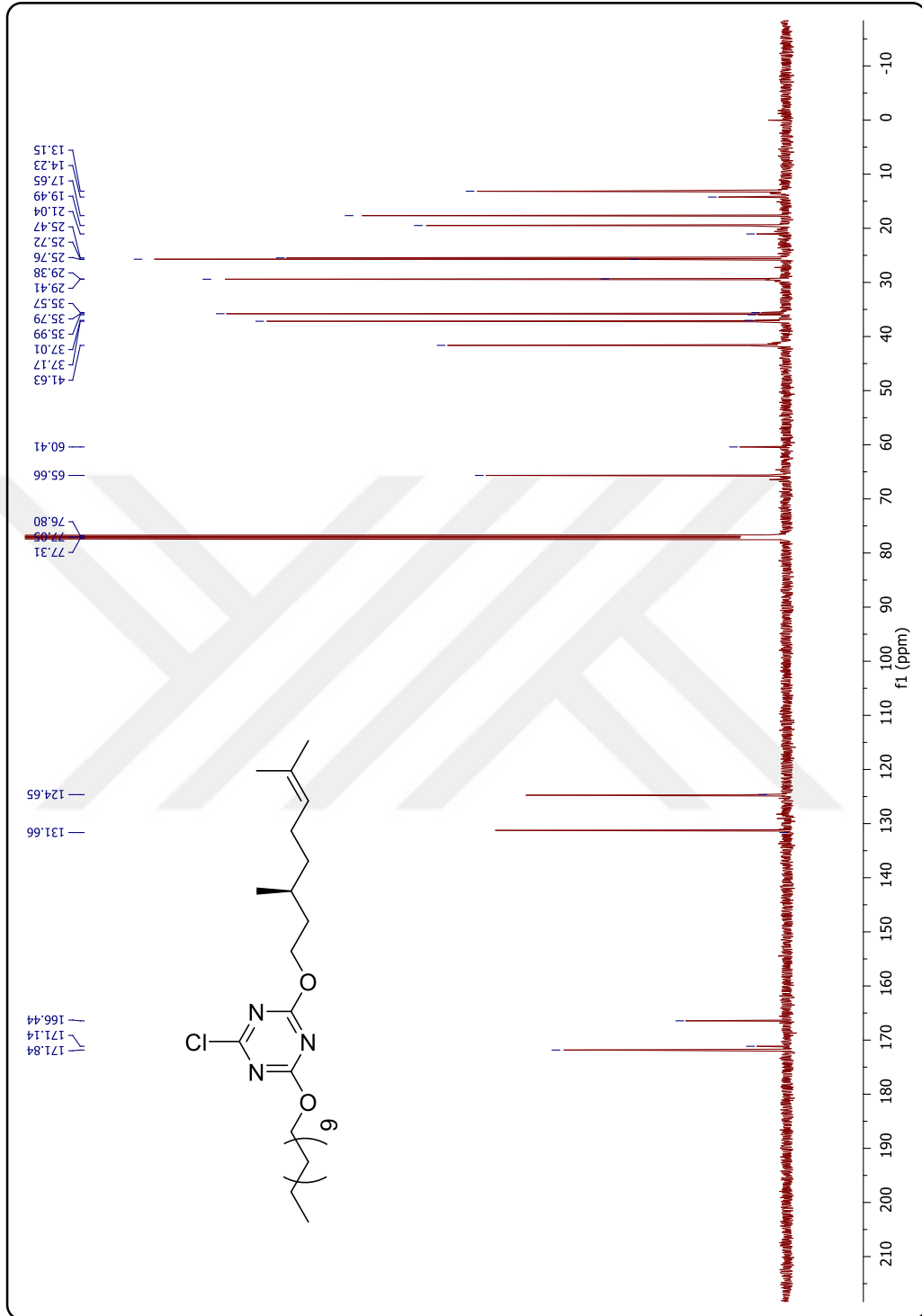
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 5.17 – 5.00 (m, 1H), 3.69 – 3.60 (m, 4H), 2.05 – 1.92 (m, 2H), 1.71 – 1.59 (m, 7H), 1.60 – 1.52 (m, 6H), 1.43 – 1.25 (m, 18H), 0.93 – 0.86 (m, 6H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 171.84, 171.14, 166.44, 131.66, 124.65, 77.31, 77.05, 76.80, 65.66, 60.41, 41.63, 37.17, 37.01, 35.99, 35.79, 35.57, 29.41, 29.38, 25.76, 25.72, 25.47, 21.04, 19.49, 17.65, 14.23, 13.15.

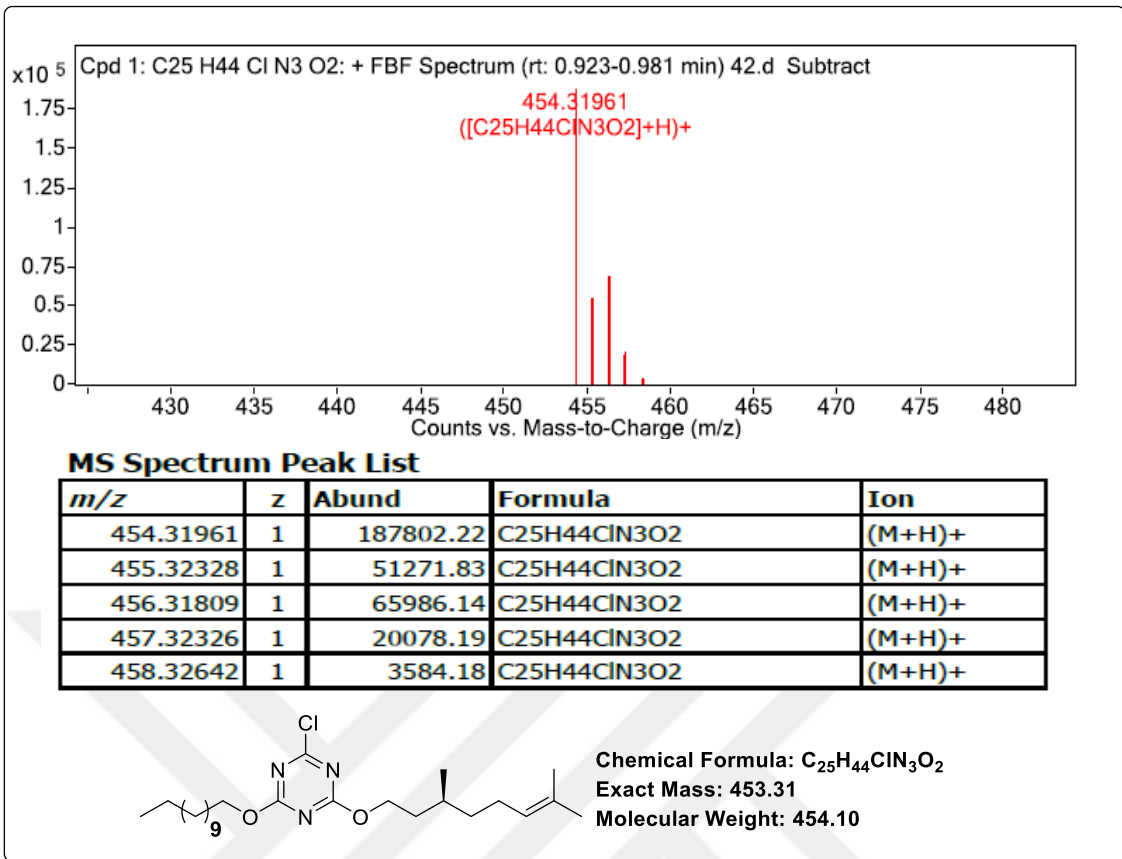
Q-TOF $C_{25}H_{44}ClN_3O_2$ için hesaplanan $[M+H]^+ = 454,31$ g/mol bulunan $[M+H]^+ = 454,32$ g/mol



Şekil 5. 49 Bileşik 9'un 1H NMR spektrumu

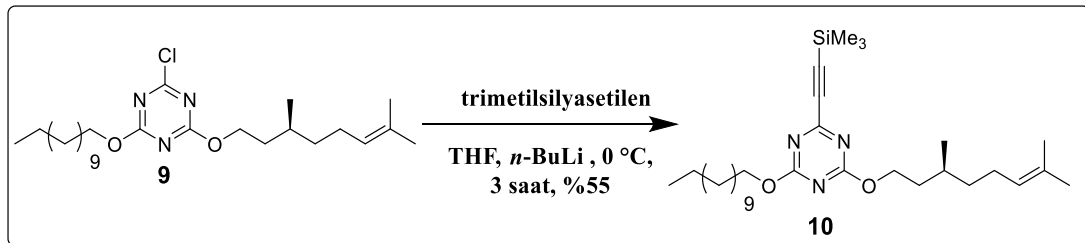


Şekil 5. 50 Bileşik 9'un ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5. 51 Bileşik 9'un Q-TOF analiz sonucu

5.13 Bileşik 10' nun Sentezi



Şekil 5. 52 Bileşik 10'nun sentez şeması

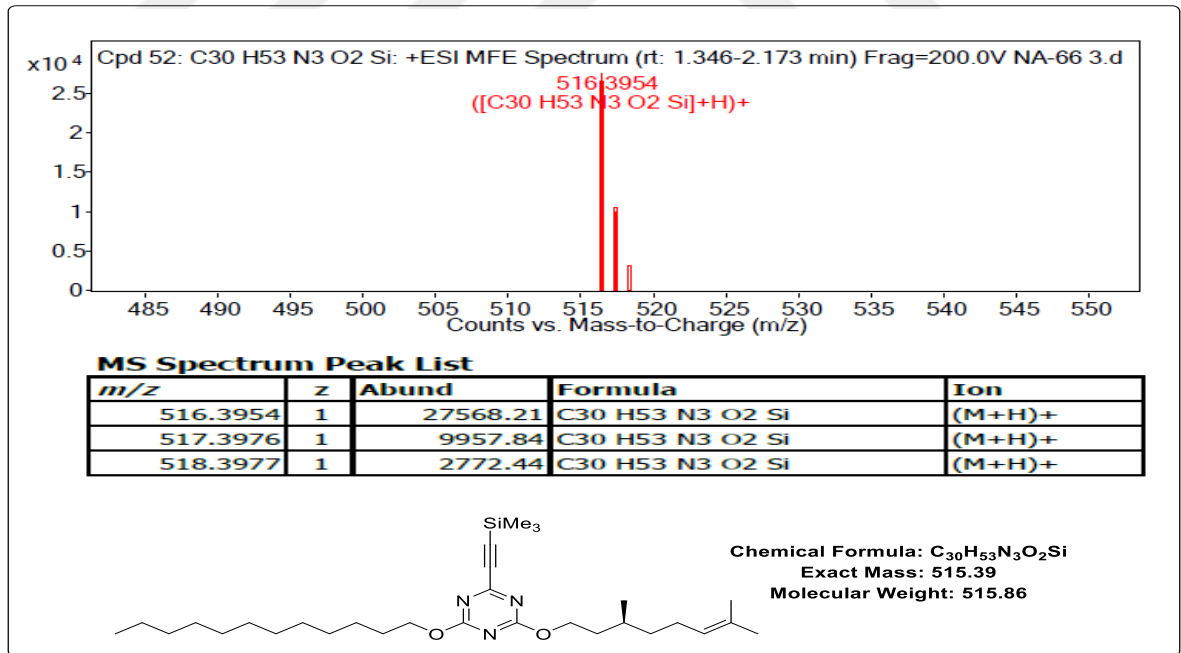
Reaktifler: Trimetilsilyasetilen	(0,35 g, 3,52 mmol)
<i>n</i> -Bütillityum	(2,20 mL, 3,52 mmol)
9 Numaralı bileşik	(1,49 g, 3,52 mmol)
Kuru THF	10 mL

Trimetilsilyasetilen (0,35 g, 3,52 mmol) 3 mL kuru THF içerisinde çözüldü ve karışım tuz/buz karışımı yardımı ile 0 °C ye getirildi. Oluşan karışıma 0 °C de Argon gazı altında n-bütil lityum (2,20 mL, 3,52 mmol, 1,6 M hekzan içerisinde) damla damla eklendi. Karışım 1 saat 0 °C de karıştırıldı. Oluşan karışıma, 8 ml kuru THF içerisinde çözünönen 2-((S)-sitronelliloksi)-4-(dodesiloksi)-6-etinil-1,3,5-triazin (1,49 g, 3,52 mmol) bir şırınga yardımı ile damla damla eklendi. Karışım 0 °C 2 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve ara ürün **(10)** herhangi bir saflaştırma yapılmadan takip eden basamakta kullanıldı.

Verim: 0,99 g (%55) Kahverengi sıvı madde.

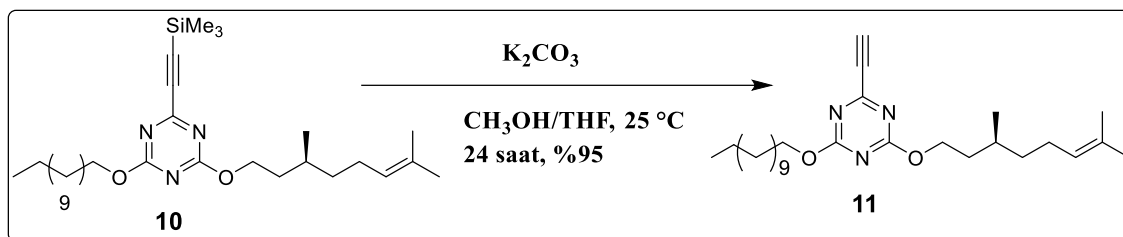
2-((S)-Sitronelliloksi)-4-(dodesiloksi)-6-((trimetilsili)etinil)-1,3,5-triazin **(10)** bileşiğinin yapısı QTOF yöntemi ile aydınlatıldı (Şekil 5. 53).

Q-TOF C₃₀H₅₃N₃O₂Si için hesaplanan [M+H]⁺= 515,39 g/mol bulunan [M+H]⁺= 515,39 g/mol



Şekil 5. 53 Bileşik **10'** nun Q-TOF analiz sonucu

5.14 Bileşik 11'in Sentezi



Şekil 5. 54 Bileşik 11'in sentez şeması

Reaktifler: **10** numaralı bileşik (0,69 g, 1,42 mmol)

Potasyum karbonat (0,22 g, 1,56 mmol)

MeOH/THF 20 mL (1:1)

10 Numaralı maddeden (0,69 g, 1,42 mmol) alınıp 20 mL 1:1 oranındaki MeOH/THF içerisine çözüldü. Oluşan karışıma (0,22 g, 1,56 mmol) potasyum karbonat eklendikten sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı ve reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (6:1 Hekzan/ Etil asetat).

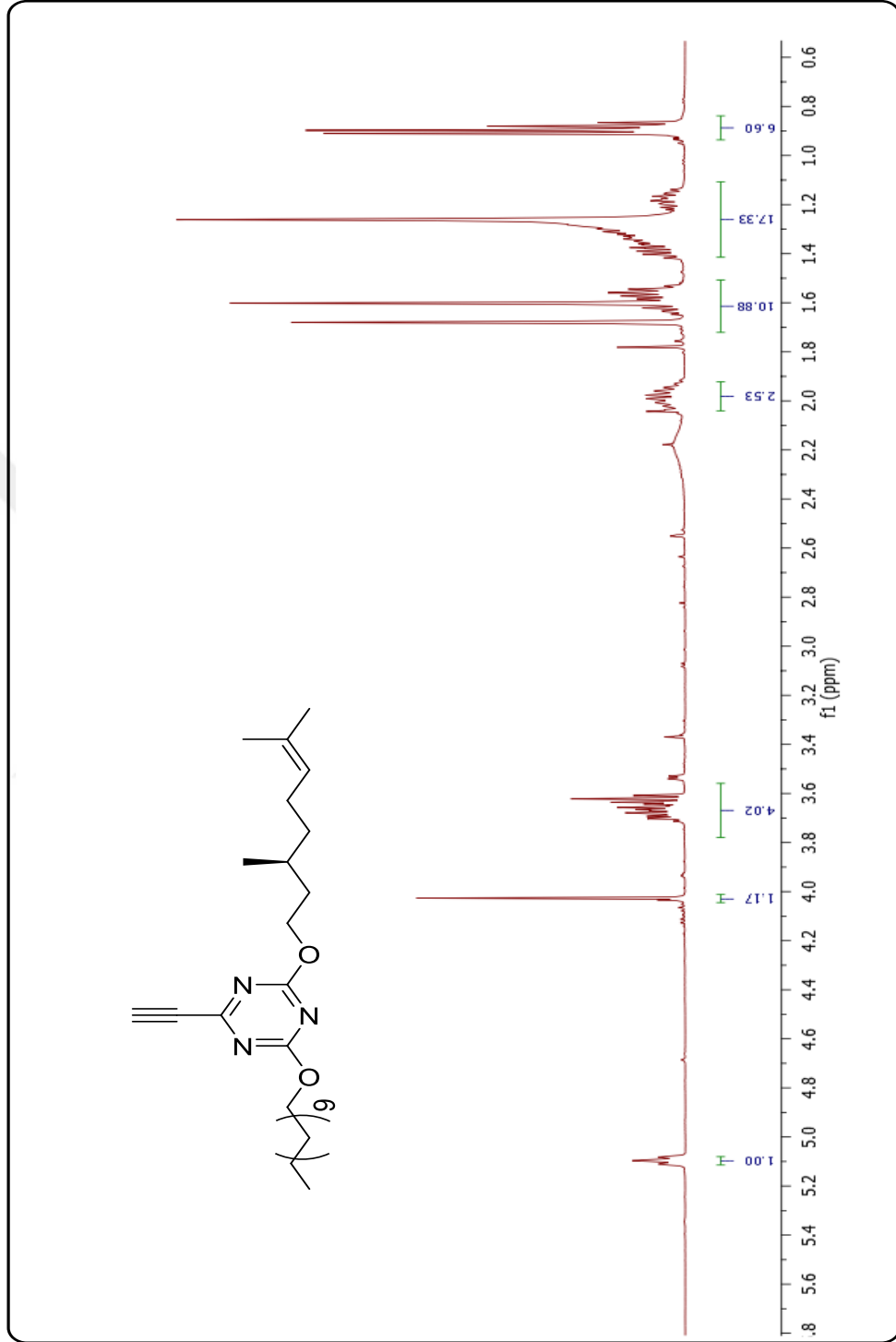
Verim: 0,60 g (%96) Sarı sıvı madde.

2-((S)-Sitronelliloksi)-4-(dodesiloksi)-6-etinil-1,3,5-triazin (**11**) numaralı bileşiğin yapısı 1H NMR, ^{13}C NMR ve Q-TOF gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 55, Şekil 5. 56 ve Şekil 5. 57).

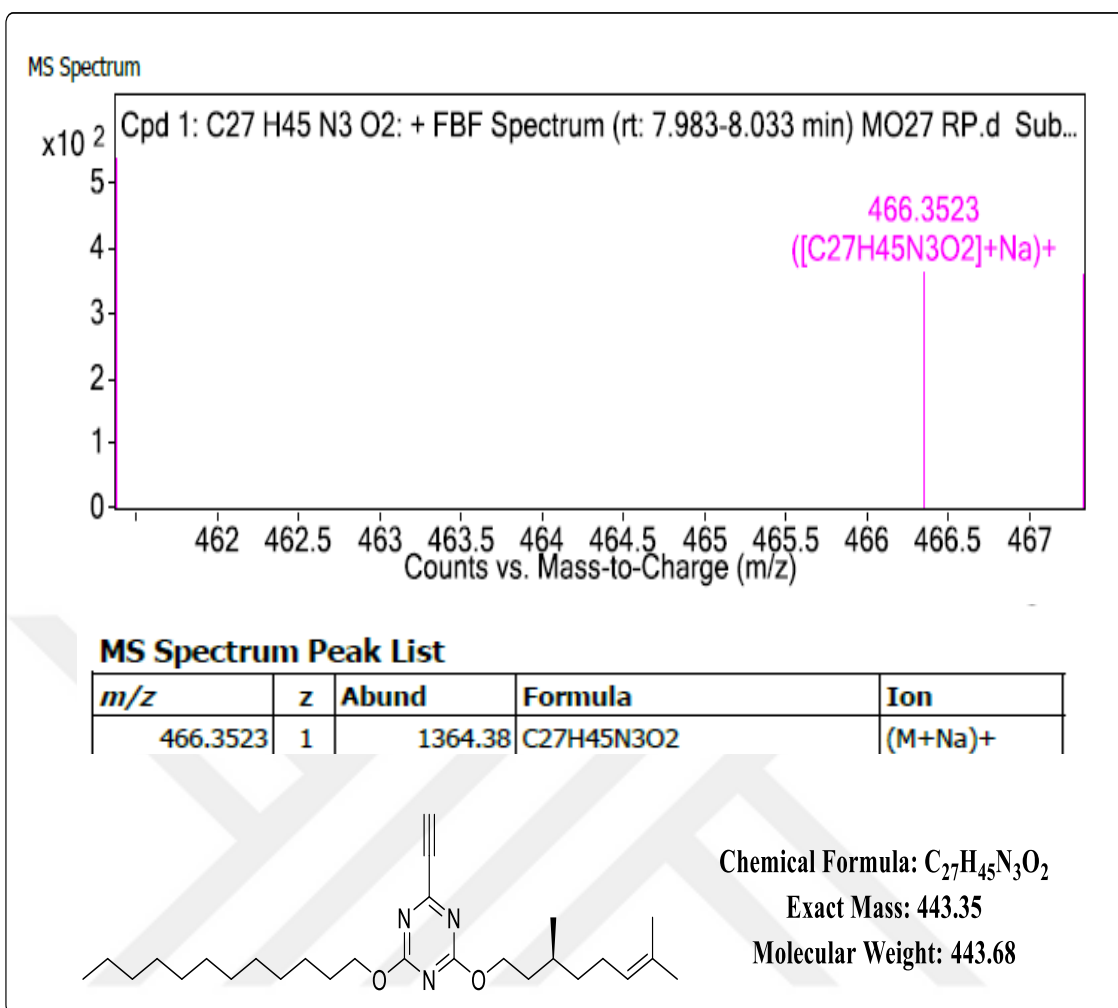
1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 5.10 (t, $J = 7.1$ Hz, 1H), 4.03 (s, 1H), 3.73 – 3.50 (m, 4H), 2.04 – 1.92 (m, 2H), 1.83 – 1.73 (m, 2H) 1.72 – 1.51 (m, 8H), 1.41 – 1.11 (m, 20 H), 0.94 – 0.84 (m, 6H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 173.56, 173.04, 172.41, 131.22, 124.76, 124.74, 84.88, 77.35, 77.10, 76.85, 70.69, 70.65, 62.94, 61.07, 55.37, 55.34, 41.96, 39.85, 37.24, 32.76, 31.93, 31.64, 30.14, 29.68, 29.65, 29.63, 29.47, 29.36, 29.21, 29.14, 25.78, 25.70, 25.47, 23.35, 23.11, 22.70, 19.52, 17.63, 14.11.

Q-TOF C₂₇H₄₅N₃O₂ için hesaplanan [M+H]⁺= 444,35 g/mol bulunan [M+H]⁺= 444,31 g/mol

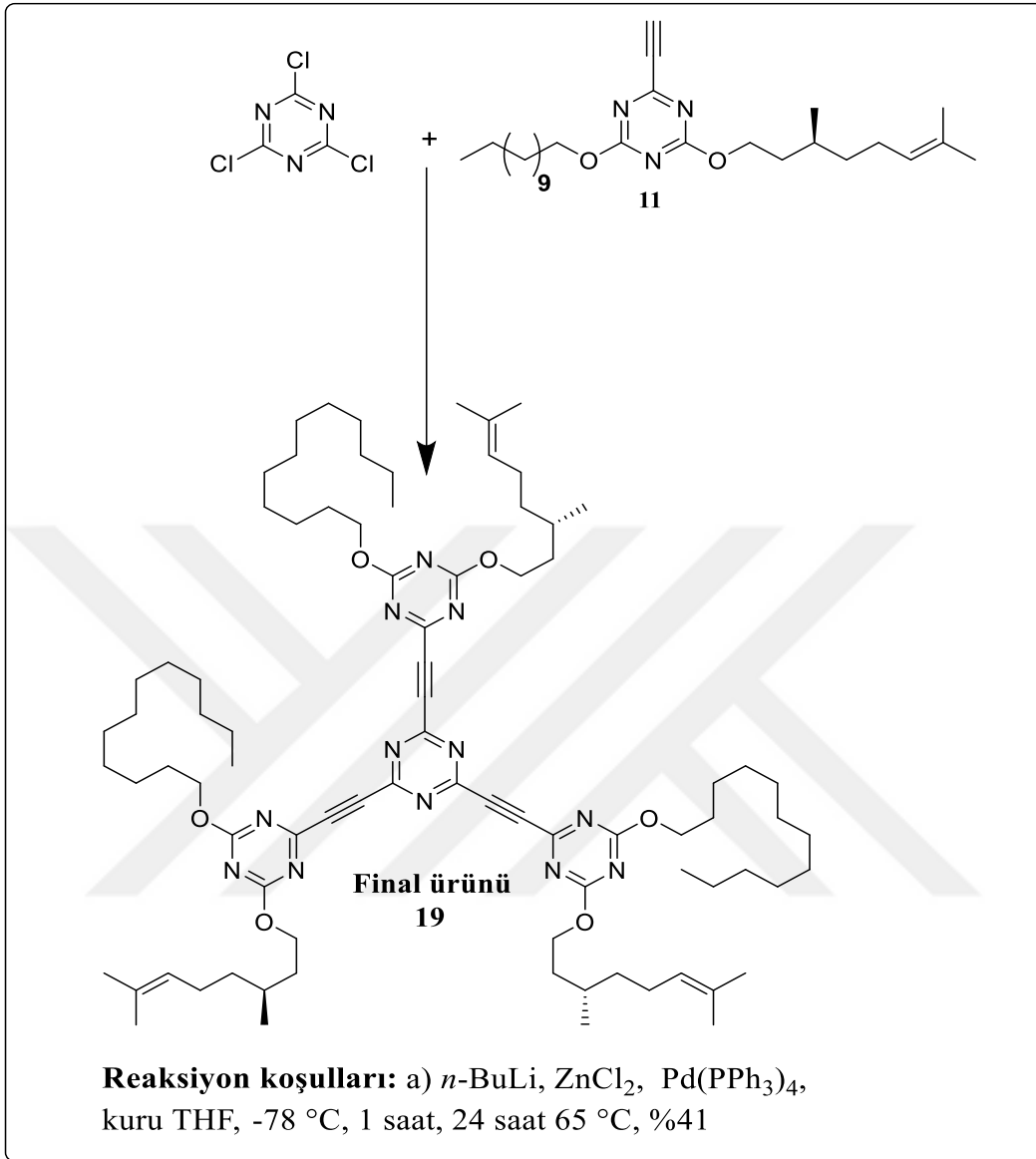


Şekil 5. 55 Bileşik 11'in ¹H NMR spektrumu



Şekil 5. 57 Bileşik **11**'in Q-TOF analiz sonucu

5.15 Bileşik 19'un (Final) Sentezi



Şekil 5. 58 Bileşik 19'un sentez şeması

Reaktifler: <i>n</i> -Bütillityum	(0,45 mL, 1,20 mmol)
Çinko (II) Klorür	(0,16 g, 1,20 mmol)
9 Numaralı bileşik	(0,44 g, 1,00 mmol)
TCT	(55,00 mg, 0,30 mmol)
Pd(PPh ₃) ₄	(17,00 mg, % 5 eq)
Kuru THF	20 mL

2-((S)-Sitronelliloksi)-4-(dodesiloksi)-6-etinil-1,3,5-triazin (0,44 g, 1,00 mmol) 5 mL kuru THF içerisinde çözöldü. Oluşan çözelti kurubuz/aseton yardımı ile -78 °C ye getirilip, argon gazı altında bir şırınga yardımı ile alınan *n*-bütilityum (0,40 mL, 2,70 M Toluen içerisinde) damla damla eklendi, daha sonra karışma bir şırınga yardımı ile ZnCl₂ (0,16 g, 0,44 mmol) içeren 5 mL THF çözeltisi damla damla eklendi ve oluşan karışım -78 °C de 1 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi. Oda sıcaklığında karışma, TCT (55,00 mg, 0,30 mmol) ve Pd(PPh₃)₄ (17,00 mg, %5 eq) içeren 10 mL THF çözeltisi bir şırınga yardımı ile karışma damla damla eklendi ve karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 65 °C de 5 saat karıştırıldı, reaksiyon oda sıcaklığına getirildikten sonra sonlandırıldı. Organik çözücü uçuruldu sonra, kloroform ile (20 mL) ekstrakte edildi ve su ile (2x10mL) yıkandıktan sonra organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (6:1 Hekzan/ Etil asetat).

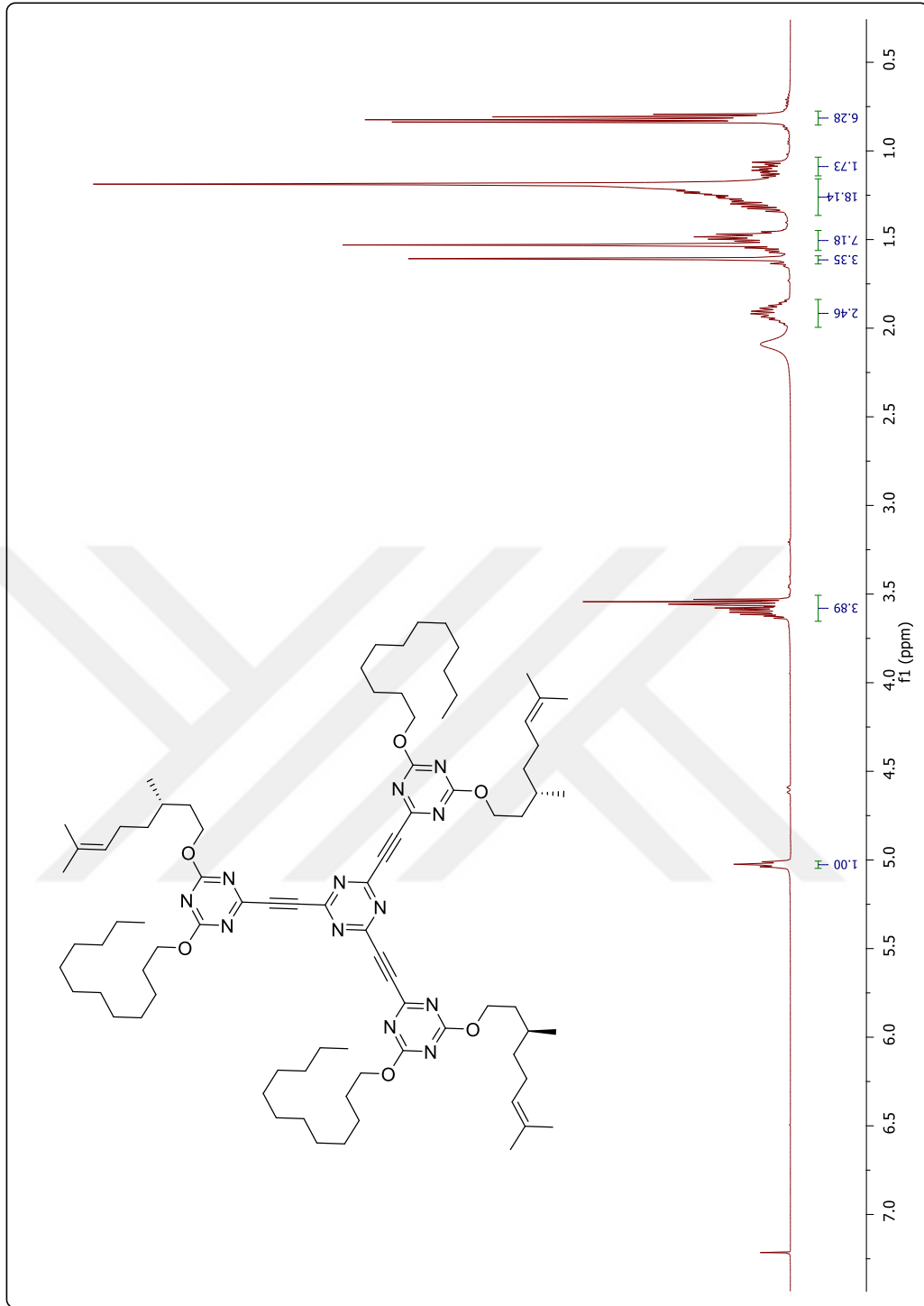
Verim: 0,17 g (% 41) Açık sarı sıvı madde.

2,4,6-Tris((4-((S)-sitronelliloksi)-6-(dodesiloksi)-1,3,5-triazin-2-yl)etinil)-1,3,5-triazin (**19**) numaralı bileşğin yapısı ¹H NMR, ¹³C NMR, Q-TOF ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 59, Şekil 5. 60 ve Şekil 5. 61).

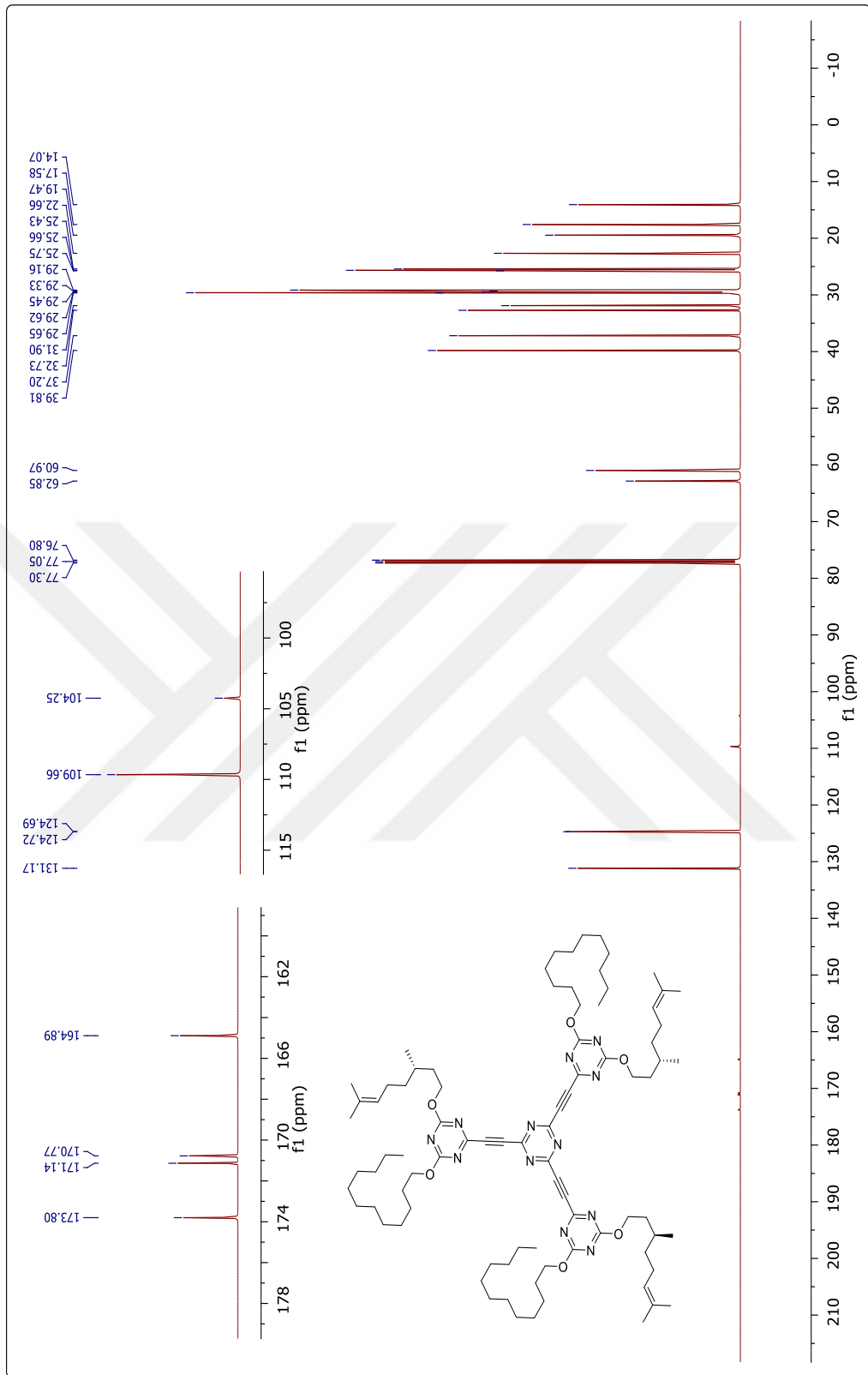
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 5.05 – 5.01 (m, 1H), 3.65 – 3.51 (m, 4H), 2.00 – 1.84 (m, 2H), 1.62 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.56 – 1.45 (m, 8H), 1.36 – 1.16 (m, 18 H), 1.14 – 1.04 (m, 2H), 0.85 – 0.78 (m, 6H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 173.80, 171.14, 170.77, 164.89, 131.17, 124.72, 124.69, 109.66, 104.25, 77.30, 77.05, 76.80, 62.85, 62.83, 60.97, 39.81, 37.20, 32.73, 31.90, 29.65, 29.62, 29.45, 29.33, 29.16, 25.75, 25.66, 25.43, 22.66, 19.47, 17.58, 14.07.

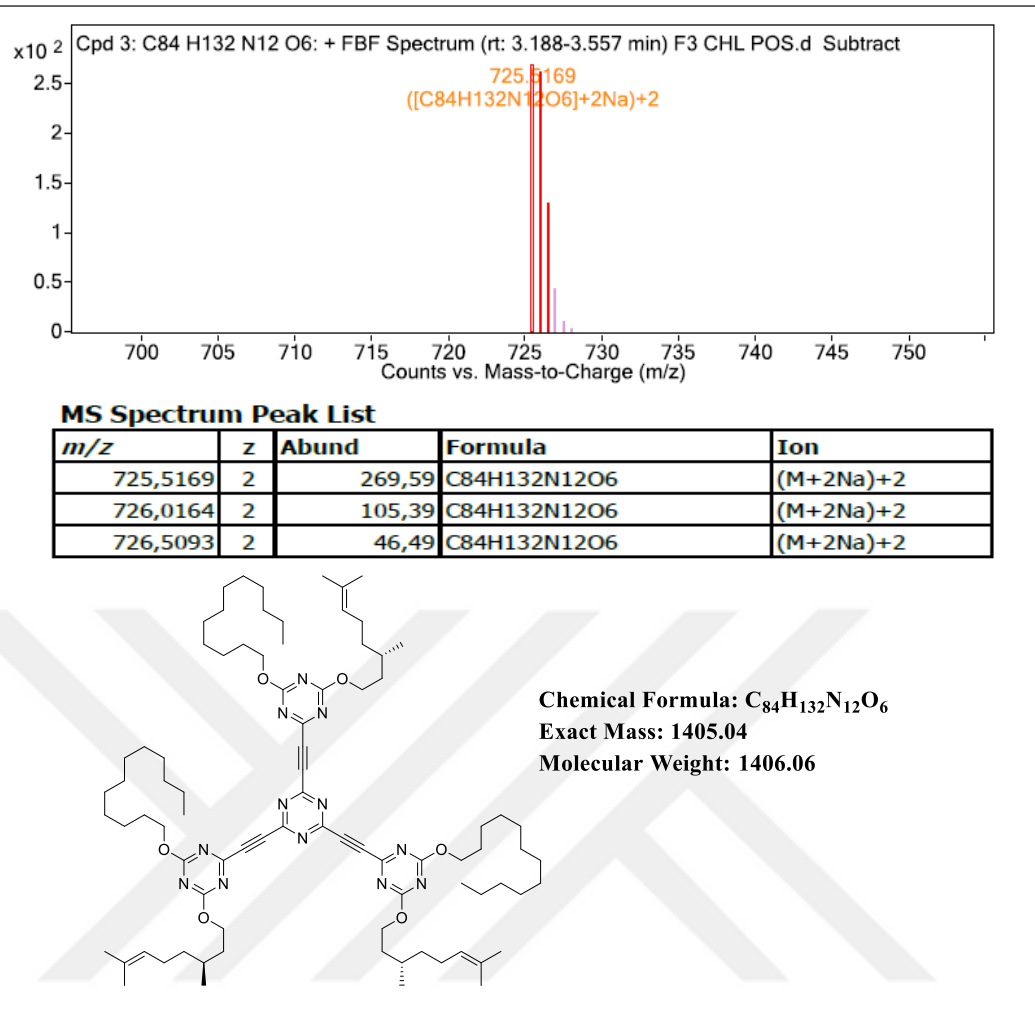
Q-TOF C₈₄H₁₃₂N₁₂O₆ için hesaplanan [M+H]⁺= 1406,04 g/mol bulunan [M+H]⁺= 1406,04 g/mol



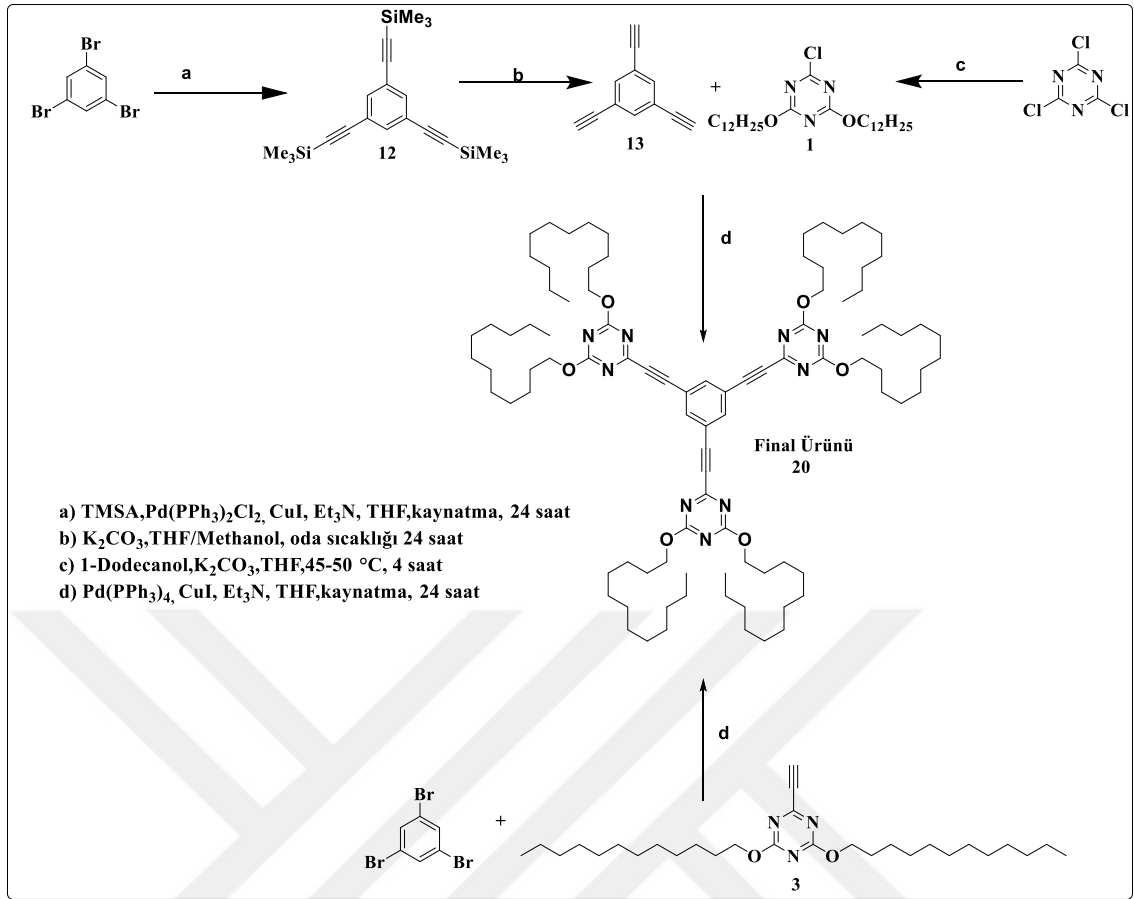
Şekil 5. 59 Bileşik 19'un (Final) ¹H NMR spektrumu



Şekil 5. 60 Bileşik **19**'un (Final) ^{13}C NMR spektrumu

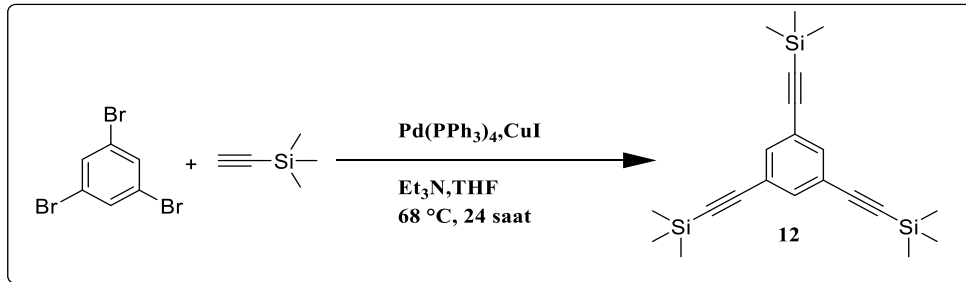


Şekil 5. 61 Bileşik 19'un (Final) Q-TOF analiz sonucu



Şekil 5. 62 Makromolekül 20'nin sentez şeması

5.16 Bileşik 12'nin Sentezi



Şekil 5. 63 Bileşik 12'nin sentez şeması

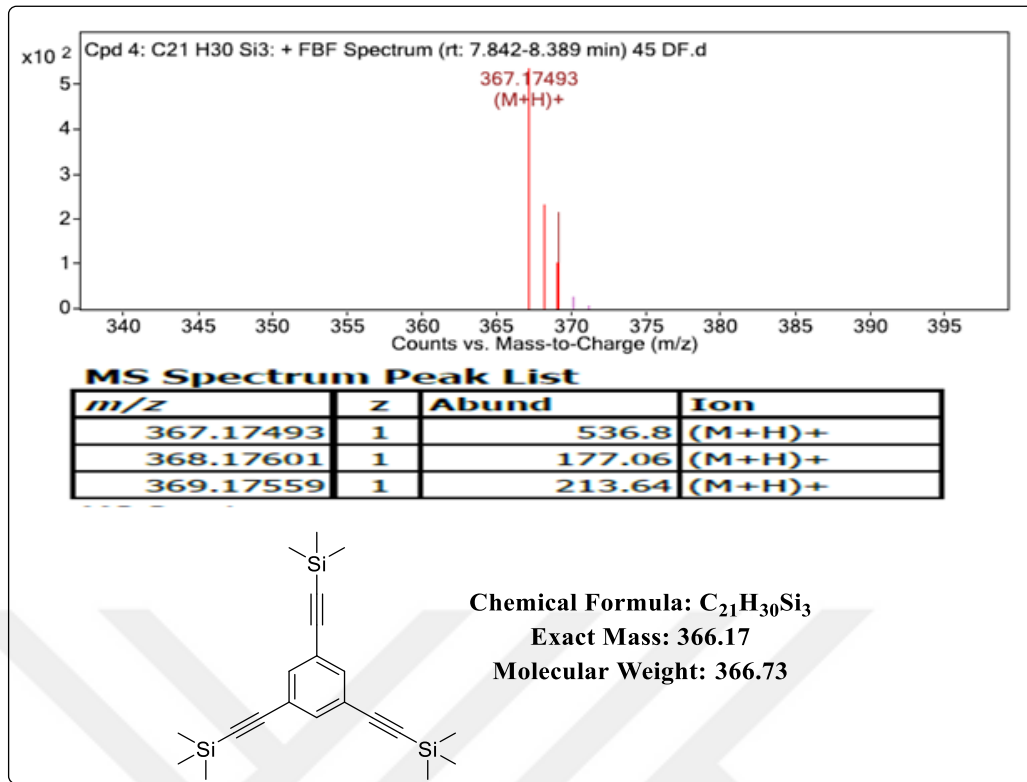
Reaktifler: 1,3,5-Tribromobenzen	(0,50 g, 1,59 mmol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(36,00 mg, % 5 eq)
Bakır (I) İyodür	(10,00 mg, % 5 eq)
TMSA	(0,90 mL, 6,90 mmol)
Trietilamin	10 mL
THF	10 mL

1,3,5-Tribromobenzen (0,50 g, 1,59 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (36,00 mg, % 5 eq) Bakır (I) İyodür (10,00 mg, % 5 eq) karışımı 20 mL trietilamin/THF içerisinde çözüldü. Oluşan karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve ara ürün (**12**) herhangi bir saflaştırma yapılmadan takip eden basamakta kullanıldı.

Verim: 0,50 g (%86) Kahverengi katı madde.

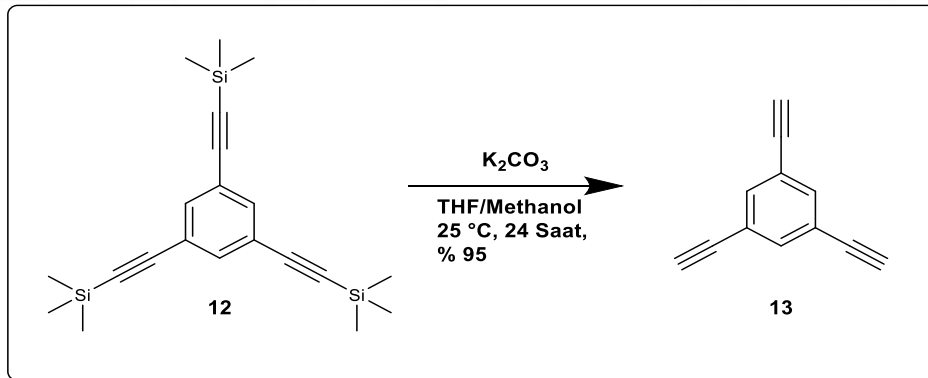
1,3,5-Tris((trimethylsilyl)ethynyl)benzene (**12**) bileşiğinin yapısı QTOF yöntemi ile aydınlatıldı (Şekil 5. 64).

Q-TOF C₂₁H₃₀Si₃ için hesaplanan [M+H]⁺=367,17 g/mol bulunan [M+H]⁺=367,17 g/mol



Şekil 5. 64 Bileşik 12'nin Q-TOF analiz sonucu

5.17 Bileşik 13'ün Sentezi



Şekil 5. 65 Bileşik 13'ün sentez şeması

Reaktifler: 12 Numaralı bileşik (0,69 g, 1,42 mmol)

Potasyum karbonat (0,66 g, 4,68 mmol)

MeOH/THF 20 mL (1:1)

12 Numaralı maddeden (0,69 g, 1,42 mmol) alınıp 20 mL 1:1 oranındaki MeOH/THF içerisine çözüldü. Oluşan karışıma (0.66 g 4.68 mmol) potasyum karbonat eklendikten sonra oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı ve reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (6:1 Hekzan/ Etil asetat).

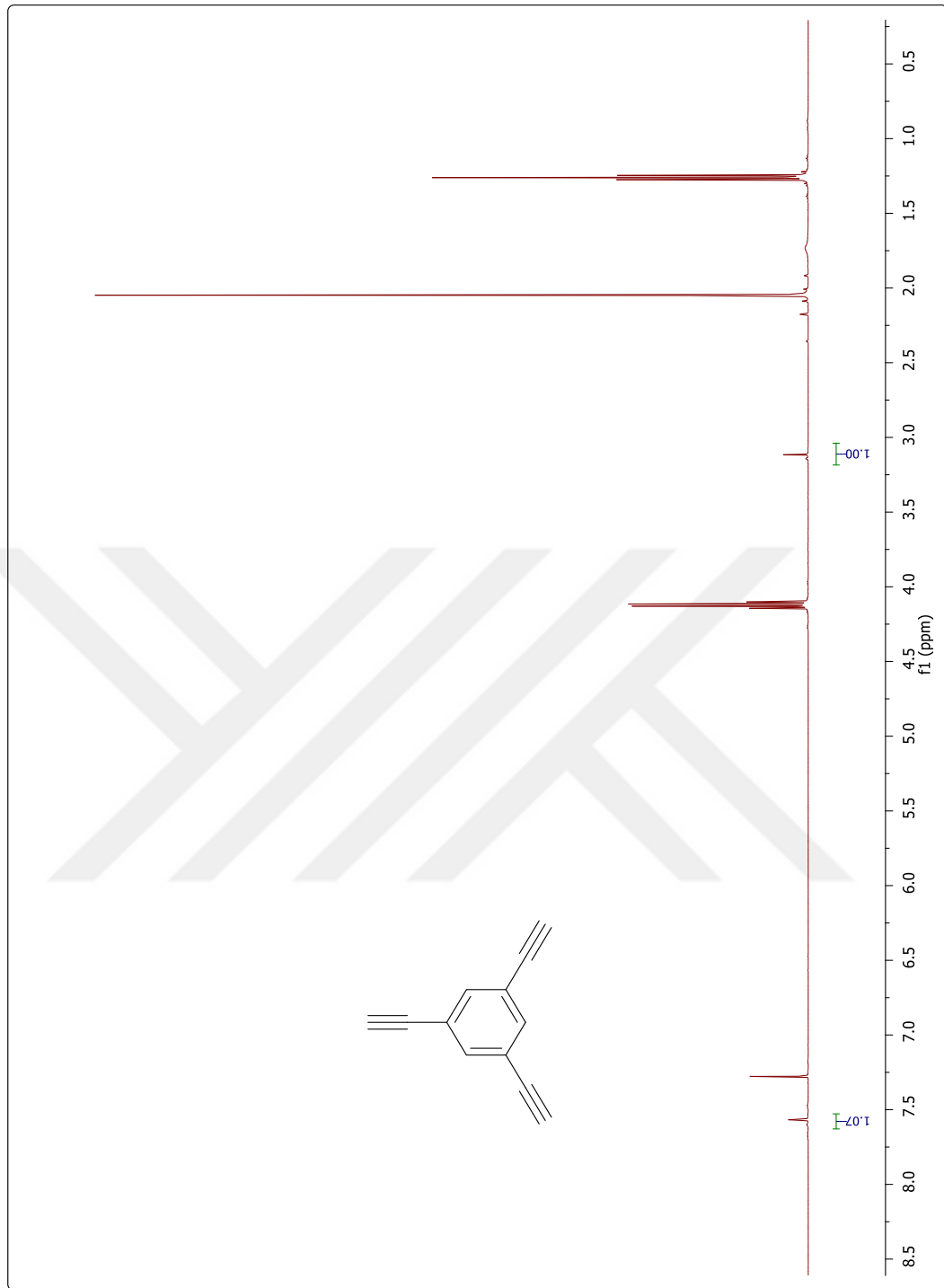
Verim: 0,60 g (% 96) Sarı katı madde.

1,3,5-Trietinilbenzen (**13**) numaralı bileşiğin yapısı ^1H NMR, ^{13}C NMR ve Q-TOF gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 66, Şekil 5. 67 ve Şekil 5. 68).

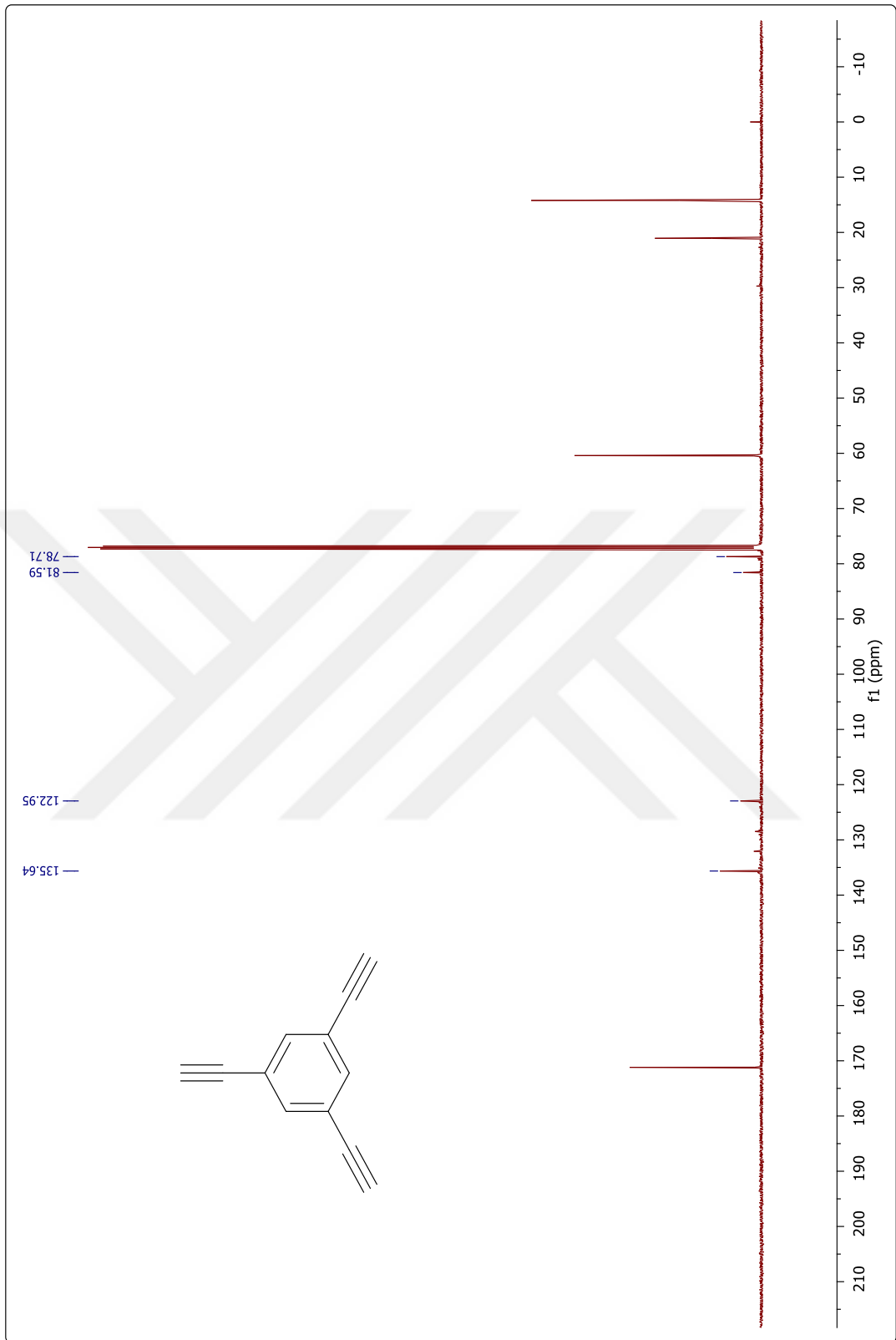
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.57, 7.28, 3.12.

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 135.64, 122.95, 81.59, 78.71.

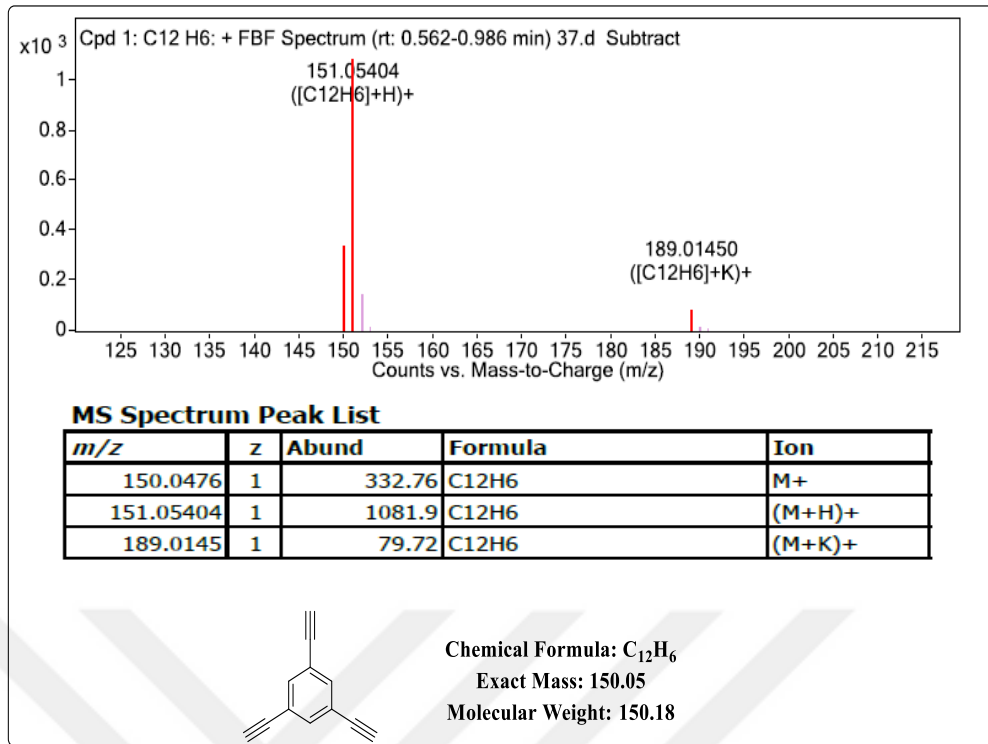
Q-TOF C_{12}H_6 için hesaplanan $[\text{M}]^+= 150,05$ g/mol, bulunan $[\text{M}+\text{H}]^+= 150,05$ g/mol



Şekil 5. 66 Bileşik 13'ün ^1H NMR spektrumu

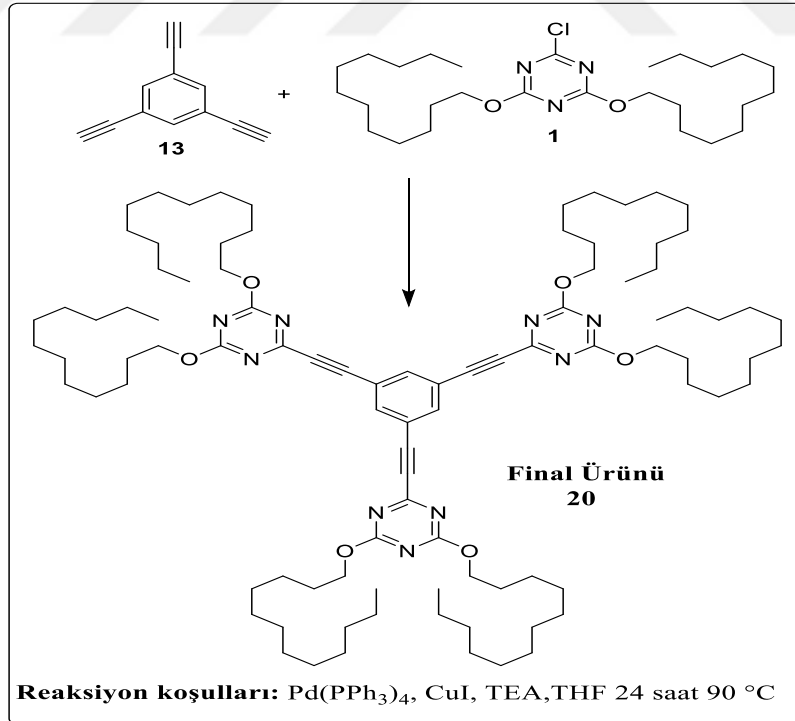


Şekil 5. 67 Bileşik 13'ün ^1H NMR spektrumu



Şekil 5. 68 Bileşik 13'ün Q-TOF analiz sonucu

5.18 Bileşik 20'nin (Final) Sentezi (1.Yöntem)



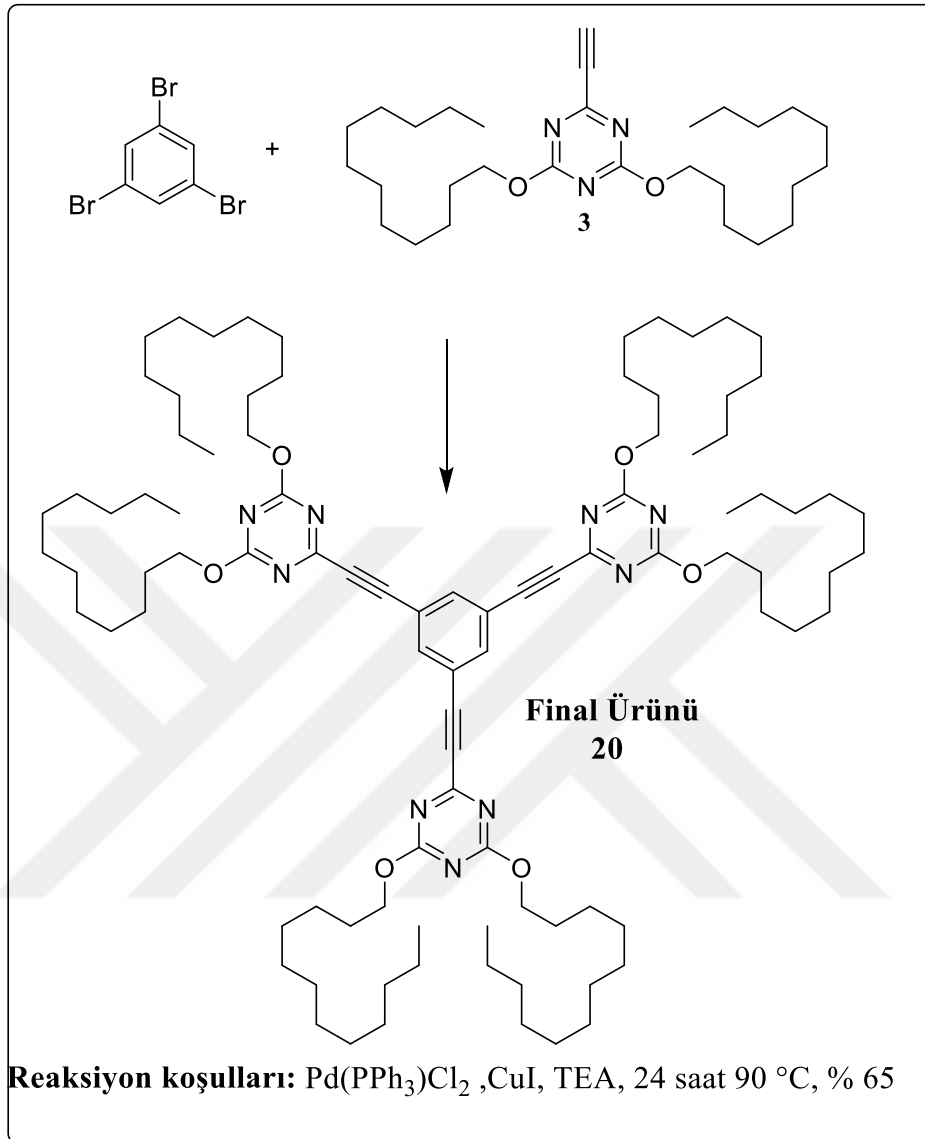
Şekil 5. 69 Bileşik 20'nin sentez şeması (1. yöntem)

Reaktifler: 1 Numaralı bileşik	(0,50 g, 1,09 mmol)
13 Numaralı bileşik	(0,05 g, 0,33 mmol)
Pd(PPh ₃) ₄	(12,00 mg, % 5 eq)
Bakır (I) İyodür	(3,00 mg, % 5 eq)
Trietilamin	10 mL
THF	15 mL

13 Numaralı madde (0,05 g, 0,33 mmol), Pd(PPh₃)₄ (12,00 mg, % 5 eq), Bakır (I) İyodür (3,00 mg, % 5 eq) karışımı 20 mL trietilamin/THF içerisinde çözüldü sonra **1** numaralı maddeden (0,50 g, 1,09 mmol) alınıp 5 mL kuru THF içerisinde çözüldükten sonra bir şırınga yardımı ile reaksiyona damla damla eklendi. Oluşan karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi , organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (19:1 Hekzan/Etil asetat).

Bu yöntemde çok düşük verim elde edildi, bunun sebebi, literatür çalışması yapıldığında 1,3,5-trietinilbenzen sonogashira/negishi coupling reaksiyonlarında ki çalışmaların çok yetersiz olduğu, bulunun çapraz bağlama (coupling) reaksiyonlarında ise aril halid lerdeki halojenin genellikle kolay kopabilen I ve Br kullanıldığı saptandı. Bu reaksiyonda ki verimin düşük olmasının bir diğer sebebinde muhtemelen 1,3,5-trietinilbenzen molekülünün kendisi ile coupling (literatür çalışmasında 1,3,5-trietinilbenzen molekülünün kendisi ile coupling oluşturduğu birçok çalışma mevcuttur) oluşturma ihtimali olduğudur. Bu sebeblerden ötürü makromolekül **20-22** nin sentezinde 2. Yöntem kullanıldı.

5.19 Bileşik 20'nin (Final) Sentezi (2.Yöntem)



Şekil 5. 70 Bileşik 20'nin sentez şeması (2. yöntem)

Reaktifler: 3 Numaralı bileşik	(0,41 g, 0,87 mmol)
1,3,5-Tribromobenzen	(78,00 mg, 0,25 mmol)
Pd(PPh ₃)Cl ₂	(17,00 mg, % 5 eq)
Bakır (I) İyodür	(9,00 mg, % 5 eq)
Trietilamin	15 mL

2,4-Bis(dodesiloksi)-6-etinil-1,3,5-triazin (0,41 g, 0,87 mmol), 1,3,5-tribromobenzen (78,00 mg, 0,25 mmol), Pd(PPh₃)Cl₂ (17,00 mg, % 5 eq), Bakır (I) İyodür (9,00 mg, % 5 eq) karışımı 15 mL trietilamin içerisinde çözöldü. Oluşan karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (6:1 Hekzan/ Etil asetat).

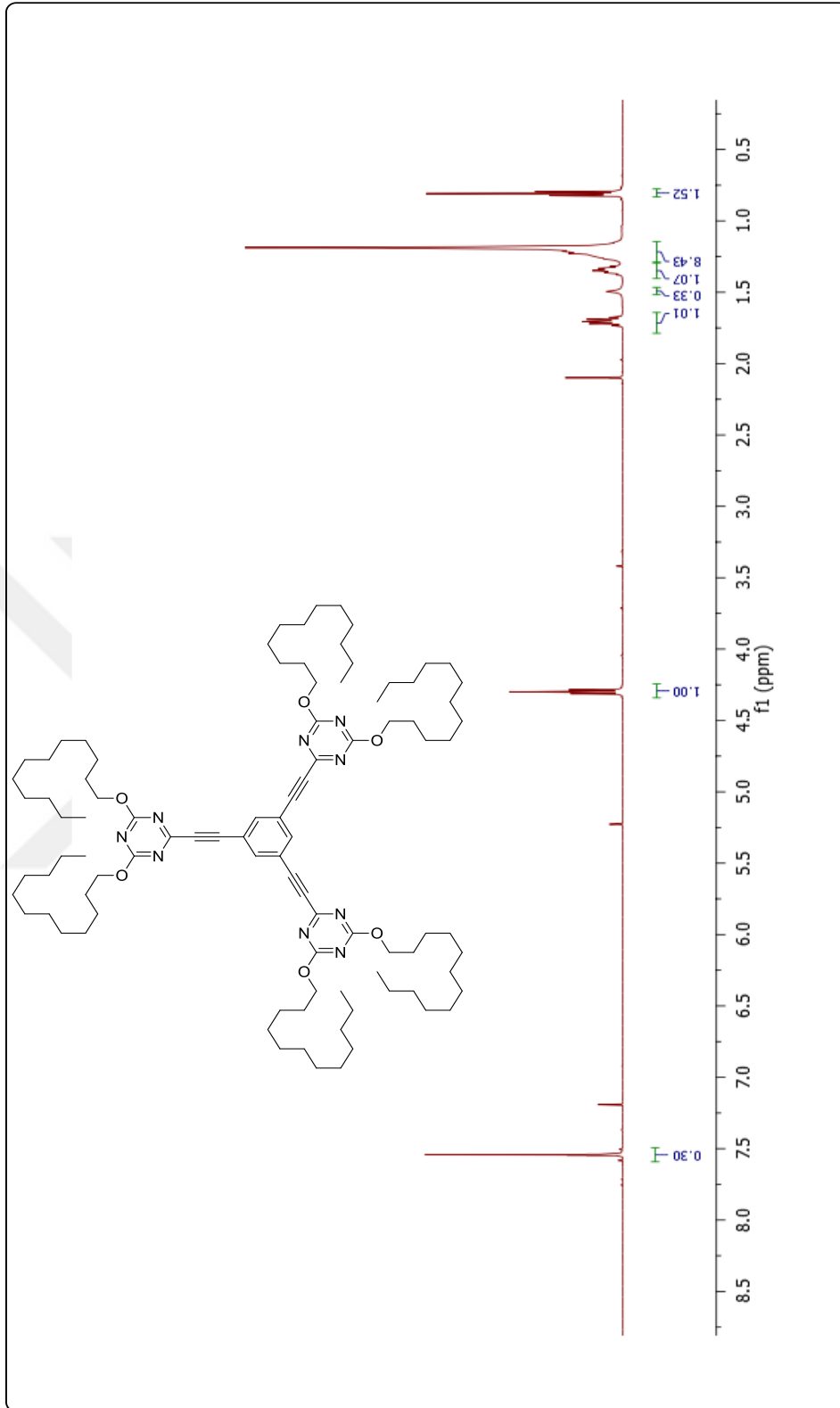
Verim: 0,24 g (% 65) Kahverengi katı madde.

1,3,5-Tris((4,6-bis(dodesiloksi)-1,3,5-triazin-2-il)etinil)benzen **(20)** numaralı bileşğin yapısı ¹H NMR, ¹³C NMR, Q-TOF ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 71, Şekil 5. 72, Şekil 5. 73 ve Şekil 5. 74).

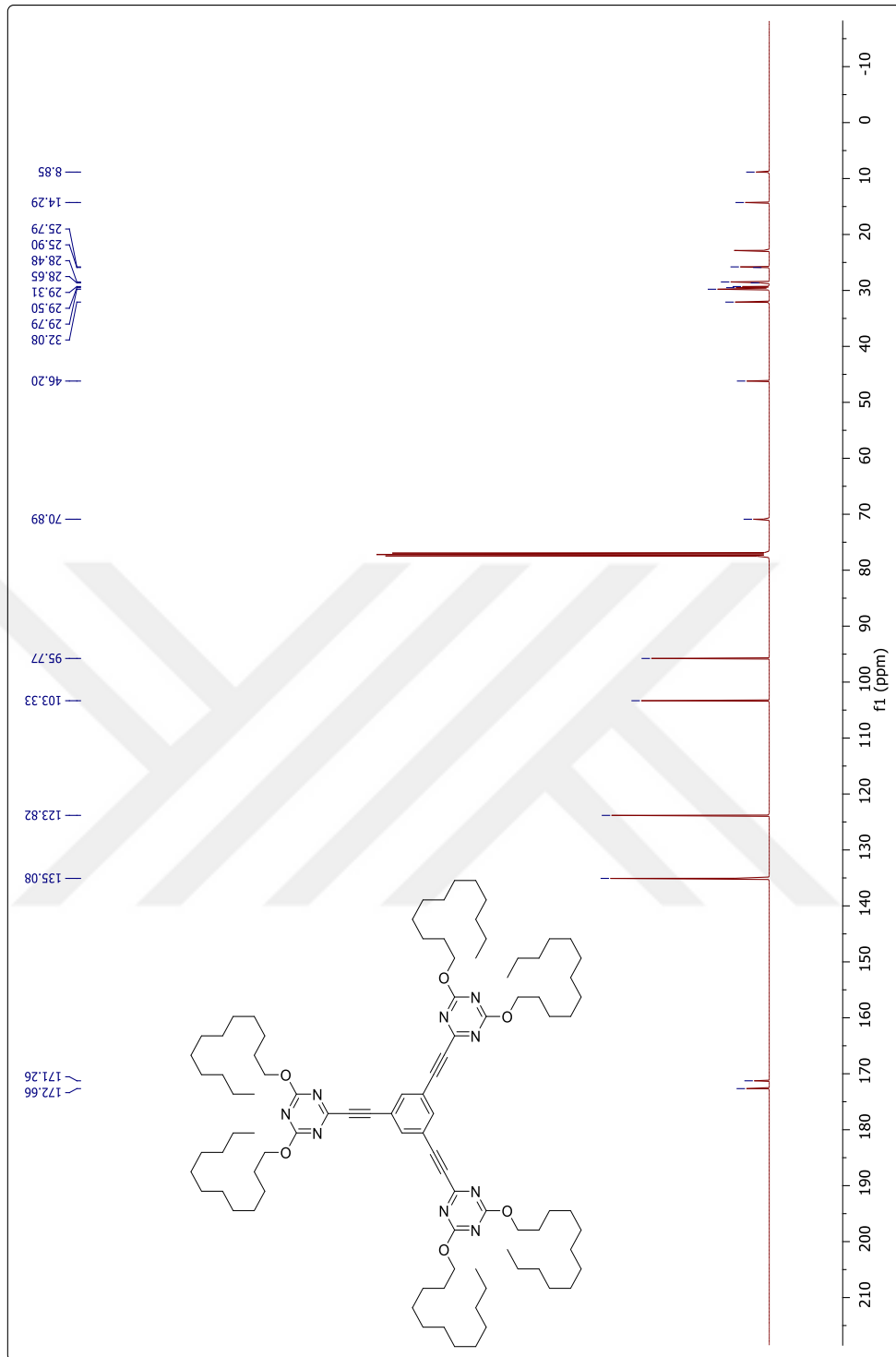
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.54 (s, 3H), 4.30 (t, *J* = 6.8 Hz, 12H), 1.79 – 1.64 (m, 12H), 1.40 – 1.29 (m, 12H), 1.29 – 1.14 (m, 96H), 0.81 (t, *J* = 7.0 Hz, 18H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 172.66, 171.26, 135.08, 123.82, 103.33, 95.77, 70.89, 46.20, 32.08, 29.79, 29.50, 29.31, 28.65, 28.48, 25.90, 25.79, 14.29, 8.85.

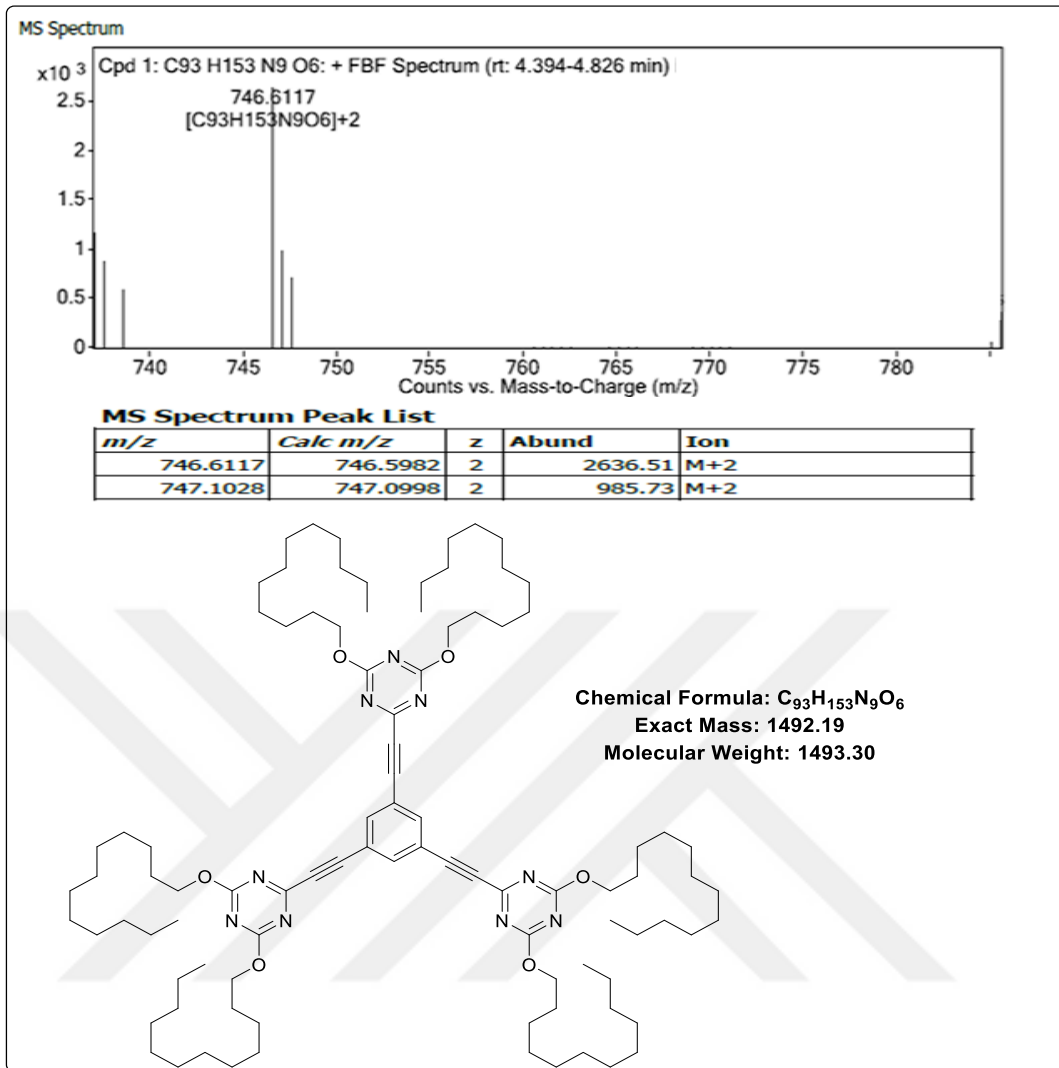
Q-TOF C₉₃H₁₅₃N₉O₆ için hesaplanan [M]⁺= 1493,30 g/mol bulunan [M]⁺= 1493,26 g/mol



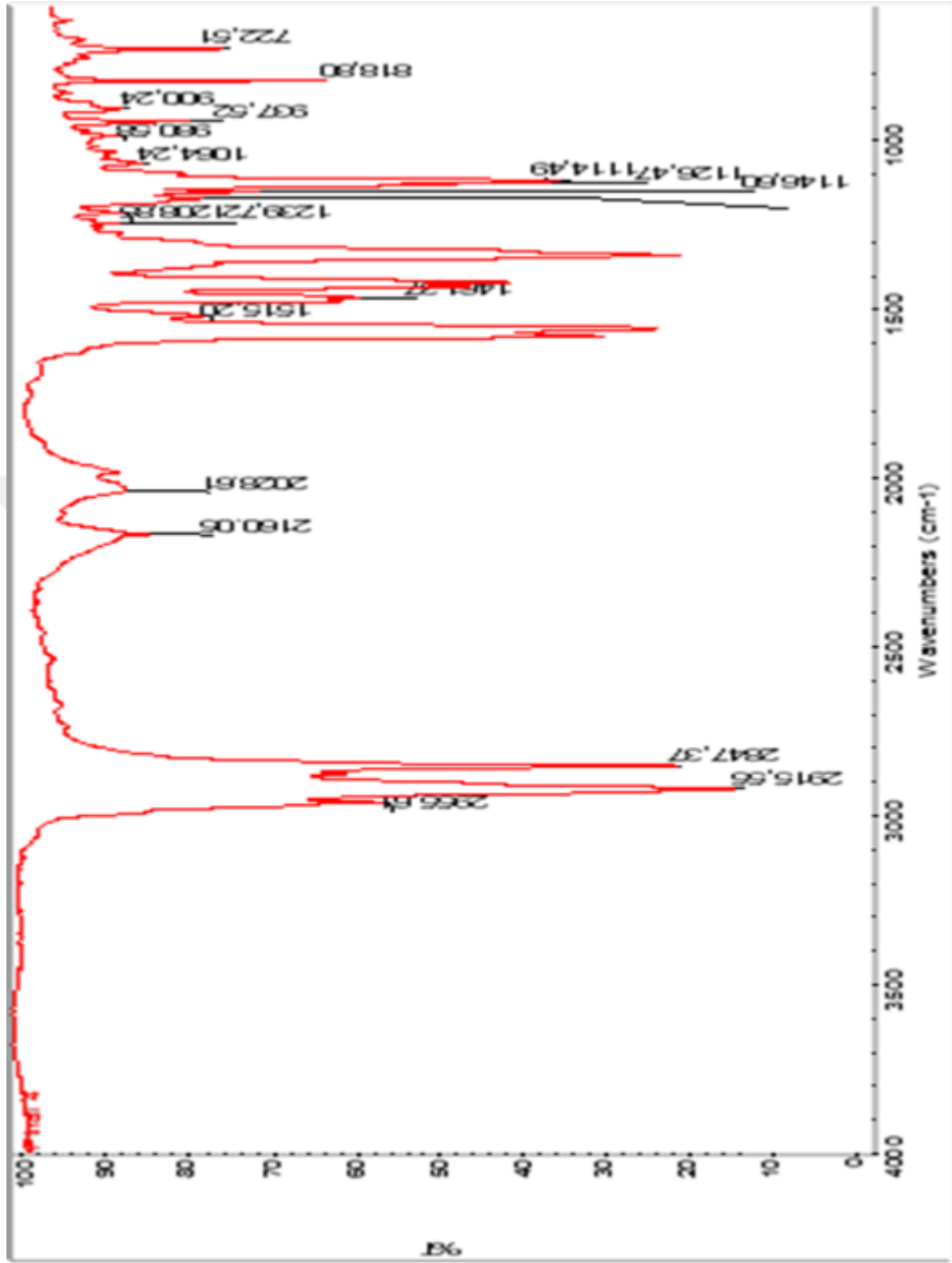
Şekil 5. 71 Bileşik 20'nin (Final) ¹H NMR spektrumu



Şekil 5. 72 Bileşik 20'nin (Final) ^{13}C NMR spektrumu

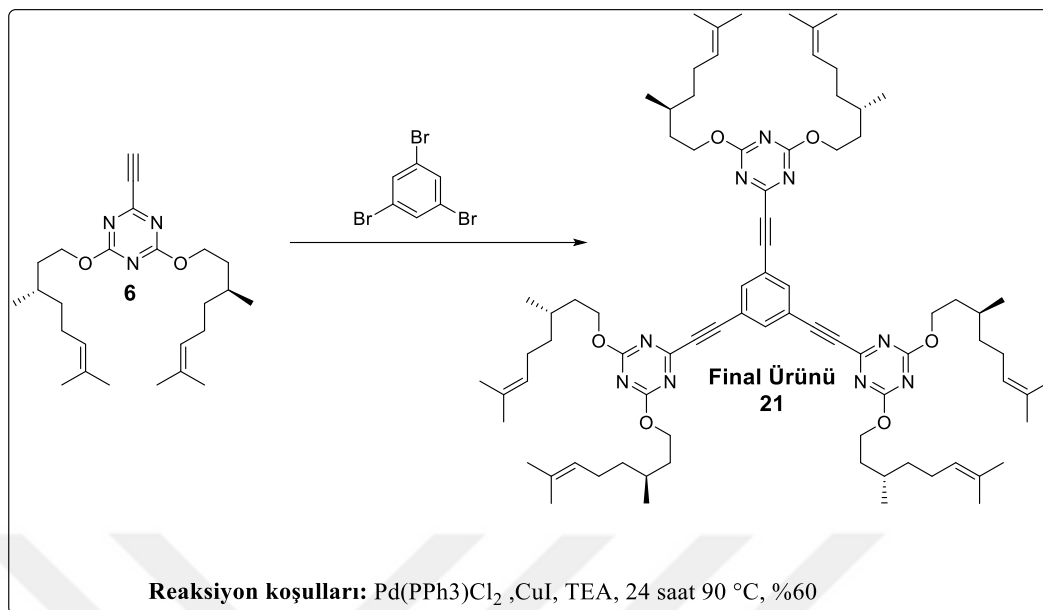


Şekil 5. 73 Bileşik 20'nin (Final) Q-TOF analiz sonucu



Şekil 5. 74 Bileşik 20'nin (Final) FT-IT spektrumu

5.20 Bileşik 21'in (Final) Sentezi



Şekil 5. 75 Bileşik 21'in sentez şeması

Reaktifler: 6 Numaralı bileşik

(0,36 g, 0,87 mmol)

1,3,5-Tribromobenzen

(78,00 mg, 0,25 mmol)

Pd(PPh₃)Cl₂

(17,00 mg, % 5 eq)

Bakır (I) İyodür

(9,00 mg, % 5 eq)

Trietilamin

15 mL

2,4-Bis((S)-sitronelliloksi)-6-etinil-1,3,5-triazine (0,36 g, 0,87 mmol), 1,3,5-tribromobenzen (78,00 mg, 0,25 mmol), Pd(PPh₃)Cl₂ (17,00 mg, % 5 eq), Bakır (I) İyodür (9,00 mg, % 5 eq) karışımı 15 mL trietilamin içerisinde çözöldü. Oluşan karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromotografisi ile saflaştırıldı (6:1 Hekzan/ Etil asetat).

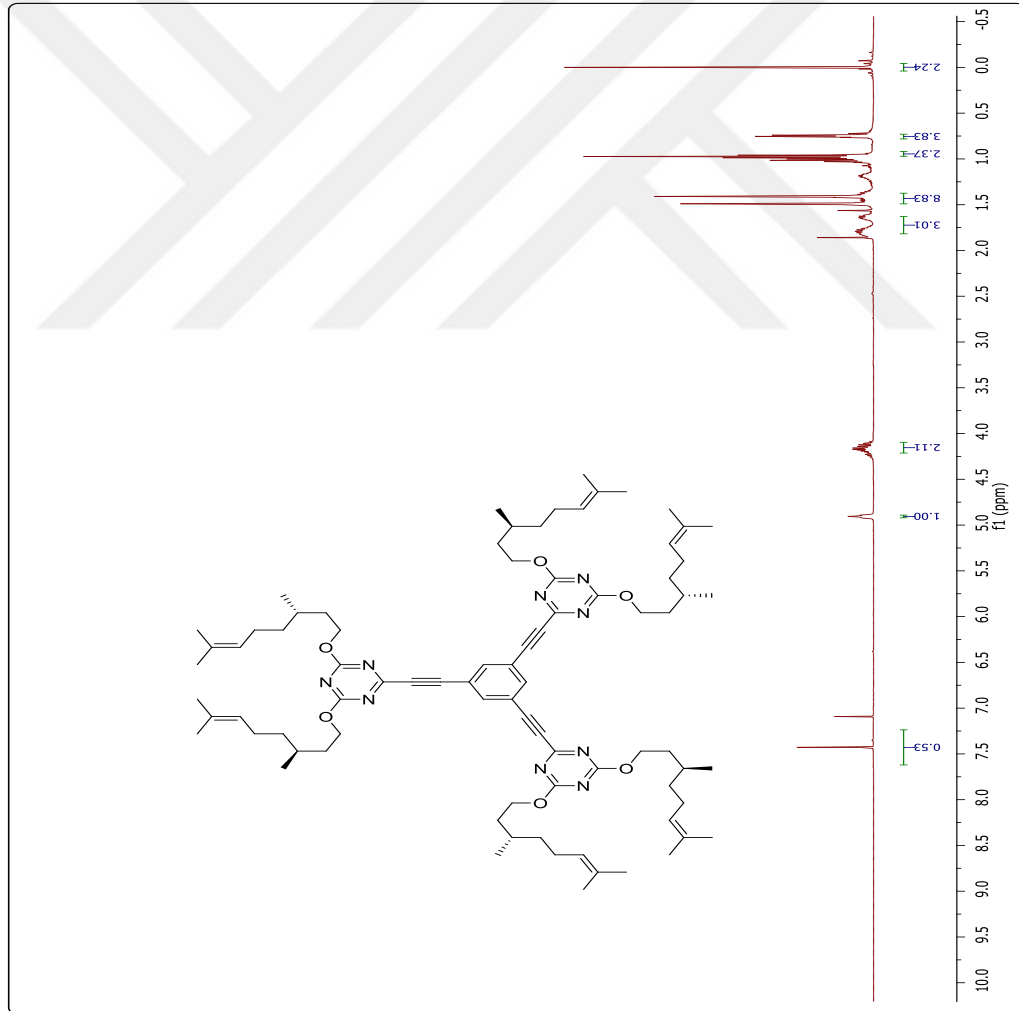
Verim: 0,20 g (% 60) Koyu sarı sıvı madde.

1,3,5-Tris((4,6-bis((S)-sitronelliloksi)-1,3,5-triazin-2-il)etinil)benzen (21)
numaralı bileşiğin yapısı ^1H NMR, ^{13}C NMR, Q-TOF ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 76, Şekil 5. 77, Şekil 5. 78 ve Şekil 5. 79)

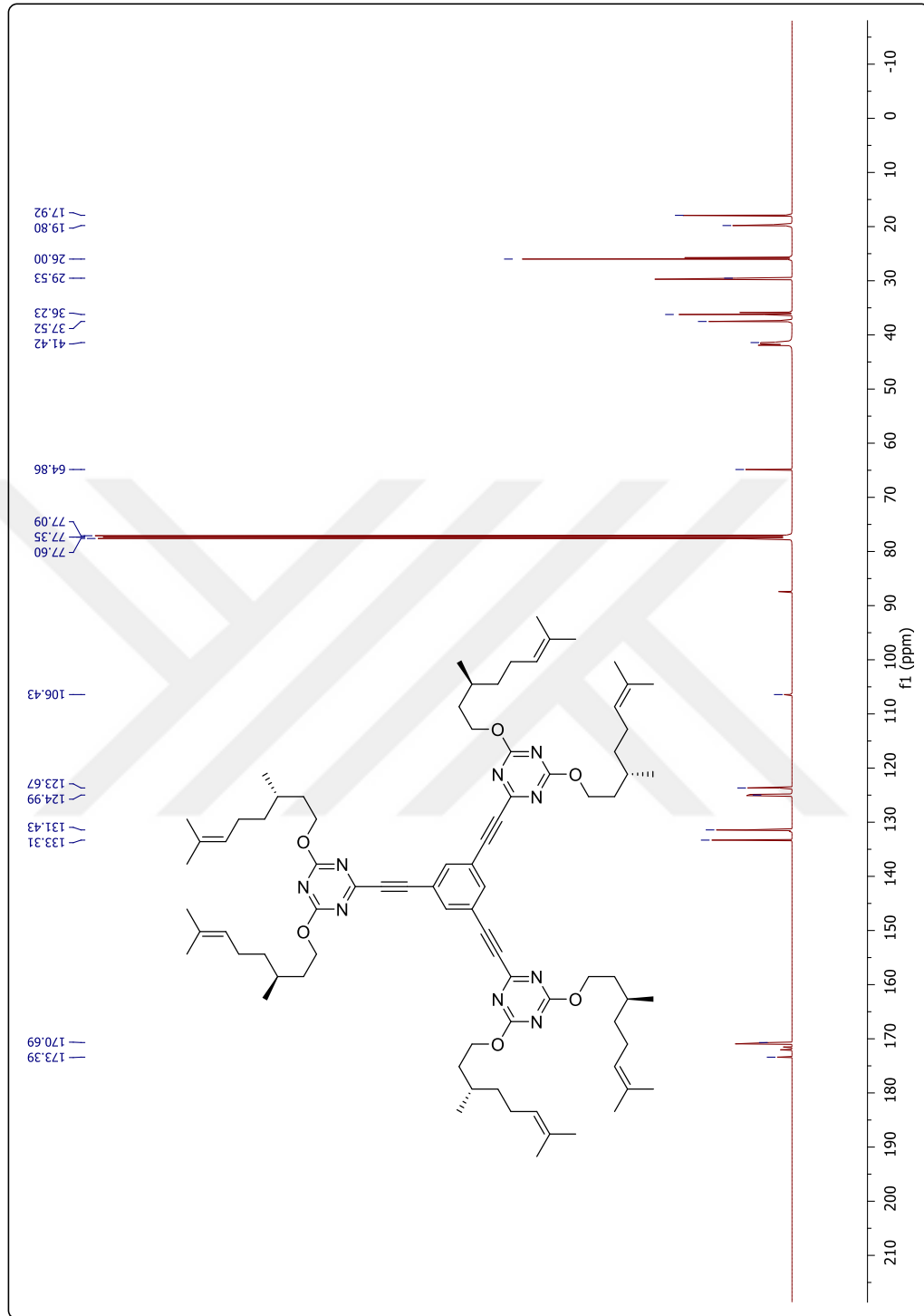
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.43 (s, 3H), 4.92 – 4.89 (m, 6H), 4.21 – 4.10 (m, 12H), 1.82 – 1.63 (m, 12H), 1.49 – 1.37 (m, 30H), 0.97 – 0.92 (m, 18H), 0.78 – 0.73 (m, 18H), -0.04 (m, 18H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 171.05, 165.81, 132.85, 131.35, 124.66, 123.42, 106.07, 86.97, 40.63, 37.89, 36.67, 29.76, 26.79, 19.80, 19.31, 17.58.

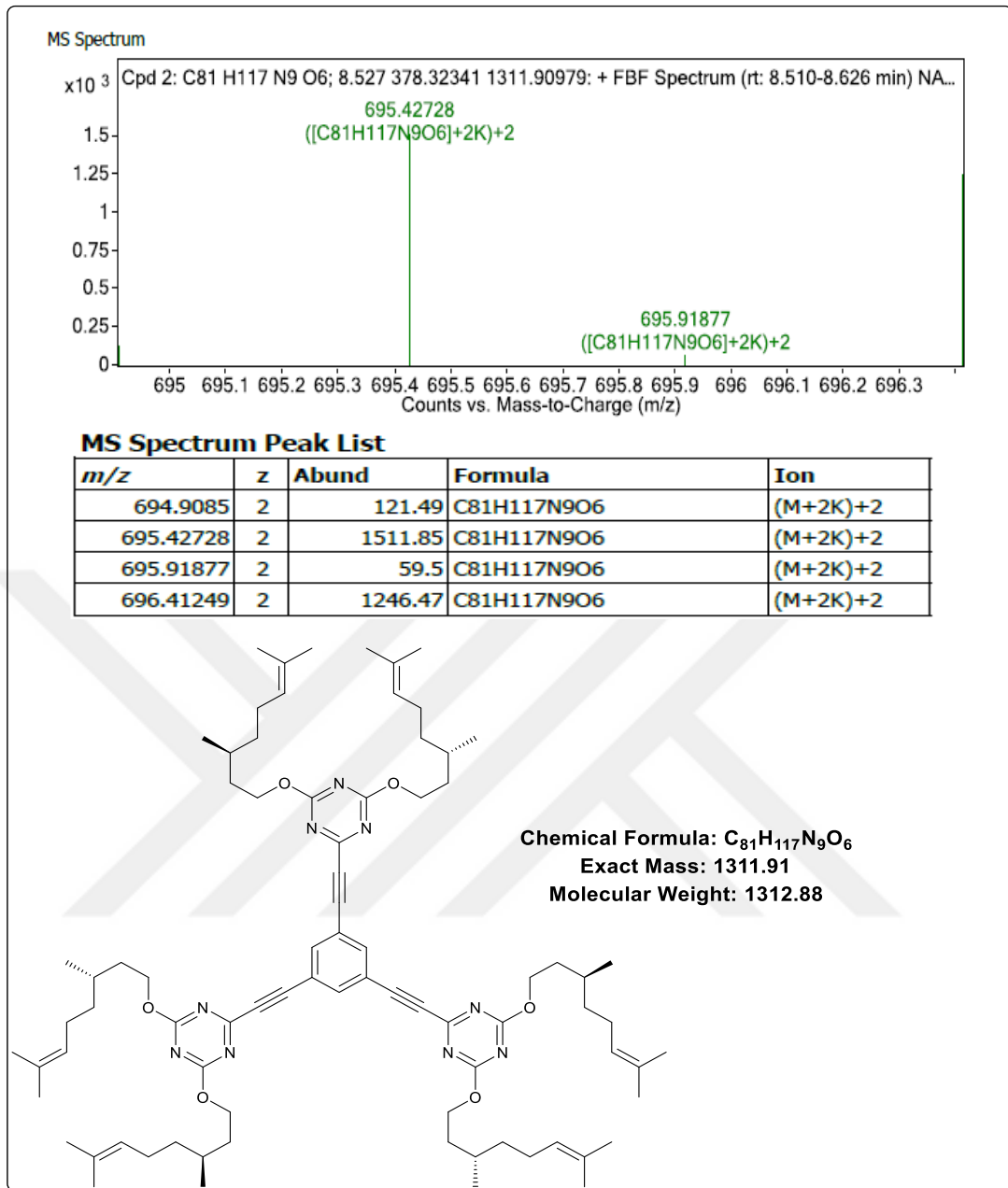
Q-TOF $\text{C}_{81}\text{H}_{117}\text{N}_9\text{O}_6$ için hesaplanan $[\text{M}]^+ = 1312,88$ g/mol bulunan $[\text{M}]^+ = 1311,84$ g/mol



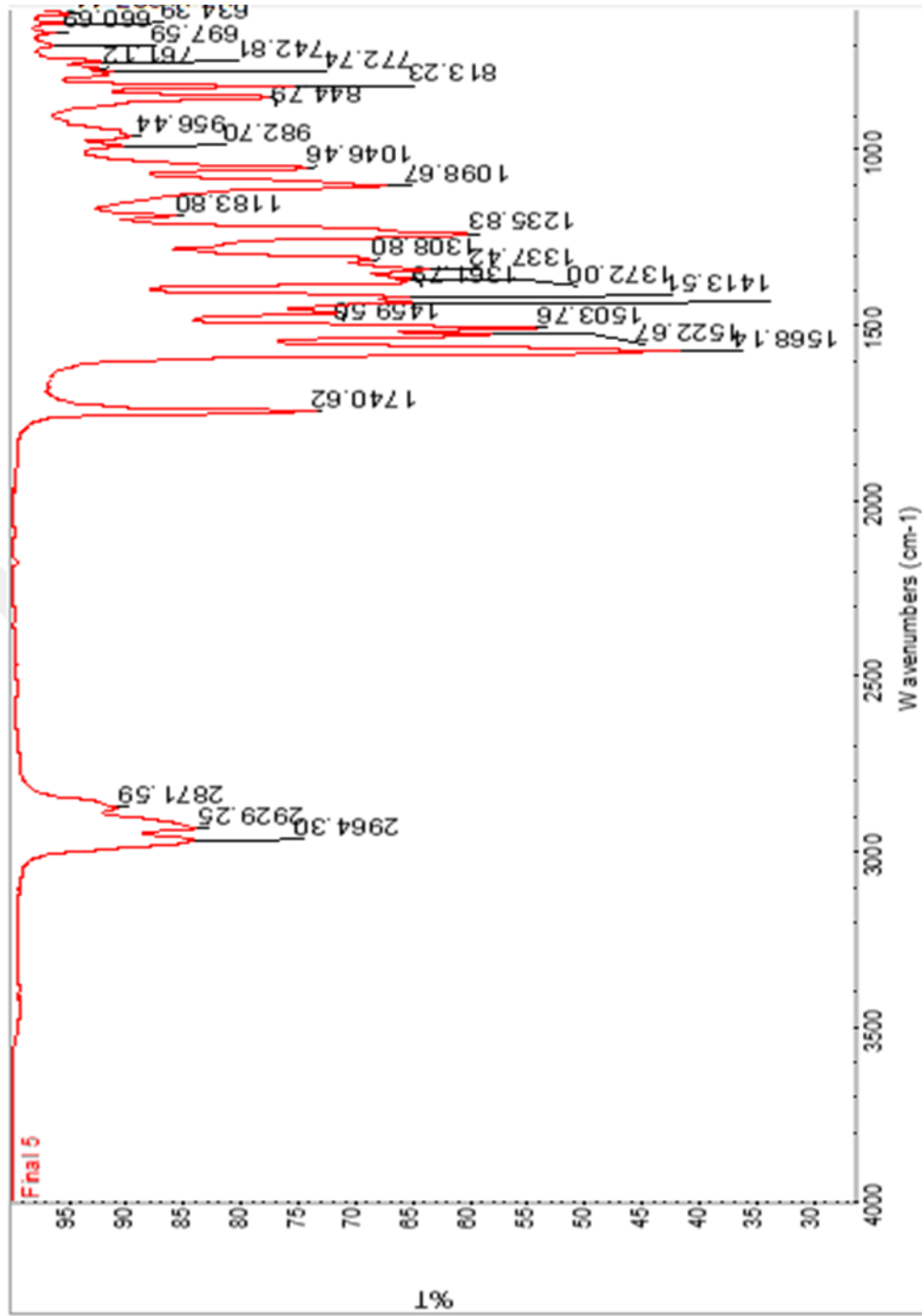
Şekil 5. 76 Bileşik 21'in (Final) ^1H NMR spektrumu



Şekil 5. 77 Bileşik 21'in (Final) ^{13}C NMR spektrumu

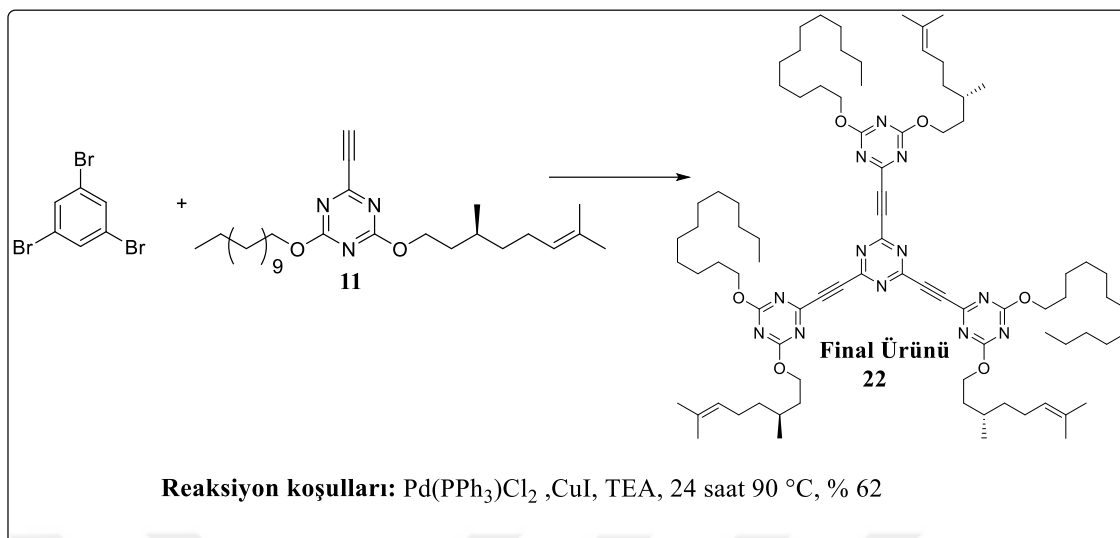


Şekil 5. 78 Bileşik 21'in (Final) Q-TOF analiz sonucu



Şekil 5. 79 Bileşik 21'in (Final) FT-IR spektrumu

5.21 Bileşik 22'nin (Final) Sentezi



Şekil 5. 80 Bileşik 22'nin sentez şeması

Reaktifler: 11 Numaralı bileşik	(0,38 g, 0,87 mmol)
1,3,5-tribromobenzen	(78,00 mg, 0,25 mmol)
Pd(PPh ₃) ₂ Cl ₂	(17,00 mg, % 5 eq)
Bakır (I) İyodür	(9,00 mg, % 5 eq)
Trietilamin	15 mL

2-((S)-Sitronelliloksi)-4-(dodesiloksi)-6-etinil-1,3,5-triazin (0,38 g, 0,87 mmol), 1,3,5-tribromobenzen (78 mg, 0.25 mmol), Pd(PPh₃)Cl₂ (17,00 mg, % 5 eq) ve bakır (I) iyodür (9,00 mg, % 5 eq) karışımı 15 mL trietilamin içerisinde çözüldü. Oluşan karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (6:1 Hekzan/ Etil asetat).

Verim: 0,22 g (% 62) Sarı sıvı madde

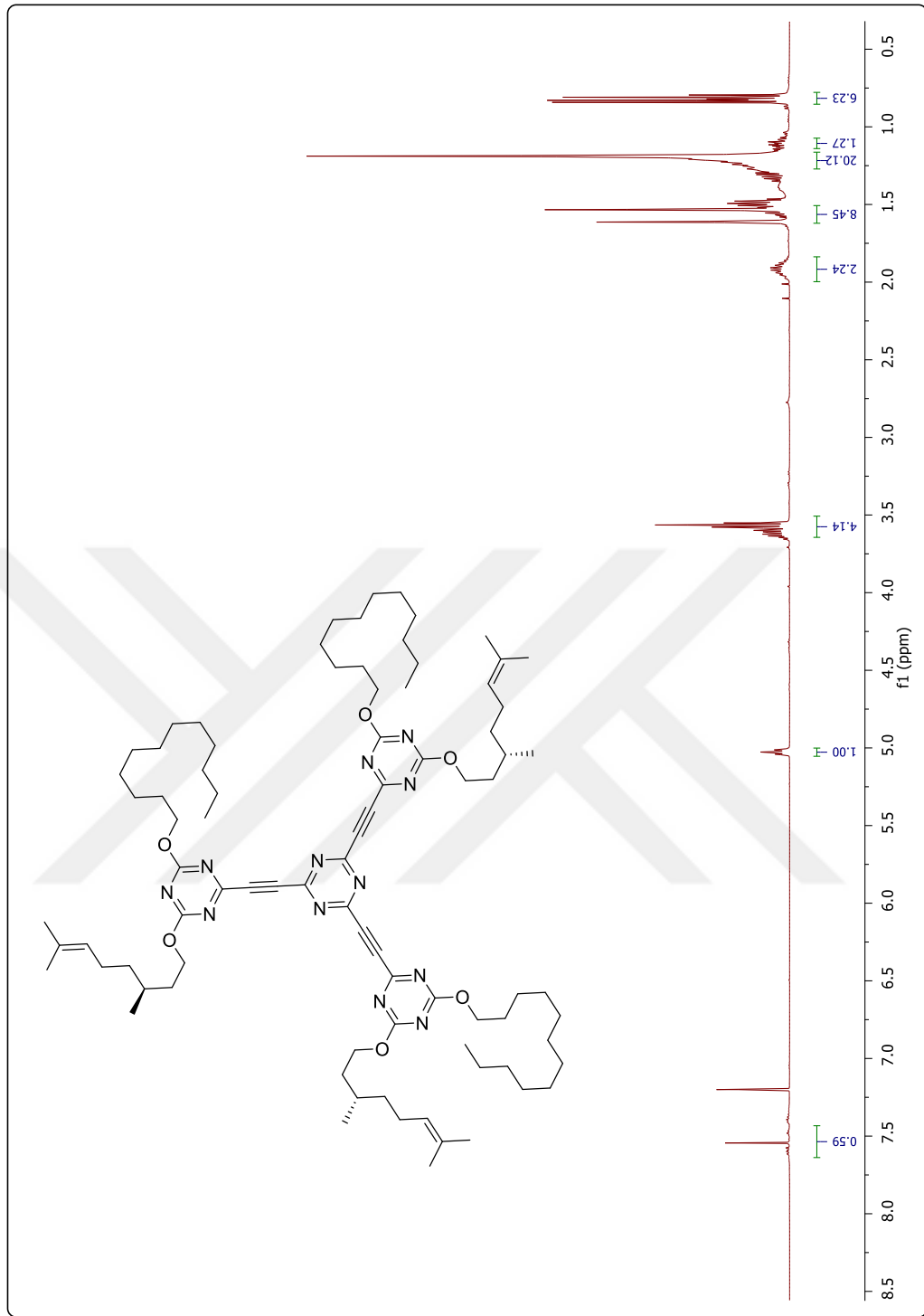
1,3,5-Tris((4-dodesiloksi-6-((S)-sitronelliloksi)-1,3,5-triazin-2-il)etinil)benzen (**22**) numaralı bileşiğin yapısı ¹H NMR ,¹³C NMR ,Q-TOF ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 81, Şekil 5. 82, Şekil 5. 83 ve Şekil 5. 84).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.54 (s, 3H), 5.05 – 5.00 (m, 3H), 3.64 – 3.51 (m, 12H), 2.00 – 1.84 (m, 12H), 1.62 – 1.51 (m, 24H), 1.27 – 1.16 (m, 60H), 1.14 – 1.07 (m, 3H), 0.85 – 0.78 (m, 18H).

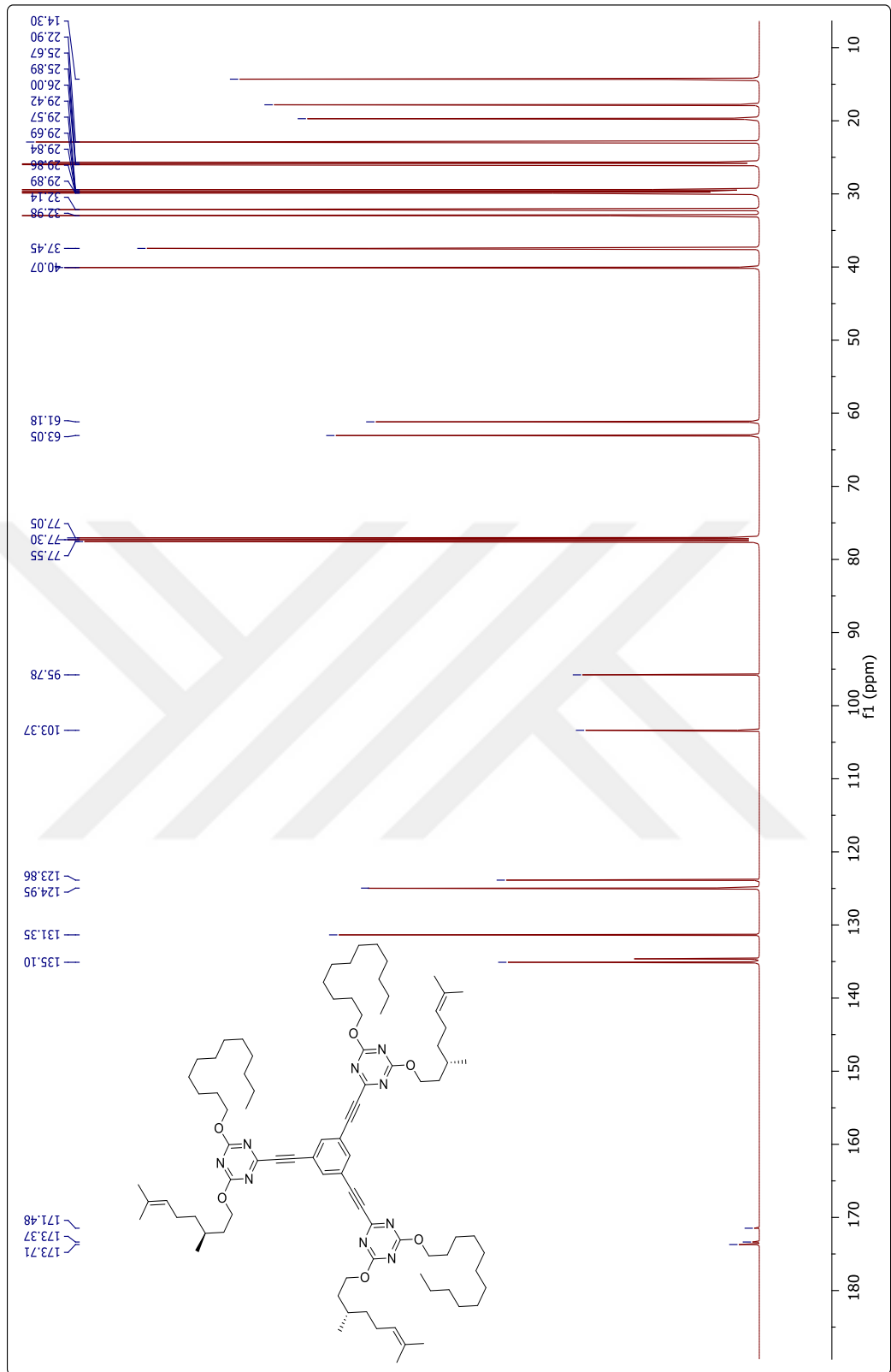
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 173.71, 173.37, 171.48, 135.10, 131.35, 124.98, 124.95, 103.37, 95.78, 77.55, 77.30, 77.05, 63.05, 63.03, 61.18, 61.15, 40.07, 37.45, 32.98, 32.14, 29.89, 29.86, 29.84, 29.69, 29.57, 29.42, 26.00, 25.89, 25.67, 22.90, 19.71, 17.81, 14.30.

Q-TOF C₈₇H₁₃₅N₉O₆ için hesaplanan [M]⁺= 1403,09 g/mol bulunan [M]⁺= 1403,06 g/mol

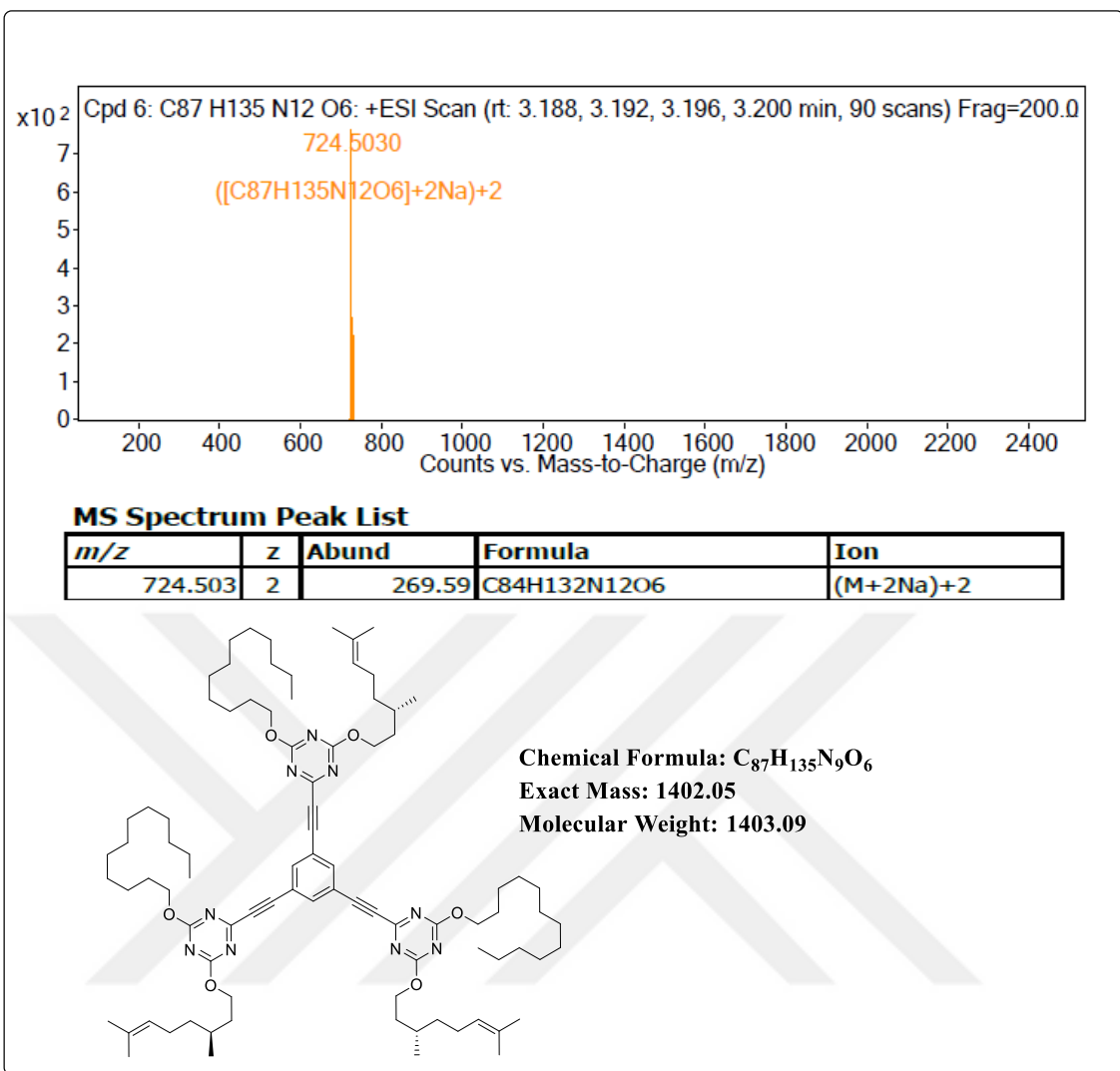




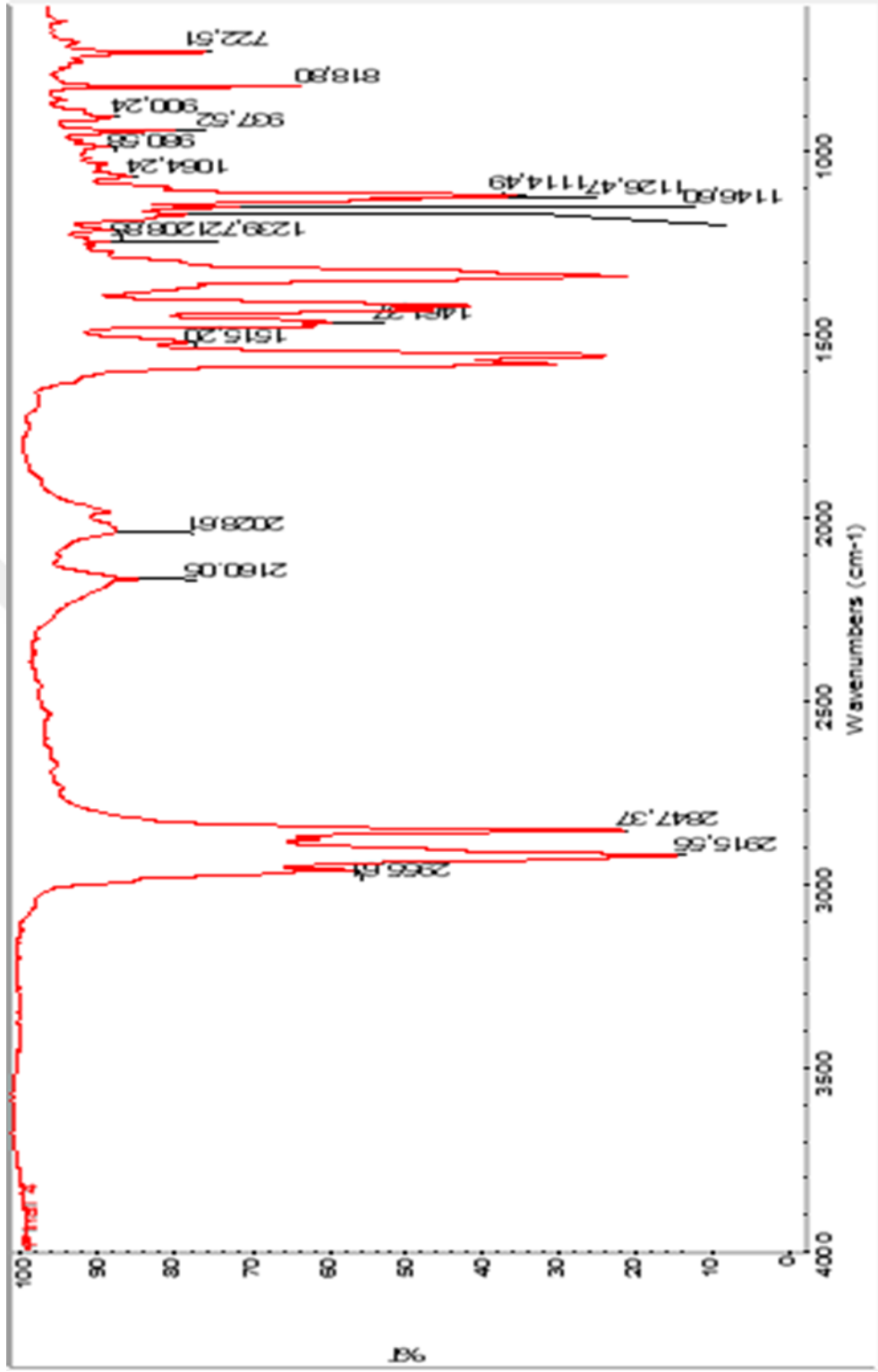
Şekil 5. 81 Bileşik 22'nin (Final) ¹H NMR spektrumu



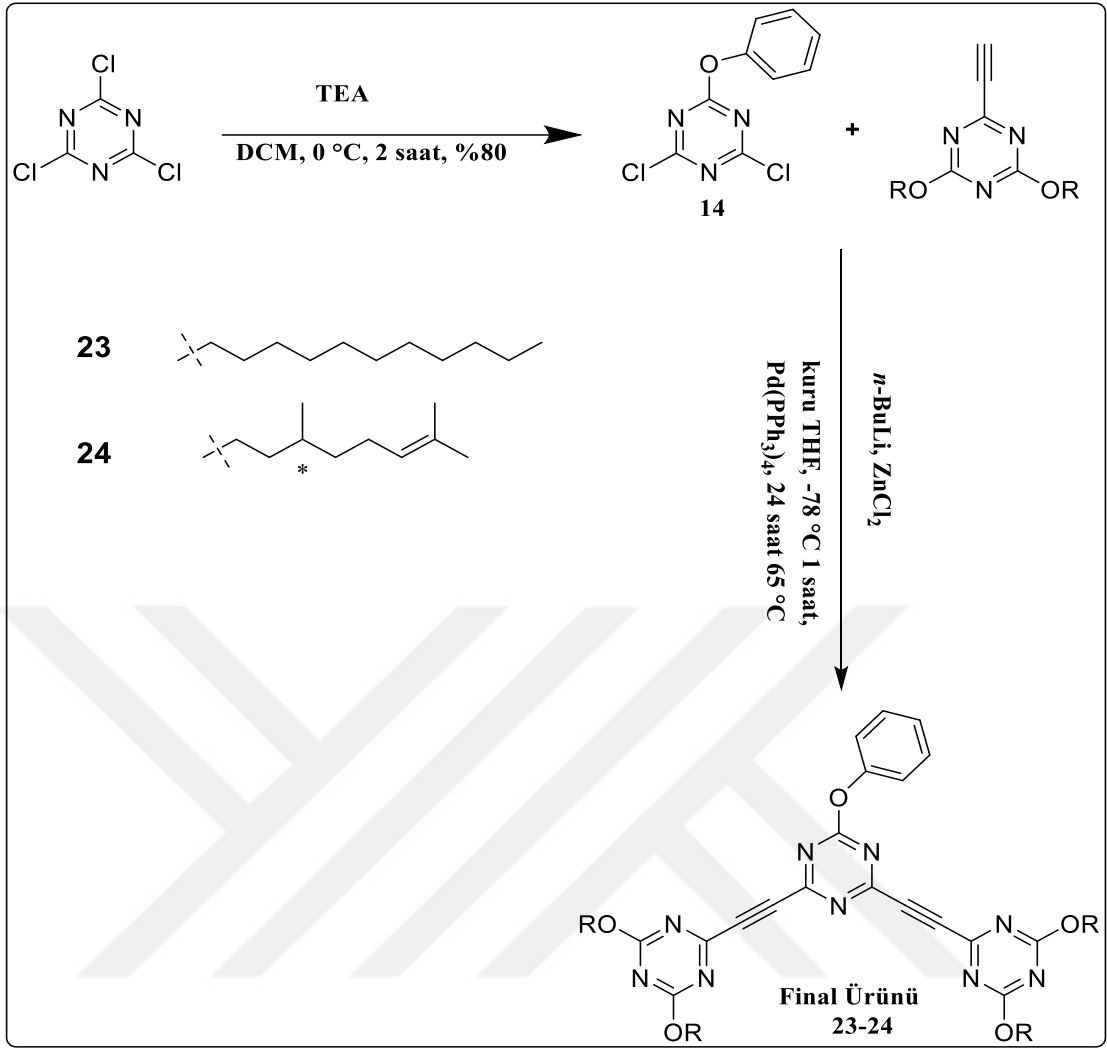
Şekil 5. 82 Bileşik 22'nin (Final) ¹³C NMR spektrumu



Şekil 5. 83 Bileşik 22'nin (Final) Q-TOF analiz sonucu

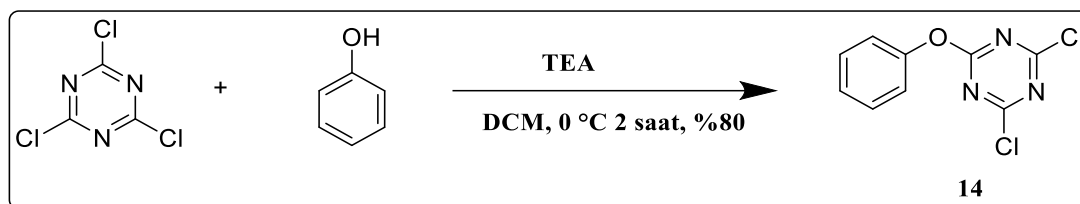


Şekil 5. 84 Bileşik 22'nin (Final) FT-IR spektrumu



Şekil 5. 85 Makromolekül 23 ve 24'ün sentez şeması

5.22 Bileşik 14'ün Sentezi



Şekil 5. 86 Bileşik 14'ün sentez şeması

Reaktifler: TCT	(1,84 g, 10,00 mmol)
Fenol	(0,94 g, 10,00 mmol)
Trietilamin	(1,01 g, 10,00 mmol)
Diklorometan	20 mL

20 mL DCM çözücüsü içerisindeki 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazine (1,84 g, 10,00 mmol), Fenol (0,94 g, 10,00 mmol), Trietilamin (1,01 g, 10,00 mmol) karışımı tuz/buz karışımı yardımı ile 0 °C de 2 saat karıştırıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilip reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım diklorometan ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (19:1 Hekzan/ Etil asetat).

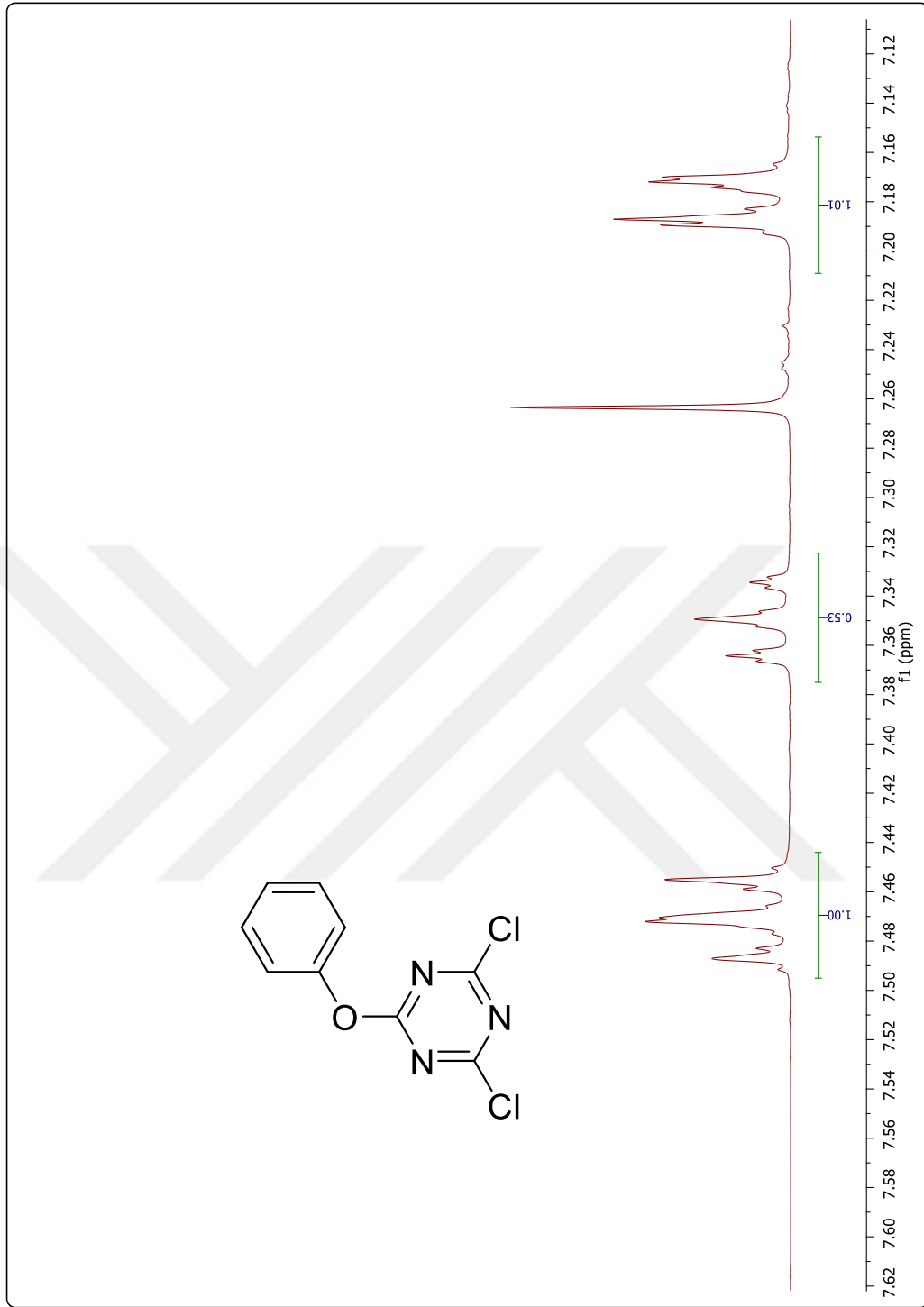
Verim: 2,12 g (% 85) Beyaz katı madde.

2,4-Dikloro-6-fenoksi-1,3,5-triazin (**14**) numaralı bileşiğin yapısı ^1H NMR, ^{13}C NMR ve Q-TOF gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 87, Şekil 5. 88 ve Şekil 5. 89).

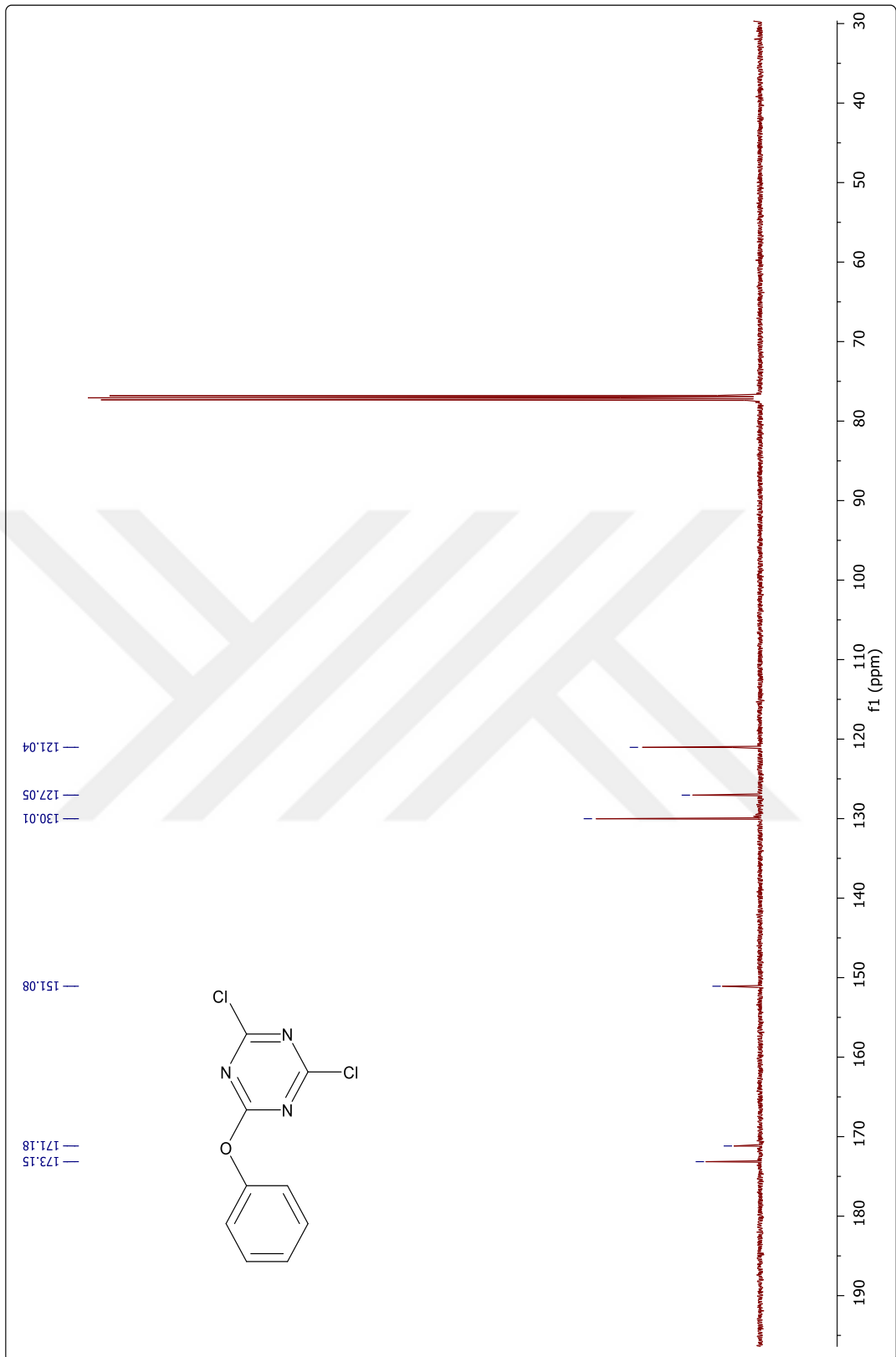
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.47 (tt, J = 7.6, 2.2 Hz, 1H), 7.35 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.18 (d, J = 7.6 Hz, 2H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 173.15, 171.18, 151.08, 130.01, 127.05, 121.04.

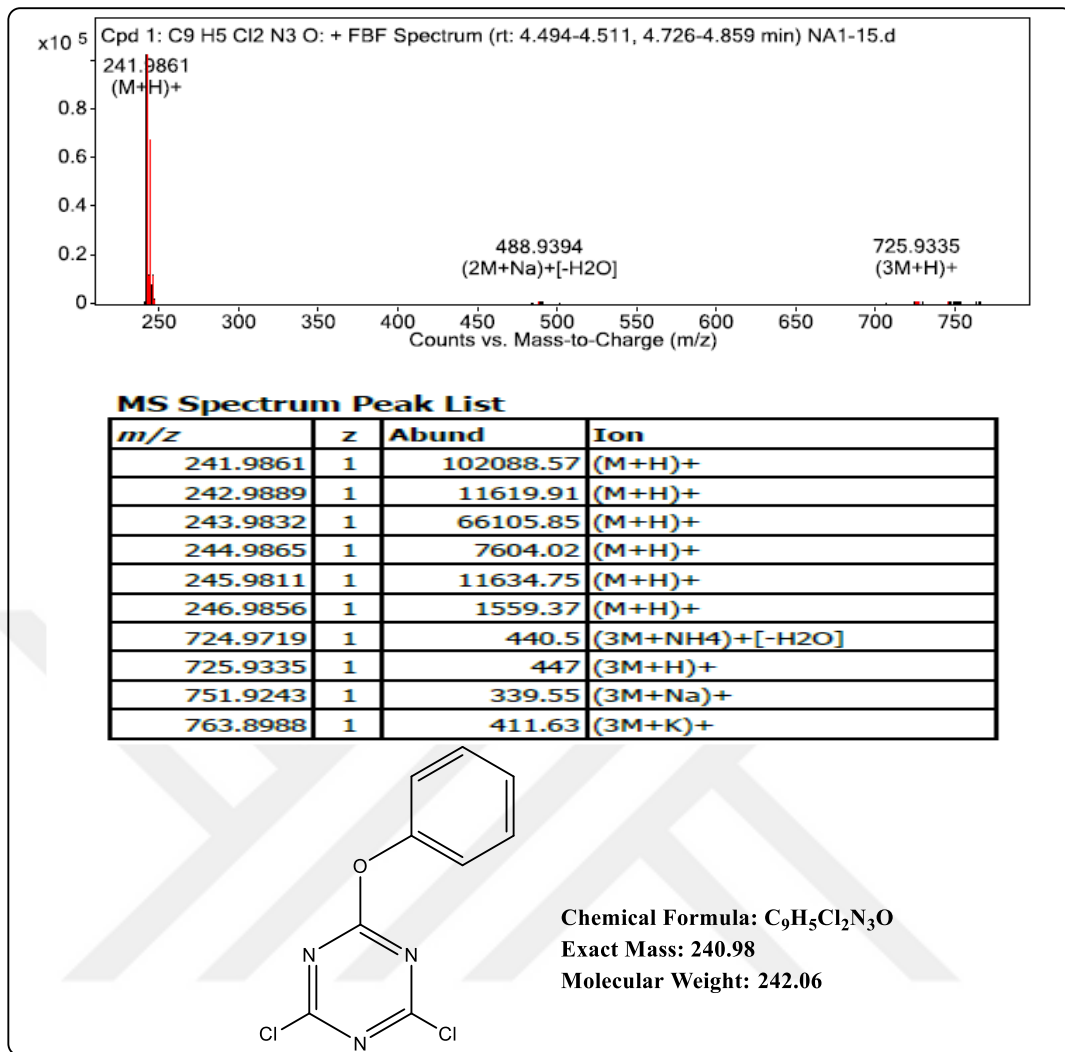
Q-TOF $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}$ için hesaplanan $[\text{M}+\text{H}]^+=241,98$ g/mol $[\text{M}+\text{H}]^+=241,98$ g/mol



Şekil 5. 87 Bileşik 14'ün ^1H NMR spektrumu

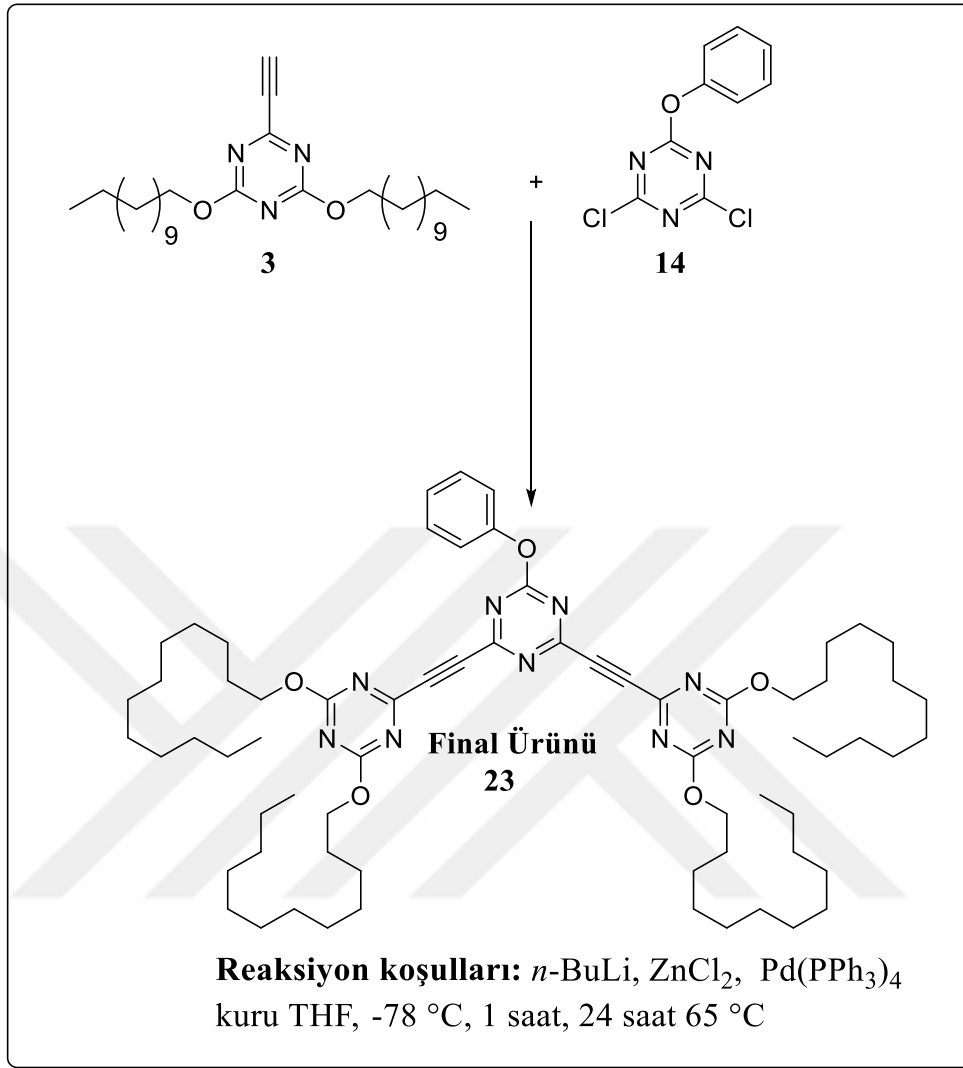


Şekil 5. 88 Bileşik **14**'ün ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5. 89 Bileşik 14'ün Q-TOF analiz sonucu

5.23 Bileşik 23'ün (Final) Sentezi



Şekil 5. 90 Bileşik 23'ün sentez şeması

Reaktifler: <i>n</i> -Bütillityum	(0,45 mL, 1,20 mmol)
Çinko (II) Klorür	(0,16 g, 1,20 mmol)
3 Numaralı Bileşik	(0,47 g, 1,00 mmol)
14 Numaralı Bileşik	(73,00 mg, 0,30mmol)
Pd(PPh ₃) ₄	(17,00 mg, 5% eq)
Kuru THF	20 mL

2,4-Bis(dodesiloksi)-6-etinil-1,3,5-triazin (0,47 g, 1,00 mmol) 5 mL kuru THF içerisinde çözüldü. Oluşan çözelti kurubuz/aseton yardımı ile -78 °C ye getirilip, argon gazı altında bir şırınga yardımı ile alınan *n*-bütilityum (0,45 mL, 1,20 mmol ve 2,70 M Toluen içerisinde) damla damla eklendi, daha sonra karışıma bir şırınga yardımı ile ZnCl₂ (0,16 g, 1,20 mmol) içeren 5 mL THF çözeltisi damla damla eklendi ve oluşan karışım -78 °C de 1 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi. Oda sıcaklığında karışıma, 2,4-dikloro-6-fenoksi-1,3,5-triazin (73,00 mg, 0,30 mmol) ve Pd(PPh₃)₄ (17,00 mg, %5 eq) içeren 10 mL THF çözeltisi bir şırınga yardımı ile karışıma damla damla eklendi ve karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 65 °C de 24 saat karıştırıldı, reaksiyon oda sıcaklığına getirildikten sonra sonlandırıldı. Organik çözücü uçuruldu sonra, kloroform ile (20 mL) ekstrakte edildi ve su ile (2x10mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (6:1 Hekzan/ Etil asetat).

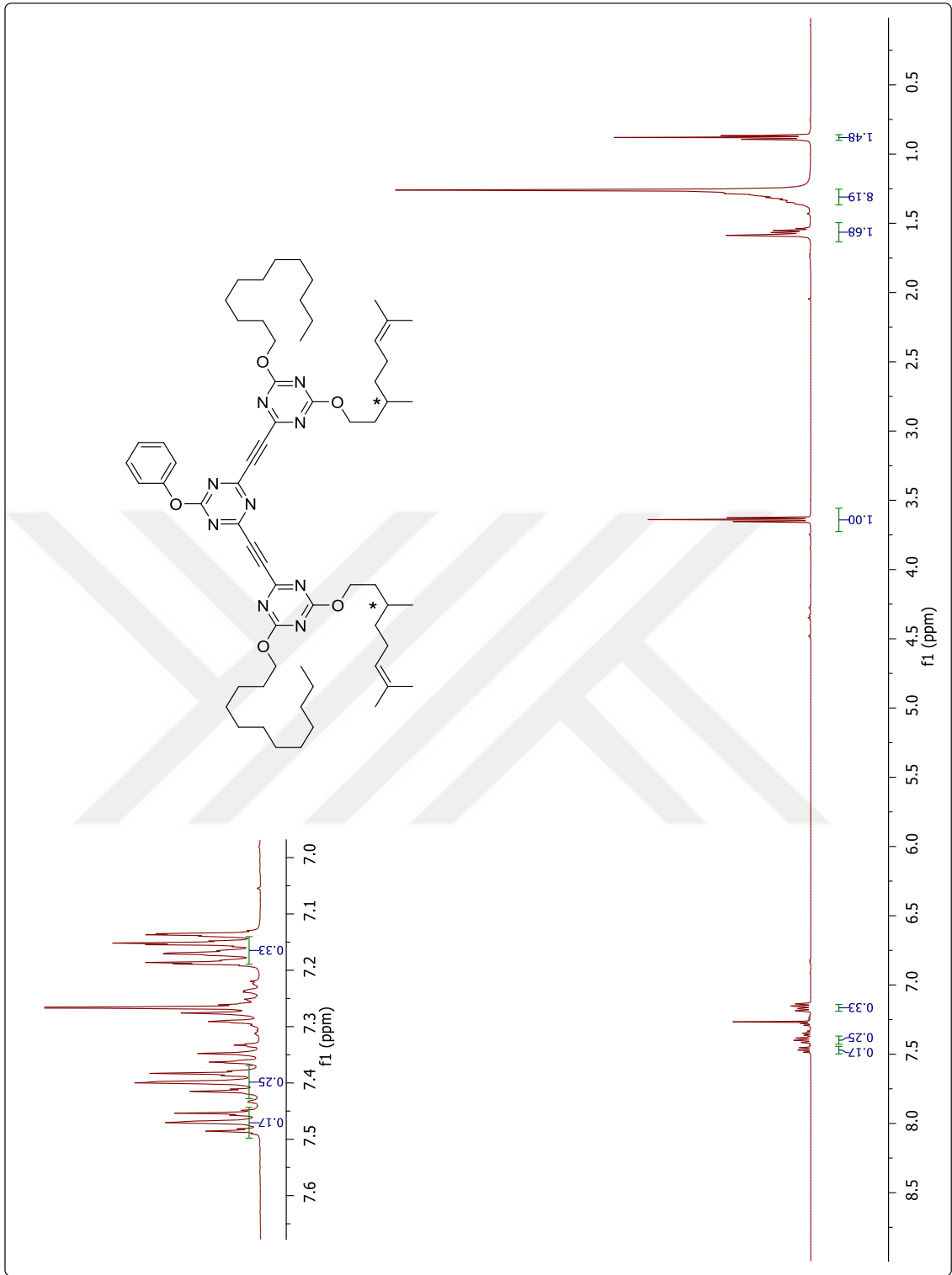
Verim: 0,15 g (% 46) Beyaz katımsı madde.

6,6'-((6-Fenoksi-1,3,5-triazin-2,4-diil)bis(etin-2,1-diil))bis(2,4-bis(dodesiloksi)-1,3,5-triazin) (**23**) numaralı bileşiğin yapısı ¹H NMR ,¹³C NMR ve Q-TOF gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 91, Şekil 5. 92 ve Şekil 5. 93).

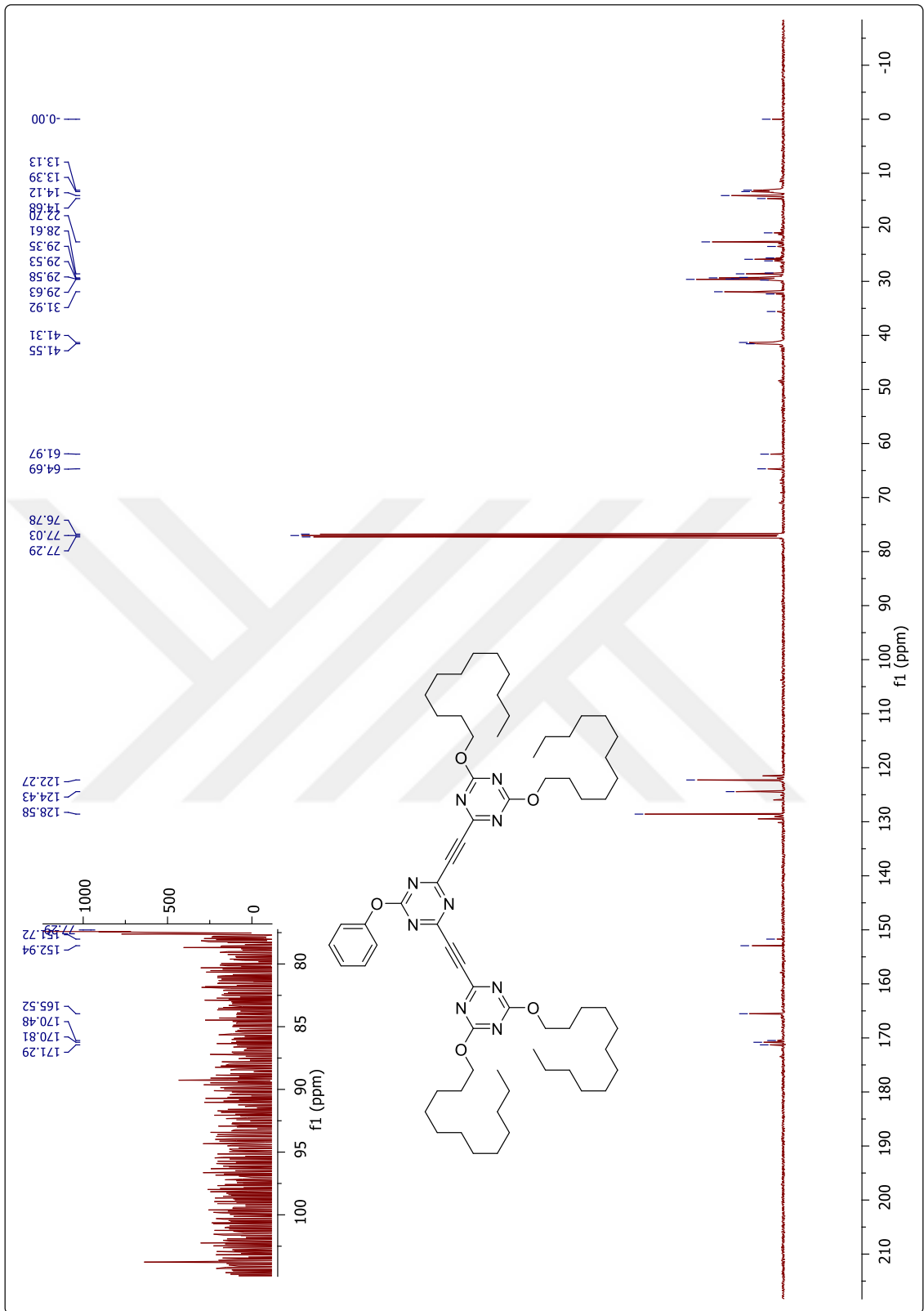
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.50 – 7.44 (m, 2H), 7.40 (t, 1H), 7.16 (d, J = 11.6 Hz, 2H), 3.64 (t, J = 6.7 Hz, 8H), 1.63 – 1.50 (m, 8H), 1.37 – 1.25 (m, 72H), 0.88 (t, J = 6.9 Hz, 12H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 171.29, 170.81, 170.48, 165.52, 152.94, 151.72, 128.58, 124.43, 122.27, 107.7, 89.85, 77.29, 77.03, 76.78, 64.69, 61.97, 41.31, 31.92, 29.58, 29.35, 28.61, 27.75, 25.92, 22.70, 21.01, 14.68, 14.12.

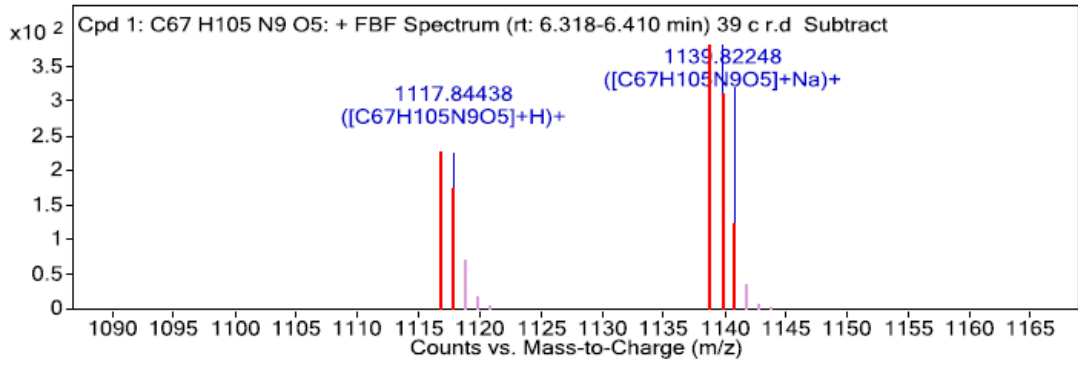
Q-TOF C₆₇H₁₀₅N₉O₅ için hesaplanan [M+H]⁺=1116,82 g/mol [M+H]⁺=1116,85 g/mol



Şekil 5. 91 Bileşik 23'ün (Final) ^1H NMR spektrumu

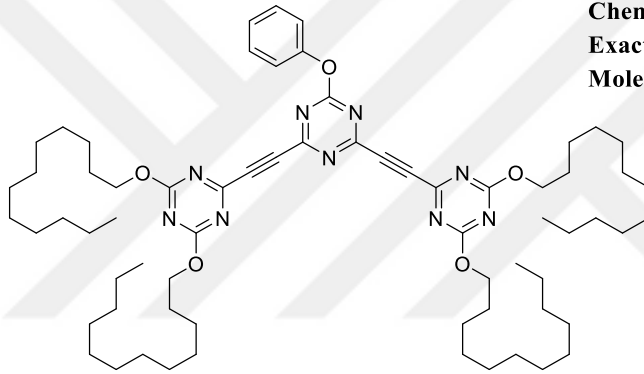


Şekil 5. 92 Bileşik 23'ün (Final) ^{13}C NMR spektrumu



MS Spectrum Peak List

m/z	z	Abund	Formula	Ion
1116.85288	1	132.26	C ₆₇ H ₁₀₅ N ₉ O ₅	(M+H) ⁺
1117.84438	1	225.11	C ₆₇ H ₁₀₅ N ₉ O ₅	(M+H) ⁺
1138.81868	1	134	C ₆₇ H ₁₀₅ N ₉ O ₅	(M+Na) ⁺
1139.82248	1	381.02	C ₆₇ H ₁₀₅ N ₉ O ₅	(M+Na) ⁺
1140.80836	1	318.19	C ₆₇ H ₁₀₅ N ₉ O ₅	(M+Na) ⁺



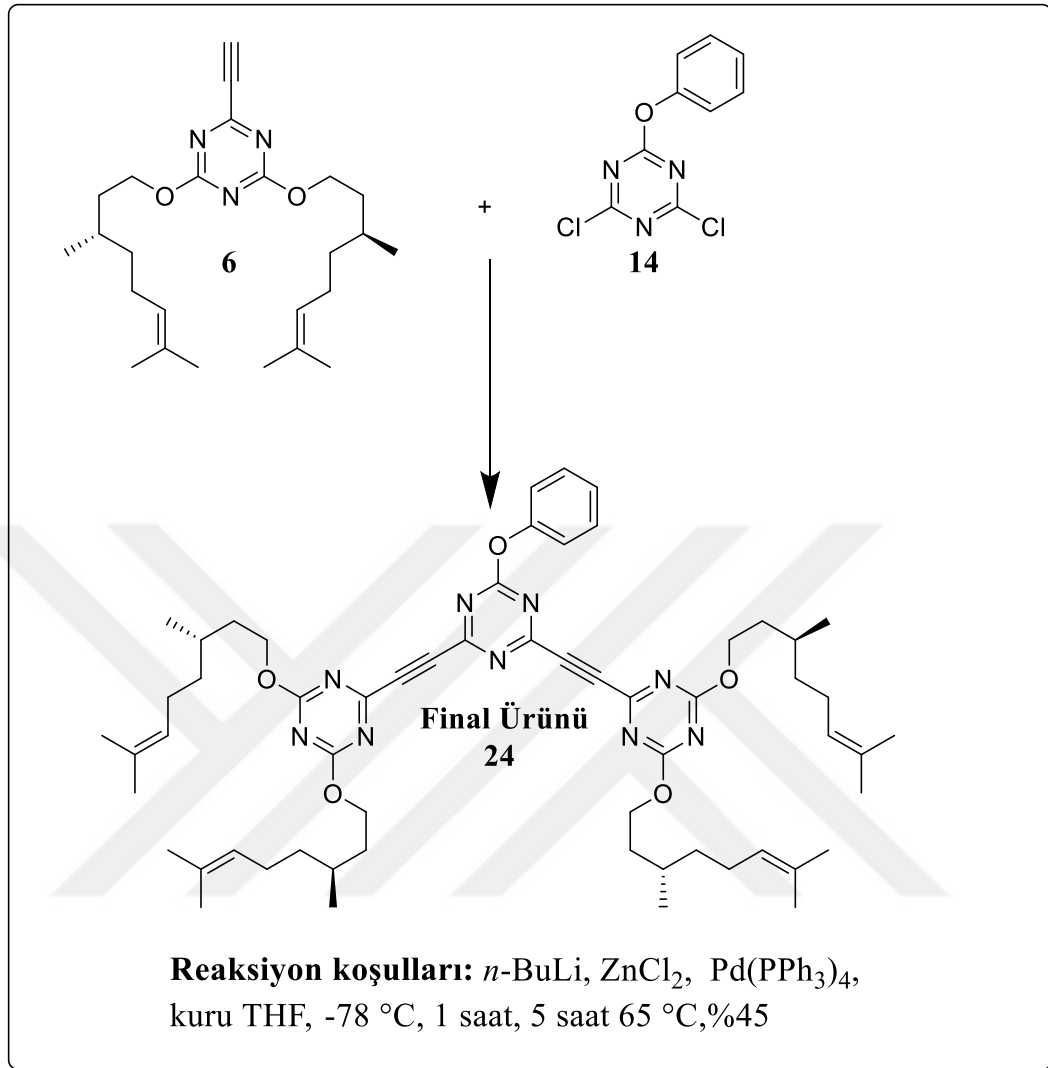
Chemical Formula: C₆₇H₁₀₅N₉O₅

Exact Mass: 1115.82

Molecular Weight: 1116.64

Şekil 5. 93 Bileşik 23'ün (Final) Q-TOF analiz sonucu

5.24 Bileşik 24'ün (Final) Sentezi



Şekil 5. 94 Bileşik 24'ün sentez şeması

Reaktifler: <i>n</i> -Bütillityum	(0,45 mL, 1,20 mmol)
Çinko (II) Klorür	(0,16 g, 1,20 mmol)
6 Numaralı Bileşik	(0,41 g, 1,00 mmol)
14 Numaralı Bileşik	(73,00 mg, 0,30 mmol)
Pd(PPh ₃) ₄	(17,00 mg, 5% eq)
Kuru THF	20 mL

2,4-Bis((S)-sitronelliloksi)-6-etinil-1,3,5-triazine (0,41 g, 1,00 mmol) 5 mL kuru THF içerisinde çözöldü. Oluşan çözelti kurubuz/aseton yardımı ile -78 °C ye getirilip, argon gazı altında bir şırınga yardımı ile alınan *n*-bütililyum (0,45 mL, 1,20 mmol ve 2,70 M Toluen içerisinde) damla damla eklendi, daha sonra karışma bir şırınga yardımı ile ZnCl₂ (0,16 g, 1,20 mmol) içeren 5 mL THF çözeltisi damla damla eklendi ve oluşan karışım -78 °C de 1 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığına getirildi. Oda sıcaklığında karışma, 2,4-dikloro-6-fenoksi-1,3,5-triazin (73,00 mg, 0,30 mmol) ve Pd(PPh₃)₄ (17,00 mg, %5 eq) içeren 10 mL THF çözeltisi bir şırınga yardımı ile karışma damla damla eklendi ve karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 65 °C de 24 saat karıştırıldı, reaksiyon oda sıcaklığına getirildikten sonra sonlandırıldı. Organik çözücü uçuruldu sonra, kloroform ile (20 mL) ekstrakte edildi ve su ile (2x10mL) iki defa yıkandıktan sonra organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçurulur. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (6:1 Hekzan/ Etil asetat).

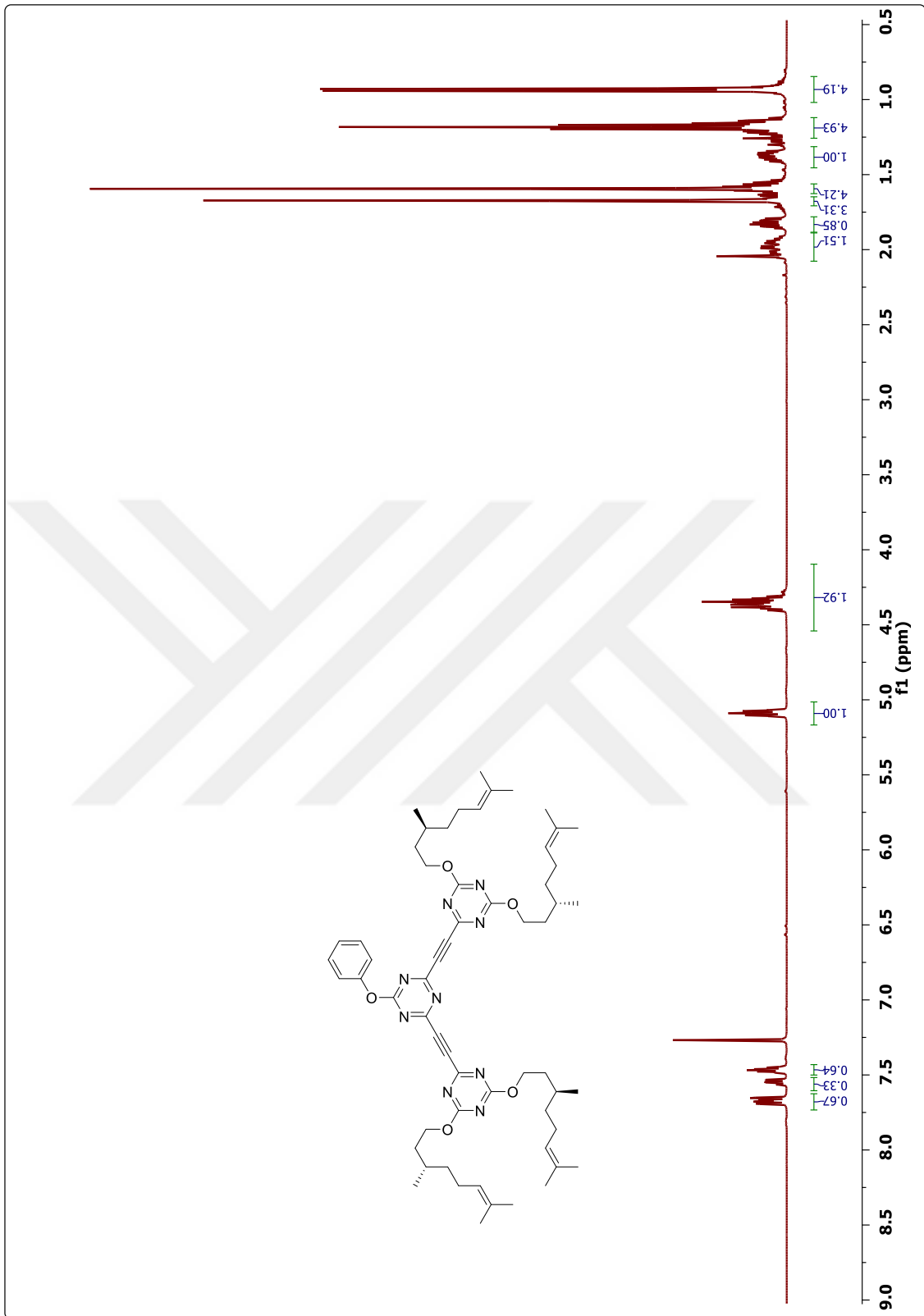
Verim: 0,13 g (% 45) Sıvı sarımsı madde.

6,6'-((6-Fenoksi-1,3,5-triazin-2,4-diil)bis(etin-2,1-diil))bis(2,4-bis((S)sitronelliloksi)-1,3,5-triazin) (**24**) numaralı bileşğin yapısı ¹H NMR, ¹³C NMR ve Q-TOF gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 95, Şekil 5. 96 ve Şekil 5. 97).

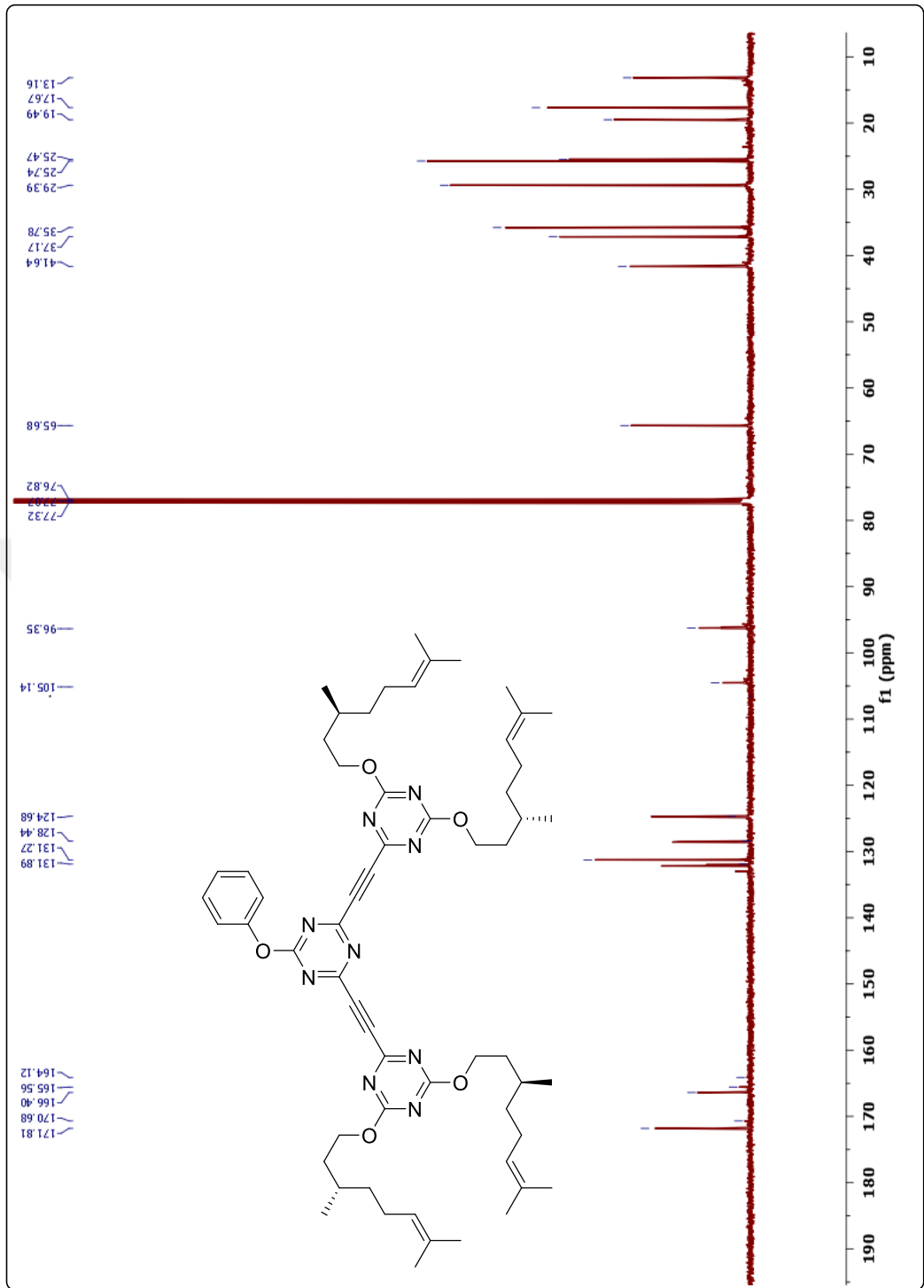
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.73 – 7.63 (m, 2H), 7.61 – 7.52 (m, 1H), 7.50 – 7.43 (m, 2H), 5.09-5.05 (m, 4H), 4.54 – 4.10 (m, 8H), 2.08 – 1.89 (m, 8H), 1.88 – 1.78 (m, 4H), 1.67-1.56 (m, 32H), 1.45 – 1.26 (m, 8H), 1.02 – 0.85 (m, 12H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 171.81, 170.68, 166.40, 165.56, 164.12, 131.89, 131.27, 128.59, 124.74, 124.68, 105.14, 96.35, 65.68, 41.64, 37.17, 35.78, 29.39, 25.74, 25.47, 19.49, 17.67, 13.16.

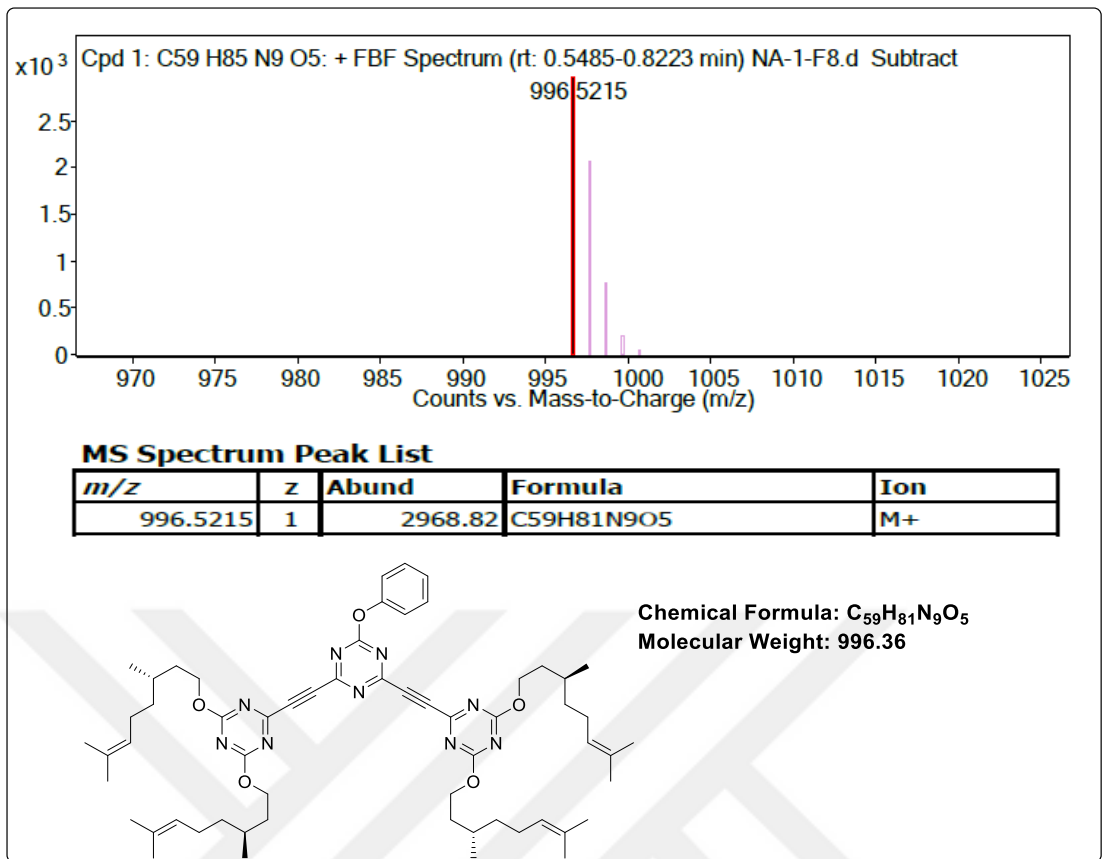
Q-TOF C₅₉H₈₁N₉O₅ için hesaplanan [M]⁺= 996,36 g/mol [M]⁺=996,52 g/mol



Şekil 5. 95 Bileşik 24'ün (Final) ^1H NMR spektrumu

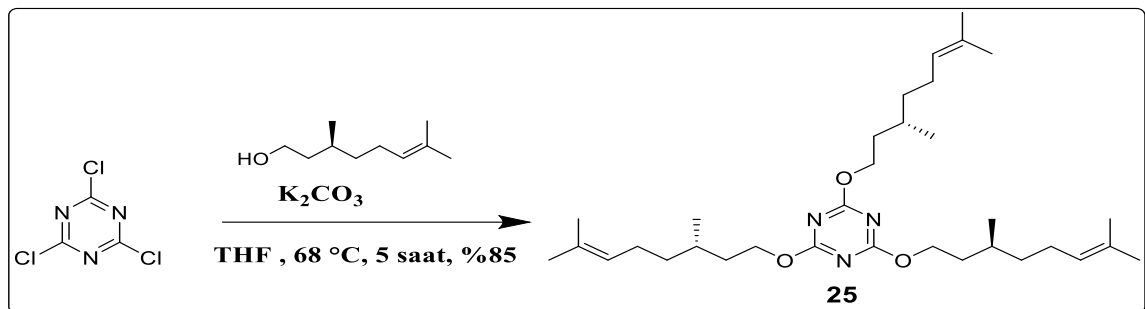


Şekil 5. 96 Bileşik 24'ün (Final) ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5. 97 Bileşik 24'ün (Final) Q-TOF analiz sonucu

5.25 Bileşik 25'in (Final) Sentezi



Şekil 5. 98 Bileşik 25'in sentez şeması

Reaktifler: TCT	(0,37 g, 2,00 mmol)
(S)-Sitronellol	(0,98 g, 6,30 mmol)
Potasyum karbonat	(0,87 g, 6,30 mmol)
THF	15 mL

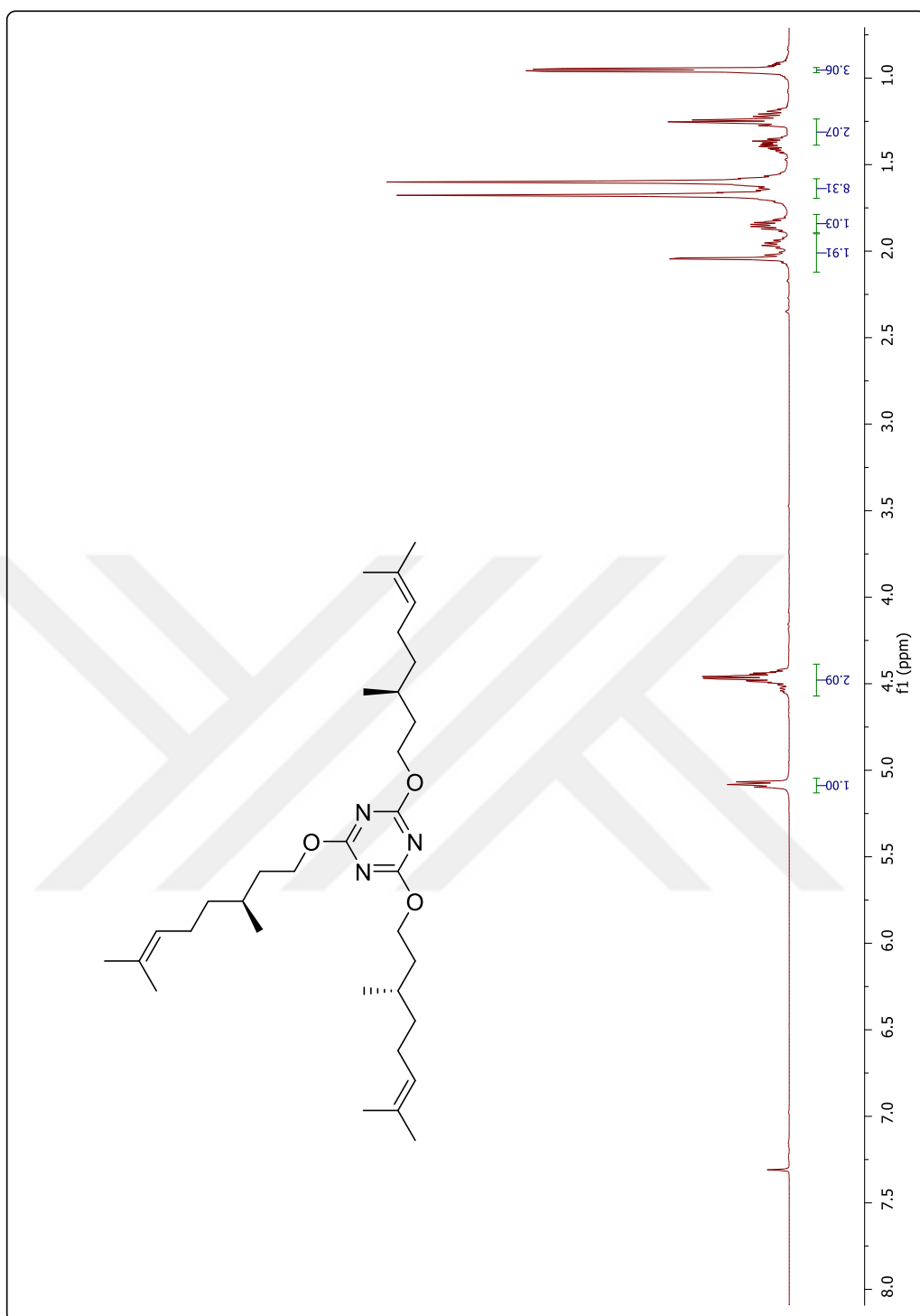
2,4,6-Tris((S)-sitronelliloksi)-1,3,5-triazin **(25)** bileşiği sentezi için, 15 mL THF çözücüsü içersindeki 2,4,6-trikloro-1,3,5-triazine (0,37 g, 2,00 mmol), (S)-Sitronellol (0,98 g, 6,30 mmol), potasyum karbonat (0,87 g, 6,30 mmol) karışımı yağ banyosunda geri soğutucu altında 5 saat kaynatıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilip reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (19:1 Hekzan/ Etil asetat).

Verim: 0,93 g (% 85) Açık sarı sıvı madde.

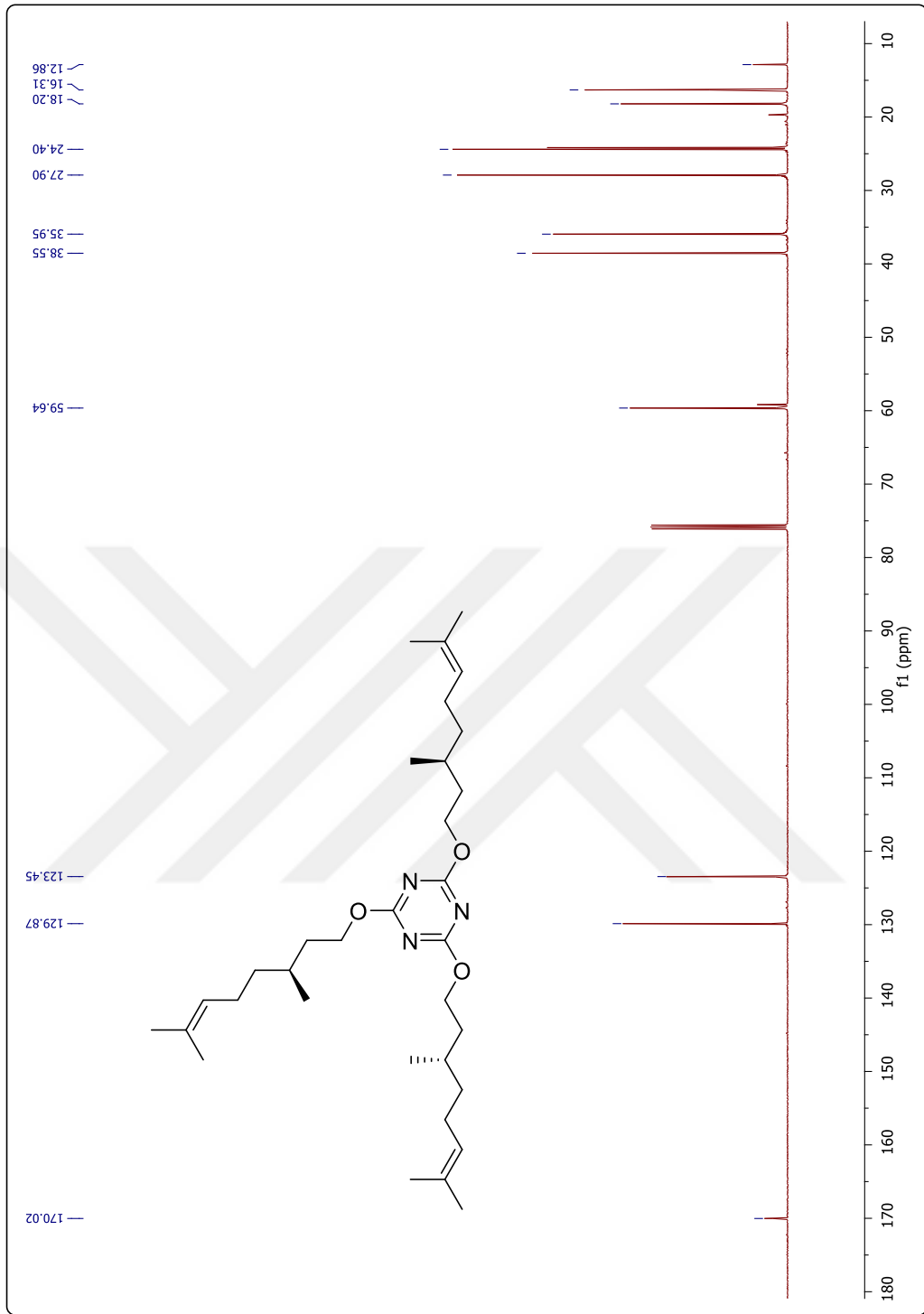
2,4,6-Tris (S-(sitronelliloksi))-1,3,5-triazin **(25)** bileşiğinin yapısı ¹H NMR ve ¹³C NMR gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 99 ve Şekil 5. 100).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 5.13 – 5.05 (m, 1H), 4.57 – 4.39 (m, 2H), 2.12 – 1.90 (m, 2H), 1.89 – 1.79 (m, 1H), 1.69 – 1.58 (m, 8H), 1.39 – 1.24 (m, 2H), 0.95 (d, J = 4.3 Hz, 3H).

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 170.02, 129.87, 123.45, 59.64, 38.55, 35.95, 27.90, 24.40, 18.20, 16.31, 12.86.

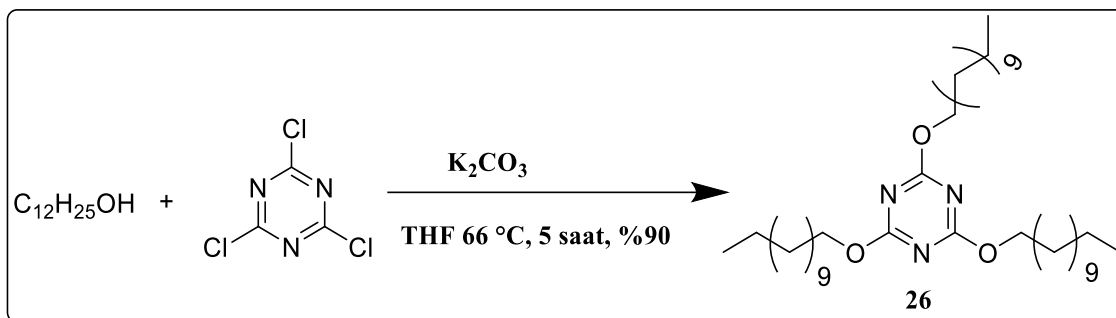


Şekil 5. 99 Bileşik 25'in (Final) ¹H NMR spektrumu



Şekil 5. 100 Bileşik 25'in (Final) ¹³C NMR spektrumu

5.26 Bileşik 26'nın (Final) Sentezi



Şekil 5. 101 Bileşik 26'nın sentez şeması

Reaktifler: TCT	(0,37g, 2,00 mmol)
1-Dodekanol	(1,34 g, 7,20 mmol)
Potasyum karbonat	(0,99 g, 7,20 mmol)
THF	15 mL

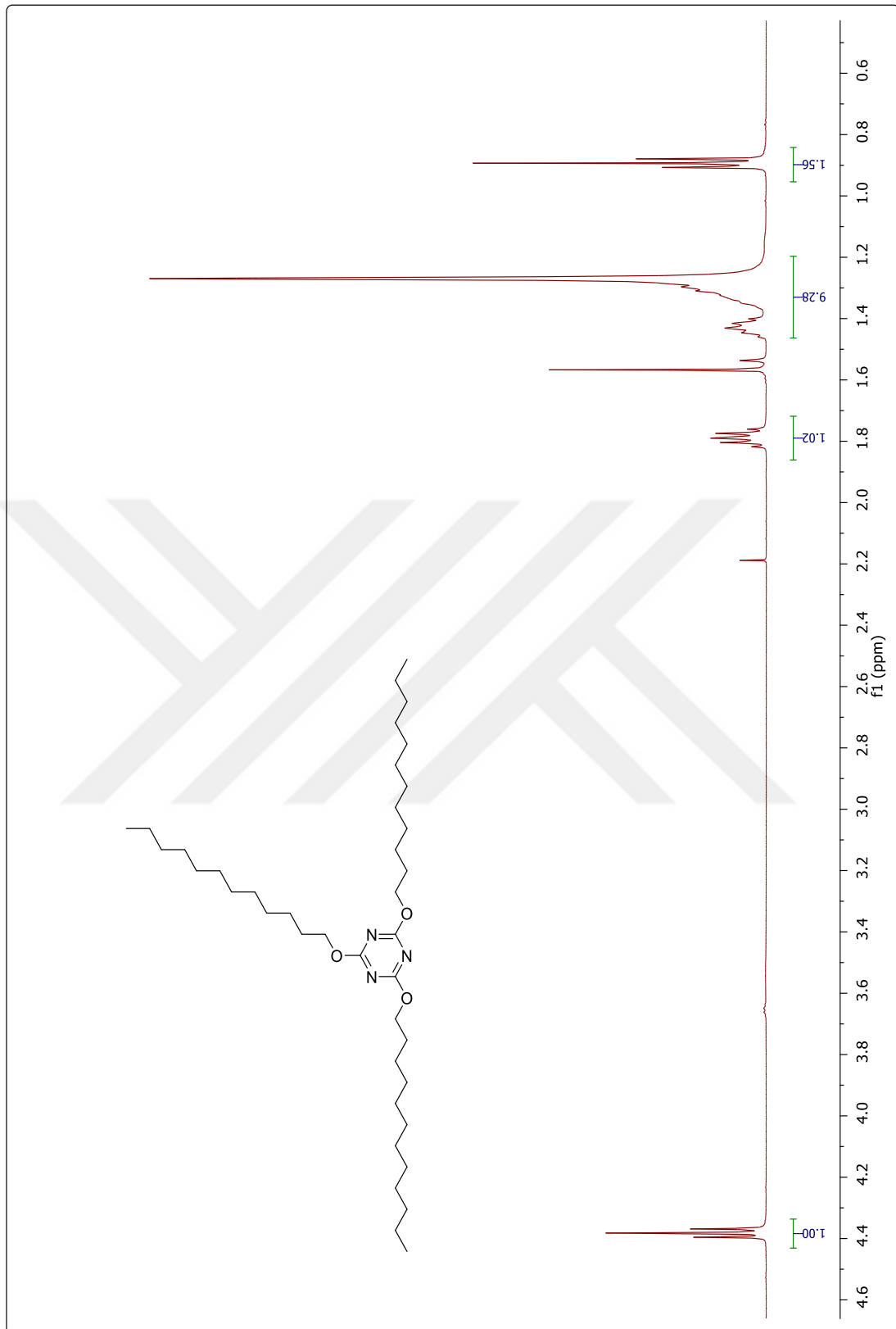
15 mL THF çözücüsü içerisindeki TCT (0,37 g, 2,00 mmol mmol), 1-Dodekanol (1,34 g, 7,20 mmol) potasyum karbonat (0,99 g, 7,20 mmol) karışımı 66 °C de yağ banyosunda geri soğutucu altında 5 saat karıştırıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilip reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım etil asetat ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün etanolden kristallendirildi.

Verim: 1,10 g (%90) Beyaz kristal madde.

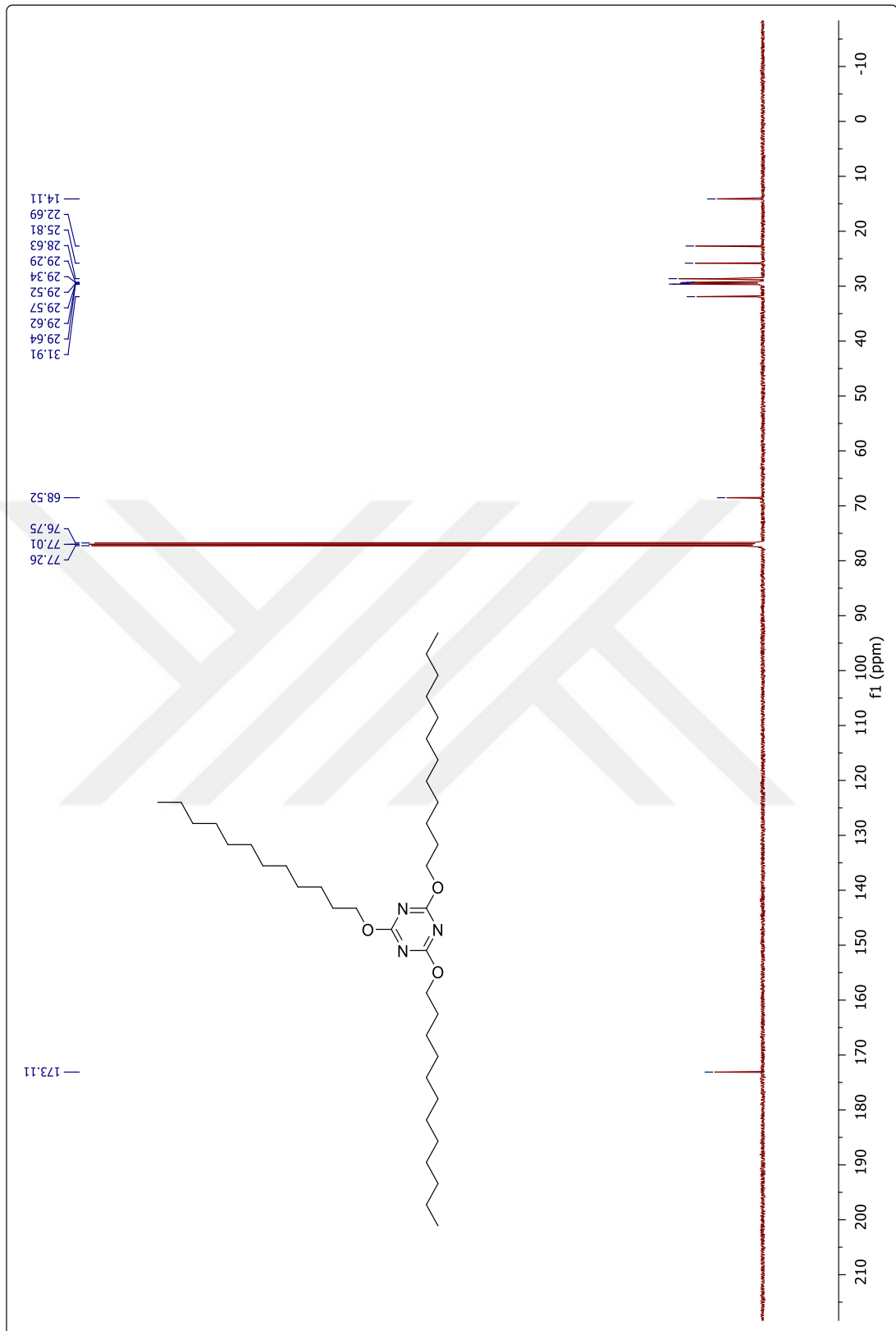
2,4,6-Tris (dodesiloksi)-1,3,5-triazin (**26**) bileşiğinin yapısı 1H NMR ve ^{13}C NMR gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 102 ve Şekil 5. 103).

1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ 4.38 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 1.86 – 1.72 (m, 2H), 1.46 – 1.20 (m, 18H), 0.89 (t, J = 7.0 Hz, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ 173.11, 68.52, 31.91, 29.64, 29.62, 29.57, 29.52, 29.34, 29.29, 28.63, 25.81, 22.69, 14.11.

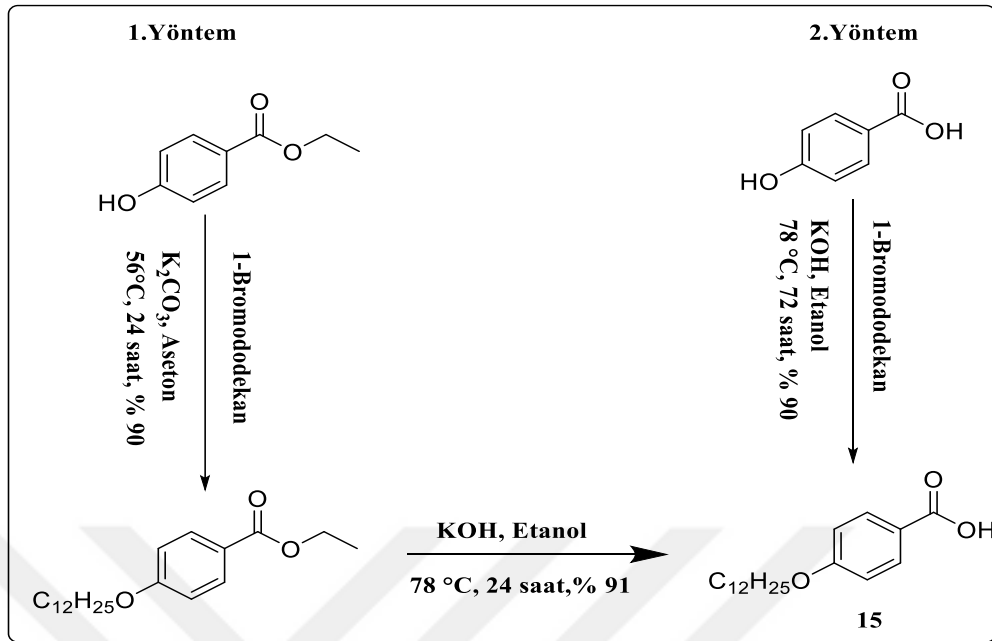


Şekil 5. 102 Bileşik 26'nın (Final) ^1H NMR spektrumu



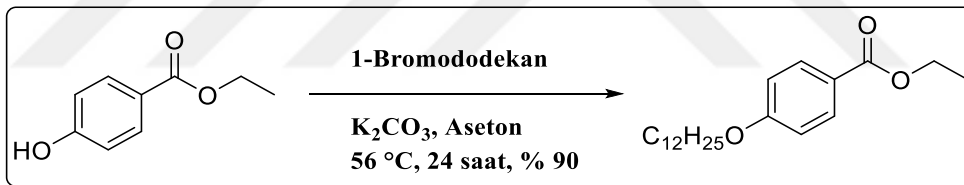
Şekil 5. 103 Bileşik 26'nın (Final) ¹³C NMR spektrumu

5.27 Bileşik 15'in Sentezi



Şekil 5. 104 Bileşik 15'in sentez şeması

1.Yöntem



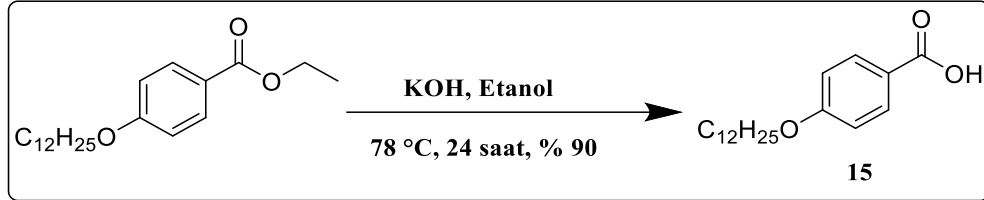
Şekil 5. 105 Etil 4-(dodesiloksi)benzoat sentez şeması

Reaktifler: Etil-4-hidroksibenzoat	(8,30 g, 50,00 mmol)
1-Bromododekan	(14,90 g, 60,00 mmol)
Potasyum karbonat	(10,40 g, 75,00 mmol)
Aseton	100 mL

Etil-4-hidroksibenzoat (8,30 g, 50,00 mmol), 1-Bromododekan (14,90 g, 60,00 mmol) ve potasyum karbonat (10,40 g, 75,00 mmol) 100 mL asetonda çözüldü. Oluşan karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilip reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışımdan

potasyum karbonatı ayırmak için süzme işlemi yapıldı ve aseton uçuruldu. Ham ürün etanolden kristallendirildi.

Verim: 14,9 g (%90) beyaz kristal madde.



Şekil 5. 106 Bileşik 15'in sentez şeması (1. Yöntem)

Reaktifler: Etil 4-(dodesiloksi)benzoat	(10,02 g, 30,00 mmol)
Potasyum hidroksit	(2,52 g, 45,00 mmol)
Etanol	200 mL

Etil-4-(dodesiloksi)benzoat (10,02 g, 30,00 mmol), potasyum hidroksit (2.52 g, 45,00 mmol) 200 mL etanolde çözüldü. Oluşan karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 24 saat kaynatıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilip reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım 250 mL suya döküldü ve 1 N HCl ile Ph 1 e ayarlandı oluşan ürün süzüldü. Ham ürün etanolden kristallendirildi.

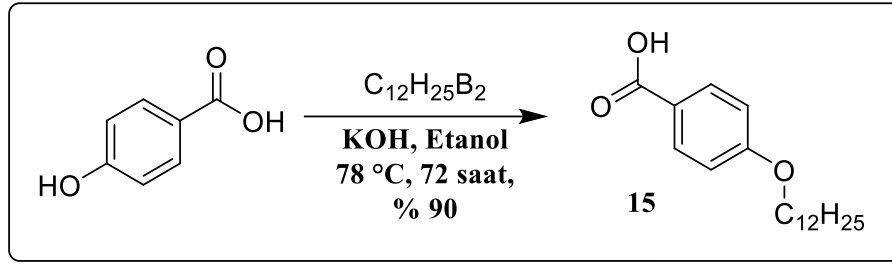
Verim: 8,26 g (%91) Beyaz kristal madde.

4-(Dodesiloksi) benzoik asit (**15**) bileşiğinin yapısı ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 108, Şekil 5. 109 ve Şekil 5. 110).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.05 (d, J = 8.8 Hz 2 Ar-H), 6.93 (d, J = 6.8 Hz 2 Ar-H), 4.01 (t, J = 6.4 Hz, 2H OCH_2), 1.96 – 1.68 (m, 2H), 1.52 – 1.27 (m, 18H), 0.89 (t, J = 7.0 Hz, 3H)

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 171.60, 163.69, 132.33, 121.31, 114.19, 68.29, 31.92, 29.63, 29.59, 29.55, 29.35, 29.08, 25.97, 22.69, 14.12.

2.Yöntem



Şekil 5. 107 Bileşik 15'in sentez şeması (2. Yöntem)

Reaktifler: 4-Hidroksi benzoik asit	(2,27 g, 16,40 mmol)
1-Bromododekan	(11 mL, 46,00 mmol)
Potasyum hidroksit	(2,58 g, 40,00 mmol)
Etanol	50 mL

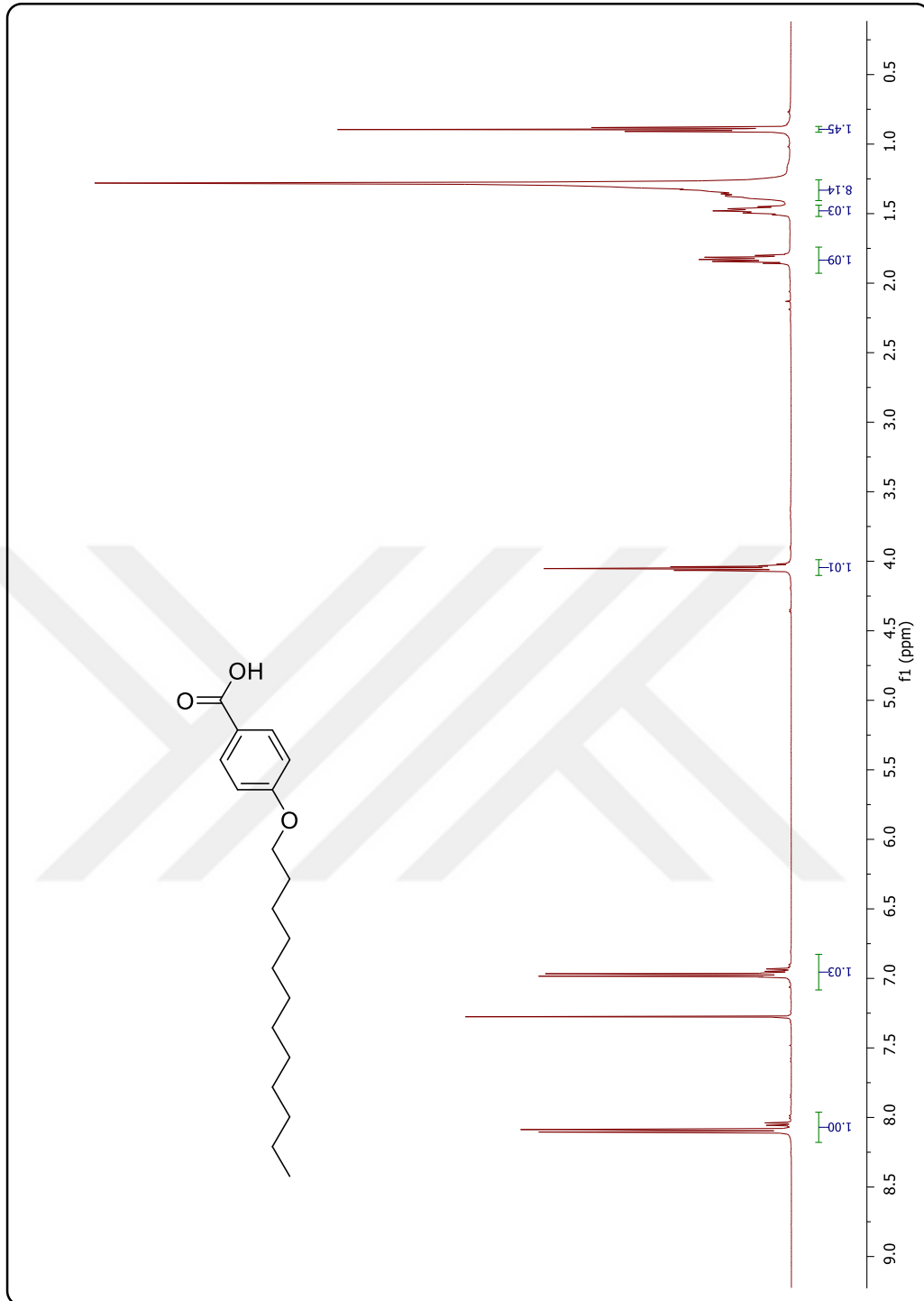
4-Hidroksi benzoik asit (2,27 g, 16,40 mmol), 1-bromododekan (11 mL, 46 mmol) ve potasyum hidroksit (2,58 g, 46,00 mmol) 50 mL etanolde çözüldü. Oluşan karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 72 saat kaynatıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilip reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım % 10 KOH (25 mL) çözeltisi eklenerek 24 saat kaynatılarak hidrolize edildikten sonra karışım oda sıcaklığına getirildi. Oluşan karışım 6M HCl ile asitlendirildi ve çöken katı madde filtre edilip süzüldü. Ham ürün etanolden kristallendirildi.

Verim: 4,55 g (%91) Beyaz kristal madde.

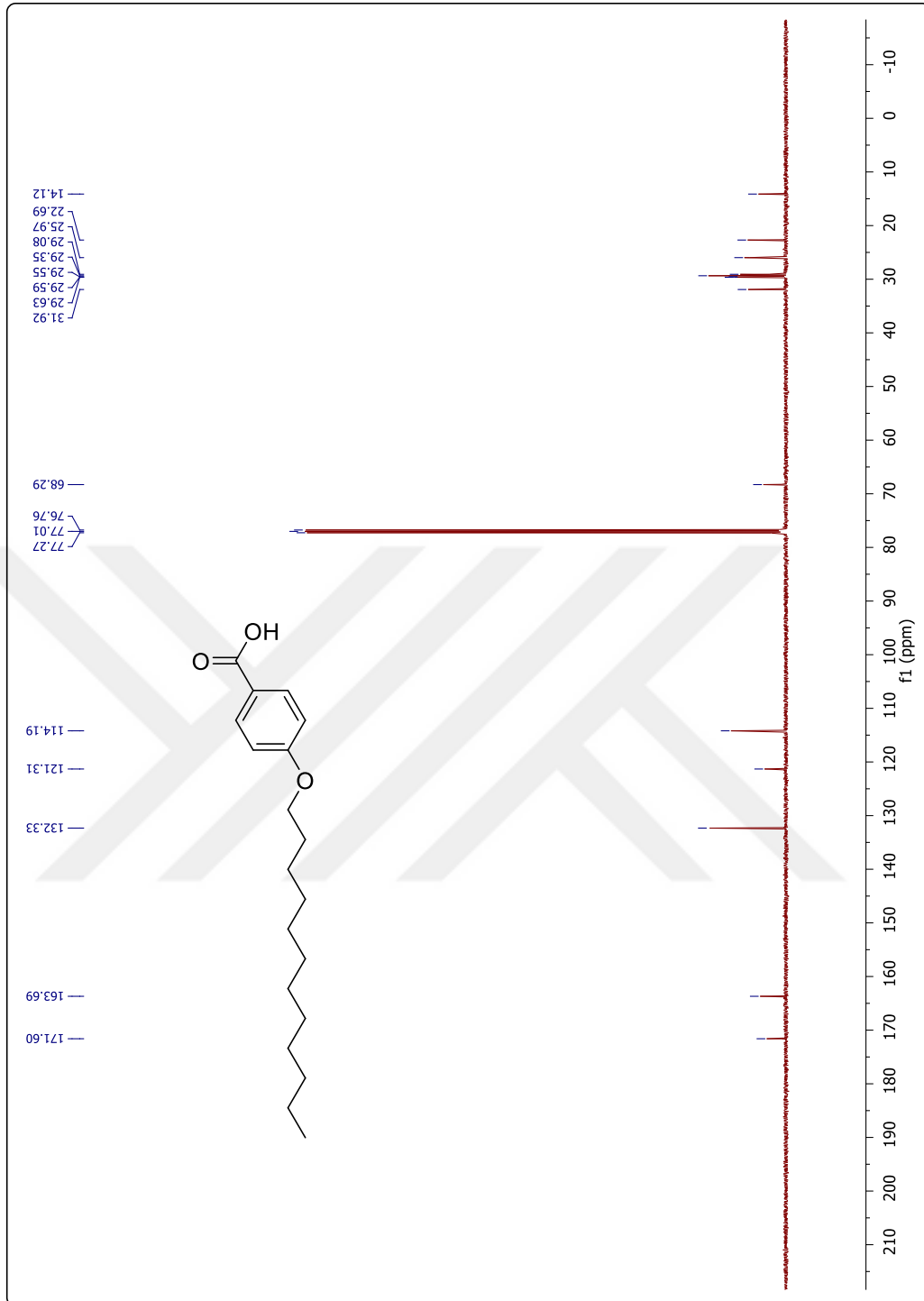
4-(Dodesiloksi) benzoik asit (**15**) bileşiğinin yapısı ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 108, Şekil 5. 109 ve Şekil 5. 110).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.05 (d, $J = 8.8$ Hz 2 Ar-H), 6.93 (d, $J = 6.8$ Hz 2 Ar-H), 4.01 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H OCH_2), 1.96 – 1.68 (m, 2H), 1.52 – 1.27 (m, 18H), 0.89 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H)

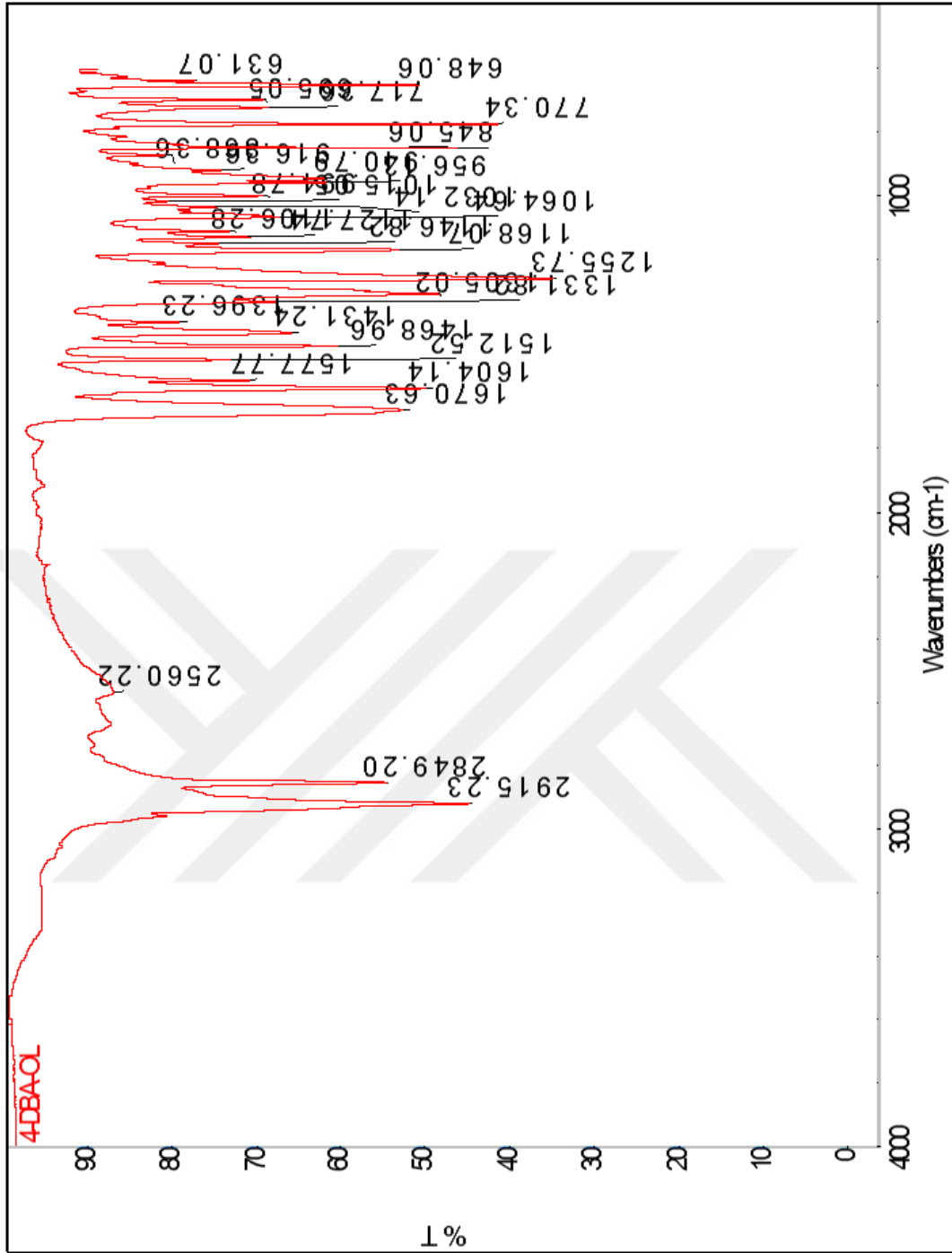
^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 171.60, 163.69, 132.33, 121.31, 114.19, 68.29, 31.92, 29.63, 29.59, 29.55, 29.35, 29.08, 25.97, 22.69, 14.12.



Şekil 5. 108 Bileşik 15'in ^1H NMR spektrumu

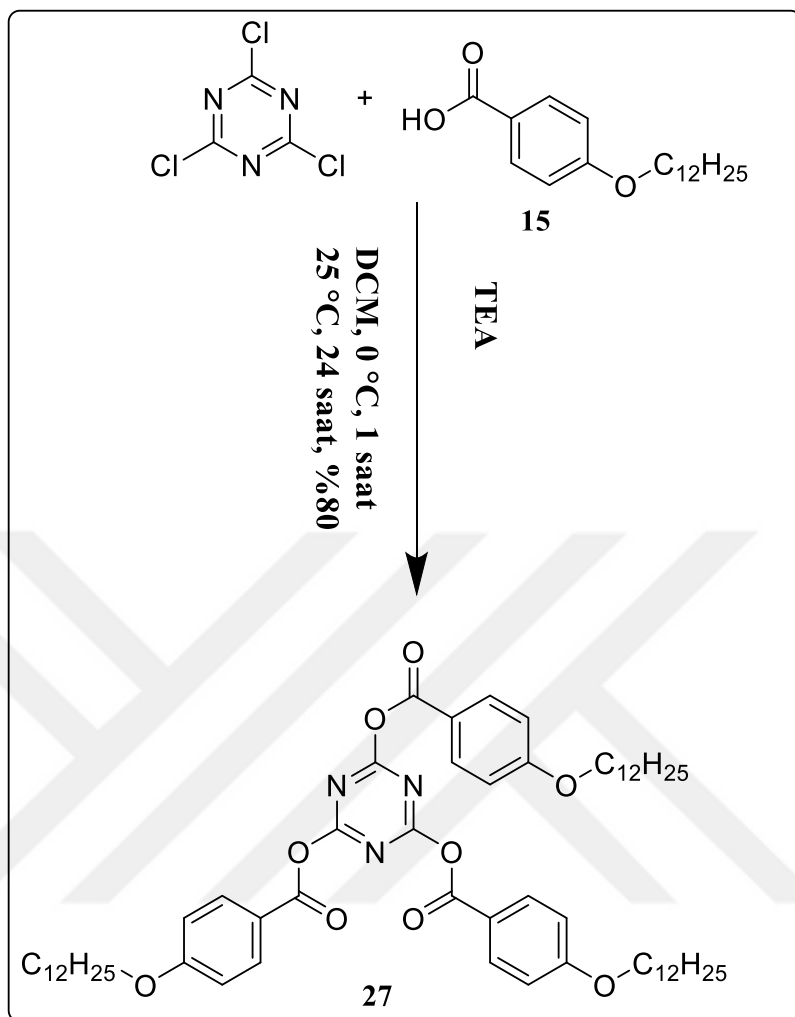


Şekil 5. 109 Bileşik 15'in ¹³C NMR spektrumu



Şekil 5. 110 Bileşik 15'in FT-IR spektrumu

5.28 Bileşik 27'nin (Final) Sentezi



Şekil 5. 111 Bileşik 27'nin sentez şeması

Reaktifler: TCT	(0,55 g, 3,00 mmol)
4-(Dodesiloksi)benzoik asit	(2,85 g, 9,30 mmol)
Trietilamin	(0,94 g, 9,30 mmol)
DCM	25 mL

25 mL DCM çözücüsü içerisindeki TCT (0,55 g, 3 mmol) ve trietilamin (0,94 g, 9,30 mmol) karışımı, tuz/buz karışımı yardımı ile 0 °C de 1 saat karıştırıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilip 4-(dodesiloksi)benzoik asit (2,85 g, 9,30 mmol) eklendikten sonra 24 saat karıştırılıp reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım diklorometan ile (20 mL) ekstarkte edildi, organik faz su ile (2x10 mL) iki defa

yıkandı ve organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulup çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu ve ham ürün kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (6:1 Hekzan/ Etil asetat).

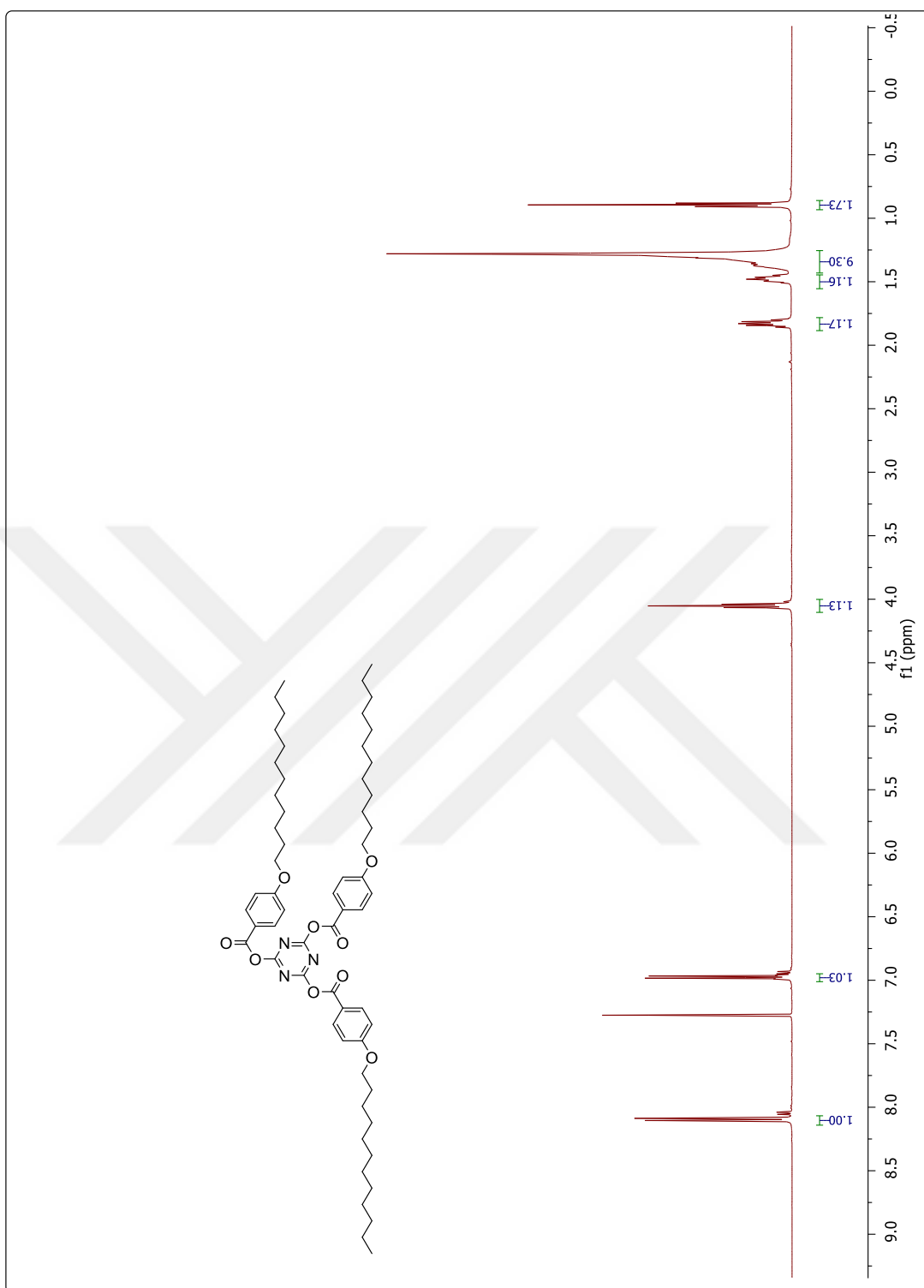
Verim: 2,38 g (% 80) Beyaz katı kristal madde.

1,3,5-Triazin-2,4,6-triyl-tris(4-(dodesiloksi)benzoat) **(27)** numaralı bileşiğin yapısı ^1H NMR, ^{13}C NMR, Q-TOF ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı (Şekil 5. 112, Şekil 5. 113 ve Şekil 5. 114).

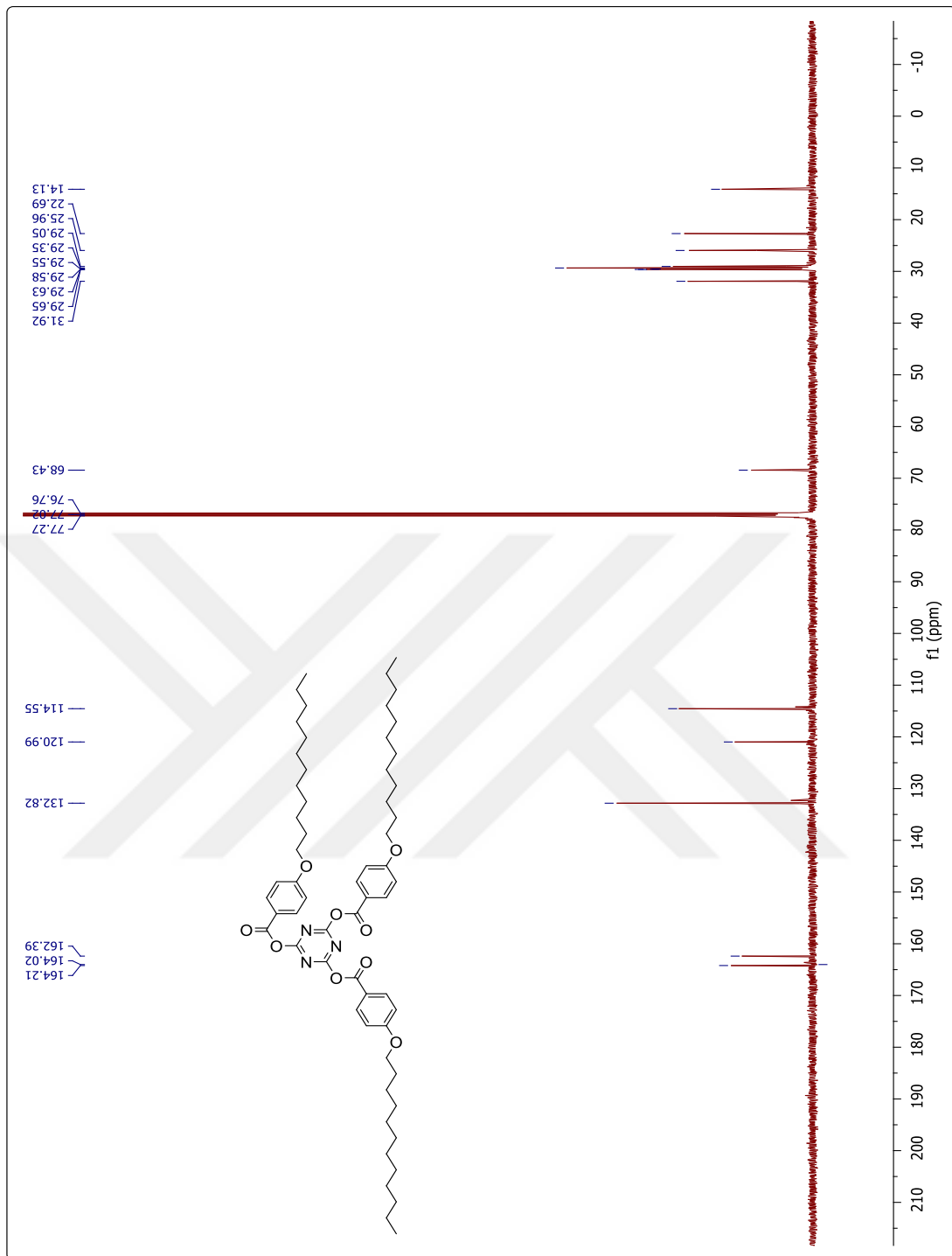
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.10 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 6.98 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 4.04 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 1.89 – 1.74 (m, 2H), 1.45 (d, J = 29.0 Hz, 1H), 1.43 – 1.18 (m, 16H), 0.89 (t, J = 6.8 Hz, 3H).

^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 164.21, 164.02, 162.39, 132.82, 120.99, 114.55, 77.27, 77.02, 76.76, 68.43, 31.92, 29.65, 29.63, 29.58, 29.55, 29.35, 29.05, 25.96, 22.69, 14.13.

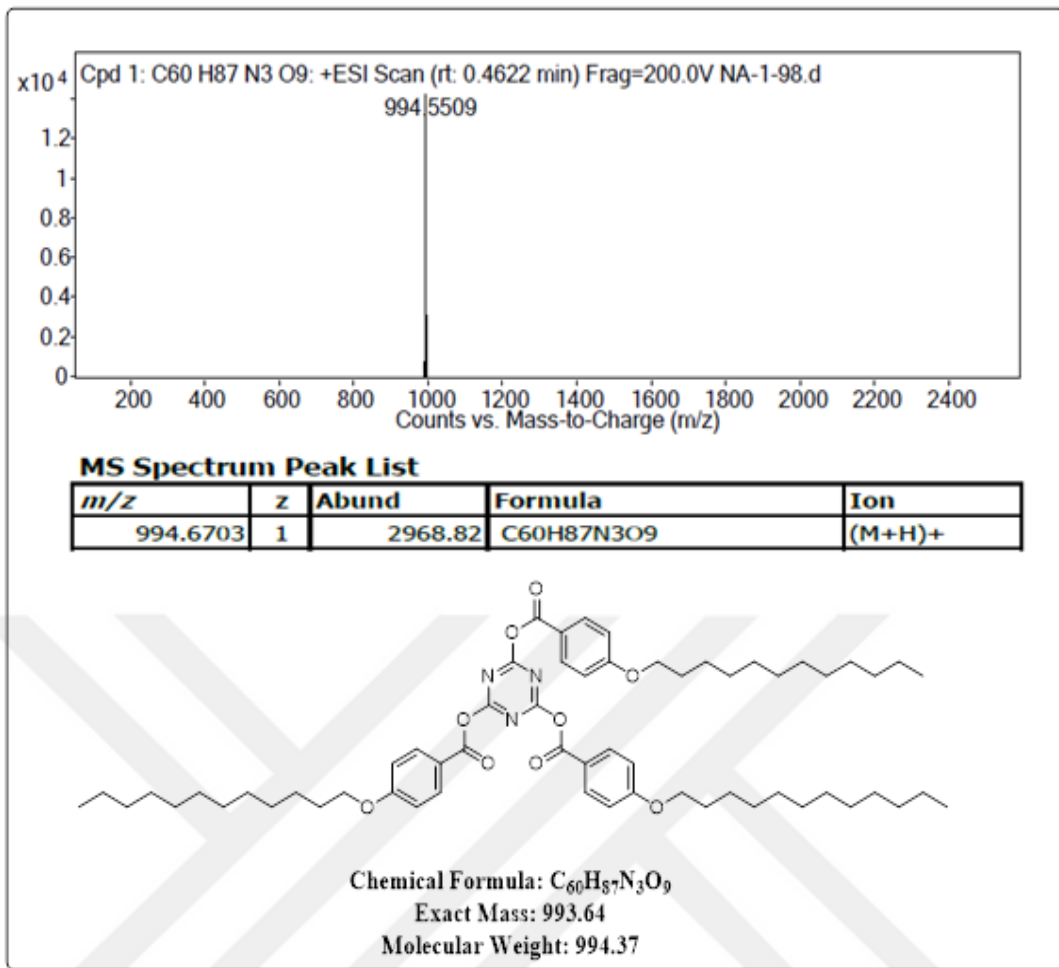
Q-TOF $\text{C}_{60}\text{H}_{87}\text{N}_3\text{O}_9$ için hesaplanan $[\text{M}]^+ = 994,64$ g/mol $[\text{M}]^+ = 994,67$ g/mol



Şekil 5. 112 Bileşik 27'nin (Final) ¹H NMR spektrumu

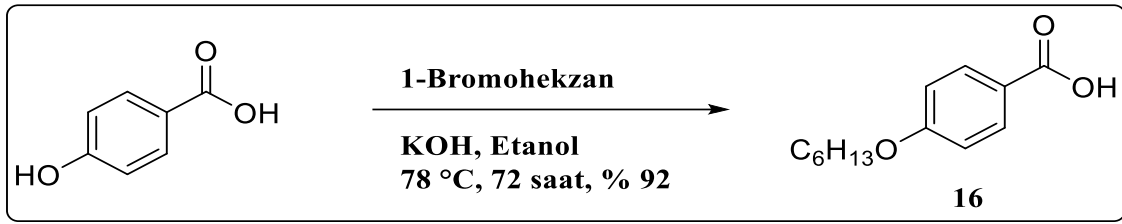


Şekil 5. 113 Bileşik 27'nin (Final) ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5. 114 Bileşik 27'nin (Final) Q-TOF analiz sonucu

5.29 Bileşik 16'nın Sentezi



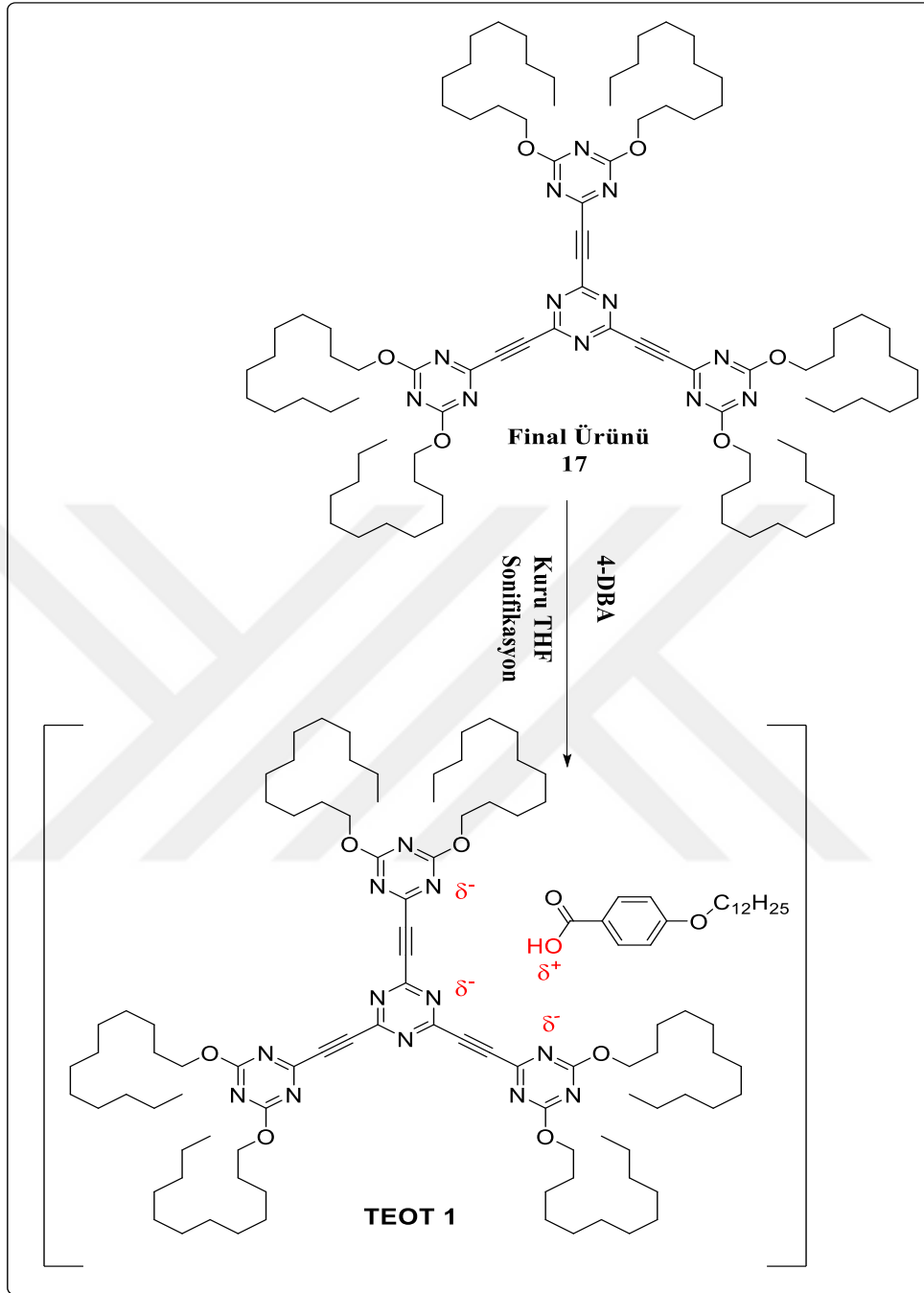
Şekil 5. 115 Bileşik 16'nın sentez şeması

Reaktifler: 4-Hidroksi benzoik asit	(3,45 g, 25,00 mmol)
1-Bromoheksan	(8,20 g, 50,00 mmol)
Potasyum hidroksit	(2,80 g, 50,00 mmol)
Etanol	100 mL

4-Hidroksi benzoik asit (3,45 g, 25,00 mmol), 1-bromoheksan (8,20, 50,00 mmol) ve potasyum hidroksit (2,80 g, 50,00 mmol) 100 mL etanolde çözüldü. Oluşan karışım yağ banyosunda geri soğutucu altında 72 saat kaynatıldı. Oluşan karışım oda sıcaklığına getirilip reaksiyon sonlandırıldı. Oluşan karışım % 10 KOH (25 mL) çözeltisi eklenerek 24 saat kaynatılarak hidrolize edildikten sonra karışım oda sıcaklığına getirildi. Oluşan karışım 6 M HCl ile asitlendirildi ve çöken katı madde filtre edilerek süzüldü. Ham ürün etanolden kristallendirildi.

Verim: 5,10 g (% 92) beyaz kristal madde.

5.30 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 1'in Sentezi



Şekil 5. 116 TEOT 1'in sentez şeması

Reaktifler: 4-DBA

(0,010 g, 0,033 mmol)

17 Numaralı bileşik

(0,050 g, 0,033 mmol)

THF

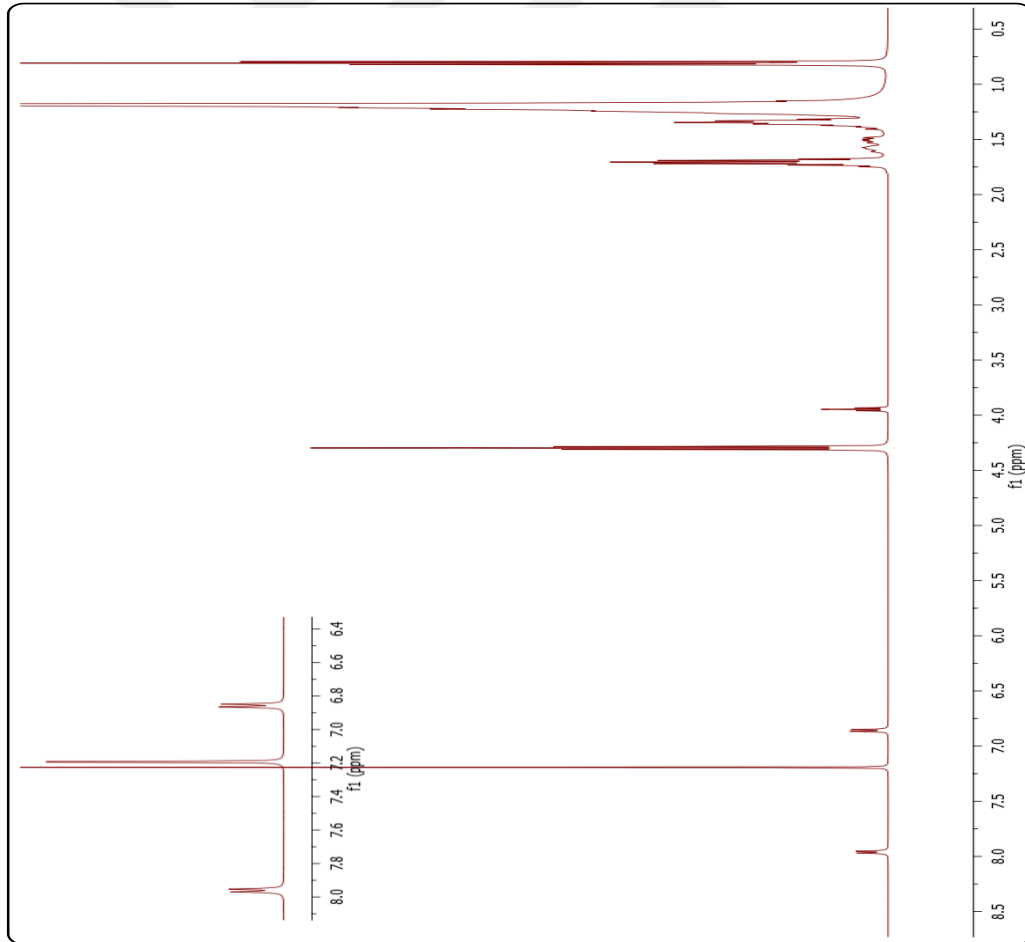
5 mL

17 Numaralı maddeden 0,050 g (0,033 mmol, 1,000 eşdeğer) ve 4-dodesiloksi benzoik asitten 0,010 g (0,033 mmol, 1,000 eşdeğer) argon altında 5 mL kuru THF içeren 25 mL balona konuldu. Oluşan çözelti argon gazı altında seffaflaşınca kadar ısıtılarak 15 dakika boyunca sonifike edildi. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu.

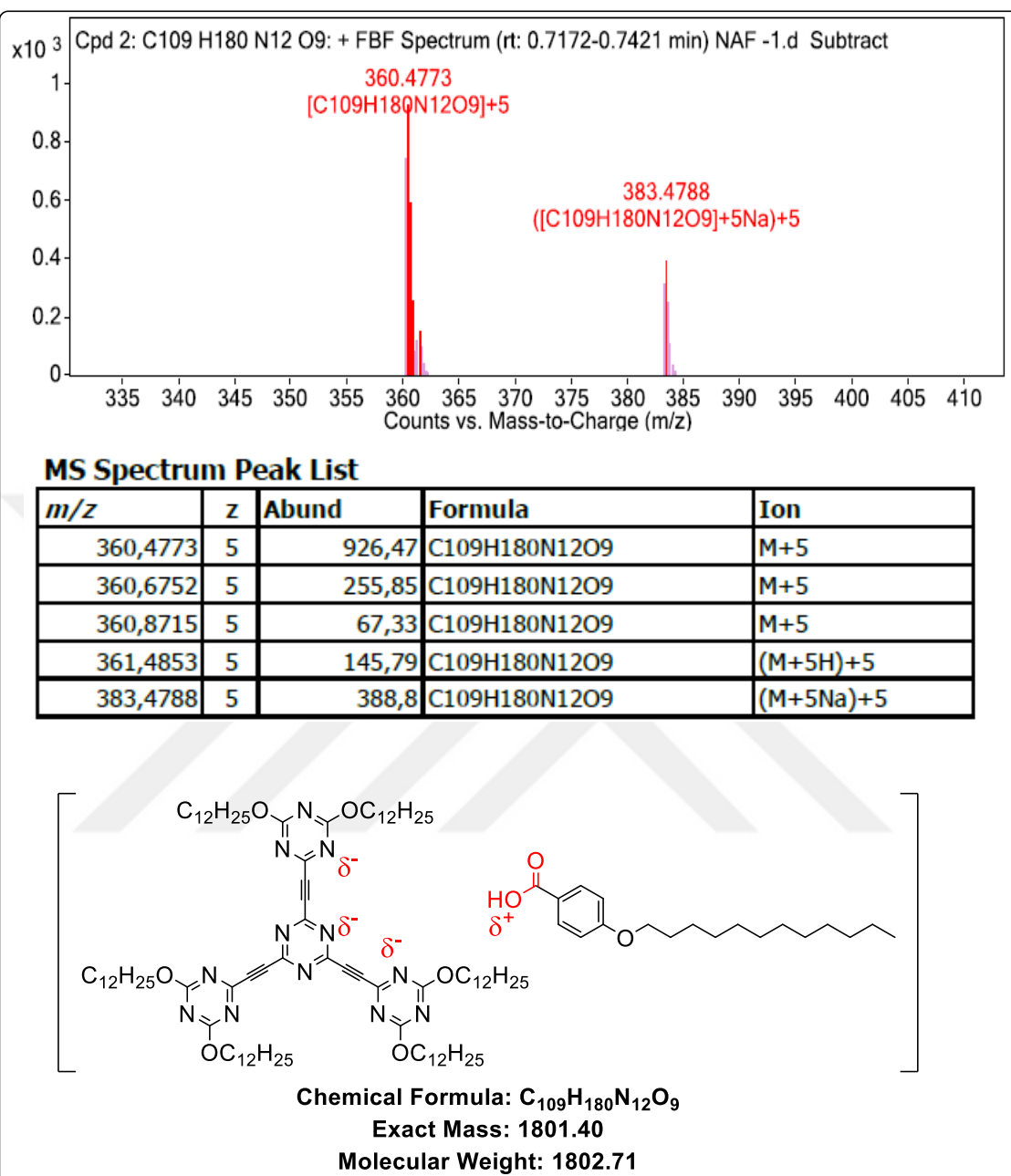
TEOT 1'in yapısı ^1H NMR, ^{13}C NMR, Q-TOF ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı (Şekil 5. 117, Şekil 5. 118 ve Şekil 5. 119).

TEOT 1'in mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (POM) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC) ile incelendi (Şekil 5. 120, Şekil 5. 121 ve Tablo 5. 1).

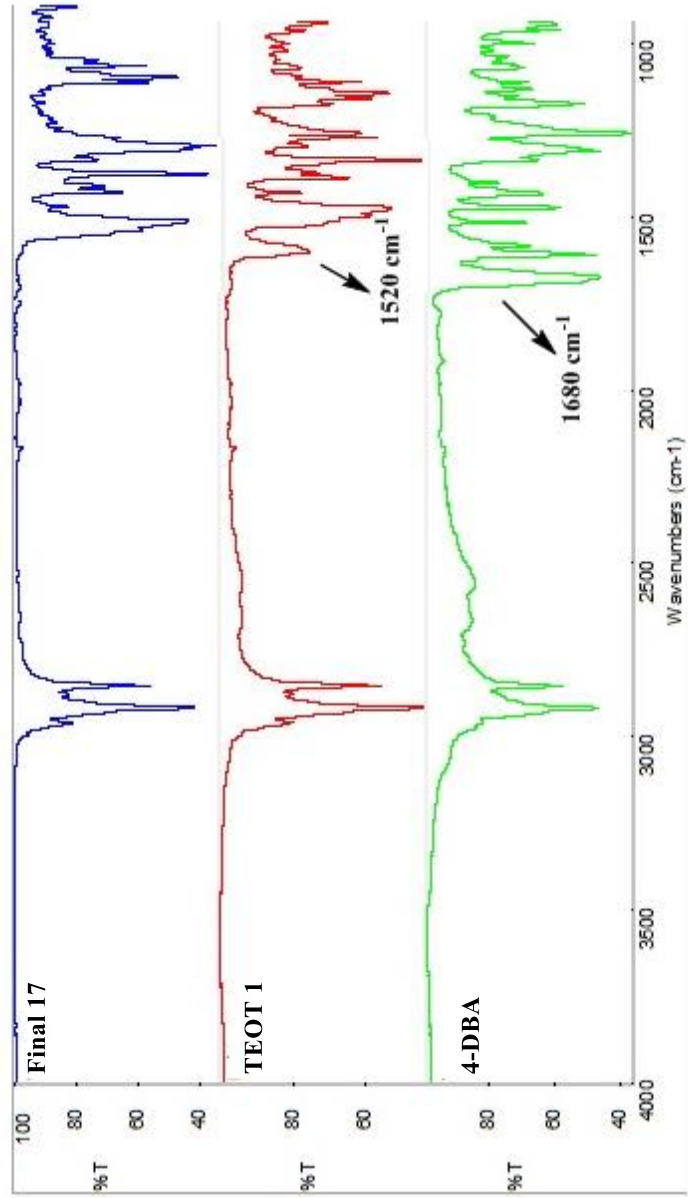
^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 7.96 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 6.86 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 4.30 (t, J = 6.8 Hz, 10H), 3.95 (t, J = 6.6 Hz, 1H), 3.57 (t, J = 6.7 Hz, 1H), 1.79 – 1.59 (m, 12H), 1.35 (J = 16.5, 9.3 Hz, 12H), 1.29 – 1.11 (m, 104H), 0.81 (t, J = 6.8 Hz, 18H).



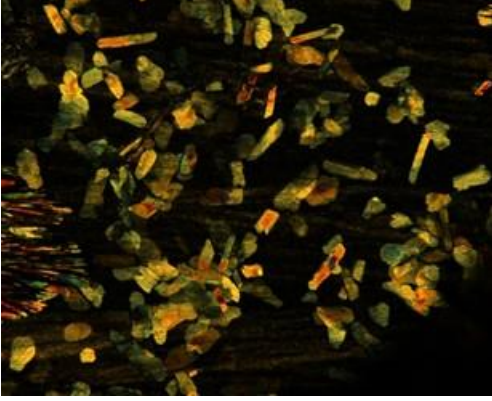
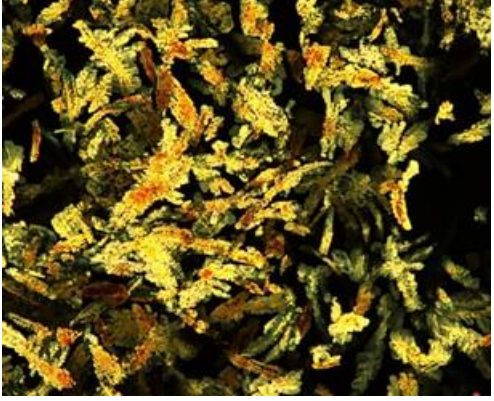
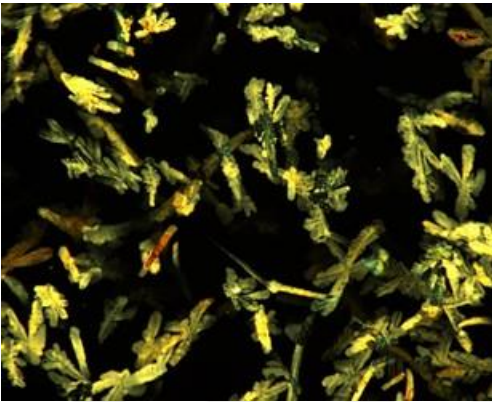
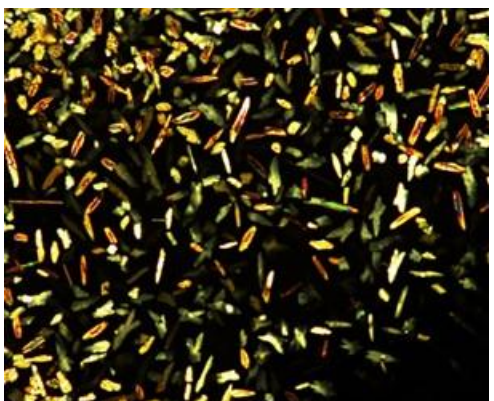
Şekil 5. 117 TEOT 1'in ^1H NMR spektrumu



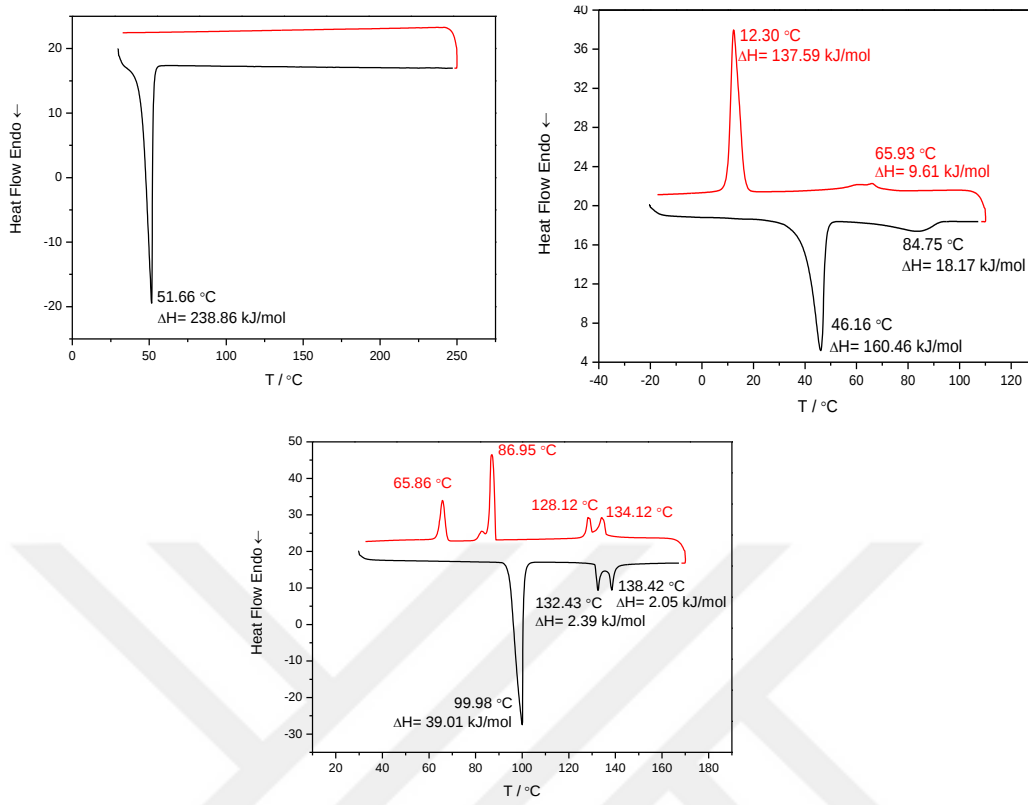
Şekil 5. 118 TEOT 1'in Q-TOF analiz sonucu



Şekil 5. 119 Bileşik 17, TEOT 1 ve 4-DBA'nın FT-IR spektrumları

a	 Oda sıcaklığı	b	 30 °C
c	 32 °C	d	 45 °C
e	 52 °C	f	 55 °C

Şekil 5. 120 TEOT 1'e ait mesofaz tekstürleri

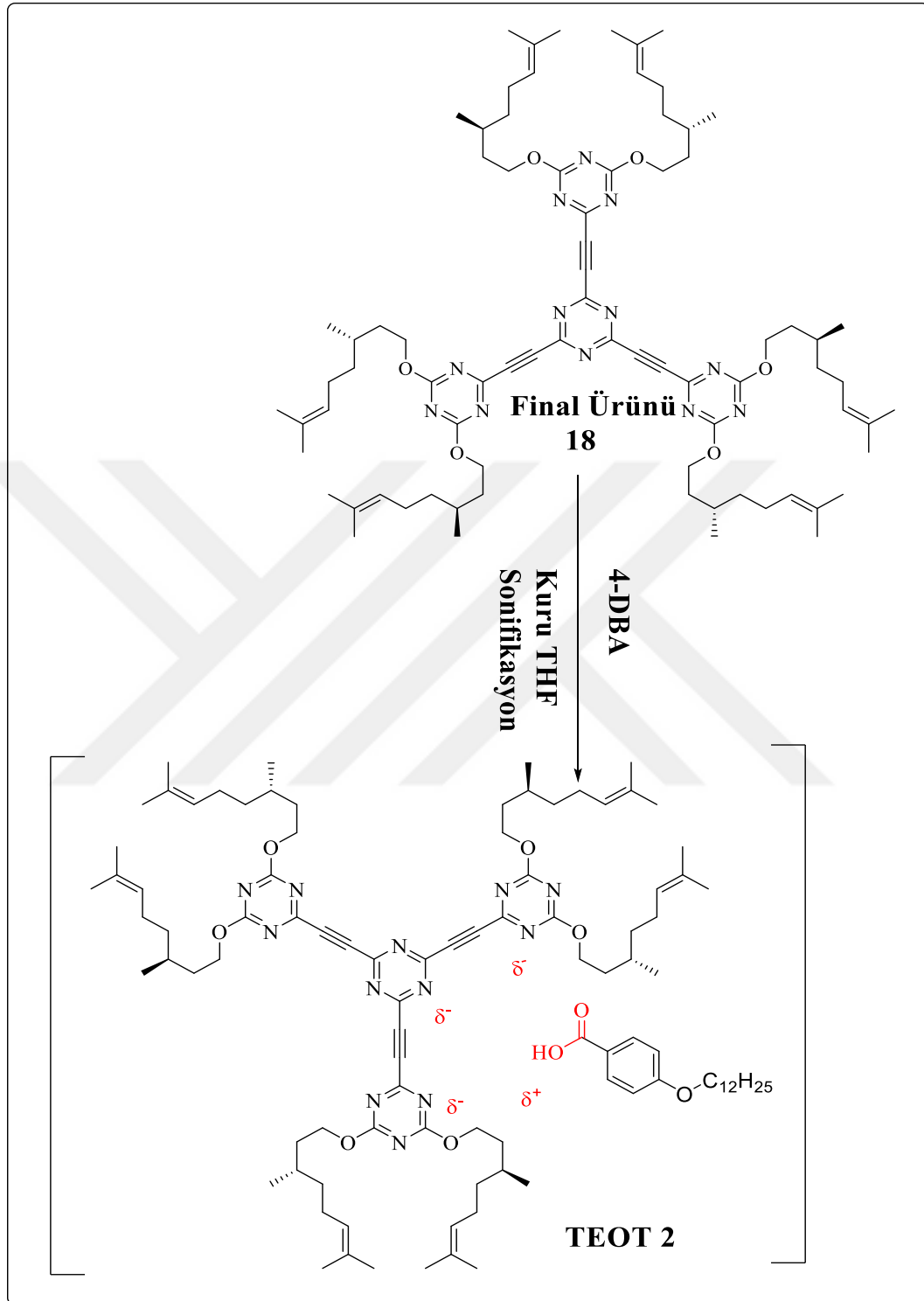


Şekil 5. 121 Bileşik 17 (üstte solda), TEOT 1 (üstte sağda) ve 4-DBA'nın (altta) DSC termogramları

Tablo 5. 1 Bileşik 17, 4-DBA ve TEOT 1 bileşiklerinin ısıtma (H→) ve soğutma (←C) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları

Bileşik	Faz Geçiş Sıcaklıkları T/°C [ΔHkJ/mol] ^a
Bileşik 17	H →: Cr 51.66 [238.86] Iso
4-DBA^b	H →: Cr 99.98 [39.01] SmC 132.43 [2.39] N 138.42 [2.05] Iso
TEOT 1	H →: Cr 46.16 [160.46] Col 84.75 [18.17] Iso Cr 12.30 [137.59] Col 65.93 [9.61] Iso: ← C
^a Perkin-Elmer DSC-6; ısıtma ve soğutma prosesleri 10 °C/dakika oranında gerçekleşmiştir..	
^b [14,15] Cr 95.1 SmC 128.9 N 137.2 Iso [16] Cr 92.4 SmC 131.5 N 142.0 Iso	

5.31 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 2'nin Sentezi



Şekil 5. 122 TEOT 2'nin sentez şeması

Reaktifler: 4-DBA (0,012 g, 0,038 mmol)

18 Numaralı bileşik (0,050 g, 0,038 mmol)

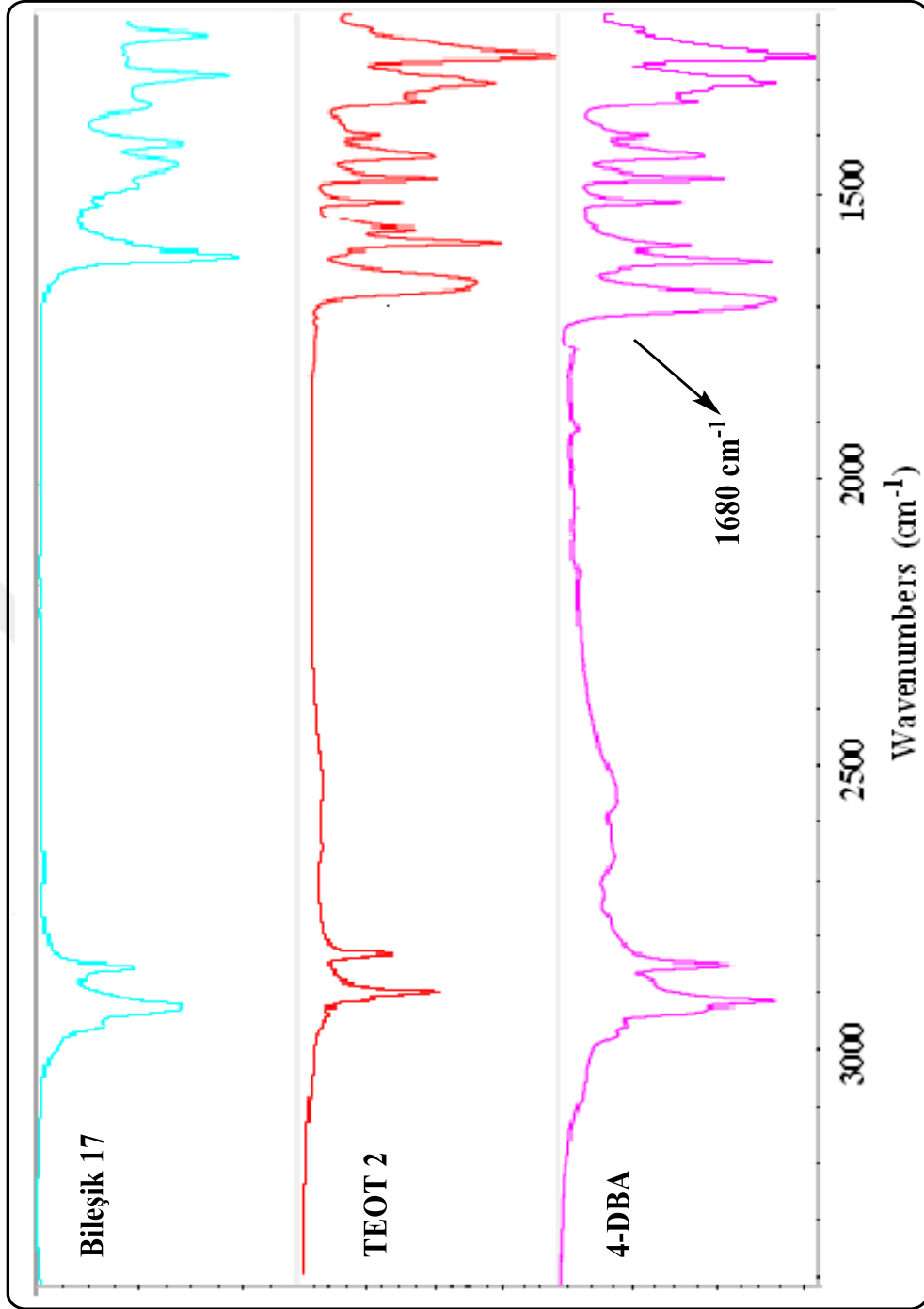
THF 5 mL

18 Numaralı maddeden 0,050 g (0,038 mmol, 1,000 eşdeğer) ve 4-dodesiloksi benzoik asitten 0,012 g (0,038 mmol, 1,000 eşdeğer) argon altında 5 mL kuru THF içeren 25 mL balona konuldu. Oluşan çözelti argon gazı altında seffaflaşmaya kadar ısıtılarak 15 dakika boyunca sonifike edildi. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu.

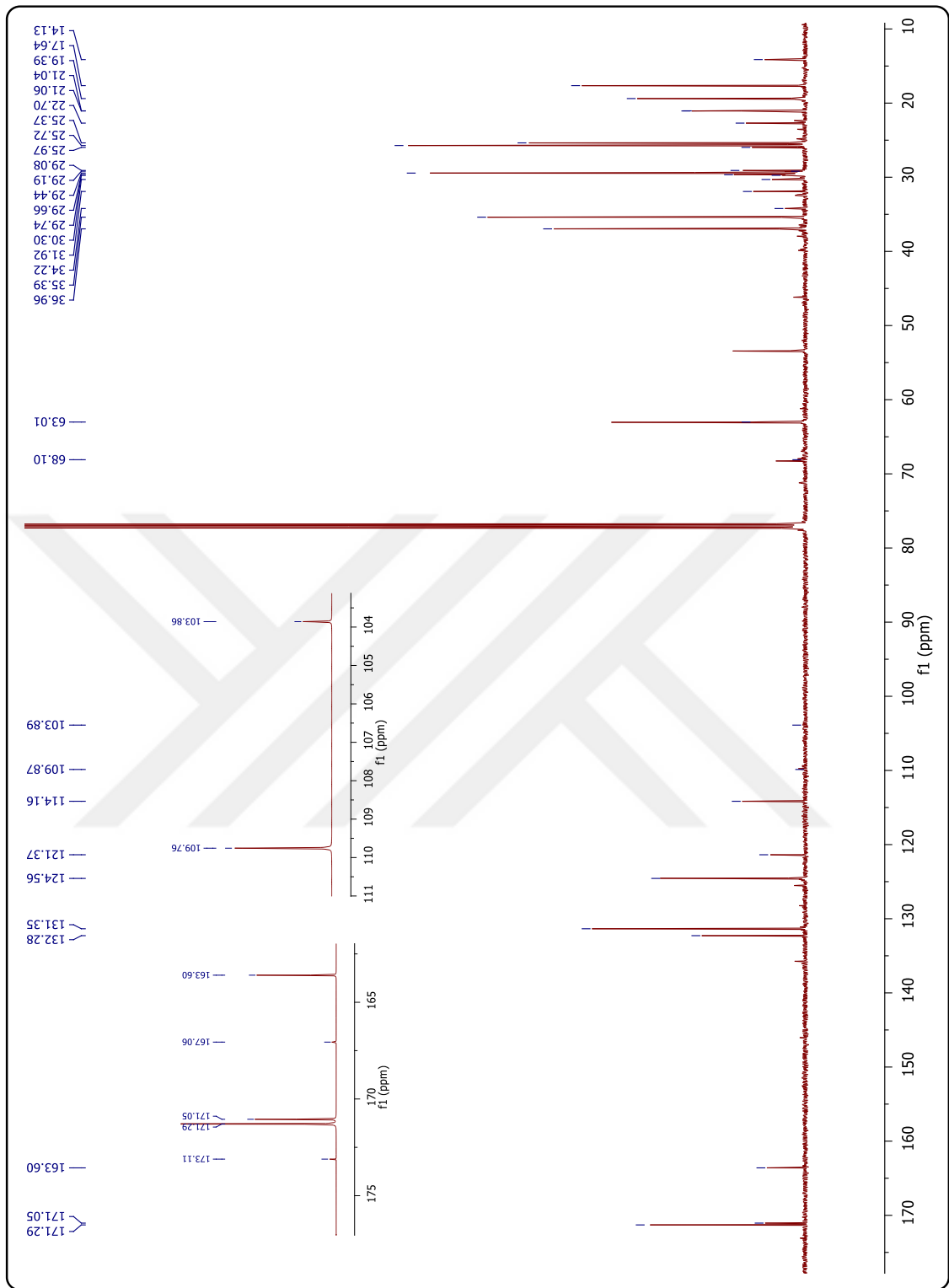
TEOT 2'nin yapısı ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı (Şekil 5. 123, Şekil 5. 124 ve Şekil 5. 125). TEOT 2'nin mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (POM) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC) ile incelendi (Şekil 5. 126 ,Şekil 5. 127 ve Tablo 5. 2).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 7.98 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.86 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 5.08 – 4.95 (m, 6H), 4.06 – 3.99 (m 12H), 3.95 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 2.00 – 1.84 (m, 14H), 1.77 – 1.70 (m, 3H), 1.65 – 1.52 (m, 30H), 1.51 – 1.44 (m, 8H), 1.43 – 1.32 (m, 12H), 1.31 – 1.17 (m, 26H), 1.16 – 1.06 (m, 6H), 0.91 – 0.78 (m, 21H).

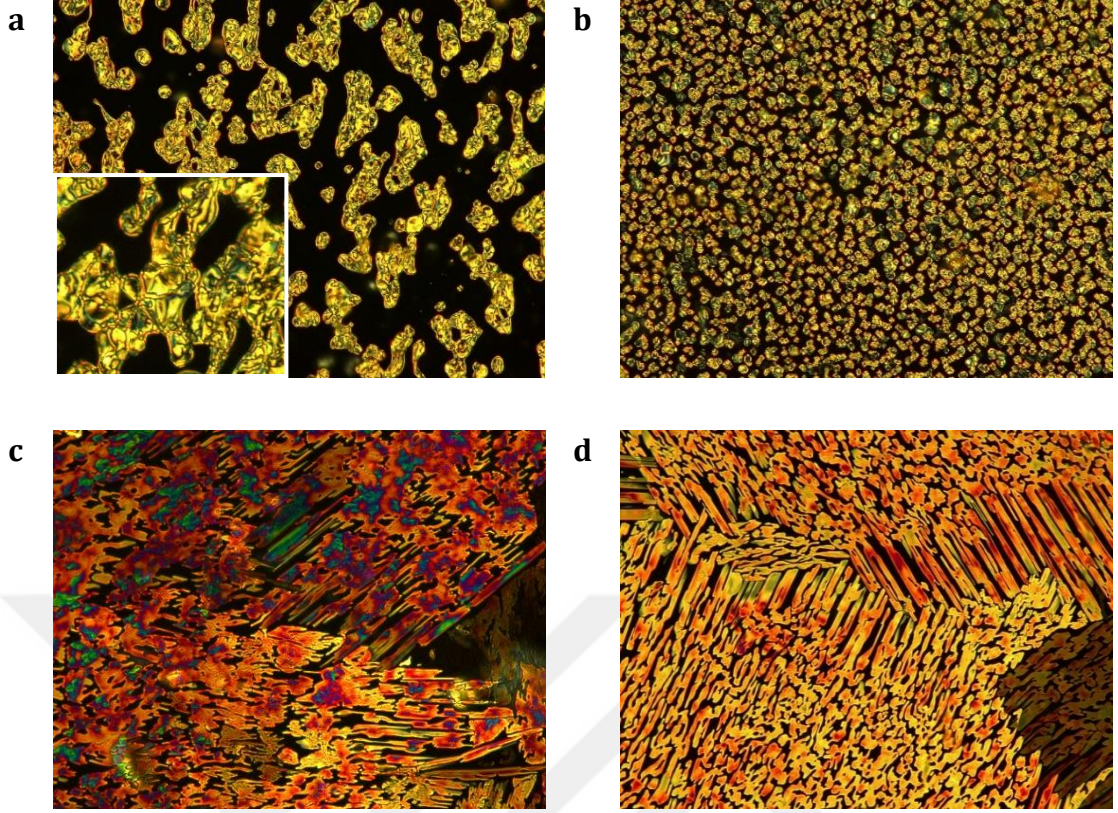
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 173.11, 171.29, 171.05, 167.06, 163.50, 132.28, 131.35, 124.56, 121.37, 114.16, 109.87, 103.89, 68.10, 63.01, 36.96, 35.39, 34.22, 31.92, 30.30, 29.74, 29.66, 29.44, 29.19, 29.08, 25.97, 25.72, 25.37, 22.70, 21.06, 21.04, 19.39, 17.64, 14.13.



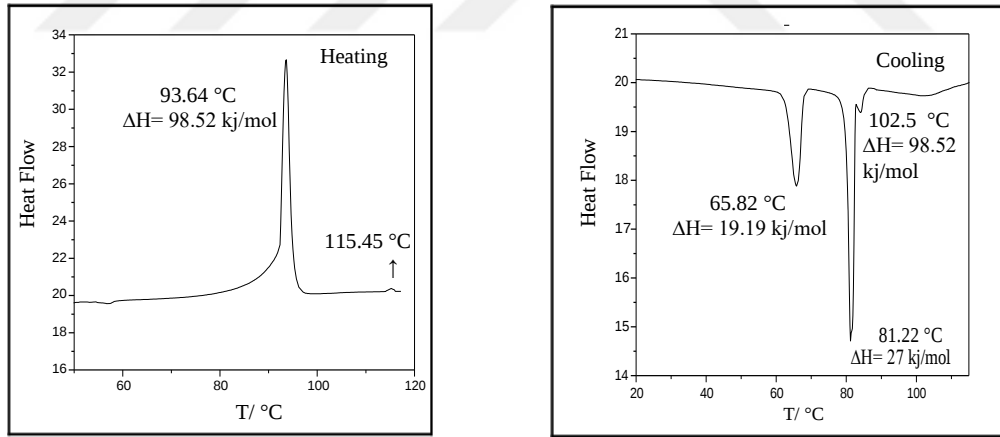
Şekil 5. 123 Bileşik 18, TEOT 2 ve 4-DBA'nın FT-IR spektrumları



Şekil 5. 125 TEOT 2'nin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5. 126 TEOT 2'nin mesofaz tekstürleri



Şekil 5. 127 TEOT 2'nin ısıtma ve soğutma termogramları

Tablo 5. 2 TEOT 2 ve 4-DBA bileşiklerinin ısıtma (H→) ve soğutma (←C) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları

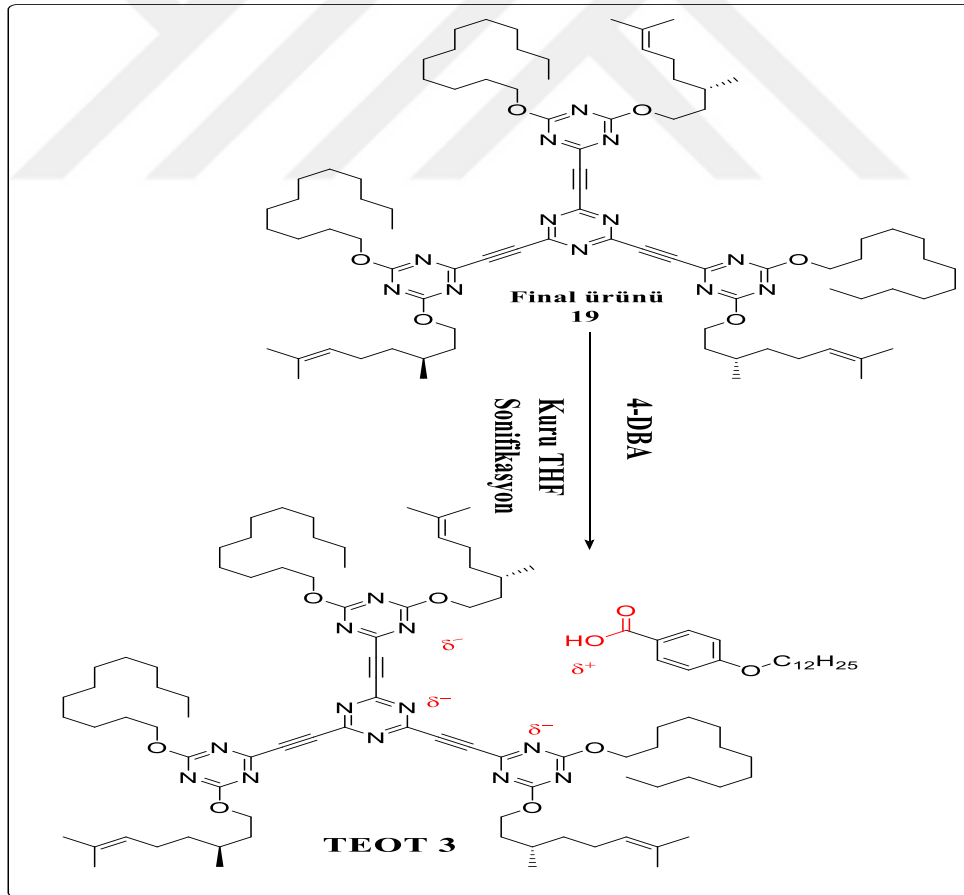
Bileşik	Faz Geçiş Sıcaklıkları T/°C [ΔH kJ/mol] ^a
4-DBA ^b	H →: Cr 99.98 [39.01] SmC 132.43 [2.39] N 138.42 [2.05] Iso
TEOT 2	H →: Cr 93.64 [98.52] SmC 115.45 ^c Iso Cr ₁ 65.82 [19.19] Cr ₂ 81.22 [27.03] SmC 102.5 [5.1] Iso: ← C

^aPerkin-Elmer DSC-6; ısıtma ve soğutma prosesleri 10 °C/dakika oranında gerçekleşmiştir.

^b[14,15] Cr 95.1 SmC 128.9 N 137.2 Iso [16] Cr 92.4 SmC 131.5 N 142.0 Iso

^c Polarizasyon mikroskobunda gözlemlendi

5.32 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 3'ün Sentezi



Şekil 5. 128 TEOT 3'ün sentez şeması

Reaktifler: 4-DBA

(0,011 g, 0,036 mmol)

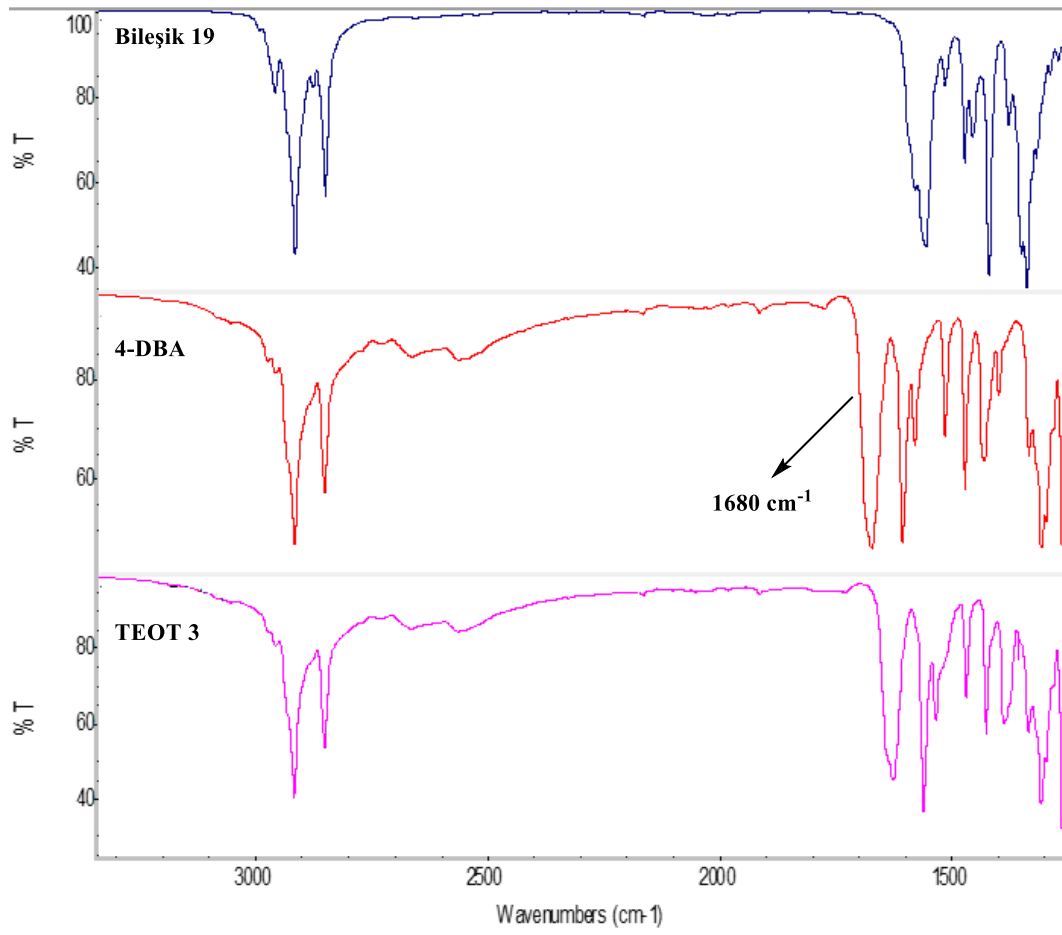
19 Numaralı bileşik

(0,050 g, 0,036 mmol)

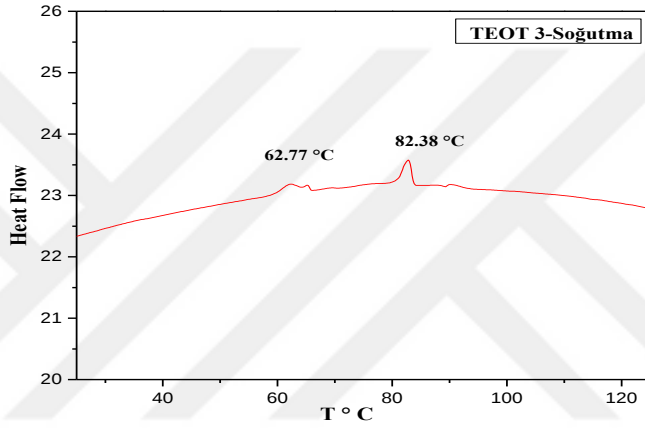
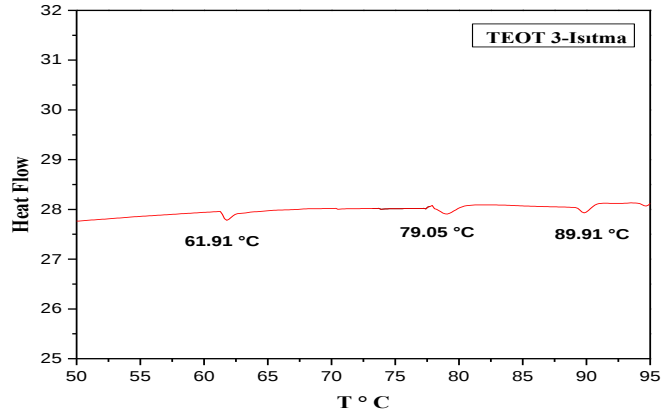
THF

5 mL

19 Numaralı maddeden 0,050 g (0,036 mmol, 1,000 eşdeğer) ve 4-dodesiloksi benoik asitten 0,011 g (0,036 mmol, 1,000 eşdeğer) argon altında 5 mL kuru THF içeren 25 mL balona konuldu. Oluşan çözelti argon gazı altında seffaflaşmaya kadar ısıtılarak 15 dakika boyunca sonifike edildi. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. TEOT 3'ün yapısı FT-IR spektroskopik yöntemiyle aydınlatıldı (Şekil 5. 129). Sıcaklık geçişleri DSC ile incelendi (Şekil 5. 130 ve Tablo 5. 3).



Şekil 5. 129 Bileşik 19, TEOT 2 ve 4-DBA'nın FT-IR spektrumları

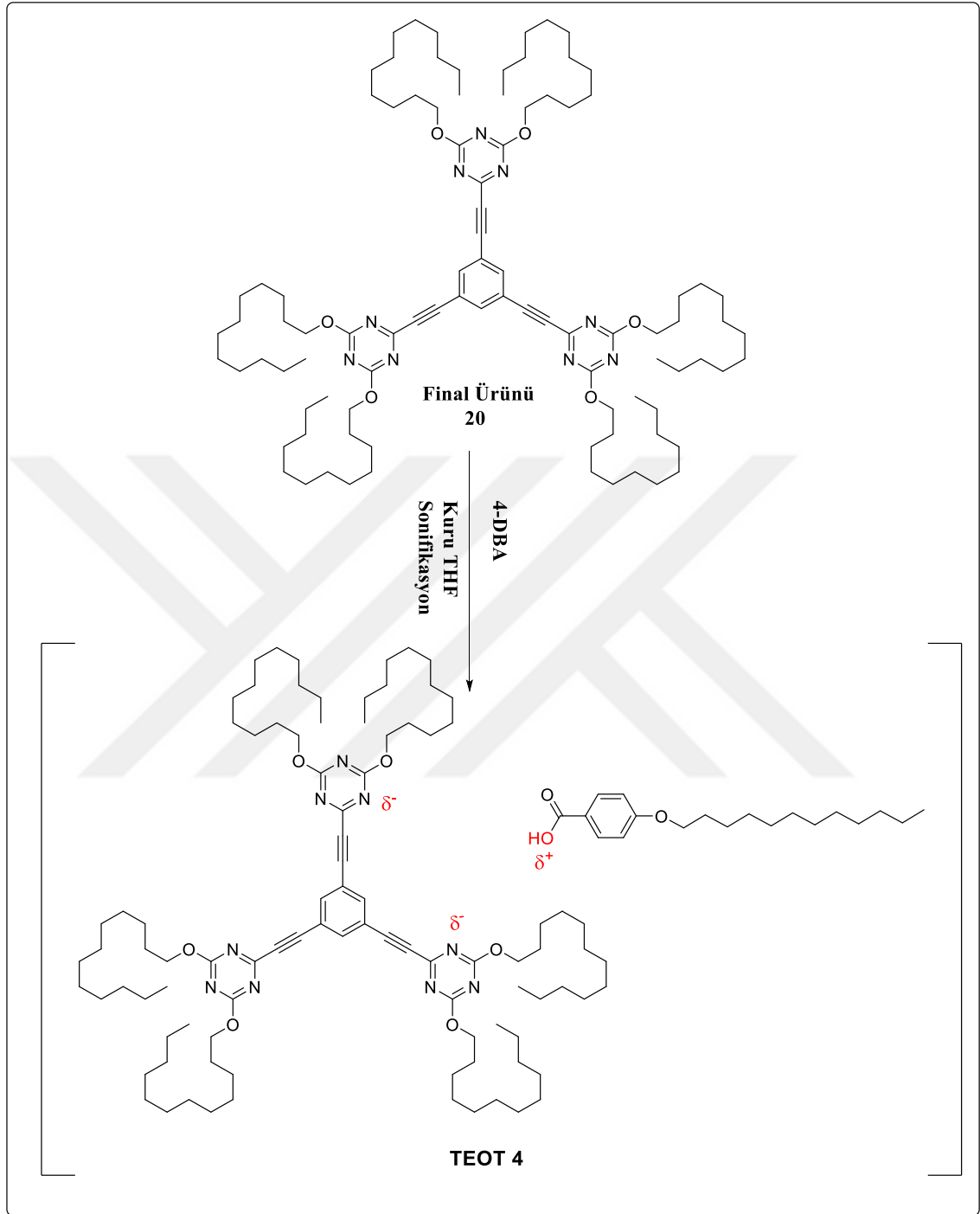


Şekil 5. 130 TEOT 3'ün ısıtma ve soğutma termogramları

Tablo 5. 3 TEOT 3 ve 4-DBA bileşiklerinin ısıtma (H→) ve soğutma (←C) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları

Bileşik	Faz Geçiş Sıcaklıkları T/°C [ΔH kJ/mol] ^a
4-DBA ^b	H →: Cr 99.98 [39.01] SmC 132.43 [2.39] N 138.42 [2.05] Iso
TEOT 3	H →: Cr 61.91 -79.05 -89.91 Iso Cr ₁ 62.77 – 82.38 Iso: ← C
^a Perkin-Elmer DSC-6; ısıtma ve soğutma prosesleri 10 °C/dakika oranında gerçekleşmiştir..	
^b [14,15] Cr 95.1 SmC 128.9 N 137.2 Iso [16] Cr 92.4 SmC 131.5 N 142.0 Iso	

5.33 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 4'ün Sentezi



Şekil 5. 131 TEOT 4'ün sentez şeması

Reaktifler: 4-DBA

(0,010 g, 0,033 mmol)

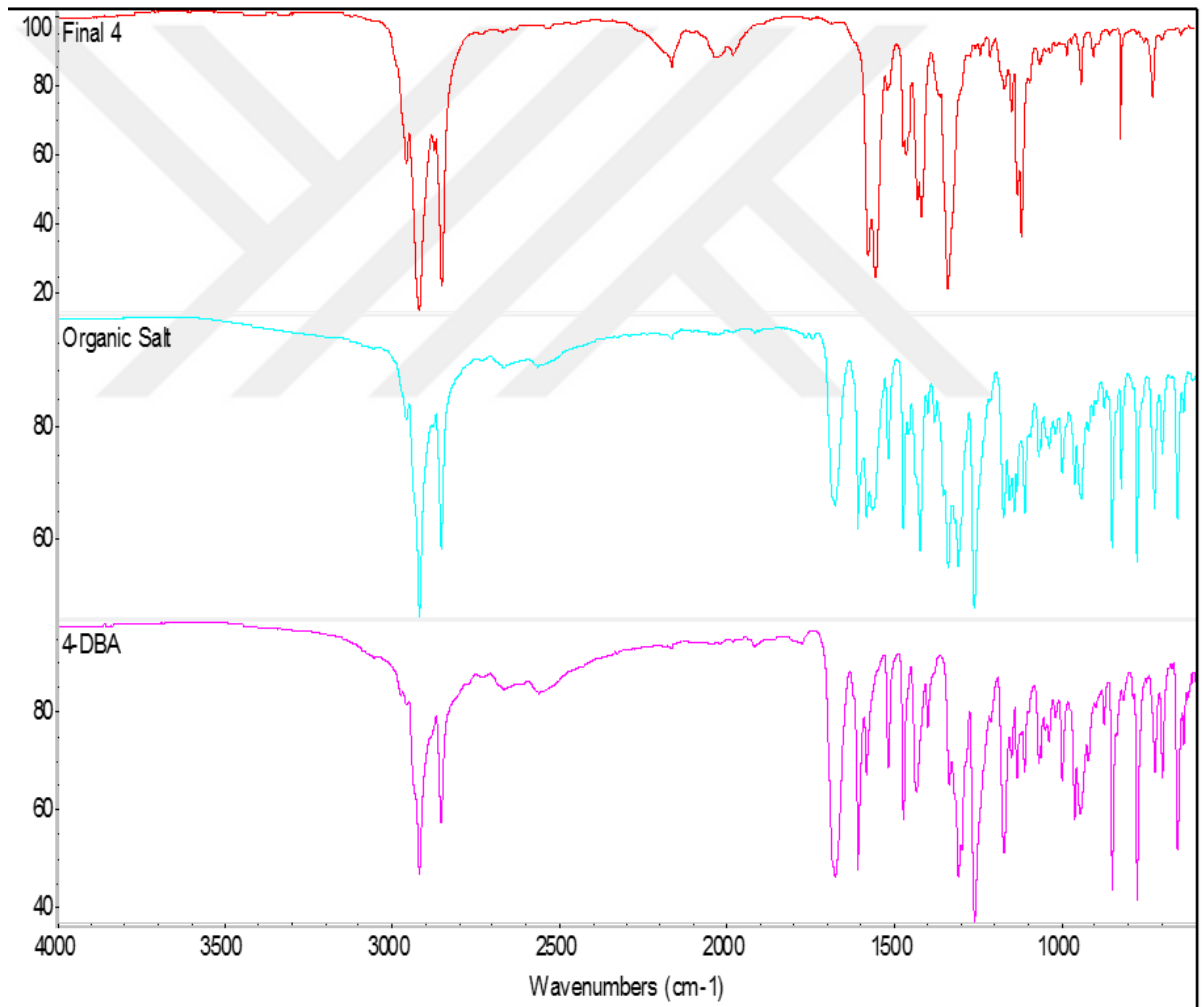
20 Numaralı bileşik

(0,050 g, 0,033 mmol)

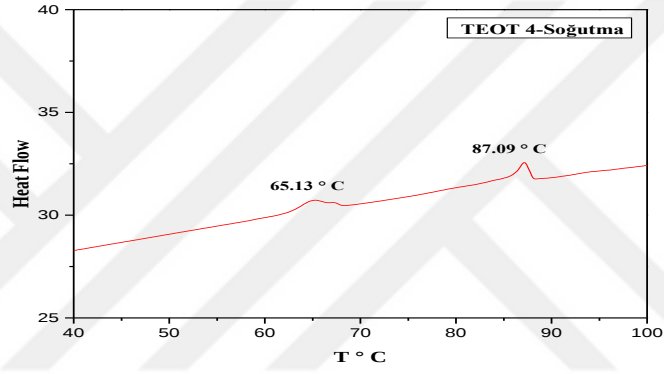
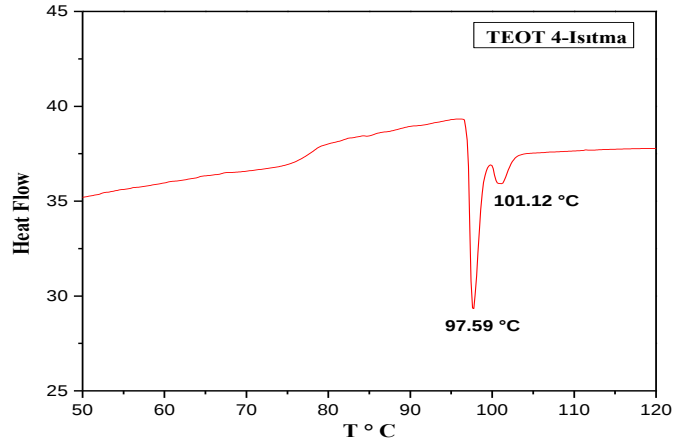
THF

5 mL

20 Numaralı maddeden 0,050 g (0,033 mmol, 1,000 eşdeğer) ve 4-dodesiloksi benzoik asitten 0,010 mg (0,033 mmol, 1,000 eşdeğer) argon altında 5 mL kuru THF içeren 25 mL balona konuldu. Oluşan çözelti argon gazı altında seffaflaşınca kadar ısıtılarak 15 dakika boyunca sonifike edildi. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. **TEOT 4**'ün yapısı FT-IR spektroskopik yöntemiyle aydınlatıldı (Şekil 5. 132). Sıcaklık geçişleri DSC ile incelendi (Şekil 5. 133 ve Tablo 5. 4).



Şekil 5. 132 TEOT 4'ün FT-IR spektrumu

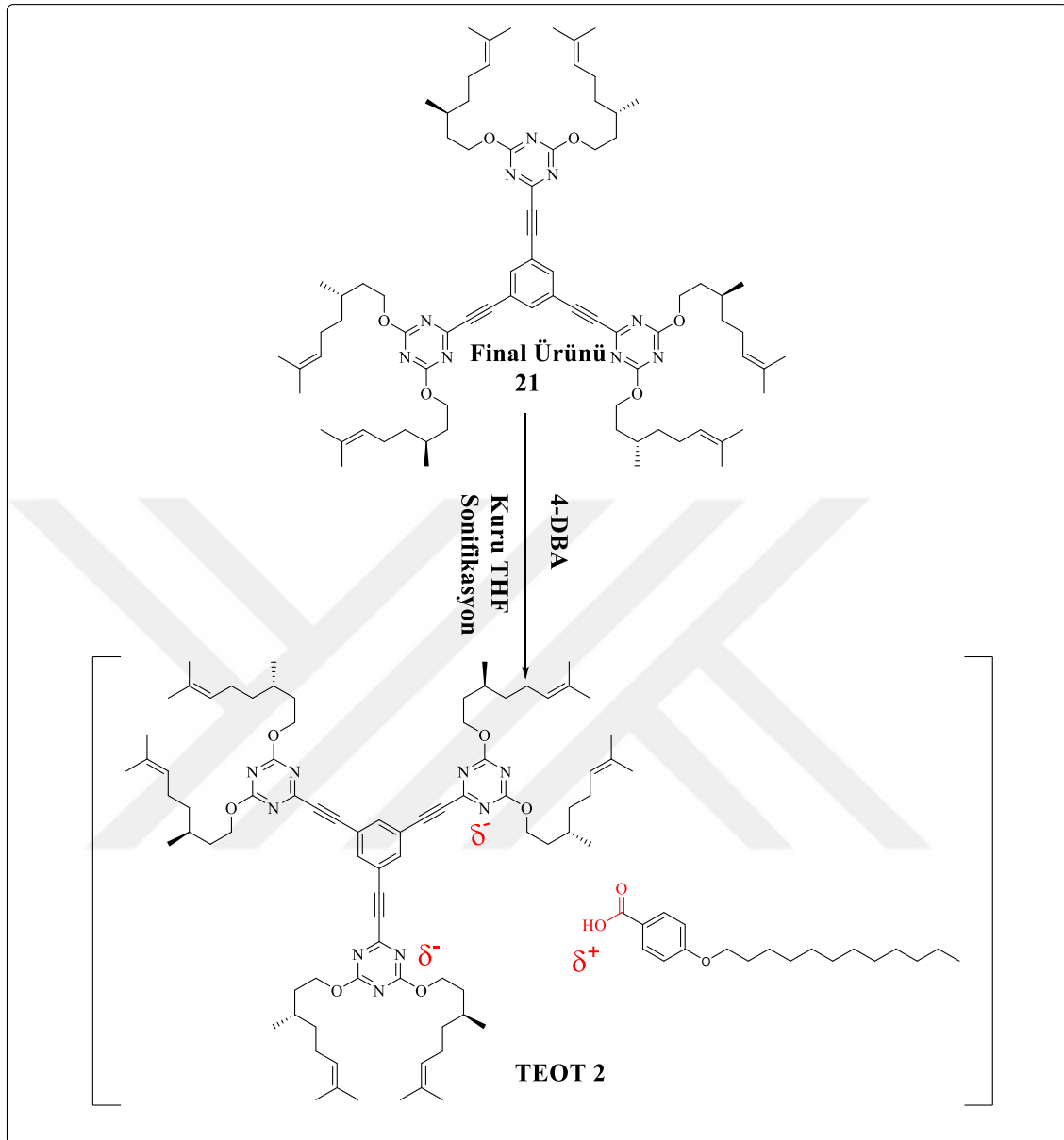


Şekil 5. 133 TEOT 4'ün ısıtma ve soğutma termogramları

Tablo 5. 4 TEOT 4 ve 4-DBA bileşiklerinin ısıtma (H→) ve soğutma (←C) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları

Bileşik	Faz Geçiş Sıcaklıkları T/°C [ΔH kJ/mol] ^a
4-DBA^b	H →: Cr 99.98 [39.01] SmC 132.43 [2.39] N 138.42 [2.05] Iso
TEOT 4	H →: Cr 97.59 [22,60] - 101.12 [4,14] Iso Cr 65.13 [25,56] - 87.09 [28,73] Iso: ← C
^a Perkin-Elmer DSC-6; ısıtma ve soğutma prosesleri 10 °C/dakika oranında gerçekleşmiştir..	
^b [14,15] Cr 95.1 SmC 128.9 N 137.2 Iso [16] Cr 92.4 SmC 131.5 N 142.0 Iso	

5.34 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 5'in Sentezi



Şekil 5. 134 TEOT 5'in sentez şeması

Reaktifler: 4-DBA

(0,012 g, 0,038 mmol)

21 Numaralı bileşik

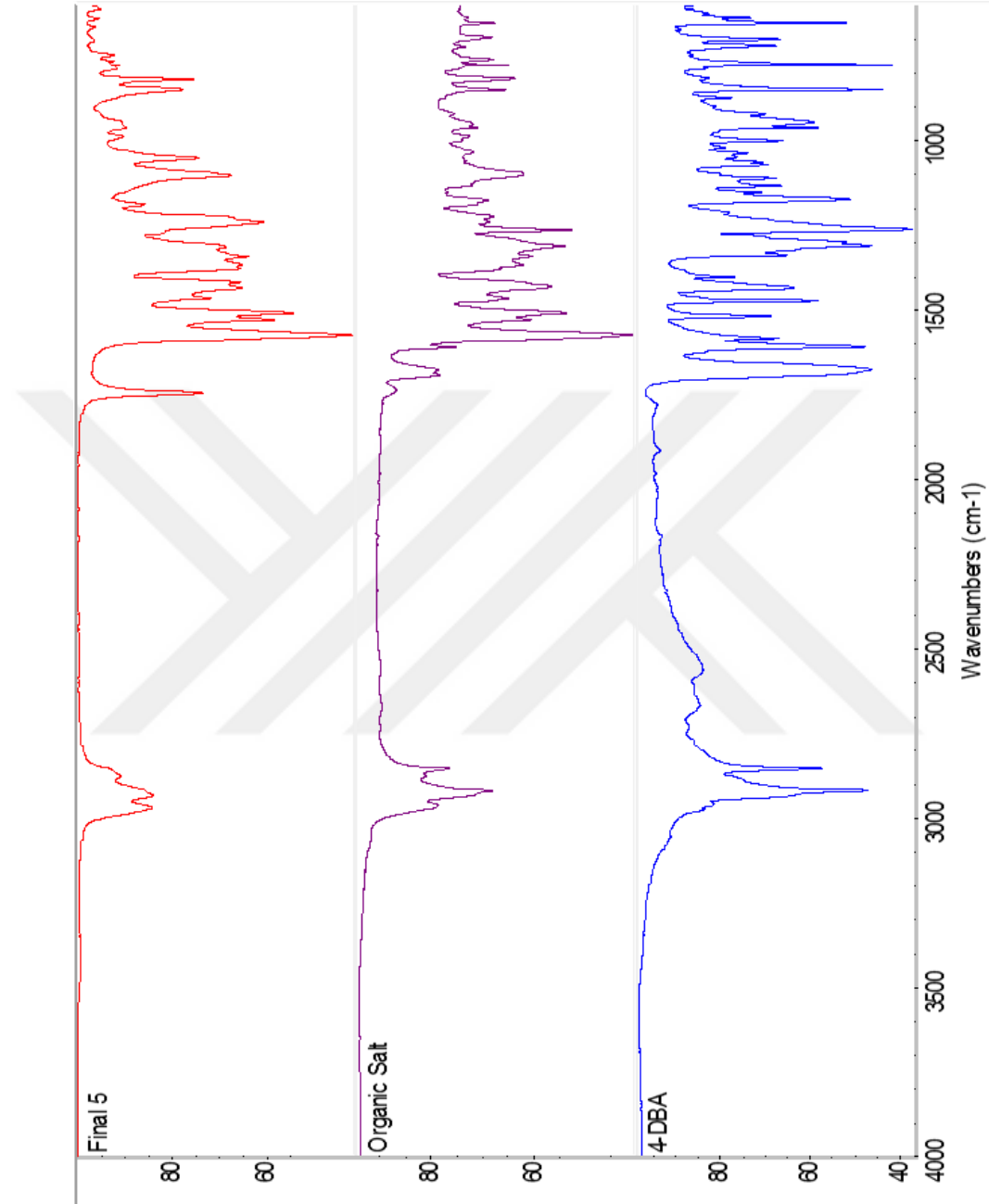
(0,050 g, 0,038 mmol)

THF

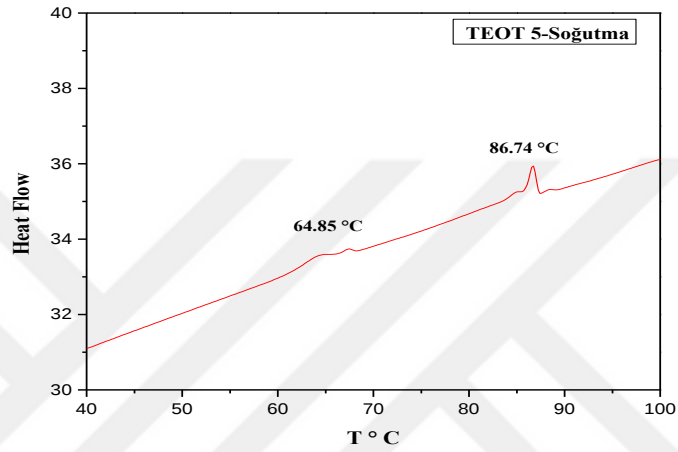
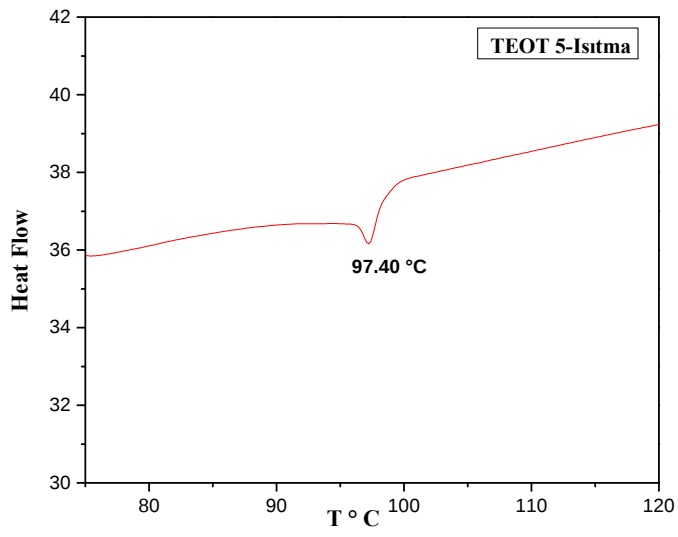
5 mL

21 Numaralı maddeden 0,050 g (0,038 mmol, 1,000 eşdeğer) ve 4-dodesiloksi benoik asitten 0,012 g (0,038 mmol, 1,000 eşdeğer) argon altında 5 mL kuru THF içeren 25 mL balona konuldu. Oluşan çözelti argon gazı altında seffaflaşınca kadar

ısıtılarak 15 dakika boyunca sonifike edildi. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. **TEOT 5**'in yapısı FT-IR spektroskopik yöntemiyle aydınlatıldı (Şekil 5. 135). Sıcaklık geçişleri DSC ile incelendi (Şekil 5. 136 ve Tablo 5. 5).



Şekil 5. 135 TEOT 5'in FT-IR spektrumu

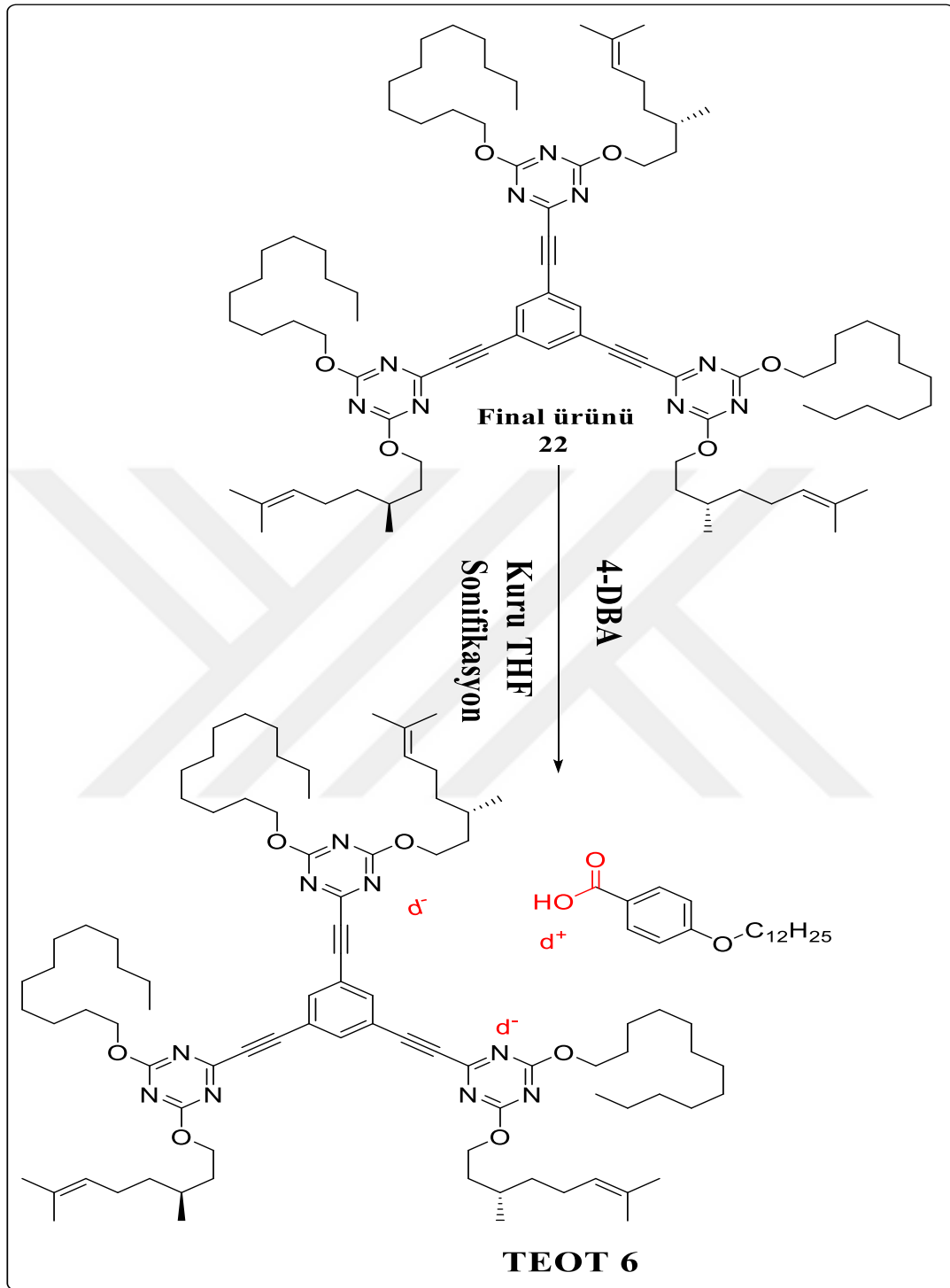


Şekil 5. 136 TEOT 5'in ısıtma ve soğutma termogramları

Tablo 5. 5 TEOT 5 ve 4-DBA bileşiklerinin ısıtma (H→) ve soğutma (←C) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları

Bileşik	Faz Geçiş Sıcaklıkları T/°C [ΔH kJ/mol] ^a
4-DBA^b	H →: Cr 99.98 [39.01] SmC 132.43 [2.39] N 138.42 [2.05] Iso
TEOT 5	H →: Cr 97,40 [7,02] Iso Cr 64,85 [1,56] -86,4 [1,76] Iso: ← C
^a Perkin-Elmer DSC-6; ısıtma ve soğutma prosesleri 10 °C/dakika oranında gerçekleşmiştir..	
^b [14,15] Cr 95.1 SmC 128.9 N 137.2 Iso [16] Cr 92.4 SmC 131.5 N 142.0 Iso	

5.35 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 6'nın Sentezi



Şekil 5. 137 TEOT 6'nın sentez şeması

Reaktifler: 4-DBA

(0,011 g, 0,036 mmol)

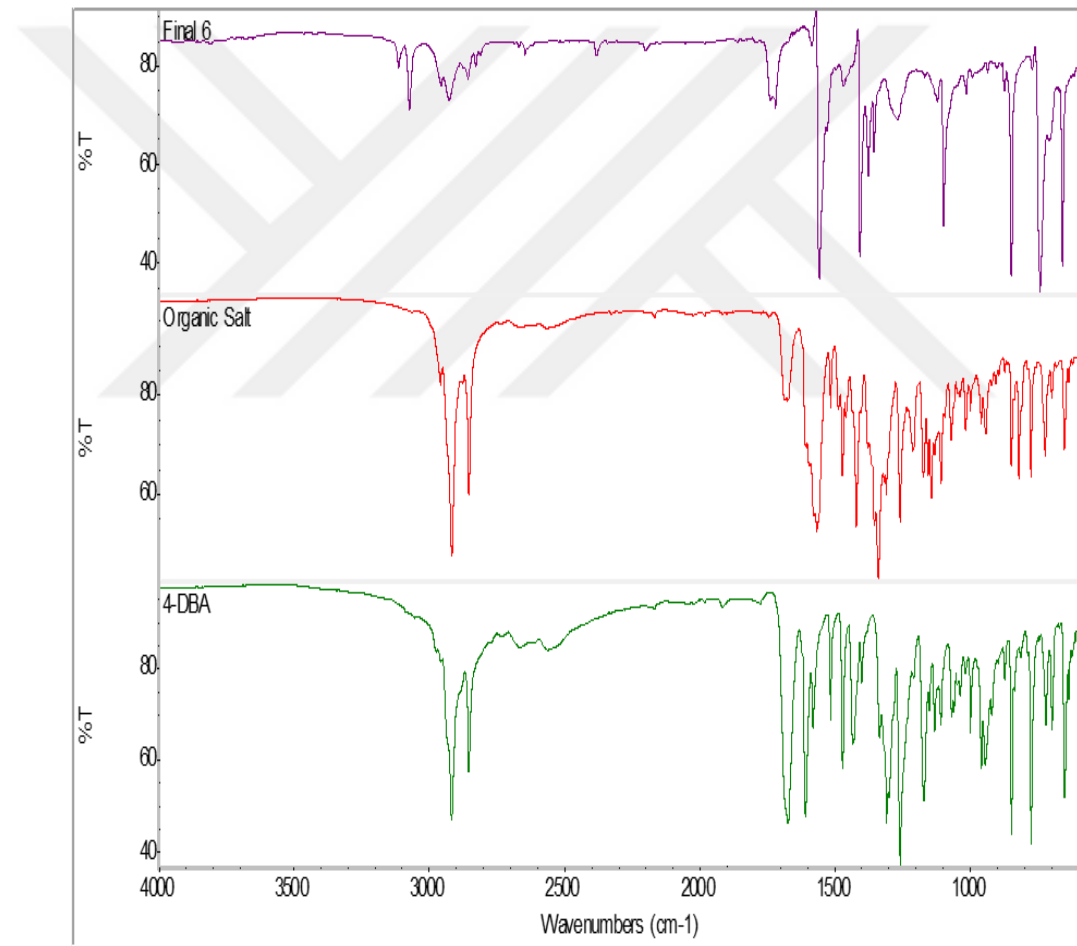
22 Numaralı bileşik

(0,050 g, 0,036 mmol)

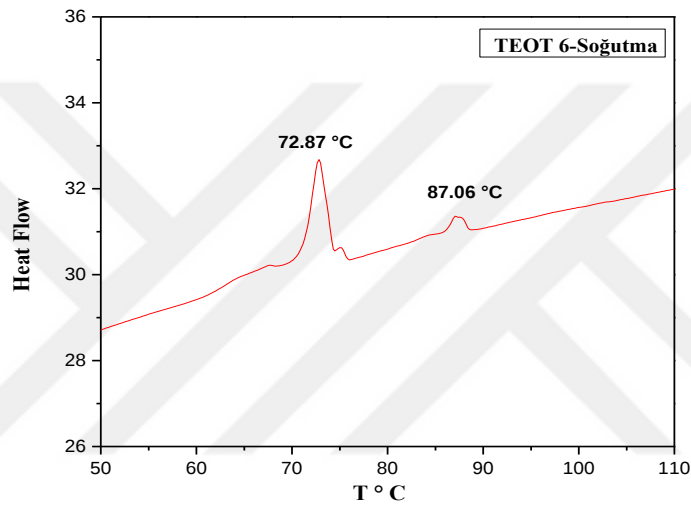
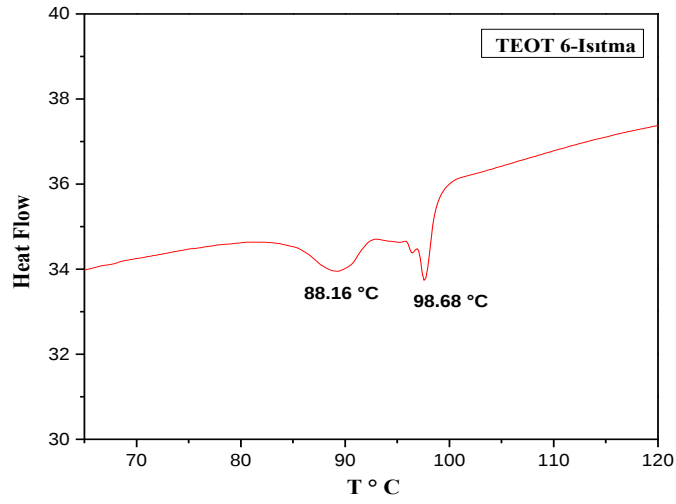
THF

5 mL

22 Numaralı maddeden 50 mg (0,036 mmol, 1.000 eşdeğer) ve 4-dodesiloksi benoik asitten 11 mg (0,036 mmol, 1.000 eşdeğer) argon altında 5 mL kuru THF içeren 25 mL balona konuldu. Oluşan çözelti argon gazı altında seffaflaşmaya kadar ısıtılarak 15 dakika boyunca sonifike edildi. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. **TEOT 6'nın** yapısı FT-IR spektroskopik yöntemiyle aydınlatıldı (Şekil 5. 138). Sıcaklık geçişleri DSC ile incelendi (Şekil 5. 139 ve Tablo 5. 6).



Şekil 5. 138 TEOT 6'nın FT-IR spektrumu

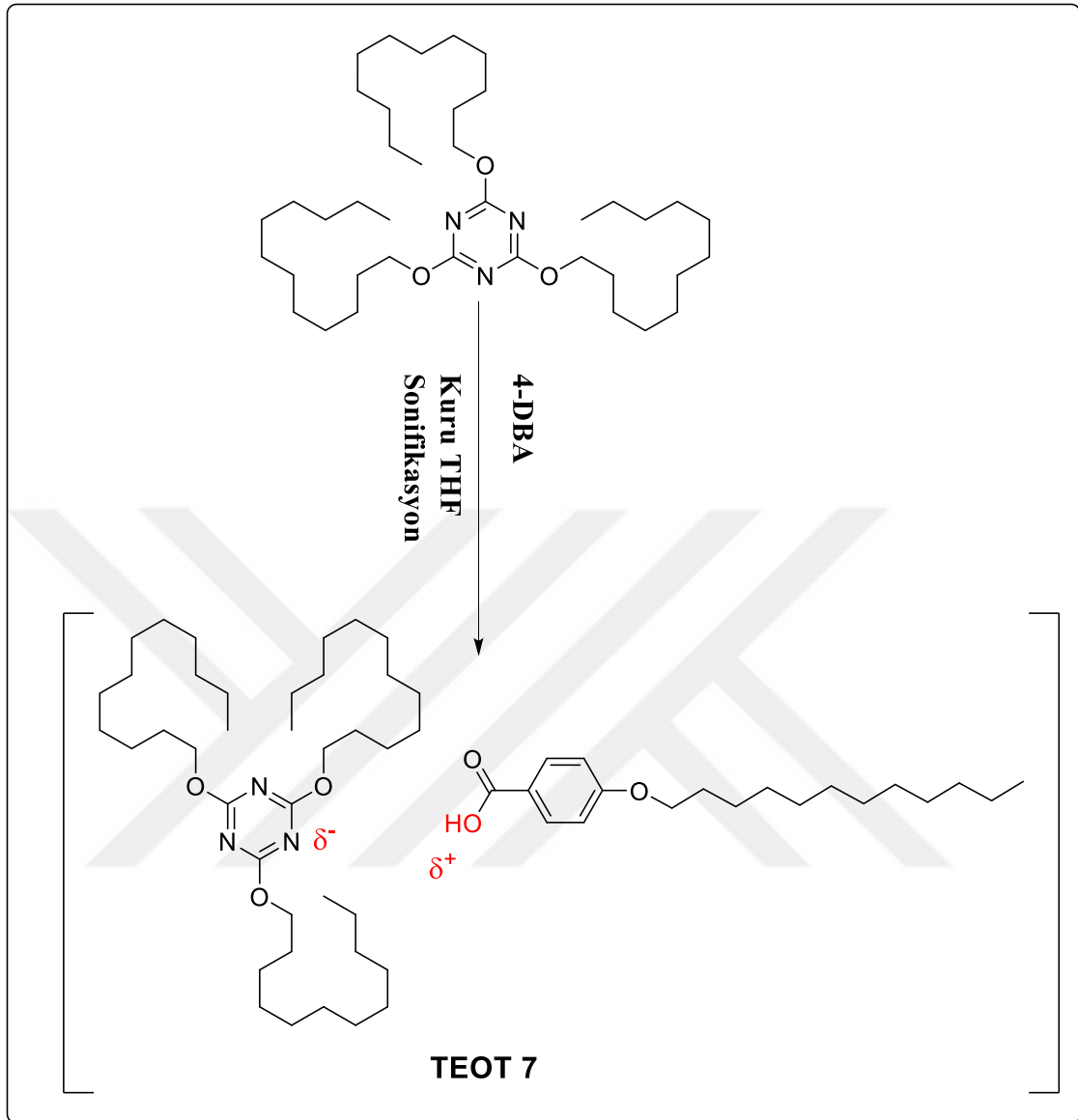


Şekil 5. 139 TEOT 6'nın ısıtma ve soğutma termogramları

Tablo 5. 6 TEOT 6 ve 4-DBA bileşiklerinin ısıtma (H→) ve soğutma (←C) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları

Bileşik	Faz Geçiş Sıcaklıkları T/°C [ΔH kJ/mol] ^a
4-DBA ^b	H →: Cr 99.98 [39.01] SmC 132.43 [2.39] N 138.42 [2.05] Iso
TEOT 6	H →: Cr 88,16 [19,12] – 98,68 [5,29] Iso Cr 72,87 [30,66] -87,06 [3,08] Iso: ← C
^a Perkin-Elmer DSC-6; ısıtma ve soğutma prosesleri 10 °C/dakika oranında gerçekleşmiştir..	
^b [14,15] Cr 95.1 SmC 128.9 N 137.2 Iso [16] Cr 92.4 SmC 131.5 N 142.0 Iso	

5.36 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 7' nin Sentezi



Şekil 5. 140 TEOT 7'nin sentez şeması

Reaktifler: 4-DBA (0,048 g, 0,160 mmol)

25 Numaralı bileşik (0,100 g, 0,160 mmol)

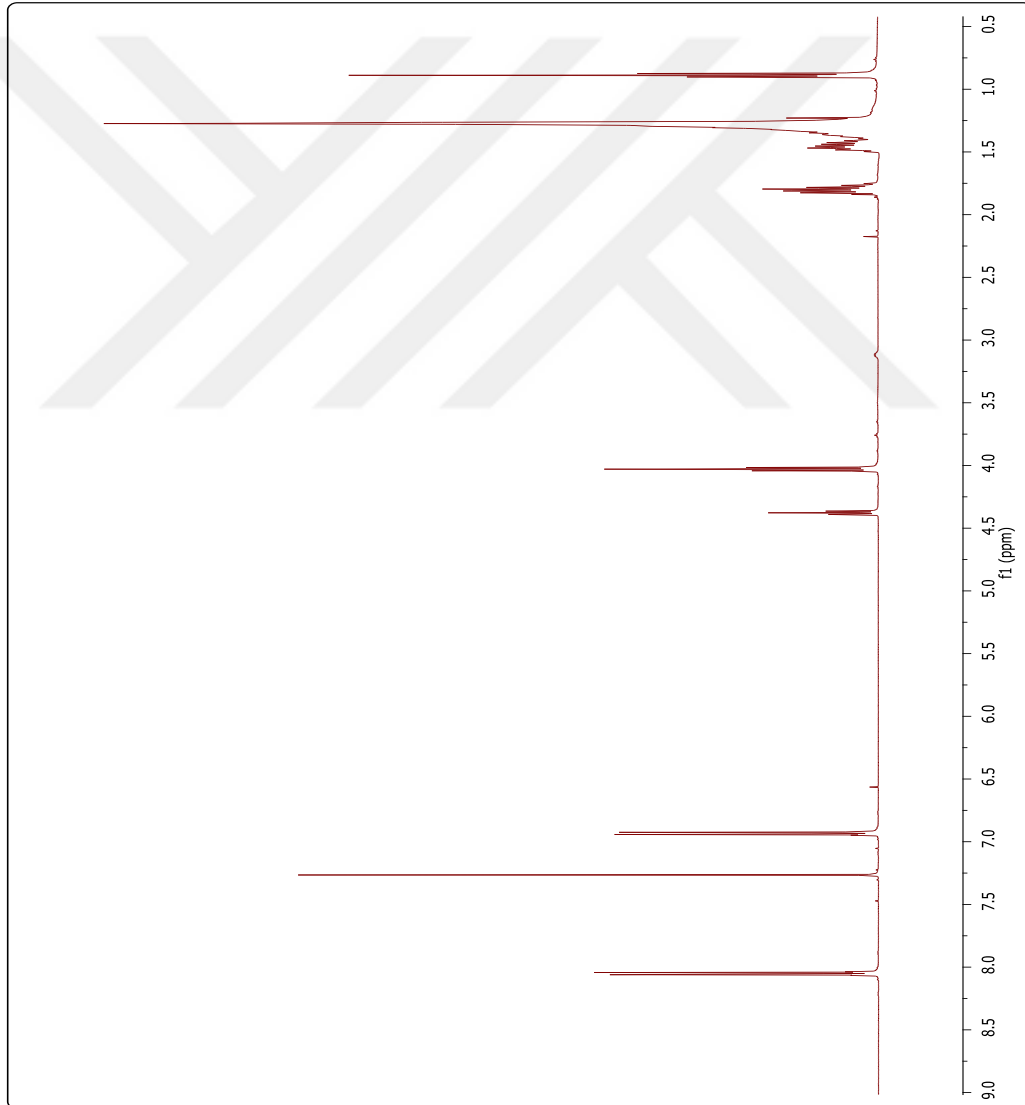
THF 5 mL

25 Numaralı maddeden 0,100 g (0,160 mmol, 1,000 eşdeğer) ve 4-dodesiloksi benoik asitten 0,048 g (0,160 mmol, 1,000 eşdeğer) argon altında 5 mL kuru THF içeren 25 mL balona konuldu.

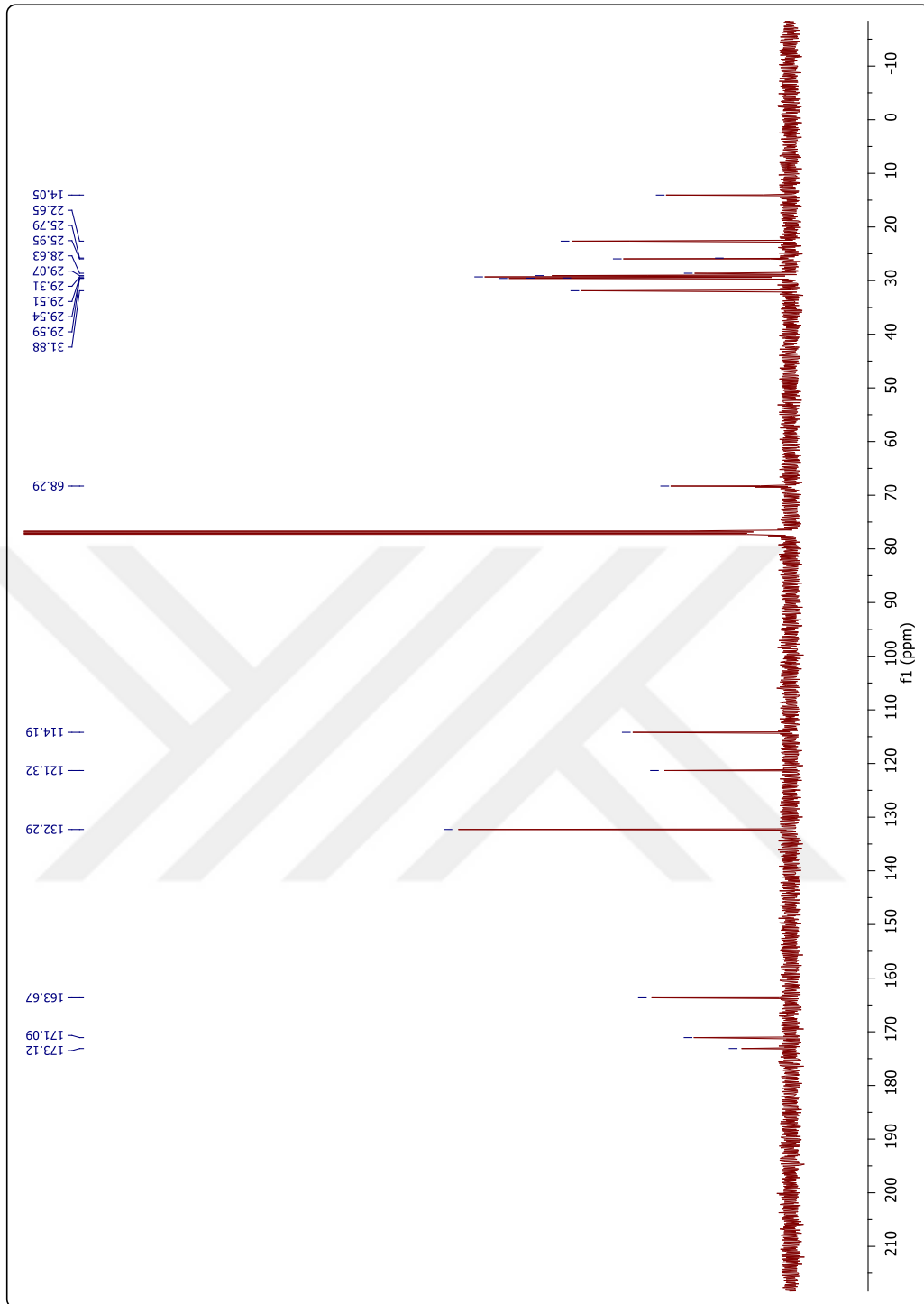
Oluşan çözelti argon gazı altında seffaflaşınca kadar ısıtılarak 15 dakika boyunca sonifike edildi. Çözücü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. **TEOT 7'**nin yapısı ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı (Şekil 5. 141, Şekil 5. 142 ve Şekil 5. 143). Sıcaklık geçişleri DSC ile incelendi (Şekil 5. 144 ve Tablo 5. 7).

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ 8.03 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 6.93 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H), 4.37 (t, $J = 6.8$ Hz, 1H), 4.03 (t, $J = 6.6$ Hz, 1H), 1.88 – 1.72 (m, 2H), 1.52 – 1.18 (m, 14H), **0.89 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H).**

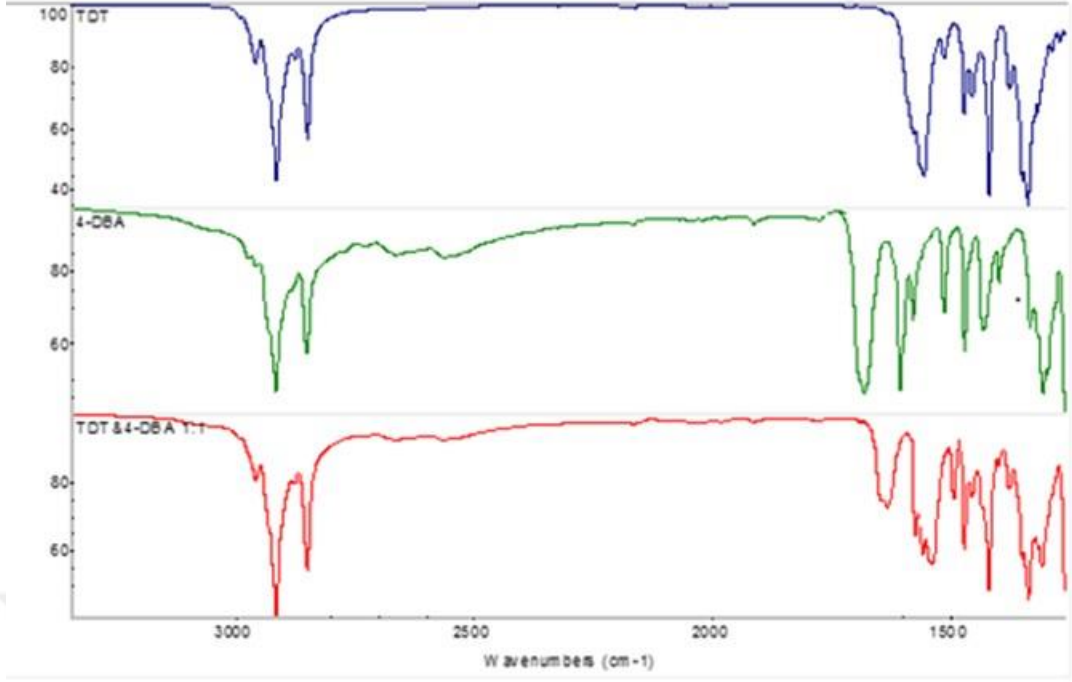
^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3) δ 173.12, 171.09, 163.67, 132.29, 121.32, 114.19, 68.29, 31.88, 29.59, 29.54, 29.51, 29.31, 29.07, 28.63, 25.95, 25.79, 22.65, 14.05.



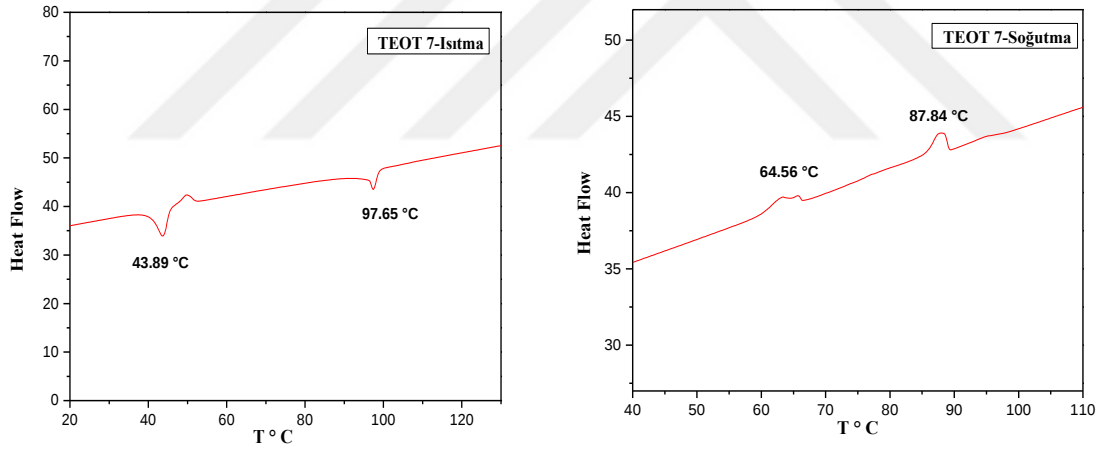
Şekil 5. 141 TEOT 7'nin ^1H NMR spektrumu



Şekil 5. 142 TEOT 7'nin ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5. 143 TEOT 7'nin FT-IR spektrumu

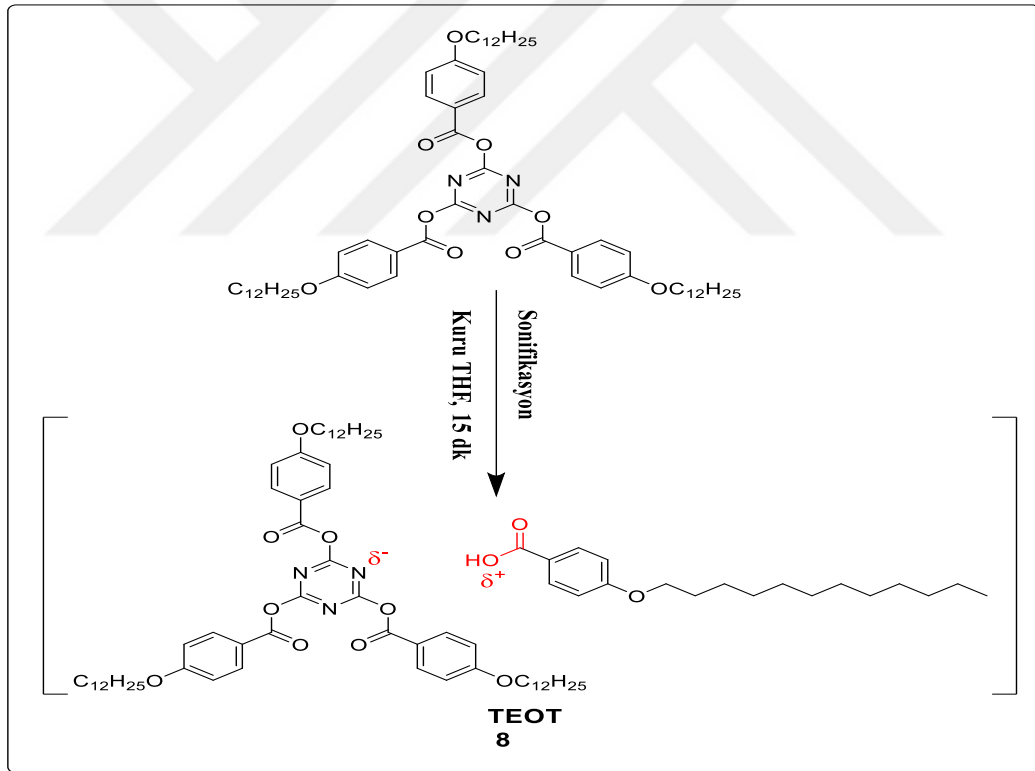


Şekil 5. 144 TEOT 7'nin ısıtma ve soğutma termogramları

Tablo 5. 7 TEOT 7 ve 4-DBA bileşiklerinin ısıtma (H→) ve soğutma (←C) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları

Bileşik	Faz Geçiş Sıcaklıkları T/°C [ΔH kJ/mol] ^a
4-DBA ^b	H →: Cr 99.98 [39.01] SmC 132.43 [2.39] N 138.42 [2.05] Iso
TEOT 7	H →: Cr 43,89 – 97,68 Iso Cr 64,56 – 87,84 Iso: ← C
^a Perkin-Elmer DSC-6; ısıtma ve soğutma prosesleri 10 °C/dakika oranında gerçekleşmiştir..	
^b [14,15] Cr 95.1 SmC 128.9 N 137.2 Iso [16] Cr 92.4 SmC 131.5 N 142.0 Iso	

5.37 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 8'in Sentezi



Şekil 5. 145 TEOT 8'in sentez şeması

Reaktifler: 4-DBA (0,031 g , 0,100 mmol)

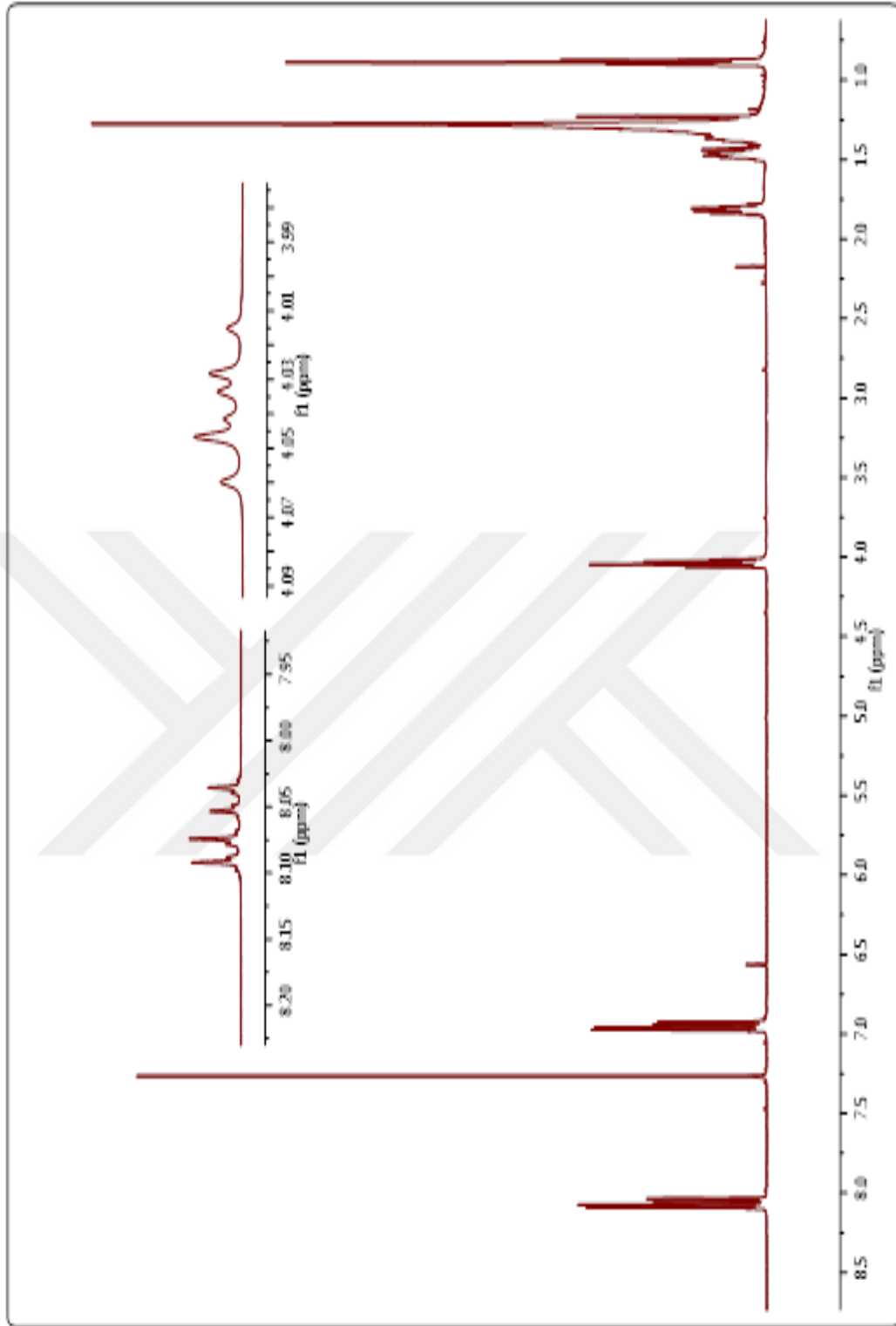
27 Numaralı bileşik (0,100 g , 0,100 mmol)

THF 5 mL

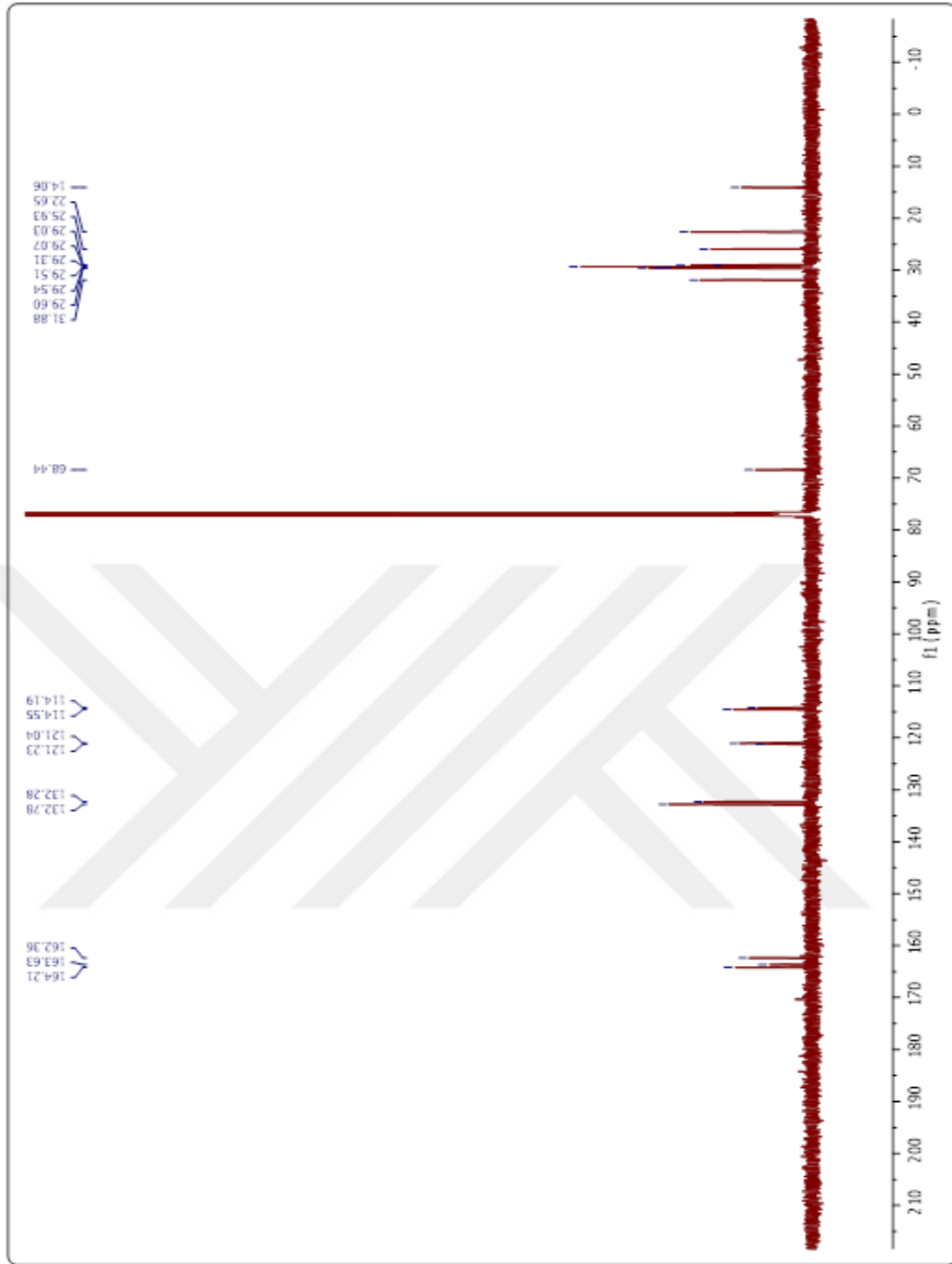
27 Numaralı maddeden 0,100 g (0,100 mmol, 1,000 eşdeğer) ve 4-dodesiloksi benzoik asitten 0,031 g (0,100 mmol, 1,000 eşdeğer) argon altında 5 mL kuru THF içeren 25 mL balona konuldu. Oluşan çözelti argon gazı altında seffaflaşmaya kadar ısıtılarak 15 dakika boyunca sonifike edildi. **TEOT 8**'in yapısı ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı (Şekil 5. 146, Şekil 5. 147 ve Şekil 5. 148). Sıcaklık geçişleri DSC ile incelendi (Şekil 5. 149 ve Tablo 5. 8).

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.08 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 8.04 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 6.97 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 6.93 (d, J = 9.0 Hz, 1H), 4.04 (t, J = 4.6 Hz, 1H), 4.03 (t, J = 4.6 Hz, 1H), 1.91 – 1.72 (m, 2H), 1.59 – 1.13 (m, 17H), 0.89 (t, J = 7.0 Hz, 3H).

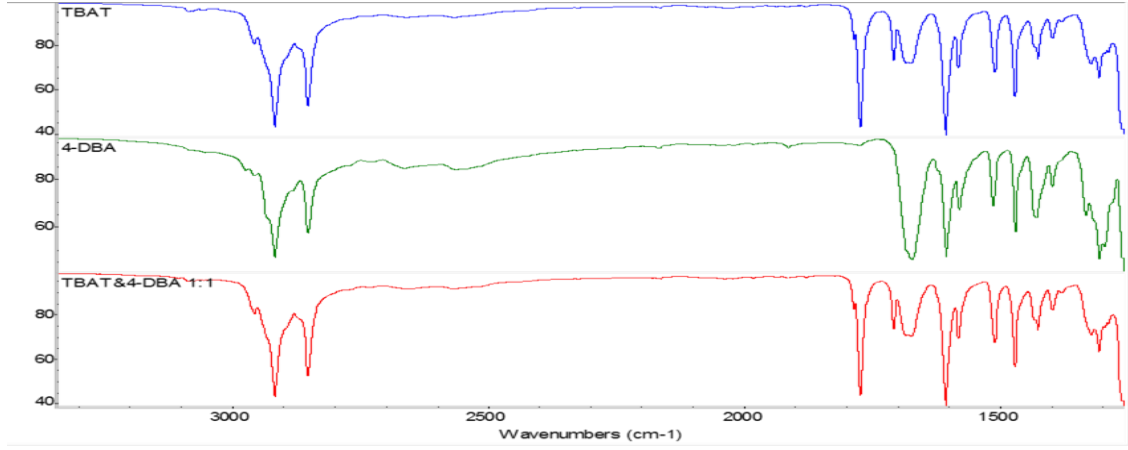
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 170.3, 164.21, 163.63, 162.36, 132.78, 132.28, 121.23, 121.04, 114.55, 114.19, 68.44, 31.88, 29.60, 29.54, 29.51, 29.31, 29.07, 29.03, 25.93, 22.65, 14.06.



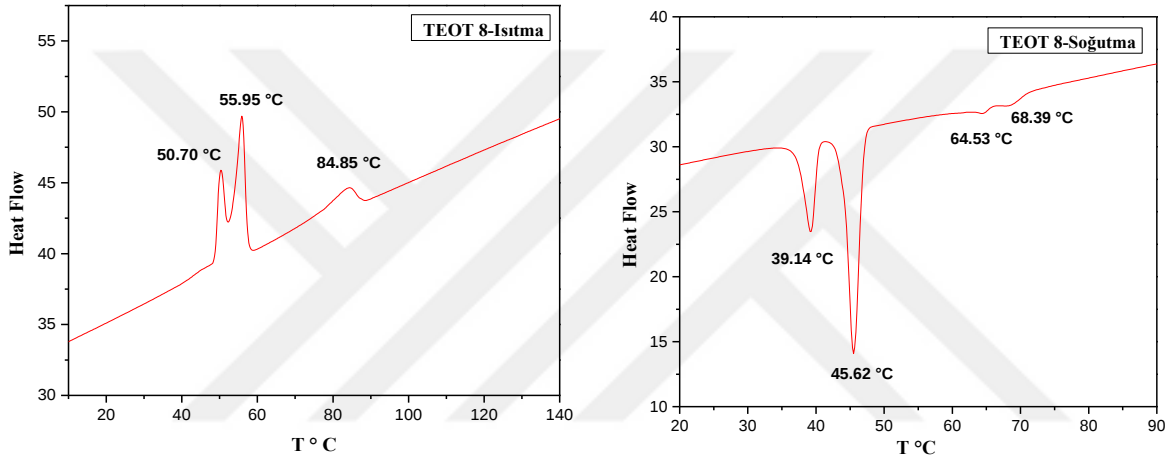
Şekil 5. 146 TEOT 8'in ^1H NMR spektrumu



Şekil 5. 147 TEOT 8'in ^{13}C NMR spektrumu



Şekil 5. 148 TEOT 8'in FT-IR spektrumu

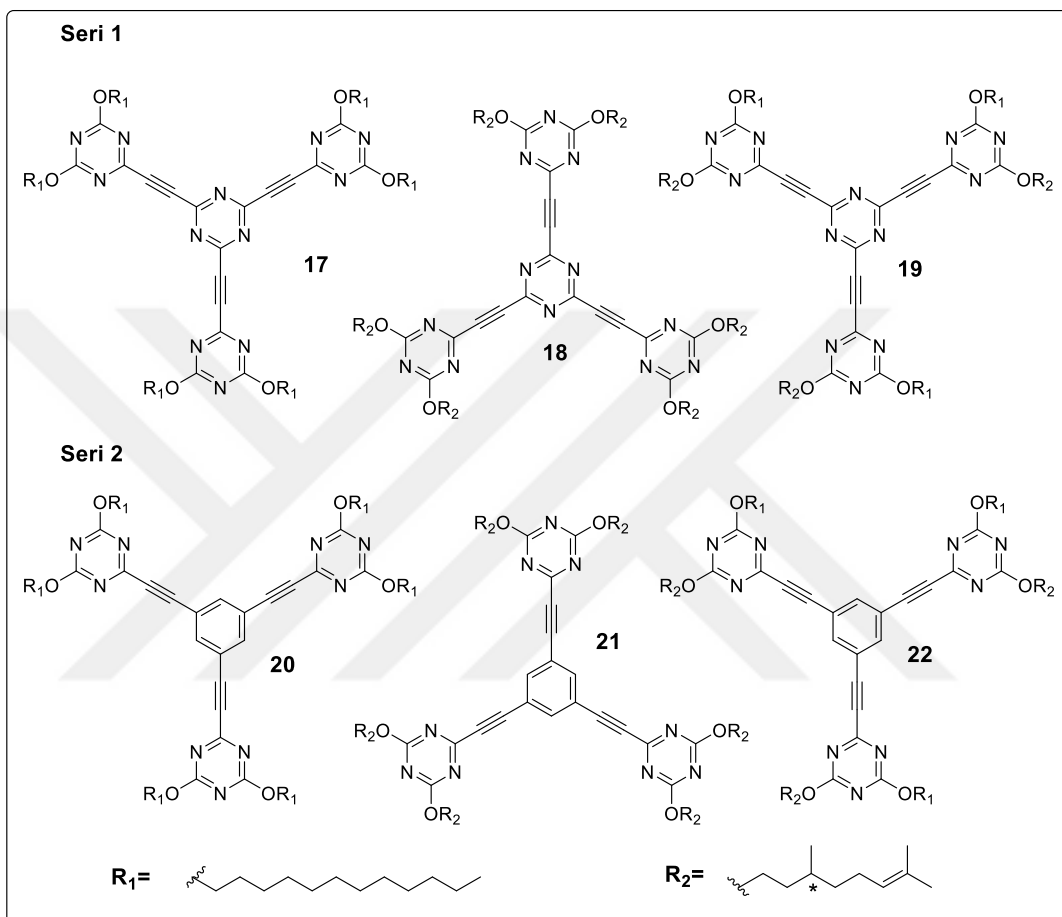


Şekil 5. 149 TEOT 8'in ısıtma ve soğutma termogramları

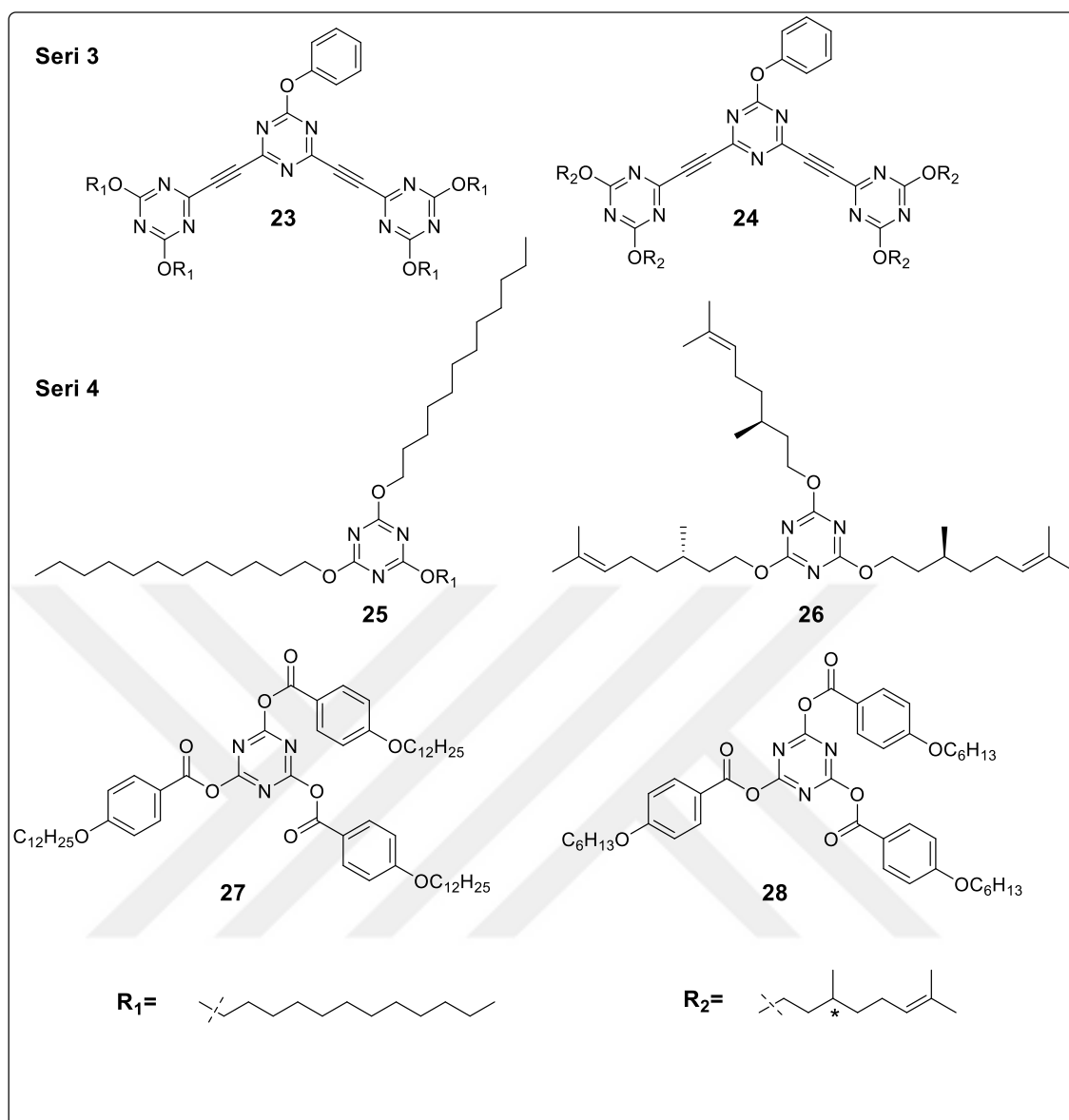
Tablo 5. 8 TEOT 8 ve 4-DBA bileşiklerinin ısıtma (H→) ve soğutma (←C) sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları

Bileşik	Faz Geçiş Sıcaklıkları T/°C [ΔH kJ/mol] ^a
4-DBA ^b	H →: Cr 99.98 [39.01] SmC 132.43 [2.39] N 138.42 [2.05] Iso
TEOT 7	H →: Cr 50,70 – 55,95 – 84,85 Iso Cr 39,14 – 45,62 – 64,53 – 68,39 Iso: ← C
^a Perkin-Elmer DSC-6; ısıtma ve soğutma prosesleri 10 °C/dakika oranında gerçekleşmiştir..	
^b [14,15] Cr 95.1 SmC 128.9 N 137.2 Iso [16] Cr 92.4 SmC 131.5 N 142.0 Iso	

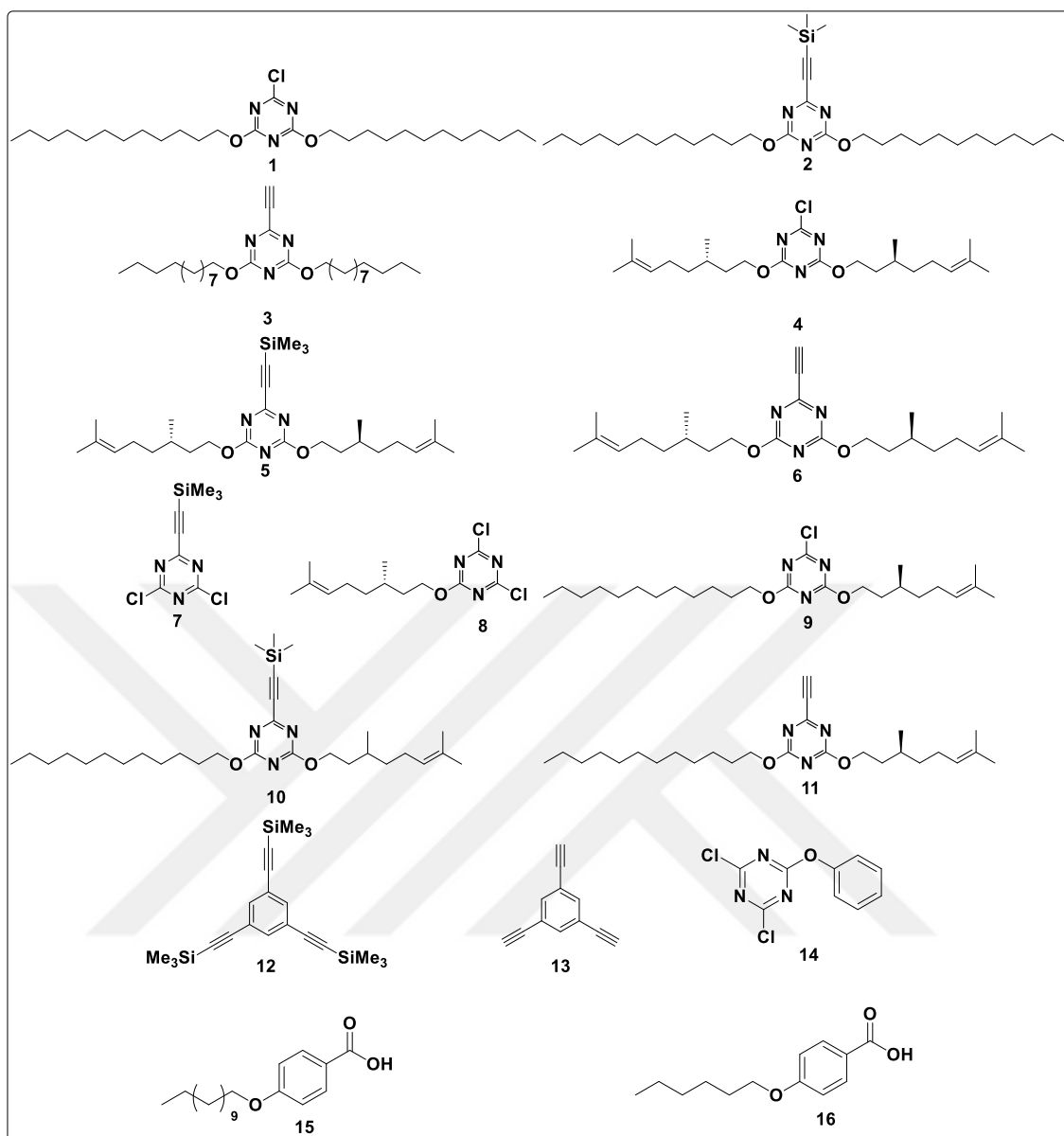
6.1 Sentez ve Karakterizasyon



Şekil 6. 1 Tez kapsamında sentezlenen final bileşikleri



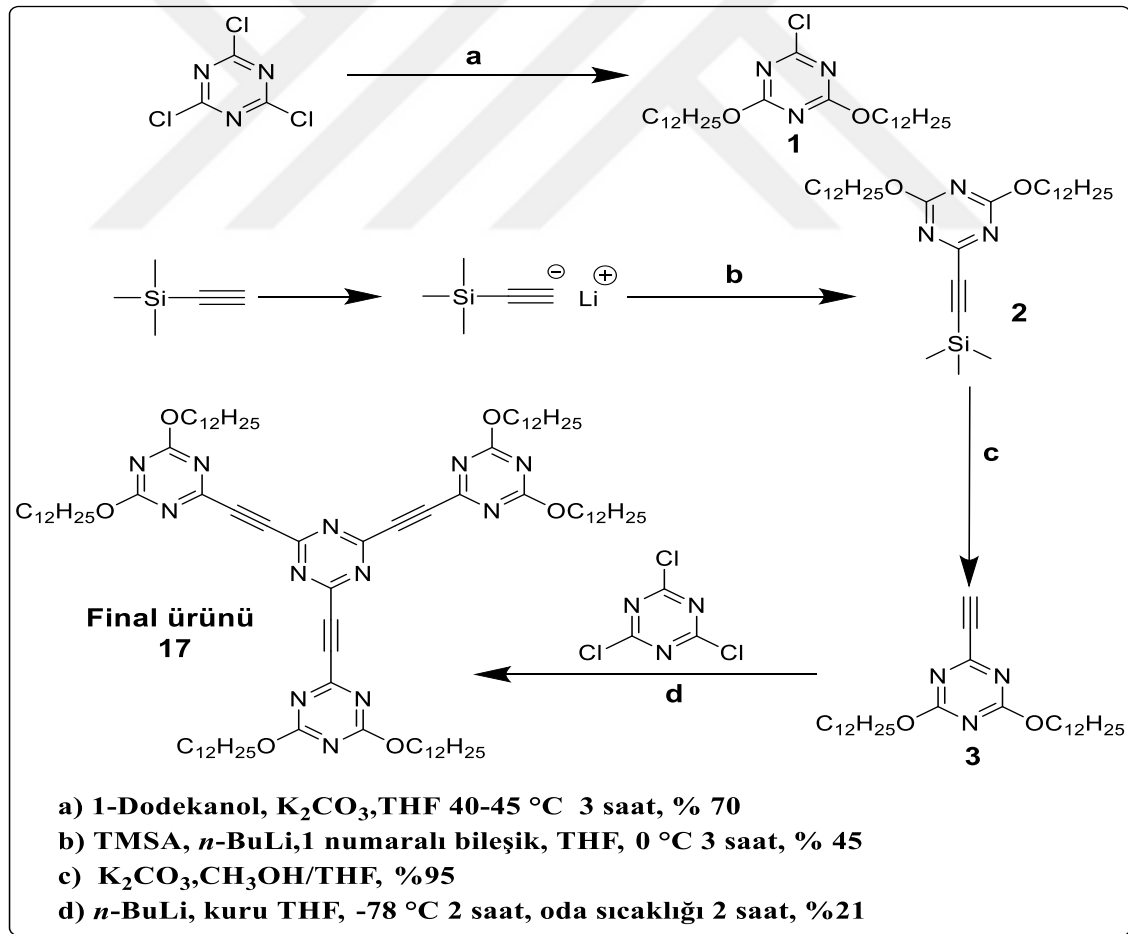
Şekil 6. 2 Tez kapsamında sentezlenen final bileşikleri (devamı)



Şekil 6. 3 Tez kapsamında sentezlenen ara bileşikler

6.1.1 Makromolekül 17'nin Sentezi

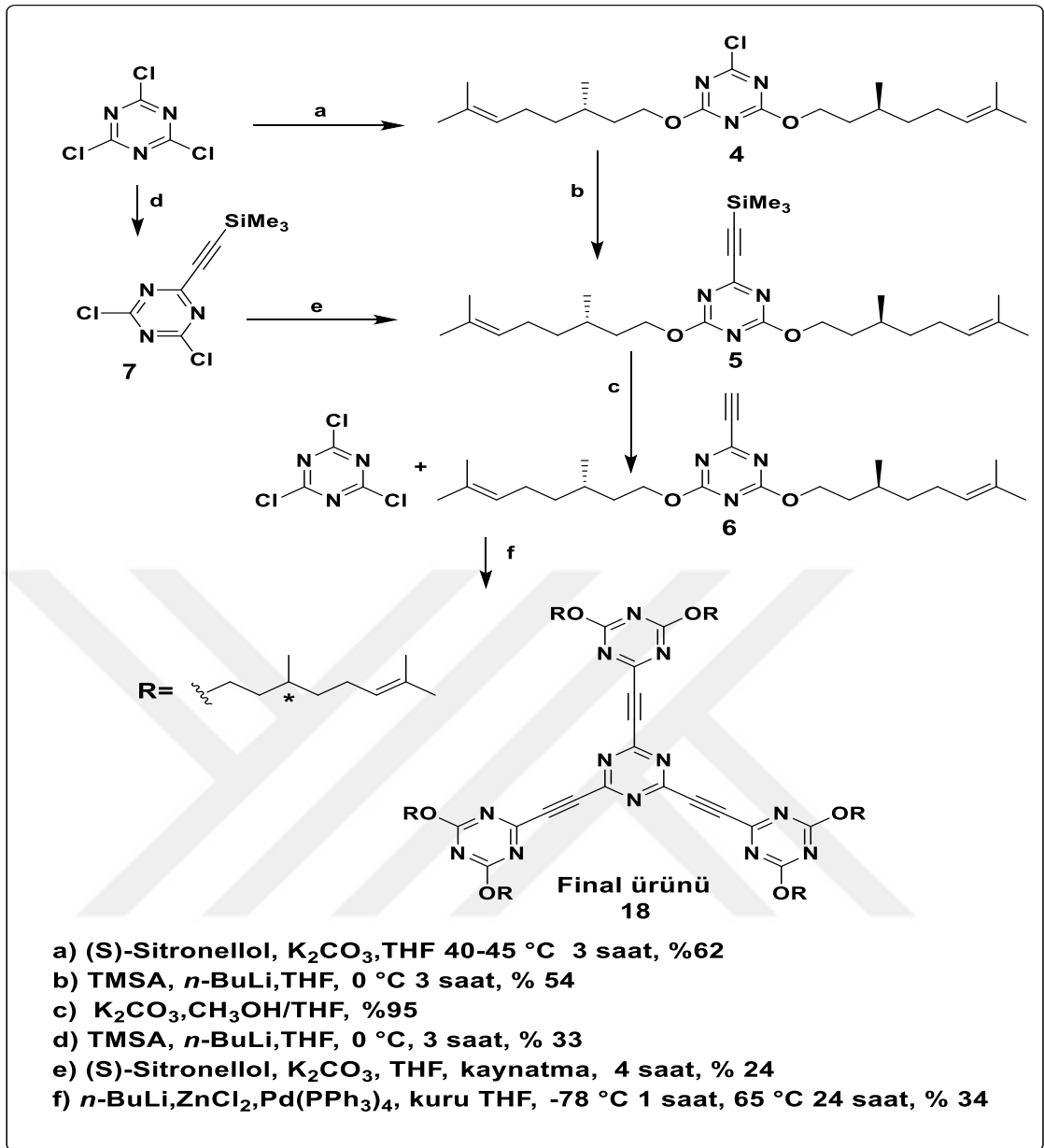
Hedef makromolekül 17'nin sentezi Şekil 6. 4' de verilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi hedef makromolekül dört basamaklı bir sentez yöntemiyle elde edilmiştir. Yöntem öncelikle TCT'nin 2,00 eşdeğer akiral alkol olan 1-dodekanol ile reaksiyona sokularak dialkoksikloro olan bileşik 1 % 70 verimle elde edildi. Moleküldeki üçüncü klor ise mono TMS korumalı asetilen grubu ile *n*-bütilityum bazı varlığında 0 °C reaksiyon şartlarında sübstitüye edilerek bileşik 2 % 45 verimle elde edildi. TMS korumasının K₂CO₃ içeren metanol/THF çözeltisinde 24 saat karıştırılması sonucu molekül 3 % 95 verimle elde edildi. Anahtar bileşik 3'ün TCT ile *n*-bütilityum bazı varlığında 2 saat -78 °C sıcaklıkta yapılan reaksiyon sonucunda makromolekül 17 elde edildi. Silikajel saflaştırılması sonucunda hedef makromolekül 17 (% 21 verim, katı sarımsı madde) elde edildi. Makromolekül 17 ¹H NMR, ¹³C NMR, Q-TOF ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



Şekil 6. 4 Makromelül 17'nin sentez şeması

6.1.2 Makromolekül 18'in Sentezi

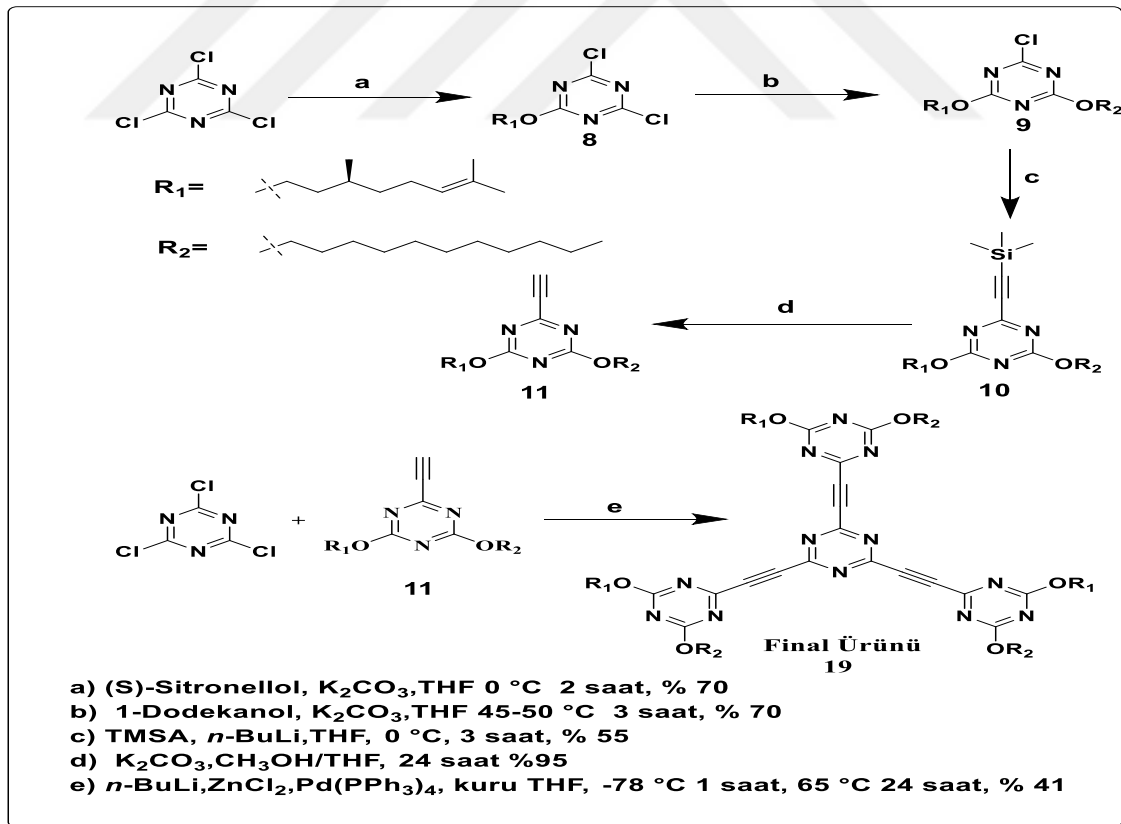
Hedef makromolekül **18**'in sentezi Şekil 6. 5' te verilmiştir. Şekilde de görüldüğü gibi hedef makromolekül dört basamaklı bir sentez yöntemiyle elde edilmiştir. Hedef makromolekül için gerekli olan anahtar bileşik **6** sentezi için iki farklı yöntem kullanıldı. Birinci yöntemde öncelikle TCT 2,00 eşdeğer kiral alkol olan (S)-sitronellol ile reaksiyona girerek % 62 verimle bileşik **4** elde edildi. Moleküldeki üçüncü klor ise mono TMS korumalı asetilen grubu ile *n*-bütilityum bazı varlığında 0 °C reaksiyon şartlarında süstitüye edilerek bileşik **5** % 45 verimle elde edildi. TMS korumasının K₂CO₃ içeren metanol/THF çözeltisinde 24 saat karıştırılması sonucu anahtar bileşik **6** % 95 verimle elde edildi. İkinci yöntemde ise TCT öncelikle bir eşdeğer mono TMS korumalı asetilen grubu ile *n*-bütilityum bazı varlığında 0 °C reaksiyon şartlarında süstitüye edilerek bileşik **7** % 33 verimle elde edildi. Takip eden basamakta moleküldeki ikinci ve üçüncü klorlara kiral alkol olan (S)-sitronellol süstitüye edilerek bileşik **5** % 24 verimle elde edildi. TMS korumasının K₂CO₃ içeren metanol/THF çözeltisinde 24 saat karıştırılması sonucu anahtar bileşik **6** % 95 verimle elde edildi. Yöntemler karşılaştırıldığında birinci yöntemde daha yüksek verim elde edildiği tespit edildi. Anahtar bileşik **6** Negishi reaksiyon şartları altında Pd katalizörü eşliğinde TCT ile 24 saat 65 °C sıcaklıkta yapılan reaksiyonu sonucunda makromolekül **18** elde edildi. Silikajel saflaştırılması sonucunda hedef makromolekül **18** (% 41 verim, açık sarı sıvı madde) elde edildi. Makromolekül **18** ¹H NMR, ¹³C NMR, Q-TOF ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



Şekil 6. 5 Makromelül 18'in sentez şeması

6.1.3 Makromolekül 19'un Sentezi

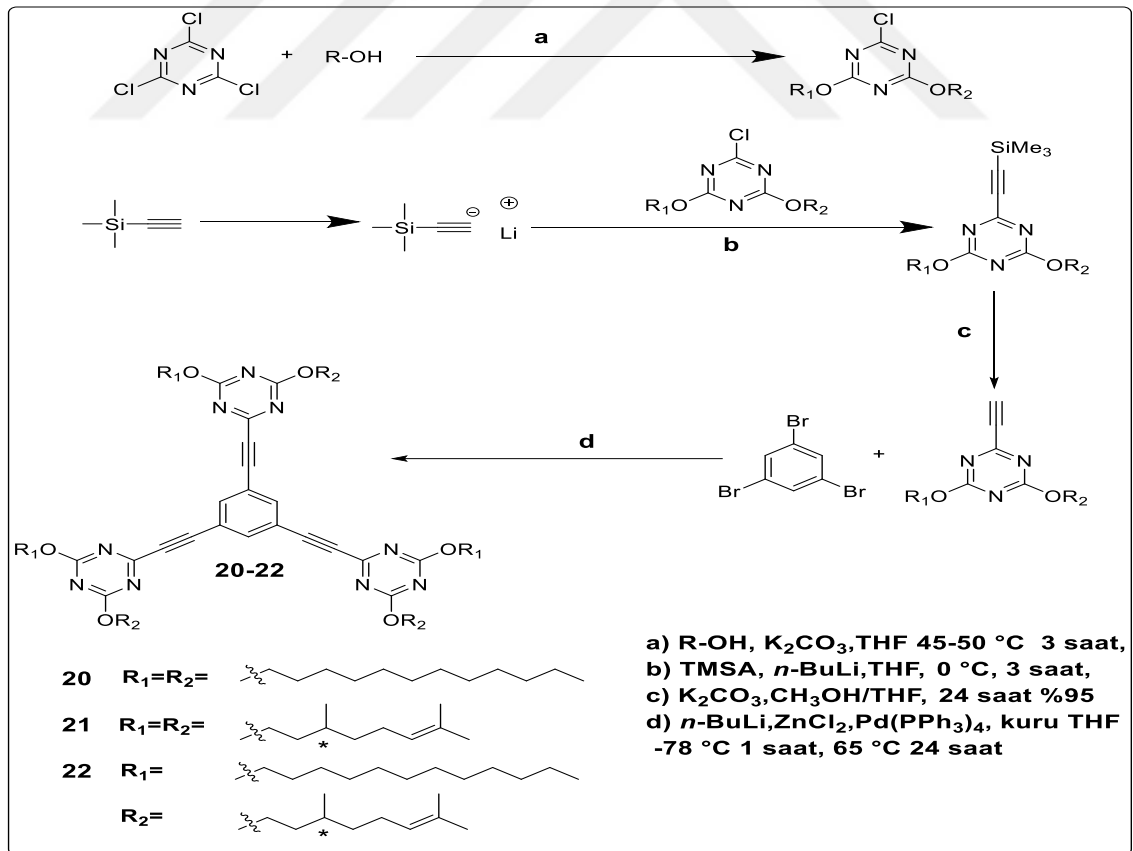
Hedef makromolekül 3'ün sentezi Şekil 6. 6' da verilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi hedef makromolekül beş basamaklı bir sentez yöntemiyle elde edilmiştir. Yöntem öncelikle TCT'ün bir eşdeğer kiral alkol olan (S)-sitrenellol ile reaksiyona sokularak ara molekül 8 elde edilmesini içermektedir. Söz konusu ara ürün yine bir eşdeğer lineer alkol ile süstitüsyon reaksiyonuna sokularak dialkoksikloro bileşik olan bileşik 9 % 70 verimle elde edildi. Moleküldeki üçüncü klor ise mono TMS korumalı asetilen grubu ile n-bütillityum baz varlığında 0 °C reaksiyon şartlarında süstitüye edilerek bileşik 10 % 55 verimle elde edildi. TMS korumasının K₂CO₃ içeren metanol/THF çözeltisinde 24 saat karıştırılması sonucu anahtar bileşik 11 % 41 verimle elde edildi. Anahtar bileşik 11 Negishi reaksiyon şartları altında Pd katalizörü eşliğinde TCT ile 24 saat 65 °C sıcaklıkta yapılan reaksiyonundan elde edildi. Silikajel saflaştırılması sonucunda hedef makromolekül 19 (% 41 verim, açık sarı sıvı madde) elde edildi. Makromolekül 19 ¹H NMR, ¹³C NMR, Q-TOF ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



Şekil 6. 6 Makromelül 19'un sentez şeması

6.1.4 Makromolekül 20, 21 ve 22'nin Sentezi

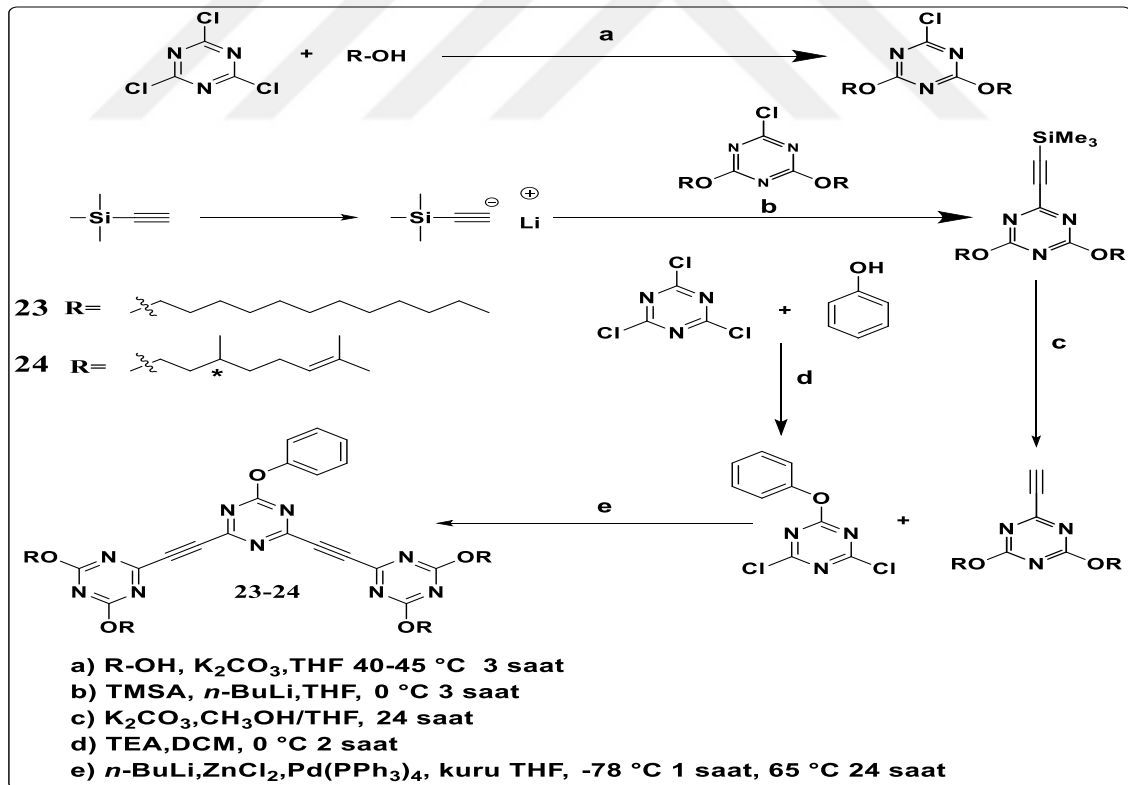
Hedef makromoleküller **20,21** ve **22**'nin sentezi Şekil 6. 7' de verilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi hedef makromoleküller dört basamaklı bir sentez yöntemiyle elde edilmiştir. Yöntem öncelikle TCT'nin 2,00 eşdeğer uygun alkol ile uygun sıcaklıkta reaksiyona sokularak ara bileşik **1, 4** ve **9** elde edildi. Moleküldeki üçüncü klor ise mono TMS korumalı asetilen grubu ile *n*-bütilityum baz varlığında 0 °C reaksiyon şartlarında süstitüye edilerek bileşik **2,5** ve **10** elde edildi. TMS korumasının K₂CO₃ içeren metanol/THF çözeltisinde 24 saat karıştırılması sonucu anahtar bileşik **3, 6** ve **11** elde edildi. Anahtar bileşik **3, 6** ve **11** Negishi reaksiyon şartları altında Pd katalizörü eşliğinde 1,3,5-tribromobenzen ile 24 saat 65 °C sıcaklıkta yapılan reaksiyon sonucunda makromoleküller **20, 21** ve **22** elde edildi. Silikajel saflaştırılması sonucunda hedef makromolekül **20** (% 65 verim, kahverengi yağmsı madde), makromolekül **21** (% 60 verim, koyu sarı sıvı madde) ve makromolekül **22** (% 62 verim, sarı sıvı madde) elde edildi. Makromoleküller **20-22** ¹H NMR, ¹³C NMR, Q-TOF ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



Şekil 6. 7 Makromelül 20-22'nin sentez şeması

6.1.5 Makromolekül 23 ve 24'ün Sentezi

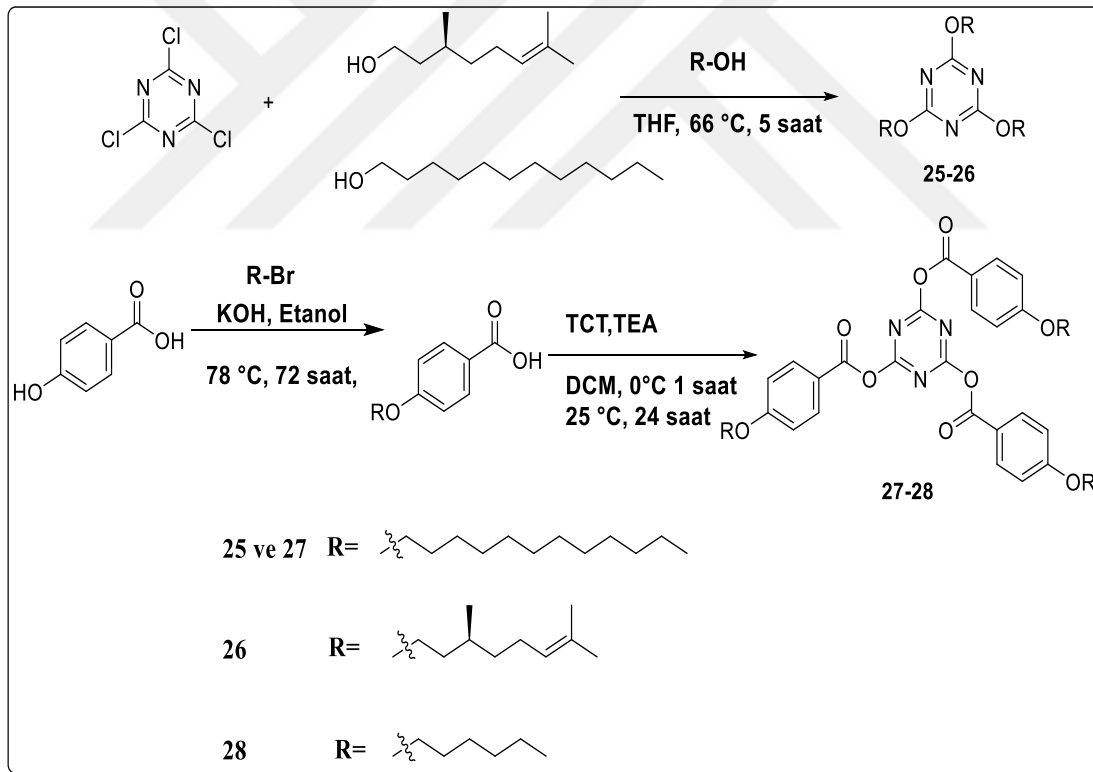
Hedef makromoleküller **23** ve **24**'ün sentezi Şekil 6. 8'de verilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi hedef makromoleküller beş basamaklı bir sentez yöntemiyle elde edilmiştir. Yöntem öncelikle TCT'nin 2,00 eşdeğer uygun alkol ile uygun sıcaklıkta reaksiyona sokularak ara bileşik **1** ve **4** elde edildi. Moleküldeki üçüncü klor ise mono TMS korumalı asetilen grubu ile n-bütillityum baz varlığında 0 °C reaksiyon şartlarında süstitüye edilerek bileşik **2** ve **5** elde edildi. TMS korumasının K₂CO₃ içeren metanol/THF çözeltisinde 24 saat karıştırılması sonucu anahtar bileşik **3** ve **6** elde edildi. TCT'nin 1,00 eşdeğer fenol ile 0 °C sıcaklıkta TEA bazı varlığında reaksiyona sokularak bileşik **14** elde edildi. Anahtar bileşik **3** ve **6** Negishi reaksiyon şartları altında Pd katalizörü eşliğinde bileşik **14** ile 24 saat 65 °C sıcaklıkta yapılan reaksiyon sonucunda makromoleküller **23** ve **24** elde edildi. Silikajel saflaştırılması sonucunda hedef makromolekül **23** (% 65 verim, kahverengi yağimsı madde) ve makromolekül **24** (% 62 verim, sarı sıvı madde) elde edildi. Makromoleküller **23** ve **24** ¹H NMR, ¹³C NMR, Q-TOF ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



Şekil 6. 8 Makromelül 23 ve 24'ün sentez şeması

6.1.6 Makromolekül 25, 26, 27 ve 28'in Sentezi

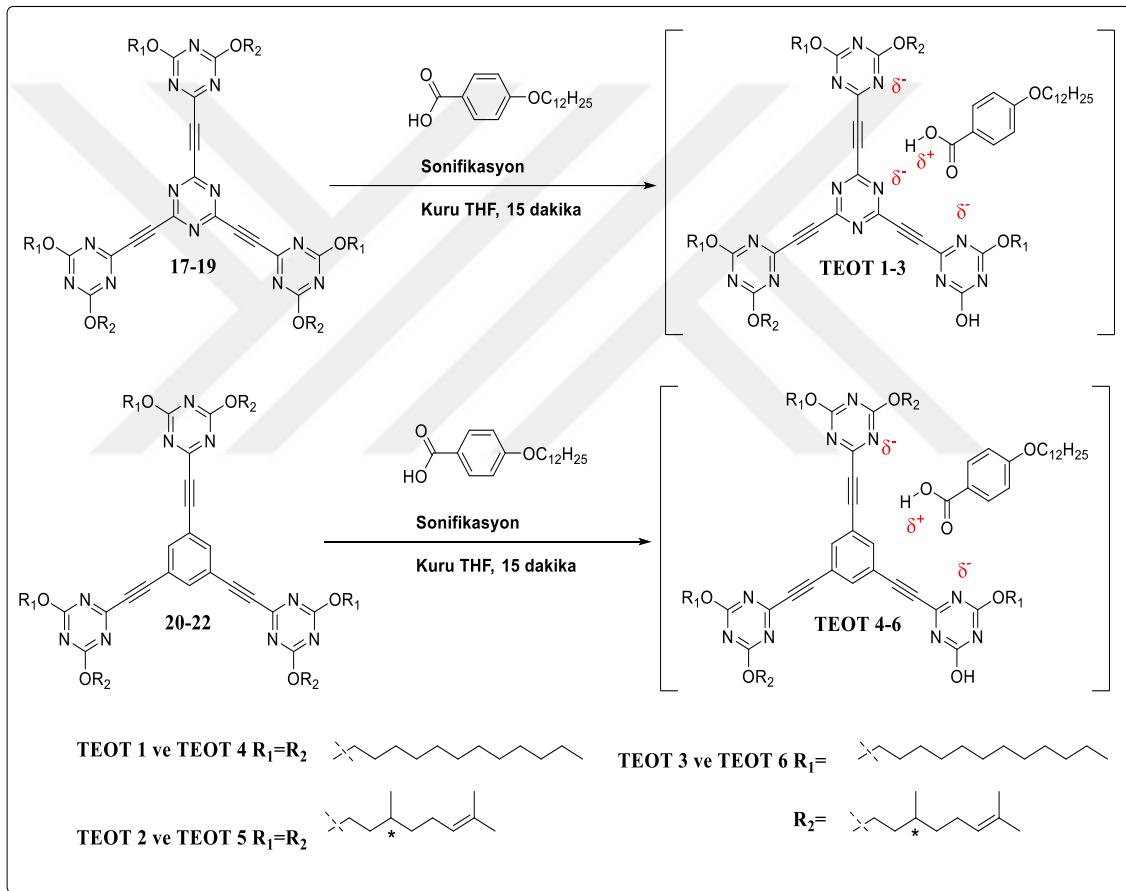
Hedef makromoleküller **25**, **26**, **27** ve **28**'in sentezi Şekil 6. 9'da verilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi hedef makromoleküllerden **25** ve **26** tek basamakta, **27** ve **28** ise iki basamaklı bir sentez yöntemiyle elde edilmiştir. Molekül **25** ve **26** TCT'nin 3,00 eşdeğer uygun alkol ile uygun sıcaklıkta reaksiyona sokularak molekül **25** ve **26** elde edildi. Molekül 27 ve 28'in sentezi için, öncelikle uygun alkilbromür ile 4-Hidroksibenzoik asidin eterleşme reaksiyonu sonucu bileşik **15** ve **16** elde edildi. İlk önce TCT ile TEA bazı varlığında 0 °C de 1 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamına bileşik **15** ve **16**'nın katılması ve oluşan karışımın 24 saat karıştırılması reaksiyonundan makromoleküller **27** ve **28** elde edildi. Makromoleküller **25** (%85 verim, açık sarı sıvı madde), **26** (%90 verim, beyaz katı madde) ve **27** (%80 verim, beyaz katı madde) ¹H NMR, ¹³C NMR, Q-TOF ve FT-IR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.



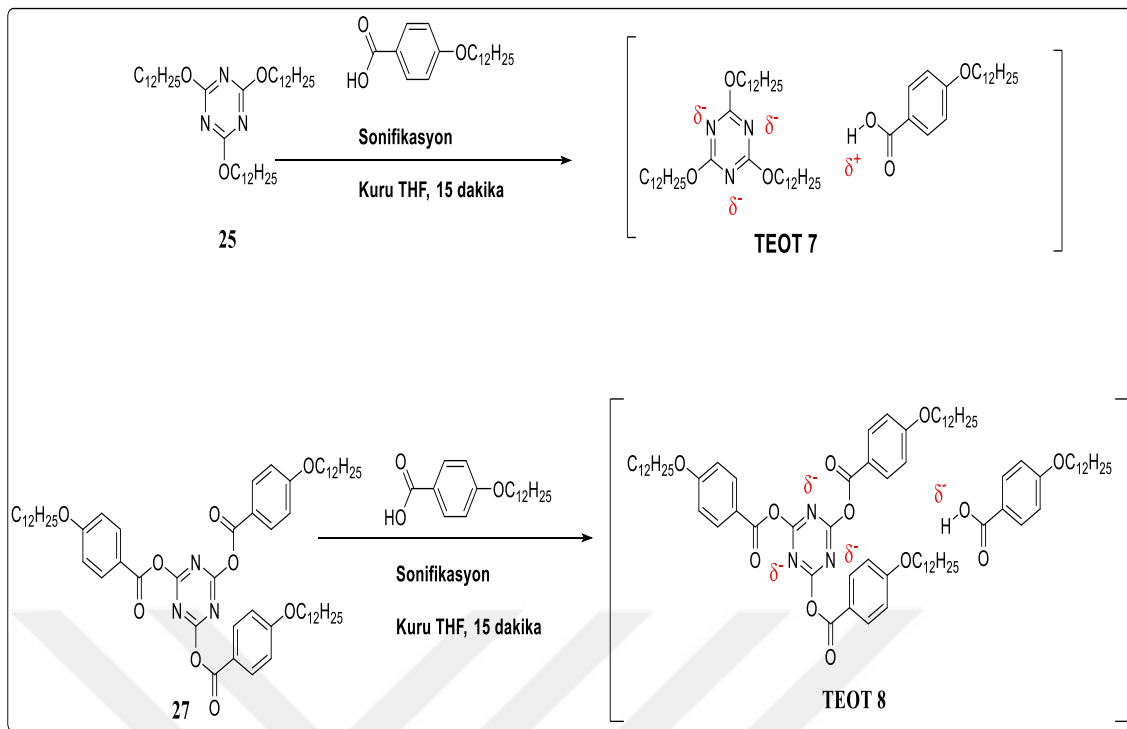
Şekil 6. 9 Makromelül 25, 26, 27 ve 28'in sentez şeması

6.1.7 Triazin Esaslı Organik Tuzların (TEOT) Sentezi

Triazin esaslı organik tuzların sentezi Şekil 6. 10' da verilmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi triazin esaslı organik tuzların sentezi tek basamaklı sentez yöntemiyle sentezlendi. İlgili triazin esaslı molekül ve **4-DBA**'dan eşdeğer molar alınarak argon gazı altında kuru THF de çözüldü ve çözelti seffaflaşınca kadar sonifike edildi, oluşan çözelti oda sıcaklığına getirildikten sonra çözücü uçuruldu ve ilgili triazin esaslı organik tuzlar elde edildi. TEOT'ların yapısı FT-IR gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. TEOT'ların sıcaklık geçişleri DSC ile incelendi.

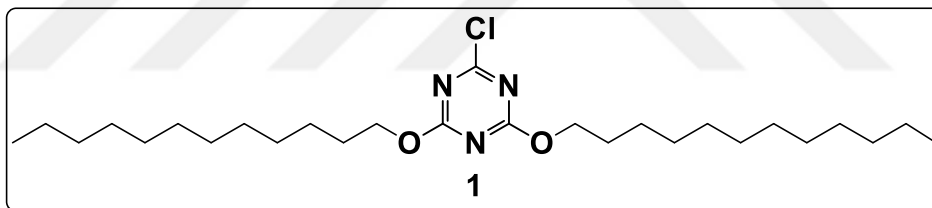


Şekil 6. 10 Triazin esaslı organik tuzların(TEOT) sentez şeması



Şekil 6. 11 Triazin esaslı organik tuzların(TEOT) sentez şeması (devamı)

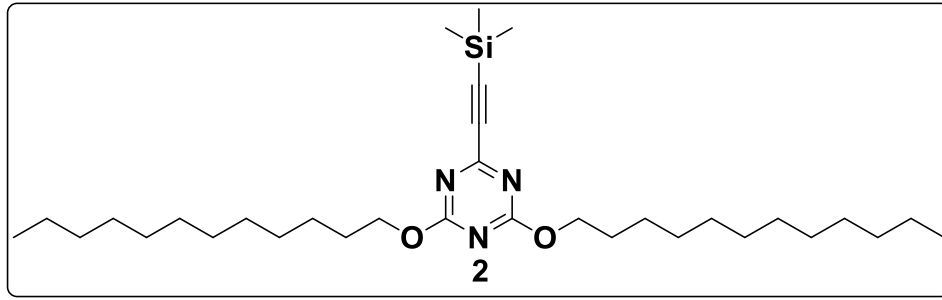
6.1.8 Bileşik 1'in Karakterizasyonu



Şekil 6. 12 Bileşik 1'in yapısı

1 Numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 6) incelendiğinde, 3.70 ppm de oksimetilene bağlı 2 protona ait pikler triplet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 7) incelendiğinde triazin halkasında ki iki farklı karbon piki 173.17 ppm, 172.18 ppm'de ve oksimetilene ait karbon piki 68.54 ppm'de gözlemlendi. Molekülün kütle spektroskopisi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 8) moleküler iyon piki $[\text{M}+\text{K}]^+ = 522,31$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında **1** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

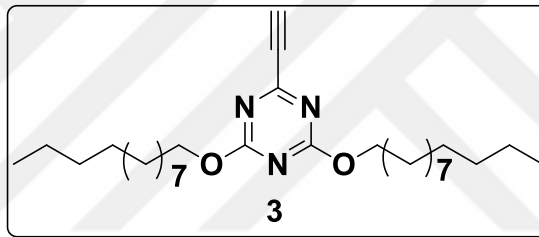
6.1.9 Bileşik 2'nin Karakterizasyonu



Şekil 6. 13 Bileşik 2'nin yapısı

2 Numaralı ara bileşin yapısı Molekölün kütle spektroskopisi Q-TOF ile aydınlatıldı, analiz sonucu (Şekil 5. 10) moleküler iyon piki $[M+H]^+ = 546,39$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında 2 numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

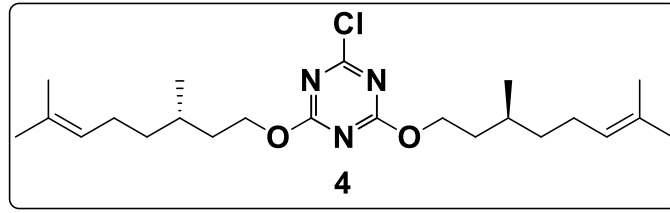
6.1.10 Bileşik 3'ün Karakterizasyonu



Şekil 6. 14 Bileşik 3'ün yapısı

3 Numaralı bileşiğin 1H NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 5. 12) 3.92 ppm de asetilen protonu singlet, 3.52 ppm de oksimetilene bağlı 2 protona ait pikler triplet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 13) incelediğinde triazin halkasında ki iki farklı karbon piki 174.06 ppm ve 173.69 ppm, asetilene bağlı iki farklı karbonun 74.42 ppm, 69.16 ppm ve oksimetilene ait karbon piki 63.50 ppm'de gözlemlendi. Molekölün kütle spektroskopisi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 14) moleküler iyon piki $[M+H]^+ = 474,41$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında 3 numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

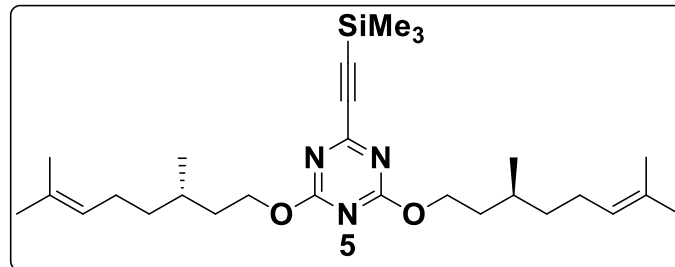
6.1.11 Bileşik 4'ün Karakterizasyonu



Şekil 6. 15 Bileşik 4'ün yapısı

4 Numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 22) incelendiğinde, vinil protonunun 5.16 – 4.96 ppm arasında multiplet olarak, 4.67 – 4.33 ppm de oksimetilene bağlı 2 protona ait pikler multiplet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 23) incelediğinde triazin halkasında ki iki farklı karbon piki 173.11 ppm ve 171.05 ppm, vinil karbona ait iki farklı pik 131.38 ppm ve 124.46 ppm, oksimetilene ait karbon piki ise 67.78 ppm'de gözlemlendi. Molekülün kütle spektroskopisi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 24) moleküler iyon piki $[\text{M}+\text{H}]^+ = 424,27$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında **4** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

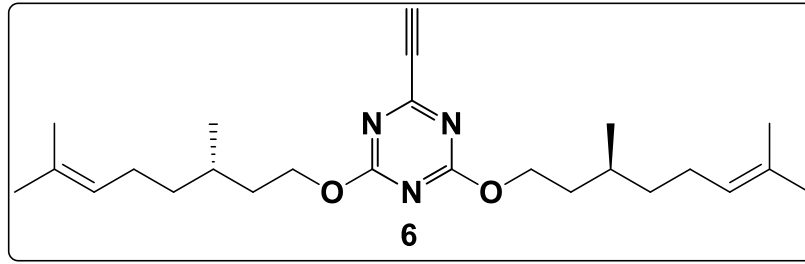
6.1.12 Bileşik 5'in Karakterizasyon



Şekil 6. 16 Bileşik 5'in yapısı

5 Numaralı ara bileşin yapısı Q-TOF (Şekil 5. 26) ile aydınlatıldı, analiz sonucu moleküler iyon piki $[\text{M}+\text{H}]^+ = 486,34$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında **5** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

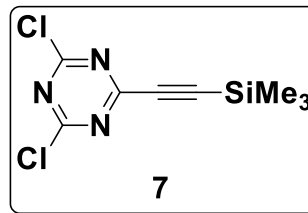
6.1.13 Bileşik 6'nın Karakterizasyonu



Şekil 6. 17 Bileşik 6'nın yapısı

6 Numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 28) incelendiğinde, vinil protonunun 5.15-5.05 ppm arasında multiplet olarak, asetilen protonu 4.04 ppm de singlet olarak, oksimetilene bağlı protona ait pikler ise 3.76-3.59 ppm multiplet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 29) incelediğinde triazin halkasındaki iki farklı karbon piki 173.58 ppm ve 171.29 ppm, vinil karbona ait iki farklı pik 131.26 ppm ve 124.76 ppm, asetilene bağlı iki farklı karbonun 84.78 ppm ve 70.83 ppm, oksimetilene ait karbon piki ise 61.15 ppm'de gözlemlendi. Molekülün kütle spektroskopisi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 30) moleküler iyon piki $[\text{M}+\text{H}]^+ = 414,31$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında 6 numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

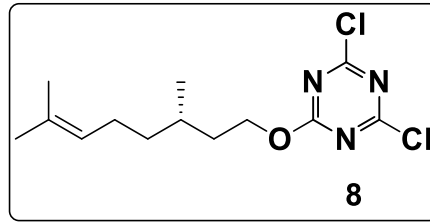
6.1.14 Bileşik 7'nin Karakterizasyonu



Şekil 6. 18 Bileşik 7'nin yapısı

7 Numaralı bileşiğin, ham ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 32) incelediğinde, triazin halkasında ki iki farklı karbon piki 172.4 ppm ve 162.3 ppm, asetilene bağlı iki farklı karbon piki 107.0 ppm ve 99.7 ppm, silan grubuna bağlı karbon piki ise -0.01 ppm'de gözlemlendi. Molekülün kütle spektroskopisi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 33) moleküler iyon piki $[\text{M}+\text{H}]^+ = 245,99$ g/mol belirlendi Elde edilen veriler ışığında 7 numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

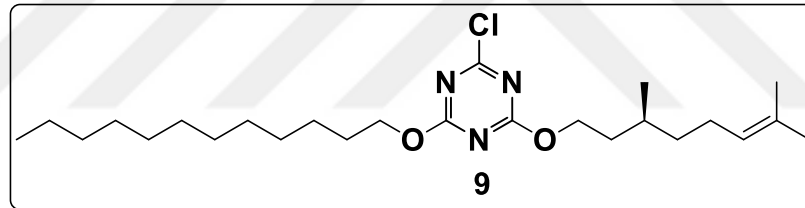
6.1.15 Bileşik 8'in Karakterizasyonu



Şekil 6. 19 Bileşik 8'in yapısı

8 Numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 46) incelendiğinde, vinil protonunun 5.09 – 4.92 ppm arasında multipler olarak, 4.54-4.35 ppm'de oksimetilene bağlı 2 protona ait pikler multipler olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 47) incelendiğinde triazin halkasındaki iki farklı karbon piki 172.47 ppm ve 171.03 ppm, vinil karbona ait iki farklı pik 131.56 ppm ve 124.29 ppm, oksimetilene ait karbon piki ise 69.09 ppm'de gözlemlendi. Elde edilen veriler ışığında **8** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

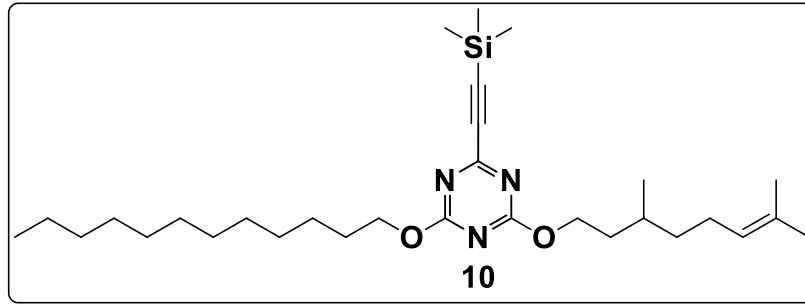
6.1.16 Bileşik 9'un Karakterizasyonu



Şekil 6. 20 Bileşik 9'un yapısı

9 Numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 49) incelendiğinde, vinil protonunun 5.17-5.00 ppm arasında multipler olarak, 3.69-3.60 ppm de iki farklı oksimetilene bağlı toplam 4 protona ait pikler multipler olarak gözlemlenmektedir. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 50) incelendiğinde triazin halkasında ki üç farklı karbon piki 173.84 ppm, 171.14 ppm ve 166.44 ppm, vinil karbona ait iki farklı pik 131.66 ppm ve 124.65 ppm, iki farklı oksimetilene ait karbon pikleri ise 65.66 ppm ve 60.41 ppm'de gözlemlendi. Molekülün kütle spektroskopi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 51) moleküler iyon piki $[\text{M}+\text{H}]^+ = 454,32$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında **9** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

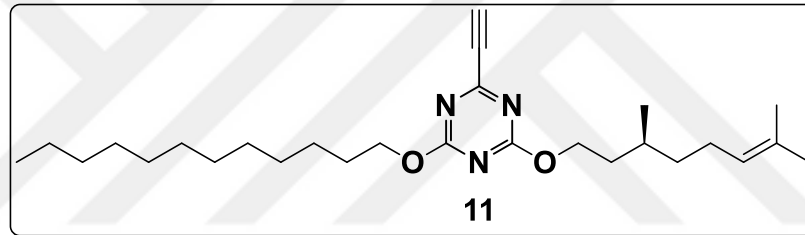
6.1.17 Bileşik 10' un Karakterizasyonu



Şekil 6. 21 Bileşik 10'un yapısı

10 Numaralı ara bileşin yapısı Molekölün kütle spektroskopisi Q-TOF (Şekil 5. 53) ile aydınlatıldı, analiz sonucu moleküler iyon piki $[M+H]^+ = 516,39$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında **10** numaralı molekölün yapısı doğrulandı.

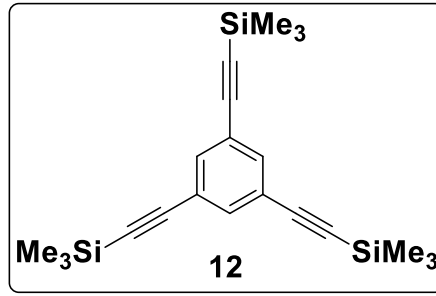
6.1.18 Bileşik 11'in Karakterizasyonu



Şekil 6. 22 Bileşik 11'in yapısı

11 Numaralı bileşiğin 1H NMR spektrumu (Şekil 5. 55) incelendiğinde, vinil protonunun 5.10-5.05 ppm arasında multipler olarak, 4.03 ppm de asetilene bağlı proton singlet olarak, 3.69-3.60 ppm de iki farklı oksimetilene bağlı toplam 4 protona ait pikler multipler olarak gözlemlenmektedir. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 56) incelediğinde triazin halkasında ki üç farklı karbon piki 173.56 ppm, 173.04 ppm ve 172.41 ppm olarak, vinil karbona ait iki farklı pik 131.22 ppm ve 124.76 ppm, asetilene bağlı iki farklı karbon piki 84.88 ppm ve 70.69 ppm, iki farklı oksimetilene ait karbon pikleri ise 62.94 ppm ve 61.07 ppm'de gözlemlendi. Molekölün kütle spektroskopisi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 57) moleküler iyon piki $[M+H]^+ = 444,31$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında **11** numaralı molekölün yapısı doğrulandı.

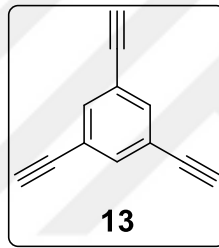
6.1.19 Bileşik 12'nin Karakterizasyonu



Şekil 6. 23 Bileşik 12'nin yapısı

12 Numaralı ara bileşiğin yapısı Molekülün kütle spektroskopi Q-TOF (Şekil 5. 64) ile aydınlatıldı, analiz sonucu moleküler iyon piki $[M+H]^+ = 367,19$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında **12** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

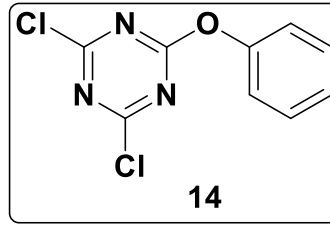
6.1.20 Bileşik 13' un Karakterizasyonu



Şekil 6. 24 Bileşik 13'ün yapısı

13 Numaralı bileşiğin 1H NMR spektrumu (Şekil 5. 66) incelendiğinde, benzene ait 3 adet aromatik proton singlet olarak 7.57 ppm de, benzene bağlı asetilende ki 3 adet proton ise 3.12 de singlet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 67) incelediğinde, aromatik karbonlar sırasıyla 135.64 ppm ve 122.95 ppm de, asetilen karbonları ise 81.59 ppm ve 78.71 ppm'de gözlemlendi. Molekülün kütle spektroskopi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 68) moleküler iyon piki $[M]^+ = 150,05$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında **13** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

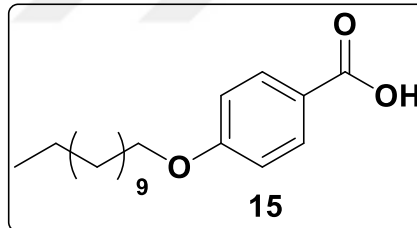
6.1.21 Bileşik 14'ün Karakterizasyonu



Şekil 6. 25 Bileşik 14'ün yapısı

14 Numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 87) incelendiğinde, aromatik protonların sırasıyla, 7.47 ppm de triplet triplet, 7.60 ppm de triplet ve 7.18 ppm de doublet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 88) incelediğinde, triazinde bulunan iki farklı karbon piki 173.15 ppm ve 171.18 ppm, aromatik karbonlar ise sırasıyla 151.08 ppm, 130.01 ppm, 127.05 ppm ve 121.04 ppm'de gözlemlendi. Molekülün kütle spektroskopi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 89) moleküler iyon piki $[\text{M}+\text{H}]^+ = 241,98 \text{ g/mol}$ belirlendi. Elde edilen veriler ışığında **14** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

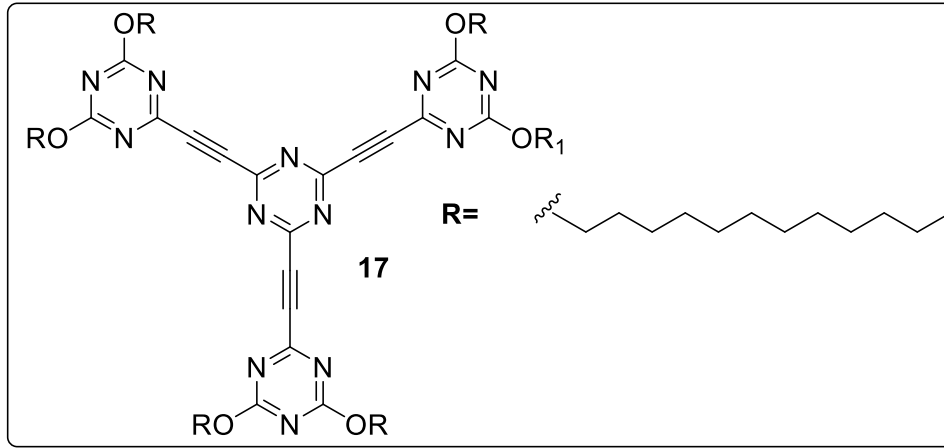
6.1.22 Bileşik 15'in Karakterizasyonu



Şekil 6. 26 Bileşik 15'in yapısı

15 Numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 108) incelendiğinde, aromatik protonların sırasıyla, 8.05 ppm de doublet ve 6.93 ppm de doublet olarak, oksimetilen protonu ise 4.01 ppm de triplet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 109) incelediğinde, karbonil karbonunun 171.60 ppm de, alkoksi grubuna bağlı karbon ise 163.69 ppm de ve oksimetilene ait karbon 68.29 ppm de gözlemlendi. Elde edilen veriler ışığında **15** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

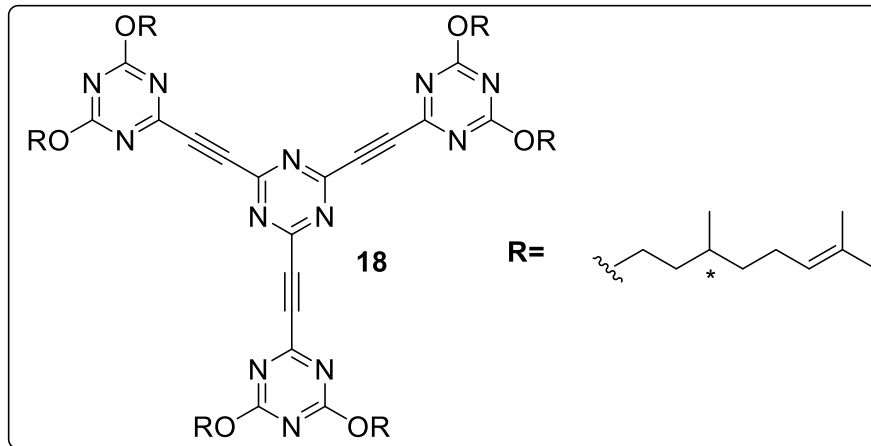
6.1.23 Bileşik 17'nin Karakterizasyonu



Şekil 6. 27 Bileşik 17'nin yapısı

Final ürünü olan **17** numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 16) incelendiğinde, 3.63 ppm de oksimetilene bağlı protonlara ait pik triplet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 17) incelediğinde, merkezde bulunan triazine ait simetri olan 3 karbona ait pik 172.43 ppm , kollarda bulunan triazin halkasına ait iki farklı karbona ait pikler 173.41 ppm ve 172.96 ppm, asetilen karbonlarına ait iki farklı pik ise 92.85 ppm ve 90.43 ppm olarak gözlemlendi. Molekülün kütle spektroskopi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 18) moleküler iyon piki $[\text{M}+\text{H}]^+ = 1496,21$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında **17** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

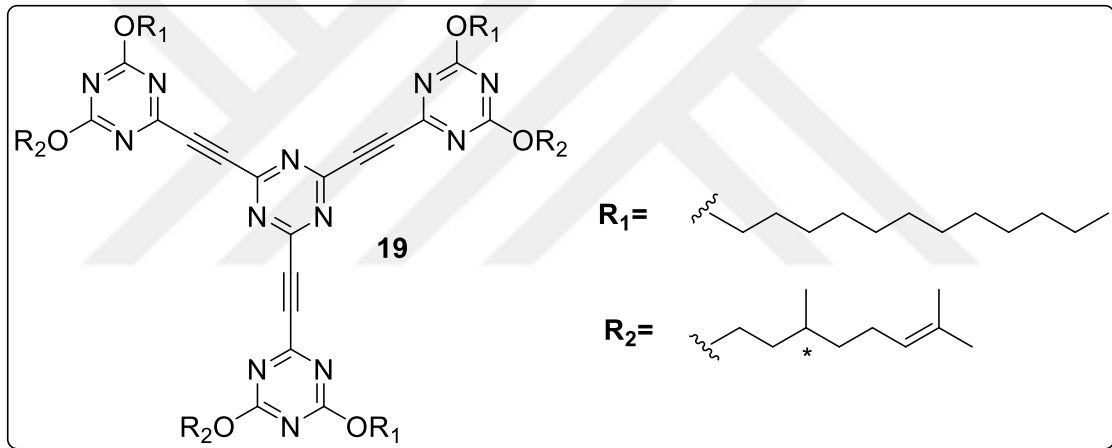
6.1.24 Bileşik 18'in Karakterizasyonu



Şekil 6. 28 Bileşik 18'in yapısı

Final ürünü olan **18** numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 40) incelendiğinde, vinil protonunun 5.11 – 4.93 ppm arasında multiplet olarak, oksimetilene bağlı protona ait pikler ise 4.15 - 3.93 ppm triplet olarak gözlemlenmektedir. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 41) incelediğinde, merkezde bulunan triazine ait simetri olan 3 karbona ait pik 170.0 ppm , kollarda bulunan triazin halkasına ait iki farklı karbona ait pikler 172.5 ppm ve 172.1 ppm, vinil karbona ait iki farklı pik 130.1 ppm ve 123.7 ppm, asetilene bağlı iki farklı karbonun 108.9 ppm ve 102.6 ppm ve oksimetilene ait karbon piki 61.9 ppm olarak gözlemlendi. Molekülün kütle spektroskopisi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 42) moleküler iyon piki $[\text{M}+\text{H}]^+ = 1315,86$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında **18** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

6.1.25 Bileşik 19'un Karakterizasyonu

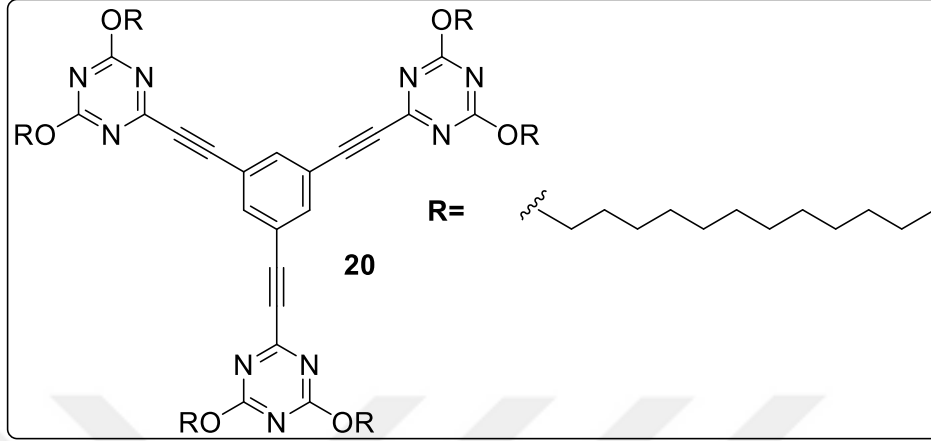


Şekil 6. 29 Bileşik 19'un yapısı

Final ürünü olan **19** numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 59) incelendiğinde, vinil protonunun 5.05-5.01 ppm arasında multiplet olarak, 3.65-3.51 ppm de iki farklı oksimetilene bağlı toplam 4 protona ait pikler multiplet olarak gözlemlenmektedir. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 60) incelediğinde, merkezde bulunan triazine ait simetri olan 3 karbona ait pik 164.84 ppm , kollarda bulunan triazin halkasına ait üç farklı karbona ait pikler 173.8 ppm, 171.14 ppm ve 170.77 ppm, vinil karbona ait iki farklı pik 131.17 ppm ve 124.7 ppm, asetilene bağlı iki farklı karbonun 109.7 ppm ve 104.25 ppm ve oksimetilene ait karbon piki 62.85 ppm olarak gözlemlendi. Molekülün kütle spektroskopisi Q-TOF analiz sonucu (Şekil

5. 61) moleküler iyon piki $[M+H]^+ = 1406.04$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında **19** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

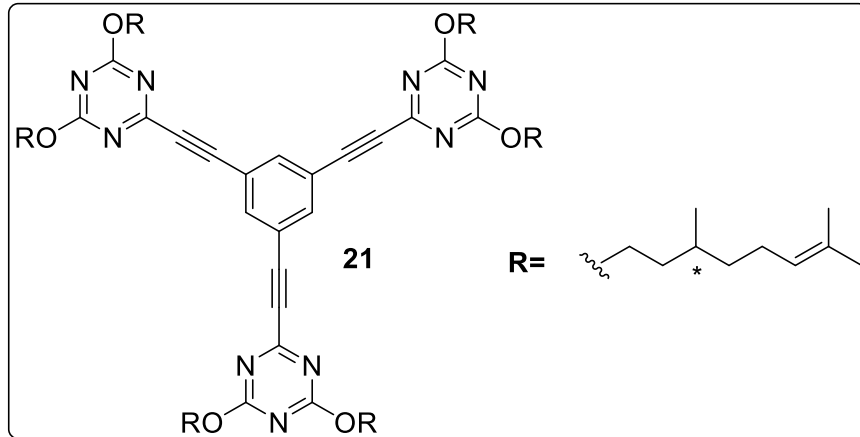
6.1.26 Bileşik 20'nin Karakterizasyonu



Şekil 6. 30 Bileşik 20'nin yapısı

Final ürünü olan **20** numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 71) incelendiğinde, 7.54 ppm de aromatik protonlar singlet olarak, 4.30 ppm de oksimetilene bağlı protonlara ait pik triplet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 72) incelendiğinde, kolları bulunan triazin halkasında ki iki farklı karbona ait pikler 172.66 ppm ve 171.26 ppm, merkezde ki benzende olan 2 farklı aromatik karbon piki 135.08 ppm ve 123.82 ppm de, asetilen karbonlarına ait iki farklı pik ise 103.33 ppm ve 95.77 ppm, oksimetilene ait karbon piki ise 70.89 ppm de gözlemlendi. Molekülün kütle spektroskopisi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 73) moleküler iyon piki $[M+H]^+ = 1493.26$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında Elde edilen veriler ışığında **20** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

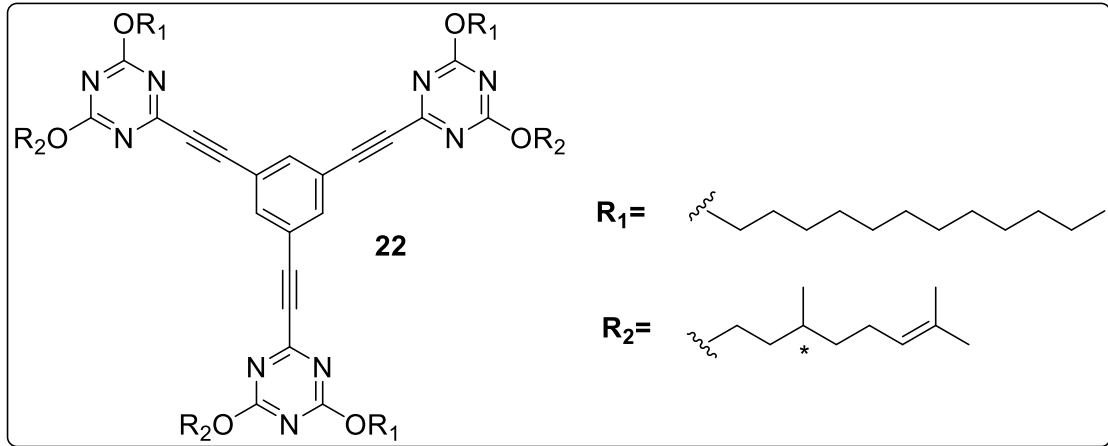
6.1.27 Bileşik 21'in Karakterizasyonu



Şekil 6. 31 Bileşik 21'in yapısı

Final ürünü olan **21** numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 76) incelendiğinde, aromatik protonların 7.43 ppm de singlet olarak, vinil protonunun 4.92 – 4.89 ppm arasında multiplet olarak, oksimetilene bağlı protona ait pikler ise 4.21 – 4.10 ppm triplet olarak gözlemlenmektedir. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 77) incelediğinde, kollarda bulunan triazin halkasına ait iki farklı karbona ait pikler 171.05 ppm ve 165.81 ppm, merkezde bulunan benzene ait iki farklı aromatik karbon 132.85 ppm ve 123.42 ppm, vinil karbona ait iki farklı pik 131.35 ppm ve 124.66 ppm, asetilene bağlı iki farklı karbonun 106.07 ppm ve 86.97 ppm ve oksimetilene ait karbon piki 69.5 ppm olarak gözlemlendi. Molekülün kütle spektroskopi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 78) moleküler iyon piki $[\text{M}+\text{H}]^+ = 1311,81$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında **21** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

6.1.28 Bileşik 22'nin Karakterizasyonu

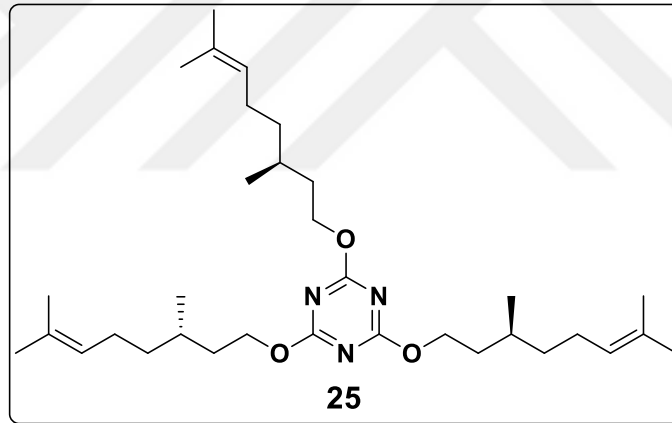


Şekil 6. 32 Bileşik 22'nin yapısı

Final ürünü olan **22** numaralı bileşiğin ¹H NMR spektrumu (Şekil 5. 81) incelendiğinde aromatik protona ait pikler 7.54 ppm de singlet olarak, vinil protonuna ait pikler 5.05 – 5.00 ppm arasında multiplet olarak, iki farklı oksimetilene bağlı toplam 4 protona ait pikler ise 3.64 – 3.51 ppm de multiplet olarak gözlemlenmektedir. ¹³C NMR spektrumu (Şekil 5. 82) incelediğinde, kollarda bulunan triazin halkasına ait üç farklı karbona ait pikler 173.11 ppm, 173.37 ppm ve 171.48 ppm de, merkezde bulunan benzene ait iki aromatik karbona ait pikler 135.10 ppm ve 124.95 ppm de, vinil karbona ait iki farklı pik 131.35 ppm ve 124.98 ppm, asetilene bağlı iki farklı karbona ait pikler 103.37 ppm ve 95.78 ppm ve iki farklı oksimetilene ait karbon pikleri 63.05 ppm ve 61.15 ppm olarak gözlemlendi. Molekülün kütle spektroskopisi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 83) moleküler iyon piki [M+H]⁺ =1403,09 g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında **22** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

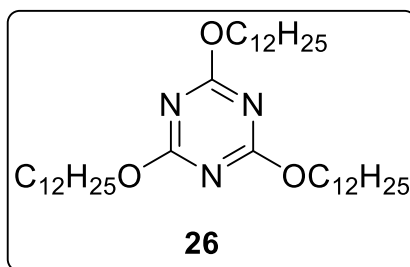
Final ürünü olan **24** numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 95) incelendiğinde, aromatik protonlar sırasıyla 7.7 ppm, 7.6 ppm ve 7.5 ppm' de pik verdiği gözlemlendi, vinil protonuna ait sinyalar 5.09-5.05 ppm' de ve oksimetilene bağlı protona ait pik ise 4.54-4.10 ppm' de gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 96) incelediğinde, merkezde ve kollarında bulunan triazin halkasına ait dört farklı karbona ait pikler 171.81 ppm, 170.68 ppm, 166.40 ppm ve 165.56 ppm' de, aromatik protona ait olan 3 farklı aromatik karbon piki 164.12 ppm, 131.27 ppm ve 124.68 ppm' de, vinil karbonuna ait pikler ise sırasıyla 131.89 ppm ve 124.74 ppm' de, asetilen karbonlarına ait iki farklı pik ise 105.14 ppm ve 96.35 ppm' de, oksimetilene ait karbon piki ise 65.68 ppm de gözlemlendi. Molekülün kütle spektroskopisi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 97) moleküler iyon piki $[\text{M}]^+ = 996,52$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında Final ürünü olan **24** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

6.1.31 Bileşik 25'in Karakterizasyonu



25 Numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 99) incelendiğinde, vinil protonunun 5.13-5.05 ppm arasında multiplet olarak, 4.57 -4.39 ppm de oksimetilene bağlı 2 protona ait pikler multiplet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 100) incelediğinde, triazin halkasında ki triazin halkasında bulunan simetri 3 karbona ait pik 170.02 ppm de, vinil karbona ait iki farklı pik 130.87 ppm ve 123.45 ppm, oksimetilene ait karbon piki ise 60.64 ppm de gözlemlendi. Elde edilen veriler ışığında **25** numaralı molekülün yapısı doğrulandı.

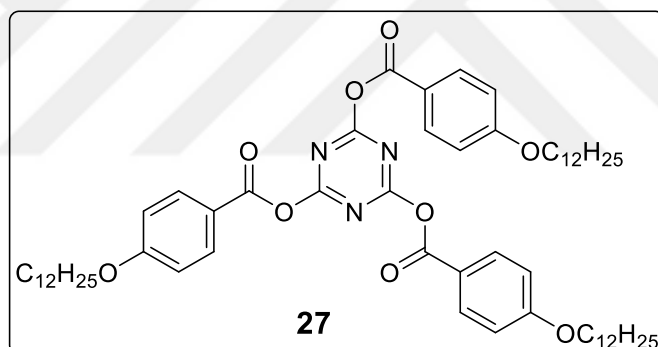
6.1.32 Bileşik 26'nın Karakterizasyonu



Şekil 6. 35 Bileşik 26'nın yapısı

26 Numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 102) incelendiğinde, 4.38 ppm de oksimetilene bağlı protona ait pikler triplet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 103) incelediğinde, triazin halkasında ki karbon piki 173.11ppm de ve oksimetilene ait karbon piki 68.52 ppm de gözlemlendi. Elde edilen veriler ışığında **26** numaralı molekülün yapısı doğrulanmıştır.

6.1.33 Bileşik 27'nin Karakterizasyonu

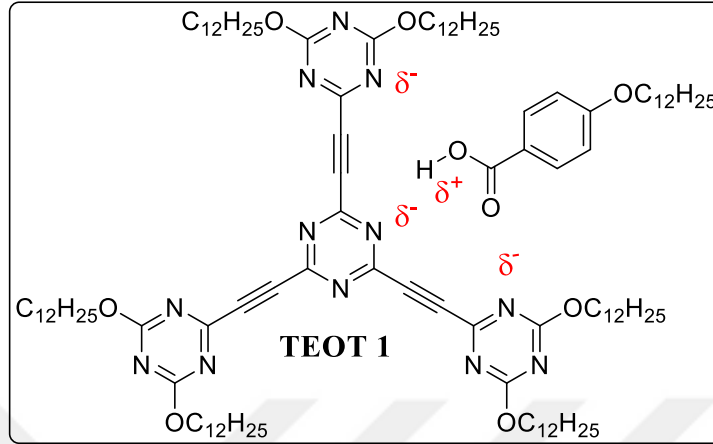


Şekil 6. 36 Bileşik 27'nin yapısı

27 Numaralı bileşiğin ^1H NMR spektrumu (Şekil 5. 112) incelendiğinde, aromatik protonların sırasıyla, 8.10 ppm de doublet ve 6.98 ppm de doublet olarak, oksimetilen protonu ise 4.03 ppm de triplet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumu (Şekil 5. 113) incelediğinde, merkezde bulunan triazin halkasına ait karbona ait pik 164.21 ppm, karboksil grubunda ki karbon piki ve oksijene bağlı aromatik karbon pikleri 164.02 ppm ve 162.39 ppm, diğer aromatik karbon pikleri ise 132.82 ppm, 120.99 ppm ve 114.55 ppm ve oksimetilene ait karbon piki ise 68.43 ppm de gözlemlendi. Molekülün kütle spektroskopisi Q-TOF analiz sonucu (Şekil 5. 114)

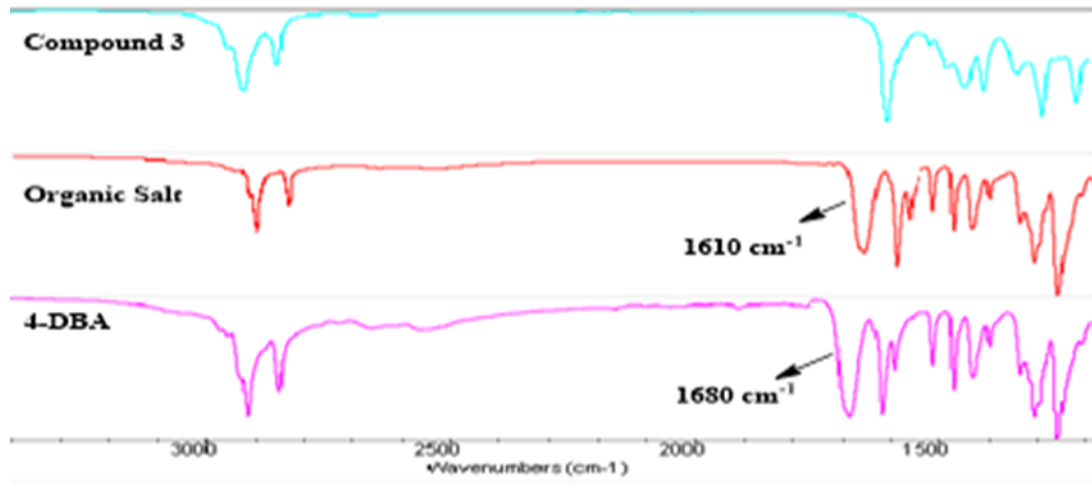
moleküler iyon piki $[M+H]^+ = 994,67$ g/mol belirlendi. Elde edilen veriler ışığında **27** numaralı molekülün yapısı doğrulanmıştır.

6.1.34 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 1'in Karakterizasyonu

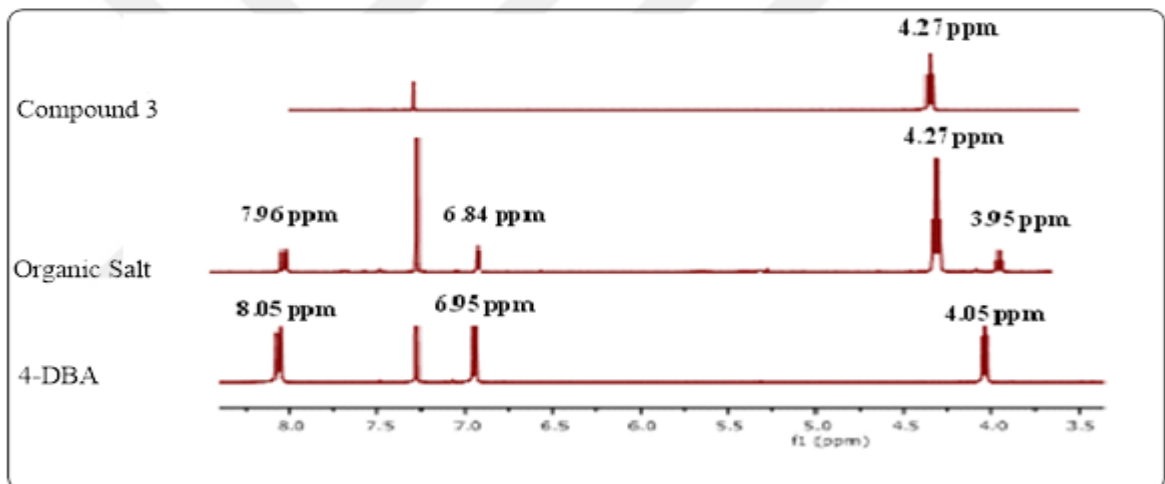


Şekil 6. 37 TEOT 1'in yapısı

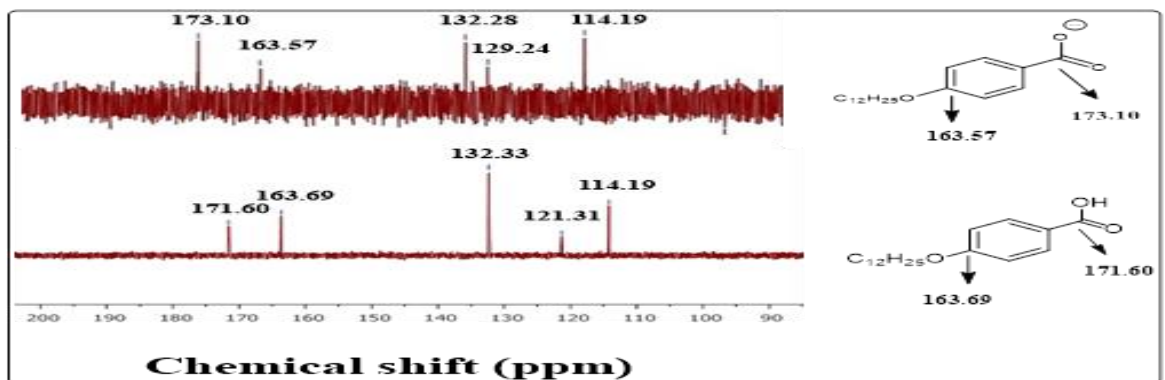
Mezogenik birimin, triazin esaslı makromolekül ve **4-DBA** arasında iyonik etkileşimin oluşumu FT-IR ve NMR spektroskopisi ile kontrol edildi. FT-IR spektrumunda **4-DBA**'ya ait 1680 cm^{-1} piki iyonik komplekste kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 6. 38). Triazin esaslı makromolekül, **4-DBA** ve organik tuzun NMR spektrumları incelendiğinde, alkoksi benzoat biriminin aromatik protonlarına karşılık gelen sinyaller, aromatik halkanın elektron yoğunluğundaki artışa bağlı olarak sırasıyla 8.05 ppm ve 6.95 ppm'den 7.96 ppm ve 6.84 ppm'ye kaymaktadır. Benzer şekilde, iyon kompleksindeki **4-DBA**'nın oksimetilen protonlarının sinyalleri, 4.05 ppm'deki saf **4-DBA** sinyallerine kıyasla daha yüksek alan olan 3.95 ppm'ye kaymaktadır (Şekil 6. 39). Ek olarak, 4.27 ppm deki triazin esaslı makromoleküle ait üçlü sinyaller, elektron yoğunluğunun değişmemesi nedeniyle iyonik kompleksleşme ile kayma göstermemektedir. ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde, karbonil karbonunun $171.6'$ dan 173.10 ppm'e kaydığını göstermektedir, bu değişimin sebebi iyonik etkileşimden sonra elektron yoğunluğunun azalmasından dolayıdır, alkoksi grubuna komşu karbon atomunun sinyalleri, iyonik etkileşim karbonun elektron yoğunluğunda azda olsa artışa yol açtığından dolayı 163.69 ppm den 163.57 ppm e kaydığı gözlemlendi (Şekil 6. 40). Elde edilen veriler ışığında **TEOT 1**'in yapısı doğrulandı.



Şekil 6. 38 Bileşik 17, 4-DBA ve TEOT 1'in FT-IR spektrumu

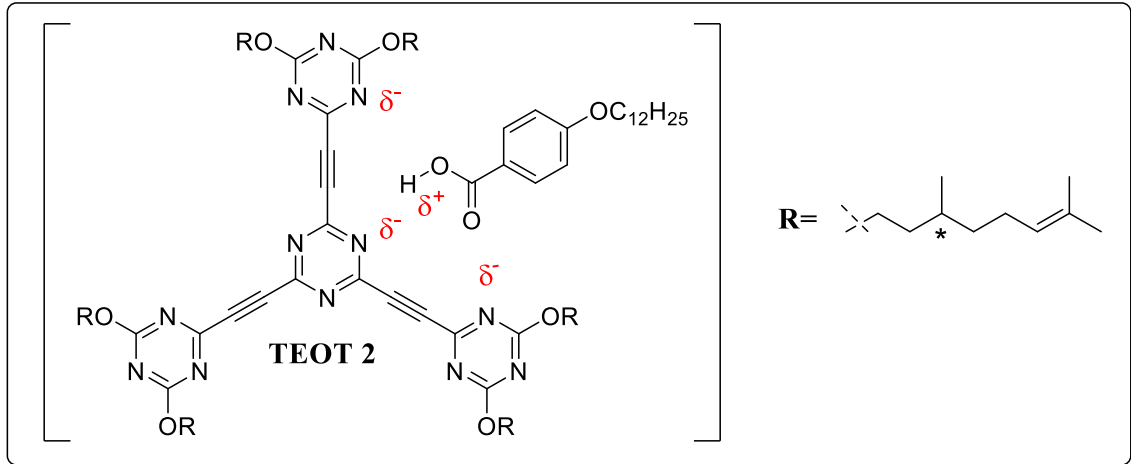


Şekil 6. 39 Bileşik 17, 4-DBA ve TEOT 1'in ¹H NMR spektrumu



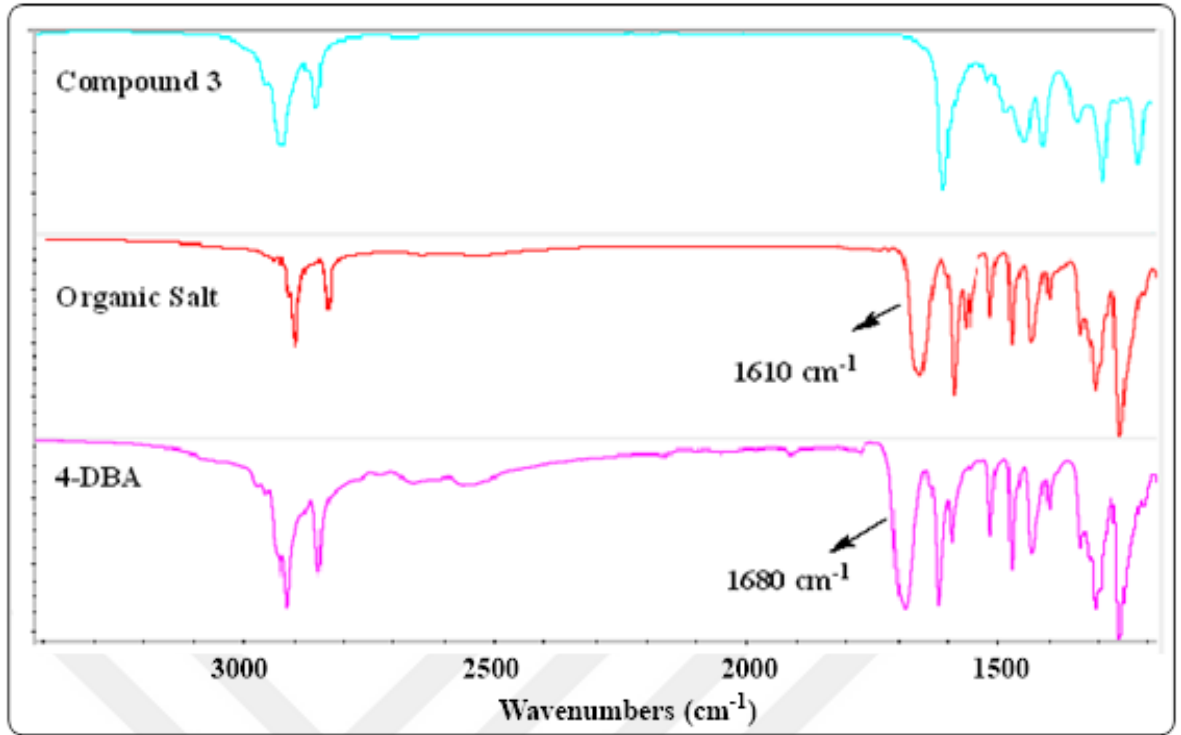
Şekil 6. 40 4-DBA ve TEOT 1'in ¹³C NMR spektrumu

6.1.35 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 2'nin Karakterizasyonu

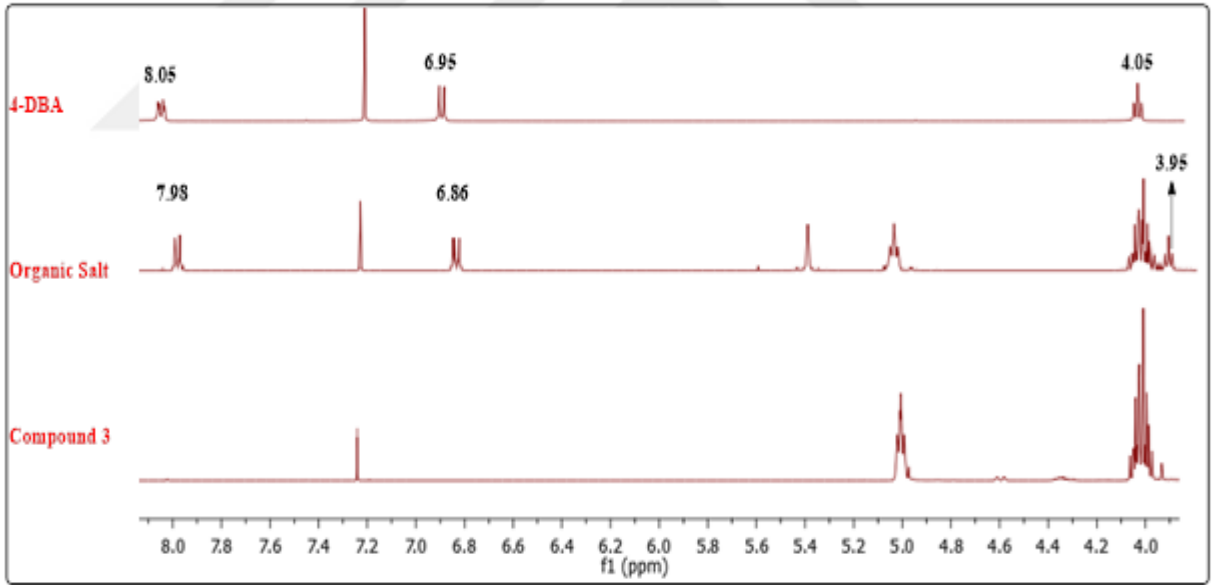


Şekil 6. 41 TEOT 2'nin yapısı

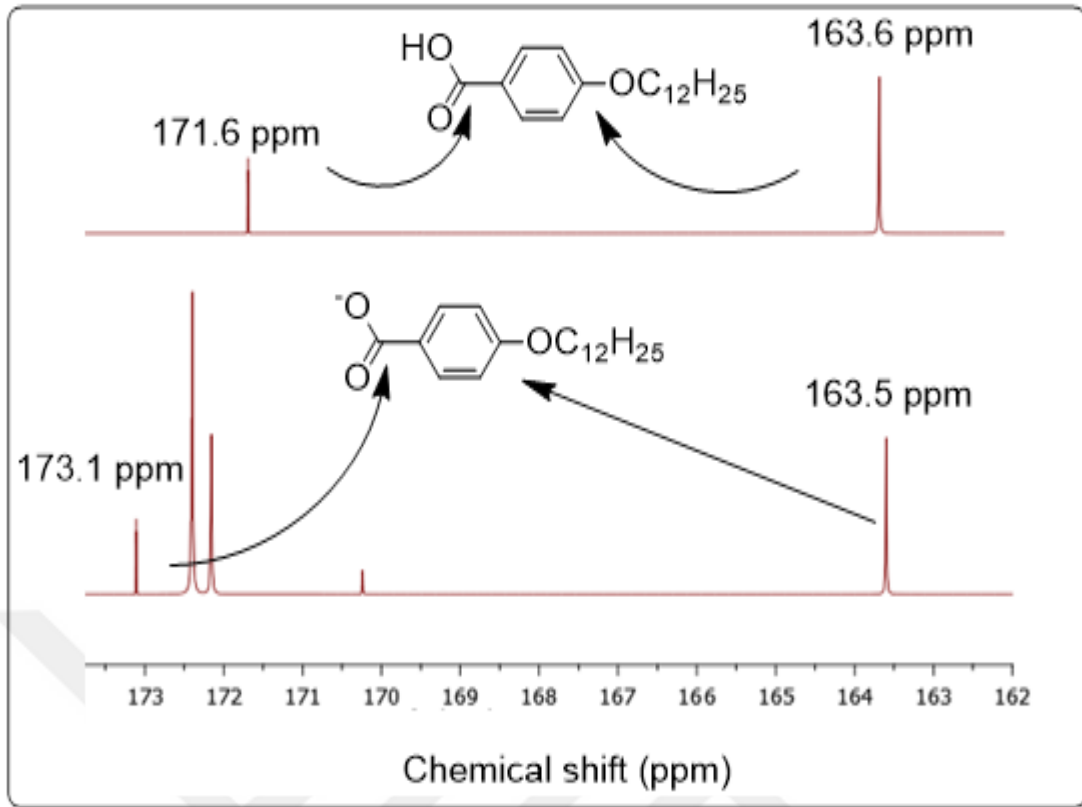
Mezogenik birimin, triazin esaslı makromolekül ve **4-DBA** arasında iyonik etkileşimin oluşumu FT-IR ve NMR spektroskopisi ile kontrol edildi. FT-IR spektrumunda **4-DBA**'ya ait 1680 cm^{-1} piki iyonik komplekste kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 6. 42). Triazin esaslı makromolekül, **4-DBA** ve organik tuzun NMR spektrumları incelendiğinde, alkoksi benzoat biriminin aromatik protonlarına karşılık gelen sinyaller, aromatik halkanın elektron yoğunluğundaki artışa bağlı olarak sırasıyla 8.05 ppm ve 6.95 ppm'den 7.98 ppm ve 6.86 ppm' e kaymaktadır. Benzer şekilde, iyon kompleksindeki **4-DBA**'nın oksimetilen protonlarının sinyalleri, 4.05 ppm' deki saf **4-DBA** sinyallerine kıyasla daha yüksek alan olan 3.95 ppm' e kaymaktadır (Şekil 6. 43). Ek olarak, 4.15-3.97 ppm deki triazin esaslı makromoleküle ait multiplet sinyaller, elektron yoğunluğunun değişmemesi nedeniyle iyonik kompleksleşme ile kayma göstermemektedir. ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde, karbonil karbonunun 171.60 dan 172.50 ppm' e kaydığını göstermektedir, bu değişimin sebebi iyonik etkileşimden sonra elektron yoğunluğunun azalmasından dolayıdır, alkoksi grubuna komşu karbon atomunun sinyalleri, iyonik etkileşim karbonun elektron yoğunluğunda azda olsa artışa yol açtığından dolayı 163.6 ppm den 163.5 ppm'e kaydığı gözlemlendi (Şekil 6. 44). Elde edilen veriler ışığında **TEOT 2**'nin yapısı doğrulandı.



Şekil 6. 42 Bileşik 18, 4-DBA ve TEOT 2'nin FT-IR spektrumu

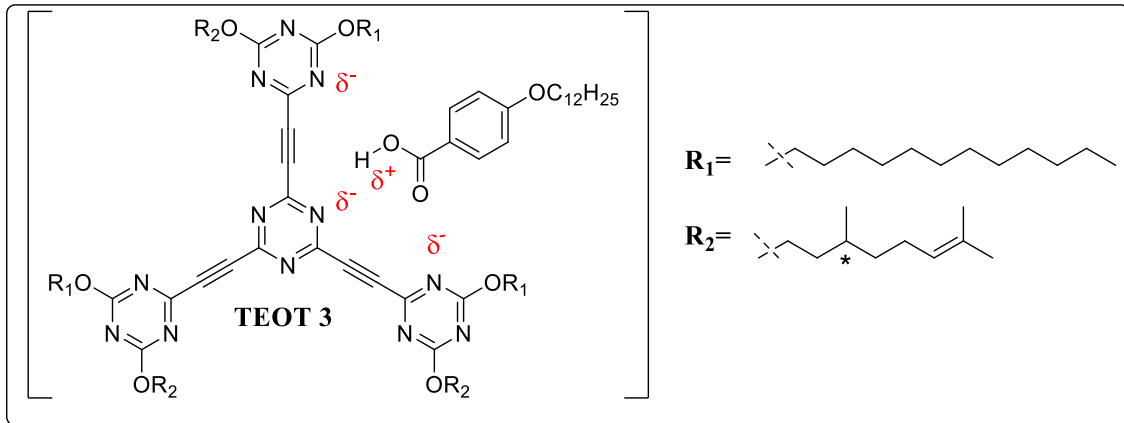


Şekil 6. 43 Bileşik 18, 4-DBA ve TEOT 2'nin ^1H NMR spektrumu



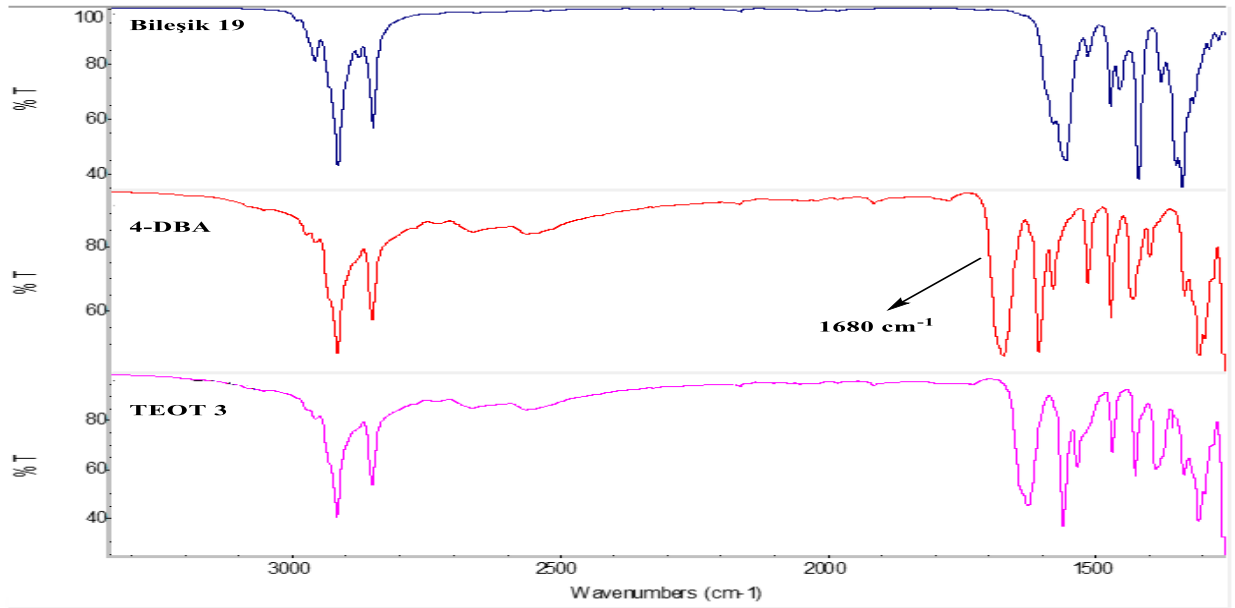
Şekil 6. 44 4-DBA ve TEOT 2'nin ^{13}C NMR spektrumu

6.1.36 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 3' nin Karakterizasyonu



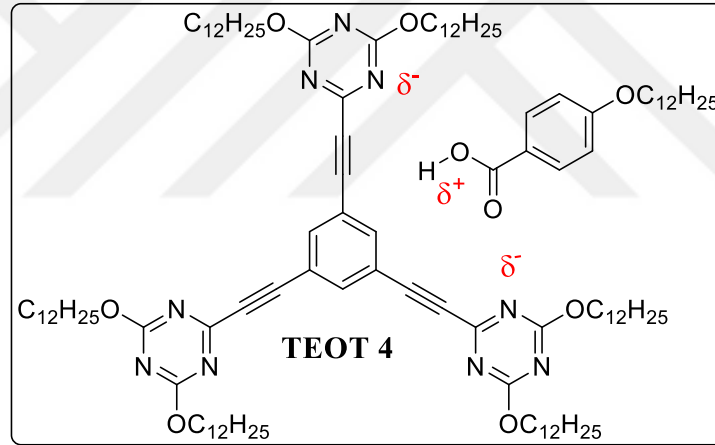
Şekil 6. 45 TEOT 3'ün yapısı

Mezogenik birimin, triazin esaslı makromolekül ve **4-DBA** arasında iyonik etkileşimin oluşumu FT-IR ve NMR spektroskopisi ile kontrol edildi. FT-IR spektrumunda **4-DBA** ya ait 1680 cm^{-1} piki iyonik komplekste kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 6. 46).



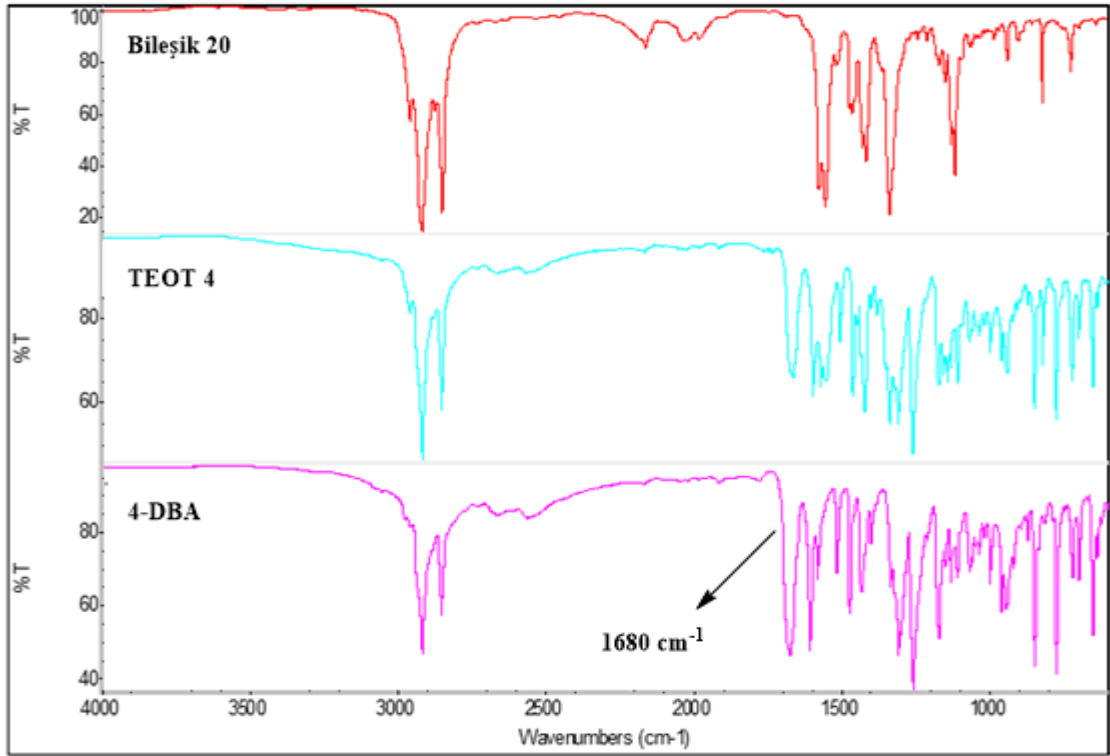
Şekil 6. 46 Bileşik 19, 4-DBA ve TEOT 3'ün FT-IR spektrumu

6.1.37 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 4'ün Karakterizasyonu



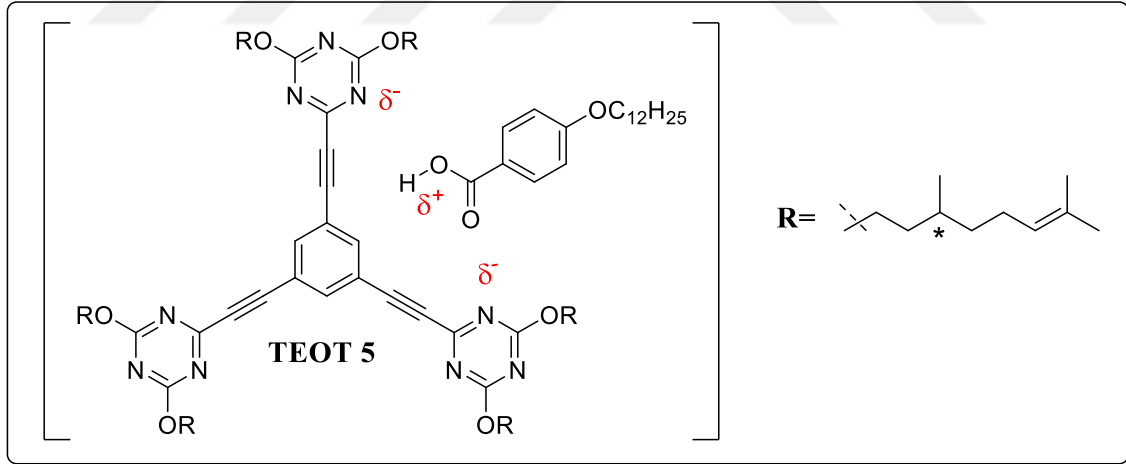
Şekil 6. 47 TEOT 4'ün yapısı

Mezogenik birimin, triazin esaslı makromolekül ve **4-DBA** arasında iyonik etkileşimin oluşumu FT-IR ve NMR spektroskopisi ile kontrol edildi. FT-IR spektrumunda **4-DBA**'ya ait 1680 cm^{-1} piki iyonik komplekste kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 6. 48).



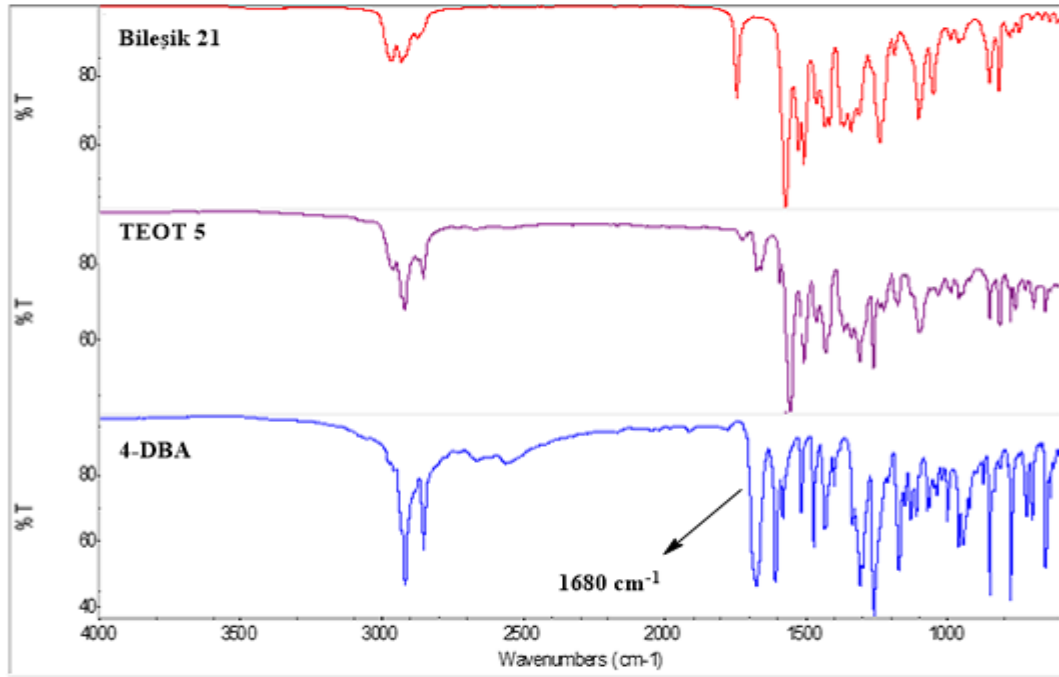
Şekil 6. 48 Bileşik 20, 4-DBA ve TEOT 4'ün FT-IR spektrumu

6.1.38 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 5'in Karakterizasyonu



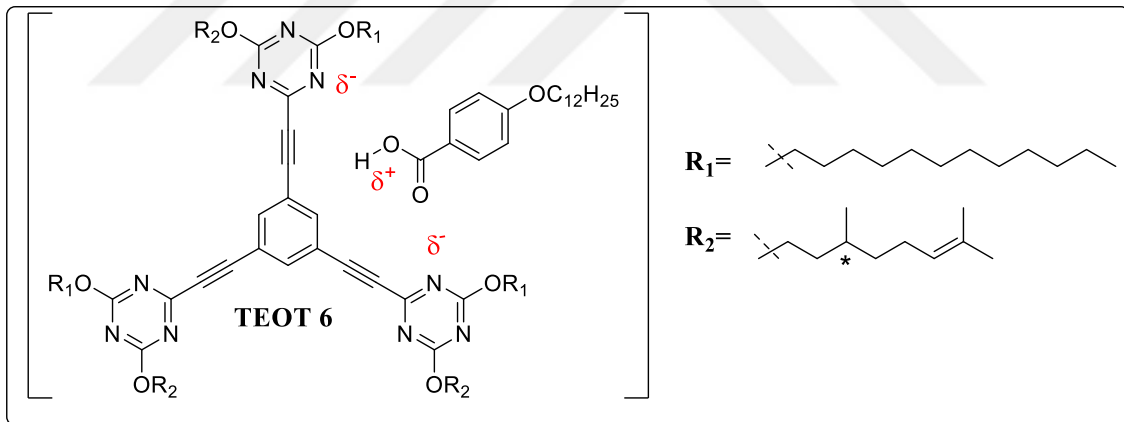
Şekil 6. 49 TEOT 5'in yapısı

Mezogenik birimin, triazin esaslı makromolekül ve **4-DBA** arasında iyonik etkileşimin oluşumu FT-IR ve NMR spektroskopisi ile kontrol edildi. FT-IR spektrumunda **4-DBA**'ya ait 1680 cm^{-1} piki iyonik komplekste kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 6. 50).



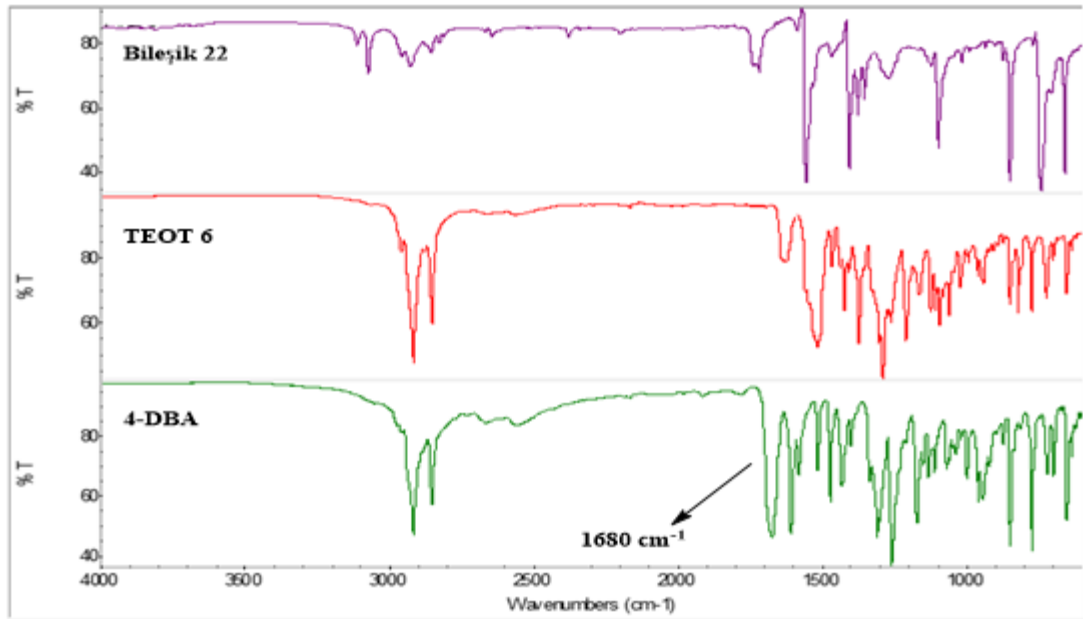
Şekil 6. 50 Bileşik 21, 4-DBA ve TEOT 5'in FT-IR spektrumu

6.1.39 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 6'nın Karakterizasyonu



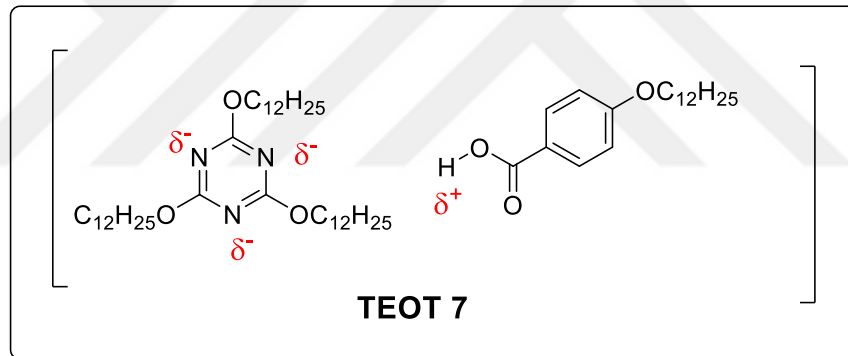
Şekil 6. 51 TEOT 6'nın yapısı

Mezogenik birimin, triazin esaslı makromolekül ve **4-DBA** arasında iyonik etkileşimin oluşumu FT-IR ve NMR spektroskopisi ile kontrol edildi. FT-IR spektrumunda **4-DBA**'ya ait 1680 cm^{-1} piki iyonik komplekste kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 6. 52).



Şekil 6. 52 Bileşik 22, 4-DBA ve TEOT 6'nın FT-IR spektrumu

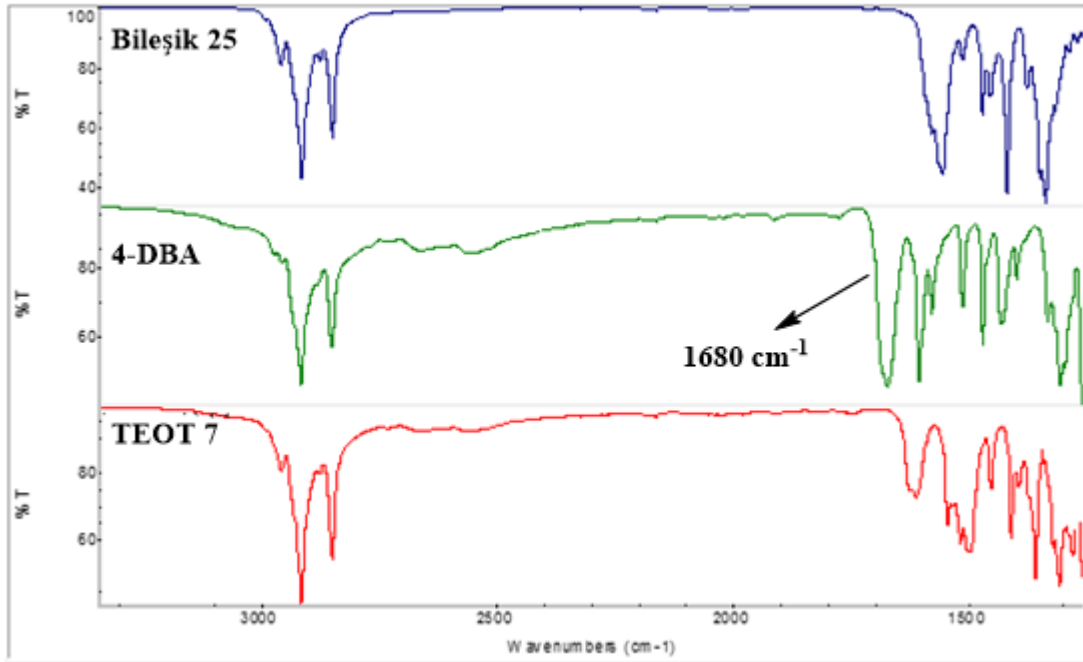
6.1.40 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 7' nin Karakterizasyonu



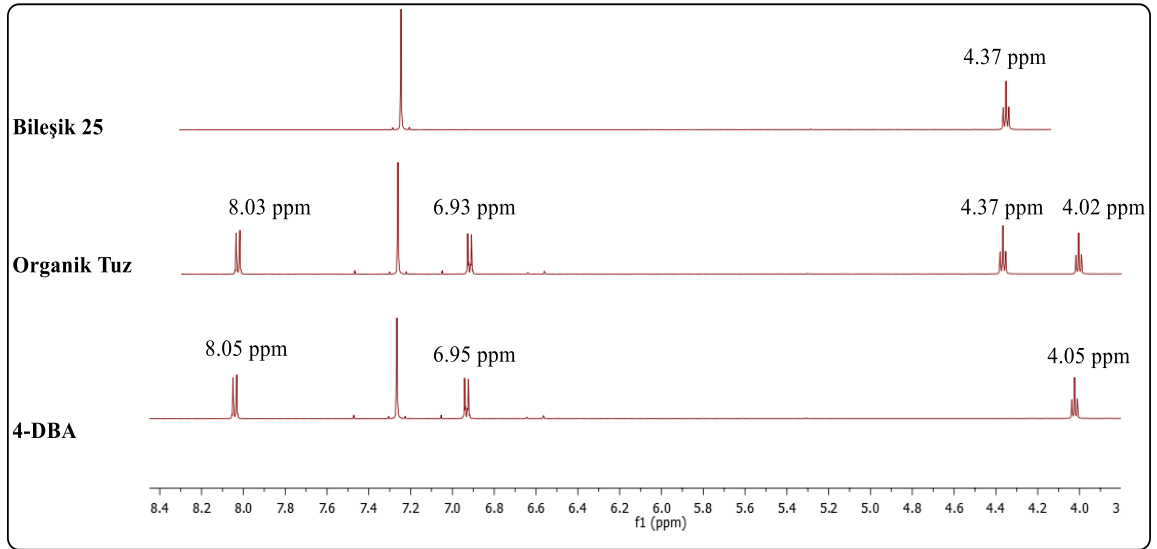
Şekil 6. 53 TEOT 7'nin yapısı

Mezogenik birimin, triazin esaslı makromolekül ve **4-DBA** arasında iyonik etkileşimin oluşumu FT-IR ve NMR spektroskopisi ile kontrol edildi. FT-IR spektrumunda **4-DBA**'ya ait 1680 cm^{-1} piki iyonik komplekste kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 6. 54). Triazin esaslı makromolekül, **4-DBA** ve organik tuzun NMR spektrumları incelendiğinde, alkoksi benzoat biriminin aromatik protonlarına karşılık gelen sinyaller, aromatik halkanın elektron yoğunluğundaki artışa bağlı olarak sırasıyla 8.05 ppm ve 6.95 ppm'den 7.98 ppm ve 6.86 ppm' e kaymaktadır. Benzer şekilde, iyon kompleksindeki **4-DBA**'nın oksimetilen protonlarının sinyalleri, 4.05 ppm' deki saf **4-DBA** sinyallerine kıyasla daha yüksek alan olan 3.95

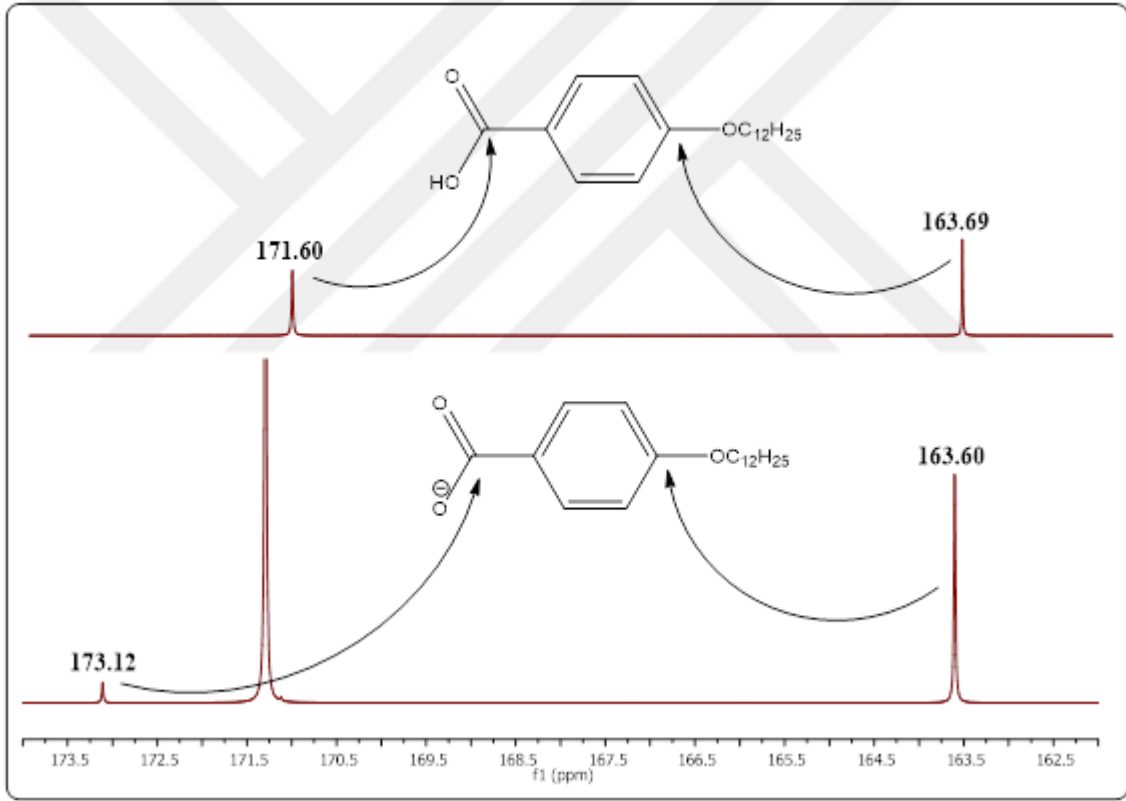
ppm' e kaymaktadır (Şekil 6. 55). Ek olarak, 4.15-3.97 ppm deki triazin esaslı makromoleküle ait multiplet sinyaller, elektron yoğunlunun değişmemesi nedeniyle iyonik kompleksleşme ile kayma göstermemektedir. ^{13}C NMR spektrumları incelediğinde, karbonil karbonunun 171.6' dan 172.50 ppm' e kaydığını göstermektedir, bu değişimin sebebi iyonik etkileşimden sonra elektron yoğunluğunun azalmasından dolayıdır, alkoksi grubuna komşu karbon atomunun sinyalleri, iyonik etkileşim karbonun elektron yoğunluğunda azda olsa artışa yol açtığından dolayı 163.6 ppm den 163.5 ppm'e kaydığı gözlemlendi (Şekil 6. 56).



Şekil 6. 54 Bileşik 25, 4-DBA ve TEOT 7'nin FT-IR spektrumu

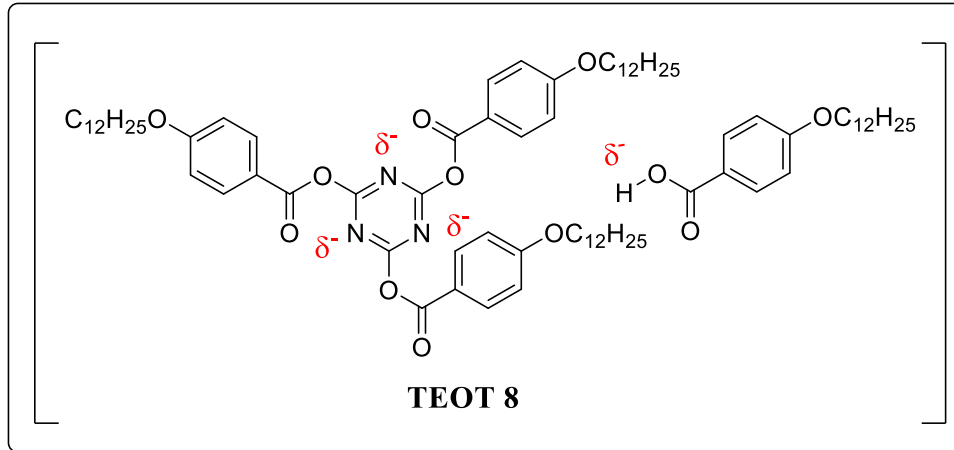


Şekil 6. 55 Bileşik 25, 4-DBA ve TEOT 7'nin ^1H NMR spektrumları



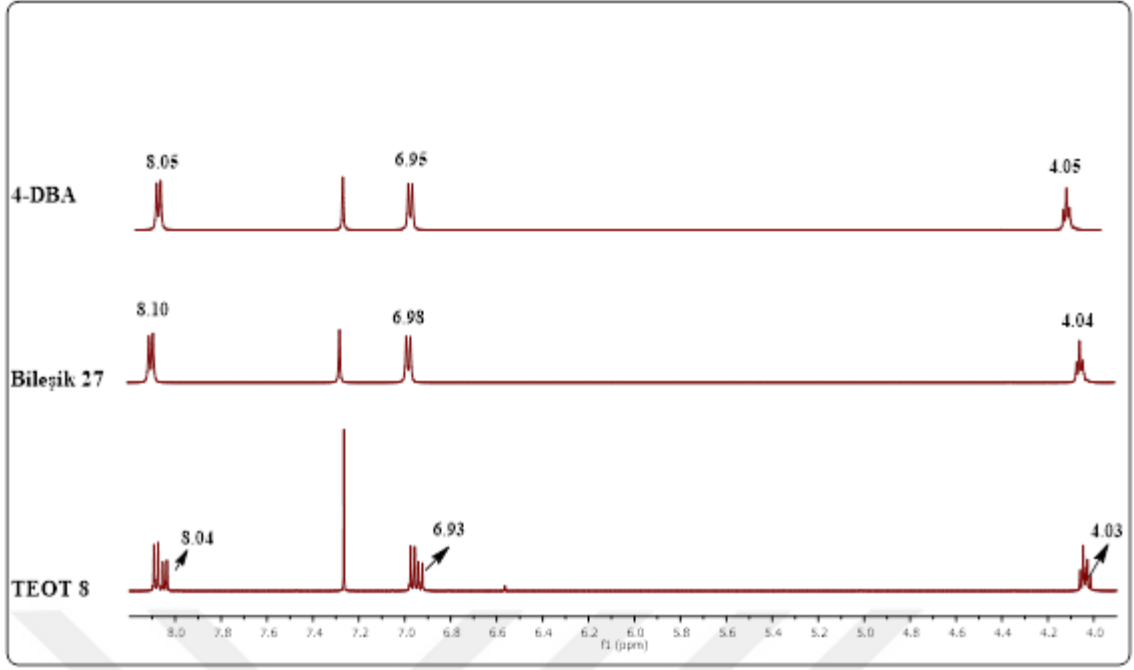
Şekil 6. 56 4-DBA ve TEOT 7'nin ^{13}C NMR spektrumu

6.1.41 Triazin Esaslı Organik Tuz (TEOT) 8'in Karakterizasyonu

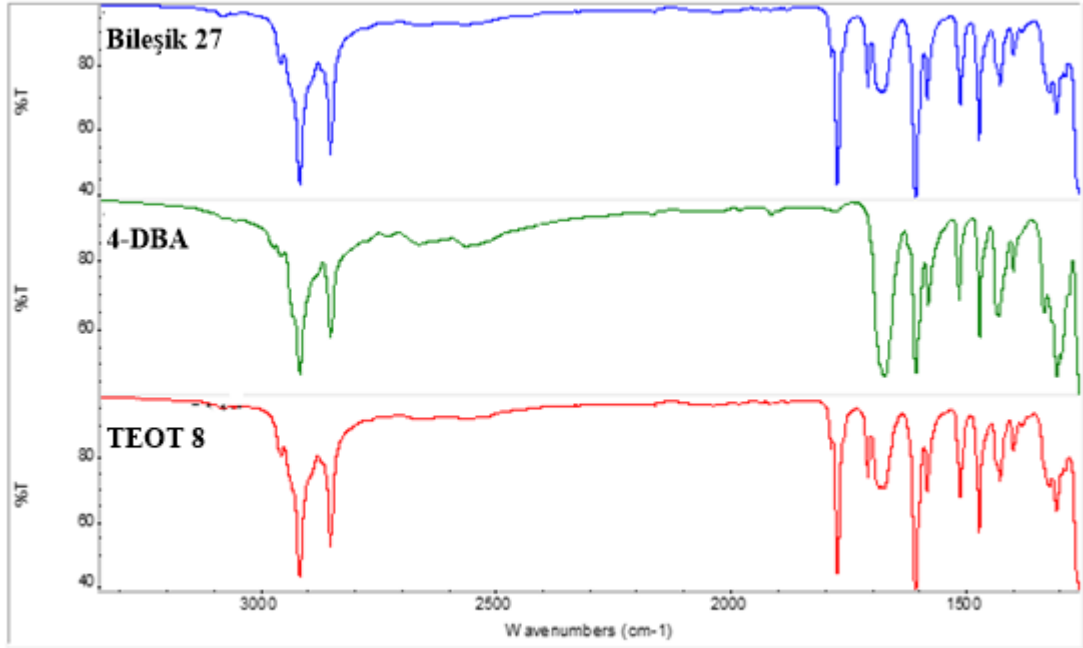


Şekil 6. 57 TEOT 8'in yapısı

Mezogenik birimin, triazin esaslı makromolekül ve **4-DBA** arasında iyonik etkileşimin oluşumu FT-IR ve NMR spektroskopisi ile kontrol edildi. FT-IR spektrumunda **4-DBA** ya ait 1680 cm^{-1} piki iyonik komplekste kaybolduğu gözlemlendi (Şekil 6. 59). Triazin esaslı makromolekül, **4-DBA** ve organik tuzun NMR spektrumları incelendiğinde, alkoksi benzoat biriminin aromatik protonlarına karşılık gelen sinyaller, aromatik halkanın elektron yoğunluğundaki artışa bağlı olarak sırasıyla 8.05 ppm ve 6.95 ppm'den 8.04 ppm ve 6.93 ppm' e kaymaktadır. Benzer şekilde, iyon kompleksindeki **4-DBA**'nın oksimetilen protonlarının sinyalleri, 4.05 ppm' deki saf **4-DBA** sinyallerine kıyasla daha yüksek alan olan 4.03 ppm' e kaymaktadır (Şekil 6. 58).



Şekil 6. 58 Bileşik 27, 4-DBA ve TEOT 8'in ¹H NMR spektrumu



Şekil 6. 59 Bileşik 27, 4-DBA ve TEOT 8'in FT-IR spektrumu

6.1 Sonuç ve Öneriler

Tez çalışması kapsamında sentezlenen triazin esaslı makromoleküllerin ve triazin esaslı organik tuzların karakterizasyonu ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR VE Q-TOF gibi spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Triazin esaslı organik tuzların mesomorfik özelliklerinin incelenmesi için polarizasyon mikroskobu ve DSC kullanıldı.

Birinci seride merkezde triazin halkası ve buna asetilenik köprülerle bağlanmış olan dialkoksi sübstitüye edilmiş üç adet triazin kolları bulunmaktadır. Bu kollardan ikisi (molekül **17** ve **18**) sırasıyla akiral ve kiral alkoksi zincirleri içermekte ve diğeri de (molekül **19**) kiral ve akiral alkoksi zincirlerini birlikte içermektedir.

İkinci seride merkezde benzen halkası ve buna asetilenik köprülerle bağlanmış olan dialkoksi sübstitüye edilmiş üç adet triazin kolları bulunmaktadır. Bu kollardan ikisi (molekül **20** ve **21**) sırasıyla akiral ve kiral alkoksi zincirleri içermekte ve diğeri de (molekül **22**) kiral ve akiral alkoksi zincirlerini birlikte içermektedir.

Üçüncü seride ise merkezdeki triazin halkasına asetilenik köprülerle bağlanmış olan dialkoksi sübstitüye edilmiş iki adet triazin kolları ve fenoksi sübstitüye bağlıdır. Bu kollardan ikisi (molekül **23** ve **24**) sırasıyla akiral ve kiral alkoksi zincirleri içermektedir.

Dördüncü seride ise triazin halkasına (molekül **25** ve **26**) sırasıyla akiral ve kiral alkoksi grupları içeren zincirler üçlü olarak bağlanmıştır. **27** ve **28**'in yapısı triazin halkasına üçlü sübstitüye bağlanmış, uzun alkoksi zincirleri içeren 4-n-alkoksi benzoat içermektedir.

Triazin esaslı makromoleküllerin mesomorfik incelemeleri sonucunda sıvı kristal özellik göstermediği saptandı. Triazin halkasında ki azot atomunun hidrojen bağı yapabilme özelliğinden yola çıkarak, sıvı kristal özelliğe sahip olan 4-dodesiloksi benzoik asit ile eşdeğer molarlarda sonifike edilerek elde edilen organik tuzların, polarizasyon mikroskobunda incelenen **TEOT 1** ve **TEOT 2**'nin sıvı kristal özellik gösterdiği saptandı. DSC' si alınan **TEOT 3, TEOT 4, TEOT 5, TEOT 6, TEOT 7 ve TEOT 8**'in en az iki erime noktasına sahip olduğu saptandı ve sıvı kristal özellik gösterme potansiyeli çok yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

- Sonuç olarak elde edilen tuzların sıvı kristal özellik gösterme potansiyeli olduğu saptanmıştır.
- **TEOT 1**'in oda sıcaklığına yakın sıvı kristal özellik gösterdiği tespit edildi.
- **TEOT 1** kolumnar mesofaz (Col) sergilerken **TEOT 2** Smektik C (SmC) fazı sergilediği tespit edildi.



- [1] Banarjee, R.B., Douglas R. ; Weerapana, Eranthie, Recent Developments in the Synthesis of Bioactive 2,4,6-trisubstituted 1,3-triazines, *Synlett*(2013), 24(13), 1599-1605.
- [2] Kumar, R.S., Amar Deep; Singh, Jitendra; Singh Hairam; Roy, R.K ;Chaudhary, Anurag , 1,2,4-triazine Analogs as Novel Class of Therapeutic Agents Mini-Reviews in Medicinal Chemistry(2014), 14(1), 72-83.
- [3] Abele, E., ; Abele, R ; Golomba L. Visnevsk J; Beresnewa, T ; Rubina K; Lukevics, E., Oximes of Six Membered Heterocyclic Compounds with Two and Three Heteroatoms. Part II Reactions and Biological Activity, *Chemistry of Heterocyclic Compounds* (New York NY, United States) (2010) 46(8). 905-930.
- [4] Song, Y., Zhan Peng. Zhang. Qingzhu; Liu, Xinyong, Privileged Scaffolds or Promiscuous Binders; a Glance of Pyrolo[2,1-f][1,2,4] Triazines and Related Bridgehead Nitrogen Heterocycles in Medicinal Chemistry Current Pharmaceutical Design (2013, 19 (8) 1528-1548.
- [5] Scheele, C.W., *Simtliche Physische und Chemische Werke*, HermbstVdt, S. F., Ed.; Berlin, , 1793. II: p. 149.
- [6] Chevallier, A.L., J.-L., *Ann. Chim. Phys.*, 1820. 13: p. 379.
- [7] Serullas, A., *Ann. Phys. (Paris)*, 1828. 38: p. 379.
- [8] Serullas, A., *Ann. Phys. (Paris)*, 1828. 14: p. 443.
- [9] Liebig, J., *Ann. Pharm. (Lemgo, Ger.)*, 1834. 10: p. 1.
- [10] Nef, J., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1895. 287: p. 333.
- [11] Grundmann, C. and A. Kreutzberger, 1, 3, 5-TRIAZINE. *Journal of the American Chemical Society*, 1954. 76(2): p. 632-633.
- [12] Modest, E.J., *Heterocycl. Compd.*, 1961. 7: p. 650.

- [13] Ignatenko, M. A., Promonenkov, V. K., Godunova, T. S., & Kayushina, E. N. (1978). Functional Group Analysis of Nitrogen-and Sulphur-containing Organic Compounds. *Russian Chemical Reviews*, 47(10), 991.
- [14] Martin, D., Bauer, M., & Pankratov, V. A. (1978). Cyclotrimerisation of Cyano-compounds into 1, 3, 5-Triazines. *Russian Chemical Reviews*, 47(10), 975.
- [15] Quirke, J.M.E., Katritzky, A. R.; Rees, C. W, In *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. 1984: Pergamon: Oxford. p. 457-530.
- [16] Wheatley, P. J. (1955). The crystal and molecular structure of s-triazine. *Acta Crystallographica*, 8(4), 224-226.
- [17] Crombie, L., Firth, P. A., Houghton, R. P., Whiting, D. A., & Woods, D. K. (1972). Cyclopropane cleavage of chrysanthemic acid relatives to santolinyl, artemisyl, and lavandulyl structures: acid-catalysed and biosynthetic experiments. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 642-652.
- [18] Glowka, M.L.I., *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1989. 45: p. 1765.
- [19] Morrison, C. A., Smart, B. A., Rankin, D. W., Robertson, H. E., Pfeffer, M., Bodenmüller, W., & Typke, V. (1997). Molecular structure of 1, 3, 5-triazine in gas, solution, and crystal phases and by ab initio calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(51), 10029-10038.
- [20] Smolin, E.M.R., L., *s-Triazines and Derivatives*. Interscience Publishers, Inc.: New York, 1959. 13: p. 644.
- [21] Neunhoeffer, H.W., P. F., *Chemistry of 1,2,3-Triazines and 1,2,4-Triazines, Tetrazines, and Pentazines*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1978. 33: p. 1335.
- [22] Quirke, J.M.E., *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*. Pergamon Press: Oxford, 1984. 3: p. 457.
- [23] Crews, G.M.R., W.; Güthner, T.; Mertschenk, B., *Melamines and Guanamines*. 2006, Wiley- VCH: Weinheim, Germany: In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed.

- [24] Grundmann, C., & Kreutzberger, A. (1954). Triazines. IX. 1, 3, 5-Triazine and its Formation from Hydrocyanic Acid¹, 2. Journal of the American Chemical Society, 76(22), 5646-5650.
- [25] Cairns, T. L., Larchar, A. W., & McKusick, B. C. (1952). The trimerization of nitriles at high pressures. Journal of the American Chemical Society, 74(22), 5633-5636.
- [26] Reilly, W., & Brown, H. (1957). Reactions of the perfluoronitriles. II. Syntheses of 2, 4, 6-tris (perfluoroalkyl)-1, 3, 5-triazines. The Journal of Organic Chemistry, 22(6), 698-700.
- [27] Oikawa, E., Mori, K., & Saito, G. (1966). The Polymerization of acetonitrile in the presence of acidic and basic substances. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 39(6), 1182-1185.
- [28] Yanagida, S., Fujita, T., Ohoka, M., Katagiri, I., & Komori, S. (1973). Studies on Nitrile Salts. I. Dimerization of Nitriles Having α -Hydrogen in the Presence of Hydrogen Chloride. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 46(1), 292-299.
- [29] McBee, E., Pierce, O., & Bolt, R. (1947). (Perhaloalkyl) triazines. Industrial & Engineering Chemistry, 39(3), 391-392.
- [30] Broome, F. K., & Harwood, H. J. (1950). The Solubilities of Dodecylammonium Chloride and its N-Methyl Derivatives in n-Hexane, Benzene and 95.0% Ethanol¹. Journal of the American Chemical Society, 72(7), 3257-3260.
- [31] Wakabayashi, K., Tsunoda, M., & Suzuki, Y. (1969). Studies on s-Triazines. I. Cotrimerization of Trichloroacetonitrile with Other Nitriles. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 42(10), 2924-2930.
- [32] Paleta, O., & Procházková, Z. (1970). Addition reactions of haloolefins. IX. The reactivity of the trifluorovinyl group in s-triazines. Collection of Czechoslovak Chemical Communications, 35(11), 3320-3327.
- [33] Zil'berman, E. N., POMERANCEVA, E., Kulikova, A. E., & MICURIN, A. (1970). WECHSELWIRKUNG VON TRICHLORACETONITRIL MIT

- [34] Croft, T. S., & Snyder Jr, C. F. (1973). Fluoroalkyl-s-triazines. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 10(6), 943-946.
- [35] Yanagida, S., Yokoe, M., Katagiri, I., Ohoka, M., & Komori, S. (1973). Studies on Nitrile Salts. IV. Trimerization of Nitriles to 1, 3, 5-Triazines by the Combined Catalyst $\text{PCl}_5\text{-HCl}$. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 46(1), 306-310.
- [36] Díaz-Ortiz, A., de la Hoz, A., Moreno, A., Sánchez-Migallón, A., & Valiente, G. (2002). Synthesis of 1, 3, 5-triazines in solvent-free conditions catalysed by silica-supported lewis acids. *Green Chemistry*, 4(4), 339-343.
- [37] Xu, F., Sun, J. H., Yan, H. B., & Shen, Q. (2000). Cyclotrimerization of Nitriles Catalyzed by $\text{SmI}_2/\text{Amines}$: Synthesis of 2, 4, 6-Trisubstituted-S-Triazines. *Synthetic Communications*, 30(6), 1017-1022.
- [38] Xu, F., Zhu, X. H., Shen, Q., Lu, J., & Li, J. Q. (2002). Catalytic cyclotrimerization of aryl nitriles using the novel samarium (II) complexes as catalysts. *Chinese Journal of Chemistry*, 20(11), 1334-1339.
- [39] Zil'berman, E. N. (1962). Reactions of nitriles with hydrogen halides and nucleophilic reagents. *Russian Chemical Reviews*, 31(11), 615.
- [40] Hofmann, A.W., *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1868. **1**: p. 198.
- [41] Jarre, W., Bieniek, D., & Korte, F. (1975). Synthese und reaktionen von symmetrisch substituierten s-Triazinen unter hohem druck: Hochdruckreaktionen, 8. Mitteilung. *Tetrahedron*, 31(6), 619-623.
- [42] Matsumoto, K., Sera, A., & Uchida, T. (1985). Organic synthesis under high pressure; I. Synthesis, 1985(01), 1-26.
- [43] Bengelsdorf, I. S. (1958). High Pressure-High Temperature Reactions. I. The Trimerization of Aromatic Nitriles. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1442-1444.
- [44] Korshak, V.V.F., T. M.; Izyneev, A. A.; Samsonova, V. G., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Chem. Abstr.*, 1973. **78**: p. 29731.

- [45] Norell, J.R., in *Chem. Abstr.* 1976: US p. 105668.
- [46] Hayami, S., & Inoue, K. (1999). Structure and Magnetic Property of the Organic Triradical with Triazine Skeleton; 2, 4, 6-Tris {p-(N-oxy-N-tert-butylamino) phenyl} triazine. *Chemistry letters*, 28(7), 545-546.
- [47] Forsberg, J. H., Spaziano, V. T., Klump, S. P., & Sanders, K. M. (1988). Lanthanide (III) ion catalyzed reaction of ammonia and nitriles: Synthesis of 2, 4, 6-trisubstituted-s-triazines. *Journal of heterocyclic chemistry*, 25(3), 767-770.
- [48] De la Hoz, A., Díaz-Ortiz, A., Elguero, J., Martínez, L. J., Moreno, A., & Sánchez-Migallón, A. (2001). Solvent-free preparation of tris-pyrazolyl-1, 3, 5-triazines. *Tetrahedron*, 57(20), 4397-4403.
- [49] Biedermann, H. G., & Wichmann, K. (1974). Darstellung und Komplexbildungsverhalten von 2.4. 6-Tri (4-pyridyl)-s-triazin/Preparation and Complex Behaviour of 2, 4, 6-Tri (4-pyridyl)-s-triazine. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 29(5-6), 360-362.
- [50] Mørkved, Eva H.; Kjösen, Helge; Neset, Siren M. (1994). Reactions of 1,2,5-Thiadiazole-3,4-dicarbonitrile. *Acta Chemica Scandinavica*, 48, 372-376.
- [51] Fawcett, F. S., & Lipscomb, R. D. (1964). Cyanogen fluoride: synthesis and properties. *Journal of the American Chemical Society*, 86(13), 2576-2579.
- [52] Alfred A. Woolf. (1956). Complex formation and catalytic activity of stannic and phosphoric fluorides. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* Volume 3, Issue 5, Pages 285-288
- [53] Mur, V.I.; Krasnovskaya, L. S.; Masalova, E. A., *Zh. Obshch. Khim.*, (1964) 34, 4125; *Chem. Abstr.*, (1965) 62, 51649
- [54] Wolf, F., Renger P., *Z. Chem.*, 1972. **12**: p. 293.
- [55] Wolf, F., Renger P., *Z. Chem.*, 1974. **14**: p. 242.
- [56] Thurston, J.T., in *Chem. Abstr.* 1950: US. p. 6292.
- [57] GROVINC, N., & HOLM, A. (1965). Alkyl Cyanates. *Acta Chemica Scandinavica*, 19(2), 443-450.

- [58] Pankratov, V. A., Vinogradova, S. V., & Korshak, V. V. (1977). The synthesis of polycyanates by the polycyclotrimerisation of aromatic and organoelement cyanate esters. *Russian Chemical Reviews*, 46(3), 278.
- [59] Bonetskaya, A. K., Kravchenko, M. A., Frenkel, T. M., Pankratov, V. A., Vinogradova, S. V., & Korshak, V. V. (1977). Effect of the nature of solvent on the polycyclotrimerization rate of 2, 2-bis-(4-Cyanatophenyl) propane. *Polymer Science USSR*, 19(5), 1201-1206.
- [60] Grigat, E., & Pütter, R. (1964). Chemie der Cyansäureester, I. Cyansäureester aus Hydroxylverbindungen und Halogencyan. *Chemische Berichte*, 97(11), 3012-3017.
- [61] Martin, D. (1964). Cyansäureester, I. Darstellung von Cyansäure-arylestern durch Thermolyse von Thiatriazolen. *Chemische Berichte*, 97(9), 2689-2694.
- [62] Hedayatullah, M. (1967). Aryl Cyanates And Iminocarbonates. 2. Synthesis Of Cyanic Esters. *Bulletin De La Societe Chimique De France*, (2), 422-+.
- [63] Hedayatullah, M., Bouzard, D., & Denivell. L. (1967). Sur Loxydation De Phenols Chloronitres Et Chlores Et Methyles. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C*, 264(6), 534-+.
- [64] Martin, D. (1967). Chemistry of cyanic acid esters. *Z. Chem*, 7, 123-137.
- [65] Martin, D., & Weise, A. (1967). Cyansäureester, XIII. Umsetzung elektrophiler Reagenzien mit Cyansäure-arylestern. *Chemische Berichte*, 100(11), 3736-3746.
- [66] Martin, D., Niclas, H. J., & Habisch, D. (1969). Cyanic esters. 21. Kinetic and mechanism of isomerization of ethyl cyanate. *Annalen Der Chemie-Justus Liebig*, 727(OCT), 10.
- [67] Martin, D., & Brause, W. M. (1969). Cyansäureester, XIX. Über die Elektronenstrukturen von Arylcyanaten, Arylthio-und Arylselenocyanaten. *Chemische Berichte*, 102(8), 2508-2519.

- [68] Martin, D. (1964). Cyansäureester, II Cyansäureäthylester aus 5-Äthoxy-1,2,3,4-thiatriazol. *Tetrahedron Letters*, 5(39), 2829-2832.69. Grundmann, C.W., G.; Seide, S., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1952. 77: p. 577.
- [69] Wakabayashi, K., Tsunodo M, Suzuki, Y., *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi, Chem. Abstr.*, 1970. **72**: p. 3469.
- [70] Wakabayashi, K., Tsunodo M, Suzuki, Y., *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi, Chem. Abstr.*, 1970. **72**: p. 3469.
- [71] Wakabayashi, K., Tsunodo M, Suzuki, Y., *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi, Chem. Abstr.*, 1970. **72**: p. 132679.
- [72] Herlinger, H. (1964). The Reaction of Benzotriazinones with Isocyanates. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 3(5), 378-378.
- [73] Wakabayashi, K., Tsunoda, M., & Suzuki, Y. (1969). Studies on s-Triazines. II. Cotrimerization of Trichloroacetonitrile with Thiocyanates. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 42(10), 2931-2937.
- [74] Aliev, G.R.K., V. I.; Vinokurov, V. A.; Karakhanov, R. A.; Movsumzade, E. M., *Azerbai. Khim. Zh.*, , *Chem. Abstr.*, 1988. **108**: p. 150430.
- [75] Grigat, E., & Pütter, R. (1966). Cyanic acid esters. XII. Reaction of cyanic acid esters with sulfonic acids and sulfonic acid derivatives and with pseudohalogen hydrides. *Chem. Ber*, 99, 958-975.
- [76] Polson, M. I., Taylor, N. J., & Hanan, G. S. (2002). Facile syntheses of tridentate ligands for room-temperature luminescence in ruthenium complexes. *Chemical Communications*, (13), 1356-1357.
- [77] De Hoog, P., Gamez, P., Driessen, W. L., & Reedijk, J. (2002). New polydentate and polynucleating N-donor ligands from amines and 2, 4, 6-trichloro-1, 3, 5-triazine. *Tetrahedron Letters*, 43(38), 6783-6786.
- [78] Majumdar, K. C., De, N., Roy, B., & Bhaumik, A. (2010). Synthesis and mesophase characterisation of a series of new triazine-based disc-shaped molecules. *Liquid Crystals*, 37(11), 1459-1464.

- [79] Yang, F., Xie, J., Guo, H., Xu, B., & Li, C. (2012). Novel discotic liquid crystal oligomers: 1, 3, 5-triazine-based triphenylene dimer and trimer with wide mesophase. *Liquid Crystals*, 39(11), 1368-1374.
- [80] Lee, C. H., & Yamamoto, T. (2002). Synthesis of liquid-crystalline, highly luminescent π -conjugated 1, 3, 5-triazine derivatives by palladium-catalyzed cross-coupling reaction. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 378(1), 13-21.
- [81] Dainyte, A., Gudeika, D., Buika, G., & Grazulevicius, J. V. (2014). Synthesis and Properties of the Derivatives of 2, 4, 6-Tris (Phenoxy)-1, 3, 5-Triazine. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 590(1), 73-79.
- [82] Goldmann, D., Nordsieck, A., Janietz, D., Frese, T., Schmidt, C., & Wendorff, J. (2004). Smectic and columnar liquid crystalline phases through charge-transfer interactions. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 411(1), 337-344.
- [83] Bock H. R., Anderson S., Fujita Y., Hudson A.J. , Rorison J.M. and Stuart M, United States Patent No: US 6,437,123 B1, Aug 20,2002.
- [84] Sahouani H., Vogel K.M. and Radcliffe D.M. United States Patent No: US 6,524,665 B2, Feb.25,2003.
- [85] Uehira S. and Takeuchi H. United States Patent No: US 7,645,596 B2, Jan. 12, 2010.
- [86] Balaban, A.T., Oniciu, D. C., & Katritzky, A. R. (2004). Aromaticity as a cornerstone of heterocyclic chemistry. *Chemical reviews*, 104(5), 2777-2812.
- [87] Martins, M.A., Cunico, W., Pereira, C. M., Sinhoin, A. P., Flores, A. F., Bonacorso, H. G., & Zanatta, N. (2004). 4-Alkoxy-1, 1, 1-trichloro-3-alken-2-ones: preparation and applications in heterocyclic synthesis. *Current Organic Synthesis*, 1(4), 391-4: p. 391-403.
- [88] Dömling, A. (2006). Recent developments in isocyanide based multicomponent reactions in applied chemistry. *Chemical reviews*, 106(1), 17-89.

- [89] Orru, R.V., & de Greef, M. (2003). Recent advances in solution-phase multicomponent methodology for the synthesis of heterocyclic compounds. *Synthesis*, 2003(10), 1471-1499.
- [90] Bagley, M.C., Hughes, D. D., Sabo, H. M., Taylor, P. H., & Xiong, X. (2003). One-pot synthesis of pyridines or pyrimidines by tandem oxidation-heteroannulation of propargylic alcohols. *Synlett*, 2003(10), 1443-1446.
- [91] Dalko, P. I., & Moisan, L. (2001). Enantioselective organocatalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, 40(20), 3726-3748.
- [92] List, B., Organocatalysis: a complementary catalysis strategy advances organic synthesis. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2004. 346(9-10): p. 1021-1021.
- [93] Furuya, Y., Ishihara, K., & Yamamoto, H. (2005). Cyanuric chloride as a mild and active Beckmann rearrangement catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 127(32), 11240-11241.
- [94] Hashimoto, M., Obora, Y., & Ishii, Y. (2009). An efficient catalytic method for the Beckmann rearrangement of ketoximes to lactams by cyanuric chloride and phosphazene catalysts. *Organic Process Research & Development*, 13(3), 411-414.
- [95] De Luca, L., Giacomelli, G., & Porcheddu, A. (2002). Beckmann rearrangement of oximes under very mild conditions. *The Journal of organic chemistry*, 67(17), 6272-6274.
- [96] Jogula A.K., Chellapalli S. and Pendem H.B. (2011). One pot synthesis of dihydropyrimidinones catalyzed by Cyanuric chloride: An improved procedure for the Biginelli reaction. *Der Pharma Chemica*, 2011, 3 (4):292-297.
- [97] De Luca, L., Giacomelli, G., & Porcheddu, A. (2001). A mild and efficient alternative to the classical swern oxidation. *The Journal of organic chemistry*, 66(23), 7907-7909.
- [98] Mancuso, A. J., & Swern, D. (1981). Activated dimethyl sulfoxide: useful reagents for synthesis. *Synthesis*, 1981(03), 165-185.

- [99] Ferrier, R. J., & Prasad, N. (1969). Unsaturated carbohydrates. Part IX. Synthesis of 2,3-dideoxy- α -D-erythro-hex-2-enopyranosides from tri-O-acetyl-D-glucal. *Journal of the Chemical Society C: Organic*, (4), 570-575.
- [100] Chen P., Xiang P. (2011). Recent Advances in the Ferrier-type Rearrangement Reactions and Their Applications in the Complex Bio-active Molecules. *Chin. J. Org. Chem.*, 31(08): 1195-1201.
- [101] Yang, X., *Sci. World J.*, 2014. **6**: p. 30789.
- [102] Nemati, F., Bigdeli, M. A., Mahdavinia, G. H., & Kiani, H. (2010). 2, 4, 6-Trichloro [1,3,5] triazine (TCT)-catalyzed one-pot Mannich-type reaction: three component synthesis of β -amino carbonyl compounds. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 3(2), 89-92.
- [103] Xia, M., & Wang, Y. (2003). Polyethylene glycol supported chloro [1, 3, 5] triazine: A novel synthetic auxiliary for the liquid-phase synthesis of alkynyl benzamide derivatives. *Synthetic communications*, 33(3), 403-408.
- [104] Sun, L., Guo, Y., Peng, G., & Li, C. (2008). Chemoselective etherification of benzyl alcohols using 2, 4, 6-trichloro-1, 3, 5-triazine and methanol or ethanol catalyzed by dimethyl sulfoxide. *Synthesis*, 2008(21), 3487-3491.
- [105] Wu, S.; Takeya, R.; Eto, M.; Tomizawa, C. (1987) Insecticidal Activity of Optically Active 1, 3, 2-Oxazaphospholidine 2-Sulfides and 1, 3, 2-Benzodioxaphosphorin 2-Sulfides. *J. Pestic. Sci.*, 12, 221-227.
- [106] Auvin-Guette, C., Rebuffat, S., Prigent, Y., & Bodo, B. (1992). Trichogin A IV, an 11-residue lipopeptaibol from *Trichoderma longibrachiatum*. *Journal of the American Chemical Society*, 114(6), 2170-2174.
- [107] Deyrup, J. A., & Moyer, C. L. (1969). 1, 2, 3-oxathiazolidines. Heterocyclic system. *The Journal of Organic Chemistry*, 34(1), 175-179.
- [108] Kamble, V. T., & Joshi, N. S. (2010). Synthesis of β -amino alcohols by ring opening of epoxides with amines catalyzed by cyanuric chloride under mild and solvent-free conditions. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 3(4), 275-281.

- [109] Asundaria, S. T., & Patel, K. C. (2010). Synthesis and characterization of novel copolyamides based on s-triazine derivatives. *International Journal of Polymeric Materials*, 59(5), 370-386.
- [110] Sojitra, P. N., Patel, K. C., & Patel, H. S. (2010). High performance polyamides based on s-triazine ring: synthesis and characterization. *High Performance Polymers*, 22(8), 974-988.
- [111] Khattab, S. N., Naim, S. E. A., El-Sayed, M., El Bardan, A. A., Elzoghby, A. O., Bekhit, A. A., & El-Faham, A. (2016). Design and synthesis of new s-triazine polymers and their application as nanoparticulate drug delivery systems. *New Journal of Chemistry*, 40(11), 9565-9578.
- [112] Sojitra, P. N., Patel, K. C., & Patel, H. S. (2010). High performance polyamides based on s-triazine ring: synthesis and characterization. *High Performance Polymers*, 22(8), 974-988.
- [113] Blotny, G. (2006). Recent applications of 2, 4, 6-trichloro-1, 3, 5-triazine and its derivatives in organic synthesis. *Tetrahedron*, 62(41), 9507-9522.
- [114] Chang, Y., Kim, Y. N., Noh, I., & Kim, C. (2000). Synthesis and structural characterisation of hyperbranched poly (benzyl ether) analogs with 1, 3, 5-s-triazine moiety. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201(14), 1808-1812.
- [115] Tigelaar, D. M., Palker, A. E., Jackson, C. M., Anderson, K. M., Wainright, J., & Savinell, R. F. (2009). Synthesis and properties of novel proton-conducting aromaticpoly(ethersulfone)s that contain triazine groups. *Macromolecules*, 42(6), 1888-1896.
- [116] Figg, C. A., Kubo, T., & Sumerlin, B. S. (2015). Efficient and chemoselective synthesis of ω , ω -heterodifunctional polymers. *ACS Macro Letters*, 4(10), 1114-1118.
- [117] Grate, J. W., Mo, K. F., & Daily, M. D. (2016). Triazine-based sequence-defined polymers with side-chain diversity and backbone-backbone interaction motifs. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(12), 3925-3930.

- [118] Hamerton, I. (1996). High-performance thermoset-thermoset polymer blends: a review of the chemistry of cyanate ester-bismaleimide blends. *High performance polymers*, 8(1), 83-95.
- [119] Bauer, D.R. (1986). Melamine/formaldehyde crosslinkers: characterization, network formation and crosslink degradation. *Progress in organic coatings*, 14(3): p.193-218.
- [120] Diem, H., G. Matthias, and R.A. Wagner, Amino resins. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
- [121] William F. Tablot, Manufacture of melamine-aldehyde condensation products. 1936: US2260239A
- [122] Tanaka, H., Shizu, K., Nakanotani, H., & Adachi, C. (2013). Twisted intramolecular charge transfer state for long-wavelength thermally activated delayed fluorescence. *Chemistry of Materials*, 25(18), 3766-3771.
- [123] Xia, L., Xue, Y., Xiong, K., Cai, C., Peng, Z., Wu, Y., ... & Wang, J. (2015). 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 applied materials & interfaces*, 7(48), 26405-26413.
- [124] Zhong, H., Xu, E., Zeng, D., Du, J., Sun, J., Ren, S., ... & Fang, Q. (2008). New optoelectronic materials based on bitriazines: synthesis and properties. *Organic letters*, 10(5), 709-712.
- [125] Zhou, J., Wang, J., Jin, K., Sun, J., & Fang, Q. (2016). s-Triazine-based functional monomers with thermocrosslinkable propargyl units: Synthesis and conversion to the heat-resistant polymers. *Polymer*, 102, 301-307.
- [126] Mooibroek, T. J., & Gamez, P. (2007). The s-triazine ring, a remarkable unit to generate supramolecular interactions. *Inorganica chimica acta*, 360(1), 381-404.
- [127] Therrien, B. (2011). Coordination chemistry of 2, 4, 6-tri (pyridyl)-1, 3, 5-triazine ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, 696(3), 637-651.

- [128] Gamez, P., & Reedijk, J. (2006). 1, 3, 5-Triazine-Based Synthons in Supramolecular Chemistry. *European journal of inorganic chemistry*, 2006(1), 29-42.
- [129] Jason Krutz, L., Shaner, D. L., Weaver, M. A., Webb, R. M., Zablotowicz, R. M., Reddy, K. N., & Thomson, S. J. (2010). Agronomic and environmental implications of enhanced s-triazine degradation. *Pest Management Science: formerly Pesticide Science*, 66(5), 461-481.
- [130] Li, D., Zhang, Z., Li, N., Wang, K., Zang, S., Jiang, J., & Li, X. (2016). Dispersant-assisted dynamic microwave extraction of triazine herbicides from rice. *Analytical Methods*, 8(18), 3788-3794.
- [131] Shah, D. R., Modh, R. P., & Chikhalia, K. H. (2014). Privileged s-triazines: structure and pharmacological applications. *Future medicinal chemistry*, 6(4), 463-477.
- [132] Singla, P., Luxami, V., & Paul, K. (2015). Triazine as a promising scaffold for its versatile biological behavior. *European journal of medicinal chemistry*, 102, 39-57.
- [133] Riobé, F., Grosshans, P., Sidorenkova, H., Geoffroy, M., & Avarvari, N. (2009). Mono- and Bis (tetrathiafulvalene)-1, 3, 5-Triazines as Covalently Linked Donor–Acceptor Systems: Structural, Spectroscopic, and Theoretical Investigations. *Chemistry—A European Journal*, 15(2), 380-387.
- [134] Dambal, H. K., & Yelamaggad, C. V. (2012). Technologically promising, room temperature luminescent columnar liquid crystals derived from s-triazine core: molecular design, synthesis and characterization. *Tetrahedron letters*, 53(2), 186-190.
- [135] Machura, B., Nawrot, I., & Kruszynski, R. (2014). Synthesis, structure and luminescence properties of cadmium (II) complexes with 2, 4, 6-tri (2-pyridyl)-1, 3, 5-triazine. *Journal of Luminescence*, 146, 64-75.
- [136] Maragani, R., & Misra, R. (2013). Donor-acceptor ferrocenyl triazines: synthesis and properties. *Tetrahedron Letters*, 54(39), 5399-5402.

- [137] Reinitzer, F. (1888). Beiträge zur kenntniss des cholesterins. Monatshefte für Chemie, 9(1), 421-441.
- [138] Lehmann, O. (1889). Über fließende krystalle. Zeitschrift für physikalische Chemie, 4(1), 462-472.
- [139] Dierking, I. (2003). Textures of liquid crystals. John Wiley & Sons.
- [140] Collings, P. J., & Patel, J. S. (1997). Handbook of liquid crystal research (pp. 1-16). New York: Oxford University Press.
- [141] Bahr, C. (2001). Smectic liquid crystals: Ferroelectric properties and electroclinic effect. In Chirality in liquid crystals (pp. 223-250). Springer, New York, NY.
- [142] Barón, M. (2001). Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals (IUPAC Recommendations 2001). Pure and Applied Chemistry, 73(5), 845-895.
- [143] Chen, B., Zeng, X. B., Baumeister, U., Diele, S., Ungar, G., & Tschierske, C. (2004). Liquid crystals with complex superstructures. Angewandte Chemie International Edition, 43(35), 4621-4625.
- [144] Majumdar, K. C., De, N., Roy, B., & Bhaumik, A. (2010). Synthesis and mesophase characterisation of a series of new triazine-based disc-shaped molecules. Liquid Crystals, 37(11), 1459-1464.
- [145] G. A. Knight, B. D. Shaw, J. Chem. Soc. 1938, 682-683.
- [146] Binnemans, K. (2005). Ionic liquid crystals. Chemical Reviews, 105(11), 4148-4204.
- [147] Leriche, P., Piron, F., Ripaud, E., Frère, P., Allain, M., & Roncali, J. (2009). Star-shaped triazine-thiophene conjugated systems. Tetrahedron Letters, 50(40), 5673-5676.
- [148] Liu, J., Wang, K., Zhang, X., Li, C., & You, X. (2013). Triazine dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. Tetrahedron, 69(1), 190-200.

- [149] Beltrán, E., Serrano, J. L., Sierra, T., & Giménez, R. (2010). Tris (triazolyl) triazine via click-chemistry: AC 3 electron-deficient core with liquid crystalline and luminescent properties. *Organic letters*, 12(7), 1404-1407.
- [150] Ghasemian, M., Kakanejadifard, A., Azarbani, F., Zabardasti, A., & Kakanejadifard, S. (2014). The triazine-based azo-azomethine dyes; spectroscopy, solvatochromism and biological properties of 2, 2'-((2, 2'-(6-methoxy-1, 3, 5-triazine-2, 4-diyl) bis (oxy) bis (2, 1-phenylene)) bis (azan-1-yl-1-ylidene) bis (methan-1-yl-1-ylidene)) bis (4-phenyldiazenyl) phenol. *Journal of Molecular Liquids*, 195, 35-39.
- [151] Do, K., Choi, H., Lim, K., Jo, H., Cho, J. W., Nazeeruddin, M. K., & Ko, J. (2014). Star-shaped hole transporting materials with a triazine unit for efficient perovskite solar cells. *Chemical Communications*, 50(75), 10971-10974.
- [152] Rothmann, M. M., Haneder, S., Da Como, E., Lennartz, C., Schildknecht, C., & Strohriegl, P. (2010). Donor-substituted 1, 3, 5-triazines as host materials for blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Chemistry of Materials*, 22(7), 2403-2410.
- [153] Inomata, H., Goushi, K., Masuko, T., Konno, T., Imai, T., Sasabe, H., & Adachi, C. (2004). High-efficiency organic electrophosphorescent diodes using 1, 3, 5-triazine electron transport materials. *Chemistry of materials*, 16(7), 1285-1291.
- [154] Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). Principles of green chemistry. *Green chemistry: Theory and practice*, 29-56.

İletişim Bilgisi: nihatakkurt@klu.edu.tr

Makaleler

1. AKKURT, N., AL-JUMAİLİ, M. H. A., ERAN, B. B., OCAK, H., & TORUN, L. (2019). Acetylene-bridged triazine -conjugated structures: synthesis and liquid crystalline properties. Turkish Journal of Chemistry, 43(5), 1436-1444.
2. AL-JUMAİLİ, M. H., HAMED, A. S., AKKURT, N., & TORUN, L. Six-armed Structures Based on Benzene Ring, Synthesis and Characterization Via Sonogashira Coupling. Indonesian Journal of Chemistry.
3. AKKURT, N., AL-JUMAİLİ, M. H. A., ÇAKAR F., OCAK, H., & TORUN, L. (2019). Synthesis and liquid crystalline properties of new triazine-based-conjugated macromolecules with chiral side groups. Turkish Journal of Chemistry, 44(3), 726-735.

Konferans Bildirileri

1. ALİ H.M., AKKURT N.,TORUN L. " Synthesis and Properties of Triazine-Centered Macromolecular Structures", 20th JCF-Frühjahrssymposium, Konstanz, ALMANYA, 21-24 Mart 2018, vol.p6, pp.89-89
2. AKKURT N., ALİ H.M., TORUN L. " Synthesis and Properties of New Star-Shaped Macromolecular Structures", 20th JCF-Frühjahrssymposium, Konstanz, ALMANYA, 21-24 Mart 2018, vol.p6, pp. 238-238
3. ALİ H.M., AKKURT N.,TORUN L. " Synthesis and Properties of Triazine-Centered Macromolecular Structures", Paint Istanbul&TURKCOAT 20-21 Mart 2018
4. AL-OBAİDİ A., ALİ H.M., AKKURT N.,TORUN L. " Synthesis and Properties of Banana-Shaped and Six-Armed Macromolecular Structures " Paint Istanbul&TURKCOAT 20-21 Mart 2018

5. AKKURT N., TORUN L. " Synthesis and Properties of Macromolecular Structures Based on Triazine", 3rd International Conference on Organic Elektronik Material Technologies (OEMT 2018) p 42-42

6. AKKURT N., ALİ H.M., TORUN L. (2018). Synthesis and Characterization of New Star-Shaped Macromolecular Structures. 3rd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT2018)

7. AKKURT N., ELÇİN S., TORUN L. (2019). Ionic Liquid Crystals Based On Triazine. International Natural Science, Engineering and Material Technologies Conference (NEM2019)

Projeler

1. “ Triazin Esaslı Yeni Sıvı Kristaller: Sentezi, Karakterizasyonu ve Sıvı Kristal Özelliklerinin Araştırılması” TÜBİTAK 114Z722

2. “ Triazin Esaslı Yeni Sıvı Kristaller: Sentezi, Karakterizasyonu ve Sıvı Kristal Özelliklerinin Araştırılması” YTU-2015-01-02-DOP04