

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI YENİ TRIAZİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN : Nihat AKA

DANIŞMAN : Prof. Dr. Ahmet ŞENER

Van-2011

T.C.
YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**BAZI YENİ TRIAZİN BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN : Nihat AKA

Van-2011

KABUL ve ONAY SAYFASI

Prof.Dr. Ahmet ŞENER danışmanlığında, Nihat AKA tarafından hazırlanan “Bazı Yeni Triazin Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu ” isimli bu çalışma/...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :İmza :

Üye :İmza :

Üye :İmza :

Üye :İmza :

Üye :İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun / / gün ve sayılı kararı ile onaylanmıştır

Enstitü Müdürü

ÖZET

BAZI YENİ TRIAZİN BİLEŞİKLERİ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

AKA, Nihat

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışman: Prof. Dr. Ahmet ŞENER

Ocak 2011, 52 sayfa

Siyanür klorür ticari olarak temin edilen ve birçok reaksiyonun çıkış maddesi olarak kullanılan bir bileşiktir.

Bu çalışmada 1/ 2,5 mol oranında siyanür klorür ve çeşitli uzun zincirli alkil gruplarına sahip aminler, su ve aseton ortamında reaksiyona tabi tutulmuştur. Bu reaksiyonlar sonucunda siyanür klorür'ün sıcaklıkla bağlantılı olarak nasıl sübstitüe olduğu belirlendi.

Çalışmada s-triazin bileşiğindeki klor atomları uzun zincirli aminlerle yer değiştirildi ve literatürde bulunmayan yeni s-triazin türevleri sentezlendi.

Anahtar kelimeler: Siyanür klorür, Alkil amin, Nükleofilik Sübstitusyon

ABSTRACT

THE SYNTHESIZE OF NEW S-TRIAZINE COMPOUNDS AND THEIR CHARACTERIZATION

AKA, Nihat

Master thesis, Chemistry department

Supervisor of thesis: Prof. Dr. Ahmet ŞENER

January 2011, 52 pages

Cyanur Chloride(CC) is a compound that either to handle commercially or to use as a synthon material for many further reactions.

In this study,CC was treated with amines having long chain lineer alkyl groups in both water and acetone.The result in these reactions,how CC was substituted depending on temperature of solvent was revealed.

In this study,the chlor atoms of CC compound was exchanged with amines having long chain alkyl groups and some new compounds that have not known at literatures were synthesized

Key Words:Cyanur chloride, Alkyl amine, Nucleophilic Substituent

ÖNSÖZ

1,3,5 Triazin türevleri uzun zamandır biliniyordu. Yaygın olarak kullanım alanı tıbbi ilaçlarda, tekstilde, plastik ve kauçuk(lastik) alanındadır. Bunun yanında zirai ilaçlarda, boya maddelerinde, optik beyazlamada, yüzeyleri etkin olarak temizleyen şirketlerde kullanılır. Kimya alanında bu bileşikler üzerinde yoğun olarak çalışılmış ve birçok araştırmanın konusu olmuştur.

Bu bakımdan organik sentezde yeni 1,3,5-triazin türevlerinin geliştirilmesine çok önem verilmiştir.

S-triazin türevlerinin geniş kullanım alanının bulunmasından dolayı potansiyel bir öneme sahip, bu özel halka sistemli yeni bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili bu konuyu bana Yüksek Lisans tez konusu olarak öneren ve çalışmalarım esnasında, bilgi ve tecrübeleriyle her türlü desteği sağlayan değerli hocam, Prof. Dr. Ahmet ŞENER'e ve çalışmalarım sırasında yakın ilgi ve desteklerini esirgemeyen Doç. Dr. Esvet AKBAŞ'a ve Nurettin MENGEŞ'e;

Laboratuar çalışmalarında ve deney düzeneklerinin kurulmasında yardımlarını gördüğüm çok değerli arkadaşım Mehmet Rauf SÜMER, Meltem TAN ve cam malzemelerin yapım ve onarımında emeği geçen teknisyen Nevzat ERGÜN'e;

Tüm Y.Y.Ü. Kimya Bölümü öğretim elemanları ve asistanlarına, katkıları olan herkese ve aileme teşekkür ederim.

Bu tezin yürütülmesinde maddi destek sağlayan Yüzüncü Yıl Üniversitesi Araştırma Fonu Başkanlığına sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Nihat AKA

İÇİNDEKİLER

	sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
Simgeler	xi
Kısaltmalar	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Araştırmaya Giriş	1
1.2. S-triazinler	1
1.2.1. S-triazin yapıları ve CC'nin elde metodlar	1
1.2.2. S-triazin türevlerin hazırlanması;kovalent değişkenlikler	3
1.2.3. S-Triazin (1,3,5-triazin) türevleri	5
1.2.3.S-triazinlerin uygulama alanları	10
1.3. Araştırmanın Amacı	17
1. MATERYAL ve YÖNTEM	18
2.1. Materyal	18
2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	18
2.1.2. Deneylerde faydalanılan araçlar ve cihazlar	18
2.2. Yöntem	19
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
3.1. 2-((4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino)ethanol Sentezi	20

3.2. 2-((4,6-bis(nonylamino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)ethanol (RN1) Sentezi	21
3.3. 2-((4,6-bis(dodecylamino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)ethanol (RN2) Sentezi	26
3.4. N2-(2-chloroethyl)-N4,N6-didodecyl-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (RN3) Sentezi	31
3.5. N2-(2-chloroethyl)-N4,N6-dinonyl-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (RN4) Sentezi	36
4. BULGULAR	41
4.1. 2-((4,6-bis(nonylamino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)ethanol (RN1) Sentezi	41
4.2. 2-((4,6-bis(dodecylamino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)ethanol (RN2) Sentezi	43
4.3. N2-(2-chloroethyl)-N4,N6-didodecyl-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (RN3) Sentezi	45
4.4. N2-(2-chloroethyl)-N4,N6-dinonyl-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (RN4) Sentezi	46
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	49
KAYNAKLAR	53
ÖZ GEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekiller Dizini

	<i>Sayfa</i>
Şekil 3.2.1. RN1 bileşiğinin 300MHz ^1H -NMR spektrumu (d-DMSO).	23
Şekil 3.2.2.RN1 bileşiğinin 300 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (CDCl_3).	24
Şekil 3.3.1.RN 2 bileşiğinin 300 MHz ^1H -NMR spektrumu (d-DMSO).	29
Şekil 3.3.2.RN2 bileşiğinin 300 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (d-DMSO).	28
Şekil 3.4.1. RN3 bileşiğinin 300 MHz ^1H -NMR spektrumu (d-DMSO).	34
Şekil 3.4.2.RN3 bileşiğinin 300 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (d-DMSO).	33
Şekil 3.5.1.RN 4 bileşiğinin 300 MHz ^1H -NMR spektrumu (CDCl_3).	38
Şekil 3.5.2.RN 4 bileşiğinin 300 MHz ^{13}C -NMR spektrumu (d-DMSO).	37

TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1. bileşiklerin kimyasal yapıları 5a-f ve 6a-g ve tümör hücre büyümesi üzerindeki engelleyici etkisi.	11
Tablo 2. bileşiklerin kimyasal yapıları 6h-x ve tümör hücre büyümesi üzerindeki engelleyici etkisi	12

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
Δ	Sıcaklık değişimi
IR	Infrared spektrumu
KBr	Potasyum bromür
MASS	Kütle spektrumu
ppm	Milyonda bir kısım
R	Alkil grubu

Kısaltmalar

Ar	Aril grubu
BuONa	Sodyum butoksit
CDCl_3	Dötero kloroform
DMSO	Dimetilsulfoksit
Et	Etil
EtO	Etoksi
Eter	Dietileter
Me	Metil

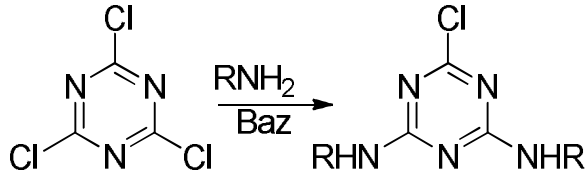
MHz	MegaHertz
ml	Mililitre
Mmol	Milimol
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
TMS	Tetrametilsilan
CC	Siyanür Klorür
RN1	2-((4,6-bis(nonylamino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)ethanol
RN2	2-((4,6-bis(dodecylamino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)ethanol
RN3	N2-(2-chloroethyl)-N4,N6-didodecyl-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine
RN4	N2-(2-chloroethyl)-N4,N6-dinonyl-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine

1.GİRİŞ

1.1.Araştırmaya Giriş

Bu çalışmada 1/ 2,5 mol oranında siyanür klorür ve çeşitli uzun zincirli alkil gruplarına sahip aminler, su ve aseton ortamında reaksiyona tabi tutulmuştur. Bu reaksiyonlar sonucunda siyanür klorür'ün sıcaklıkla bağlantılı olarak nasıl süstitüe olduğu belirlendi.

Reaksiyonlar, ticari alanda temin edilen siyanür klorür ve aminlerle gerçekleştirildi. Bu reaksiyonlar sonucunda çeşitli amin süstitüe 1,3,5-triazinler elde edildi.



Bu çalışmada kullanılan siyanür klorür (CC) olarak kısaltılacaktır. Yine bu çalışmada 1,3,5-triazin halkasının temel kimyasal özelliklerinden ve vermiş olduğu reaksiyonlardan söz edilecektir.

1.2. S-triazinler

Bu başlık altında aşağıda sıralanan başlıklar ele alınacaktır.

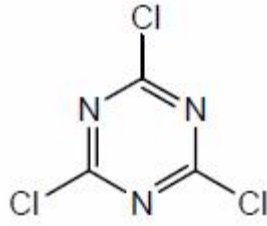
1.s-triazin yapıları ve CC'nin elde metodları

2.s-triazin(1,3,5-triazin) Türevleri

3.s-triazin'lerin uygulama alanları

1.2.1. S-triazin yapıları ve CC'nin elde metodları

1,3,5-triazin, benzen halkasında üç karbonla N atomunun yer değiştirmesi ile oluşan molekülün adlandırılmasıdır.

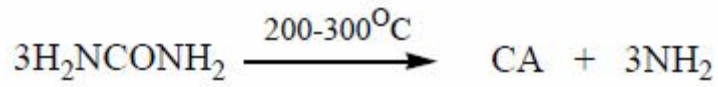


1,3,5- triazin

s-triazinlerin siyanürik klorür olarak adlandırılmasının nedeni, maddenin siyanürik asitten yola çıkarak elde edilmesidir.

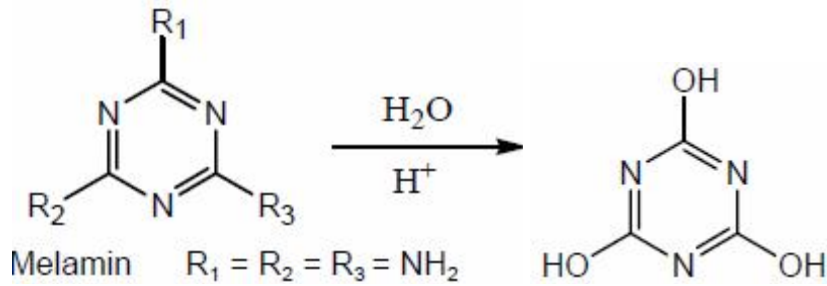


Üre ve triazinin başlangıç maddesi siyanürik asit(Şekil 2) Siyanür asitin elde yöntemlerinden birisi, ürenin diaminizasyonudur.



Üreden siyanürik asit oluşumu

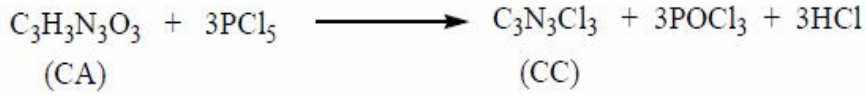
Siyanürik asit'in ticari olarak önemli anlatılan yöntemden hariç bir başka elde ediliş yolu ise; Melamin' in %10-20' lik H₂SO₄ veya HCl çözeltisinde birkaç saat riflaks edilmesiyle elde edilir.



CA'nın oluşum reaksiyonu

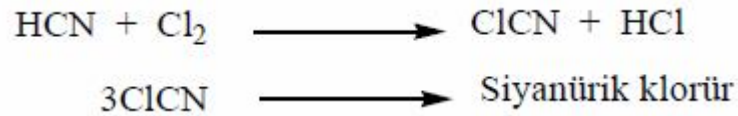
1,3,5-triazini iki farklı yöntemle elde edebiliriz.

1-Siyanürik asit'in fosfor pentaklorür ile reaksiyonunda, siyanür klorür'e(CC) dönüşür.



CA'ten siyanürik klorür oluşum

Siyanürik klorür, asit klorür gibi reaksiyon vermiştir. Aktif Cl içeren N-klorinated bileşiklerinden çok farklıdır. İkinci yöntem, (CC), siyanoklorür'ün polimerizasyon formundan Hazırlanması siyanoklorür, hidrojen siyanidin Cl atomuyla kolaylıkla bu formuna döner.



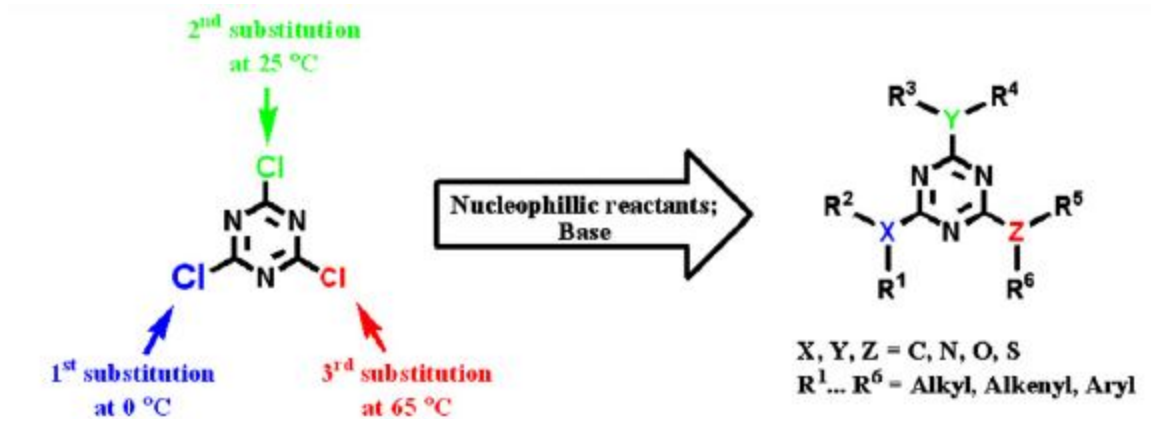
Siyanoklorürden CC oluşma reaksiyonu

Triazin türevlerinin kimyasına bakacak olursak, karbonla yer değiştirmiş olan azot, halka elektronların sayısının artmasına sebep olur.Büyük ihtimalle yüksek rezonans enerjisinin sonucudur.Böylece her azot atomu 2 fazla elektrona sahip s-triazin halkasına sunar.6 bağ yapmış elektron ile 3 pi elektrona sahip olur. s-triazin'in N atomlarından dolayı elektron yoğunluğu benzene göre daha fazladır ve buda kararlılıkta büyük rol oynar. Kimyasal olarak melamin gibi primer amin triazin grupları diazonyum tuzları oluşturmazlar. Siyanürik asitin OH grubu fenol ve naftolün OH grubuna benzemez ve açılması çok zordur (Geldan, 2006).

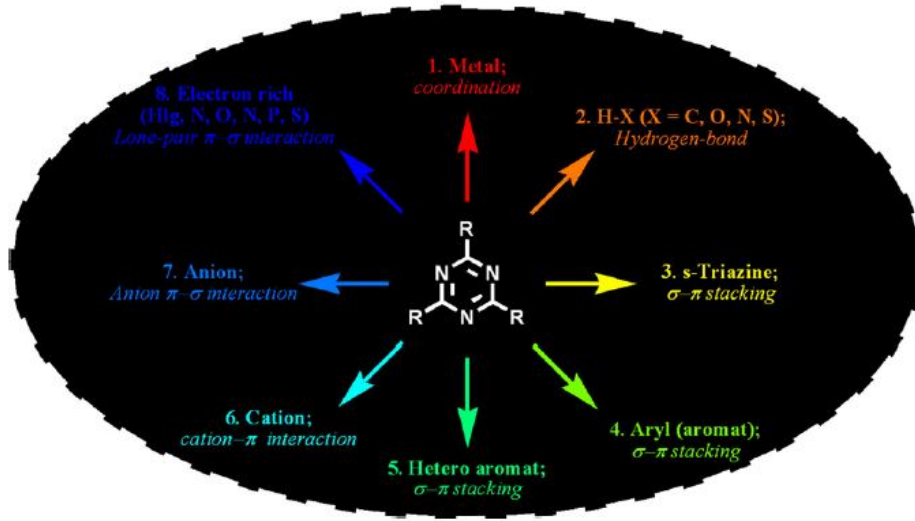
1.2.2. S-triazin türevlerin hazırlanması;kovalent değişkenlikler

S-triazine türevleri,ucuz ve hazır 2,4,6 trichloro-1,3,5-triazin ile kolay hazırlanabilir.Siyanür klorür hazırlanması kolay olan multitopic moleküllerin başlangıç molekülüdür.Nitekim 2,4,6 trichloro-1,3,5-triazin'de her klor atomu herhangi bir nükleofil reaktan tarafından yeri değiştirilebilir.İlk yerdeğiştirme (substitution) reaksiyonu ekzotermiktir.Bu nedenle reaksiyon karışımın sıcaklığı 0 C'de muhafaza

edilir.İkinci klor yerdeğiştirmesi oda sıcaklığında yapılır.Son olarak üçüncü pozisyonu rışlaks altında fonksiyonlu bir çözücüdür.Sonuç olarak ardışık ve çok seçici sıralı aminler,alkoller,tiyollar veya grignard reaktifler tarafından kontrullü bir sıcaklık boyunca 2,4,6 trisubstituted-triazinlerde yerdeğiştirme reaksiyonları sentezi sağlandı.Her yerdeğiştirmede verim %95'si genellikle aşar.Çeşitli çözücüler tetra hidrofur, 1,2dimetoksi,etan,asetonitril ve dietileter kullanılabilir.4-pyridyl,fenil,azcrown veya dipyridylamine gibi birçok R-ornatıklar(substituents) esnek ve basit sentetik yolu ile başarıyla dahil edilmiştir.Ayrıca üç farklı ornatıklara(substituents) tanıtılabilir ve işlevleri polifonksiyonel ligandlar veya malzemeler içerisinde sonuçlanır.Örneęin 'dış kabuk' un sonraki fonksiyonlandırma ve bir köprü ünitesinde birkaç 1,3,5-triazin bağlantısı tarafında kolayca hazırlanabilir.Alternatif olarak,polimerik zincir üzerinden nükleofilik grup zinciri ile üçüncü klorür atomu reaksiyonu bir polimer üzerinden mono yada bifunctional s-triazin türevi devam ettirilebilir(Mooibroek ve Gamez, 2006).



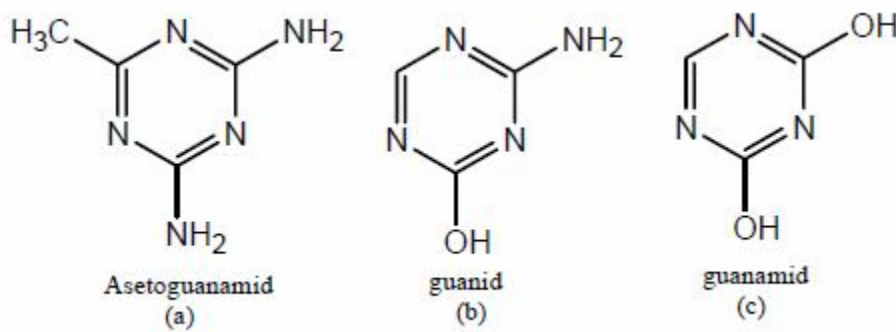
Hazırlık polifonksiyonel s-triazine türevleri diferansiyel reaktivitesi yararlanan 2,4,6-trichloro-1 ,3,5-triazin



S-triazine yüzük, azot yalnız çiftleri; 1-2 içeren Potansiyel supramoleküler etkileşimleri 3-6, heteroaromatic p elektron ve 3-5 ve 7-8, r ana hatları.

1.2.3. S-Triazin (1,3,5-triazin) Türevleri

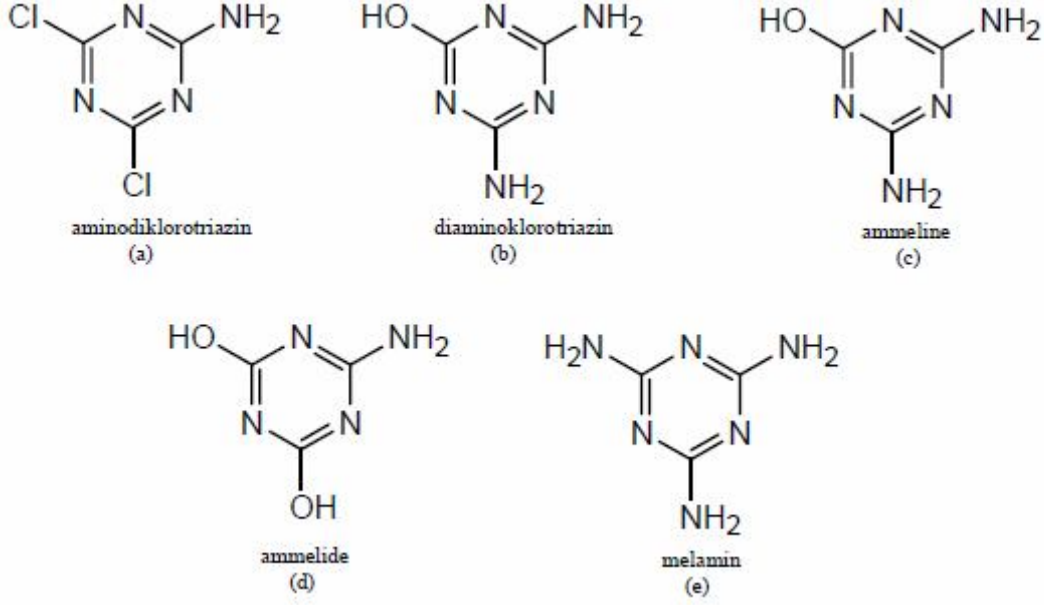
1,3,5-Triazin türevlerinin elde edilmesinde daha çok siyanürik klorür'den yararlanılır. Guanamidler diamino-s-triazinlerdendir. Guanidin tuzlarının ısıtılması ile olur. Guanidin asetat, asetoguanamini verir (şekil a). Guanamindeki amino gruplarının biri yada ikisi de OH ile yer değiştirilebilir. Guanaminler, rezinlerin oluşumundan bileşimin parçası gibi geniş suretle kullanılırlar.



Asetoguanamid, guanid, guanamid

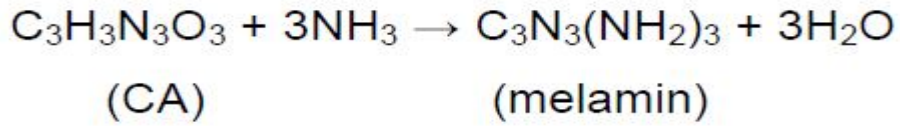
Trisübsütiye s-triazinler genellikle siyanürik klorojenin polimerik formuna dönüştüğü siyanürik klorürden oluşurlar. Siyanürik klorürdeki 3 klor atomunun

reaktiflikleri farklı oranlardadır. Triazinin 1, 2 veya 3 klor atomunun da aynı veya farklı radikallerle yerdeğiştirmesi mümkündür. Bilinen örnekleri aminodiklorotriazin (Şekil a) vediamino klorotriazin (Şekil b).Buna uygun olarak aminodihidroksi ve diaminohidroksi türevleri bulunur. Ammeline (Şekil c) ve ammelide(şekil d) bilinenleridir. S-triazin türevleri



S-triazin türevleri

Melamin (şekil e) trimerik bir siyanamittir. Çoğunlukla disiyanamid'ten hazırlanır. Formaldehitte muamele edildikleri zaman değerli rezin formu oluşturdıkları için gözle görülür bir öneme sahiptir. Siyanürik asit ve amonyağın 350 C ve basınç altında reaksiyonu ile siyanürik asit melamine dönüşür.



CA 'ten melamin eldesi

Melamin, basınç altında ürenin ısıtılmasıyla da hazırlanabilir.



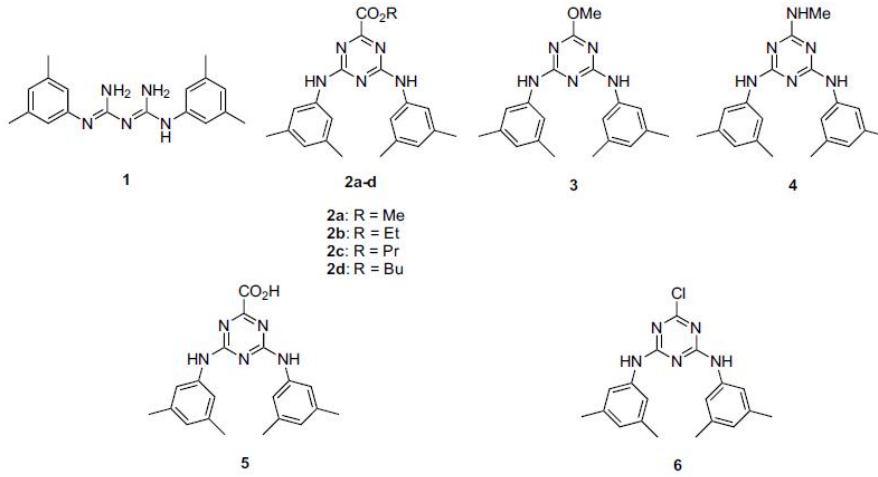
Üre'den melamin eldesi

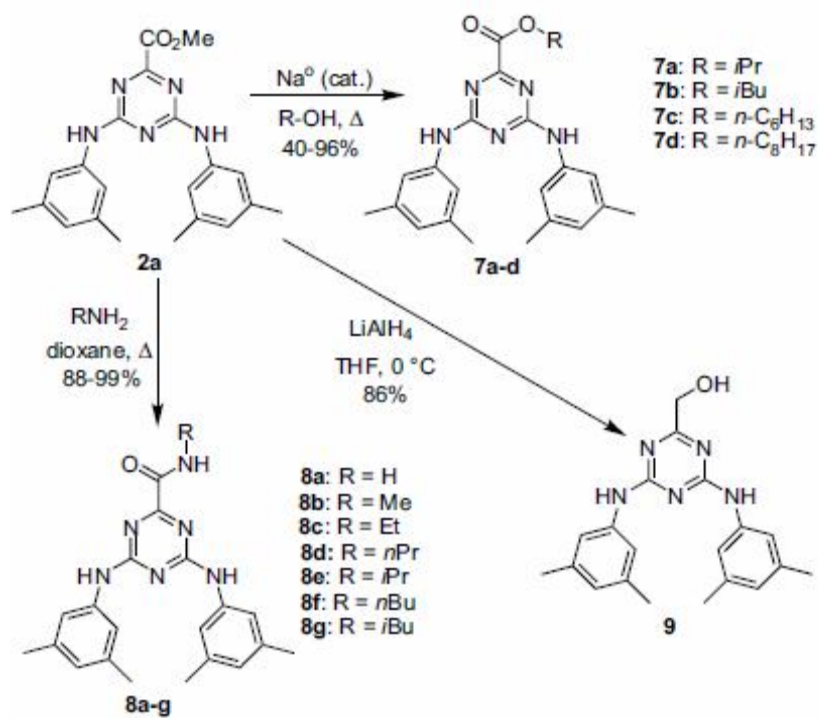
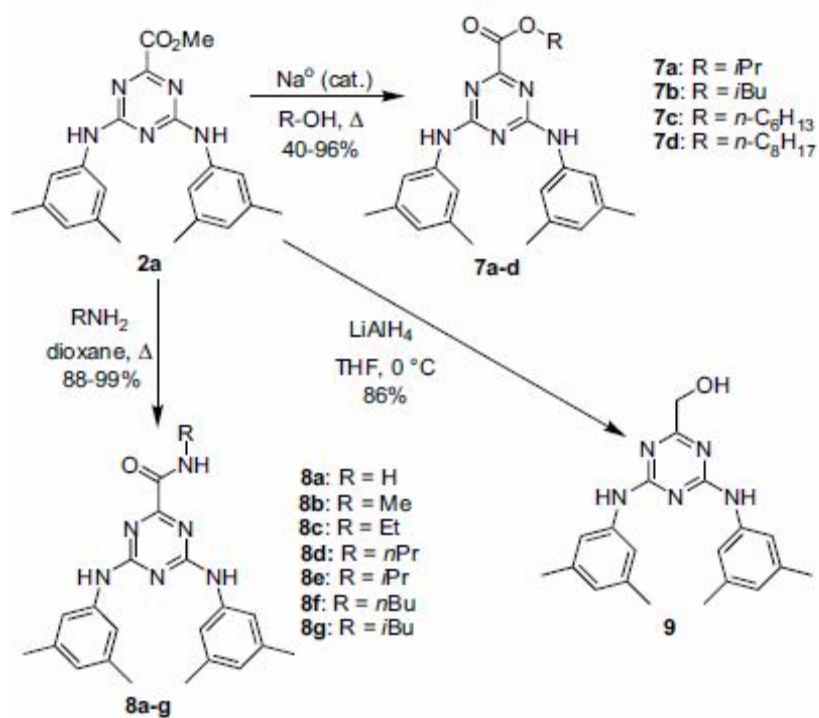
Veya disiyanamidin ısıtılmasıyla



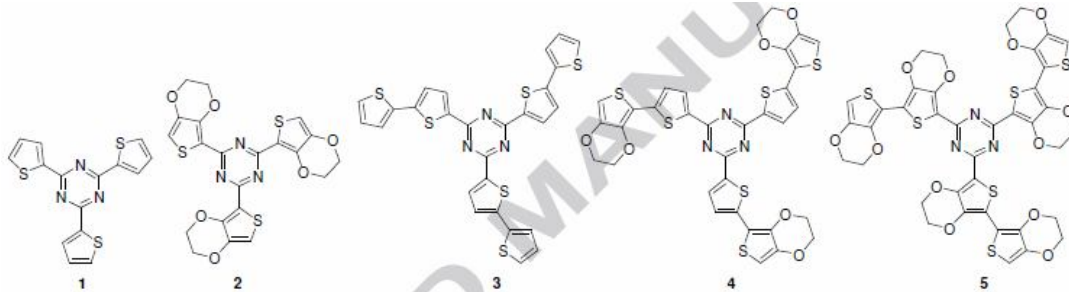
Disiyanamid'ten melamin eldesi

Wuest ve lebel tarafından 2009 yılında cam geçiş sıcaklığı ve cam şekillendirme üzerine bazı grupların 1,3,5-triazin halkasında nasıl etkili olduğu belirlendi. Ayrıca 2-konumda çeşitli fonksiyonel gruplar taşıyan 4,6-bis(mexylamino)-1,3,5-triazinler sentezlendi (Wuest ve Lebel, 2009).

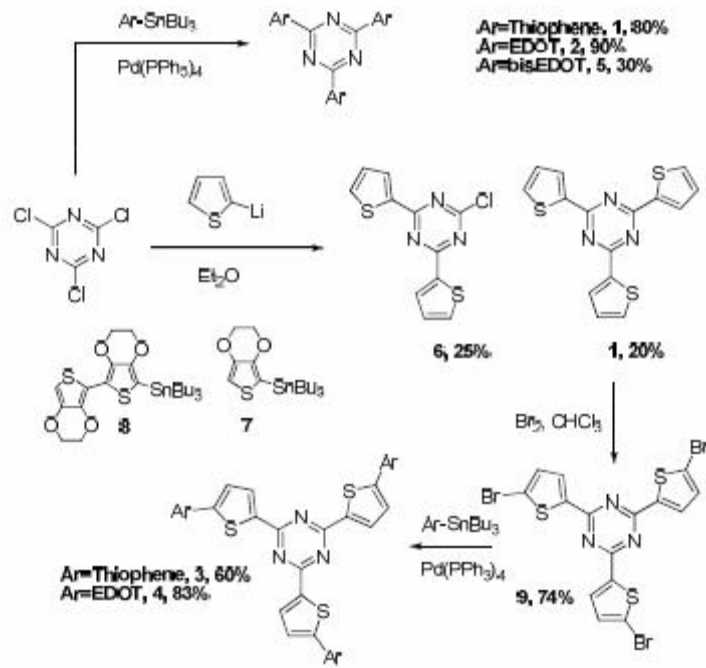




Leriche ve arkadaşları da ‘Star-Shaped’ olarak adlandırılan triazin türevlerini geçiş metallerini kullanarak elde etmişlerdir (Leriche ve ark., 2009).

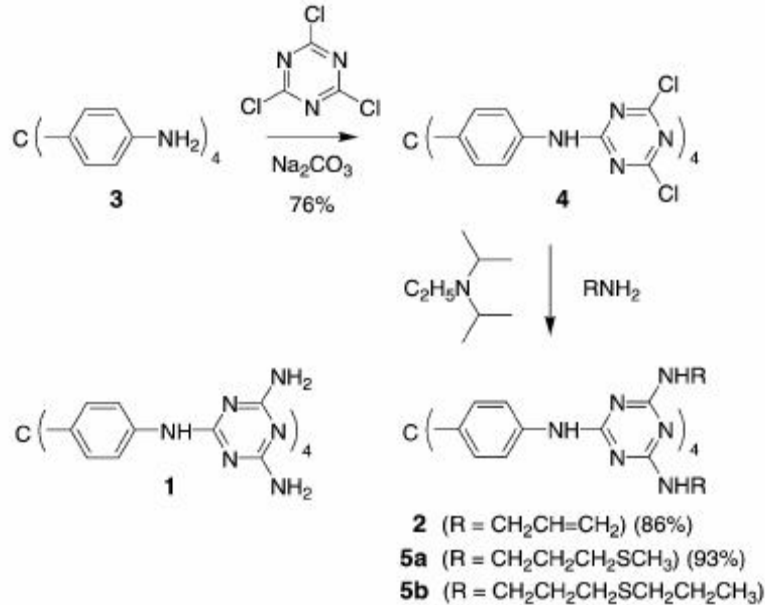


Bileşiklerin Yapıları 1-5



Bileşiklerin Sentezi 1-5

Brunet ve arkadaşları tarafından başlangıç maddesi olarak karbona para pozisyonundan bağlı dört tane anilin grubunun CC reaksiyonu sonucu oluşmuş bir teknomeri sentezlemeyi başarmışlar (Brunet ve ark., 2003).



Tecton 1 ve tecton 2 sentezi ve 5a içinde çözelti

1.2.4. S-triazinlerin Uygulama Alanları

Uzun kristalize olmadan duran camsı faz formu gösteren 1,5-Dimeksillbiguanide ve 4,6-bis(meksilamino)-1,3,5 triazinler; Cam, plastik, gıdalarda, opto-elektronik (OLED ve Fotovoltaik hücreler), nanolitografi ve eczacılık (Amorf ilaç formülasyonları)'da sıralanan geniş bir alanda sık kullanılır. Bu bileşikler içerisinde camsı hal ve cam oluşumunda hidrojen bağı, zayıf ve yetersiz etkileşimde oluşan supramoleküler ve moleküler sınırlayıcı reorganizasyonu tarafından gösterildi.

Triazinlerin geniş biyolojik sahalardaki aktivitelerinden dolayı, geniş kapsamlı olarak üzerlerinde çalışıldı. Erm(eritromisin direnç metilase'dir), VLA-4(antijen-4 olan integrin), anti mikrobik etkileri, antagonizm, östrojen alıcı ayarlaması ve cytotoxic faaliyeti gibi. Hekzametilmelamine (HMM) göğüş akciğer ve yumurtalık kanserine karşı etkili bir madde olarak bulundu. Ayrıca Zheng ve ark.'nın çalışmalarında CC'nin çeşitli türevlerinin tümör hücre uzantılarının büyümesinin üzerine etkileri araştırılmıştır (Zheng ve ark., 2006).

Tablo 1. bileşiklerin kimyasal yapıları 5a-f ve 6a-g ve tümör hücre büyümesi üzerindeki engelleyici etkisi.

Compound	R ₁	R ₂	R ₃	%Inhibition at 10 μ M ^a	
				HT-29	HCT-116
5a				80.5	44.9
5b				NT ^b	NT ^b
5c				74.2	6.9
5d				80.2	NT ^b
5e				5.2	NT ^b
5f				NT ^b	NT ^b
6a				90.5	48.7
6b				68.6	NT ^b
6c				88.4	20.1
6d				87.1	10.1
6e				50.0	NT ^b
6f				75.3	15.7
6g				85.0	81.3

Değerler ortalama üç saptamalar ve sapma anlamına <ortalama değerinin% 10

NI, inhibisyonu olmayan.

Tablo 2. bileşiklerin kimyasal yapıları 6h-x ve tümör hücre büyümesi üzerindeki engelleyici etkisi

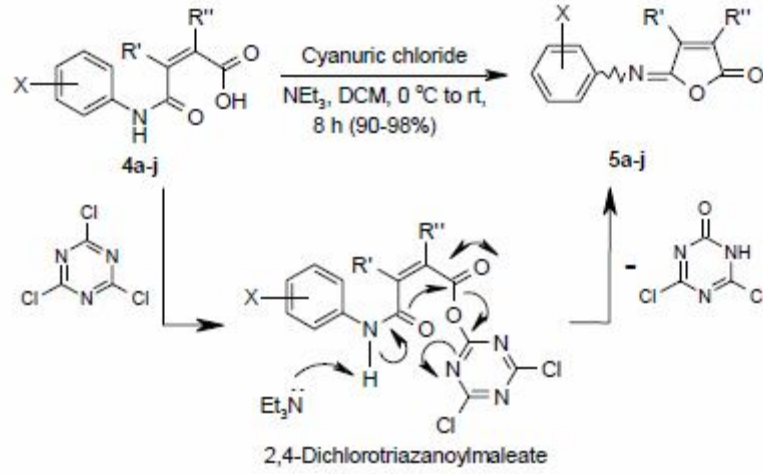
Compound	R ₁	R ₂	R ₃	%Inhibition at 10 μ M ^a	
				HT-29	HCT-116
6h				87.1	51.7
6i				89.7	77.7
6j				90.0	60.1
6k				87.3	63.4
6l				100	81.4
6m				89.3	78.3
6n				87.4	82.6
6o				76.4	84.7
6p				87.5	64.1
6q				80.4	96.2
6r				87.8	85.8
6s				80.6	53.3
6t				82.3	NI ^b
6u				85.5	62.0
6v				54.1	71.1
6w				81.4	79.2
6x				83.2	69.0

Değerler ortalama üç saptamalar ve sapma anlamına <ortalama değerinin% 10

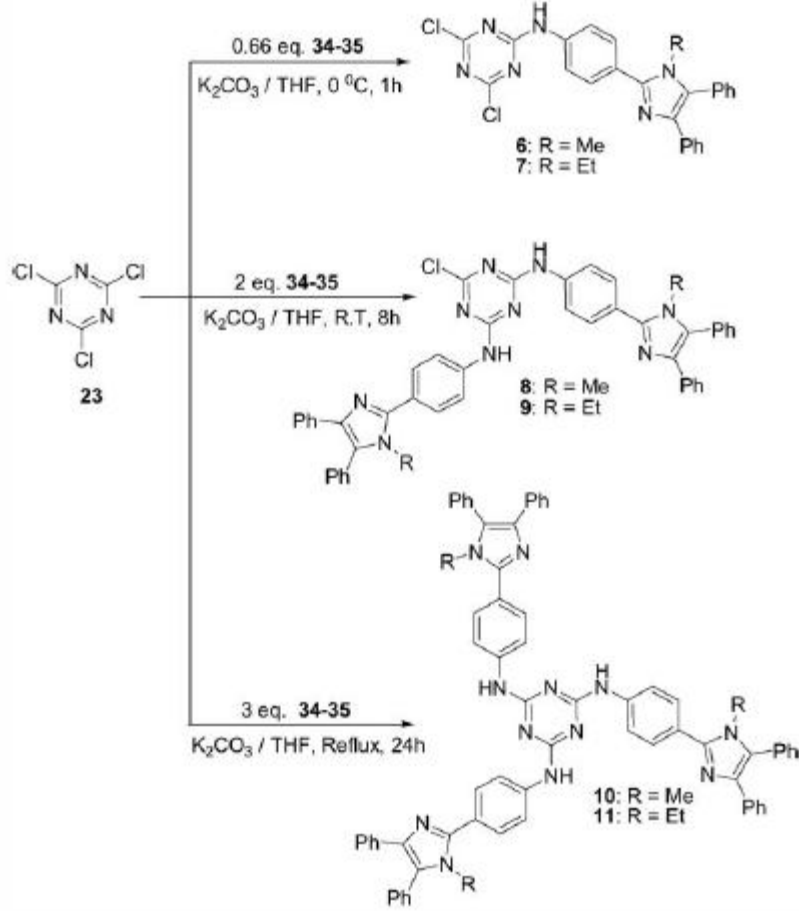
NI, inhibisyonu olmayan. Kondensasyon ürünleri sıcakta sertleşen, yarı saydam, erime, kokusuz, tatsız ve kolayca renklendirilebilen bir yapıya sahiptirler. Plastikler; eritilebilme ve kalıba dökülebilme özelliklerinden dolayı çeşitli amaçlarla geniş bir çalışma alanında kullanılabilirler. Ayrıca, metilol melaminler, cambezi içerisine emdirilerek üzerine çok sert yapıda termal ve kimyasal olarak dirençli tabakalar oluşturulabilmesi için polimerleştirilebilirler. Bu rezinler, pigment ve renkli lakların, iyon değiştirme rezinlerin, paklama inhibitörleri, yüzdürme reaktifleri, mikrop öldürücüler, zımpara (aşındırıcılar) ve yüzey aktif maddelerin bağlanması amacıyla boyama ve baskı uygulamalarında kullanılır. Elektrik endüstrisinde de kullanım alanı oldukça geniştir. Bu ürünler, çok iyi ısı ve ark direncine sahip olmaları nedeniyle yalıtım kaplayıcılar, çevirici dilimler (commutator segments), tel kaplayıcılar olarak kullanılırlar.

Kâğıt endüstrisinde melamin-formaldehit polimerleri çeşitli yöntemlerle modifiye edilen ve torba, harita, havlu ve yiyecek paketlemede kullanılan kâğıdın nem gücünü olağanüstü artırır. Melaminin formaldehit ile yaptığı kondensasyon ürünlerinin alkol, asit, amin ve dolgularla birleşimi genel marangozluk işlerinde, kontraplak üretiminde, kâğıt ürünlerinde, asbes ve alçıda yapıştırıcı ve bağlayıcı olduğundan önemlidir. Bu ürünler araba lastiklerinde güçlü ve kimyasal dayanıklı yapıştırıcıların gerektiği yerlerde kullanılırlar.

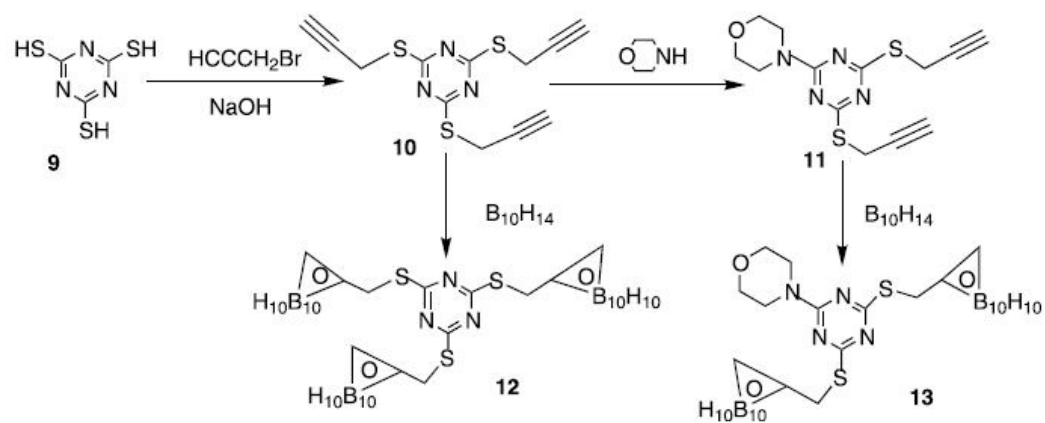
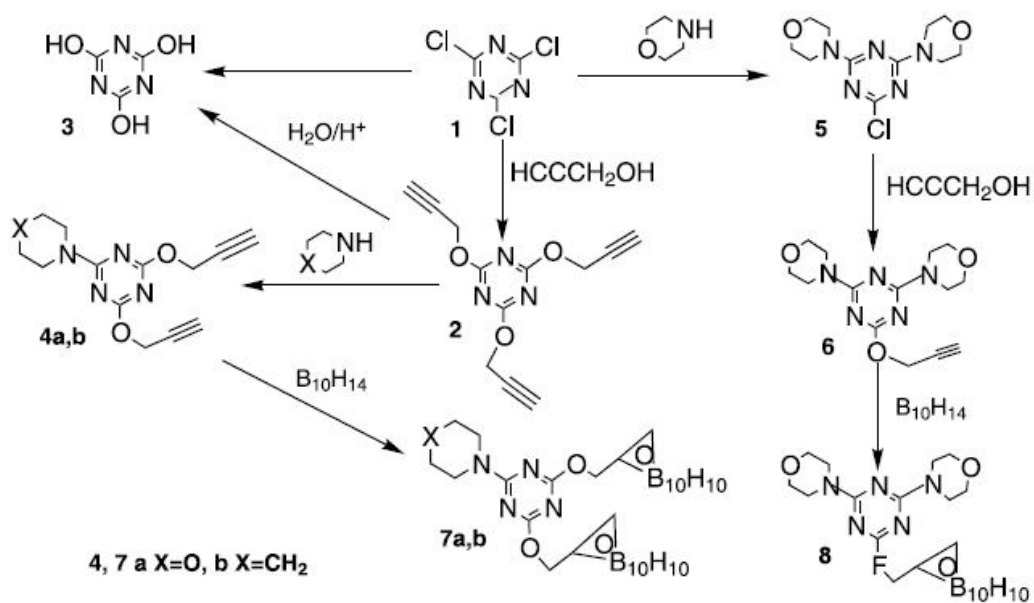
2005 yılında Haval ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar neticesinde CC'nin halkalandırma üzerine iyi bir reaktif olduğu tespit edilmiştir. Siyanürik klorür daha önce birkaç organik bileşiğin türünde, su çekme faktörü olarak kullanıldı. Sırasıyla İmidler veya isoimidler baskın oluşumların sonuçları iyi bırakarak amid gruplarının ağır basan proton ayrılması yapılarına veya karboksilik hidroksil grubuna dönüşür. Bu doğrultuda, gerekçeli bir karşılaştırma ile asit anhidritler, asit klorür, ketenler, karbondiimidler ve en iyi su çekme faktörleri, isomaleimid ürünlerini kinetik kontrolle elde etmişlerdir (Haval ve ark., 2005).



Srinivas ve arkadaşları,2006 yılında yayınladıkları makaleden s-triazin farmokoloji üzerine çalışmalar yapmışlardır. Patojen'in(Hastalık yapan mikrop) direncinin gelişmesiyle,çok etkili bilinen antibiyotiklerin bile etki alanları azalır.Birçok grup kendi içinde antibakteriyel direnç sorunlarını çözmeye çalışır.Geliştirilmemiş antibakteriyel grupların hareketleri üzerinde olası uzun vadeli çözüm hedefleri geliştiriliyor.Bu bilgiler ışığında tıp alanında çalışan kimyagerler için, antimikrobiyallerin tasarımı ve sentezi geniş,etkili bir alandır.Bu bağlamda,s-triazin türevleri antiprozoallar gibi antikanser, estrogen reseptör modülatörleri; antimalaryaller, bağımlı siklin kinaz inhibitörleri ve kimyasal antiviraller göçlü biyolojik aktivitelerdir.Kuvvetli antimikrobiyal aktiviteleri s-triazin türevleri içinde bulunduğu tesbit edilmiştir (Srinivas ve ark.,2006).



Geliştirilmiş BNCT (Bor nötron kanser tedavisi) terapisindeki lazım olan bor içerikli tümör dokularının taşınması ve biriktirilmesi süre gelen sorundur. Triazinleri heterosiklik bor parçaları taşıyıcısı olarak kullanmak avantajlıdır. Bu bileşikler piridin antimetabolites olarak hareket ederler ve kanser hücrelerinde birikirler. S-triazinler ayrıca kansere karşı ilaç olarak da incelenmektedir. 2,4,6-tripropargyloxy-1,3,5 triazin çalışma sentezlerinde siyanür klorürde propargul alkol'un asetondaki alkali ile etkileşimi gerçekleştirildi (Azev ve ark., 2003).



1.3. Araştırmanın Amacı

1,3,5 Triazin türevleri uzun zamandır biliniyordu. Yaygın olarak kullanım alanı tıbbi ilaçlarda, tekstilde, plastik ve kauçuk (lastik) alanındadır. Bunun yanında zirai ilaçlarda, boya maddelerinde, optik beyazlamada, yüzeyleri etkin olarak temizleyen şirketlerde kullanılır. Kimya alanında bu bileşikler üzerinde yoğun olarak çalışılmış ve birçok araştırmanın konusu olmuştur.

Geliştirilen önemli metodlar olmasına rağmen maddelerin hazırlanması sorun oluşturuyor. Modern sentetik organik kimya içerisindeki başlıca sorunlar; ürünlerde zehirli (toksik) ayırıcıları önleme, seçicilik, yumuşaklık ve verimliliğin geliştirilmesidir. Bu bakımdan organik sentezde yeni 1,3,5-triazin türevlerinin geliştirilmesine çok önem verilmiştir.

S-triazin türevlerinin geniş kullanım alanlarının tümü; 2,4,6 mono, di ve tri sübstitüe, simetrik ve simetrik olmayan farklı bileşikler taşıyır. Bu bileşikler elde etmek için en iyi ayırıcı Siyanür klorür'dür. Çünkü klor atomu nükleofillere doğru reaktivler. Aynı zamanda siyanür klorür ticari olarak da önemli bir yere sahiptir. Ucuz bir ayırıcıdır. Uygulama alanı da fazladır. Bu incelemeler içerisinde, yeni 2,4,6 türevlerinin sentezi 1,3,5-triazin ile birlikte siyanür klorür uygulama alanları ve türevleriyle, çeşitli sentetik dönüşümlerden bahsedeceğiz. Çünkü sadece uygulama alanlarıyla ilgili son zamanlarda yapılan yayınlar, sunumlar bu alan içerisinde büyük yankı uyandırdı (Blotny, 2006).

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler, analitik saflıkta olup, Merc, Aldrich, Sigma ve Fluka gibi firmaların ürünleridir. Bu maddelerden siyanür klorür, heptilamin, hekzil amin, nonil amin, oktilamin diğer reaksiyonlarda kullanılan temel kimyasal maddelerdir.

Ayrıca, saflaştırma işlemlerinde ve organik preparatların hazırlanmasında, preparatif organik kimyada çözücü olarak kullanılan her türlü organik çözücü denenmiş ve kullanılmıştır.

2.1.2. Deneylerde faydalanılan araç ve cihazlar

Deneylerde kullanılan araç ve cihazlar aşağıda belirtilmiş olup, bu cihazlardan gerektiği yerlerde faydalanılmıştır.

- UVP Mineralight UVGL-58 marka UV lambası (254-366 nm)
- Bibby Rotary Evaporatör RE 110 marka rotavapor
- Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı
- Millipore marka vakum pompası
- Mido/2/AL marka etüv (0-250°C)
- Nüve FN 300 marka etüv (0-250°C)
- DC Alufolien Kieselgen 60 F 254 merk TLC levhaları
- Chiltern Hotplate Magnetic Stirrer HS 31 marka manyetik ısıtıcılar.

Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde;

-ASR 18 YUICH

-ASR 18 YUICH (H 1)

Elementel analizleri ise;

-Carlo-Erba EAGER 200 marka elementel analiz cihazıyla alınmıştır.

2.2. Yöntem

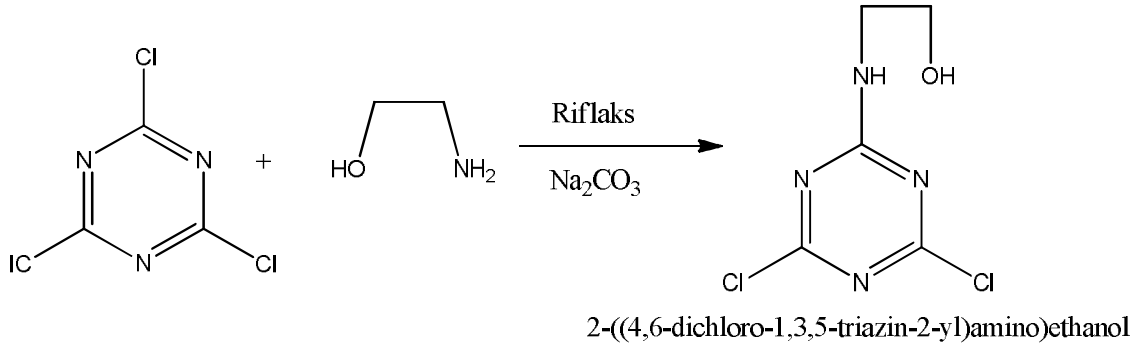
Yaptığımız çalışmada sentezleri gerçekleştirilen bileşiklerin bir kısmı, gerek sentezlenen bileşik gerekse reaksiyon yönünden yeni olduklarından, bunlar için gerekli sentez yöntemleri çeşitli denemeler sonucunda ortaya çıkarılmıştır. Preparatif çalışma metotları dahilinde, kimyasal reaksiyonların verimi ve hızı üzerinde etkili olan sıcaklık, zaman, konsantrasyon, kullanılan çözücü ve reaksiyona giren maddelerin yapısı gibi etkenler göz önünde bulundurularak, en uygun reaksiyon şartları bulunmaya çalışılmıştır. Bunun için her reaksiyonda, ksilen, toluen, benzen, asetik asit, alkol vs. gibi değişik çözücüler kullanılarak, sıcaklık ve zaman taramaları yapıldı. Reaksiyonun gidişi TLC ile takip edildi. Her türlü ortamda çalışılmasına rağmen sonuç alınamayan denemeler de oldu.

Sentezlenen bileşiklerin yapı aydınlatılmasında ise, elementel analiz, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarından faydalanılmıştır. Bu spektroskopi cihazlarından elde edilen spektrumların yorumlanması ile organik bileşiklerdeki fonksiyonel grupların tespit edilmesi ve yapılarının aydınlatılması işlemleri yapılmıştır. Elde edilen spektrumların yorumlanarak değerlendirilmesinde korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplar kullanılmıştır .

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

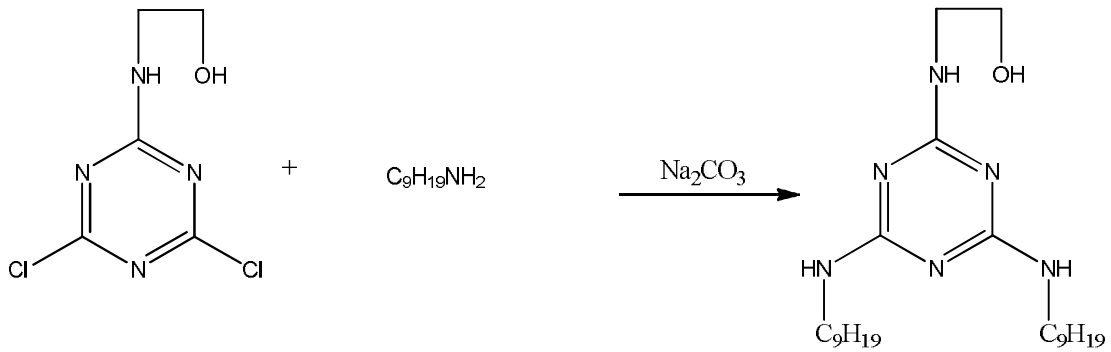
3.1. 2-((4,6-dichloro-1,3,5-triazin-2-yl)amino)ethanol Sentezi

Bir beher içerisinde 1,84gram siyanür klorür 0,6 gram Etanolamin buzlu-su ortamında bırakıldı. Üzerine bir beherde suda çözülmüş 0,53gram Na_2CO_3 ilave edilir. 7 saat karıştırıcı yardımıyla buz banyosunda (0°C 'da) dönderilir. Elde ettiğimiz maddeyi kroze yardımıyla süzeriz. Kroze içerisinde kalan maddeyi bir balonda sabit sıcaklıkta (60°C - 70°C) aseton içerisinde rıflaks ettiririz. Çözeltimizi süzgeç kağıdından geçirerek kristallendiririz.



3.2. 2-((4,6-bis(nonylamino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)ethanol (RN1) Sentezi

1.21 gram maddeyi, 2.7mmol Nonyalmine ile suda çözülmüş 0.625gram Na_2CO_3 ile birlikte aseton ortamında balona alındı. 72 saat ($60-65^\circ\text{C}$)’de sabit sıcaklıkta rıflaks ettirdi. Kroze yardımıyla süzöldü. Eter de kristallendirildi. TCL’de yürütöldü. Saf çıktı. Erime noktası 90°C tespit edildi.



Bilesigin yapısı elementel analiz, IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları (Sekil 3.1.1–3.1.2-3.1.3) yardımıyla aydınlatılmış olup tezin bulgular kısmında yer almaktadır. Elementel analiz sonuçlarından da anlaşılabacağı gibi sentezlenen bu bilesiginin kapalı formölünün $\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{H}_6\text{O}$ şeklinde olduğı tespit edilmiştir.

2-((4,6-bis(nonylamino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)ethanol bilesiginin ^1H -NMR (d-DMSO) Spektrumu (Şekil 3.5.2) incelendiğinde; $\delta=0,9$ ppm’deki pik metil (CH_3) sinyalinde kaynaklanır. $\delta = 1.2-1.6$ ppm’de görölen pikler CH_2 protonlarından kaynaklanan sinyallerdir. $\delta = 3,1-3,8$ ppm’de görölen pik başka bir CH_2 grubu protonlarından kaynaklanır. $\delta = 3,9$ ppm deki pik NH grubu protonlarından kaynaklanmaktadır. $\delta=4,1$ ppm ‘deki pik OH protonlarından kaynaklanmaktadır.

RN1 bilesiginin ^{13}C -NMR spektrumu (Sekil 3.1.2) incelendiğinde $\delta=166$ ppm’de gözlenen sinyal 2. ve 6. halka karbonlarına, $\delta = 159$ ppm’de gözlenen sinyal ise halkadaki C-4 karbonunu işaret eder. $\delta = 43$ ppm’de gözlenen pikler NH-CH_2 -

CH₂OH grubundan kaynaklanan sinyaldir. $\delta = 60.92$ ppm aralığında görülen sinyaller ise NHCH₂-CH₂-OH sinyalleridir. $\delta = 40,50-39,94$ ppm bileşiği NH-(CH₂) sinyalleridir. $\delta = 33,72-14,41$ ppm deki pikler ise yine CH₂ gruplarından kaynaklanan sinyallerdir.

RN1 bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde ,3.411 cm⁻¹'de gözlenen pik NH titreşimlerine, 3.200 cm'deki geniş band OH titreşimlerine,1610-1620 cm'deki pikler C=N titreşimlerine yorumlanabilir.2970 ve 2880 cm'deki pikler ise alifatik titreşimlerine yorumlanabilir.

NA8_1H



Current Data Parameters
NAME NA8_1H
EXPNO 2
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20100227
Time 10:34

INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-

PULPROG zg
TD 32768

SOLVENT DMSO

NS 16

DSH 6172.839 Hz

HF2RES 0.188380 Hz

AQ 2.6542580 sec

RG 11.3

DW 81.000 usec

DE 28.00 Ksec

TE 1.0000000 sec

DELTA 0.0000000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

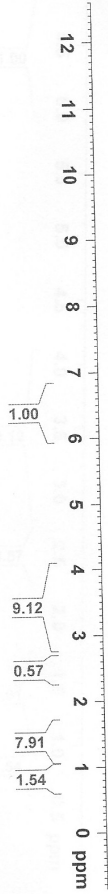
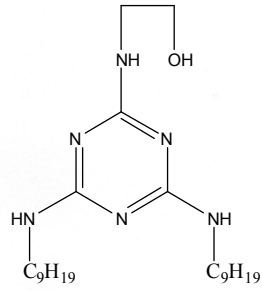
RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec

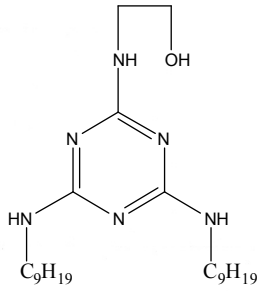
RGPRST 0.01500000 sec

RGPRST 0.01500000 sec



NA8_13C_Decoupled

166.19
166.03



60.92
43.17
42.09
40.77
40.50
40.22
39.94
39.66
39.38
39.11
38.77
38.42
38.16
37.81
37.46
37.11
36.76
36.41
36.06
35.71
35.36
35.01
34.66
34.31
33.96
33.61
33.26
32.91
32.56
32.21
31.86
31.51
31.16
30.81
30.46
30.11
29.76
29.41
29.06
28.71
28.36
28.01
27.66
27.31
26.96
26.61
26.26
25.91
25.56
25.21
24.86
24.51
24.16
23.81
23.46
23.11
22.76
22.41
22.06
21.71
21.36
21.01
20.66
20.31
19.96
19.61
19.26
18.91
18.56
18.21
17.86
17.51
17.16
16.81
16.46
16.11
15.76
15.41
15.06
14.71
14.36
14.01
13.66
13.31
12.96
12.61
12.26
11.91
11.56
11.21
10.86
10.51
10.16
9.81
9.46
9.11
8.76
8.41
8.06
7.71
7.36
7.01
6.66
6.31
5.96
5.61
5.26
4.91
4.56
4.21
3.86
3.51
3.16
2.81
2.46
2.11
1.76
1.41
1.06
0.71
0.36
0.01



Current Data Parameters
NAME NA8_13C_Decoupled
EXNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20100129

Time_ 13.47

INSTRUM 5 mm PABO BB-

PROBHD zgpg30

PULPROG zgpg30

TD 65536

SOLVENT DMSO

NS 2931

DS 4

SWH 17985.611 Hz

FIDRES 0.27439 Hz

AQ 1.8219508 sec

RG 13004

DE 27.800 usec

TE 296.2 K

DELTA 2.0000000 sec

DELTA 0.0300000 sec

DELTA 1.8999998 sec

DELTA 0.0000000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

DELTA 0.0150000 sec

200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 0 ppm

PC

CB

SSB

WDW

EM

SI

SF

75.4677490 MHz

1.00 Hz

1.00

1.00

1.00

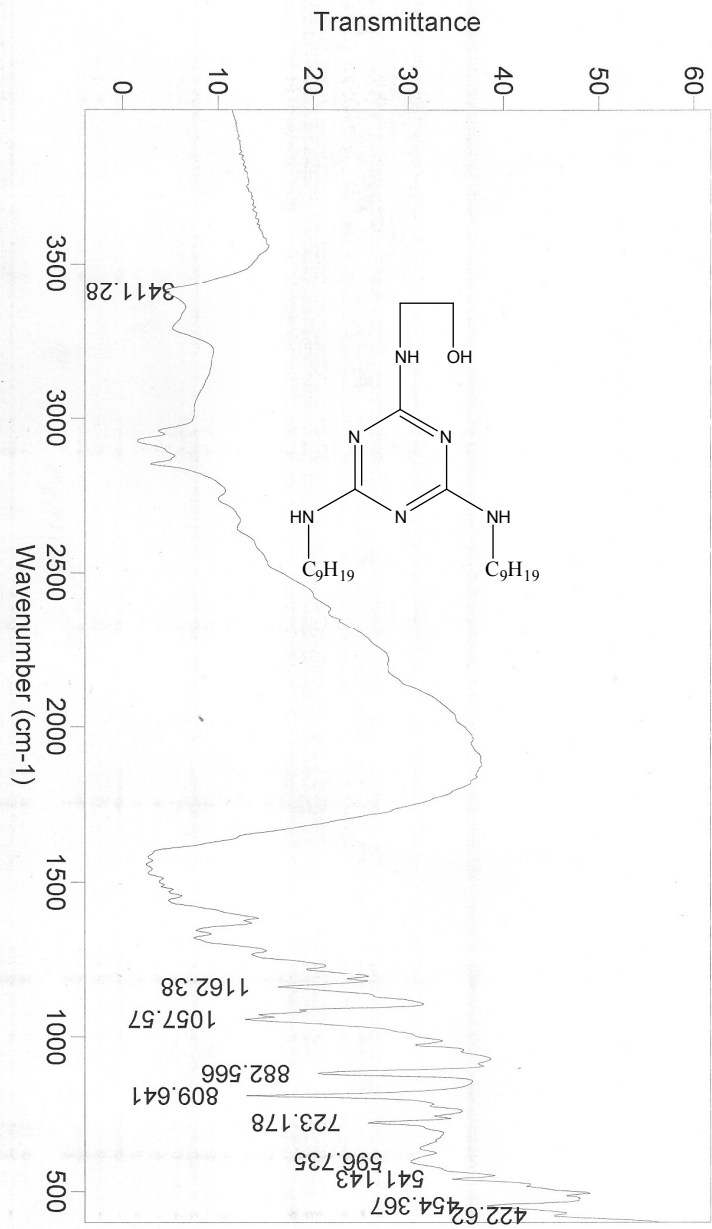
1.00

1.00

1.00

1.00

1.00

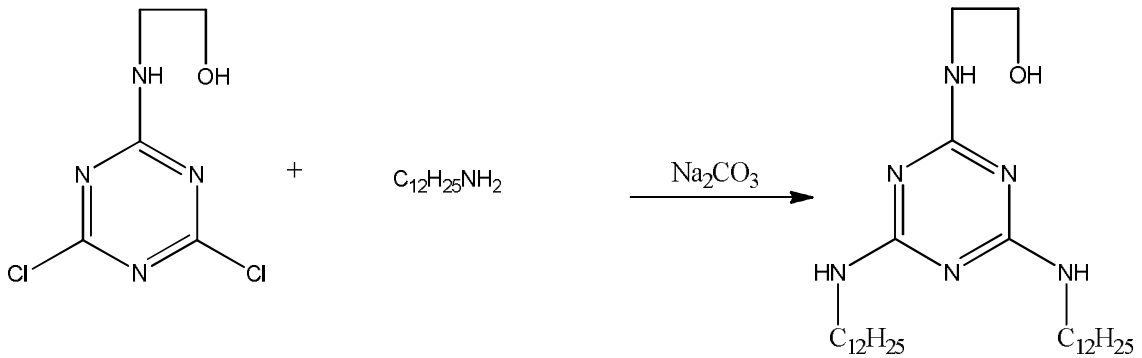
Bio-Rad Win-IR

File # 1 = N67
Number of Scans: 16
Comment: Bio-Rad FTS

View Mode: Peaks
09.12.2009 10:41 Res=8cm⁻¹

3. 3. 2-((4,6-bis(dodecylamino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)ethanol (RN2) Sentezi

0.91gram maddeyi,1.71 gram Dodecylamine ile suda çözülen 0,47gram Na₂CO₃,aseton ortamında balona alındı. Sabit sıcaklıkta(60-65⁰C)'de 96 saat rıflaks ettirildi. Kroze yardımıyla süzöldü.Eter'de kendisine getirildi.Çözelti attırıldı.Etilalkol'de kristallendirildi. TCL'de yürütöldü. Saf çıktı.Erime noktası 72⁰C tespit edildi.



Bilesigin yapısı elementel analiz, IR, 1H-NMR ve 13C-NMR spektrumları (Sekil 3.2.1–3.2.2-3.2.3) yardımıyla aydınlatılmış olup tezin bulgular kısmında yer almaktadır.Elementel analiz sonuçlarından da anlaşılacığı gibi sentezlenen bu bilesiginin kapalıformölünün C₂₉H₅₈N₆O şeklinde olduğu tespit edilmistir.

Bilindiğı üzere IR spektroskopisi teknigi yardımı ile temel titresim frekansları IR bölgesinde olan organik bilesiklerin fonksiyonel grupları belirlenebilir ve yapıları hakkındabazı ön bilgiler elde edilebilir (Willard ve ark., 1981). KBr disk teknigi ile alınanspektrumların degerlendirilmesinde, IR korelasyon tabloları ve bazı yardımcı kitaplardan yararlanılmıştır (Willams ve Fleming, 1975; Schwetlick ve ark., 1973).

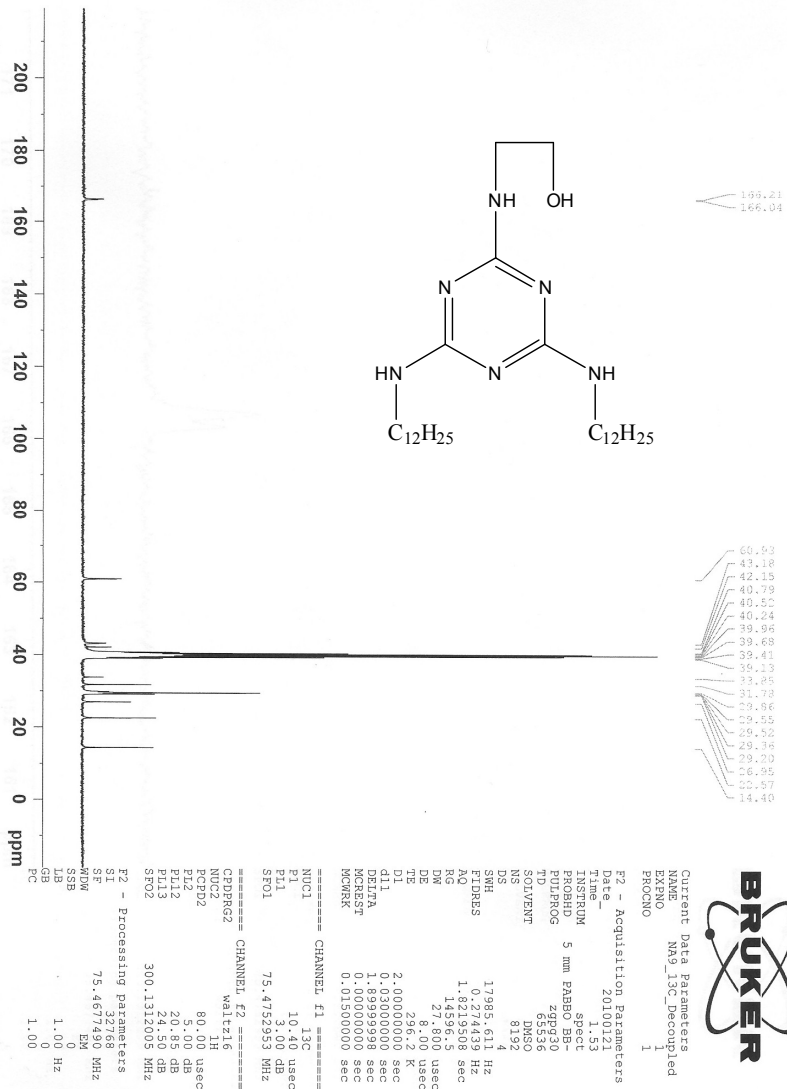
2-((4,6-bis(dodecylamino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)ethanol bilesiginin H-NMR (d-DMSO) Spektrumu (Şekil 3.5.2) incelendiğinde; δ=0,9 ppm'deki pik metil (CH₃) sinyalinde kaynaklanır. δ=1,2–1,6 ppm'de görölen pikler CH₂ protonlarından kaynaklanan sinyallerdir. δ=2,5ppm'de görölen pik yine başka bir CH₂ grubu protonlarında kaynaklanır. δ=3,2–3,7 ppm başka bir CH₂ grubu protonlarından

kaynaklanmaktadır. $\delta=4,0$ ppm'deki pik NH protonlarından kaynaklanmaktadır. $\delta=6,2$ ppm'deki pik OH protonundan kaynaklanır.

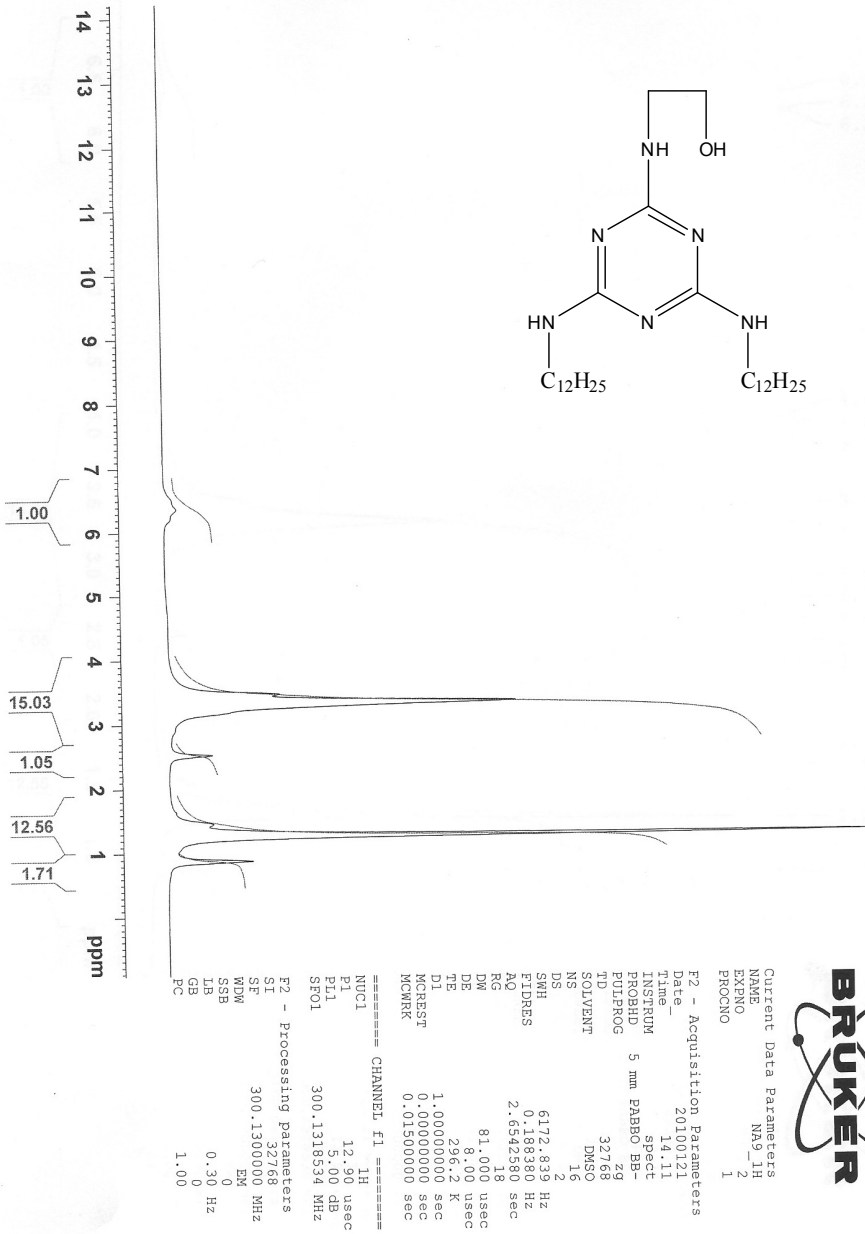
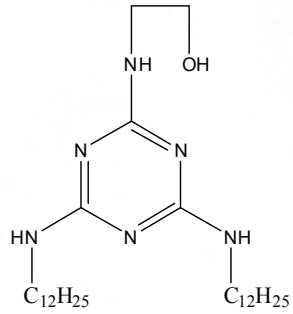
RN2 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu (Sekil 3.1.2) incelendiğinde $\delta=166,04$ ppm'de gözlenen sinyal, 2. ve 6. halka karbonlarına $\delta=158$ ppm'de gözlenen sinyal ise halkadaki C-4 karbonunu işaret eder. $\delta=14,40\text{--}33,85$ ppm'de gözlenen pikler CH_3 ve CH_2 karbonlarından kaynaklanan sinyallerdir. $\delta=42,15\text{--}60,93$ ppm aralığında görülen sinyaller ise CH_2 karbonlarının sinyalleridir.

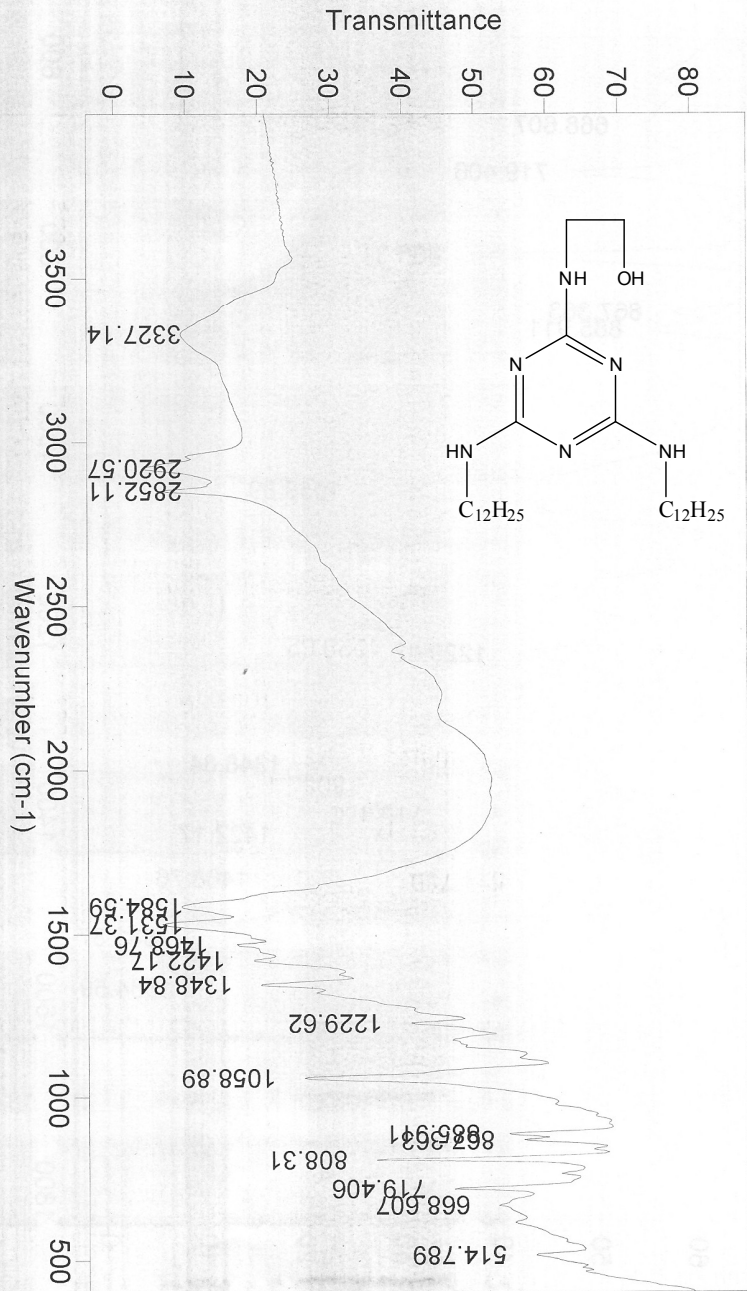
RN2 bileşiminin IR spektrumu incelendiğinde 3327 cm^{-1} 'de gözlenen pik NH titreşimlerine, 3500 cm^{-1} 'deki geniş band OH titreşimlerine, $2852\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler alifatik titreşimlerine yorumlanabilir. $1531\text{--}1584\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise C=N titreşimlerine yorumlanabilir.

NA9_13C_Decoupled



NA9_1H



Bio-Rad Win-IR

File # 1 = N75

Number of Scans: 16

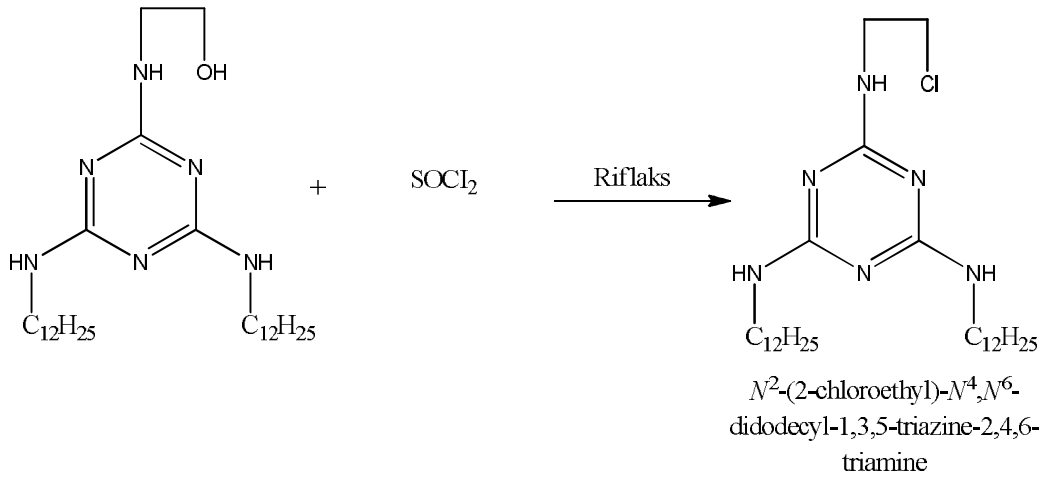
Comment: Bio-Rad FTS

View Mode: Peaks

09.12.2009 15:24 Res=8cm-1

3.4. N2-(2-chloroethyl)-N4,N6-didodecyl-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (RN3)Sentezi

60⁰C’de sabit sıcaklıkta geri soğutucu altında ısıtıldı. Çözücü evaporatörde attırıldı. Oluşan jel eter’e alındı ve eter’de kendine gelen katı madde etil alkol’de kristallendirildi. TLC’de yürütüldü.Saf çıktı. Erime noktası 272⁰C çıktı.



Bilesigin yapısı elementel analiz, IR, 1H-NMR ve 13C-NMR spektrumları (Sekil 3.3.1–3.3.2-3.3.3) yardımıyla aydınlatılmış olup tezin bulgular kısmında yer almaktadır.

Elementel analiz sonuçlarından da anlaşılabacağı gibi sentezlenen bu bilesiğinin kapalı formülünün C₁₇H₃₄N₆O şeklinde olduğu tespit edilmistir.

N2-(2-chloroethyl)-N4,N6-didodecyl-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine bilesiğinin H-NMR’ları (d-DMSO) Spektrumu (Şekil 3.5.2) incelendiginde ; δ=0,9 ppm’deki pik metil (CH₃) sinyalinden kaynaklanır. δ=1,1–1,6 ppm’de görülen pikler CH₂ protonlarından kaynaklanan sinyallerdir . δ=2,5 ppm’de görülen pik yine başka bir CH₂ grubu protonlarından kaynaklanır. δ=3,2–3,8 ppm başka CH₂ grubu protonlarından kaynaklanmaktadır . δ=4 ,1 ppm ‘deki pik NH protonlarından kaynaklanmaktadır.

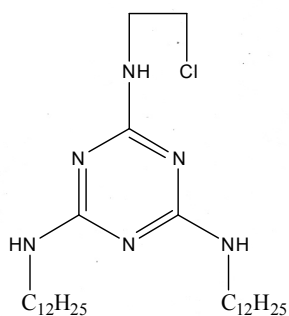
RN3 bilesiğinin 13C-NMR spektrumu (Sekil 3.1.2) incelendiginde δ=163 ppm’de gözlenen sinyal 2. ve 6. halka karbonlarına δ=159 ppm’de gözlenen sinyal ise

halkadaki C-4 karbonunu işaret eder. $\delta=14,42-31,73$ ppm'de gözlenen pikler CH_3 ve CH_2 karbonlarına ait sinyallerdir. $\delta=42,85-46,63$ ppm aralığında görülen sinyaller ise CH_2 karbonlarının sinyalleridir.

RN3 bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinden, 3120 ve 3200 cm^{-1} 'de aralığında gözlenen pikler NH titreşimlerine, 2851 ve 2920 cm^{-1} 'deki pikler alifatik titreşimlerine, 1630-1675 cm^{-1} 'deki pikler C=N titreşimlerine yorumlanabilir.

NAME Nail_13C_Decoupled

163.92
159.00
157.56
153.80
153.22



46.62
44.85
44.51
44.35
43.33
42.13
42.09
42.73
42.55
41.60
41.33
40.81
40.53
40.25
39.97
39.69
39.41
39.14
31.73
29.40
29.25
29.13
29.05
29.01
27.78
26.62
26.55
26.31
22.95
14.42



Current Data Parameters
NAME Nail_13C_Decoupled
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20100125
Time 16.43

INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO BB-
PULPROG zgpg30

TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 8192

DS 4
SWH 17985.611 Hz
FIDRES 0.274439 Hz

AQ 1.8219508 sec
RG 23170.5

DW 27.800 usec
DE 28.00 usec

TE 2.0004500 sec
D1 0.03000000 sec

d11 1.8999998 sec
DELTA 0.0000000 sec

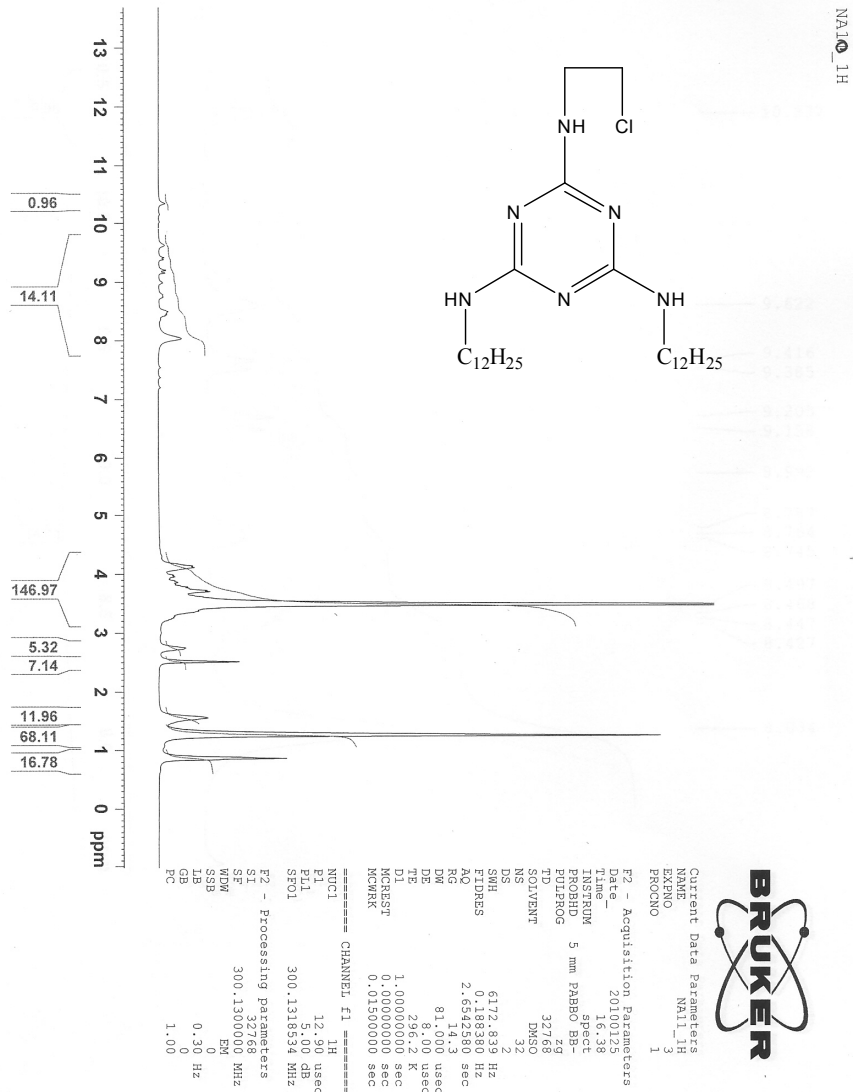
MCREST 0.01500000 sec
MCWRR 0.01500000 sec

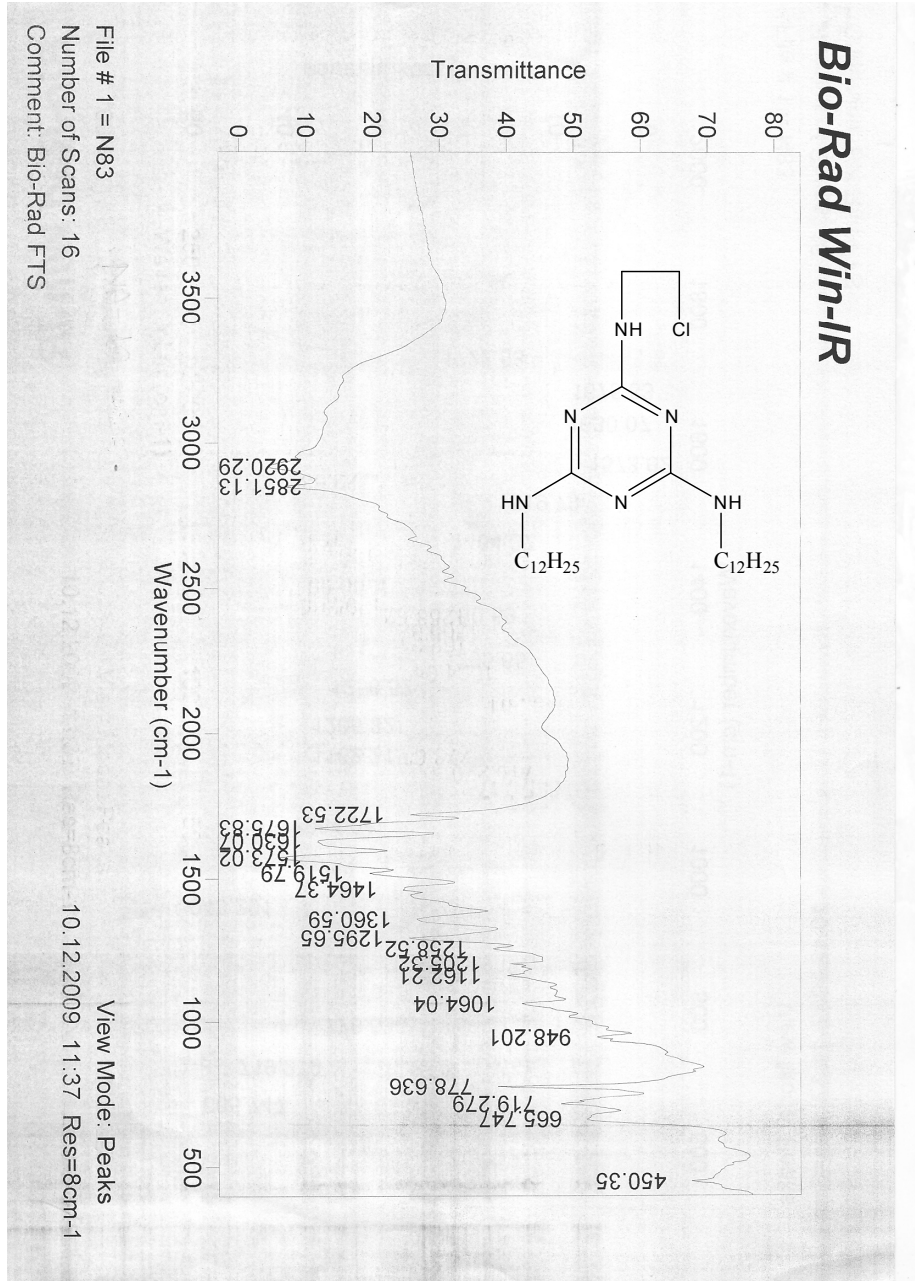
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 10.40 usec
PL1 3.00 dB
SFO1 75.475253 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 80.00 usec
PL2 5.00 dB
PL12 20.85 dB
PL13 24.50 dB
SFO2 300.1312005 MHz

F2 - Processing Parameters
SI 32768
SF 75.4677490 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 1.00

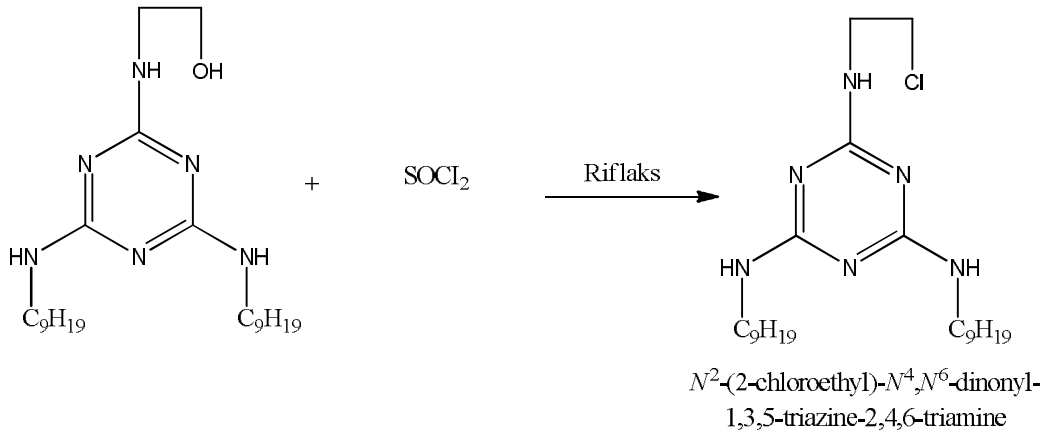
200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 0 ppm





3.5. N2-(2-chloroethyl)-N4,N6-dinonyl-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (RN4)Sentezi

60⁰C’de sabit sıcaklıkta geri soğutucu altında ısıtıldı. Çözücü evaporatörde attırıldı.Oluşan jel eter’e alındı ve eter’de kendine gelen katı madde etil alkol’de kristallendirildi. TLC’de yürütüldü.Saf çıktı. Erime noktası 276⁰C tespit edildi.



Bilesigin yapısı elementel analiz, IR, 1H-NMR ve 13C-NMR spektrumları (Sekil 3.4.1–3.4.2-3.4.3) yardımıyla aydınlatılmış olup tezin bulgular kısmında yer almaktadır.

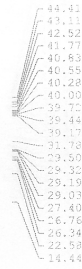
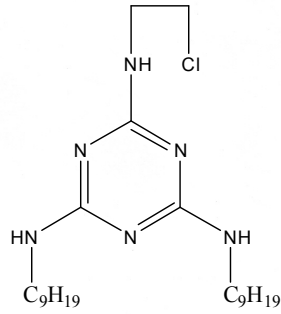
Elementel analiz sonuçlarından da anlaşılabacağı gibi sentezlenen bu bilesiginin kapalı formülünün C₂₃H₄₅ClN₆ şeklinde olduğu tespit edilmistir.

N2-(2-chloroethyl)-N4,N6-dinonyl-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine bilesiginin H-NMR’ları (d-DMSO) Spektrumu (Şekil 3.5.2) incelendiginde; δ=0,9 ppm’deki pik metil (CH₃) sinyalinde kaynaklanır. δ=1,1–1,6 ppm’de görülen pikler CH₂ protonlarından kaynaklanan sinyalleridir. δ=2,5 ppm’de görülen pik yine başka CH₂ grubu protonlarından kaynaklanır. δ=3,2–3,8 ppm başka CH₂ grubu protonlarından kaynaklanmaktadır. δ=41 ppm ‘deki pik NH protonlarından kaynaklanmaktadır.

RN4 bileşiminin ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 3.1.2) incelendiğinde $\delta=163$ ppm'de gözlenen sinyal, 2. ve 6. halka karbonlarına $\delta=158$ ppm'de gözlenen sinyal ise halkadaki C-4 karbonunu işaret eder. $\delta=14,44\text{--}32,78$ ppm'de gözlenen pikler CH_3 ve CH_2 karbonlarına ait sinyalleridir. $\delta=42,77\text{--}44,43$ ppm aralığında görülen sinyaller ise CH_2 karbonlarının sinyalleridir.

RN4 bileşiminin IR spektrumu incelendiğinden, 3200 cm^{-1} 'de gözlenen pik NH titreşimlerine, $2852\text{--}2924\text{ cm}^{-1}$ 'deki alifatik titreşimlerine, $1677\text{--}1618\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler $\text{C}=\text{N}$ titreşimlerine yorumlanabilir..

NA10_13C_Decoupled



Current Data Parameters
NAME NA10_13C_Decoupled
EXPNO 1
PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20100127

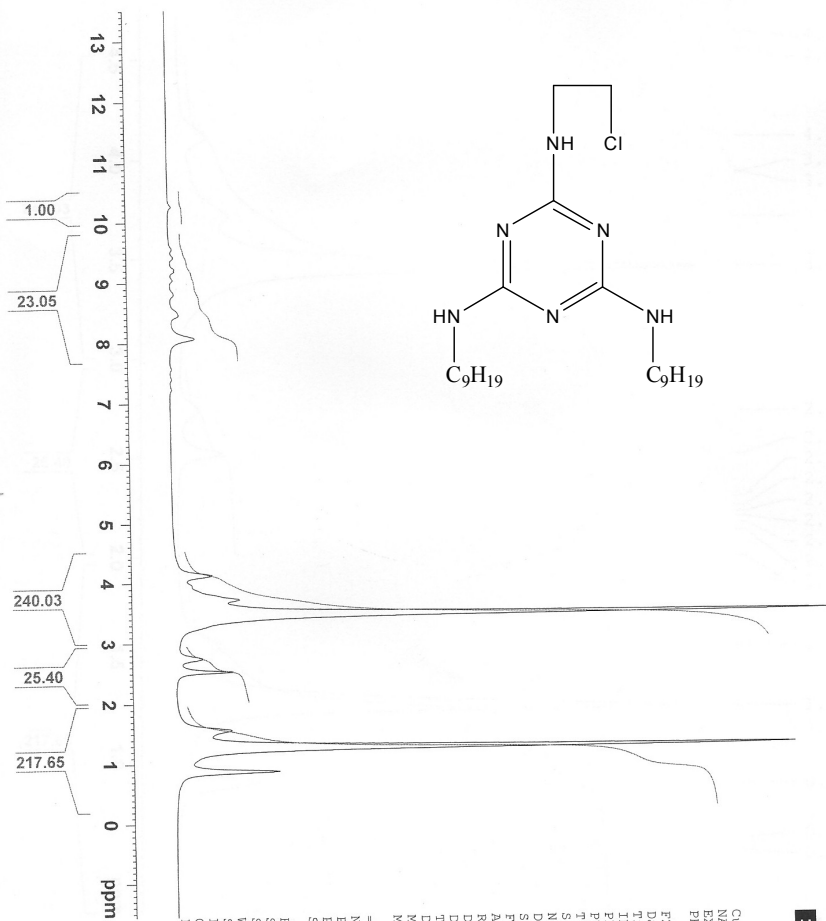
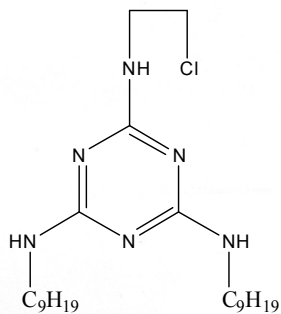
Time 2.44
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PABBO
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 8192
DS 4
SWH 17985.611 Hz
FIDRES 0.274439 Hz
AQ 1.8219508 sec
RG 327.500
DE 8.00 usec
TE 296.2 K
D1 2.0000000 sec
DELTA 0.0100000 sec
DELTAT 1.8999998 sec
MCREST 0.0000000 sec
MCKW 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 13C
P1 10.40 usec
PL1 3.00 dB
SFO1 75.4752953 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CEPRG2 waltz16
NUC2 1H
PCPD2 80.00 usec
PL2 19.00 dB
PL12 20.85 dB
PL13 24.50 dB
SFO2 300.1312005 MHz

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 75.4677490 MHz
WDW EM
SSB 1.00 Hz
LB 0
GB 1.00

200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 0 ppm



Current Data Parameters	
NAME	NA10_1H
EXPNO	1
PROCNO	1

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20100126

Time—	16.54
INSTRUM	spect
PROBHD	5 mm PABBO BB-
PULPROG	29
TD	32768
SOLVENT	CDCl ₃
MS	16

6172.835

RG	AQ	FIDRES
10	2.6542580	0.188380

81.000	DE
8.000	DW
205	DE

TE	250.
D1	1.00000000
MCREST	0.00000000

MCWRK 0.01500000

	CHLORIDE	11
NUC1		11
P1		12.9

PL1 5:0
SF01 300.131853

F2 - Processing param	3276
SI	300 120000

SE 300.13000 E
WDW
SSB

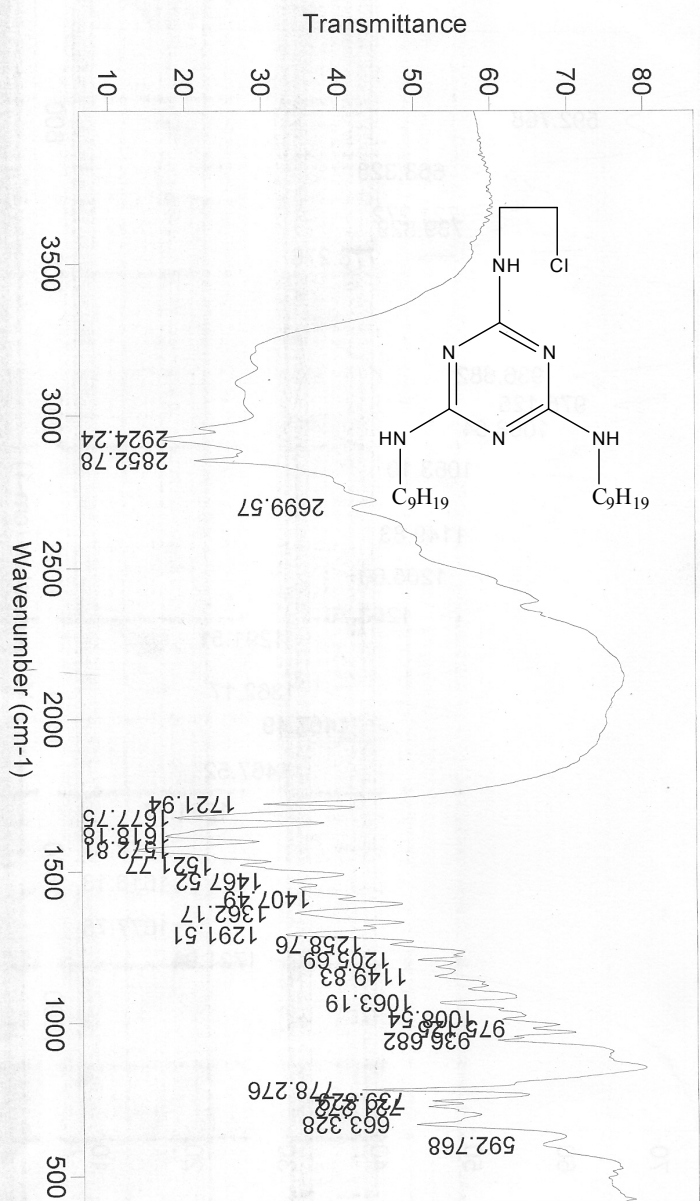
1B	0.3
6B	1.4

1

100

om

Bio-Rad Win-IR



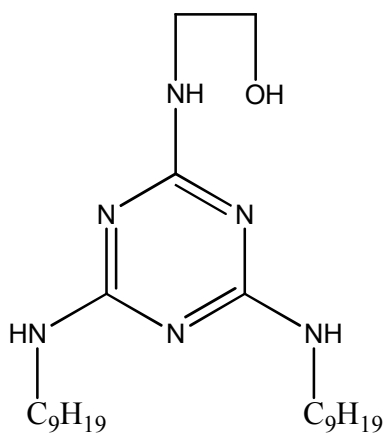
File # 1 = N62
Number of Scans: 16
Comment: Bio-Rad FTS

View Mode: Peaks
08.12.2009 15:29 Res=8cm⁻¹

4. BULGULAR

4.1. 2-((4,6-bis(nonylamino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)ethanol (RN1) Sentezi

1.21 gram maddeyi, 2.7mmol Nonyalmine ile suda çözülmüş 0.625gram Na_2CO_3 ile birlikte aseton ortamında balona alındı.72 saat ($60\text{-}65^\circ\text{C}$)’de sabit sıcaklıkta rıflaks ettirdi.Kroze yardımıyla süzöldü.Eter!de kristallendirildi.TCL’de yürütöldü.Saf çıktı.Erime noktası 90°C tespit edildi .



Erime noktası: 90°C

Verim: %77

$\text{C}_{23}\text{H}_{46}\text{H}_6\text{O} = 422,65 \text{ g/mol}$

Bileşen	C	H	N
Hesaplanan(%)	65,36	10,97	19,88
Bulunan (%)	65,38	10,92	19,91

IR (KBr, cm^{-1})

3.411 NH titreşimleri

3.200 OH titreşimleri

1610-1620 C=N titreşimleri

2970-2880 Alifatik titreşimleri

H-NMR (d₆-DMSO), δ , ppm

0,9 CH₃ protonu

1,2-1,6 CH₂ protonu

3,1-3,8 CH₂ protonu

3,9 NH protonu

4,1 OH protonu

¹³C-NMR (d-DMSO), δ , ppm

166 C-2 ve C-6 Halka karbonları

159 C-4 Halka Karbonu

43 NH-CH₂-CH₂-OH karbonu

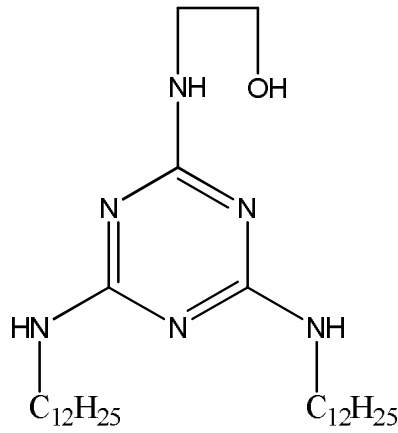
60,92 NHCH₂-CH₂-OH karbonu

40,50-39,94 NH-(CH₂) karbonları

33,72-14,41 NH-(CH₂) karbonu

4.2. 2-((4,6-bis(dodecylamino)-1,3,5-triazin-2-yl)amino)ethanol (RN2) Sentezi

0.91gram maddeyi,1.71 gram Dodecylamine ile suda çözülen 0,47gram Na₂CO₃,aseton ortamında balona alındı.Sabit sıcaklıkta(60-65⁰C)'de 96 saat rıflaks ettirildi.Kroze yardımıyla süzüldü.Eter'de kendisine getirildi.Çözelti attırıldı.Etilalkol'de kristallendirildi.TLC'de yürütüldü.Saf çıktı.Erime noktası 72⁰C tespit edildi.



Erime noktası: 72⁰C

Verim: %81

C₂₉H₅₈N₆O= 506,81 g/mol

Bileşen	C	H	N
Hesaplanan(%)	68,73	11,53	16,58
Bulunan (%)	68,76	11,51	16,57

IR (KBr, cm⁻¹)

3327 NH titreşimleri

3,500 OH titreşimleri

2852-2920 Alifatik Titreşimler

1531-1584 C=N titreşimleri

H-NMR (d₆-DMSO), δ , ppm

0,9 CH₃ protonu

1,2-1,6 CH₂ protonu

2,5 CH₂ protonu

3,2-3,7 CH₂ protonu

4,0 NH protonu

6,2 OH protonu

¹³C-NMR (d-DMSO), δ , ppm

166,04 C-2 ve C-6 Halka karbonları

158 C-4 Halka Karbonu

14,40-33-85 CH₃ ve CH₂ karbonu

42,15-60,93 CH₂ karbonu

43,22-43,46 NH-(CH₂) karbonları

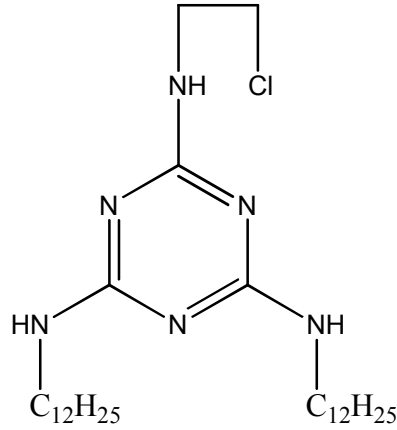
31 NH-(CH₂) karbonu

19 NH-(CH₂) karbonu

14 NH-CH₃ karbonu

4.3.N2-(2-chloroethyl)-N4,N6-didodecyl-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (RN3) Sentezi

60°C'de sabit sıcaklıkta geri soğutucu altında ısıldı.Çözücü evaporatörde attırıldı.Oluşan jel eter'e alındı ve eter'de kendine gelen katı madde etil alkol'de kristallendirildi.TCL'de yürütüldü.Saf çıktı. Erime noktası 272°C çıktı.



Erime noktası: 272°C

Verim: %79

C₁₇H₃₄N₆O= 525,26 g/mol

Bileşen	C	H	N
Hesaplanan(%)	66,31	10,94	16,00
Bulunan (%)	66,32	10,92	16,03

IR (KBr, cm⁻¹)

3120-3200 NH titreşimleri

2851-2920 Alifatik titreşimleri

1630-1675 C=N Titreşimler

¹H-NMR (d₆-DMSO), δ, ppm

0,9 CH₃ protonu

1,1-1,6 CH₂ protonu

2,5 CH₂ protonu

3,2-3,8 CH₂ protonu

4,1 NH protonu

¹³C-NMR (d-DMSO), δ, ppm

163 C-2 ve C-6 Halka karbonları

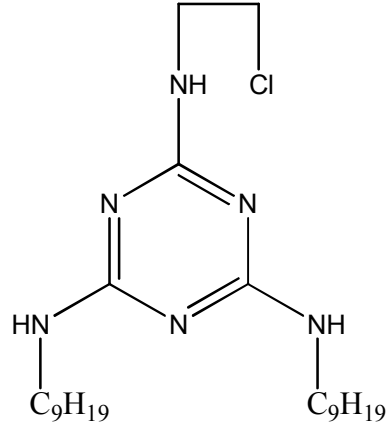
159 C-4 Halka Karbonu

14,42-31,73 CH₃-CH₂ karbonu

42,85-46,63 CH₂ karbonları

4.4. N2-(2-chloroethyl)-N4,N6-dinonyl-1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (RN4) Sentezi

60⁰C’de sabit sıcaklıkta geri soğutucu altında ısıldı.Çözücü evaporatörde attırıldı.Oluşan jel eter’e alındı ve eter’de kendine gelen katı madde etil alkol’de kristallendirildi.TCL’de yürütüldü.Saf çıktı.



Erime noktası: 167⁰C

Verim: %76

C₂₃H₄₅ClN₆= 441,10 g/mol

Bileşen	C	H	N
Hesaplanan(%)	62,63	10,28	19,05
Bulunan (%)	62,59	10,30	19,02

IR (KBr, cm⁻¹)

3,200 NH titreşimleri

2852-2924 Alifatik titreşimleri

1677-1618 C=N Titreşimler

H-NMR (d₆-DMSO), δ, ppm

0,9 CH₃ protonu

1,1-1,6 CH₂ protonu

2,5 CH₂ protonu

3,2-3,8 CH₂ protonları

4,1 NH protonu

^{13}C -NMR (d-DMSO), δ , ppm

163 C-2 ve C-6 Halka karbonları

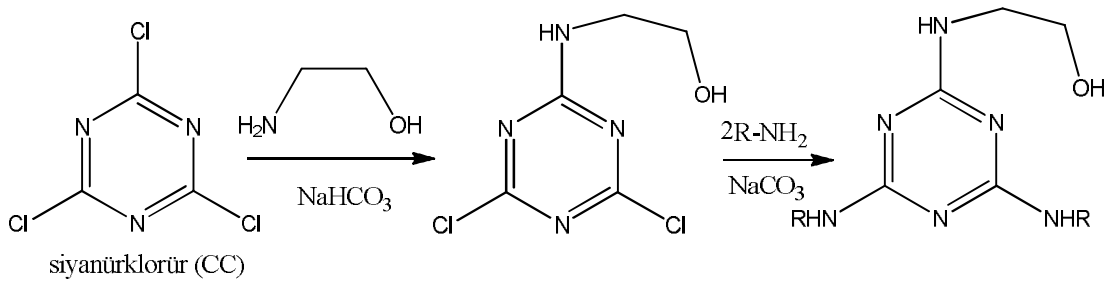
158 C-4 Halka Karbonu

14,44-32,78 CH_3 ve CH_2 karbonları

42,77-44,43 CH_2 karbonları

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

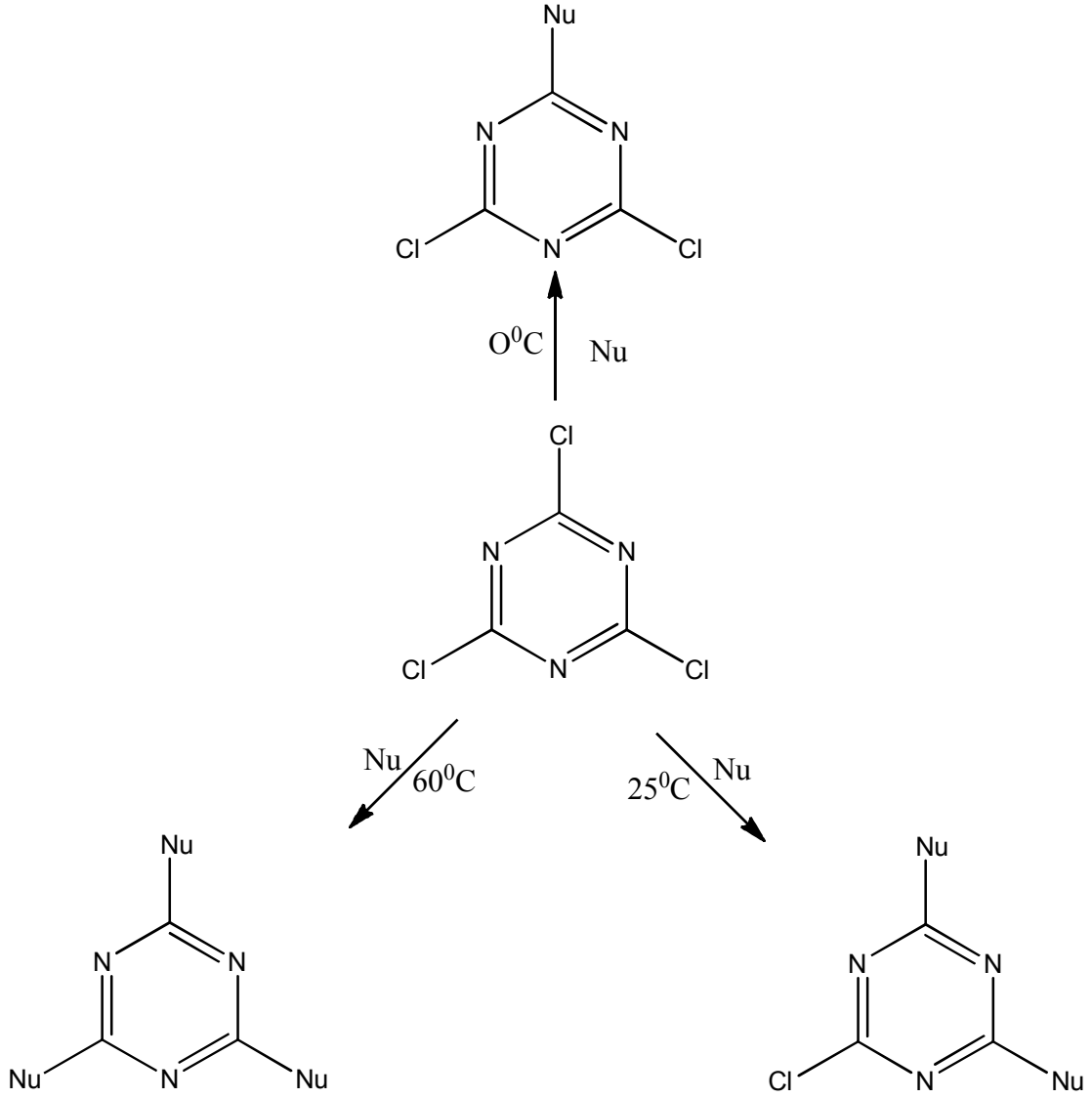
Bilindiği gibi siyanürük klorür birçok birleşğin çıkış maddesi olmuştur. Ayrıca ticari olarak temin edilmesi ve ucuz olması hem sanayide hem de laboratuarlarda bileşiğin sürekli kullanılma yönünü daha da artırmıştır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda siyanür klorür birçok nükleofille reaksiyonu incelenmiş olup; zirai, farmokoloji ve ticari alanda kullanıma sunulan birçok türev elde edilmiştir. Sıcaklığında etkisiyle siyanür klorürün klor atomları kademeli olarak nükleofillerle sırasıyla yer değiştirmiştir. Bu çalışmamızda da siyanür klorürün daha önce denenmemiş nükleofillerle sıcaklık faktörünü de dikkate alarak yer değiştirme reaksiyonlarını gerçekleştirdik. Siyanür klorür öncelikle etanolamin ile 0°C'deki reaksiyonunda, etanol amin siyanür klorürün birinci klor atomuyla yer değiştirdi. Elde ettiğimiz bu alkol uçlu siyanür klorür bileşiğinin geriye kalan klor atomları sırasıyla uzun zincirli aminlerle yer değiştirildi (Şema 1).



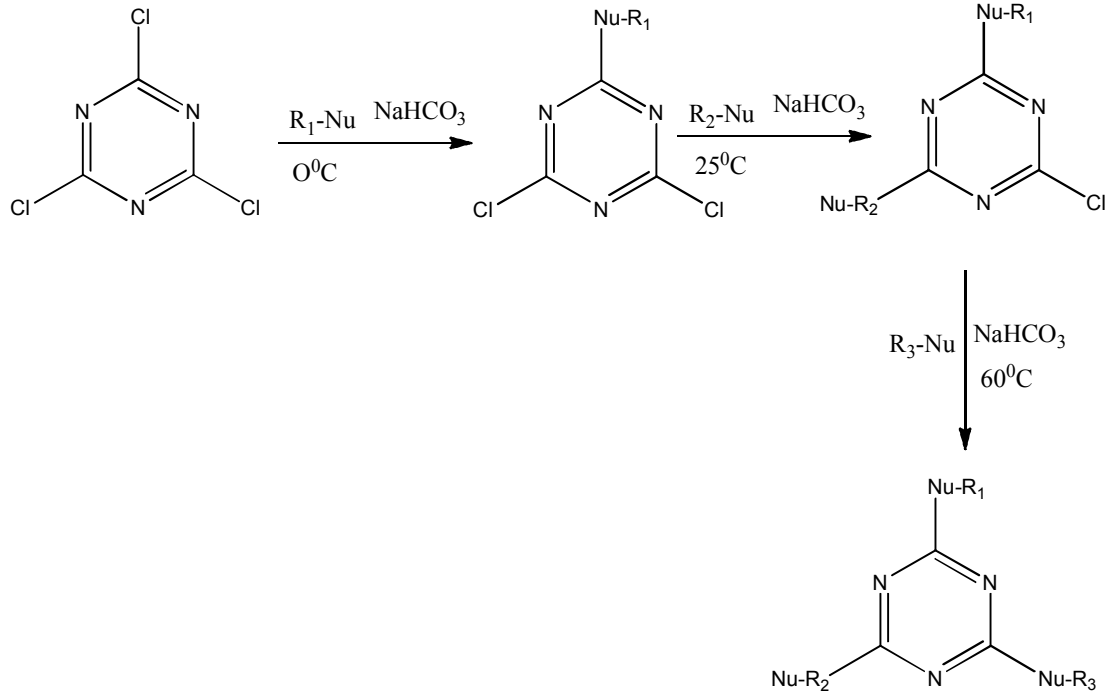
Şema 1.

Yaptığımız denemeler sonucunda ve literatür bilgilerine göre de; siyanür klorürün sıcaklık parametresinden etkilendiği, sıcaklık değişimiyle klor atomların nükleofilik süstitüsyon reaksiyonlarını kademeli olarak verdiği tespit edilmiştir. Bunu şematik olarak şöyle gösterebiliriz (Şema 2). Bu şemadan da anlaşılacağı üzere buz banyosunda bir nükleofilik süstitüsyon reaksiyonu sadece bir klor atomunda gerçekleşir. Akabinde sıcaklık oda sıcaklığına getirildiğinde tekrar süstitüsyon reaksiyonu gerçekleşir. Son olarak sıcaklık 60°C ve üzeri olduğunda geriye kalan klor atomunda nükleofille yer değiştirme reaksiyonu verecektir. Tabii ki bu durum bize birçok kolaylıklar getirmektedir. Mesela, siyanür klorürün klor atomlarının her birini farklı bir

nükleofille yer değiştirme reaksiyonuna tabi tutmak istersek sıcaklık parametresinden yararlanarak bunu kolaylıkla yapabiliriz (şema 3).

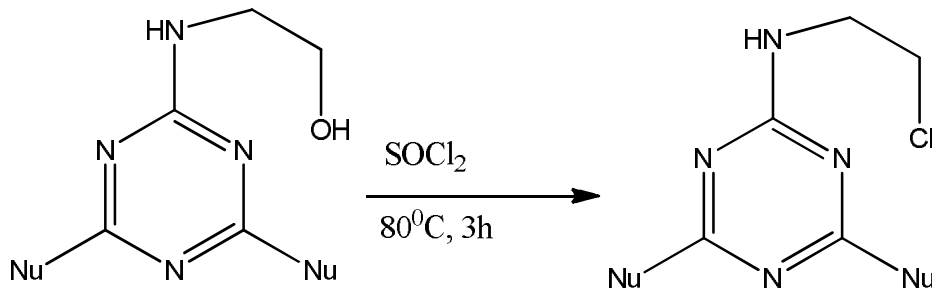


şema 2.



Şema 3.

Siyanür klorür ile yer değiştirme reaksiyonları vuku bulurken ortama verilen HCl moleküllerinin de bir şekilde nötralize edilmesi gerekirdi. Bu çalışmada reaksiyonlarımızı gerçekleştirirken HCl moleküllerinin nötralizasyonu için gerek NaHCO_3 gerekse de Na_2CO_3 kullandık. Elde ettiğimiz bazı siyanür klorürün diamin bileşiklerinin etanol ucunu da SOCl_2 (tiyonil klorür) reaktifiyle (klorlayıcı reaktif) klorlamayı başardık (Şema 4).



Şema 4.

Sonuç olarak; siyanür klorürün literatürde olmayan yeni uzun zincirli amin grupları bağlı türevlerini bilim camiasına kazandırmış olduk. Bu türevlerin çeşitli

özelliklerinin araştırılabilceğini ümit ediyoruz. Bu çalışmada yaptığımız deneyler sonucunda, hem literatür de hem de deney sonuçlarımızdan siyanür klorürün kademeli olarak reaksiyon verdiğini, bunun da siyanür klorüre her üç klor atomuna farklı nükleofiller bağlanabileceğini göstermiş olduk. Uzun yıllardır üzerinde çalışılan siyanür klorürün daha birçok yeni ve önemli türevlere başlangıç maddesi olacağına inanıyoruz.

KAYNAKLAR

- Azev, A, Y., Dülcks,T., Gabel,D., 2003. Cyanuric and thiocyanuric esters as carriers of boron-containing fragments and their fragmentation in mass spectrometry. *Tetrahedron Letters*,**44**: 8689-8691
- Blotny, G., 2006. Recent applications of 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine and its derivatives in organic synthesis. *Tetrahedron*,**62**: 9507-9522
- Brunet, P., Demers,E., Maris,T., Enright,D.G., Wuest,D.J., 2003. Designing Permeable Molecular Crystals That React with External Agents To Give Crystalline Products. *Angewandte Chemie*,**42**: 5303-5306
- Geldan, G., 2006. *Bazı Dikloro-s-Triazin Reaktif Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması*. ÇÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü,Adana
- Haval, P, K., Mhaske,B,S., Argade,P,N., 2005. Cyanuric chloride: decent dehydrating agent for an exclusive and efficient synthesis of kinetically controlled isomaleimides. *Tetrahedron*,**62**: 937-942
- Leriche , P., Piron,F., Ripaud,E., Frère,P., Allain,M., Roncali,J., 2009. Star-Shaped Triazine-Thiophene Conjugated Systems.*Tetrahedron Letters*,**50**:5673-5676.
- Mooibroek, J.T., Gamez, P., 2006. The s-triazine ring, a remarkable unit to generate supramolecular interactions. *Inorganica Chimica Acta*,**360**:381-404
- Srinivas, K., Srinivas,U., Bhanuprakash,K., Harakishore,K.,Murthy.N,S,U., Rao,J,V.,2006. Synthesis and antibacterial activity of various substituted s-triazines. *European Journal of Medicinal Chemistry*,**41**:1240-1246
- Wuest, D.J., Lebel.O., 2009. Anarchy in the solid state: structural dependence on glass-forming ability in triazine-based molecular glasses. *Tetrahedron*,**50**:1-10
- Zheng, M., Xu,C., Ma,J., Sun,Y., Du,F., Liu,H., Lin,L., Li,C., Ding,J., Chen,K., Jiang,H., 2006. Synthesis and antitumor evaluation of a novel series of triaminotriazine derivatives. *Bioorganic&Medicinal Chemistry*,**15**:1815-1827

ÖZ GEÇMİŞ

1978 yılında Hakkari'nin Yüksekova ilçesinde doğdu. İlkokul öğrenimi Yüksekova'da, Orta ve Lise öğrenimini Hakkari'de tamamladı. 1999 yılında girdiği Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümünden 2004 yılında başarıyla mezun oldu. 2004 yılında Özel bir dershanede Kimya Öğretmeni olarak göreve başladı. 2007 yılında Y.Y.Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsü Kimya ABD da Yüksek Lisans eğitimine başladı.Halen Özel bir dershanede Kimya Öğretmeni olarak görev yapmaktadır.