T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SALEN-SALAN LİGANDLARI İLE ŞELATLAŞMIŞ BOR KOMPLEKSLERİ: SENTEZ, KARATERİZASYON VE KATALİTİK ÖZELLİKLER

Orçun ÖZBAHÇECİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2015

Prof. Dr. Ahmet KILIÇ danışmanlığında, Orçun ÖZBAHÇECİ'nin hazırladığı **"Salen-Salan Ligandları ile Şelatlaşmış Bor Kompleksleri: Sentez, Karaterizasyon ve Katalitik Özellikler''** konulu bu çalışma 09/06/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliğiyle Harran üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Prof. Dr. Ahmet KILIÇ ……

Üye : Prof. Dr. Veli KASIM ……

Üye : Doç. Dr. Feyyaz DURAP ……

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Sinan UYANIK
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET…… i
ABSTRACT……..ii
TEŞEKKÜR……..iii
ŞEKİLLER DİZİNİ…….. iv
ÇİZELGELER DİZİNİ…….. v
SİMGELER DİZİNİ…… vi
1. GİRİŞ……1
1.1 Bor Elementi, Özellikleri ve Tarihçesi …… 2
1.1.1 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri …… 2
1.1.2 Borun Tarihçesi 4
1.1.3. Bor Bileşikleri …….....5
1.1.4 Borun Türkiye'deki durumu.....6
1.1.5 Borun Dünya'daki durumu.....7
1.2 Borun Kullanım Alanları 9
1.2.1. Cam sanayi…… 9
1.2.2. Cam elyafı……..10
1.2.3. Optik cam elyafı ……..... 10
1.2.4. Seramik sanayi ……..10
1.2.5. Temizlik ve beyazlatma sanayi……..11
1.2.6. Yanmayı geciktirici maddeler……11
1.2.7. Tarım sektörü……12
1.2.8. Metalurji sanayi…… 12
1.2.9. Nükleeer uygulamalar……13
1.2.10.Enerji depoları……...13
1.2.11.Otomobil hava yastıkları ve antifiriz…… 13
1.2.12.Atık temizleme……..13
1.2.13.Yakıt……..14
1.2.14.Sağlık…… 14
1.2.15.Borun diğer kullanım alanları……... 14
1.3 Borun Çevresel Etkisi 15
1.4. Katalizör ……..15
1.4.1. Katalizörlerin karakterleri …… 16
1.4.2. Katalizör Terimlerinin Açıklanması …… 17
1.5. Hidrojen Transfer Reaksiyonları …… 19
1.5.1 Katalitik Hidrojen transferi …… 20
1.5.2. Ketonların Hidrojen Transfer Reaksiyonları …… 21
1.5.2.1. Direk Hidrojen Transferi …….. 22
1.5.2.2. M-Hidrür Yolu ……... 24
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR…..…… 28
2.1. Bor Bileşikleri……..28
3. MATERYAL ve YÖNTEM…….. 34
3.1. Materyal……...34
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler…….....34
3.1.2. Kullanılan kimyasallar…….. 34
3.1.3. Kullanılan cihazlar…… 35
3.2. Yöntem…… 36
3.2.1 Ligandların hazırlanması…… 36
3.2.2 (L_{2a} ve L_{2b})Ligandlarının hazırlanması……... 40
3.2.3 Florlu bor komplekslerinin [$L_{(1-8)}BF_2$]hazırlanması…….. 42
3.2.4 Sentezlenen Bor Komplekslerinin Katalitik Özellikleri …… 48
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA…… 49
4.1. Sentezlenen maddelerin spektroskopik yöntemlerle açıklanması…….. 49
4.2. Sentezlenen Bor Komplekslerin Katalitik Özellikleri …… 53

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER…… 58
KAYNAKLAR…….. 61
ÖZGEÇMİŞ…….. 65
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H ve ^{13}C NMR Spektrumları…… 66
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları…….. 71
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları……75
EK 4 Sentezlenen Bor Bileşiklerin Emisyon Spektrumları……... 77
EK 5 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları……..... 78

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SALEN-SALAN LİGANDLARI İLE ŞELATLAŞMIŞ BOR KOMPLEKSLERİ: SENTEZ, KARATERİZASYON VE KATALİTİK ÖZELLİKLER

Orçun ÖZBAHÇECİ

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Yıl: 2015, Sayfa: 79

Bu çalışmadabir seri ligandlar **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ve bunların karşılık geldiği elektron donor olarak florlu bor kompleksleri **[LBF_2] (1-8)** sentezlendi. Bunların yapıları hem analitiksel hem de spektroskopik metodlar kullanılarak karakterize edildi. Sentezlenen ligantlara karşılık geldiği florlu bor komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında ^{1}H ve ^{13}C-NMR Spektroskopisi, FT-IR, UV-Vis, Elementel Analiz, Erime Noktası Ölçümü, LC-MS Spektroskopisi ve Floresans Spektroskopisi teknikleri kullanıldı. Bunun yanında florlu bor kompleksleri asetofenon türevlerinin hidrojen transferindeki katalitik aktiviteleri test edildi. Burada bu sınıf moleküllerin katalitik özellikleri üzerinde hem sterik hem de elektronik özelliklerin önemli rol oynadığı görüldü.

ANAHTAR KELİMELER: Bor Kompleksleri, Floresans, Transfer hidrojenasyon, Spektroskopi, $BF_3.Et_2O$

ABSTRACT

MSc Thesis

CHELATING BORON COMPLEXES WITH SALEN-SALAN LIGANDS: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES

Orçun ÖZBAHÇECİ

HarranUniversity
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Year: 2015, Page: 79

In this study, a new series of ligands **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** and their corresponding fluorine boron complexes **[LBF_2] (1-8)** as electron donor acceptors have been synthesized and well characterized by both analytical and spectroscopic methods. The ligands and their corresponding fluorine boron complexes have been characterized by ^{1}H and ^{13}C-NMR, elemental analysis, FT-IR, UV-Vis spectroscopy, LC-MS spectra, melting point and fluorescence spectroscopy. However, the catalytic activities of fluorine boron complexes in the transfer hydrogenation of acetophenone derivatives were tested. We have found that both steric and electronic factors have a significant impact on the catalytic properties of this class of molecules.

KEY WORDS: Boron complexes, Fluorescence, Transfer hydrogenation, Spectroscopy, $BF_3.Et_2O$

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının seçiminde, planlanmasında ve yürütülmesinde gerek maddi gerekse de manevi konuda yardımlarını esirgemeyen değerli hocam **Prof. Dr. Ahmet KILIÇ**'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin hazırlanması sırasında yardımlarını esirgemeyen Araştırma Görevlisi **Dr. Mustafa DURGUN'a** ve ayrıca Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Elemanlarına teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Transfer Hidrojenarasyon …… 19
Şekil 1.2. Hidrojen sunucunun metale katılması …….. 20
Şekil 1.3. MPV indirgenmesi …… 22
Şekil 1.4. Meerwein-Ponndorf-verley (MPV) mekanizması …… 23
Şekil 1.5. Dıs küre ve iç küre hidrojen transferi ……..23
Şekil 1.6. Hidrür transferinin monohidrur yolu …… 24
Şekil 1.7. Hidrür transferinin dihidrur yolu ……...24
Şekil 1.8. $RuCl_2(PPh_3)_3$ katalizli transfer hidrojenasyonu …… 25
Şekil 1.9. Bazın rolu (L=PPh_3) ……..... 25
Şekil 1.10. Ligant Etkili Dış küre M-H mekanizması …… 26
Şekil 2.1. N- (2-hidroksifenil) salisilaldiminin arilboronik asitlerle reaksiyonu ile elde edilen mononükleer (bisiklik) komplekslerin yapısı …… 29
Şekil 2.2. Asetofenon oluşumu için bor komplekslerinin katalizör reaksiyonu…… 30
Şekil 2.3. Salen ve salen türevlerinden elde edilen bor kompleksleri ……... 30
Şekil 2.4. Pirozin-bor kompleksinin sentezlenmesi ……...31
Şekil 2.5. İndolo karbozil birimi ile dört koordinatlı bir bor kompleksi sentezleme yolu. 31
Şekil 3.1. L_{1a} ve L_{1b} bileşiklerinin sentezlenmesi…….....36
Şekil 3.2. L_{3a} ve L_{3b} bileşiklerinin sentezlenmesi ……..38
Şekil 3.3. L_{4a} ve L_{4b} bileşiklerinin sentezlenmesi ……..39
Şekil 3.4. L_{2a} ve L_{2b} bileşiklerinin sentezlenmesi ……..41
Şekil 3.5. 1 ve 2 No'lu komplekslerinin sentezlenmesi ……43
Şekil 3.6. 3 ve 4 No'lu komplekslerinin sentezlenmesi ……44
Şekil 3.7. 5 ve 6 No'lu komplekslerinin sentezlenmesi ……46
Şekil 3.8. 7 ve 8 No'lu komplekslerinin sentezlenmesi ……47
Şekil 4.1. Ligant ve komplekslerin yapısı …… 53

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Bor Elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri ……..4
Çizelge 1.2. Ticari önemi olan bor bileşikleri, B_2O_3 yüzdeleri ve kimyasal formülleri ……... 6
Çizelge 1.3. Dünya bor rezervi dağılımı ……... 8
Çizelge 4.1. Bor komplekslerinin Asetofenon ile iso- PrOH'ün hidrojen transferinde katalitik etkinlikleri ……... 56
Çizelge 4.2. Substitue asetofenon türevlerinin hidrojen transferinde Bor komplekslerinin katalitik etkinlikleri…….……. 57

SİMGELER DİZİNİ

LC-MS	Sıvı Kramotografisi - Kütle Spektroskopisi
THF	Tetra Hidrofuran
$CHCl_3$	Kloroform
CH_2Cl_2	Diklorometan
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi

1. GİRİŞ

Bor, karbondan sonra kimya biliminin en ilginç elementlerinden biridir. IIIA grubu elementi olan bor bu gruptaki diğer elementlerden çok farklıdır ve ayrıca incelenmesi gerekir. Bor bir ametaldir; kovalent bağlar oluşturur, alüminyum ve diğer IIIA grubu elementlerinden ziyade karbon ve silisyuma benzer (Bilgiç, 2008). Karbon gibi çok sayıda hidrürü ve silisyum gibi karmaşık yapılı oksijen içeren mineraller (boratlar) oluştururlar. Erime noktası 2180 ^{o}C olup sıcaklığa karşı oldukça dayanaklı bir elementtir. Bor doğada $_{10}$B ve $_{11}$B kararlı izotopları halinde bulunur. Bu kararlı izotopların bulunma oranı sırasıyla 20:80 olup borun ortalama atomik kütlesi 10,81 g/mol'dür (Miessler ve Tarr, 2002). Bor atomunun birinci iyonlaşma enerjisi 8,298 eV'tur. Bor atomu (Z =5), $1s^2$ $2s^2$ $2p^1$ elektronik dizilişe, boş orbitallere ve üç valans elektrona sahiptir (Power ve Woods, 1997). Boş orbitallerini doldurabilmek ve oktetini tamamlayabilmek için şiddetli elektrofil özellik gösterir. Bor koordinasyon bileşikleri, genellikle üç veya dört koordinasyonludur. Ancak çok nadir olarak bor atomunun koordinasyon sayısı dörtten fazla olabilir. Bu durumda oksijen atomları ile kuvvetli kovalent bağlar, azot atomları ile koordinatif kovelent bağlar yapar (Vargas ve ark., 2004). Organometalik bileşikler ile kıyaslandığında, B-O ve B-N kovalent bağları oluşumu nedeniyle, organobor bileşikler daha kararlıdır (Hou ve ark., 2006).

Doğada 250 farklı çeşidi bulunan bor minerallerinin dehidrasyon kinetiğinin araştırılması bor bileşiklerinin üretimi için son derece önemlidir. Sulu bor minerallerinin dehidrasyon ve dehidroksilasyon reaksiyonları, genellikle termogravimetrik yöntemler kullanılarak uzun yıllardan beri araştırılmaktadır. Tinkalkonit, Boraks, Kernit, Probertit, Üleksit, Kolemanit,Pandermit, Hidroborasit, Meyerhofferrit, nyoit, Kurnakovit, Inderit, Veaçit, Tünelit, ve Hovlit sulu bor minerallerinin termal özellikleri incelenerek dehidrasyon esnasındaki su kayıpları hesaplanmıştır (Arslan, 2009).

Bor içeren, saf bor nitrür (BN) bileşiği teknolojide elmastan sonra en sert bileşik olması ve kesici v.b. birçok kullanım alanı bulunmasından dolayı oldukça önemli bir maddedir (Paine ve ark., 1990). Ayrıca çeşitli borazin bileşiklerinden çıkılarak elde dilen bor nitrür bileşikleri çeşitli seramik malzemeleri ve ateş tuğlası yapımı ile fiber optik üretiminde kullanılmaktadır (Hamilton ve ark., 1993).

1.1. Bor Elementi, Özellikleri ve Tarihçesi

Bor, periyodik tabloda B simgesiyle gösterilen, metalle ametal arası yarı iletken özelliklere sahip bir kimyasal elementtir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Bor doğada serbest olarak değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur. Çeşitli bor minerali bulunmakta olup teknolojik gelişmelerle birlikte yeni bileşiklerin de keşfedilmesi beklenmektedir. Bor mineralleri bileşimlerinde bulunan kalsiyum, sodyum, magnezyum gibi metallerin oranlarına, içerdikleri su miktarına ve kristal yapılarına göre değişik isimler alırlar (Aklan, 1985; Sınırkaya, 1999; Çınkı, 2001; Yılmaz, 2002).

1.1.1. Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor, ilk bakışta beyaz bir kaya şeklinde olup çok sert ve ısıya dayanıklı, doğada serbest bir element olarak değil, bileşikler halinde bulunmaktadır. Bor elementinin amorf bir toz halindeki rengi koyu kahverengidir. Çok gevrek ve sert yapılı monoklinik kristal halinin rengi ise sarımsı kahverengidir (Şenol, 2006). Tabii olarak iki tane izotopu vardır, bunlar; $_{10}B$ (%18.8) ve $_{11}B$ (%81.2) izotoplarıdır. Her ikisinin çekirdeği spine sahip oldukları için nükleer manyetik rezonans araştırmalarında kullanılır. Borun radyoaktif izotopları $_{8}B$ ve $_{12}B$ 'dirler. Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karsı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkendir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir (Arslan, 2009). Kristal bor, normal sıcaklıklarda su, hava ve

hidroklorik/hidroflorik asitlerle soy davranış göstermekte, sadece yüksek konsantrasyonlu nitrik asit ile sıcak ortamda borik asite dönüşebilmektedir (Kantürk, 2006). Kristal bor, tetragonal ve hegzagonal olmak üzere 2 kristal şekline sahiptir. Tetragonal için; b=8.13 ve c=8.57'dir, hegzagonal için; b=9.54 ve c=11.98'dir (Akgün, 2007). Boru saf olarak elde etmek zordur. % 95-98 safsızlıkta bor, borik asidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri ihtiva eder ve küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir. Bor, tungsten yüzeyinde bor oksidin hidrolizi ile elde edilir. Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. O ve P rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. O rombohedral yapısı 1200 °C'nin üzerinde bozulur ve 1500 °C'de P rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 °C'nin üzerinde P rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde P rombohedral forma dönüşür. Borun O-rombohedral yapısı en basit allotropik yapısıdır ve az bozulmuş kübik sıkı istiflenmede hemen hemen düzenli ikosahedral $_{12}B$ içerir. Termodinamik olarak borun en kararlı polimorfu P-rombohedral modifikasyonu olup birim hücredeki 105 tane B atomuyla en karmaşık yapıdır. Temel hücre merkezdeki ikozahedron $_{12}B$'nin ikozahedronlarla kuşatılarak oluşturulduğu düşünülebilir. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken kristalin bor kolay reaksiyona girmez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlama şeklinde olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Bor telleri, plastik ve metallerle kullanılır. Bunların mukavemetini arttırır. $_{10}B$ ısıya ait ve yavaş elektronları çok iyi absorblar ve nükleer kontrol çubuğu ve kılıf olarak kullanılır. Nötron detektörü olarak kullanıldığı gibi roket yapımında da istifade edilir. Bor ve bor bileşikleri, termoelektrik tipindeki elektrik üreticileri ve yüksek sıcaklıkta emniyetle çalışan yarı iletkenler için infrared (kırmızı ötesi) ışınlara saydam olan pencereleri yapmak için malzeme olarak kullanılır (Arslan, 2009). Bor elmastan sonra ametaller arasında elektropozitifliği en yüksek olan elementtir. Oda sıcaklığında elektrik iletkenliği zayıftır ama yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça elektrik

iletkenliğide artar (Şenol, 2006). Bor yanıcıdır, fakat tutuşma sıcaklığı yüksektir. Buna ilaveten yanma sonucunda kolaylıkla aktarılabilecek katı ürün vermesi ve çevreyi kirletecek emisyon açığa çıkarmaması gibi bir özelliğe sahip olduğundan dolayı katı yakıt hücresi olarak kullanılmaktadır (Arslan, 2009).

Çizelge 1.1. Bor Elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	
Atom numarası	5
Atom Ağırlığı	10.811 ± 0.005 g/mol
Atom çapı	1.78 A°
Yoğunluğu	2.84 gr/cm3
Ergime noktası	2300°C
Kaynama noktası	3660°C
Buharlaşma ısısı	128 kcal/g atom
Elektronegatifliği	2.0
Oksidasyon sayısı	3
İyonlaşma enerjisi	191 kcal/g atom
Sertliği	9.3 Mohs

1.1.2. Borun Tarihçesi

Bor isim olarak, Arapça ve Farsça'da buraq, baurach ve burah kelimelerinden köken almaktadır. Bor bileşikleri çok eski zamanlardan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır (Çalık, 2002). Tarihte ilk olarak 4000 yıl öncesinde Babiller'in uzak doğudan ithal ettikleri bor bileşiğini (boraks) altın ergitilmesinde kullandıkları bilinmektedir. Mısır ve Mezopotamya uygarlıkları çeşitli hastalıkların tedavisinde ve mumyalamada bordan yararlanmışlardır. Bor, M.Ö 800 yıllarında Çinliler tarafından porselen cilası olarak kullanılmıştır. Eski Yunanlıların ve Romalıların borlu bileşikleri temizlik maddesi olarak kullandıkları belirtilmiştir. Arap doktorlar tarafından M.S. 875 yılında bor ilk kez ilaç olarak kullanılmıştır.

Bor bileşikleri asırlardır bilindiği halde bor ayrı bir element olarak ilk kez 1808 yılında Fransız kimyager Joseph Gay-Lussac ve Baron Louis Thenard tarafından keşfedilmiştir. Bağımsız olarak, İngiliz kimyager Sir Humphry Davy tarafından aynı zamanda keşfedildiği de belirtilmektedir. Modern bor endüstrisi 13.

yüzyılda Marco Polo'nun boru Tibet'ten Avrupa'ya getirmesiyle başlamıştır. 1772 yılında İtalya'da, 1836 yılında ise Şili ve Arjantin'de bor bileşikleri bulunmuş bu yataklar geçtiğimiz yüzyılın sonlarına kadar dünyada bor elde edilen en büyük kaynaklar haline gelmiştir. Ayrıca 1864 yılında Amerika'nın Kaliforniya ve Navada eyaletlerindeki bor yatakları keşfedilmiştir. (Özsoy, 1991; Demirhan, 1993; Bozkır, 1995; Sınırkaya, 1999; Ölçen, 2001; Ediz ve Özday, 2001; Baykal, 2003).

Ülkemizde bor'un kullanımı Romalılar dönemine kadar uzanır. Bor madenlerinin işletilmesi Osmanlı devletinin son yılları ile cumhuriyetin ilk yıllarında yabancı firmalar tarafından yapılmıştır. MTA ve Etibank gibi kamu kuruluşlarına 1935 yılında arama ruhsatı verilmiştir. Türk Boraks adı altında faaliyet gösteren İngiliz Boraks Consolited Ltd. Şti'nin imtiyazlarının 1968'de Etibank'a devrettirilmesi sonucu maden işletmeciliği tamamen Türk firmalara geçmiştir (Demirhan, 1993; Sınırkaya, 1999).

1.1.3. Bor Bileşikleri

Çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor ürünleri pek çok endüstri alanının alternatifi olmayan hammaddesidir. Üstün özellikleri sebebiyle dünyada en çok kullanılan elementlerden olmakla birlikte elementer olarak kullanımı oldukça sınırlıdır. Oksijenle bağ yapmaya yatkın olması sebebiyle çok sayıda değişik bor-oksijen bileşimi bulunmaktadır. Bu tür bileşikler borat olarak adlandırılmaktadır (Yılmaz, 2002). Endüstriyel açıdan önemli bor bileşikleri arasında boraks (tinkal, sodyum kökenli bor bileşikleri), kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri), üleksit (sodyum-kalsiyum kökenli bor bileşikleri) ana gruplaması altında kernit, szaybelit, datolit vb. sayılabilmektedir. Bor madenlerinin değeri genellikle içeriğindeki B_2O_3 ile ölçülmekte ve yüksek oranda B_2O_3 bileşiğine sahip olanlar daha değerli olarak kabul edilmektedirler (Yapıcı, 1987; DPT, 1999; Çınkı, 2001).Bor minerallerinin işlenmesi sonucu borik asit ve boraks ana maddeleri elde edilir. Bu ana maddelerden çıkılarak organik ve inorganik yüzlerce bor bileşiği elde edilmiştir(Taneri, 1985; Yapıcı, 1987). Kullanım alanlarında tüketiminin hızla artması ve borun kullanım alanlarının

günden güne artması boru daha da önemli hale getirmektedir (Yapıcı, 1987). Borlu ürünlerin üretiminde kullanılan ve ticari değeri olan başlıca bor bileşikleri, B_2O_3 içerikleri ve kimyasal formülleri Çizelge 1.2'de belirtilmiştir (U.S.G.S., 2004).

Çizelge 1. 2. Ticari önemi olan bor bileşikleri, B_2O_3 yüzdeleri ve kimyasal formülleri

Mineral	Kimyasal Formülü	% B_2O_3
Sassolit (Doğal borik asit)	H_3BO_3	56,3
Kolemanit	$Ca_2B_6O_{11}\cdot 5H_2O$	50,8
Üleksite (boronatrokalsit)	$NaCaB_5O_9\cdot 8H_2O$	43,0
Tinkal (Doğal borax)	$Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$	36,5
Hidroborasit	$CaMgB_6O_{11}\cdot 6H_2O$	50,5
Kernit (razorit)	$Na_2B_4O_7\cdot 4H_2O$	51,0
Preseit (pandermit)	$CaB_{10}O_{19}\cdot 7H_2O$	49,8
Probertite (kramerit)	$NaCaB_3O_9\cdot 5H_2O$	49,6
Datolit	$CaBSiO_4OH$	24,9
Szaybelit	$MgBO_2OH$	41,4
Borasit	$Mg_3B_7O_{13}Cl$	62,2
Tinkalkonit (mohavit)	$Na_2B_4O_7\cdot 5H_2O$	47,8

[1]Parantezler yaygın olarak kullanılan adlarını göstermektedir.

1.1.4. Borun Türkiye'deki Durumu

Türkiye'nin bilinen borat yatakları, Miyosen döneminde volkanik aktivitelerin yer aldıgı gölsel ortamlarda oluşmuştur. Borat mineralleri, kurak veya yarı kurak iklim koşullarında, ayrı ya da birbirleriyle bağlantılı göl havzalarında depolanmışlardır (Helvacı, 2007). Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %70'ine sahip olan ülkemizde, yasa ile bor madenlerinin tek işleticisi olarak belirlenmiş olan Eti Maden işletmeleri, bu alanda dünyadaki iki büyük üreticiden birisi durumundadır. Eskisehir Kırka'da bulunan Tinkal Maden işletmesi ve Rafine Bor Tesisleri, Kütahya Emet'teki Kolemanit Maden işletmeleri ve Borik Asit Tesisi, Balıkesir Bigadiç'teki Kolemanit ve Üleksit Maden işletmeleri ile Bor Ögütme Tesisi, Bursa Mustafakemalpaşa'daki Kolemanit Maden işletmesi ve Bandırma'da bulunan Bor Türevleri, Borik Asit ve Sodyum Perborat tesisleri kuruluşun bor madenciliğine ilişkin ana üretim birimlerini oluşturmaktadır (DPT, 2007). Bor mineralleri topraktan çıkarıldıktan sonra kırma, eleme, yıkama, öğütme işlemlerinden sonra kullanım alanına göre hazır hale gelmektedir (Mengi, 2005). Türkiye'de devlete ait olan Eti

Holding A.Ş. aracılığı ile bor madenleri, Burhaniye'den Savaştepe'ye, Susurluk'tan Dursunbey'e, Bigadiç'ten Sultançay'ına, Bursa Kestelek'ten Sındırga'ya, Kütahya Emet'den Eskisehir Kırka'ya kadar 1 milyon 700 bin hektarlık bir bor maden rezervleri alanı kamulaştırılmış durumdadır. Bu alanlardaki bor rezervleri yaklaşık 2.5 milyar tonluk kapasiteyle dünyanın en zengin ülkesi Türkiye'dir. Türkiye bor madenlerinin ihracatının %50'sini ham madde halinde, %50'sini işlenmiş olarak satmaktadır (Arslan, 2009). Bir yer altı kaynağı, ulusal zenginlik olarak Bor'u anlayabilmek için bazı yalın gerçeklere bakmakta yarar vardır. Dünyanın en büyük Bor tuzu yatakları ülkemizde bulunmaktadır. Dünya tüketiminin %75'ini Eti Bor (Eti Holding) ve Rio Tinto'nun ABD'de kurulu Boraks Ltd'i karşılamaktadır. Ülkemizdeki yataklar dünyanın gereksinimini bugünkü tüketim hızı ile 400 yıldan uzun bir süre karşılayabilecek düzeyde bulunmaktadır. Boraks ise ancak 80 yıllık rezerve sahiptir. Ülkemizdeki yataklar hemen hemen bütün ekonomik Bor tuzu mineralleri açısından zengin, yataklar sığda ve açık ocak işletmesine elverişli, ulaşımı kolay yerlerde bulunmaktadır. Dünya pazarının büyük bölümüne taşıma kolaylığı da ülkemizden yanadır. Güney Amerika'daki rakip yataklar küçük, 4000 m'lerden yüksektedir, zor ulaşılabilir yerlerde, yılın uzun bir döneminde olumsuz iklim koşullarından ötürü çalıştırılamıyordur. Boraksın yatağı ise açık işletme ile işleniyor, ama ocak derinliği 750 m'ye ulaşmış, bu yüzden sayısız güçlükler yaşanmaktadır (Arslan, 2009).

1.1.5. Borun Dünya'daki Durumu

Dünya bor rezervi, genellikle üç bölgede toplanmaktadır. Türkiye'yi de içeren Güney-Orta Asya orojenik kemeri, Amerika'da Güney-Batı Mojave Çölü, Güney Amerika And Dağları Kuşağı yüksek konsantrasyonun da ve ekonomik boyuttaki bor yatakları, borun oksijenle bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve ABD'nin kurak, volkanik ve hidrotermal aktivitesi yüksek olan bölgelerde bulunmaktadır. Dünyanın en önemli bor yataklarına sahip ülkeleri Türkiye, ABD ve Rusya'dır. Çizelge 2.4'te de belirtildiği gibi, Dünya toplam bor rezervi yaklaşık 1.2 milyar ton olup; bu rezervin %72.2'si Türkiye'de (851 milyon ton B_2O_3), %8.5'i Rusya'da ve %6.8'i ABD'de bulunmaktadır.

Çizelge 1.3. Dünya bor rezervi dağılımı (Arslan, 2009).

Ülke	Görünür Rezervler	Muhtemel Mümkün Rezervler	Toplam Rezervler	Toplam Rezerv İçindeki Payı (%)	Yaşam Süresi (Yıl)
Türkiye	227	624	851	72.2	389
Rusya	40	60	100	8.5	69
ABD	40	40	80	6.8	55
Şili	8	33	41	3.5	28
Çin	27	9	36	3.1	25
Kazakistan	14	1	15	1.3	10
Peru	4	18	22	1.9	15
Bolivya	4	15	19	1.6	13
Arjantin	2	7	9	0.8	6
Sırbistan	3	0	3	0.3	-
Toplam	369	807	1176	100	610

Türkiye'den sonra, dünyanın bilinen en önemli bor yatakları ABD'nin Kaliforniya eyaletindeki Mojave Çölü'nde bulunmaktadır. Yine aynı bölgede Searles Gölü'nde önemli borat yatakları mevcuttur. Amerika'nın bor rezervi, B_2O_3 bazında 40 milyon tonu görünür olmak üzere toplam 80 milyon ton'dur. ABD'nin önemli bor mineralleri tinkal, kernit ve bor içeren tuzlu sulardır. Rusya'nın toplam bor rezervinin B_2O_3 bazında yaklaşık 100 milyon ton olduğu belirtilmektedir. Rusya'nın bor minerallerinin tamamına yakını Japon Denizi yakınında, Primorsk'taki Dalnegorsk bor yataklarından üretilmekte ve hemen madenin yanında bulunan zenginleştirme tesisinde işlenmektedir. Kazakistan'da, Kuzey Hazar Denizindeki Inder Bölgesinde, 50 m derinlikte; %20 B_2O_3 içerikli 7 milyon ton bor rezervi mevcuttur. En önemli mineraller; szaybelit ve borasit'tir. Ayrıca, yazları kuru olan Inder gölünde de Ülkesit, İnyoit, Hidroborasit, Kolemanit, Pandermit, Askarit ve İnderit gibi bor rezervleri bulunmaktadır. Çin'de bor üretimi yapılan yerler; Liaoning, Jilin, Qinghe ve Xizang'tadır. Çin'in bor rezervi 36 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Rezervin %59'unu ortalama %8.4 B_2O_3 tenörlü bor ve magnezyumlu yataklar oluşturmakta ve bu yataklar Yingkou ve Liaoning bölgelerinde

bulunmaktadır. Rezervlerin %29'u ise Da Qaidam ve Qinghai bölgesindeki tuz gölünde olup %2-6 B_2O_3 içeriklidir .

1.2. Borun Kullanım Alanları

Bor, içinde yaşadığımız bilim ve uzay çağında, nükleer sanayiden ilaç sanayine, gübre sanayinden otomobil sanayine kadar 400 den fazla alanda kullanılmakta olup, kullanım alanları da her geçen gün artmaktadır. Mevcut kullanım alanları göz önüne alındığında bor dünyanın en stratejik madeni konumundadır. Türkiye dışındaki bor rezervlerinin ömrü son 50 yıllık iken, bor rezervlerinin %72'sine sahip olan ülkemiz tüm dünyanın 450-500 yıllık ihtiyacını karşılayabilecek durumdadır (Çalık, 2002). Bor ürünlerinin başlıca kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir: (Yapıcı, 1987; D.P.T., 1995 ve 1999; Murray, 1996; Garrett, 1998; Kocatürk, 1998; Aynur, 2001; Yılmaz, 2002; Serpek, 2003; Baykal, 2003; Jensen, 2006).

1.2.1. Cam sanayi

Bor; pencere camı, şişe camı v.b. sanayilerde ender hallerde kullanılmaktadır. Özel camlarda ise borik asit vazgeçilemeyen bir unsur olup, rafine sulu/susuz boraks, borik asit veya kolemanit/boraks gibi doğal haliyle kullanılmaktadır (Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 1995). Bor, ergimiş haldeki cam ara mamulüne katıldığında onun viskozitesini arttırıp, yüzey sertliğini ve dayanıklılığını arttırdığından ısıya karşı yalıtımın gerekli görüldüğü cam mamullerine katılmaktadır (Sarıalioğlu, 2005). Camın ısıya dayanmasını, cam imalatı sırasında çabuk ergimesini ve devitrifikasyonun önlenmesini sağlayan bor; yansıtma, kırma, parlama gibi özelliklerini de arttırmaktadır. Laboratuarda kullanılan cam malzemelerde Bor, camı asite ve çizilmeye karşı korur. Cam tipine bağlı olarak; cam eriyiğinin %0,5 ile %0,23'ü bor oksitten oluşmaktadır. Otolar, fırınlar, çamaşır makinaları, çanak/çömlek v.b. ürünlerde bu tür camlar tercih edilmektedir.

1.2.2. Cam elyafı

Kullanılan bor oksidin A.B.D.'de %40' ı, Batı Avrupa' da %14'ü yalıtımlı cam elyafına harcanmaktadır. Ergimiş cama %7 borik oksit verecek şekilde boraks pentahidrat veya üleksit-probertit katılmaktadır. Maliyetine bağlı olarak sulu veya susuz tipleri kullanılmakta, bazı hallerde de borik asitten yararlanılmaktadır. Hafifliği, fiyatının düşüklüğü, gerilmeye olan direnci ve kimyasal etkilere dayanıklılığı nedeniyle plastiklerde, lastik ve kâğıtta yer edinmiş olan cam elyaf, kullanıldığı malzemelere sertlik ve dayanıklılık kazandırmaktadır. Böylece sertleşmiş plastikler otomotiv, uçak sanayilerinde, çelik ve diğer metalleri ikame etmeye başlamıştır. Ayrıca spor malzemelerinde de (kayaklar, tenis raketleri v.b.) kullanılmaktadır. Yapılmakta olan araştırmalar yeni kullanım alanlarının da olacağını göstermektedir. Trafik işaretleri, karayolu onarımı birer örnek olarak verilebilir. Bu gibi mamullerde cam elyafı kullanıldığından, rafine kolemanit tercih edilmektedir. İngiltere' de oto başına 75 kg cam yünü tüketilmektedir. Fransa' da Renault firması, üzerine polyester paneller monte edilen metal şasi imalatına başlamıştır. B_2O_3' e olan toplam talebin A.B.D'de %13'ü, Batı Avrupa' da %7'si bu tür elyaftan kaynaklanmaktadır. Otomobillerde borun kullanılması, arabaların ağırlığını ve dolayısıyla yakıt tüketimini azaltmaktadır. Ayrıca, araçlarda paslanmayı geciktirmektedir (Sarıalioğlu, 2005).

1.2.3. Optik cam elyafı

Işık fotonlarının etkin biçimde transferini sağlamaktadır. İngiliz Felecon' un ürettiği yeni bir elyaf saniyede 140 milyon baytı 27 km uzağa taşıyabilmektedir. Bu lifler %6 borik asitihtiva etmektedir. Phillips' in Hollanda' daki fabrikasında bu lifler üretilmektedir (Sarıalioğlu, 2005).

1.2.4. Seramik sanayi

Emayelerin viskozitesini ve doygunlaşma ısısını azaltan borik oksit %20' ye kadar kullanılabilmektedir. Özellikle emayeye katılan hammaddelerin %17-32' si

borik oksit olup, sulu boraks tercih edilir. Bazı hallerde borik oksit veya susuz boraks ta kullanılır. Metale kaplanan emaye, onun paslanmasını önler ve görünüşüne güzellik katar. Çelik, alüminyum, bakır, altın ve gümüş emaye ile kaplanabilir. Emaye aside karşı dayanıklılığı arttırır. Mutfak aletlerinin çoğu emaye kaplamalıdır. Banyolar, kimya sanayi teçhizatı, su tankları, silahlar v.b. de kaplanır. Seramiği çizilmeye karşı dayanıklı kılan bor, %3–24 miktarında kolemanit halinde sırlara katılır (Sarıalioğlu, 2005).

1.2.5. Temizleme ve beyazlatma sanayi

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü (jermisit) ve su yumuşatıcı etkisi nedeniyle %10 boraks dekahidrat ve beyazlatıcı etkisini arttırmak için toz deterjanlara %10-20 oranında sodyum perborat katılmaktadır. Çamaşır yıkamada kullanılan deterjanlara katılan sodyum perborat ($NaBO_2H_2O_2.3H_2O$) aktifbir oksijen kaynağı olduğundan etkili bir ağartıcıdır. Perboratların çamaşır yıkamada klorlu temizleyicilerin yerini alması sıcak veya soğuk su kullanımına bağlıdır. Çünkü perboratlarancak 55 °C' nin üstünde aktif hale geçerler. Ancak, ABD' de kullanılan aktivatör (tetracetylethylenediamine) kullanımı ile bu sorun giderilmeye çalışılmıştır. 1997 yılı deterjan sanayindeki bor tüketimi; Batı Avrupa'da 242000 ton ve Kuzey Amerika'da ise 21000 ton dur. Batı Avrupa'da tüketilen borun %35'i, Doğu Avrupa'da ise %5'i deterjan sanayinde kullanılmaktadır. Dünya perborat talebinin %86'sı Batı Avrupa tarafından tüketilmektedir (Sarıalioğlu, 2005).

1.2.6. Yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler

Borik asit ve boratlar selülozik maddelere, ateşe karşı dayanıklılık sağlar. Tutuşma sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırır ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha ileri bir yanmayı engeller. Ateşe dayanıklı madde olarak selülozik yalıtım maddelerinin kullanımı borik asit talebinin artmasına yol açmıştır. Bor bileşikleri plastiklerde yanmayı önleyici olarak giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Bu amaç için kullanılan bor bileşiklerinin başında çinko borat, baryum metaborat, borfosfatlar ve amonyum fluoroborat gelir (Sarıalioğlu, 2005).

1.2.7. Tarım sektörü

Bor, bitki gelişimi için önemli 16 temel bitki besininden biridir. Toprağın üst tabakalarındaki borun çoğunluğu çürümüş bitki dokularından kaynaklanmaktadır. Bor, bitkilerde şekerin hormon faaliyeti üzerindeki etkisini, fotosentez miktarını, köklerin büyümesini ve havadan emilen karbondioksit miktarını artırır. Borun bir diğer işlevi hücre büyümesi ve yapısı olup, bor eksikliği hücre duvarlarını inceltici etki yapmaktadır. Ancak, borun çok yüksek konsantrasyonun da bulunması toksik etki de yapabilmektedir (Garret, 1998). Bor eksikliği görülen bitkiler arasında yumru köklü bitkiler (özellikle şeker pancarı), kabayoncalar, alfaalfalar, meyva ağaçları, üzüm, zeytin, kahve, tütün ve pamuk sayılmaktadır. Bu gibi hallerde susuz boraks ve boraks pentahidrat içeren karışık bir gübre kullanılmaktadır. Bu ise, suda çok eriyebilen sodyum pentaborat ($NaB_5O_8.5H_2O$) veya disodyum oktaboratın ($Na_2B_8O_{13}$) mahsulün üzerine püskürtülmesi suretiyle uygulanmaktadır. Bor, sodyum klorat ve bromosol gibi bileşiklerle birlikte otların temizlenmesi veya toprağın sterilleştirilmesi gereken durumlarda da kullanılmaktadır (DPT, 1999).

1.2.8. Metalurji sanayi

Boratlar yüksek sıcaklıklarda düzgün, yapışkan, koruyucu ve temiz, çapaksız bir sıvı oluşturma özelliği nedeniyle demir dışı metal sanayinde koruyucu bir cüruf oluşturucu ve ergitmeyi hızlandırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Bor bileşikleri, elektrolit kaplama sanayinde, elektrolit elde edilmesinde kullanılmaktadır. Borik asit nikel kaplamada, fluoboratlar ve fluoborik asitler ise; kalay kurşun, bakır, nikel gibi demir dışı metaller için elektrolit olarak kullanılmaktadır. Alaşımlarda, özellikle çeliğin sertliğini arttırıcı olarak kullanılmaktadır. Bu konuda ferrobor oldukça önem kazanmıştır. Çelik üretiminde 50 ppm bor ilavesi çeliğin sertleşme niteliğini geliştirmektedir. A.B.D. Flinkote Company' nin aldığı bir patentte çelik üretiminde kireç ergimesinin çabuklaştırılması ve cüruf kontrolünde fluor yerine bor kullanılmasının daha avantajlı olacağı tescil edilmiştir. Kanada, Batı Almanya, Japonya ve ülkemizde çelik üretiminde fluorit yerine kolemanit kullanılmaktadır (Sarıalioğlu, 2005).

1.2.9. Nükleer uygulamalar

Atom reaktörlerinde borlu çelikler, bor karbürler ve titan-bor alaşımları kullanılır. Paslanmaz borlu çelik, nötron absorbanı olarak tercih edilmektedir. Yaklaşık her bir bor atomu bir nötron absorbe etmektedir. Atom reaktörlerinin kontrol sistemleri ile soğutma havuzlarında ve reaktörün alarm ile kapatılmasında $_{10}B$ kullanılır. Ayrıca, nükleer atıkların depolanması için kolemanit kullanılmaktadır (Garret, 1998).

1.2.10. Enerji depolama

Termal depolama pillerindeki, sodyum sülfat ve su ile yaklaşık %3 ağırlıktaki boraks dekahidratın kimyasal karışımı gündüz güneş enerjisini depolayıp, gece ısınma amacıyla kullanılabilmektedir. Ayrıca, binalarda tavan malzemesine konulduğu takdirde güneş ışınlarını emerek, evlerin ısınmasını sağlayabilmektedir (DPT, 1999).

Bor, demir ve nadir toprak elementleri karışımı (METGLAS) %70 enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu güçlü manyetik ürün; bilgisayar disk sürücüleri, otomobillerde doğru akım motorları ve ev eşyaları ile portatif güç aletlerinde kullanılmaktadır (DPT, 1999).

1.2.11. Otomobil hava yastıkları ve antifriz

Bor, hava yastıklarının hemen şişmesini sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Çarpma anında, elementel bor ile potasyum nitrat toz karışımı elektronik sensör ile harekete geçirilir. Sistemin harekete geçirilmesi ve hava yastıklarının harekete geçirilmesi için geçen toplam zaman 40 milisaniyedir. Ayrıca otomobillerde antifriz olarak ve hidrolik sistemlerde de kullanılmaktadır (Sarıalioğlu, 2005).

1.2.12. Atık temizleme

Sodyum borohidrat, atık sulardaki civa, kurşun, gümüş gibi ağır metallerin sulardan temizlenmesi amacıyla kullanılmaktadır (Sarıalioğlu, 2005).

1.2.13. Yakıt

Sodyum tetraborat, özel uygulamalarda yakıt katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar. Daha önce Amerikan Donanması tarafından uçuş yakıtı olarak kullanılmıştır. Karboranlar için Amerikan Deniz Araştırma Ofisi ve Amerikan ordusu tarafından katı roket yakıtı olarak kullanılması hususunda araştırmalar yapılmıştır. Şu anda Amerikan askeri ihtiyacı ise Callery Chemical Co. Tarafından işletilmekte olan tesisten karşılanmaktadır. Diboran, B_2H_6 ve B_5H_9 gibi bor hidrürler; uçaklarda yüksek performanslı potansiyel yakıt olarak araştırılmışlardır. Boranlar, hidrojenle karşılaştırıldığında daha yüksek performansla yanmakla beraber, pahalı, toksik ve yakıldığında açığa çıkan bor oksit çevresel açıdan uygun değildir (Sarıalioğlu, 2005).

1.2.14. Sağlık

BNCT (Boron Neutron Capture Therapy) kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Özellikle; beyin kanserlerinin tedavisinde hasta hücrelerin seçilerek imha edilmesinde kullanılmakta ve sağlıklı hücrelere zararının minimum düzeyde olması nedeniyle tercih nedeni olabilmektedir (Sarıalioğlu, 2005).

1.2.15. Bor' un diğer kullanım alanları

Ahşap malzeme korunması için sodyum oktaborat kullanılır. %30' luk sodyum oktaborat çözeltisi ile muamele görmüş tahta malzeme yavaş yavaş kurutulursa bozunmadan ve küllenmeden uzun süre kullanılabilir (Garret, 1998). Silisyum üretiminde bor triklorür, polimer sanayinde, esterleme ve alkilleme işlemlerinde ve etil benzen üretiminde bor trifluorür katalizör olarak kullanılmaktadır. Bor karbür ve bor nitrür; döküm çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı (refrakter) malzeme püskürtme memelerinde de aşınmaya dayanıklı (abrasif) malzeme olarak kullanılan önemli bileşiklerdir. Tekstil sanayinde, nişastalı yapıştırıcıların viskozitelerinin ayarlanmasında, kazeinli yapıştırıcıların çözücülerinde, proteinlerin ayrıştırılmasında yardımcı madde, boru ve tel çekmede

akıcılığı sağlayıcı madde, dericilikte kireç çöktürücü madde olarak boraks kullanılmaktadır. Borun önümüzdeki yıllarda önemli miktarda kullanılabileceği bir üretim dalı da çimento sanayidir (Sarıalioğlu, 2005).

1.3. Borun Çevresel Etkisi

İnsanlar tarafından, başta sebzeler olmak üzere gıda maddeleri yoluyla günde 10-20 mg bor vücuda alınabilmektedir. Bu şekilde alınan bor, vücutta birikmeden kısa sürede üre ile birlikte atılmaktadır. Çok yüksek dozda alınması merkezi sinir sistemini etkileyerek bulantı, kramp, sara ve koma belirtilerine yol açmaktadır. Araştırmacılar tarafından öldürücü doz olarak 5-45 gr arasında değişen değerler verilmekte, içme suyundaki bor konsantrasyonu 20-30 mg/lt olması önerilmektedir. Bor'un hayvanlar için öldürücü dozu hayvanın türü ve ağırlığına göre değişebilmekle birlikte 2500 mg/lt bor bulunması büyümeyi engellediğinden zararlı kabul edilmektedir. Borun asıl önemi tarım alanında ortaya çıkmaktadır. Bitkiler gelişmelerinin çesitli dönemlerinde kökleri vasıtasıyla topraktan bor almak zorundadırlar. Toprakta 0.5 ppm bor bulunması yeterli olmaktadır. Bor noksanlığı halinde bitkinin azot absorbsiyonu azaldığından, gelişmekte olan genç kısımlarda sararma, zamk akıtma ve ürün miktarında azalmalar meydana gelmektedir. Bor fazlalığı etkisi ise bitkide sararmalar kahverengi lekeler ile dökülmeler meydana gelmekte ve bitki kurumaktadır (Sarıalioğlu, 2005).

1.4. Katalizör

Kimyevi bir reaksiyonun hızını arttıran veya yavaşlatan maddelerdir.Katalizör terimi, 1835'te İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından ilk defa kullanıldı. Berzelius, katalizörün reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözecek şekilde tesir ettiğini ve böylece reaksiyonun daha hızlı bir şekilde meydana gelmesine yardım ettiğini kabul etti. Bazı katalizörler reaksiyonun hızını yavaşlatır. Bunlara negatif katalizör denir. Buna rağmen katalizörlerin çoğu reaksiyon hızını arttırır ve reaksiyon hızını arttıran katalizörlere de pozitif katalizör denir. Katalitik işlemler modern sanayide (bilhassa esası kimyevi madde olan) ve petrol ürünlerinin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılır.

1.4.1. Katalizörlerin Karekterleri

Katalizörlerin karakterleri: Her tip katı, sıvı veya gaz madde katalizör olarak tesir edebilir. Buna rağmen katalitik reaksiyonlar çok tipik özellikler gösterdiğinden yalnız belirli maddeler belirli reaksiyonlara katalitik etki yapabilir.

İlk önceleri, katalizörlerin katıldıkları reaksiyon sırasında değişikliğe uğramadıkları düşünüldü. Sonradan bazı katalizörlerin reaksiyona iştirak ettiği, yani bir değişikliğe uğradığı, fakat bunların reaksiyon sonunda miktar ve şekil olarak yeniden ilk hallerine döndükleri tespit edildi. Bazı katalizörlerin reaksiyon sırasında hiç olmasa şekillerinin devamlı olarak değiştiği bilinmektedir. Katalizörlerin genellikle küçük miktarları tesirlidir. Bir katalizör kendinin birkaç bin katı ağırlığındaki maddelerin reaksiyonunu katalize edebilir. Katalizör, reaksiyonun hızını arttırırken tersinir (geri dönebilen veya çift yönlü) bir reaksiyonun denge noktasına tesir etmez. Katalizör reaksiyon hızını arttırdığı için reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar. Fakat reaksiyona giren maddelerin denge noktasındaki bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez. Yani o reaksiyon katalizörsüz, meydana gelse ve dengeye ulaşsa, denge halinde iken mevcut olan reaksiyona giren madde miktarı, aynı reaksiyonun katalizörle elde edilmiş denge halindeki miktarına eşittir.

Katalitik etkimenin mekanizması: Katalitik etkimenin gerçek mekanizması tam olarak bilinmemesine rağmen bunun en azından bazı durumlarda reaksiyona giren maddelerin katalizör yüzeyinin küçük bir kısmı üzerinde emildiği (absorblandığı) bir yüzeysel olay olduğu düşünülmektedir. Böyle bir olay, reaksiyonun başlaması için gerekli olan aktif enerji miktarını herhangi bir şekilde azaltabilir. Böylece ilerlemenin daha hızlı olması sağlanır. Negatif katalizörler, zincirleme reaksiyonlardaki bir basamağa etki ederek bunu takip eden basamakları durdururlar. Mesela katalizör, reaksiyon ortamındaki maddelerden biriyle birleşerek reaksiyonun devamına mani olur. Aynı zamanda negatif katalizörler, pozitif katalizörlerle birleşerek onun tesirini yok edebilir. Pozitif ve negatif katalizörler bazı kirliliklerin etkisine maruz kalır ki o zaman katalizör zehirlenir, yani katalizörün

etkisi ortadan kalkar. Bu şekildeki zehirler, katalizör yüzeyi üzerindeki aktif bölgeleri atıl hale getirebilecek şekilde etki edebilirler. Katalizör tipleri: Çok bilinen katalizörler metalik bileşiklerin ve metallerin tozlarıdır. Katalizörler, bileşik ve reaksiyon tipine bağlı olarak sınıflandırılabilir. Mesela, sülfat asidi, hidrokarbonların izomerizasyonunda, platin, çift bağların hidrojenlendirilmesinde kullanılır. Hayvan ve bitki hücrelerinde bulunan enzimler, hayat için zaruri olan biyo kimyevi reaksiyonları katalize ederler.

1.4.2. Katalizör Terimlerinin Açıklanması

Taşıyıcılar: Taşıyıcılar, katalizörler için inert destek maddeleridir ; katalizörün daha iyi dağılımını sağlama , yüksek yüzey alan sağlayarak zehirlenmeye karşı duyarlılığı azaltma ve yerel ısıyı önleyerek sinterlenmenin önüne geçme gibi katalizörlere bir takım özellikler katmaktadır (Koç, 1997).

Destekleyiciler ; Bunlar aktivite ediciler olarak tanımlanırlar ve katalizörün aktivitesini arttırmak için ortama katılırlar (Koç, 1997).

Hızlandırıcılar; Genellikle besleme akımına ilave edilir ve zehirlerin yersine işlev görür. Reaksiyonun olabilmesi için destekleyici gibi çalışarak aktivite, seçimlilik,kararlılık gibi özellikleri iyileşir.Bu amaçla özellikle ekonomik olmaları nedeniyle hava,istim ve hidrojen kullanılır (Koç, 1997).

Zehirlenme: Besleme akımındaki safsızlıkların ve tepkime ürünlerinin aktif merkezler üzerine tersinmez bir şekilde tutunmasıyla meydana gelir.Sadece tepkime ürünlerinin aktif merkezleri kapatması şeklindeki zehirlenmeye katalizörün kendi kendini zehirlemesi adı verilir (Altıokka, 2001). Bu durum reaksiyonun hızını azaltırkrn zamanla reaksiyonun durmasına neden olur.

Sinterlenme: Katalizör yüzey alanları kullanımları sırasında azalmaktadır. Bu olay yüksek sıcaklıkta daha hızlı olmakta ve sinterlenme olarak bilinmelidir (Koç, 1997).

İnhibitörler: Aktivite,kararlılık ve seçimlilikle azalma sağlamak için katılırlar. Bu etki destekleyicilerde olduğunun tam tersidir (Koç, 1997).

Aktivite: Bir katalizörün performansı,aktivite,seçimlilik ve kararlılığıyla ortaya konabilir. Aktivite genellikle belirli koşullarda katalizörün birim ağırlık, hacim yada alanındaki dönüşüm oranı olarak adlandırılır. Aktivite reaksiyon için gerekli olan yüzey alana,yüzeydeki veya aktif merkezdeki atomların konfigürasyonuna ve katalizörün kimyasal yapısına bağlıdır. Bir katalizörün aktivitesinin artma ya da azalmasının belli koşulları yoktur. Her bir katalizör için ayrı denemeler sonucu ortaya konulur (Koç, 1977).

Seçicilik: Katalizörün aranan ürünü çok yüksek, yan ürünleri ise en az düzeyde vermesi olayıdır (Atkins, 1999).

Kararlılık: Endüstriyel reaktörlerde katalizörün kimyasal,termal ve mekaniksel kararlılığı,dekompozisyon, koklaşma (ince toz ve karbon birikintilerinin aktif merkezde birikmesi olayı) ve zehirlenme gibi çeşitli faktörlerden etkilenir. Katalizör için seçililik,kararlılık ve aktivite faktörleri göz önüne alındığında (seçicilik > kararlılık > aktivite) sıralaması tercih edilir (Hagen, 1999).

Katalizör Ömrü: Ekonomik yöndençekici olabilmesi için, katalizörün küçük miktarı çok sayıdaki çevrimden sonra varlığını sürdürebilmelidir. Bununla birlikte, katalizör asıl katalik çevrim sırasındakini yan tepkimelere ya da başlangıç maddelerinde bulunan küçük miktarda safsızlıklarla tepkimesi sonucu yok olabilir. Örneğin , çoğu alken polimerleşme katalizörleri oksijenle yok olur. Dolayısıyla poli etilen ve polipropilen sentezinde eten veya propilen beslemesindeki oksijen derişimi birkaç ppb'nin üzerinde olmamalıdır (Atkins, 1999).

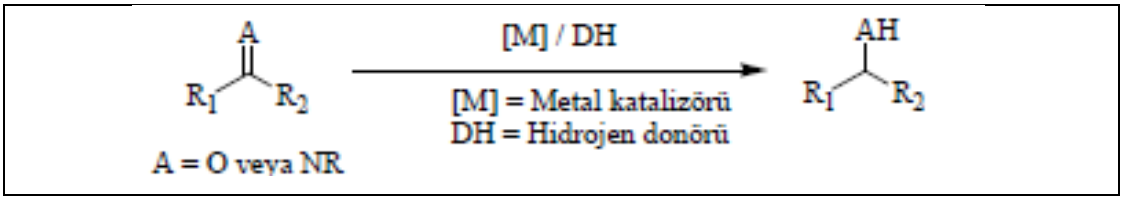
Promotör: Katalitik olarak aktif olmayan , fakat katalizörlerin aktivitelerini arttıran maddelerdir (Gürel, 2001).

Aktif Merkez: Bir katalizörün bütün yüzeyi aktif değildir. Tepkime ancak belli merkezler tarafından katalizlenir. Bu merkezler aktif merkezler olarak bilinir. Yüzey

düzensizliği, kristal köşeleri ve yüzeydeki çatlaklar nedeniyle var olan kararsız atomlar bu aktif merkezlerin oluşumuna yol açar. Birim kütledeki katalizör başına aktif merkez sayısı ne kadar çok olursa, katalizörde o kadar etkin olur (Altıokka, 2001).

1.5. Hidrojen Transfer Reaksiyonları

Organik bileşiklerin indirgenmesi hem laboratuar hem de endüstriyel açıdan önemli sentetik işlemlerden birisidir. Çoklu bağların, anorganik veya organik sunucudan (gaz hidrojenden başka),hidrojen katılmasıyla indirgenmesi hidrojen transferi veya transfer hidrojenasyonu olarak bilinir. Transfer hidrojenasyon, H_2 gazından başka, bir hidrojenin (H_2; anorganik ya da organometalik kimyadaki) bir moleküle katılımıdır. Gaz H_2'nin kullanma güçlüğü ve pahalılığı nedeniyle endüstride ve organik sentezlerde transfer hidrojenasyon uygulanır. Transfer hidrojenasyonun en geniş uygulama alanlarından biri tetralin gibi sunucu çözgenler kullanılarak kömürün sıvılaştırılmasıdır (Speight, 1983). Transfer hidrojenasyonu, hidrojen kaynağı olarak moleküler H_2 yerine katalizör varlığında hidrojen sunucu kullanılması nedeniyle hidrojenasyonun farklı bir çeşididir.

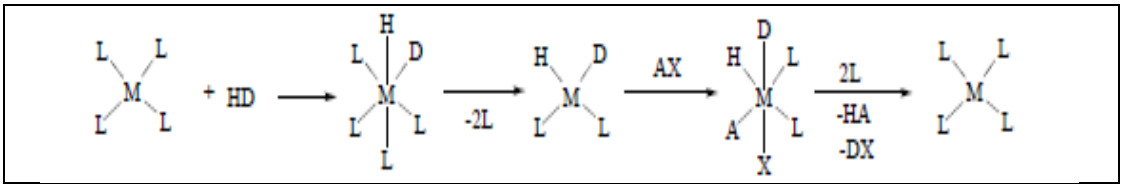


Şekil 1.1. Transfer Hidrojenarasyon

Transfer hidrojenasyonu termal, fotokimyasal veya katalitik olarak gerçekleşebilir. Ilımlı koşullar sağlayan katalitik işlemler genellikle yüksek secicilikle sonuçlanır. Gerçekten metal katalizli işlemler pratik avantajlar sunar. Çünkü yüksek basınçlı hidrojen gazı ve tehlikeli indirgenler kullanılmaz. Bu yüzden katalitik transfer hidrojenasyonu moleküler hidrojenle yapılan katalitik hidrojenasyona alternatif kullanışlı bir yöntemdir.

1.5.1. Katalitik Hidrojen Transferi

Periyodik tablonun ikinci geçiş serisinin çoğu elementinin katalitik homojen indirgeme için uygun metallerdir. Pd, Pt, Ru, Ir, Rh, Ni, ve Co elementlerinin tuzları ve kompleksleri, moleküler hidrojen veya organik substrat hidrojen sunucudan hidrojen transfer reaksiyonları için katalizör olarak kullanılmıştır. Genellikle, Rh, Ru, ve Ir tuz ve kompleksleri en aktif katalizörler olarak bulunmuştur. Hidrojen transfer reaksiyonlarında homojen ve heterojen katalizörler kullanılabilir. Homojen katalizörler; secici olmaları, az miktarlarının yeterli olması ve tepkime ortamının ılımlı olması gibi nedenlerle daha çok tercih edilirler. Tepkime akısı şekil 1.2.'de görüldüğü gibidir. HD hidrojen sunucudur (örneğin formik asitte D=CO_2H dır) ve AX indirgenebilir organik substrattır. Oksidatif katılma ve ayrılma ile indirgenmiş tur HA'nın ve katalizör ML4 yeniden oluşur.



Şekil 1.2. Hidrojen sunucunun metale katılması

Homojen katalizör kullanılan hidrojen transfer reaksiyonlarında sıcaklıklar nadiren düşüktür ve genellikle 100-200 °C gibi yüksek sıcaklık gerektirir (Ohkubo, 1979). Homojen katalizörlerle alakalı diğer bir problem reaksiyon ürünlerinden geri alınamamalarıdır.

Homojen katalizör için aktif olan hidrojen sunucuları alkoller, hidroaromatikler, halkalı eterler ve formik asit ve askorbik asitlerken heterojen katalizörler için yaygın olarak kullanılanlar hidrazin, formik asit ve format, fosfinik asit ve fosfinat, indolin ve siklohekzendir. iki tur arasında acık bir ayrım yoktur ama heterojen katalizörler için aktif olan bazı hidrojen sunucuları suda çözünebilir inorganik tuzlardır ve homojen katalizörlerle birlikte kullanılamazlar (Robert, 1985). Son yıllarda trialkilsilan ve trialkilkalay turevlerinin hem homo- hem heterojen katalizörler için iyi hidrojen sunucuları oldukları saptanmıştır.

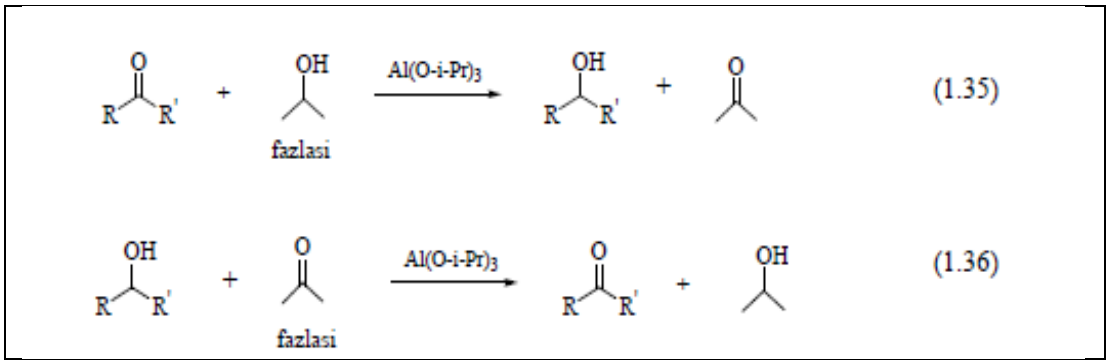
Sekonder alkollerin en iyi hidrojen sunucuları olduğu bulunmuştur. Tersiyer alkoller di hidrojenleri olmadığı için hidrojen sunucusu değillerdir, katalizörün etkisi altında eter oluşturmaya yönelirler veya aklenleri oluşturmak üzere suyu elimine ederler.

Pirimer alkoller hidrojen sunucu olarak kullanılmazlar çünkü oluşan aldehit katalizör zehiri olarak davranır. Çeşitli alkollerin kullanımına rağmen izopropanol, basitliği, ucuzluğu, elde edilebilirliği ve kolayca uzaklaşabilen asetona dönüşmesinden dolayı popülerliğini korudu.

1.5.2. Ketonların Hidrojen Transfer Reaksiyonları

Ketonların indirgenmesi, alkollerin sentezi için endüstriyel uygulamalara yönelik en başarılı yaklaşımdır ve organik sentez için anahtar reaksiyondur. Ketonların indirgenmesinde en sık kullanılan metotlar: metal hidrür indirgenmesi, katalitik hidrojenasyon ve transfer hidrojenasyondur. Sonuncu metoda, kolay bulunabilir alkollerin çok sayıda olmasına ve bu tür reaksiyonları ekonomik ve cevre dostu yapan ılımlı reaksiyon şartlarına (hidrojen basıncına gerek duymadan) bağlı olarak güçlü bir strateji gösterir (Backvall, 2002). Bugün ketonların asimetrik transfer hidrojenasyonları saf kimyasallar ve eczacılık için ara ürünlerin önemli sınıfını oluşturan optikçe aktif sekonder alkolleri sentezlemek için en önemli metottur.

Bir mol hidrojenin ketondan alkole transferi olarak bilinen hidrojen transfer reaksiyonları 1925'den beri bilinmektedir. Orijinal versiyonunda alüminyum izopropoksit kullanılmış ve bu indirgenme keşfedenler tarafından Meerwein-Poondorf-Verlay (MPV) indirgenmesi olarak adlandırılmıştır (1.35). Bu reaksiyonun tersi 1930'ların ortalarında Oppenauer tarafından çalışılmıştır (1.36) (Oppenauer, 1937).

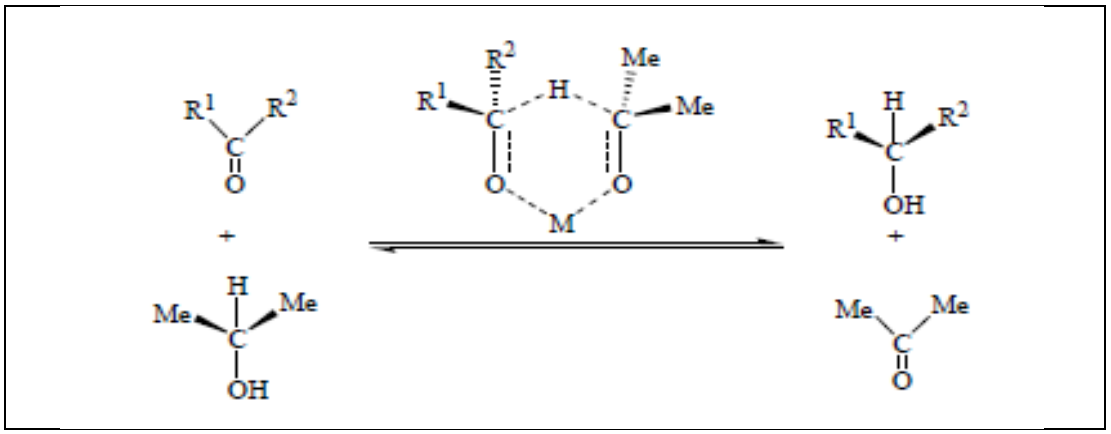


Şekil 1.3. MPV indirgenmesi

Hidrojen transfer reaksiyonları iki yönlü reaksiyonlardır, başlangıç maddesiyle alkol veya ketonun fazla kullanılması tepkime yönünü değiştirmektedir. Bu yüzden ketonların MPV indirgenmesi, mesela transfer hidrojenasyonda, izopropanolun fazlası kullanılır. Oppenauer oksidasyonunda keton olarak asetofenonun fazlası kullanılır. Geçiş metal katalizli hidrojen transfer reaksiyonlarına ilk örnek 1960'da Henbest tarafından bildirilmiştir (Trocha, 1967; Henbest, 1964). İridyum hidrür DMSO kompleksi katalizör olarak kullanılarak ılımlı sonuçlar alınmıştır. İlk rutenyum katalizli transfer hidrojen reaksiyonunun pratik olarak kullanımı Sesson ve Blum tarafından bildirildi (Blum, 1972). Bu uygulamadaki problem gerekli sıcaklığın yüksek, donuşumun az olmasıydı. Ketonların metal katalizli hidrojen transferleri için iki farklı reaksiyon mekanizması önerilir: a) direkt hidrojen transferi ve b) M-Hidrür yolu.

1.5.2.1. Direkt Hidrojen Transferi

Hidrojen sunucu (i PrOH) ve hidrojen akseptor (keton) ve metal merkezinden ibaret olan altı-üyeli siklik bir geçiş halinin oluşumunu gerektiren, bolümler halinde düzenlenmiş bir işlemdir. Bu mekanizma, Oppenaur oksidasyonu için ya da Meerwein-Ponndorf- Verley (MPV) icin onerilen mekanizmaya benzerdir (Fache, 2000). Burada hidrojen sunucu ve substrat aynı metale koordine olur ve bir ara urun oluşur, daha sonra hidrür doymamış substrata transfer edilir.



Şekil 1.4. Meerwein-Ponndorf-verley (MPV) mekanizması

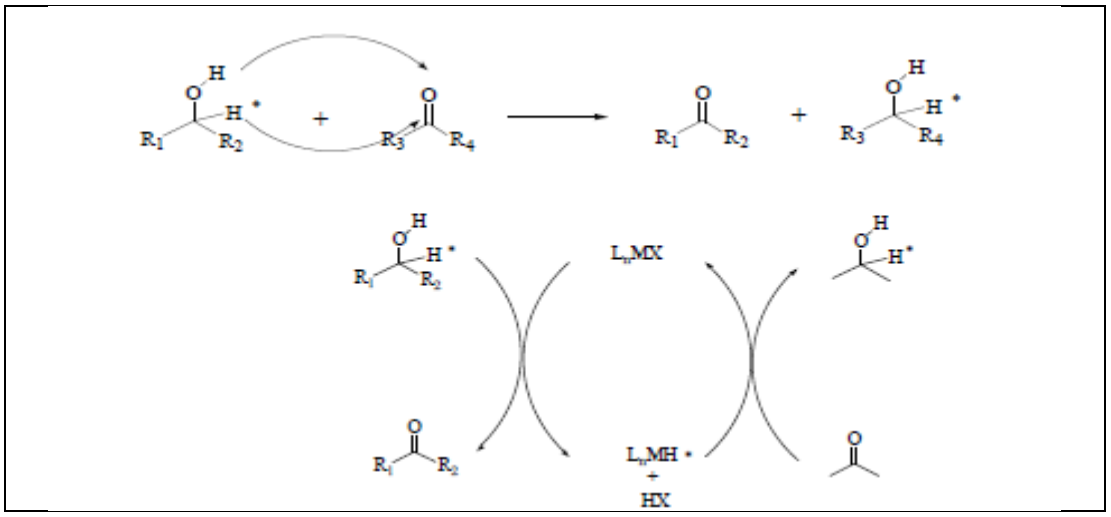
Bu mekanizma genellikle geçiş metal komplekslerin de gözlenir ve katalitik prosses de ara ürün olarak metal hidrür oluşumunu gerektirir. Hidrür yolu ara ürüne bağlı olarak iki farklı yol gösterir, mono hidrür ve di hidrür mekanizması (Fache, 2000).



Şekil 1.5. Dıs küre ve iç küre hidrojen transferi

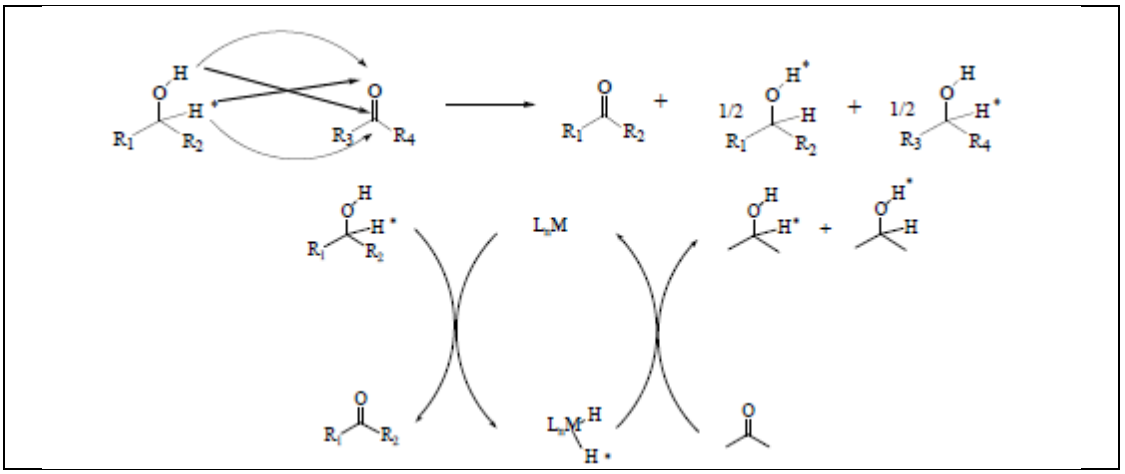
Eğer hidrojen transferi metalin dış küresinde (keton koordinasyonu olmaksızın) meydana gelirse, bu mekanizmanın bolümler halinde ya da basamaklar halinde olmasının önemi yoktur. Bununla birlikte, hidrojen transfer ic kurede yer aldıgı zaman, mekanizma daima basamaklıdır ve a-hidrür ayrılmasında (keton koordinasyonu) takip ettiği bir alkoksidin oluşumunu içerir.

Mono hidrür mekanizmasında hidrür ve proton kendi özelliklerini korur, örneğin izopropanol molekülünden gelen C-H sonuçta oluşan alkoldeki C-H olarak ve transfer ajanındaki O-H dan gelen proton son üründeki O-H olarak sonuçlanır.



Şekil 1.6. Hidrür transferinin mono hidrür yolu

Rh ve Ir katalizörleri monohidruru mekanizması üzerinden tepkime verirler. Tersine, katalizör di hidrür mekanizmasını izlediğinde, metal di hidrür oluşumu nedeniyle C-H ve O-H de ki hidrojen kaynağı olan protonlar kendi kimliklerini kaybederler.

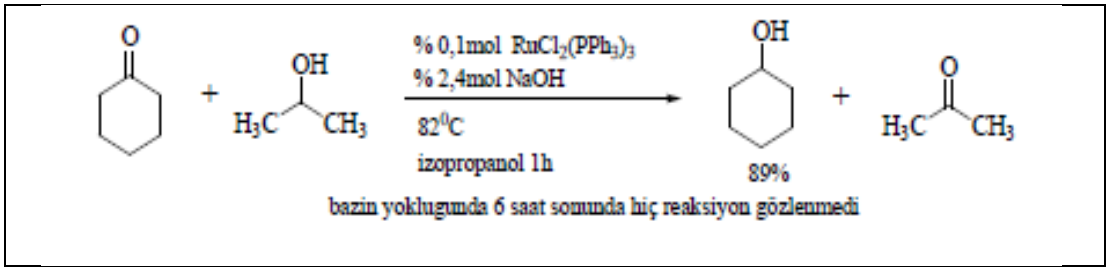


Şekil 1.7. Hidrür transferinin di hidrür yolu

1.5.2.2. M-Hidrür Yolu

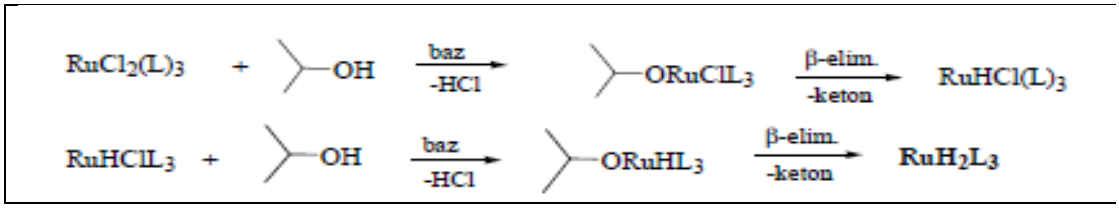
M-Hidrür yoluna ait mekanizmanın aydınlatılması $RuCl_2(PPh_3)_3$ kompleksi ile ilgili çalışmalarla yapılmıştır. $RuCl_2(PPh_3)_3$ katalizli hidrojen transfer

reaksiyonlarındaki ilginç soru bazın oynadığı roldür. 1991'de Backvall, $RuCl_2(PPh_3)_3$ katalizli transfer hidrojen reaksiyonu üzerine bazın etkisini incelemiştir (Backvall,1991).Baz olmadan 6 saat sonunda <1 % donuşum elde edilmiştir.



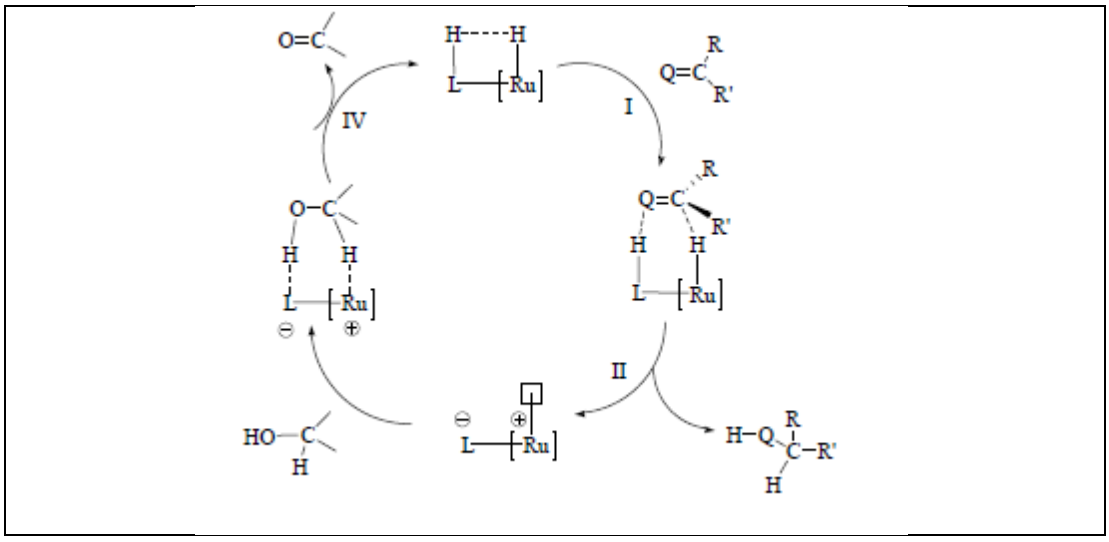
Şekil 1.8. $RuCl_2(PPh_3)_3$ katalizli transfer hidrojenasyonu

$RuCl_2(PPh_3)_3$ katalizli transfer hidrojenasyon reaksiyona bazın etkisi $RuCl_2(PPh_3)_3$ sadece katalizör onculudur ve temel onu yüksek aktiviteli katalizöre dönüştürür. Bazın görevi alkolün protonunun ayrılmasıyla rutenyum alkoksitin dönüşümünü sağlamaktır. Daha sonra alkoksit kloro mono hidrur vermek üzere a-eliminasyonuna uğrar. Başlangıçta mono hidrürün aktif katalizör olduğunu düşünülmüştür. Ancak durumun böyle olmadığı anlaşıldı. Bu kloro hidrür katalizör olarak inaktiftir ve hidrür ile ikinci klorürün yer değişimi için sırasıyla alkoksit oluşumu-ikinci bir a-elimisyonunun baz destekli ilerleyişini ihtiyaç duyar. Bu dihidruru verir ve aktif katalizördür.



Şekil 1.9 Bazın rolu (L=PPh_3)

İzopropanolun varlığında diklorur baz ile etkileştirildiğinde gerçekten dihidridin oluştuğu kanıtlanmıştır (Trocha, 1967; Henbest, 1964). Dihidrur $RuH_2(PPh_3)_3$ ^{1}H-NMR ile karakterize edilmiştir.



Şekil 1.10. Ligant Etkili Dış küre M-H mekanizması

Dış küre mekanizmasında ligant önemli rol oynar. Hidrojen transferde ligantın rolünün çok olduğu Noyori ve ekip arkadaşları tarafından belirlenmiştir (Noyori, 1997). Ligantın rolü şekil 1.10.'da gösterilmektedir. Ligant 1) Substratın azot ya da oksijenine hidrojen bağlanmasıyla nukleofilik hidrür saldırısını gerçekleştirir ve doymamış substratın karbonunu aktive eder, (2) metalle doğru hiperkonjugasyonla H+/H− transferi için siklik geçiş durumunu sağlar, (3) metalden hidrür ile birlikte transfer edilen proton kaynagı olarak hizmet eder ve (4) pirokiral substratın enantiyo seciciliği için etkileşim noktasını sağlar. Genellikle, substrat katalizör kompleksinin ikinci koordinasyon küresindedir ve metale direkt bağlı değildir. Noyori bu mekanizmada NH substituentinin etkili olduğunu belirtmistir. NH2 gruplu kelat yapan ligantlardan 2-aminoethanol ya da mono-N-tosillenmis diamin (S,S)- $TsNHCH_2CH_2NH_2$, baz ve $[RuCl_2(benzene)]_2$ izopropanol ile karıştırıldığında, çok aktif bir katalizör sistemi geliştirilmiştir. Mekanizmada yük değişiminin C=C bağı yerine C=Q bağını tercih etmesinde önemli bir faktör olduğu görülür.

Sonuç olarak $RuCl_2(PPh_3)_3$-katalizli hidrojen transfer reaksiyonlarında ara ürünün rutenyum dihidrür olduğu gösterilmiştir. Bu ara ürün, $RuCl_2(PPh_3)_3$' un alkolde baz varlığında tepkimesi sonucu oluşur ve bazın hızlandırıcı etkisini. Dahası, alkol ve keton arasında ki metal-katalizli hidrojen transfer reaksiyonlarının (i) yüksek

secici karbondan karbona hidrojen transferiyle sonuçlanan metal monohidrur yolu ile, ve (ii) secici olmayan hidrojen transferine yol açan metal dihidrur yoluyla olmak üzere genellikle iki farklı mekanizma yoluyla meydana geldiği gösterilmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Bor Bileşikleri

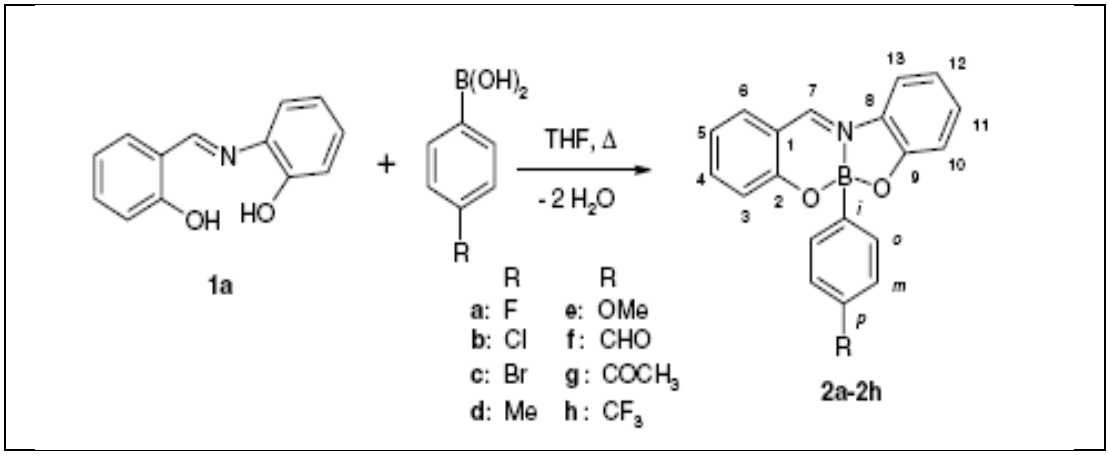
Literatüre bakıldığı zaman yeni ligandlar ve bu ligandların bor kompleksleri ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Ayrıca sentezlenen bu bor komplekslerinin birçok uygulama alanlarının olduğu görülmektedir. Ancak salen ve salan tipi ligandlar ile bor komplekslerinin sentezlendiği ve bunların uygulama alanlarının araştırıldığı çalışma sayısı çok fazla değildir.

Literatürde yer alan birçok çalışmada, değişik özelliklere sahip salen ve salan ligandlarını içeren ve başta geçiş elementleri ile yapılan çalışmaları oldukça yaygın olmasına rağmen ana grup elementleri ile yapılan çalışmalar nispeten azdır. IIIA grubu elementleri (B, Al, Ga, In) ve özellikle bor elementinin salen ve salan ligandları ile spektroskopik veri toplamasına uygun bor komplekslerinin sayısı oldukça azdır.

Koordinasyon kimyasında üç dişli ligandların kullanılması şelat etkisinin avantajı ileana grup elementlerin tayinlerine kolaylık sağlar. Birçok durumda komplekslerin kararlılığı, ana grup elementleriyle azot atomu arasındaki koordinasyon bağlarının oluşumuyla artma göstermektedir. Bor bir ametal olmasına karşın bor-koordinasyon bileşikleri geçiş metallerinin komplekslerinden pek fazla farklı özellikler göstermemektedir (Kunkely ve Vogler, 2001).

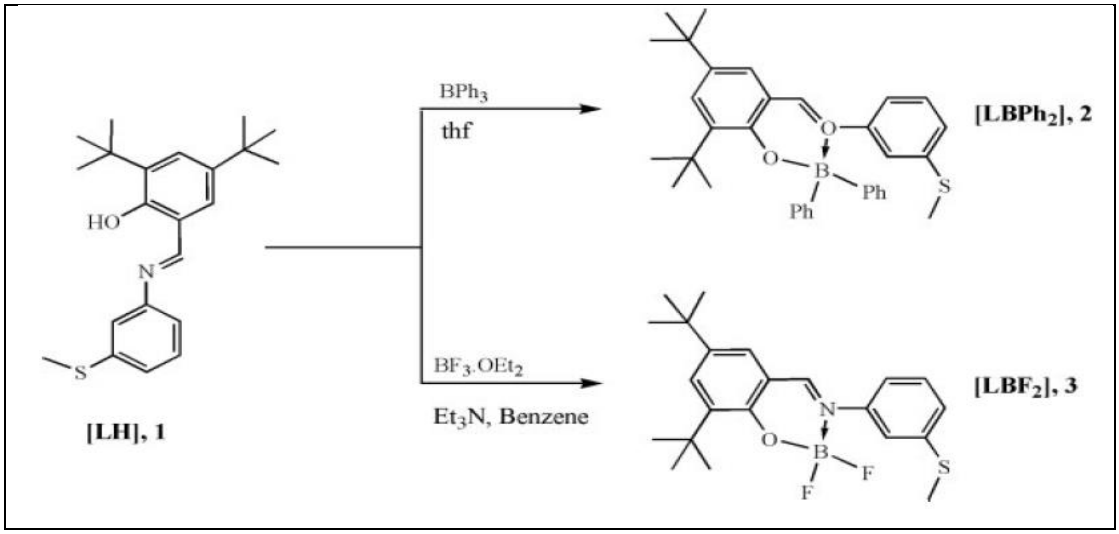
Bor bileşikleri oldukça elektrofilik özellikte olmalarına rağmen borun azot atomu ile koordinasyonu C=N veya CH_2-N bağını polarize ederek nükleofilik türlerin azometin karbonu ile reaksiyon verme yeteneğini artırır. Üç dişli ONO tipli değişik konformasyon ve yapıdaki ligandların kullanılmasıyla elde edilen monomerik ve dimerik bor komplekslerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve yapı oluşumuna farklı sübstiuentler etkisini ortaya koymak amacıyla yapılan çalışmada ise; THF ortamında, aril boronik asitler kullanılarak N□B koordinasyonlu

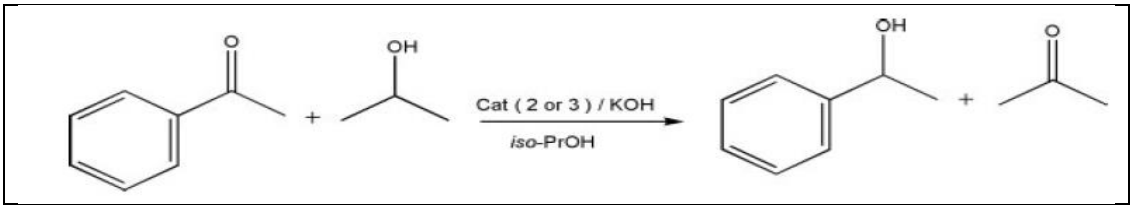
sekiz adet 23 heterobisiklik boronat sentezlenmiştir. Bu amaçla; salisilaldehit ve 2-aminofenol reaksiyonu sonucu oluşan ONO tipi donör atomlar içeren Schiff bazından elde edilen üç dişli liganda THF ortamında arilborik asitlerin katılması monomerik bileşikler türündeve Şekil 2.1'de verilen kompleksler elde edilmiştir (Barba, 2005).



Şekil 2.1. N-(2-hidroksifenil)salisilaldiminin arilboronik asitlerle reaksiyonu ile elde edilen mononükleer (bisiklik) komplekslerin yapısı

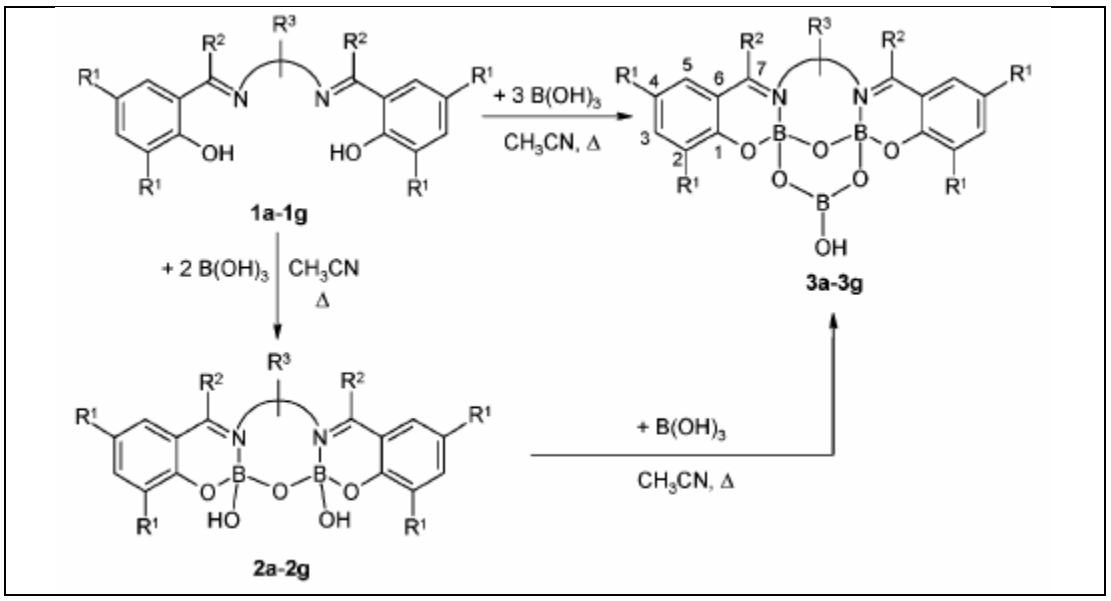
Kılıç ve arkadaşları yeni bir bor kompleksi sentezleyerek, asetofenon türevlerinin hidrojen transfer reaksiyonlarında katalizör olarak kullanmıştır. Kararlı bor kompleksleri iso-PrOH /KOH'un varlığında %99 iyi bir dönüşümle aromatic ketonların hidrojen transferinde katalitik etki yaratmıştır (Kılıç, 2011).





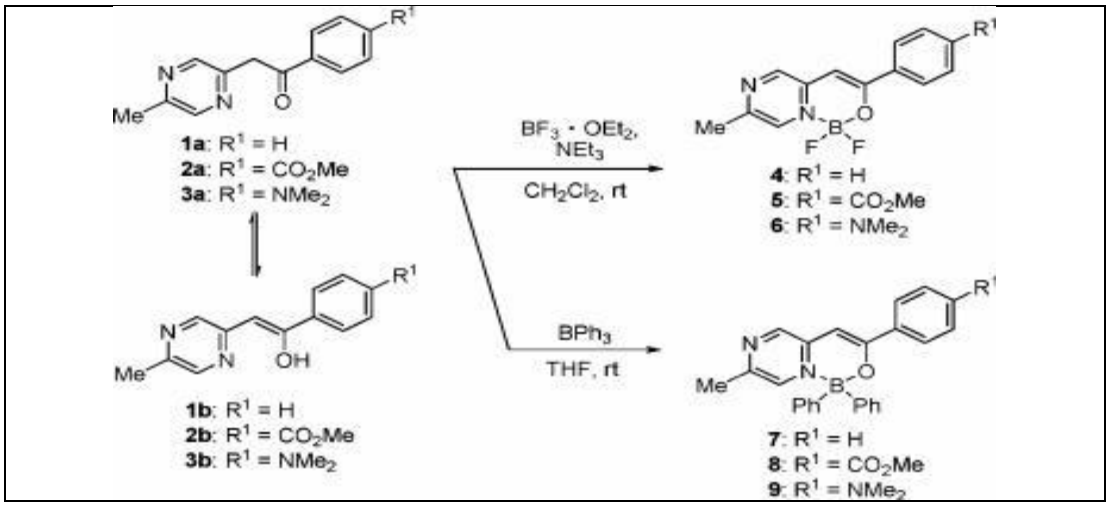
Şekil 2.2. Asetofenon oluşumu için bor komplekslerinin katalizör reaksiyonu

Salen Schiff bazının değişik sübstituentli türlerinin borik asitle reaksiyonları ile ilgili yapılan çalışmaların birinde (Vargas, 2004), dinükleer ve trinükleer bor kompleksleri elde edilmiştir.



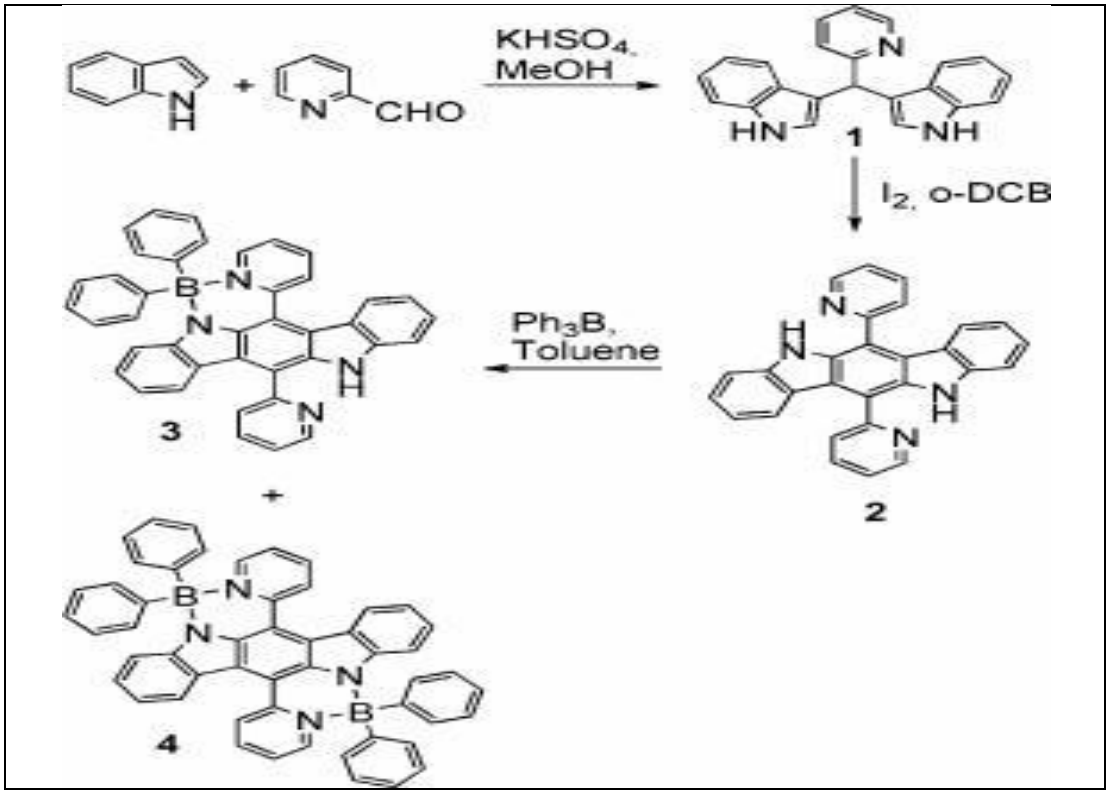
Şekil 2.3. Salen ve salen türevlerinden elde edilen bor kompleksleri

Yasuhiro Kubota iki adımla gerçekleşen sade bir reaksyon ile bir iminoketon ligantı taşıyan pirozin-bor kompleksi sentezlemiştir. Sentezlenen bu kompleks katı ve sıvı halde floresans özellik sergilemektedir (Kubota, 2011).



Şekil 2.4 .Pirozin-bor kompleksinin sentezlenmesi

David Curiel ve arkadaşları indolo karbozil birimi ile dört koordinatlı bir bor kompleksi sentezlemiştir. Bu konjuge kompleks enteresan optikal ve elektro kimyasal özellikler sağlayan bir double merdivene sahiptir (Curiel, 2012).



Şekil 2.5. İndolo karbozil birimi ile dört koordinatlı bir bor kompleksi sentezleme yolu

Son on yılda π-konjügasyonuna sahip dört koordineli bor kimyasında hızlı bilimsel gelişmeler ve çok önemli buluşlar ortaya çıkmıştır. Her ne kadar 2,2'-bipiridin gibi nötral şelat ligandlar ile dört koordineli bor komplekslerinin ilginç özellikleri bilinmesine rağmen bu tür katyonik borunyum komplekslerinin optik özellikleri pek incelenmemiştir. Wang ve Rao bu tür bileşikler üzerine ilginç çalışmalar yapmışlardır (Wang ve Rao, 2011).

Önemli endüstriyel kullanımlarından dolayı teknolojik öneme sahip boranlar, tetrahidroboratlar ve bu bileşiklerin metal türevleri sentezlendi. Bu konuda 1950 ve 1970 yılları arasında oldukça fazla çalışma yapılmış ve ikiden fazla bor atomu içeren boranlar, karboranlar, metal-bor kümeleri, ligant olarak bor içeren metal kompleksleri gibi yeni bileşikler keşfedilmiş, patentleri alınmıştır. Bu yıllarda yapılan çalışmalar bor içeren materyallerin bazı özelliklerinin endüstriyel kullanım açısından oldukça yararlı olduğunu ortaya koymuştur. Makine mühendisliği, inorganik ve organik sentez, elektronik, kâğıt endüstrisi, kataliz, analitik kimya ve tıbbın bazı alanlarında bor türevleri oldukça önemli uygulama alanlarına sahiptir (Vladimir ve Myakishev, 1999).

Tetrahalojen içeren diboran türevleri ile doymamış hidrokarbonların katılma tepkimeleri ile oluşan boril grubu taşıyan bileşikler organik kimyada çeşitli fonksiyonel grupların sentezlenmesi açısından oldukça önemlidir. Ayrıca diboran türevleri 1936 yılında bor nötron yakalama terapisi uygulamalarında kullanılmış ve tümör hücresine karşı seçici olarak davrandıkları belirlenmiştir. Fakat modern bor kimyası, bu bileşiklerin enerji kaynağı olarak kullanılabilme fikrinin ortaya atıldığı 1940'lı yıllardan sonra büyük bir hızla gelişmeye başladı (Takrouri, 2005).

1990'lardan sonra yapılan çalışmalar borun metal kompleksine iki merkez iki elektron ile koordine olduğu yeni bir sınıfın ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bu kompleksler kendi içerisinde sistematik olarak boran, boril, köprü ve terminal borilen olarak sınıflandırılmıştır (Aldridge, 2004).

Bor metal kompleksleriyle ilgili ilk çalışmalar, bis(siklopentadienil)metal hidrid kompleksleri ile çeşitli boran türevlerinin reaksiyonları ile yapılmaya başlanmıştır. Özellikle (siklopentadienil) tungsten hidrid ile bor triflorürün reaksiyonu ile bor-tungsten kompleksinin oluştuğu IR verilerine dayanılarak varsayılmıştır (Johnson ve Shriver, 1966). Daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalarda tungsten kompleksi ile boran arasında reaksiyon sonucu bor-tungsten bağı içeren bir kompleks oluşmadığı bulunmuştur. Bunun yerine alkil dikloraboranlar ile tungsten kompleksi arasında siklopentadien halkasındaki hidrojen atomunun metal merkezine göçü ile bir zwitteriyonik kompleksinin oluştuğu X-ray çalışmaları ile kanıtlanmıştır (Braunschweig ve Wagner, 1994).

En yaygın olarak osteoartirit, osteoporoz ve romatoit artirit'in tedavilerinde kullanılmaktadır. Bor, bu hastalıkları önlediği gibi tedavilerinde de önemli yer teşkil etmektedir. Günlük 3 mg bor alımı menapozlu kadınlardaki östrojen etkisini artırmaktadır. Bu etki osteoporoz tedavisi için borun önemini vurgulamaktadır (Nielsen, 1987). Yapılan bir çalışmada kroner kalp hastalıklarına iyi geldiği ve HDL kolesterolde azalma sağladığı rapor edilmiştir (Samman ve ark., 1998). Bakteri ve mantar enfeksiyonlarının tedavisinde de borik asit yardımcı olmaktadır. Bazı ağız gargaralarının içeriğinde borik asit mevcuttur. Yine ağız ülserinin tedavisinde boraks çözeltisi kullanılmaktadır. Bazı göz damlalarında ve burun damlalarında da borik asit bulunmaktadır (Newnham, 1994).

Turmalin, çoğu topraklarda bulunan ve yüksek miktarda bor içeren bir borosilikat kompleksidir. Genel formülü $X_1Y_3Al_6[B_3Si_4O_{27}(OH)_4]$ olarak gösterilir. Burada X=Na, K, Ca ve Y=Li, Fe, Mg, Mn, Al, Cr, Ti olabilmektedir. Turmalindeki bor tayini azometin-H spektrofotometrik yöntem ile yapılmıştır. Öncelikle turmalin, manyetik ayırma ve ağır-sıvı saflaştırma yöntemi ile elde edilmiştir. Anhidrosodyum karbonat fizyonu ile düzeni bozulan turmalin örnekleri seyreltik hidroklorik asit ile muamele edilir. pH ayarlanmasından sonra bor, azometin-H ile tepkimeye girmiş ve oluşan renkli kompleksin absorpsiyonu 415 nm'de ölçülmüştür. Bulunan sonuçlar, diğer prosedür sonuçlarından elde edilen değerlerle kıyaslanmıştır (Jakšić, 2005).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, büretler, kılcal borular, geri soğutucular.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Soğutucu olarak kriyostat, su buz banyosu, buzdolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için -30 ile 360 ^{o}C arasını gösteren dijital termometre.
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcılı mantolar, termostat ve yağ banyosu.
- 0,1 ile 1 ml arasında otomotik pipet ve pipet uçları.
- UV-Vis ve Floresans Spektroskopileri için Quartz Küvetler.
- Erime noktası için kılcal tüpler
- Azot gazı.
- Argon gazı.
- FT-IR Spektroskopisi için palet yapım ünitesi

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- $BF_3.OEt_2$
- TEA(Et_3N)
- $NaBH_4$
- CH_2Cl_2, H_2O, Hekzan, Aseton, Etanol, Metanol, Benzen, THF, 3,5-di-bromosalisilaldehit,3,5-Di-terbütil-2-hidroksibenzaldehit,1,6 Dibromohekzan, 2,4,8,10-tetraoxaspiro [5.5] undecene-3,9-Dipropanamin,2-Hidroksi-1-naftaldehit, Dietileter, Toluen, Asetik asit, Formik asit, Formaldehit ve Kloroform.

- Kullanılan bütün kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından alınmıştır ve alındığı şekilde kullanılmıştır.
- Tetrahidrofuran çözücüsü sodyum metali ile kurutularak kullanılmıştır.

3.1.3. Kullanılan cihazlar

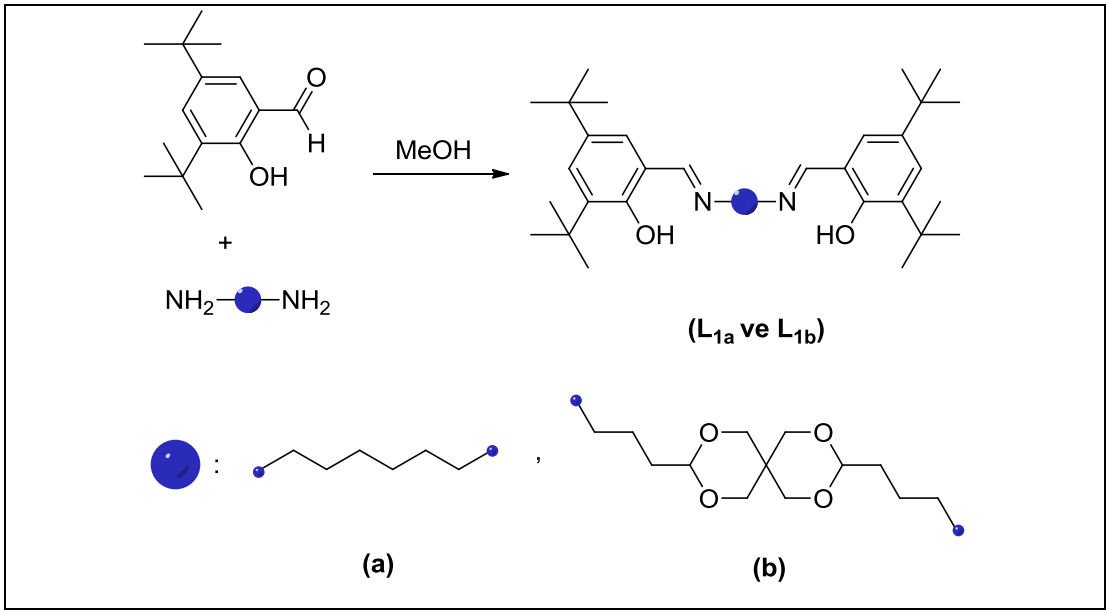
- **^{1}H NMR:** Bruker 300 MHz Ultrashield TMNMR Spektrometre veya Agilent 400 MHz NMR
- **^{13}C NMR:** Bruker 300 MHz Ultrashield TMNMR Spektrometre veya Agilent 400 MHz NMR
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR spektrometre.
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Emler Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometre.
- **Etüv:** Nüve F N 500, Safety Termostat.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus.
- **Rotary Evaporator:** Buchi Rotavapor-Waterbath R-114.
- **Hassas Terazi:** Sartorius BP 110 S.
- **Floresans Spektroskopisi:** Perkin-Elmer LS55 modeli
- **LC-MS:** Shimadzu LCMS 8040 Model Sıvı Kromatografi-3'lü Quadropole Kütle Spektrometresi (LC–MS /MS)
- **GC:** Shimadzu 2010 Plus HP 6890N gaz kromatoğrafisi

3.2. Yöntem

3.2.1. Ligandların hazırlanması

Bu çalışmada, benzaldehit türevleri (3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit, 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksi-1-nafthaldehit) ile daiminlerin (1,6-diaminohekzan, 2,4,8,10-Tetraoksaspiro(5.5)undekan-3,9-dipropanamin) kondensleşme reaksiyonu sonucu dört dişli salisilaldimin ligantları sentezlenmiştir.

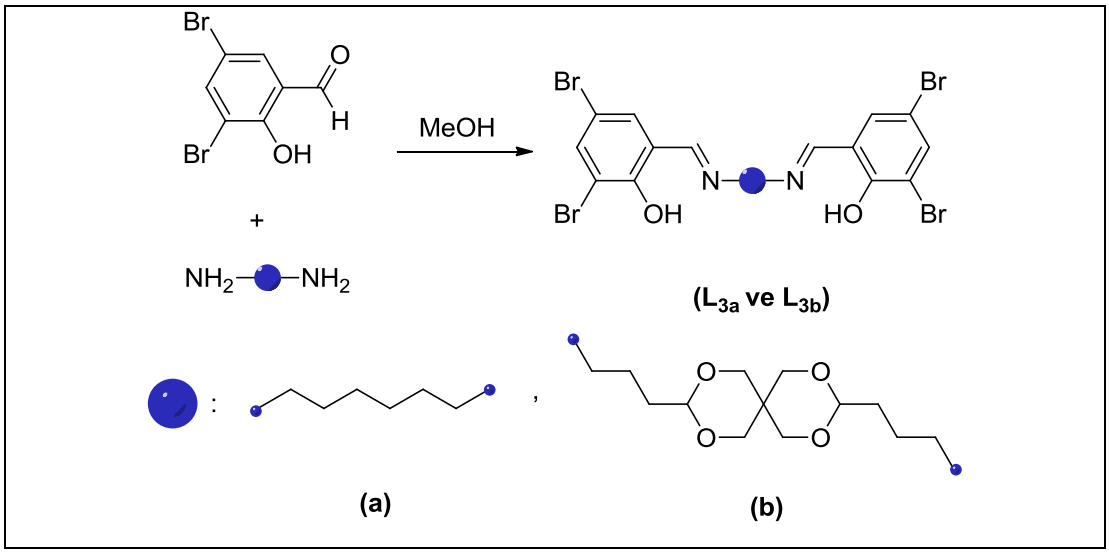
100 mL'lik iki ağızlı balon jojeye 30 mL lik saf metil alkol içinde azot gazı geçecek şekilde ayarlandı. Daha sonra bu balona 20.00 mmol benzaldehit türevleri (3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit, 3,5-Dibromo-2-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksi-1-nafthaldehit) yavaşça karıştırılarak eklendi. Daha sonra karışan çözeltiye 10.00 mmol diamin (1,6-diaminohekzan, 2, 4, 8, 10-Tetraoksaspiro (5.5)undekan-3,9-dipropanamin) eklendi. Çözelti 1 saat kaynatılmaya bırakıldı. Daha sonra bu karışıma 3-4 damla formik asit katalizör olarak ilave edildi. Karışım 5 saat daha kaynatıldı ve ardından oda sıcaklığında soğutulmaya bırakıldı. Çöken sarı renkli kristaller vakumda süzüldü sonra ürün CH_2Cl_2/CH_3OH (1:2) içinde yeniden kristallendirildi. Daha sonra ürün toplandı ve vakumlu desikatörde kurutuldu.



Şekil 3.1. L_{1a} ve L_{1b} bileşiklerinin sentezlenmesi

L_{1a} için Spektroskopik sonuçlar: Renk: sarı, verim (%): 80, E.n: 123-125 ^{o}C, Elementel analiz sonuçları [$C_{36}H_{56}N_2O_2$] (M.A: 548.84 g/mol) Teorik: C, 78.78; H, 10.28; N, 5.10. Deneysel: C, 78.71; H, 10.22; N, 5.17. LC-MS/MS: 549.40 [M+H]; FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3550-3103 υ(O-H···N), 3056 υ(Ar-CH), 2980-2839 υ(Alif-CH), 1634 υ(C=N), 1472-1441 υ(C=C) ve 1176 υ(C-O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ ppm): 13.70 (y, 1H, O*H*), 8.34 (s, 1H, *H*C=N), 7.37 ve 7.36 (d, 1H, Ar-C*H*), 7.08 ve 7.07 (d, 1H, Ar-C*H*), 3.59-3.56 (t, 2H, N-CH_2-), 1.73-1.70 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2), 1.46-1.43 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.45 ve 1.30 (s, 18H, -C-(CH_3)$_3$). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 165.59 (H*C*=N), 158.21, 139.81, 139.63, 126.64, 125.67, 117.85 (Ar-*C*H), 59.41 (N-CH_2-), 35.01 ve 34.11 (-C-(CH_3)$_3$), 31.50 ve 29.43 (-C-(CH_3)$_3$), 30.75 (N-CH_2-CH_2-CH_2-), 26.86 (N-CH_2-CH_2-CH_2-); UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 222, 260, 265*, 327 ve 416 (CH_3OH); 238, 260, 265*,328ve 417 (THF).

L_{1b} için Spektroskopik sonuçlar: Renk: sarı, verim (%): 81, E.n: 130-132 ^{o}C, Elementel analiz sonuçları [$C_{43}H_{66}N_2O_6$] (M.A: 706.99 g/mol) Teorik: C, 73.05; H, 9.41; N, 3.96. Deneysel: C, 73.00; H, 9.40; N, 3.99. FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3560-3180 υ(O-H···N), 3054 υ(Ar-CH), 2975-2845 υ(Alif-CH), 1633 υ(C=N), 1478-1435 υ(C=C) ve 1168 υ(C-O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ ppm): 13.80 (s, 1H, O*H*), 8.33 (s, 1H, *H*C=N), 7.36 (d, 1H, Ar-C*H*), 7.06 (d, 1H, Ar-C*H*), 4.52-4.48 (t, 1H, O-C*H*-O), 3.61-3.57 (s, 2H, N-CH_2-), 3.54-3.51 (s, 2H, O-CH_2-C-), 1.84-1.78 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.72-1.69 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.44 ve 1.30 (s, 18H, (-C-(CH_3)$_3$). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 165.92 (H*C*=N), 158.08, 139.85, 136.58, 126.70, 125.73, 117.79 (Ar-*C*H), 102.43 (O-*C*-O),70.58 ve 70.11 (O-CH_2-C-), 59.33 (N-CH_2-), 34.99 ve 34.10 (-C-(CH_3)$_3$), 31.49 ve 29.40 (-C-(CH_3)$_3$), 32.35 (C-(CH_2)$_4$), 32.33 (N-CH_2- CH_2-CH_2-), 25.13 (N-CH_2-CH_2-CH_2-); UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 221, 261, 264*, 330 ve 417 (CH_3OH); 237, 261, 267*, 328 ve 422 (THF).

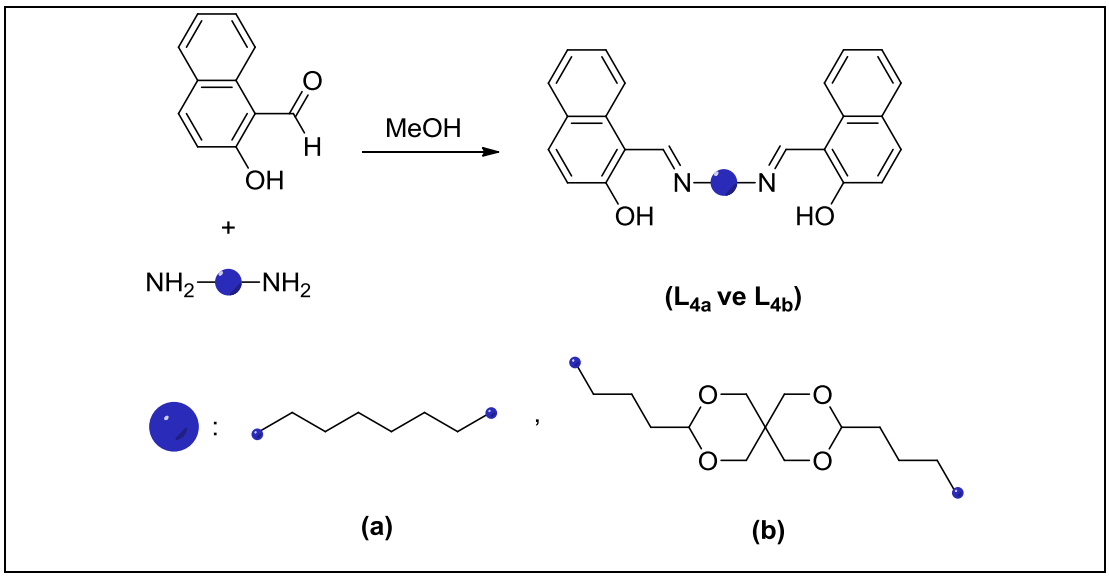


Şekil 3.2. L_{3a} ve L_{3b} bileşiklerinin sentezlenmesi

L_{3a} için Spektroskopik sonuçlar: Renk: sarı, verim (%): 84, E.n: 149-151 ^{o}C, Elementel analiz sonuçları [$C_{20}H_{20}Br_4N_2O_2$] (M.A: 640.00 g/mol) Teorik: C, 37.53; H, 3.15; N, 4.38. Deneysel: C, 37.49; H, 3.10; N, 4.48. FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3600-3172 υ(O-H···N), 3065 υ(Ar-CH), 2975-2845 υ(Alif-CH), 1630 υ(C=N), 1463-1448 υ(C=C) ve 1175 υ(C-O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ ppm): 14.90 (s, 1H, O*H*), 8.18 (s, 1H, *H*C=N), 7.69 ve 7.68 (d, 1H, Ar-C*H*), 7.31 ve 7.30 (d, 1H, Ar-C*H*), 3.65-3.61 (t, 2H, N-CH_2-), 1.74-1.71 (m, 2H, N-CH_2-CH_2- CH_2), 1.43 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 163.14 (H*C*=N), 159.97, 137.87, 132.65, 119.17, 113.26, 108.49 (Ar-*C*H), 57.45 (N-*C*H_2-), 30.19 (N-CH_2- *C*H_2-CH_2-), 26.60 (N-CH_2-CH_2-*C*H_2-); UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 229, 284, 334 ve 422 (CH_3OH); 239, 257*, 335, ve 431 (THF).

L_{3b} için Spektroskopik sonuçlar: Renk: sarı, verim (%): 88, E.n: 138-140 ^{o}C, Elementel analiz sonuçları [$C_{27}H_{30}Br_4N_2O_2$] (M.A: 798.15 g/mol) Teorik: C, 40.63; H, 3.79; N, 3.51. Deneysel: C, 40.60; H, 3.71; N, 3.59. FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3620-3182 υ(O-H···N), 3072 υ(Ar-CH), 2964-2854 υ(Alif-CH), 1633 υ(C=N), 1560-1448 υ(C=C) ve 1165 υ(C-O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ ppm): 14.79 (s, 1H, O*H*), 8.16 (s, 1H, *H*C=N), 7.68 (d, 1H , Ar-C*H*), 7.29 (d, 1H, Ar-C*H*), 4.52-4.47 (t, 1H, O-C*H*-O), 3.66-3.63 (t, 2H, N-CH_2-), 3.54-3.50 (s, 2H, O-CH_2-C-), 1.87-1.80 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.72-1.67 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-). ^{13}C-

NMR ($CDCl_3$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 163.28 (H<u>C</u>=N), 159.82, 137.84, 132.64, 119.21, 113.22, 108.49 (Ar-<u>C</u>H), 102.08 (O-<u>C</u>-O),70.52 ve 70.03 (O-<u>C</u>H2-C-), 57.48 (N-<u>C</u>H_2-), 32.28 (<u>C</u>-$(CH_2)_4$), 31.84 (N-CH_2- <u>C</u>H_2-CH_2-), 24.62 (N-CH_2- CH_2-<u>C</u>H_2-); UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 228, 255*, 283, 333 ve 422 (CH_3OH); 240, 257*, 335 ve 430 (THF).



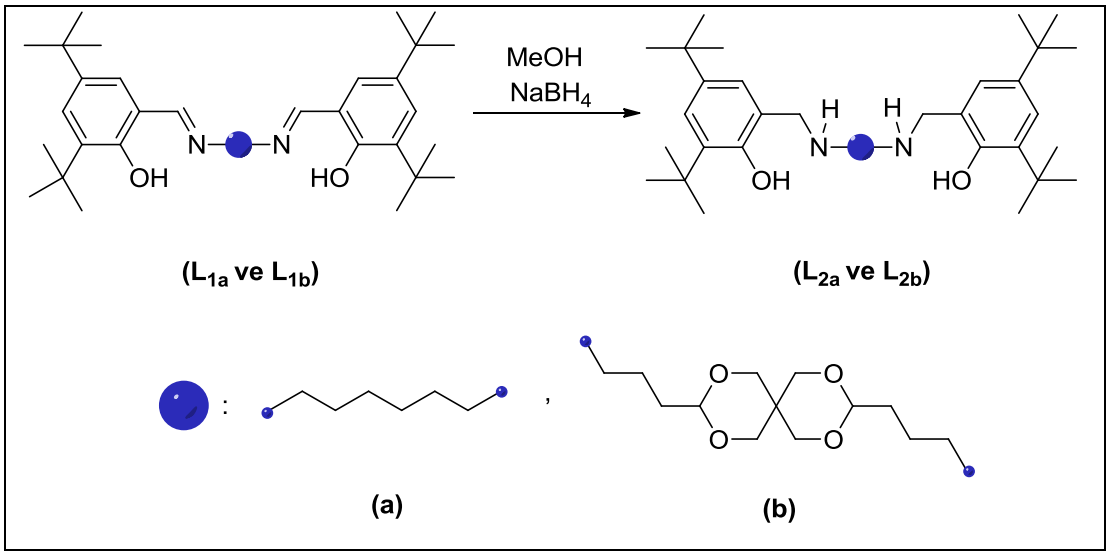
Şekil 3.3. L_{4a} ve L_{4b} bileşiklerinin sentezlenmesi

L_{4a} için Spektroskopik sonuçlar: Renk: sarı, verim (%): 80, E.n: 178-180 ^oC, Elementel analiz sonuçları [$C_{28}H_{28}N_2O_2$] (M.A: 424.53 g/mol) Teorik: C, 79.22; H, 6.65; N, 6.60. Deneysel: C, 79.18; H, 6.60; N, 6.69. FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3530-3170 υ(O-H···N), 3047, 3031 υ(Ar-CH), 2978-2852 υ(Alif-CH), 1621 υ(C=N), 1526-1402 υ(C=C) ve 1175 υ(C-O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ ppm): 14.50 (y, 1H, O<u>*H*</u>), 8.70 (s, 1H, <u>*H*</u>C=N), (7.85-7.83), (7.68-7.66), (7.60-7.58), (6.92-6.90) (d, 1H, Ar-C<u>*H*</u>), 7.43-7.39, 7.24-7.20 (t, 1H, *J*= 8 Hz, Ar-C<u>*H*</u>), 3.62-3.58 (t, 2H, N-C<u>H</u>$_2$-), 1.76 (m, 2H, N-CH_2-C<u>H</u>$_2$-CH_2-), 1.50 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-C<u>H</u>$_2$-). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 177.10 (H<u>C</u>=N), 157.67, 137.36, 133.81, 129.22, 127.94, 126.08, 125.21, 122.63, 117.70, 106.40 (Ar-<u>C</u>H), 52.69 (N-<u>C</u>H_2-), 30.42 (N-CH_2- <u>C</u>H_2-CH_2-), 26.31 (N-CH_2-CH_2-<u>C</u>H_2-); UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 232, 250, 261, 271, 307, 398 ve 418 (CH_3OH); 239, 262, 271, 308, 362, 400 ve 424 (THF).

L_{4b} için Spektroskopik sonuçlar: Renk: sarı, verim (%): 83, E.n: 220-222 ^{o}C, Elementel analiz sonuçları [$C_{35}H_{38}N_2O_6$] (M.A: 582.69 g/mol) Teorik: C, 72.14; H, 6.57; N, 4.81. Deneysel: C, 72.08; H, 6.51; N, 4.89. FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3555-3107 υ(O-H···N), 3024, 3054 υ(Ar-CH), 2967-2868 υ(Alif-CH), 1629 υ(C=N), 1542-1401 υ(C=C) ve 1166 υ(C-O). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ ppm): 14.35 (s, 1H, O*H*), 8.69 (s, 1H, *H*C=N), (7.83-7.81), (7.68-7.65), (7.60-7.58), (6.91-6.89) (d, 1H , Ar-C*H*), (7.43-7.39), (7.23-7.19) (t, 1H, Ar-C*H*), 4.55-4.51 (t, 1H, O-CH-O), 3.65-3.61 (t, 2H, N-CH_2-), 3.36-3.33 (s, 2H, O-CH_2-C-), 1.92-1.84 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.73-1.77 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 177.05 (H*C*=N), 157.81, 137.37, 133.83, 129.22, 127.92, 126.09, 125.18, 122.62, 117.68, 106.38 (Ar-*C*H), 102.08 (O-C-O),70.55 ve 70.04 (O-CH2-C-), 52.60 (N-CH_2-), 32.30 (C-$(CH_2)_4$), 31.49 (N-CH_2- CH_2-CH_2-), 24.96 (N-CH_2-CH_2-CH_2-); UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 231, 249, 262, 270, 307, 398 ve 418 (CH_3OH); 238, 251, 262, 271, 297*, 308, 359, 401 ve 422 (THF).

3.2.2. ($L_{2a\ ve}$ L_{2b}) Ligandlarının hazırlanması

Buz banyosunda ki 100 mL'lik iki ağızlı balon jojeye 50 mL'lik saf metil alkol konuldu ve bunun üzerine 1.00 mmol imin **(L_{1a} ve L_{1b})** ligandı eklendi. Karışan bu çözeltiye 14.00 mmol $NaBH_4$ yavaş yavaş porsiyonlar halinde eklendi ve gaz çıkışı gözlendi. Aynı zamanda sarı olan rengin beyaza döndüğü gözlendi. Bunun üzerine 40 mL saf su eklendi ve CH_2Cl_2 ile birkaç kez ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar kurutuldu ve çözücüler uzaklaştırıldığında beyaz renkli **((L_{2a} ve L_{2b}))** ligandları elde edildi ve vakumda kurutuldu.



Şekil 3.4. L_{2a} ve L_{2b} bileşiklerinin sentezlenmesi

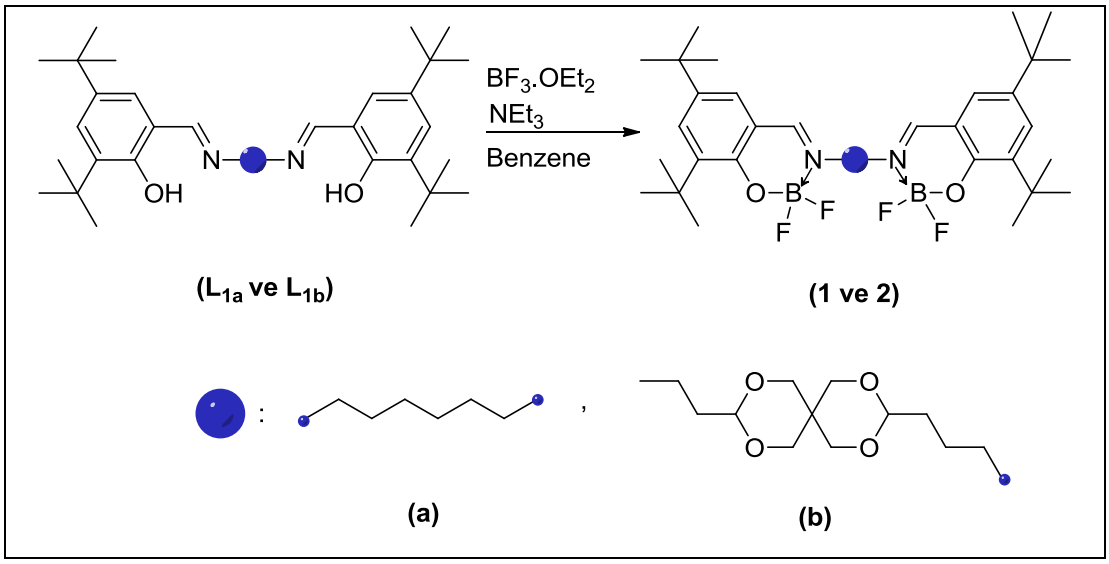
L_{2a} için Spektroskopik sonuçlar: Renk: beyaz, verim (%): 84, E.n: 108-110 ^{o}C, Elementel analiz sonuçları [$C_{36}H_{60}N_2O_2$] (M.A: 552.87 g/mol) Teorik: C, 78.21; H, 10.94; N, 5.07. Deneysel: C, 78.18; H, 10.90; N, 5.17. LC-MS/MS: 553.45 (M+H), FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3480-3110 υ(O-H···N), 3310 υ(N-H), 3045 υ(Ar-CH), 2954-2831 υ(Alif-CH), 1634 υ(C=N) (Kayboldu), 1605 υ(N-H), 1475-1425 υ(C=C) ve 1164 υ(C-O), ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ ppm): 7.23 (s, 1H, Ar-C*H*), 6.87 (s, 1H,Ar-C*H*), 5.6-5.2 (y, 1H, O*H*), 3.95 (s, 2H, Ar-CH_2-NH), 2.72-2.68 (t, 2H, NH-CH_2-), 1.55 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.38 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.43 ve 1.29 (s, 18H, -C-(CH_3)$_3$), 1.14 (y, 1H, N*H*). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 154.72, 140.30, 135.81, 123.06, 122.84., 122.16 (Ar-*C*H), 55.57 (N-CH_2-), 48.8 (Ar-*C*H_2-N), 34.89 ve 34.13 (-C-(CH_3)$_3$), 31.69 ve 29.62 (-C-(CH_3)$_3$), 29.50 (N-CH_2-CH_2-CH_2-), 26.93 (N-CH_2-CH_2-CH_2-); UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 232*, 282, (CH_3OH); 240, 268, 273*, 290 ve 326 (THF).

L_{2b} için Spektroskopik sonuçlar: Renk: beyaz, verim (%): 88, E.n: 148-150 ^{o}C, Elementel analiz sonuçları [$C_{43}H_{70}N_2O_6$] (M.A: 711.03 g/mol) Teorik: C, 72.64; H, 9.92; N, 3.94. Deneysel: C, 72.60; H, 9.90; N, 4.04. FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3475-3120 υ(O-H···N), 3305 υ(N-H), 3043 υ(Ar-CH), 2953-2865 υ(Alif-CH), 1633 υ(C=N) (Kayboldu), 1604 υ(N-H), 1478-1435 υ(C=C) ve 1162 υ(C-O), ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ ppm): 7.85 (d, 1H, Ar-C*H*), 7.21 (d, 1H, Ar-C*H*),

5.38-5.31 (y, 1H, O*H*), 4.53-4.49 (t, 1H, O-C<u>H</u>-O), 3.93 (s, 2H, Ar-C<u>H</u>$_2$-NH), 3.54-3.51 (s, 2H, O-C<u>H</u>$_2$-C-), 2.72-2.68 (t, 2H, NH-C<u>H</u>$_2$-),1.66 (m, 2H, N-CH$_2$-C<u>H</u>$_2$-CH$_2$-), 1.43 (m, 2H, N-CH$_2$-CH$_2$-C<u>H</u>$_2$-), 1.43 ve 1.28 (s, 18H, -C-(C<u>H</u>$_3$)$_3$), 1.12 (y, 1H, N*H*). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 154.65, 140.31, 135.81, 123.08, 122.86, 122.08 (Ar-*C*H), 102.32 (O-<u>C</u>-O),70.52 ve 70.07 (O-<u>C</u>H2-C-), 53.45 (N-<u>C</u>H$_2$-), 48.51 (Ar-*C*H$_2$-N), 34.87 ve 34.11 (-<u>C</u>-(CH$_3$)$_3$), 31.67 ve 29.60 (-C-(<u>C</u>H$_3$)$_3$), 32.32 (<u>C</u>-(CH$_2$)$_4$), 32.18 (N-CH$_2$- <u>C</u>H$_2$-CH$_2$-), 23.72 (N-CH$_2$- CH$_2$-<u>C</u>H$_2$-); UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): , 210, 229*, 267*, 282 ve 327 (CH_3OH); 239, 267, 287, 288 ve 329 (THF).

3.2.3. Florlu bor komplekslerinin [LBF_2] hazırlanması

İki ağızlı ve argon gazı geçecek sistemle uyumlu olan 100 mL lik balon jojeye 20 mL benzen konuldu. Ligantların benzende çok iyi çözünmediği durumlarda üzerine 5 mL THF veya Toluen bırakıldı. Bu sisteme oda sıcaklığında her bir deney için 1.0 mmol (L_x) ligandı eklendi ve içerisinden 20 dakika argon gazı geçirildi. Daha sonra her bir deney için ortama, 6.0 mmol bor triflorür dietil eterat ($BF_3.Et_2O$) yavaş yavaş eklendi. Karışımlar 1 saat 20 ^oC de karıştırıldı ve 1 saat sonra reaksiyon kaplarına 0,5 mL trietil amin (Et_3N) çözeltiye eklendi. Karışımlar 4 saat 45 ^oC de karıştırıldı daha sonra 2 saat kaynatıldı ve sarı-yeşil ya da sarımsı bileşikler kademeli olarak elde edildi. Oda sıcaklığına getirilen karışımlar süzüldü ve elde edilen bor kompleksleri birkaç kez n-hekzan ve dietil eterde yıkandı, ardından ürünler açık havada kurutuldu. Daha saf ürünler elde etmek için ürünler CH_2Cl_2/n-hekzan içerisinde yeniden kristallendirildi.

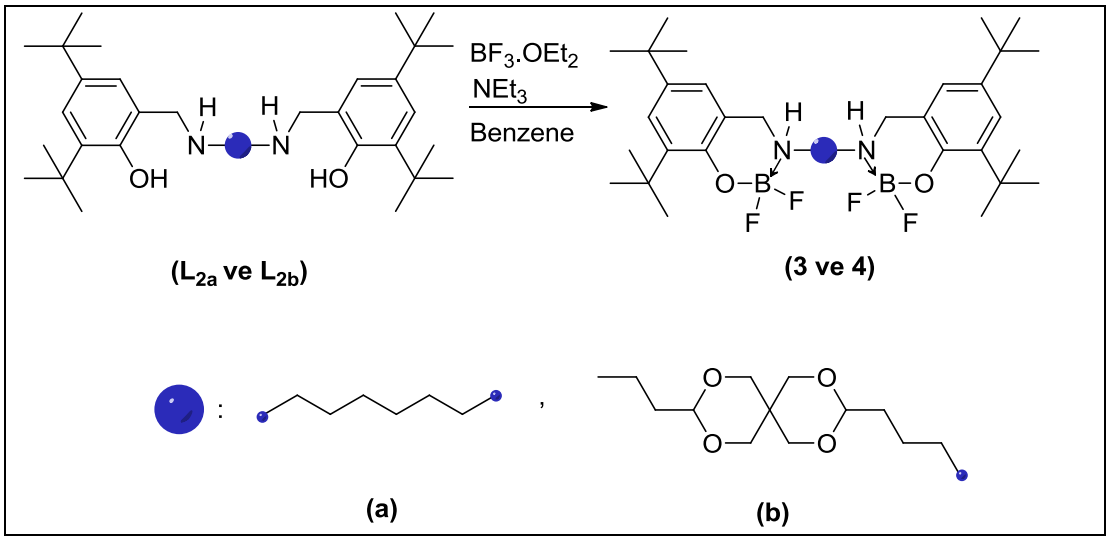


Şekil 3.5. 1 ve 2 No'lu komplekslerinin sentezlenmesi

1 nolu bileşik için spektroskopik sonuçlar: Renk: sarı, verim (%): 86, E.n: 116-118 ^{o}C, Elementel analiz sonuçları [$C_{36}H_{54}B_2F_4N_2O_2$] (M.A: 644.44 g/mol) Teorik: C, 67.09; H, 8.45; N, 4.35. Deneysel: C, 67.00; H, 8.40; N, 4.45. LC-MS/MS: 667.40 (M+Na); FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3062 υ(Ar-CH), 2965-2855 υ(Alif-CH), 1644 υ(C=N), 1568-1461 υ(C=C), 1192 υ(C-O), 1304 υ(B-O), 1057 υ(B-N) ve 520 υ(B-F). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ ppm): 8.22 (s, 1H, *H*C=N), 7.64 ve 7.63 (d, 1H, Ar-C*H*), 7.22 ve 7.21 (d, 1H, Ar-C*H*), 3.76-3.72 (t, 2H, N-CH_2-), 1.93-1.90 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.79 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.44 ve 1.30 (s, 18H, -C-(CH_3)$_3$). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 164.89 (H*C*=N), 156.09, 142.02, 138.97, 133.06, 125.34, 115.05 (Ar-*C*H), 53.98 (N-*C*H_2-), 35.12 (-*C*-(CH_3)$_3$), 34.25 ve 29.42 (-C-(*C*H_3)$_3$), 29.29 (N-CH_2- *C*H_2-CH_2-), 25.80 (N-CH_2-CH_2-*C*H_2-); ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 376.3 MHz, δ ppm): -148.45, -148.39, -146.26 ve -146.32. UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 218, 232, 278 ve 360 (CH_3OH); 239, 267, 271*, 289 ve 361 (THF). Floresans (nm): 420 ex, , 450 em.

2 nolu bileşik için spektroskopik sonuçlar: Renk: sarı, verim (%): 80, E.n: 105-107 ^{o}C, Elementel analiz sonuçları [$C_{43}H_{64}B_2F_4N_2O_6$] (M.A: 802.59 g/mol) Teorik: C, 64.35; H, 8.04; N, 3.49. Deneysel: C, 64.30; H, 8.00; N, 3.53. FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3056 υ(Ar-CH), 2988-2867 υ(Alif-CH), 1642 υ(C=N), 1570-1471

υ(C=C), 1189 υ(C-O), 1304 υ(B-O), 1027 υ(B-N) ve 521 υ(B-F). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ ppm): 8.26 (s, 1H, *H*C=N), 7.59 (d, 1H, Ar-C*H*), 7,20 (d, 1H, Ar-C*H*), 4.49-4.45 (t, 1H, O-CH-O), 3.19 (t, 2H, N-CH_2-), 3.53-3.51 (s, 2H, O-CH_2-C-), 1.96 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.66 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.40 ve 1.31 (s, 18H, -C-(CH_3)$_3$). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 165.39 (H*C*=N), 155.91, 138.69, 132.96, 127.89, 125.56, 115.07 (Ar-*C*H), 101.92 (O-C-O), 70.40 ve 69.89 (O-CH2-C-), 53.63 (N-CH_2-), 35.05 ve 34.21 (-C-(CH_3)$_3$), 31.19 ve 29.25 (-C-(CH_3)$_3$), 32.27 (C-(CH_2)$_4$), 31.31 (N-CH_2- CH_2-CH_2-), 24.19 (N-CH_2- CH_2-CH_2-); ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 376.3 MHz, δ ppm): -150.57, -150.52, -144.67 ve -144.64. UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 218, 233, 278*ve 361 (CH_3OH); 226, 239, 263, 290 ve 360 (THF). Floresans (nm): 370 ex, , 463 em.

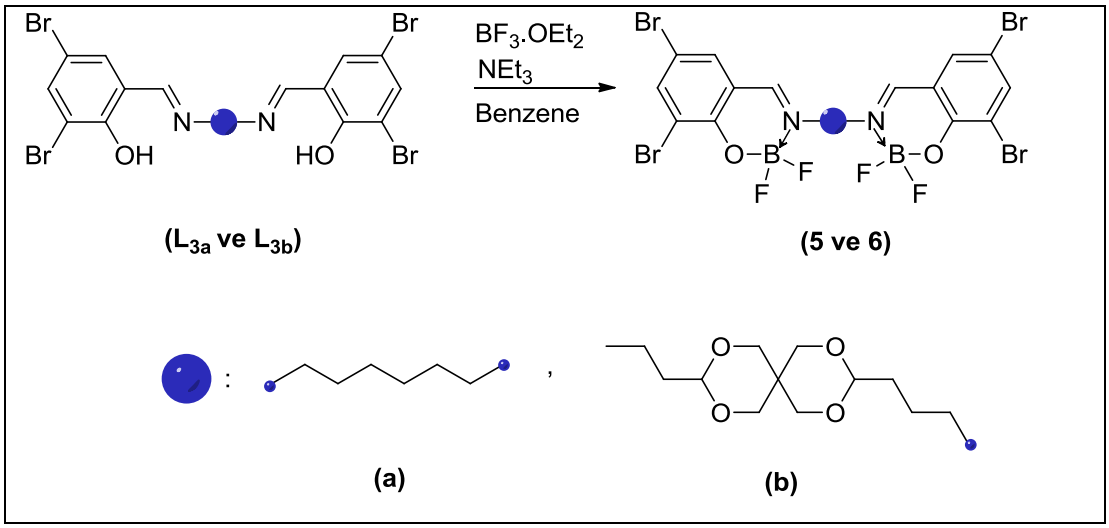


Şekil 3.6. 3 ve 4 No'lu komplekslerinin sentezlenmesi

3 nolu bileşik için spektroskopik sonuçlar: Renk: beyaz, verim (%): 84, E.n: 102-104 ^{o}C, Elementel analiz sonuçları [$C_{36}H_{58}B_2F_4N_2O_2$] (M.A: 648.47 g/mol) Teorik: C, 66.68; H, 9.02; N, 4.32. Deneysel: C, 66.60; H, 9.00; N, 4.38. FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3168 υ(N-H), 3048 υ(Ar-CH), 2970-2840 υ(Alif-CH), 1598 υ(N-H), 1520-1430 υ(C=C), 1163 υ(C-O), 1307 υ(B-O), 1055 υ(B-N) ve 523 υ(B-F). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 400 MHz, δ ppm): 7.21 (s, 1H, Ar-C*H*), 6.78 (s, 1H, Ar-C*H*), 3.86 (s, 2H, Ar-CH_2-NH-), 2.84-2.82 (t, 2H, NH-CH_2-), 1.61 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.31 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.29 ve 1.17 (s, 18H, -C-(CH_3)$_3$), 1.19

(y, 1H, N*H*). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 152.15, 141.30, 137.08, 125.57, 123.47, 121.82 (Ar-*C*H), 50.43 (N-CH$_2$-), 47.53 (Ar-*C*H$_2$-N), 34.86 ve 34.18 (-C-(CH$_3$)$_3$), 31.50 ve 29.86 (-C-(CH$_3$)$_3$), 29.49 (N-CH$_2$- CH$_2$-CH$_2$-), 25.50 (N-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-); ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 376.3 MHz, δ ppm): -150.55, 150.40,144.20 ve 144.12. UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 231* ve 280 (CH_3OH); 240, 269, 282, 290, 322 ve 365 (THF). Floresans (nm): 315 ex, 473 em.

4 nolu bileşik için spektroskopik sonuçlar: Renk: beyaz, verim (%): 89, E.n: 115-117 ^{o}C, Elementel analiz sonuçları [$C_{43}H_{68}B_2F_4N_2O_6$] (M.A: 806.63 g/mol) Teorik: C, 64.03; H, 8.50; N, 3.47. Deneysel: C, 64.00; H, 8.41; N, 3.57. FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3166 υ(N-H), 3069 υ(Ar-CH), 2990-2842 υ(Alif-CH), 1579 υ(N-H), 1500-1406 υ(C=C), 1165 υ(C-O), 1297 υ(B-O), 1054 υ(B-N) ve 523 υ(B-F). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ ppm): 7.22 (d, 1H, Ar-C*H*), 6.87 (d, 1H, Ar-C*H*), 4.51-4.49 (t, 1H, O-CH-O), 3.95 (s, 2H, Ar-CH$_2$-NH-), 4.24 (s, 2H, O-CH$_2$-C-), 2.72 (t, 2H, NH-CH$_2$-), 1.49 (m, 2H, N-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-), 1.42 (m, 2H, N-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-), 1.40 ve 1.27 (s, 18H, -C-(CH$_3$)$_3$), 1.22 (y, 1H, N*H*). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 154.36, 140.62, 136.00, 123.39, 123.09, 121.84 (Ar-*C*H), 102.25 (O-C-O),70.49 ve 70.03 (O-CH2-C-), 53.06 (N-CH$_2$-), 48.38 (Ar-*C*H$_2$-N), 34.84 ve 34.12 (-C-(CH$_3$)$_3$), 31.64 ve 29.68 (-C-(CH$_3$)$_3$), 32.32 (C-(CH$_2$)$_4$), 32.12 (N-CH$_2$-CH$_2$-CH$_2$-), 23.41 (N-CH$_2$- CH$_2$-CH$_2$-); ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 376.3 MHz, δ ppm): -150.85, -150.59, -145.50 ve -145.22. UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 221, 267*, 280 ve 345 (CH_3OH); 239, 270, 280, 289, 324 ve 364 (THF). Floresans (nm): 315 ex, , 425 em.

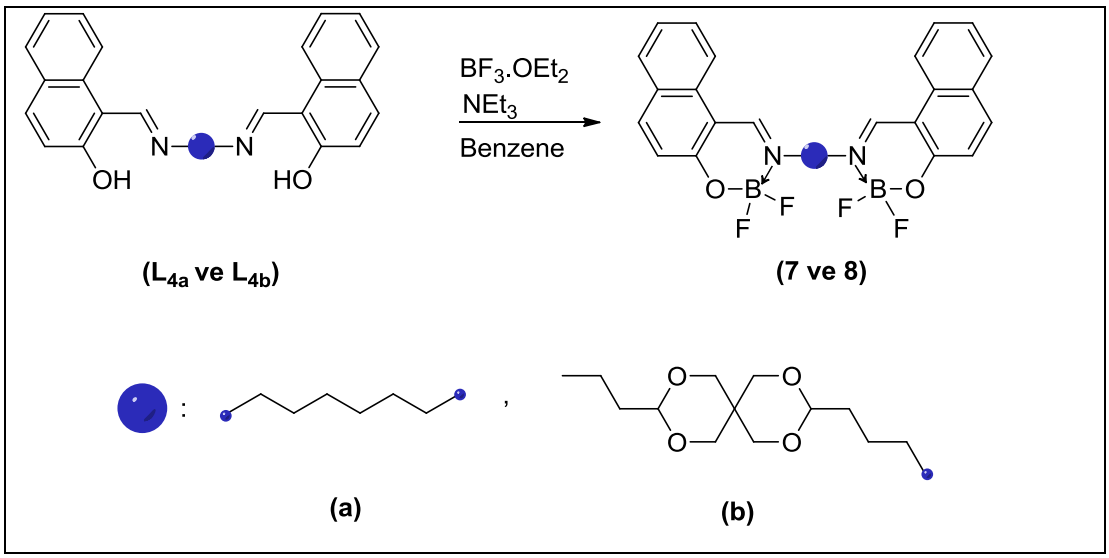


Şekil 3.7. 5 ve 6 No'lu komplekslerinin sentezlenmesi

5 nolu bileşik için spektroskopik sonuçlar*:* Renk: sarı, verim (%): 81, E.n: 128-130 ^{o}C, Elementel analiz sonuçları [$C_{20}H_{18}B_2Br_4F_4N_2O_2$] (M.A: 735.60 g/mol) Teorik: C, 32.66; H, 2.47; N, 3.81. Deneysel: C, 32.60; H, 2.40; N, 3.92. FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3065 υ(Ar-CH), 2985-2850 υ(Alif-CH), 1648 υ(C=N), 1475-1400 υ(C=C), 1168 υ(C-O), 1286 υ(B-O), 1055 υ(B-N) ve 519 υ(B-F). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, TMS, 400 MHz, δ ppm): 8.19 (s, 1H, *H*C=N), 7.68 (d, 1H, Ar-C*H*), 7.31 (d, 1H, Ar-C*H*), 3.65-3.62 (t, 2H, N-CH_2-), 1.73-1.70 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.42 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 163.44 (H*C*=N), 160.80, 138.05, 132.86, 118.86, 113.62, 108.01 (Ar-*C*H), 56.88 (N-*C*H_2-), 30.11 (N-CH_2- *C*H_2-CH_2-), 26.48 (N-CH_2-CH_2-*C*H_2-); ^{19}F NMR ($CDCl_3$, 376.3 MHz, δ ppm): -150.67, -150.62, -145.59 ve -145.51. UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 228, 264, 284, 338 ve 423 (CH_3OH); 238, 263, 281, 336 ve 432 (THF). Floresans (nm): 373 ex, , 450 em.

6 nolu bileşik için Spektroskopik sonuçlar*:* Renk: sarı, verim (%): 79, E.n: 112-114 ^{o}C, Elementel analiz sonuçları [$C_{27}H_{28}B_2Br_4F_4N_2O_6$] (M.A: 893.75 g/mol) Teorik: C, 36.28; H, 3.16; N, 3.13. Deneysel: C, 36.20; H, 3.10; N, 3.16. FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3072 υ(Ar-CH), 2986-2848 υ(Alif-CH), 1634 υ(C=N), 1536-1420 υ(C=C), 1166 υ(C-O), 1289 υ(B-O), 1050 υ(B-N) ve 520 υ(B-F). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 400 MHz, δ ppm): 8.15 (s, 1H, *H*C=N), 7.75 (d, 1H , Ar-C*H*), 7.52 (d, 1H,

Ar-C*H*), 4.51-4.49 (t, 1H, O-C<u>H</u>-O), 3.56-3.53 (t, 2H, N-C<u>H</u>$_2$-), 3.37-3.32 (s, 2H, O-C<u>H</u>$_2$-C-), 1.67 (m, 2H, N-CH$_2$-C<u>H</u>$_2$-CH$_2$-), 1.55 (m, 2H, N-CH$_2$-CH$_2$-C<u>H</u>$_2$). ^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 165.92 (H<u>C</u>=N), 159.61, 138.70, 134.62, 117.41, 116.41, 107.30 (Ar-<u>C</u>H), 101.54 (O-<u>C</u>-O), 69.84 ve 69.24 (O-<u>C</u>H2-C-), 56.12 (N-<u>C</u>H$_2$-), 32.32 (<u>C</u>-(CH$_2$)$_4$), 31.62 (N-CH$_2$- <u>C</u>H$_2$-CH$_2$-), 24.50 (N-CH$_2$- CH$_2$-<u>C</u>H$_2$-); ^{19}F NMR (DMSO-d$_6$, 376.3 MHz, δ ppm): -148.22, -148.17, -140.08 ve -139.94. UV-Vis (λ$_{max}$, nm, * = omuz pik): 228, 263, 284, 337 ve 423 (CH$_3$OH); 237, 265, 281, 340 ve 431 (THF). Floresans (nm): 370 ex, , 447 em.



Şekil 3.8. 7 ve 8 No'lu komplekslerinin sentezlenmesi

7 nolu bileşik için Spektroskopik sonuçlar: Renk: sarı, verim (%): 85, E.n: 104-106 ^{o}C, Elementel analiz sonuçları [C$_{28}$H$_{26}$B$_2$F$_4$N$_2$O$_2$] (M.A: 520.13 g/mol) Teorik: C, 64.66; H, 5.04; N, 5.39. Deneysel: C, 64.60; H, 5.00; N, 5.45. FT-IR (KBr pellets, υ$_{max}$/cm^{-1}): 3061 υ(Ar-CH), 2990-2866 υ(Alif-CH), 1636 υ(C=N), 1521-1441 υ(C=C), 1115υ(C-O), 1286 υ(B-O), 1072 υ(B-N) ve 519 υ(B-F). ^{1}H-NMR (DMSO-d$_6$, TMS, 400 MHz, δ ppm): 8.88 (s, 1H, *H*C=N), (8.37-8.35), (8.22-8.20), (7.94-7.92), (7.22-7.20) (d, 1H, Ar-C*H*), (7.67-7.63), (7.49-7.45) (t, 1H, *J*= 8 Hz, Ar-C*H*), 3.81-3.77 (t, 2H, N-C<u>H</u>$_2$-), 1.83 (m, 2H, N-CH$_2$-C<u>H</u>$_2$-CH$_2$-), 1.42 (m, 2H, N-CH$_2$-CH$_2$-C<u>H</u>$_2$-). ^{13}C-NMR (DMSO-d$_6$, TMS, 100 MHz, δ ppm): 162.47 (H<u>C</u>=N), 159.96, 139.82, 131.60, 129.59, 129.48, 127.95, 125.21, 121.02, 120.03, 110.73 (Ar-<u>C</u>H), 53.69 (N-<u>C</u>H$_2$-), 30.23 (N-CH$_2$- <u>C</u>H$_2$-CH$_2$-), 26.16 (N-CH$_2$-CH$_2$-<u>C</u>H$_2$-).^{19}F NMR

(DMSO-d_6, 376.3 MHz, δ ppm): -148.24, -148.19, -136.40 ve -136.27. UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 224, 248*, 262*, 271*, 310, 386, 418 ve 485* (CH_3OH); 238*, 246, 263*, 278, 324, 369 ve 388* (THF). Floresans (nm): 445 ex, , 518 em.

8 nolu bileşik için Spektroskopik sonuçlar: Renk: siyah, verim (%): 80, E.n: 225-227 ^oC, Elementel analiz sonuçları [$C_{35}H_{36}B_2F_4N_2O_6$] (M.A: 678.29 g/mol) Teorik: C, 61.98; H, 5.35; N, 4.13. Deneysel: C, 61.91; H, 5.32; N, 4.17. FT-IR (KBr pellets, υ_{max}/cm^{-1}): 3062 υ(Ar-CH), 2985-2848 υ(Alif-CH), 1635 υ(C=N), 1517-1420 υ(C=C), 1167 υ(C-O), 1287 υ(B-O), 1054 υ(B-N) ve 520 υ(B-F). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6, TMS, 400 MHz, δ ppm): 9.03 (s, 1H, *H*C=N), (8.35-8.33), (8.22-8.19), (8.01-7.99), (7.22-7.20) (d, 1H , Ar-C*H*), (7.68-7.64), (7.49-7.45) (t, 1H, Ar-C*H*), 4.54-4.50 (t, 1H, O-CH-O), 3.55-3.51 (t, 2H, N-CH_2-), 3.24-3.23 (s, 2H, O-CH_2-C-), 1.89-1.85 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-), 1.72-1.68 (m, 2H, N-CH_2-CH_2-CH_2-). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6, TMS, 100 MHz, δ ppm): 178.40 (H*C*=N), 159.48, 137.74, 134.69, 129.29, 127.95, 126.11, 125.46, 122.60, 118.77, 105.87 (Ar-*C*H), 101.62 (O-C-O), 69.85 ve 69.34 (O-CH2-C-), 53.56 (N-CH_2-), 32.28 (C-$(CH_2)_4$), 31.67 (N-CH_2- CH_2-CH_2-), 25.13 (N-CH_2- CH_2-CH_2-); ^{19}F NMR (DMSO-d_6, 376.3 MHz, δ ppm): -148.22, -148.16, -140.13 ve -140,00. UV-Vis (λ_{max}, nm, * = omuz pik): 224, 246*, 273, 318, 369 ve 422 (CH_3OH); 240, 270, 275, 322, 369, 389 ve 423 (THF). Floresans (nm): 440 ex, 527 em.

3.2.4. Sentezlenen Bor Komplekslerin Katalitik Özellikleri

Bu çalışmada florlu bor kompleksleri kompleksleri **(1-8)** *iso*-PrOH ile aromatik ketonların hidrojen transferinde katalizör olarak katalitik aktiviteleri incelendi. Bu deneysel çalışmalarda 0.01 mmol bor kompleksleri ve 1 mmol asetofenon *iso*-PrOH içindeki KOH çözeltisine (0.05 mmol KOH 10 mL *iso*-PrOH içinde çözünmüş) ilav edildi, 82 ^oC de kaynatıldı ve reaksiyon takibi gaz kromatografisi ile yapıldı. Sentezlenen florlu bor kompleksleri **(1-8)** iso-PrOH/KOH varlığında asetofenonun katalitik hidrojen transferi için öncü görevi görüp, sonuçlar Tablo 1'de özetlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Spektroskopik Yöntemlerle Açıklanması

Bu çalışmada sentezlenen yeni ligandlar **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ile bu ligandların elektron dönor olarak florlu bor komplekslerinin **[LBF_2] (1-8)** yapıları ^{1}H, ^{19}F ve^{13}C-NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, Elementel analiz, Erime noktası ölçümleri, Kütle spektroskopisi ve Floresans spektroskopisi teknikleri ile aydınlatılmıştır. Daha sonra elde edilen bu bor kompleksleri asetofenon türevlerinin hidrojen transferinde katalizör olarak katalitik etkinlikleri incelendi. Elektron dönor olarak florlu bor komplekslerinin **[LBF_2] (1-8)** geometrisine bakıldığında dört koordinasyonlu bir bağlanma olduğu, bağlanmanın *orto* oksijen üzerinden ve ortaklanmamış elektron içeren azot üzerinden bağlandığı tespit edilmiştir. Hem **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ligandları ile bu ligandların elektron dönor olarak florlu bor komplekslerinin **[LBF_2] (1-8)** tek kristalini elde etmek için farklı çözeltilerde kristallendirme işlemleri yapılmasına rağmen uygun kristal yapılar elde edilemedi. Ancak diğer spektroskopik yöntemlerle yapılan analizler sonucunda yapıların büyük olasılıkla önerilen şekilde olduğu söylenebilir. Bu çalışmada bor komplekslerini tercih etmemizin bir çok nedeni vardır.

1) Bunların hazırlanmasının kolay olması.
2) Literatür taramasında benzer çok örneğinin olmaması.
3) Şu ana kadar bildiğimiz kadarıyla benzer bor komplekslerinin hidrojen transferinde katalizör olarak kullanılmamıştır.
4) Sentezlenen ligandlar bor iyonları ile sağlam bir bağlanma meydana getirir.

Yeni ligandlar **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ile bu ligandların elektron dönor olarak florlu bor kompleksleri **[LBF_2] (1-8)** ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumları $CDCl_3$ ve DMSO-d_6 içerisinde alındı (Ek Şekil 1.1.-1.14.). Ligandların **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 14.90-13.50 ppm arasında bir protona karşılık gelen bir singlet sinyal gözlendi. Döteryumlu oksijen ilavesiyle kaybolan bu sinyallerin fenil halkasının *orto* konumunda bulunan -O*H* protununa ait olabileceği tesbit edildi. Yine salen/salan ligandların **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-**

L_{4b}) ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ligandları için -OH protonuna karşılık gelen bir singlet pikin varolması, **[LBF_2] (1-8)** ligandlarının ^{1}H-NMR spektrumunda bu protona ait pikin ortaya çıkmamış olması **[$L_{(1-8)}BF_2$]** komplekslerine dönüştüğünün bir göstergesi sayılabilir. Ayrıca **(L_{2a})** ve **(L_{2b})** ligandlarının ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumuları incelendiğinde **(L_{1a}- L_{1b}**) ligandları spektrumundan farklı olarak yeni N*H* ve NH-CH_2 protonlarına ait sinyallerin gözlenmesi **(L_{1a}- L_{1b}**) ligandlarının, **(L_{2a})** ve **(L_{2b})** ligandlarına dönüştüğünün bir başka kanıtı olabilir. Florlu bor kompleksleri **[LBF_2] (1-8)** ^{1}HNMR spektrumları incelendiğinde, salen/salan ligandların **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** spektrumlarında gözlenen -O*H* protununa ait pikin bu spektrumlarda çıkmamış olması kompleksleşmenin fenil halkasının *orto* konumunda bulunan oksijen üzerinden olduğu ve bunun sonucunda B-O bağının oluştuğu söylenebilir. **(L_{1a}-L_{1b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ligandları için 8.70-8.16 ppm arasında gözlenen imin (C*H*=N) protonu **(L_{1a}-L_{1b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ligantlarına karşılık gelen kompleksler için 9.03-8.15 ppm arasında birer singlet olarak gözlendi. Bu imin (C*H*=N) protonu diğer ligandlar ve karşılık geldiği bor komplekslerinin ^{1}H NMR spektrumlarında piki gözlenmedi. Bu sonuçları ^{13}C NMR spektrumları desteklemiştir. Ligand **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ile bu ligandların florlu bor kompleksi **[LBF_2] (1-8)** ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde imin (*C*H=N) karbonu **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ligandları için 154,65 - 177,10 ppm arasında, **[LBF_2] (1-8)** kompleksi için 162.47 – 178.40 ppm arasında görüldü. Ligand **(L_{2a}-L_{2b})** ile bu ligandların florlu bor kompleksi **[$L_{(3-4)}BF_2$]** ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde imin (*C*H=N) karbonu kaybolmuştur. Ligand **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ile bu ligandların florlu bor kompleksi **[LBF_2] (1-8)** ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde aromatik (Ar-*C*H) karbonu **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ligandları için 159,97 – 106,40 ppm arasında, **[LBF_2] (1-8)** kompleksi için 105.87 – 160.80 ppm arasında görüldü. Diğer proton ve karbonlara ait değerlere bakıldığında sonuçlar ile önerilen geometrik yapıların uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu tezde sentezlenen ligandları **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ile bu ligandların florlu bor komplekslerinin **[LBF_2] (1-8)** FT-IR spektrumu (Ek Şekil 2.1.-2.8.) katı halde alınmış olup, KBr tabletleri ile 400-4000 cm^{-1} arasında

değerlendirilmiştir. Bu maddelerin FT-IR spektrumları inlecelendiğinde sonuçlar ile önerilen geometrik yapıların uyumlu olduğu görülmüştür. Burada ligandlar **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ile florlu bor kompleksleri **[LBF_2] (1-8)** FT-IR sonuçları kıyaslanarak yapılar karakterize edilmeye çalışılmıştır. Ligandların **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** FT-IR spektrumları incelendiğinde 3103-3620 cm^{-1} arasında ortaya çıkan geniş bir band moleküler içi H-bağından (O-H…..N) kaynaklı olduğu, ancak florlu bor kompleksleri **[LBF_2] (1-8)** FT-IR spektrumları incelendiği zaman bu geniş O-H….N bandının kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da beklenilen bir durumdur. Bu sonuç bize BF_2 gruplarının ligandlara *orto* oksijen üzerinden bağlandığı ve B-O bağının oluştuğunu göstermiştir. B-O bağının oluştuğunu destekleyen bir diğer sonuç da florlu bor **[LBF_2] (1-8)** komplekslerin de 1286-1307 cm^{-1}arasında ve **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ligandlarının piklerinden farklı olarak yeni piklerin ortaya çıkmasıdır. **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ligandlarına ait imin piki 1621-1634 cm^{-1} arasında gözlenirken, **[LBF_2] (1-8)** kompleksi için 1634 – 1648 cm^{-1} arasında görüldü. Frekanslardaki bu kaymalar beklenildiği gibi bağlanmanın imin azot atomu üzerinde olduğu ve B←N kordinasyon bağının oluştuğunu göstermiştir. Diğer indirgenen ligandlar ve bunların bor komplekslerinde imin (*C*H=N) grubuna ait herhangi bir FT-IR piki beklenildiği gibi gözlenmedi. Ayrıca florlu bor kompleksleri **[LBF_2] (1-8)** FT-IR spektrumları incelendiğinde B←N bağına ait absorpsiyon pikleri 1027-1072 cm^{-1} arasında çıkmıştır. Bunun yanında florlu bor **[LBF_2] (1-8)** komplekslerine ait B-F bağına eğilme tireşimleri 519-523 cm^{-1} arasında gözlemlendi.

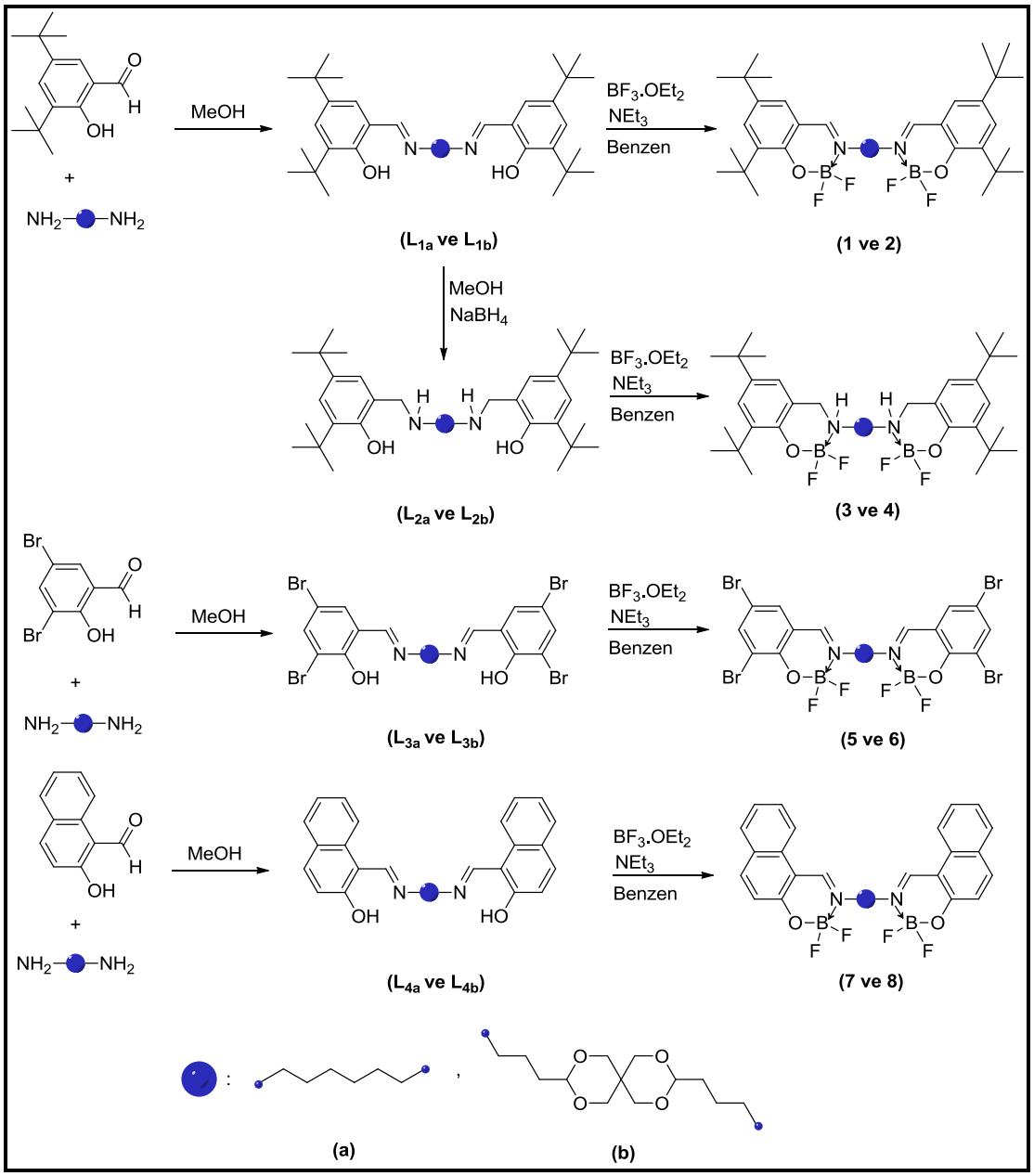
Bu tezde sentezlenen salen/salan ligandları **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ile bu ligandların florlu bor **[LBF_2] (1-8)** komplekslerinin elektronik spektrumları CH_3OH ve THF çözücüleri içinde 200-1100 nm dalga boyu aralığında belirlenmiştir. Sentezlenen bu maddelerin UV-Vis spektrumları (Ek Şekil 3.1.-3.4.) incelendiğinde verilen yapıyı destekleyen absorpsiyon bandlarının olduğu görüldü. Sentezlenen maddelerin yapıları UV-Vis absorbsiyon bandları üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Örneğin; π konjügasyonuna sahip köprülerin bulunması, ligandın elektronik yapısı, ligandların konjügasyon sistemindeki durumu ve metal komplekslerin yapısında bulunan elekron çekici/verici grupların olması farklı absorpiyon bandlarının görünmesine sebep olur. UV-Vis spektrumları incelendiğinde CH_3OH içerisinde

(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b}) ligandları 210-422 nm aralığında ve THF içerisinde 238-431 nm aralığında ortaya çıkan absorpsiyon bandları ligandların **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** yapısından kaynaklanan $\pi \rightarrow \pi^*$ yada $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri ve ligandların **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** bor kompleksleriyle kompleksleşme sonucu ortaya çıkan yük transfer geçişlerinden kaynaklandığı söylenebilir.

Bu tezde sentezlenen ligandlar ile oluşturulan florlu bor **[LBF_2] (1-8)** komplekslerinin floresans çalışmaları C2H6O (EtOH) çözücüsü içinde yapılmıştır. Sentezlenen bu bileşiklerin emisyon spektrumları (Ek Şekil 4.1) incelendiğinde bu ligandlara karşılık gelen bor komplekslerinin emisyon spektrumlarına bakıldığında ligandlara göre biraz daha kırmızıya kaydığı görülmüştür. Bunun nedeninin ligandlar ile bunların bor komplekslerinin yapılarının esnemelerinin birbirinden farklı olmasıyla açıklanabilir. Florlu bor **[LBF_2] (1-8)** kompleksinin floresans özelliklerine bakıldığı zaman **[$L_{1a}BF_2$]** kompleksinin 420 nm uyarıldığı zaman 450 nm de emisyon bandının gözlendiği, **[$L_{1b}BF_2$]** kompleksinin 370 nm uyarıldığı zaman 463 nm de bir emisyon bandının gözlendiği, **[$L_{2a}BF_2$]** kompleksinin 315 nm uyarıldığı zaman 473 nm de bir emisyon bandının gözlendiği, **[$L_{2b}BF_2$]** kompleksinin 315 nm uyarıldığı zaman 425 nm de bir emisyon bandının gözlendiği, **[$L_{3a}BF_2$]** kompleksinin 373 nm uyarıldığı zaman 450 nm de bir emisyon bandının gözlendiği, **[$L_{3b}BF_2$]** kompleksinin 370 nm uyarıldığı zaman 447 nm de bir emisyon bandının gözlendiği, **[$L_{4a}BF_2$]** kompleksinin 445 nm uyarıldığı zaman 518 nm de bir emisyon bandının gözlendiği ve **[$L_{4b}BF_2$]** kompleksinin 440 nm uyarıldığı zaman 527 nm de bir emisyon bandının gözlendiği sırasıyla görülmüştür.

Bu tezde sentezlenen ligandların **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ile bu ligandların florlu bor **[LBF_2] (1-8)** komplekslerinin kütle spektrumları LC-MS tekniği ile belirlendi. Kütle spektrumları ile önerilen yapıların doğru olup olmadığı hakkında önemli bilgi elde edilebilir (Ek Şekil 5.1.-5.3.). Kütle spektrumları incelendiğinde; **(L_{1a})** ligandı için moleküller iyon piki m/z = 549.40 (M+H) ve **(L_{2a})** ligandı için moleküller iyon piki m/z = 553.45 (M+H) olduğu görüldü. Florlu bor **[$L_{1a}BF_2$]** kompleksinin kütle spektrumları incelendiğinde moleküler iyon piki m/z =

667.40 (M+Na) olduğu tespit edildi. Bu sonuçlar BF_2 gruplarının ligandlar ile kompleksleşme yaptığını göstermektedir. Bu pikler [M+H] moleküller iyon piklerini gösterir. LC-MS spektrumundaki en uzun çizgi temel piki göstermektedir ve buda %100 olarak kabul edilir.



Şekil 4.1. Ligant ve komplekslerin yapısı

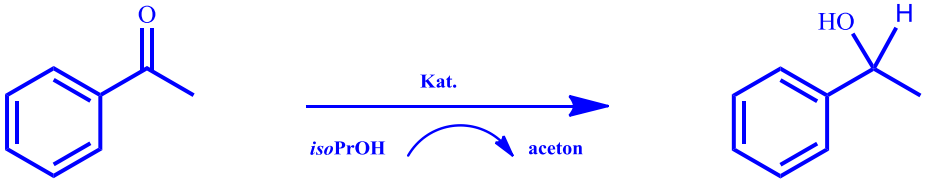
4.2. Sentezlenen Bor Komplekslerin Katalitik Özellikleri

Bu çalışmada florlu bor **[LBF_2] (1-8)** komplekslerinin *iso*-PrOH ile aromatik ketonların hidrojen transferinde katalizör olarak katalitik aktiviteleri incelendi. Bu deneysel çalışmalarda 0.01 mmol bor kompleksleri ve 1 mmol asetofenon *iso*-PrOH içindeki KOH çözeltisine (0.05 mmol KOH 10 mL *iso*-PrOH içinde çözünmüş) ilave edildi, 82 ^{o}C de kaynatıldı ve GC spektroskopisi tarafından izlenen reaksiyon ile geri akışa tabi tutuldu. Tüm reaksiyonlarda bor kompleksleri *iso*-PrOH dan hidrojen transfer yoluyla ketonların alkollere indirgenmesini katalizlediği görüldü. Bunun yanında kompleks/KOH oranı 1/5 olduğu zaman asetofenonun dönüşü için daha iyi aktivite gösterdikleri görüldü. Sentezlenen florlu bor **[LBF_2](1-8)** kompleksleri iso-PrOH/KOH varlığında asetofenonun katalitik hidrojen transferi için öncü görevi görüp, sonuçlar Çizelge 4.1'de özetlenmiştir. Oda koşullarında 2-feniletanol gözlenmeyecek kadar az olduğu olduğu (Çizelge 4.1, Giriş 1-8). Bu çalışmalarda bazın rolü daha çok nükleofilik alkoksit türü oluşturup, florlu bor **[LBF_2](1-8)** kompleksleri daha hızlı saldırıp *iso*-PrOH'un dehrojenasyonunu sağlamaktır. Tablo 1'de görüldüğü gibi yüksek oranda dönüşüm ancak florlu bor **[LBF_2](1-8)** kompleksleri varlığında gerçekleşebilir. Optimizasyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar açıkça gösterdi ki asetofenonun fenil etanole yüksek oranda dönüşmesinde florlu bor **[LBF_2](1-8)** komplekslerinin öncü katalizör olarak önemli bir fonksiyonunun olduğu tespit edilmiş olup, *iso*-PrOH içindeki substrat/katalizör oranı (100:1) olup uygun sıcaklık 82 ^{o}C olduğu tespit edildi (Çizelge 4.1, Giriş 25-28). 1-feniletanol içinde asetofenonun indirgenmesi 82 ^{o}C'ye (Çizelge 4.1, Giriş 17-24) kadar sıcaklığının arttırılması ile yüksek verim elde edilebilir. Ayrıca **[LBF_2](1-8)** komplekslerinin katalatik sistemler reaktivitesinin farlılık göstermesi dikkat çekicidir. Bu farklılık bor komplekslerinin yapı farkı farklılıkları hızlanma reaksiyonu için çok önemli bir faktör olduğunu göstermektedir.

Asetofenon türevlerinin katalitik indirgenmesi için optimum koşullar belirlenmiş olup, sonuçlar Çizelge 4.2'de özetlenmiştir. Çizelge 4.2'deki 0.1 M *iso*-PrOH çözeltisi içeren florlu bor **[LBF_2](1-8)** kompleksleri KOH (Keton:Kat:KOH = 100:1:5) varlığında indirgenenlerin dönüşü verilmiştir. Ketonun fenil halkası

üzerindeki substituentlerin elektronik özellikleri (doğası ve konumu) indirgenmenin hızını etkilemiş olabilir. *Orto*- veya *para* substitue asetofenon ile örneğin 2-metoxy or 4-metoxy içeren elektro-donör substituentlerin indirgenmesi asetofenona göre daha yavaştır (Tablo 2, Giriş 1, 2, 3, 10, 11, 12). Ayrıca elektron çekici substituentler olarak, ketonun aril halkası üzerindeki *para*- konumunda F ve NO_2 gruplarının olması C=O bandının elektron yoğunluğunu artıracağını ve buda hidrojenasyonun daha kolay gerçekleştireceğini söyleyebiliriz (Kilic ve ark., 2008). Ayrıca sonuçlar gösterdi ki bu katalitik çalışmalarda en iyi katalizörün 3 ve 4 nolu bor kompleksi olduğu tespit edildi.

Çizelge 4.1 Bor komplekslerinin Asetofenon ile *iso-P*rOH'ün hidrojen transferinde katalitik etkinlikleri

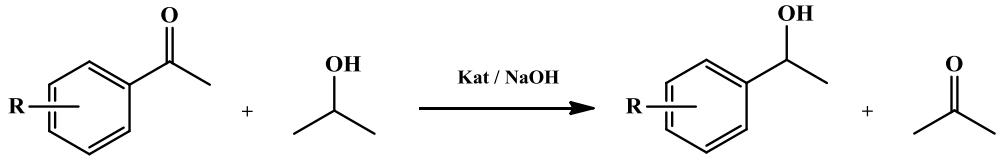


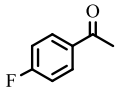
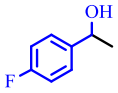
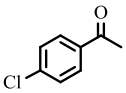
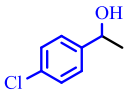
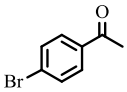
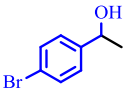
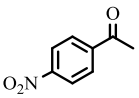
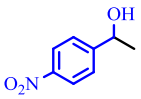
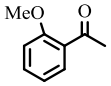
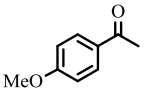
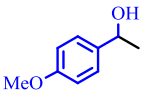
Giris	Komplex	S/C/Baz	Süre	Dönüsüm.(%)[g]	TOF(h^{-1})[h]
1	1 [a]	100:1:5	72 h	<5	<3
2	2 [a]	100:1:5	72 h	<5	<3
3	3 [a]	100:1:5	72 h [b]	<10 [b]	<3 [b]
4	4 [a]	100:1:5	72 h (96 h)	<10 (<10)	<3 (<5)
5	5 [a]	100:1:5	72 h	<5	<3
6	6 [a]	100:1:5	72 h	<5	<3
7	7 [a]	100:1:5	72 h	<5	<3
8	8 [a]	100:1:5	72 h	<5	<3
9	1 [c]	100:1	48 h	<10	*trace*
10	2 [c]	100:1	48 h	<10	*trace*
11	3 [c]	100:1	48 h	<10	*trace*
12	4 [c]	100:1	48 h	<10	*trace*
13	5 [c]	100:1	48 h	<10	*trace*
14	6 [c]	100:1	48 h	<10	*trace*
15	7 [c]	100:1	48 h	<10	*trace*
16	8 [c]	100:1	48 h	<10	*trace*
17	1 [d]	100:1:5	16 h	97	<10
18	2 [d]	100:1:5	16 h	97	<10
19	3 [d]	100:1:5	10 h [e]	99 [e]	10 [e]
20	4 [d]	100:1:5	6 h (8 h)	98 (97 h)	16 (12)
21	5 [d]	100:1:5	18 h	97	49
22	6 [d]	100:1:5	18 h	98	33 (32)
23	7 [d]	100:1:5	16 h	99	98
24	8 [d]	100:1:5	24 h	98	33
25	4 [f]	100:1:3	6 h	91	15
26	4 [f]	100:1:5	6 h	98	16
27	4 [f]	100:1:7	6 h	91	15
28	4 [f]	100:1:9	6 h	89	15

Reaksiyon koşulları:

[a] Oda Sıcaklığında; acetofenon/Kat./KOH,100:1:5;
[b] Oda Sıcaklığında; acetofenon/Kat./KOH,100:1:5 (96 h);
[c] Kaynatma (2-propanol içinde); acetofenon/Kat., 100:1, bazsız;
[d] Kaynatma (2-propanol içinde); acetofenon/Kat./KOH,100:1:5;
[e] Kaynatma (2-propanol içinde); acetofenon/Kat./NaOH,100:1:5;
[f] Kaynatma (2-propanol içinde); acetofenon/Kat./KOH,100:1:5;
[g] GC ile üç defa deneme yapıdı;
[h] TOF= (mol ürün/mol Kat.) x s^{-1} h= Süre olarak= saat

Çizelge 4.2. Substitue asetofenon türevlerinin hidrojen transferinde Bor komplekslerinin katalitik etkinlikleri [a]



Giris	Kataliz	Substrat	Ürün	Süre	Dönüsüm (%)[b]	TOF (h^{-1})[c]
1	3			5 h	99	20
2	4			3 h	98	33
3	3			7 h	98	14
4	4			4 h	98	25
5	3			9 h	99	11
6	4			5 h	98	20
7	3			5 h	99	20
8	4			3 h	99	33
9	3			16 h	98	<10
10	4			12 h	99	<10
11	3			12 h	98	<10
12	4			9 h	97	11

[a] Katalizör (0.05 mmol), substrat (0.5 mmol), *iso*-PrOH (10 mL), KOH (0.05 mmol %), 82 °C, sırasıyla, asetofenon türevlerinin 0.1 M,

[b] Bileşiklerin saflığı NMR ve GC ile control edildi (üç farklı katalitik deney yapıldı), verimler metik aril keton esas alınarak yapıldı.

[c] TOF = (mol ürün/mol Kat.) x h^{-1}.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bor çeşitli metal veya ametal elementlerle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride pek çok çeşit bor bileşiğinin kullanılmasına olanak sağlamaktadır. Bor ürünleri pek çok endüstri alanının alternatifi olmayan hammaddesidir. Üstün özellikleri sebebiyle dünyada en çok kullanılan elementlerden olmakla birlikte elementel olarak kullanımı oldukça sınırlıdır.

Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %70'ini elinde bulunduran Türkiye, 883 milyon ton B_2O_3 rezervlerine sahiptir. Bu bor rezervleri yüksek tenöre ve kaliteye sahiptir. Türkiye'de genellikle en önemli bor rezervleri Bigadiç, Balıkesir, Kırka ve Kestelek bölgelerindedir. Kırka borat yataklarında, başta boraks olmak üzere Üleksit, Kurnakovit, Kolemanit, İnderit, İnderborit, Meyerhoferit ve İnyoit gibi sulu Na-, Na-Ca-, Ca-, Mg-Ca-, Mg-boratminerallerine rastlanmıştır. Bor bileşikleri gıda hariç diğer bütün alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Bor minerallerinden özellikle tarım, tekstil ve enerji sektörü, kimya, ilaç, otomotiv, cam sanayi olmak üzere elektronik ve iletişimde de önemli ölçüde yararlanılmaktadır. Kullanım alanlarında tüketiminin hızla artması ve borun kullanım alanlarının günden güne artması boru daha da önemli hale getirmektedir. Ama ülke olarak biz bunun daha yeni farkında olmaya başladık. Genelde ülkemiz bor minerallerinin büyük çoğunluğunu yeterince teknolojimiz olmadığı için ham madde olarak başka ülkelere ihraç etmektedir. Bu kadar zengin kaynaklarımıza sahipken bunları uygulama alanlarına dönüştürmemek bizler için çok önemli kayıplar meydana getirmektedir.

Sentezlenen ligandlar özellikle fenolik oksijenleri üzerinden bor bileşikleri ile koordinasyonda bulunduğu birçok yayında gözlemlendiğinden bu çalışmamızda, daha çok fenolik oksijenleri bulunan ONNO tipi ligandları kullanılarak farklı bor kompleksleri sentezlenmeye çalışıldı ve bu çalışmalardan başarılı sonuçlar elde edildi. Bor bileşikleri üzerine oldukça fazla araştırma yapılmasına karşın sentezlenen ligandlar ile elde edilen bor kompleksleri üzerinde yapılan çalışmalar oldukça sınırlı kalmış ancak son yıllarda literatürde artan sayıda bor kompleksleri üzerine

yayınlanan yayınlara rastlanılmaktadır. Dolaysıyla bu çalışmada sentezlenen ligandlar **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ile bu ligandların florlu bor **[LBF_2](1-8)** komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu yapıldı. Bu çalışmada sentezlenen yeni ligandlar **(L_{1a}-L_{1b}, L_{2a}-L_{2b}, L_{3a}-L_{3b}, L_{4a}-L_{4b})** ile bu ligandların elektron dönor olarak florlu bor komplekslerinin **[LBF_2](1-8)** yapıları ^{1}H ve ^{13}C-NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, Elementel analiz, Erime noktası ölçümleri, Kütle spektroskopisi ve Floresans spektroskopisi teknikleri ile aydınlatılmıştır. Daha sonra bu bor kompleksleri asetofenon türevlerinin hidrojen transferinde katalizör olarak katalitik etkinliği çalışıldı. Bor komplekslerinin önemli katalitik sonuçlar vermiş olması bor kimyasına yeni bir uygulama alanı için ışık tutmuştur.

Sentezlenen tüm bor kompleksleri için metal-ligand bağlanma oranı 1:1 olup, dört dişli bir yapıdadır. Elemetel analiz sonuçları incelendiğinde teorik değerler ile deneysel değerlerin uyum içinde olduğu tesbit edildi. Bor komplekslerinin diğer önemli bir sonucu da bunların görünür bölgede emisyon yapmalarıdır. Görünür bölgede emisyon yapmaları sonucu birçok alanda kullanma olasılığı ortaya çıkmıştır. Sentezlenen bu bor kompleksleri de görünür bölgede emisyon yaptıkları tespit edildi. FT-IR spektrumları incelendğinde kompleksleşmenin *orto* oksijen ve ortaklanmamış elektron içeren azot atomu üzerinde bağlandığı ligand ile bor komplekslerinin eğilme ve gerilme titreşimlerinin kıyaslanması sonucu meydana gelen rezonans kaymalarında anlaşılmıştır. Bunu yanında LC-MS analizleri sonucu hem ligand hemde bor komplekslerinin teorik değerle uyumlu moleküller iyon piklerinin vermiş olması önerilen yapılarla uyum içinde olduğu görülmüştür. Ligand ve bor komplekslerinin erime noktalarının birbirinden farklı olması, NMR sonuçlarının yapılarla uyumlu uygun proton ve karbon sinyalleri vermesi sonucunda önerilen yapılarla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak; bu konunun son zamanlarda ilgi çekici ve gelişmeye çok açık olduğu göz önüne alındığında, bu tez kapsamında yapılmış çalışma sonuçlarının çok önemli olacağı açıktır. Ayrıca bu konunun geliştirilebilir ve daha sonraki çalışmalara da ışık tutabilir, literaturdeki boşlukları doldurabilir, disiplinler arası ve farklı

bilimsel ve teknolojik alanlarda kullanılabilme özelliğine sahip olduğu düşünülmektedir. Bu çalışmadan elde edilen olan sonuçlar ulusal ve/veya uluslararası seminerlerde sunulacak ve uluslararası bilimsel bir yayın organında yayınlanacaktır. Ayrıca bu çalışmanın daha sonra yapılacak olan daha kapsamlı bilimsel çalışmalara da yardımcı olacağı açıktır.

KAYNAKLAR

AKGÜN, E., 2007. Karbondioksit ile Doyurulmus Sularda Kalsine Üleksit'in Çözünürlüğünün Optimizasyonu, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Erzurum.Yüksek Lisans Tezi 95s.

ALDRIDGE, S.and COOMBS, D. L. 2004. Transition-Metal Boryl and Borylene Complexes: Substitution and Abstraction Chemistry. Coordination Chemistry Reviews, 248: 535-559.

ALKAN, M.,1985. Bazı Bor Minerallerinin Kükürt Dioksitli Sulardaki Çözünürlükleri.Atatürk Üniversitesi, Kâzım Karabekir Eğitim Fakültesi, Doktora Tezi, Erzurum.

ALTIOKKA, MR. 2001 Amberlit katalizör varlığında asetik asitin izobütanol ile esterleşme kinetiği çalışması. Doktora tezi.Osmangazi Üniversitesi.

ARSLAN, G., 2009. Bazı Önemli Bor Bileşiklerinin Termal Kinetiğinin İncelenmesi Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü,Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 89s.

ATKINS, P.W. and SHRİVER, D.F. 1999. Inorganic Chemisty, 485-508 p.

AYNUR, H., 2001. Menopoz Tedavisinin Bor Elementi İle İlişkisi. Erciyes Üniversitesi Tıp Fakültesi, Biyokimya ve Klinik Biyokimya A.B.D.,Uzmanlık Tezi, Kayseri.

BACKVALL, J.-E., Transition metal hydrides as active intermediates in hydrogen transfer reactions, J. Organomet. Chem., 652, 105-111, (2002).

BARBA, V., Santillan, R. and Farfán N. 2005. Dimeric Boranates Derived from the Reaction of Schiff Bases and Boronic Acids. J. Braz. Chem .Soc., 16(3A); 449- 455.

BAYKAL, E. D., 2003. Hidrotermal ve Mikrodalga Enerjiyle, Lityum İçeren Boratlı Fosfatlı Bileşiklerin Sentezlenmesi, Kristal Yapı ve Termokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi Balıkesir.

BİLGİÇ, R., 2008. Schiff Bazlarının Bor Bileşikleri ile Verdiği Komplekslerin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Ankara Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 143s.Ankara.

BOZKIR, S. M., Çeviri 1995. Bor Ekonomisi. Raskill Information Services LTD. 2 Clampham Road Londan SW9 Oja – England, 145.

BRAUNSCHWEIG, H. and WAGNER, T. 1994. Zur Addition von Alkyldichlorboranen an Bis (η5cyclopentadienyl) dihydridowolfram. Chem. Ber., 127: 1613-1614.

BLUM, J. Sasson, Y. Mah, S. Hydrogen transfer from formyl compounds to d,a unsaturated ketones catalyzed by Ru, Rh and Ir complexes, Tetrahedron Lett. 1015-1018, (1972).

CURIEL, 2012 Indolocarbazole-Based Ligands for Ladder-Type Four-Coordinate Boron Complexes, 10.1021/ol301339y , Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Murcia,Campus of Espinardo, Murcia 30100, Spain.

ÇALIK, A.,2002,Türkiyenin bor madenleri ve özellikleri.Mühendis ve Makine.s.508.

ÇINKI, M., 2001. Ulusal Maden Varlığımız ve Bor Gerçeği, Ankara Ticaret Odası, Ankara.

DEMİRHAN, M. H., 1993. Kolemanitin Borik Asit Çözeltilerindeki Çözünürlüğü. Atatürk Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,Erzurum.

DPT, 2007. "Madencilik Özel ihtisas Komisyonu Raporu 9. Kalkınma Planı", Devlet Planlama Teskilatı, Ankara, 192 s.

EDİZ, N. ve ÖZDAY, H., 2001. Bor Mineralleri ve Ekonomisi. D.P.Ü. FBE Dergisi, Sayı 2, Kütahya.

FACHE, F., Schulz, E., Tommasino, M.L., Lemaire, M. Nitrogen-Containing Ligands for Asymmetric Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Chem. Rev., 100, 2159 2232,(2000).

GARRETT, D., 1998. Borates: Handbook of Deposits, Processing and Use. San Diego Academic Press.

GÜREL , Z. 2001 Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışı. Yüksek lisans tezi.

HAGEN, j. 1999 Industrial Catalysis, Wiley-VCH, Weinheim. JACOB , M.HATTACHARYA P.K., GANESHPURE, PA, SATİSH, S.HAMILTON, E.J. M., DOLAN, S. E., MANN, C . E., COLIJIN, H. O., McDONALD, C. A. and SHORE, S. G. 1993. Preparation of amorphous boron-nitride and its conversions to a turbostratic, tubular form. Science, 260: 659-661.

HELVACI, C., 2007. Bor Minerallerinin işletme, Zenginlestirme ve Pazarlama Sorunları, 6. Uluslararası Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu,İzmir 1-3 Subat, s. 70-86.

HOU, Q., ZHAO, L., ZHANG, H., WANG, Y. and JIANG S., 2007. Synthesis and Luminescent Properties of two Schiff Base Boron Complexes. Journal of Luminescence. 126: 447-451.

JAKSIC, L., 2005. The spectrophotometric determination of boron in tourmalines. Serbian Chemical Society, 70(2): 255-260.

JENSEN, J. P., 2006 . The rise and fall of borax as an antiepileptic drug. Arch Neurol., 63 (4), 621-662.

KILIC, A., KAYAN, C., AYDEMİR, M., DURAP, F., DURGUN, M., BAYSAL, A., TAS, E., and GUMGUM, B., 2011. Synthesis of new boron complexes: application to transfer hydrogenation of acetophenone derivatives. Appl. Organometal. Chem. 25: 390-394.

KOCATÜRK, P. A., 1998. Rat Testis Dokusu Üzerine Akut Borik Asit Uygulamasının 181 Fizyopatolojik ve Histopatolojik Etkileri. Ankara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara.

KOÇ, S.N. 1997 Bakır/Zirkonyum Oksit Esaslı Katalizörlerin Hazırlanması.Yüksek Lisans tezi. İstanbul üniversitesi, İstanbul.

KUBATO, 2011 Synthesis and Fluorescence Properties of Novel Pyrazine_Boron Complexes Bearing a β-Iminoketone Ligand 10.1021/ol202819w Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Gifu University, Yanagido, Gifu 501-1193,Japan.

KUNKELY, H. and VOGLER, A., 2001. Optical Properties of Boron, Gallium and Gold Complexes with Salen Ligands. Emission From Intraligand Excited States Under Ambient Conditions. Inorg. Chim. Acta., 321: 171-174.

MENGİ, T. E., 2005. Bor Madeni ve Türkiye Açısından Önemi, Yüksek Lisans Tezi, Atılım Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü.

MIESSLER, G. L. and TARR, D.A., 2002. İnorganik Kimya (Çeviri Editörleri: N.Karacan ve P. Gürkan), Palme Yayıncılık, 238-239.

MURRAY, F.J.,1996. Issues in boron risk assesment; pivotal study,uncertainly factors, and ADIS. J Trace Element Exp Med., 9, 231-43.

NIELSEN, F. H., HUNT, C. D., MULLEN L . M., HUNT, J. R., 1987. Effect of Dietary boron on mineral, estrogen, and testosterone metabolism in postmenopausal women, FASEB J, 1(5): 394-397.

NOYORİ, R., Hashıguchı, N. Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes, S. Acc. Chem. Res. 30, 97-102, (1997).

OHKUBO, K. , Terada, J., Yoshinaga, K., Asymmetric transfer hydrogenation of Unsaturated Acids and esters catalyzed by ruthenium(II) chiral diphosphine complexes, Inorg. Nucl. Chem.Lett. 15, 421-427, (1979).

OPPENAUER R.V., Recl. Trav. Chim. Pays-Bas. 56, 137-142, (1937).

ÖLÇEN., 2001. Bor Madeninin Enerji Alanındaki Önemi. Uludağ Üniversitesi, Makine Mühendisliği, Tez, Bursa.

ÖZSOY, A., 1991. Çeliklerin Borlanmasında Börür Tabakası, Geçiş Zonu ve Anamatriksin Özelliklerinin İyileştirilmesi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü , Doktora Tezi, Eskişehir.

PAINE, R. T. and NARULLA, C. K. 1990. Synthetic routes boron nitride. Chem. Rev., 90: 73-91.

POWER, P. P. and WOODS, W. G., 1997. The Chemistry of Boron and Its Specification in Plants. Plant and Soil. 193: 1-13.

ROBERT, A. W., Johnstone, Anna H., Wilby, Ian D. Entwistle, Heterogeneous catalytic transfer hydrogenation and its relation to other methods for reduction of organic compounds,Chem. Rev., Vol. 85, 129-170(1985).

SAMMAN, S., NAGHII M.R., LYONS WALL P.M . and VERUS A.P., 1998. The nutritional and metabolic effects of boron in humans and animals, Biol Trace Elem. Res.,66(1-3): 227-35.

SARIALİOĞLU, Ü. B., 2005. Kalsiyum boratlardan sodyum bor hidrür üretimi ve üretimi etkileyen parametrelerin incelenmesi Y.T.Ü FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında Hazırlanan Yüksek Lisans tezi, İstanbul, 128s.

SEPEK, E., 2003. Bor mucizesi II: Kullanım alanları. Pivolka, 2(4), 8-9.

SINIRKAYA M., 1999. Boraks atıklarından borun geri kazanılması. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.

SPEIGHT, J. G. The Chemistry and Technology of Coal, Marcel Dekker; New York, 1983,p. 226 .

ŞENOL, H., 2006. Tinkalin Termal Gravimetrik Analizinin İncelenmesi, , Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, 63s.

TAKROURI, K., SHALOM, E., GOLDBERG, I., KATZHENDLER, J. and SREBNIK, M., 2005. Diborane derivatives via coupling of amine monobromocyanoboranes: Study of the bromination of aminecyano borane and molecular structures of the amine dibromocyanoboranes. J.Organomet. Chem. 690: 4150-4158.

TANERİ, A., 1985. Organik ve anorganik bor bileşikleri. Etibank Bülteni, 74, 20-28.US Geological Survey, 2004. Mineral Commodity Summaries Annual,Minerals, Industrial. January.

TROCHA, J., Henbest, H.B., The structure of a bis(dimethyl sulphoxide)iridium(III) Complex containing a metal–carbon W-bond, Chem. Commun., 545 (1967).

VARGAS, G., HERNÁNDEZ, I., HOPFL, H., OCHOA, M.E., CASTILLO, D., FARFÁN, N., SANTILLAN, R. and GOMEZ, E., 2004. Preparation and Structural Characterization of Three Types of Homo and Heterotrinuclear Boron Complexes: Salen{[B-OB][O_2BOH]}, Salen {[B-O-B][O_2BPh]}, and Salen{[B-O-B][O_2P(O)Ph]}. Inorg. Chem., 43: 8490-8500.

VLADIMIR,V. V. and MYAKISHEV, K. G., 1999. Mechanochemical reactions in the chemistry of boranes. Inorganica Chimica Acta 289(1-2): 51-57.

YAPICI, S., 1987. Uleksitten Borik Asit Üretiminin Optimizasyonu. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum.

YILMAZ, A., 2002. Her derde deva hazinemiz bor. Tübitak-Bilim ve Teknik Dergisi Ankara, Mayıs sayısı.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : **Orçun ÖZBAHÇECİ**
Uyruğu : **T.C.**
Doğum Tarihi ve Yeri : **Siverek / 08.09.1988**
Telefon : **05057049304**
Fax :-
e-mail : **orcunozbahceci@gmail.com**

EĞİTİM

Derece	Adı,İlçe,İl	Bitirme Yılı
Lise	: Orhangazi Lisesi – Şanlıurfa	2005
Ön lisans	: Harran Üniversitesi MYO Otomotiv Bölümü-Şanlıurfa 2008	
Lisans	: Harran Üniversitesi Fen-Edb. Fak. Kimya Bölümü Şanlıurfa	2012
Yüksek lisans	: Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı - Şanlıurfa	2015

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2012-	DSİ 15.Bölge Müd.	Laborant

UZMANLIK ALANI

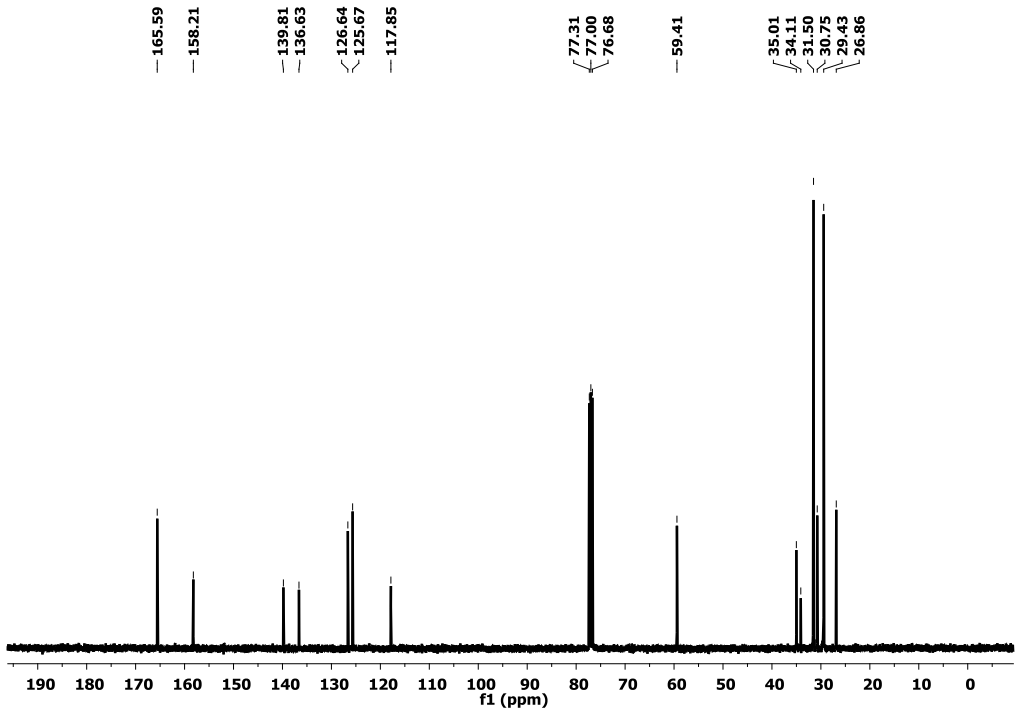
Anorganik

YABANCI DİLLER

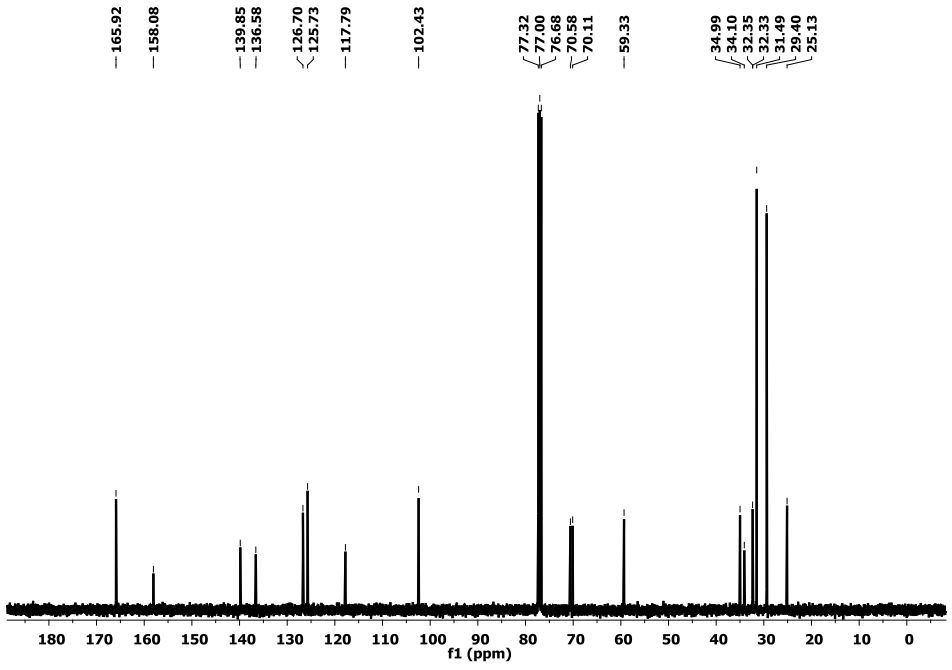
İngilizce

EKLER

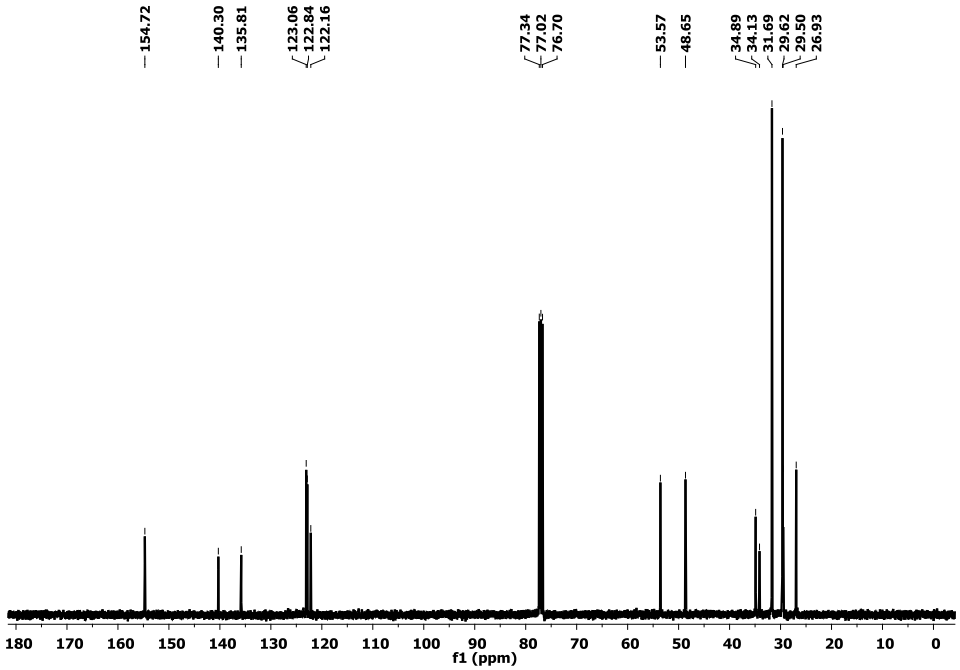
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H ve ^{13}C NMR Spektrumları



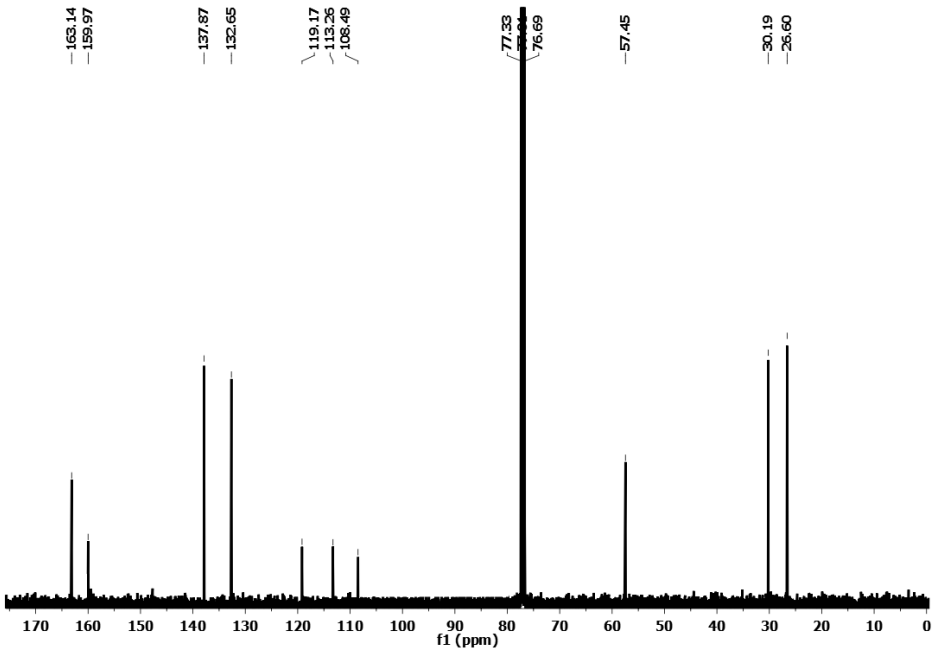
Şekil 1.1. L_{1a} bileşiğinin C NMR spektrumu



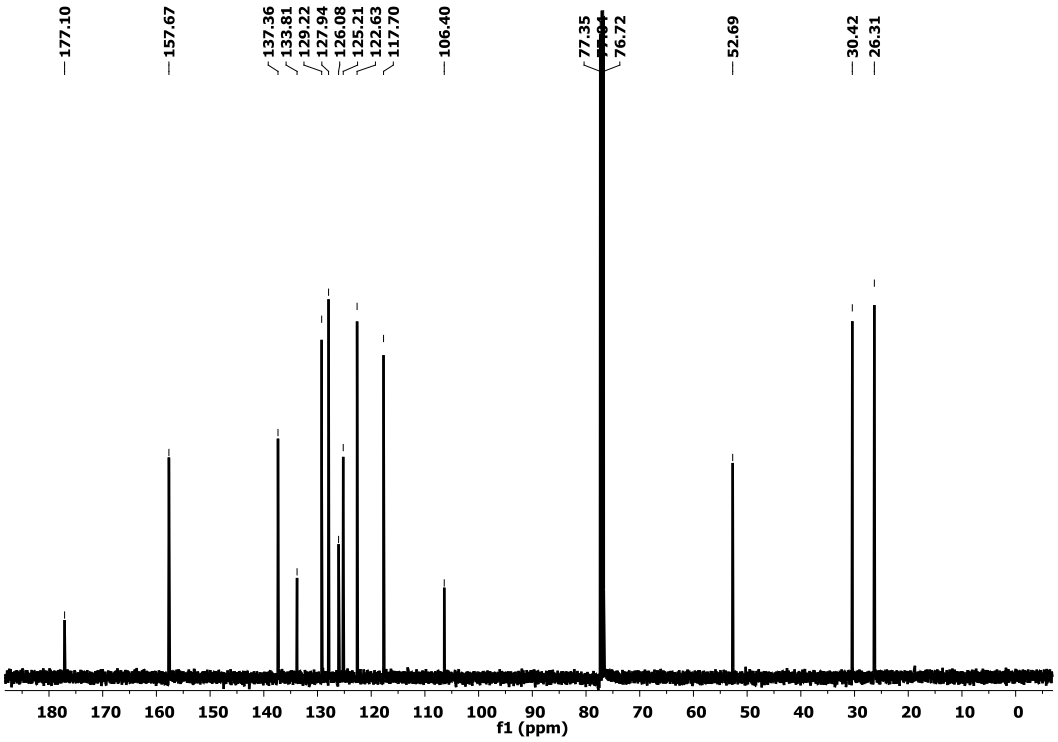
Şekil 1.2. L_{1b} bileşiğinin C NMR spektrumu



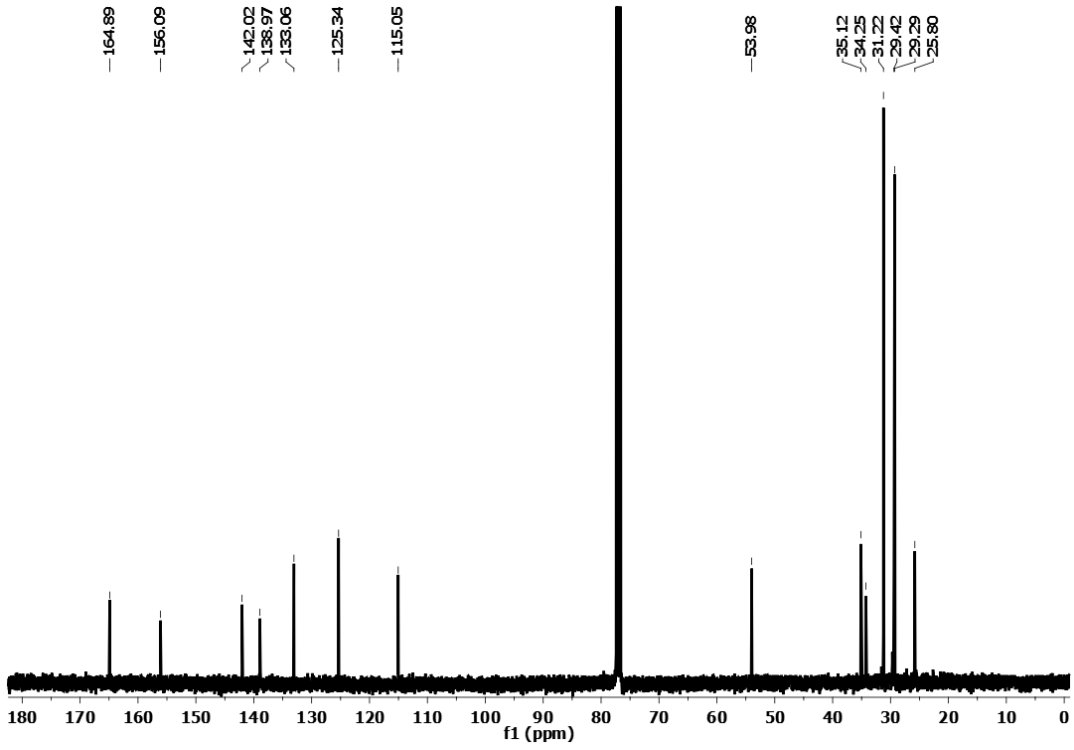
Şekil 1.3. L_{2a} bileşiğinin C NMR spektrumu



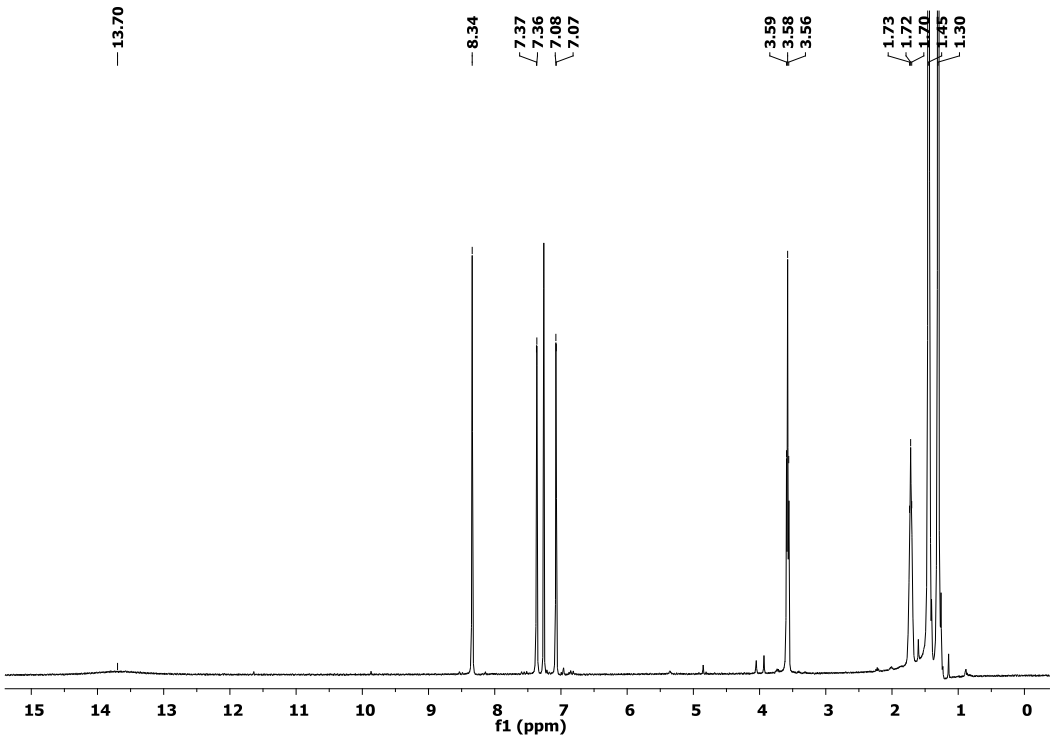
Şekil 1.4. L_{3a} bileşiğinin C NMR spektrumu



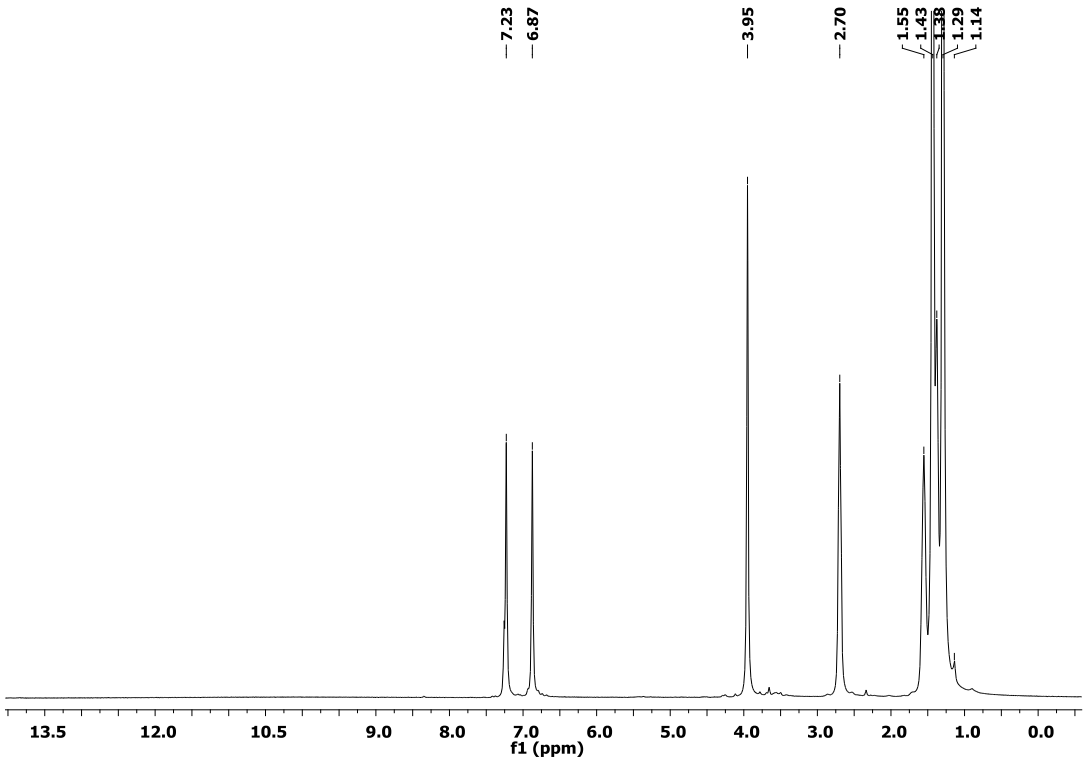
Şekil 1.5. L_{4a} bileşiğinin C NMR spektrumu



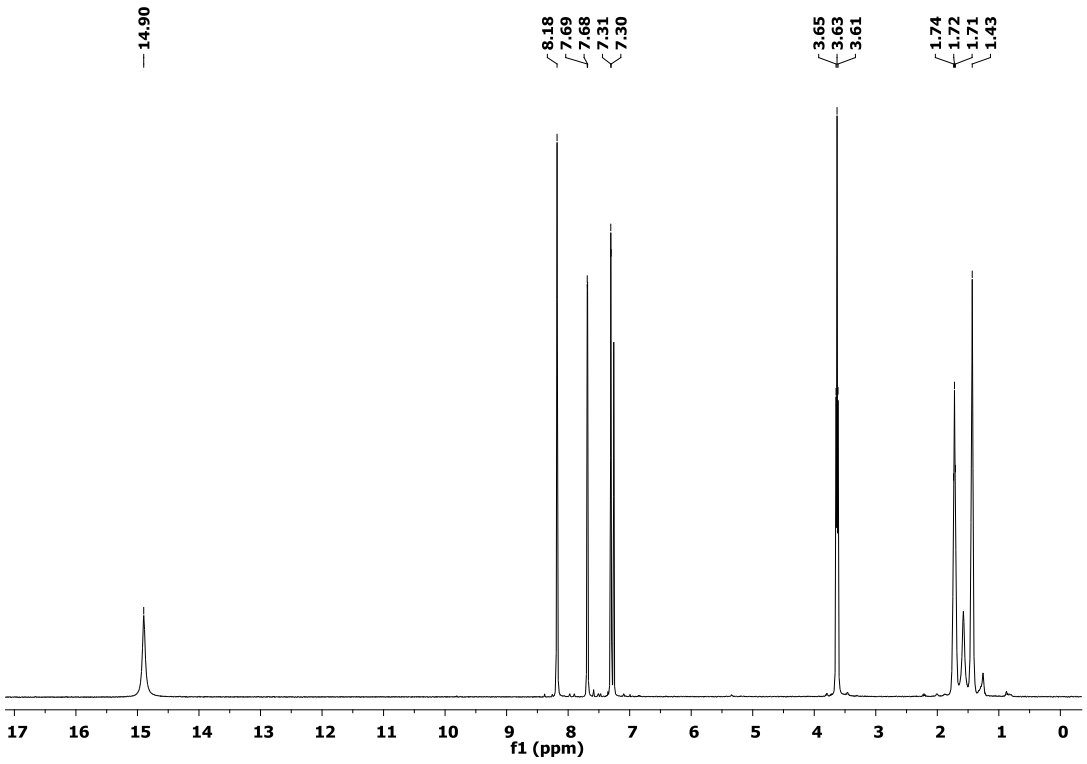
Şekil 1.6. 1 Nolu bileşiğinin C NMR spektrumu



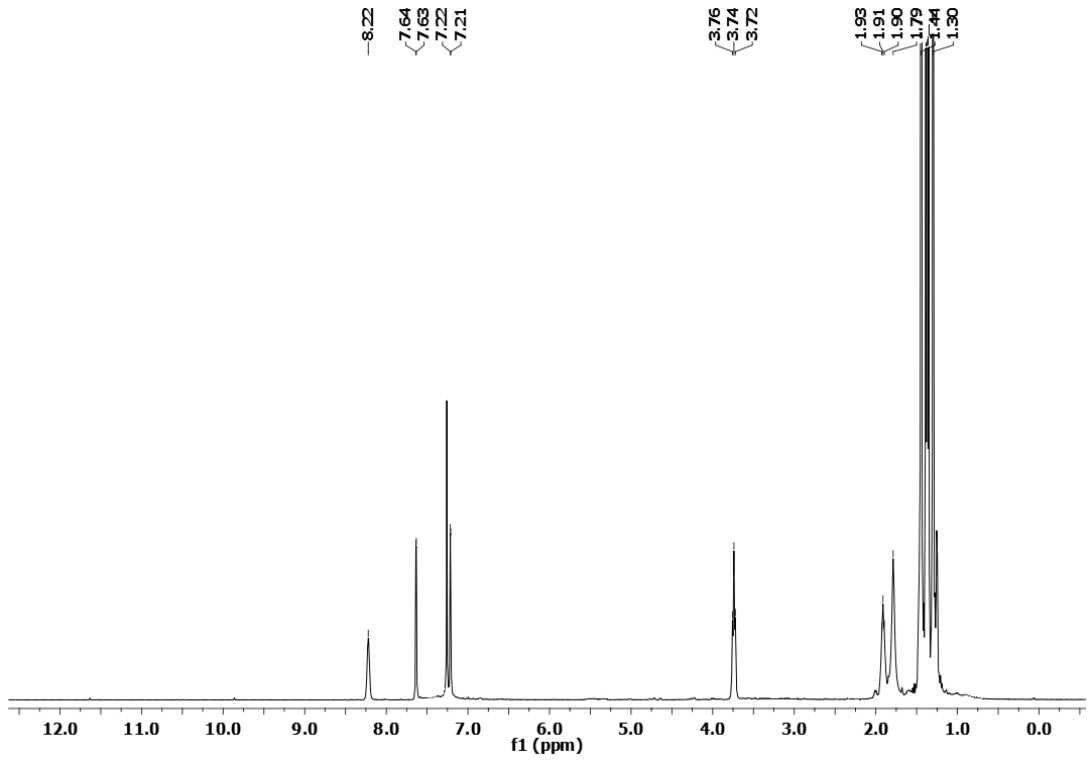
Şekil 1.7. L_{1a} Nolu bileşiğinin H NMR spektrumu



Şekil 1.8. L_{2a} Nolu bileşiğinin H NMR spektrumu

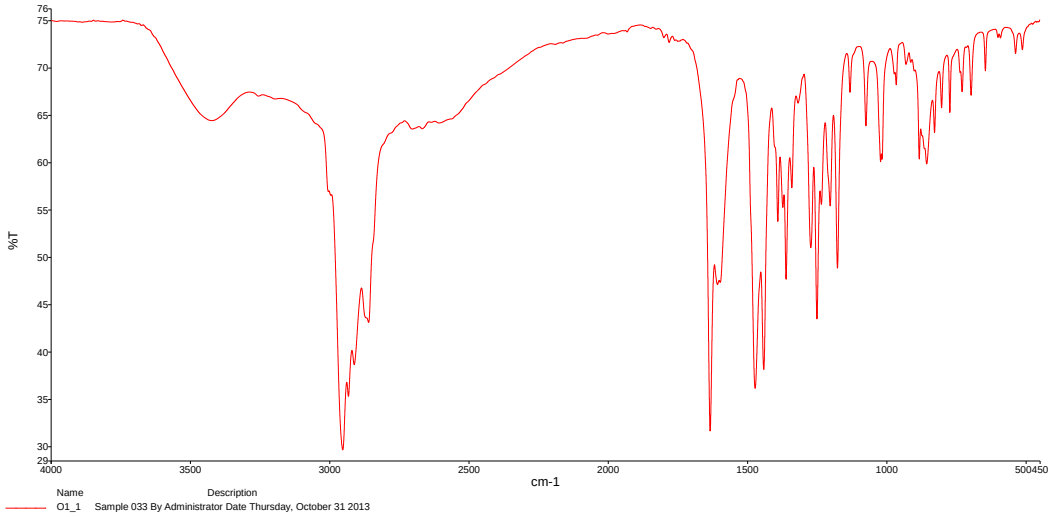


Şekil 1.9. L_{3a} Nolu bileşiğinin H NMR spektrumu

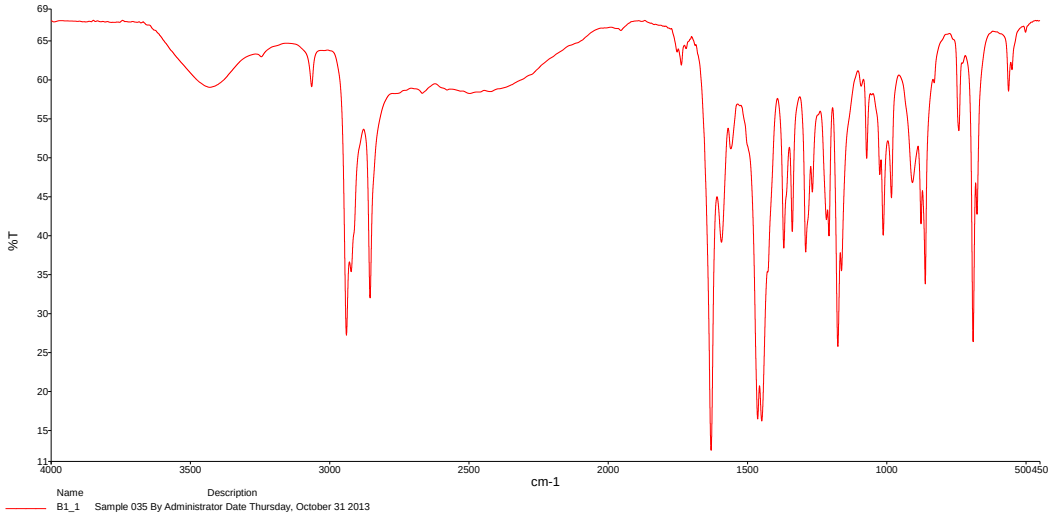


Şekil 1.10. 1 Nolu bileşiğinin H NMR spektrumu

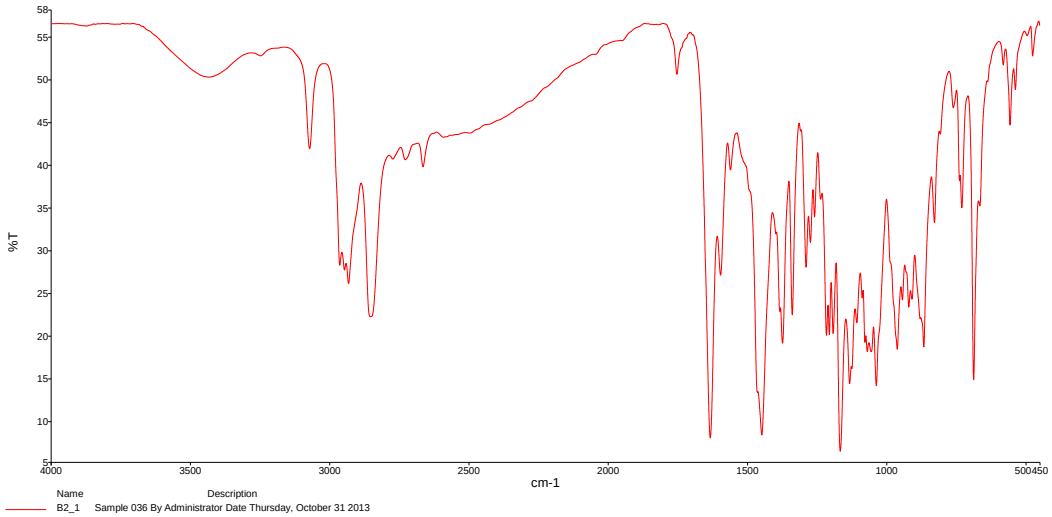
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



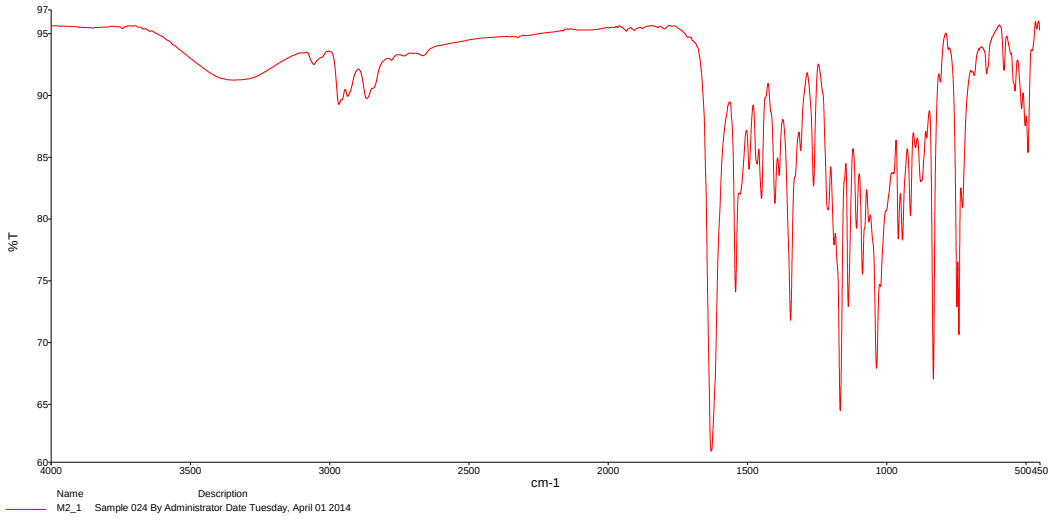
Şekil 2.1. L_{1a} Ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 2.2. L_{3a} Ligandının FT-IR spektrumu



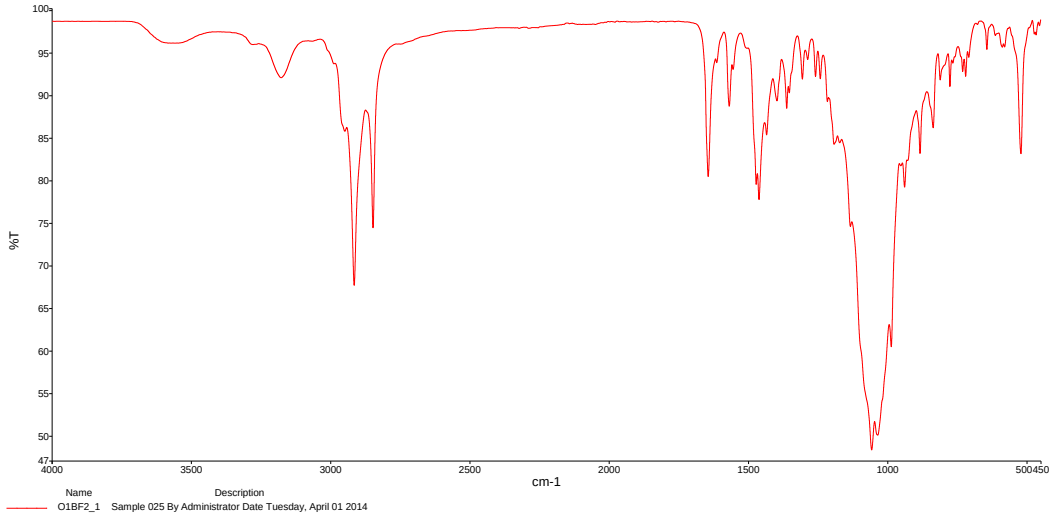
Şekil 2.3. L_{3b} Ligandının FT-IR spektrumu



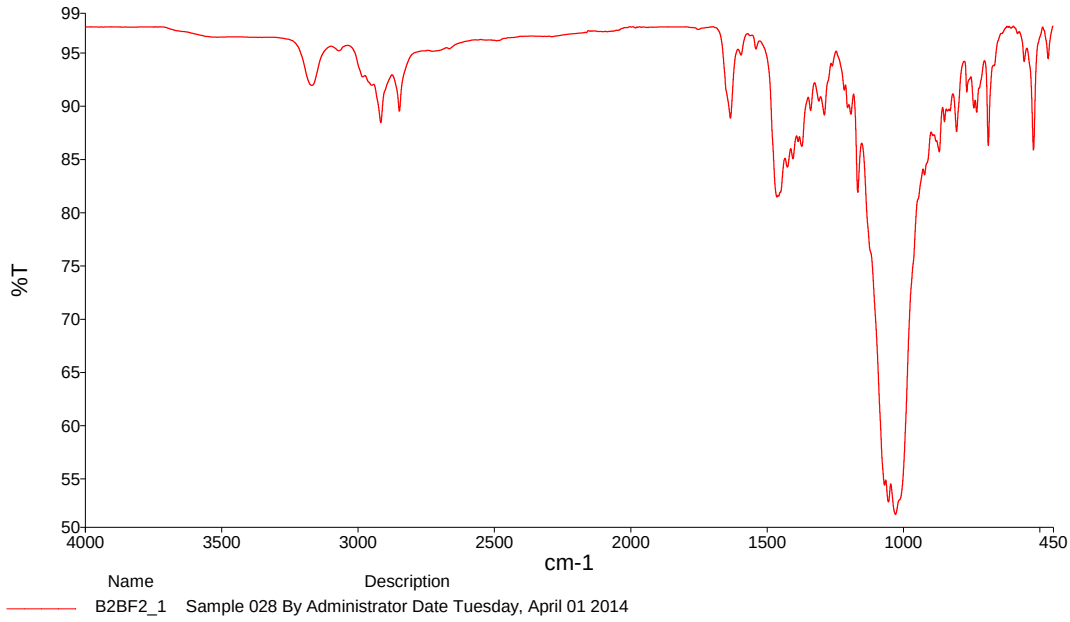
Şekil 2.4. L_{4b} Ligandının FT-IR spektrumu



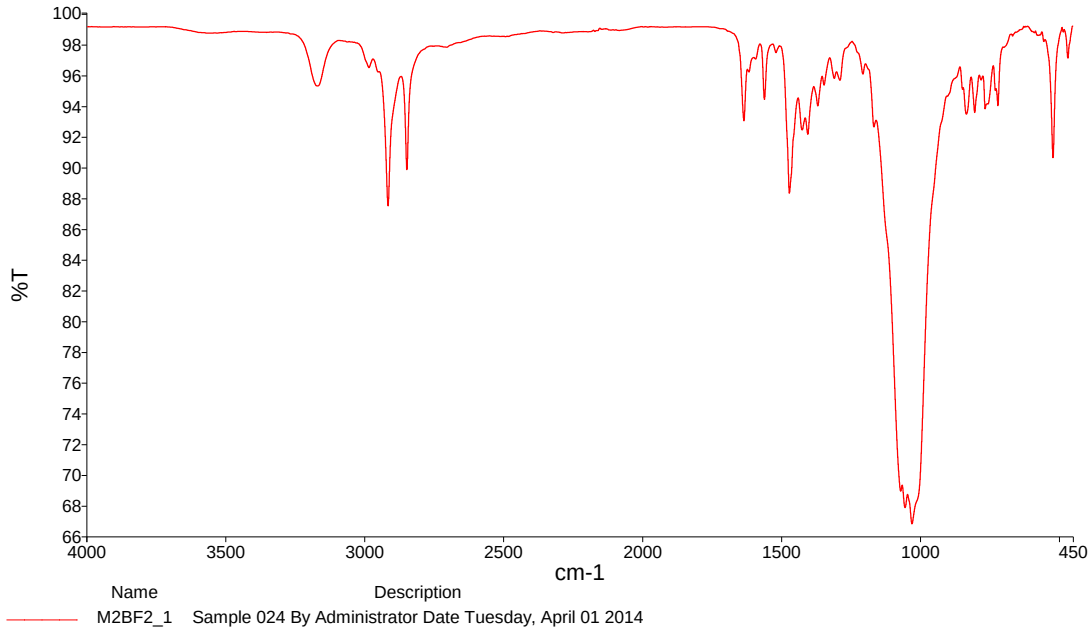
Şekil 2.5. L_{2a} Ligandının FT-IR spektrumu



Şekil 2.6. 1 Nolu Bileşiğinin FT-IR spektrumu

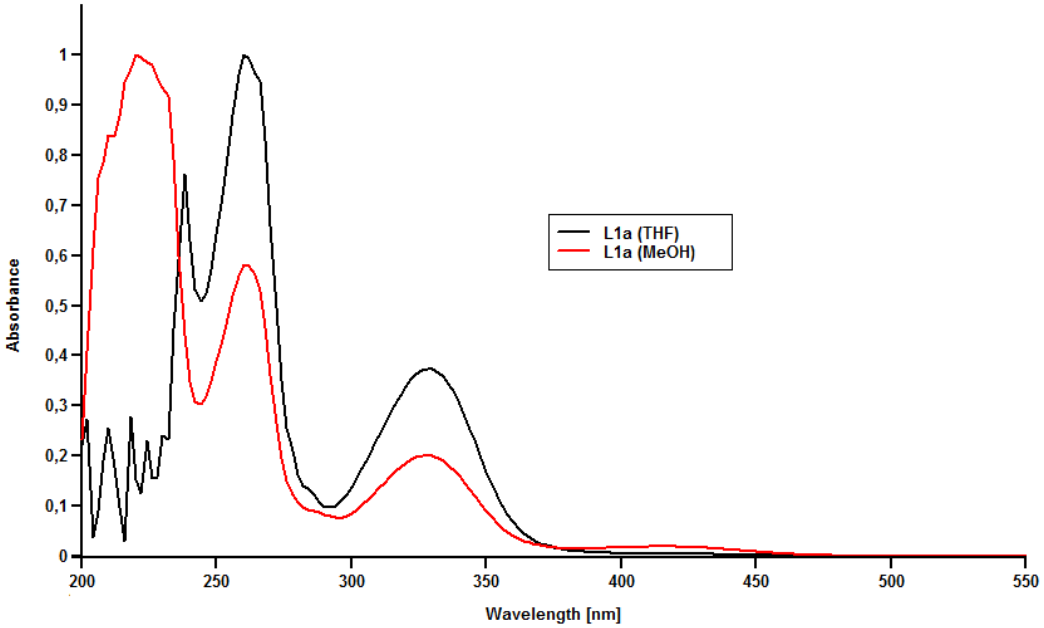


Şekil 2.7. 6 Nolu Bileşiğinin FT-IR spektrumu

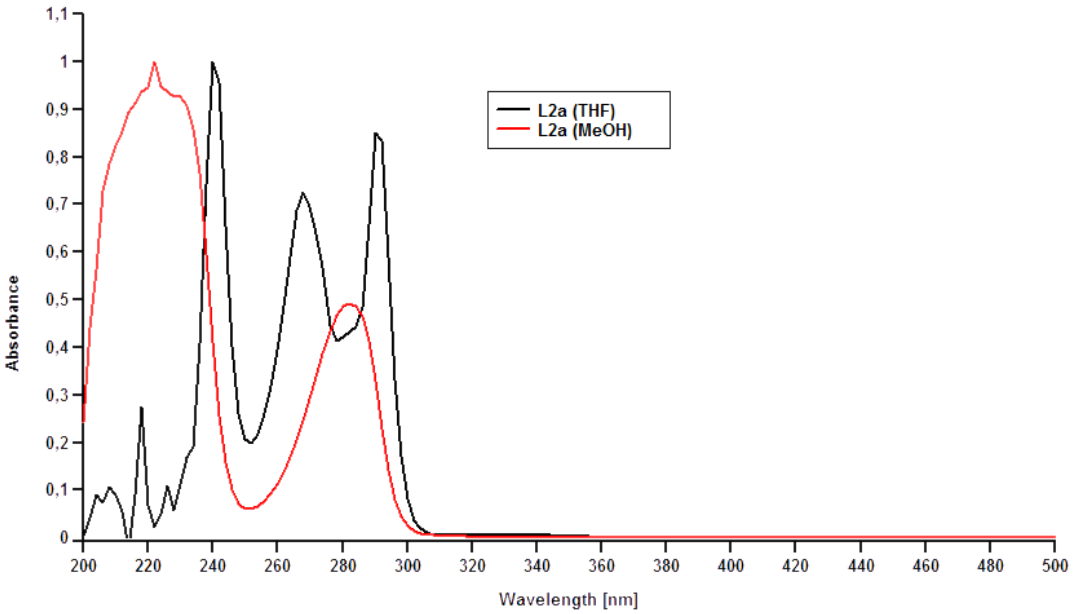


Şekil 2.8. 8 Nolu Bileşiğinin FT-IR spektrumu

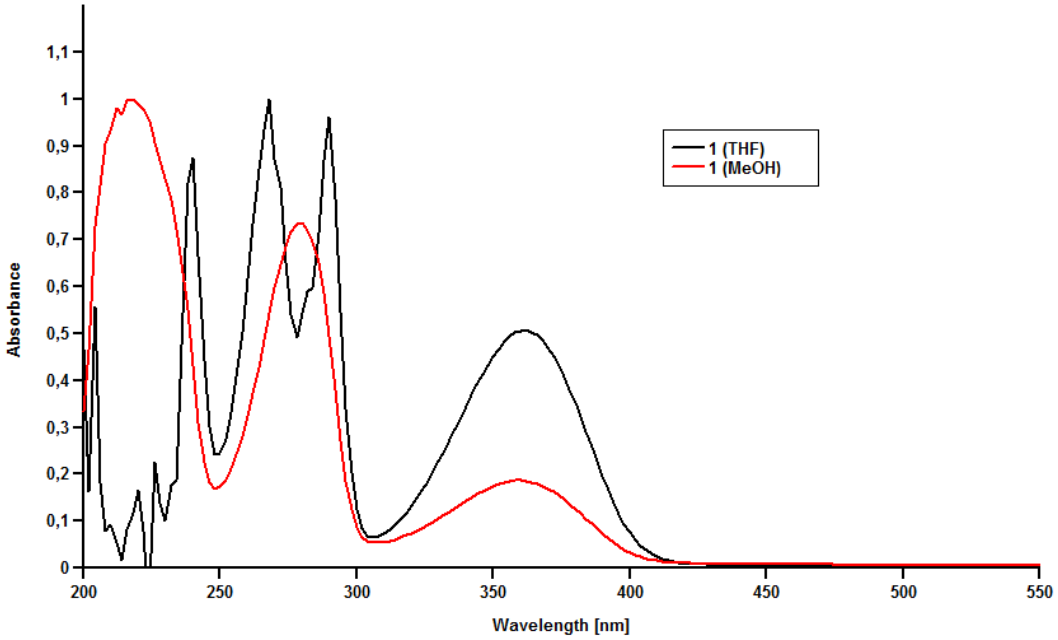
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları



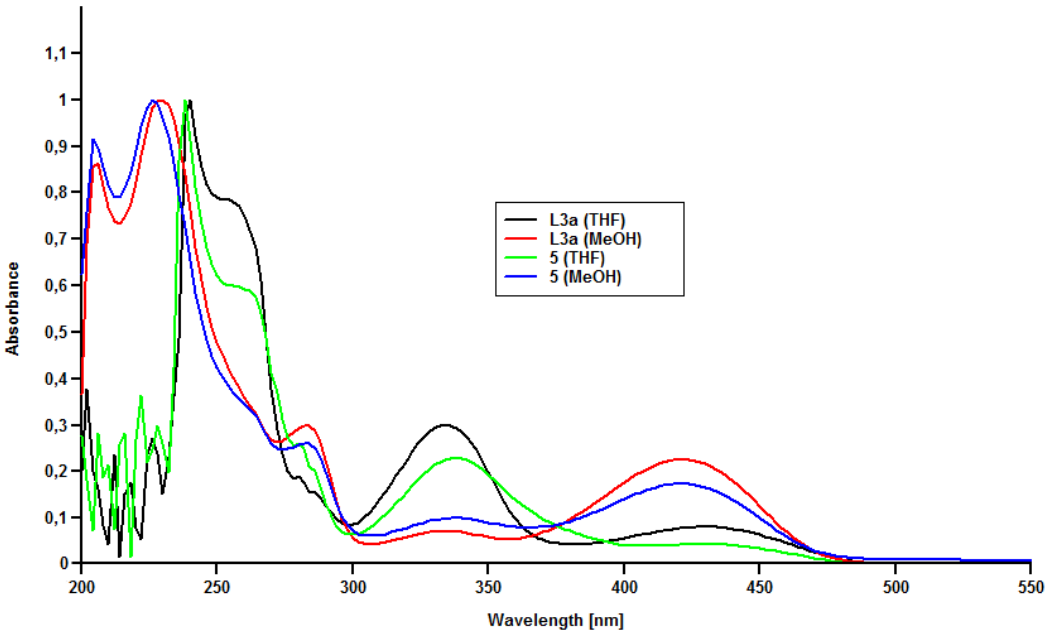
Şekil 3.1. L_{1a} bileşiğinin THF ve Metanolde ki UV-Vis spektrumu



Şekil 3.2. L_{2a} bileşiğinin THF ve Metanolde ki UV-Vis spektrumu

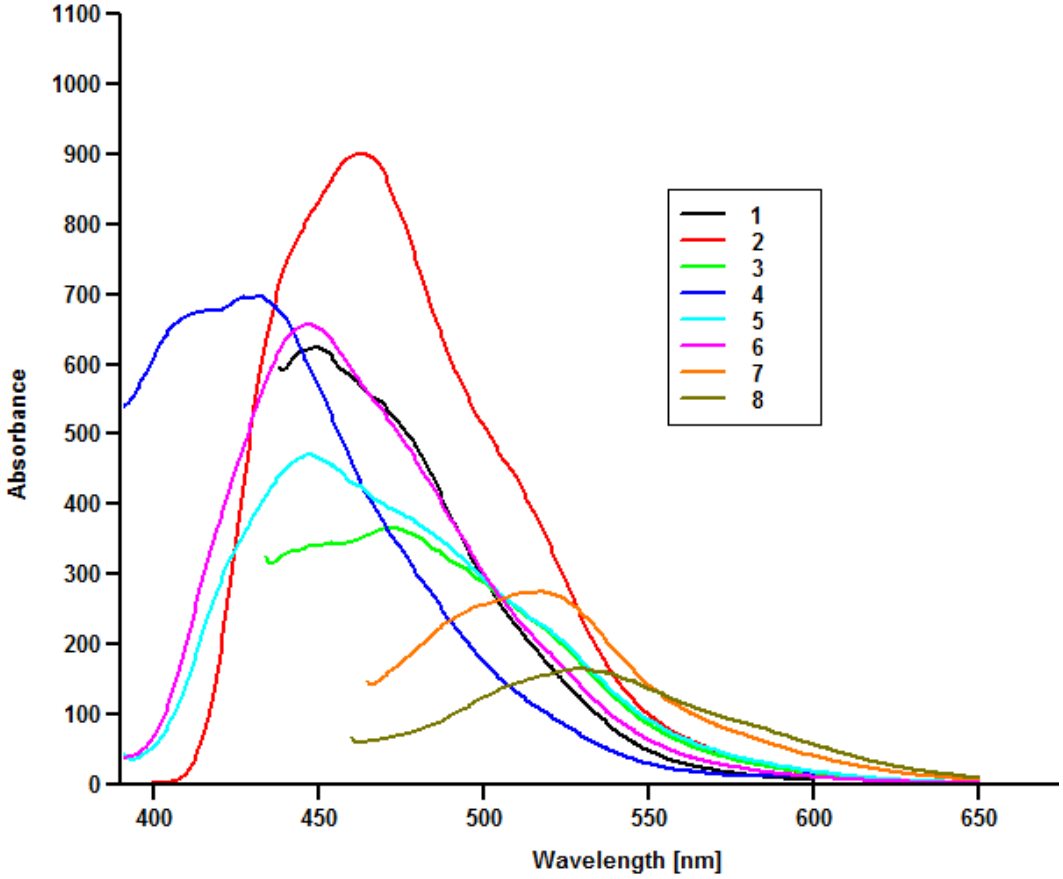


Şekil 3.3. 1 Nolu bileşiğinin THF ve Metanolde ki UV-Vis spektrumu



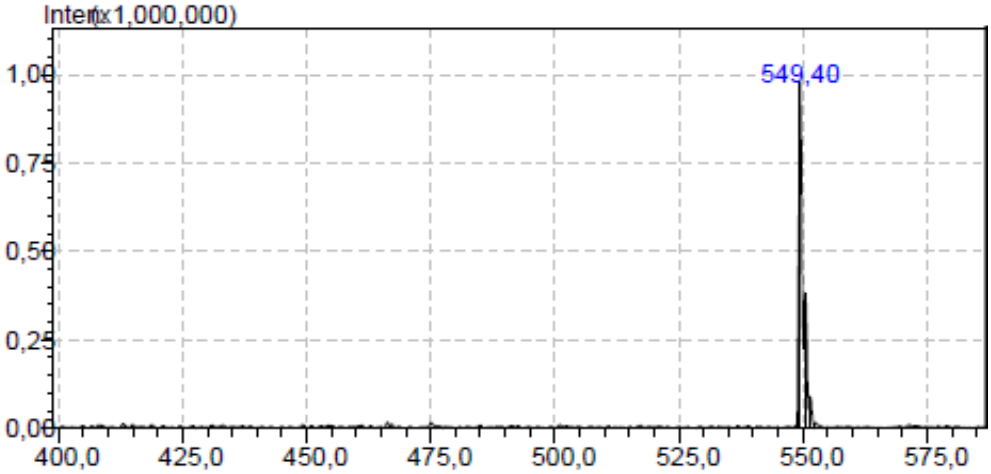
Şekil 3.4. L_{3a} ve 5 Nolu bileşiğinin THF ve Metanolde ki UV-Vis spektrumu

EK 4 Sentezlenen Bor Bileşiklerin Emisyon Spektrumları

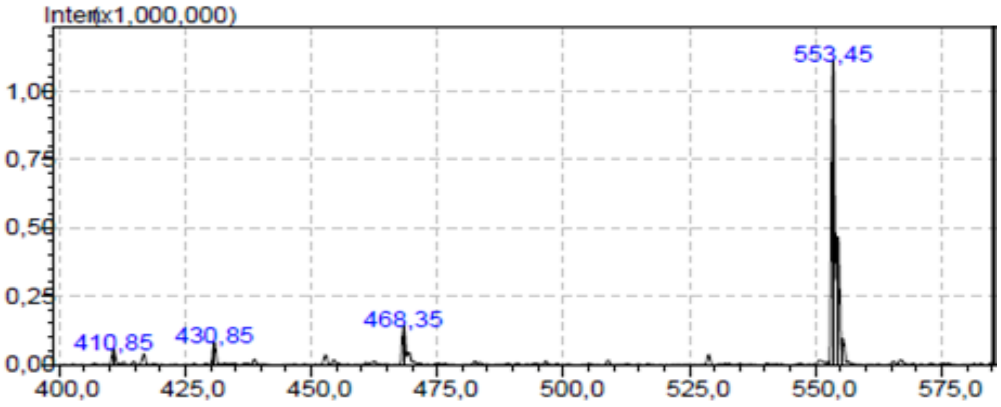


Şekil 4.1. Bor komplekslerinin Floresans spekrumları

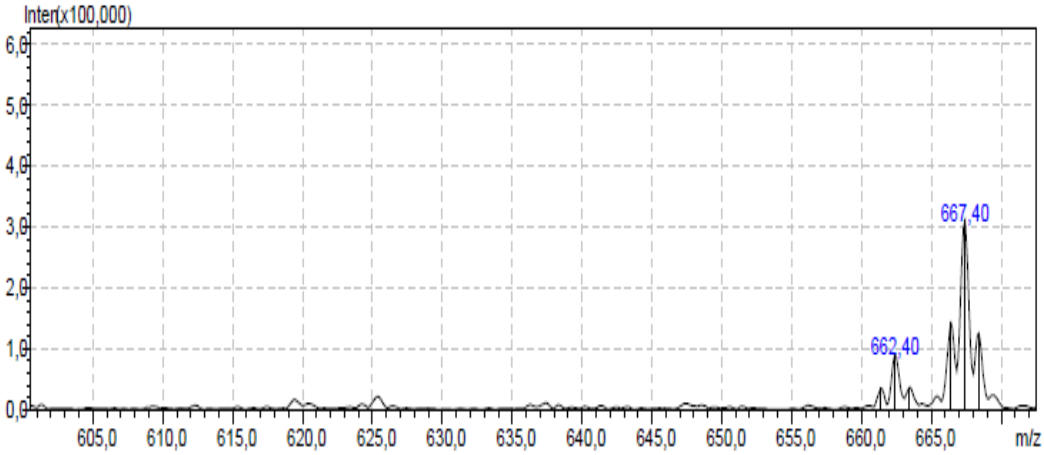
EK 5 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları



Şekil 5.1. L_{1a} için LC-MS/MS spektrumu



Şekil 5.2. L_{2a} için LC-MS/MS spektrumu



Şekil 5.3. 8 Nolu Bileşik için LC-MS/MS spektrumu