T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NÖTRAL VE KATYONİK BOR BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Eyyüp YAŞAR

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2018

Prof. Dr. Ahmet KILIÇ danışmanlığında Eyyüp YAŞAR'ın hazırladığı "**Nötral ve Katyonik Bor Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Özelliklerinin İncelenmesi**'' konulu bu çalışma 26/10/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

Danışman : Prof. Dr. Ahmet KILIÇ …..…….

Üye : Doç. Dr. Nasrettin GENLİ …..…….

Üye : Doç. Dr. Mustafa DURGUN …..…….

Bu tezin Kimya Anabilim Dalında yapıldığını ve enstitümüz kurallarına göre düzenlendiğini onaylarım.

Prof. Dr. Halil Murat ALĞIN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 17235

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. Schiff Bazları ve Genel Özellikleri ……..…….. 1
1.2. Bor Elementi…….. 3
1.2.1. Bor rezervleri……..……..……. 4
1.2.2. Bor üretimi……. 4
1.2.3. Borun kullanım alanları……..…..…… 6
1.2.4. Borun sektörel kullanım alanları……..……... 7
1.2.5. Borlu organik bileşiklerin önemi ve uygulama alanları……..…….. 10
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……. 15
2.1. Bor Bileşikleri ve Uygulama Alanları…… 15
2.2. CO_2'nin Epoksit Varlığında Halkalı Karbonatlara Dönüştürülmesi…….. 24
3. MATERYAL ve YÖNTEM……..…….. 31
3.1. Materyal…… 31
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler……..…….. 31
3.1.2. Kullanılan kimyasallar……..……. 31
3.1.3. Kullanılan cihazlar……..……... 32
3.2. Yöntem……..…….. 33
3.2.1. Nötral salen ligandlarının sentezi (L_{1-3})…… 33
3.2.2. Katyonik salen ligandların sentezi (L_{1a-3a})……... 35
3.2.3. Nötral bor [(L_{1-3})BPh_2] komplekslerinin sentezi……..…… 37
3.2.4. Katyonik bor [(L_{1a-3a})BPh_2] komplekslerinin sentezi……..……..…… 40
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA…… 43
4.1. Sentez ve Karakterizasyon…… 43
4.2. Ligand ve Bor Komplekslerinin Spektroskopik Özellikleri…… 45
4.3. Nötral ve Katyonik Bor Komplekslerinin Katalitik Özellikleri…… 49
4.3.1. [$L_{2a}BPh_2$]'ün katalitik etkinliğinin farklı epoksitlerin halkalı karbonatlara dönüşümüne etkisi……..……. 51
4.3.2. [$L_{2a}BPh_2$]'ün katalitik etkinliğine farklı yardımcı kadımcı katalizörlerin etkisi… 52
4.3.3. [$L_{2a}BPh_2$] katalizör etkinliğine sürenin etkisi……..……. 53
4.3.4. [$L_{2a}BPh_2$]'ün katalitik etkinliğine farklı sıcaklıkların etkisi……..……... 54
4.3.5. [$L_{2a}BPh_2$]'ün katalitik etkinliğine CO_2 basıncının etkisi……..…… 55
4.3.6. [$L_{2a}BPh_2$]'ün katalitik etkinliğine katalizör ve baz miktarının etkisi…….…. 56
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER..…… 57
KAYNAKLAR……..…… 59
ÖZGEÇMİŞ…….……. 64
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları……... 65
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin NMR Spektrumları……... 67
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV Spektrumları……... 85
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin Kütle Spektrumları…… 87
EK 5 Sentezlenen Bileşiklerin TGA-DTA Spektrumları…….. 93

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

NÖTRAL VE KATYONİK BOR BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Eyyüp YAŞAR

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KILIC
Yıl: 2018, Sayfa: 96

Üç nötral salen ligandı **(L_{1-3})** ile üç katyonik salen ligandı **(L_{1a-3a})** ve bunlara karşılık gelen nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ile katyonik bor kompleksleri **[(L_{1a-3a})BPh_2]** uygun koşullarda sentezlendi ve karakterize edildi. Tamamı yeni sentezlenen salen ligandları ve bunların bor fenil kompleksleri NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P ve ^{11}B) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis Spektroskopisi, TGA/DTA, LC-MS spektroskopisi, erime noktası ve elementel analiz ile karakterize edildi. Yapıların aydınlatılmasından sonra bu yeni salen ligandlar ve bunların bor fenil komplekslerinin spektroskopik özellikleri detaylı bir şekilde incelendi. Daha sonra nötral bor kompleksleri **[(L_{1-3})BPh_2]** ve bunların katyonik bor kompleksleri **[(L_{1a-3a})BPh_2]** uygun sıcaklık ve basınç altında çözücü kullanmadan CO_2 ve epoksitlerin halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde katalizör olarak test edildi.

ANAHTAR KELİMELER: Salen Ligandları, Bor-fenil kompleksleri, Spektroskopi, CO_2 dönüşümü, Halkalı karbonat.

ABSTRACT

MSc Thesis

THE SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATED OF CATALYTIC PROPERTIES OF NEUTRAL AND CATIONIC BORON COMPOUNDS

Eyyüp YAŞAR

HarranUniversity
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet KİLİC
Year: 2018, Page: 96

Three neutral salen ligands **(L_{1-3})** and three cationic-charged salen ligands **(L_{1a-3a})**, the corresponding neutral boron **[(L_{1-3})BPh_2]** and cationic charged boron **[(L_{1a-3a})BPh_2]** compounds were successfully synthesized and characterized at ambient conditions. All the newly synthesized salen ligands and theirs boron-phenyl complexes were characterized by mean of NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P and ^{11}B) spectroscopy, FT-IR spectroscopy, UV-Vis spectroscopy, TGA-DTA, LC-MS spectroscopy, melting point, and elemental analysis. Following a full characterization, the study of spectroscopic properties of these novels salen ligands and theirs boron-phenyl complexes were done in detail. Then, the neutral boron **[(L_{1-3})BPh_2]** and the corresponding cationic-charged boron **[(L_{1a-3a})BPh_2]** complexes acted as catalysts and showed good catalytic activity for the coupling of CO_2 and epoxides to obtain cyclic carbonates under ambient temperature, pressure and solvent-free conditions.

KEY WORDS: Salen ligands, Boron-phenyl complexes, Spectroscopy, CO_2 fixation, Cyclic carbonate

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.

Bu tezin hazırlanmasının tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen Öğr. Gör. Emine AYTAR'a, Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim elemanlarına ve Harran Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (HÜBTAM) çalışanlarına teşekkür ederim.

Çalışmamıza maddi destekte bulunan HÜBAK'a ve hep yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Schiff bazları sentezinin genel reaksiyon şeması…….. 2
Şekil 1.2. 2016 yılı dünya bor üretiminin üreticilere göre dağılımı (B_2O_3)…… 5
Şekil 1.3. Bor ürünlerinin nihai kullanım alanları (Eti Maden, 2017)…….. 6
Şekil 2.1. Salen ve salan ligandlarının sentezi…….. 15
Şekil 2.2. Salen ve salan ligandlar ve bu ligandların bor komplekslerinin sentezi …… 16
Şekil 2.3. Non- lineer optik özellikleri incelenmek üzere sentezlenen bor bileşikleri……. 16
Şekil 2.4. Farklı fenil-bor komplekslerinin sentezi…….. 17
Şekil 2.5. Salen ligandlar ile fenil boranik asitlerin reaksiyonu sonucu bor türevlerinin sentezi 18
Şekil 2.6. İmin pirol BPh_2 komplekslerinin sentezi……. 19
Şekil 2.7. Yeni ligandlar ve bunların organoboron komplekslerin sentezi …… 20
Şekil 2.8. Piridil pirazolat bor kompleksilerinin sentezi……. 21
Şekil 2.9. Üç çekirdekli bor kromoforların sentezi …… 21
Şekil 2.10. Farklı Shiff bazı içeren bor komplekslerinin sentezi……. 22
Şekil 2.11. Üç dişli ONO (A) ve NNN (B) bor komplekslerinin sentezi…….. 23
Şekil 2.12. Isatin-fenilhidrazon türevlerini içeren ligandlar ve BF_2 komplekslerinin sentezi….. 24
Şekil 2.13. Çeşitli salen tipi metal kompleksleri…….. 25
Şekil 2.14. Çeşitli metal komplekslerin ve propilen oksit ile CO_2 reaksiyonunda katalizör olarak kullanılması ……..…….. 25
Şekil 2.15. CO_2'nin halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılan imidazolyum iyonik sıvıları…… 26
Şekil 2.16. İmidazolyum iyonik sıvıların varlığında epoksitlerin halkalı karbonatlara dönüşümü mekanizması……..…..……. 26
Şekil 2.17. Melem bazlı çeşitli katalizörlerin yapısı……. 27
Şekil 5.18. Melem bazlı katalizörlerin CO_2 nin kimyasal olarak propilenoksite bağlanması reaksiyon mekanizması…….. 28
Şekil 2.19. Benzimidazol ligandı ve çinko (II) kompleksinin sentezi…… 29
Şekil 2.20. Sentezlerde kullanılan kobaloksim ligantları…… 30
Şekil 2.21. BTP'nin ((4-bromo bütil) trifenilfosfonyum) sentezi…….. 30
Şekil 2.22. Kobaloksim ve kobaloksim-PCPL komplekslerinin sentezi……. 30
Şekil 3.1. Nört salen (L_{1-3}) ligandlarının sentezi ……..…… 34
Şekil 3.2. Katyonik salen (L_{1a-3a}) ligandlarının sentezi……. 36
Şekil 3.3. Nörtal [(L_{1-3})BPh_2] komplekslerinin sentezi……..…… 38
Şekil 3.4. Katyonik bor [(L_{1a-3a})BPh_2] komplekslerinin sentezi ……. 40
Şekil 4.1. Nötral salen (L_{1-3}) ve katyonik salen (L_{1a-3a}) ligandlarının sentezi ……..…… 44
Şekil 4.2. Nötral bor [(L_{1-3})BPh_2] ve katyonik bor [(L_{1a-3a})BPh_2] komplekslerinin sentezi…….. 44
Şekil 4.3. Bor komplekslerinin epoksit ve CO_2'nin halkalı karbonatlara dönüşmesi reaksiyonu 50
Şekil 4.4. Epiklorhidrinin halkalı karbonata dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri…. 50
Şekil 4.5. [$L_{2a}BPh_2$] katalizörü varlığında epoksitlerin ilgili halkalı karbonata dönüşümü…….. 52
Şekil 4.6. [$L_{2a}BPh_2$] katalizörü varlığında yardımcı katalizör olarak kullanılan bazların kıyaslanmaları…….. 53
Şekil 4.7. [$L_{2a}BPh_2$] katalizörü varlığında zamanın katalitik dönüşüme etkisi……. 54
Şekil 4.8. [$L_{2a}BPh_2$] katalizörü varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi……. ……. 54
Şekil 4.9. [$L_{2a}BPh_2$] katalizörü varlığında CO_2 basıncının katalitik dönüşüme etkisi…… 55

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı…….. 4
Çizelge 1.2. Yıllar itibari ile dünya bor pazarındaki üreticilerin payları (miktar bazında) ……... 5
Çizelge 1.3. Bor ürünlerinin kullanıldığı sektörler (TMMOB,2016)…...……. 7
Çizelge 1.4. Bor ürünlerinin kullanım alanları (TMMOB 2016)…… 9
Çizelge 4.1. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşüm reaksiyonunda nötral ve katyonik bor kompleksl erinin katalitik etkisi…….. 50
Çizelge 4.2. ECHC sentezi üzerine katyonik [$L_{2a}BPh_2$] katalizörü ve DMAP'ın miktarının etkisi 56

SİMGELER DİZİNİ

AIE	Agregaya bağlı emisyon
BF_2	Bordifenil
BODIPY	Borondipirrometen
BPH_3	Bortrifenil
CH_2Cl_2	Diklorometan
$CHCl_3$	Kloroform
CO_2	Karbondioksit
DFT	Yoğunluk fonksiyonu teorisi
DMAP	4-dimetilamino piridin
DMF	Dimetil formamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
DTA	Diferansiyel termal analiz
ECH	Epiklorohidrin
ECHC	4- (klorometil) -l, 3-dioksolan-2-on
EtOH	Etil alkol
FT-IR	Infrared spektroskopisi
GC	Gaz kromatografisi
HOMO	Dolu olan en yüksek enerjili moleküler orbital
izo-PrOH	İzopropil alkol
LC-MS	Sıvı kramotografisi - Kütle spektroskopisi
LUMO	Boş olan en düsük enerjili moleküler orbital
NLO	Doğrusal olmayan optik
NMR	Nükleer manyetik rezonans
OLED	Organik ışık yayan diyot
OPV	Organik fotovoltaik pil
PPh_3	Trifenil fosfin
ppm	Milyonda bir
SubPc	Subfitalosiyanin
TD-DFT	Zamana bağlı yoğunluk fonksiyonu teorisi
TEA	Trietil amin
TGA	Termal gravimetrik analiz
THF	Tetra hidrofuran
TMMOB	Türkiye Mimarlar ve Mühendisler Odaları Birliği
UV-Vis	Ultraviyole-görünür alan spektroskopisi

1. GİRİŞ

Bu tez çalışmasında yeni sentezlenen nötral ve katyonik salen tipi ligandlar ve bunların bor fenil ile yaptığı komplekslerin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Burada sentezlenen ligandların ve bor komplekslerinin CO_2 ve epoksitlerin çözücüsüz olarak uygun sıcaklık ve basınç ortamında halkalı karbonatlara dönüştürülmesi reaksiyonunda katalizör olarak etkinliği incelenmiştir.

Son yıllarda dikkatleri üzerine çeken organoboranlar kullanım alanları ve önemi giderek artan bileşikler grubu olmaya başlamıştır. Yapılan çalışmalar bu bileşiklerin güneş pilleri, organik ışık yayan diyotlar (OLED), doğrusal olmayan optik uygulamaları (NLO), optik elektronik uygulamalarda floresans ve lüminesans boyalar, medikal uygulamalarda biyomoleküler proplar, katalizör vb. bir çok konuda umut verici çalışmalar ortaya konulmuştur.

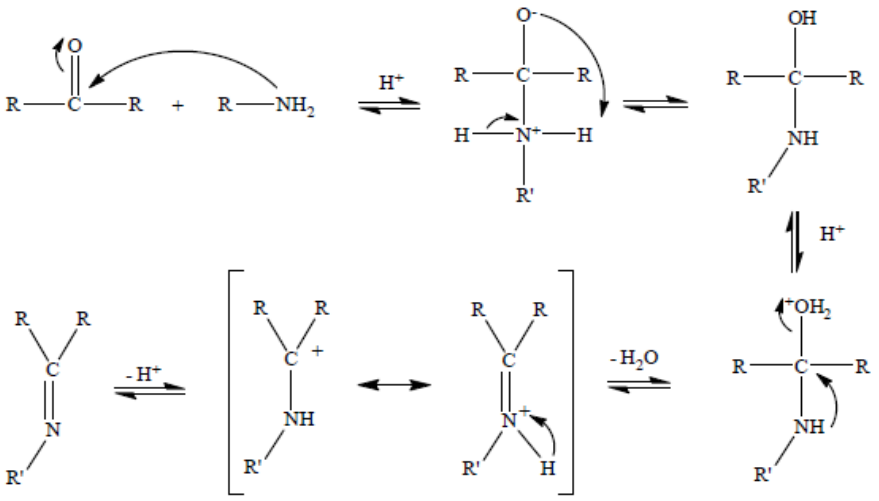
Bu tezde bu alanlara katkıda bulunmayı ve ayrıca borun ucuz, çevreci ve nispeten yerli kaynak olması bakımından kullanım alanlarının araştırılmasına katkıda bulunmayı amaçladık. Bor bileşiklerinin kolay sentezlenebilmesi, yapılarının diğer geçiş metallerine göre basit ve kararlı olmaları bor komplekslerini öne çıkarmaktadır.

1.1. Schiff Bazları ve Genel Özellikleri

Bu çalışmamızda ligand olarak salen tipi Schiff bazları seçilmiştir. Azometin ya da imin grupları içeren Schiff bazları aldehit ve ketonlar ile primer aminler arasındaki yoğunlaştırma reaksiyonu sonucu oluşan bileşiklerdir. Yapılarında karbon-azot çift bağı bulunduran bu bileşikler, genel olarak R-CH=NR formülü ile gösterilirler. Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman kimyager Hugo Schiff tarafından sentezlenmiş ve 1930 yılında Pfeifer tarafından yeni bir ligand grubu olarak kullanılmıştır (Pfeifer, 1933).

Schiff bazlarının -CH=N- grubunun metal iyonları ile kompleks oluşturabilme özelliğinden dolayı Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-CH=N-) olarak bilinirler. Bu ligandlar koordinasyon bileşiklerinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti verebilmektedir.

Schiff bazları birincil amino grubu içeren bileşiklere aromatik veya alifatik aldehit bileşiklerinin katılarak su ayrılması sonucu elde edilebilir. Örneğin aminotioller, o-aminofenoller, α-aminoasitler ve amino alkollerle asetilaseton veya salisilaldehit ve benzerlerinin katılması ile elde edilebilir (Şekil1.1).



Şekil 1. 1. Schiff bazları sentezinin genel reaksiyon şeması

Schiff bazlarını iki basamakta elde etmek mümkündür. Nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, daha sonra da azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır. Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Ancak amonyak yerine birincil aminler kullanıldığında daha kararlı bileşikler elde edilebilir (Fesenden ve Fesenden, 1990; Boğa, 2006). Yaygın kullanım alanına sahip organik bileşikler olan Schiff bazları pigment ve boyalar olarak, katalizör olarak, organik sentezde ara ürünler, polimer stabilizatörler olarak kullanılırlar.

Schiff bazları ve metal kompleksleri aynı zamanda biyolojik aktiviteler sergilemektedir. Bazı Schiff bazları ve bazı geçiş metal komplekslerinin antibakteriyel, antifungal, antimikrobiyal, antiülser, antikanser, antioksidan özelliklere sahip olduğu da bilinmektedir. Schiff bazı metal komplekslerinin antikanser aktivitesinin keşfedilmesinden sonra bu komplekslere olan ilgi daha da artmıştır (Ruiz, 2009).

Schiff bazlarının asitli ortamda korozyona karşı inhibitör etkileri ve yeni inhibitörlerin geliştirilmesi, sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilecek pek çok Schiff bazının sentezlenmesi, organik elektrolüminesans malzeme olarak şelat metal komplekslerinin geliştirilmesi, lüminesans özellikleri dolayısıyla elektrolüminesans malzeme olarak özeliklerinin araştırılması gibi ilgi çekici özelliklerinden dolayı Schiff bazlarının önemi artmış ve pek çok uygulama alanı ortaya çıkmıştır.

1.2. Bor Elementi

Literatürde Schiff bazları ile ilgili oldukça fazla çalışma yapılmıştır. Daha çok geçiş metalleri ile başarılı çalışmalar ortaya konulmuştur. Bor ile yapılan çalışmalar nispeten daha azdır. Dünya bor rezervinin yaklaşık %70'inin ülkemizde bulunması sebebi ile çalışmamızı bor üzerine yapmayı tercih ettik. Bor yeryüzünde iki yüz elliden fazla minerali bulunan, farklı uygulama alanları olan, birçok kimyasal bileşiği olan oldukça kullanışlı bir elementtir.

Bor peryodik tabloda 3A gurubunun ilk ve en hafif üyesidir. 3A gurubunda olmasına rağmen 3A gurubu elementlerinden ziyade karbon ve silisyuma benzemektedir. Atom numarası 5, atom ağırlığı 10.811'dir. Doğada ^{10}B ve ^{11}B kararlı izotopları halinde bulunur. Bu izotopların bulunma oranı sırasıyla %20 ve %80'dir. 8, 12, 13 no'lu izotopları mevcut olmasına karşın kararlı değildir. Elektron dizilişi $1s^2 2s^2 2p^1$ dir. Bor saf halde kristal ve amorf olmak üzere iki formda bulunur. Bor kristali elmastan sonra en sert elementtir. Özgül ağırlığı 2,34 g/cm^3 tür. Erime noktası 2300 ^oC, kaynama noktası 2550 ^oC' dir. Amorf bor ise, gri renkli bir toz olup özgül ağırlığı 1,73 g/cm^3' tür. Amorf bor havada ısıtıldığında 700 ^oC'de tutuşur ve B_2O_3

oluşur. Elementel borun en çok kullanıldığı alan metal endüstrisidir. Metalürjide yüksek sıcaklıklarda azot ve oksijen ile kuvvetli reaksiyon verdiğinden gaz ve oksijen giderici olarak işlev görür (Taşçıoğlu, 1992).

1.2.1. Bor rezervleri

Dünyada bulunan bor rezervlerinin yaklaşık %70'i ülkemizde bulunmaktadır. Daha sonra sırasıyla ABD, Rusya ve Çin gelmektedir. Çizelge 1. 1. borun ülkemiz için stratejik bir kaynak olduğuna işaret etmektedir.

Çizelge 1. 1. Dünya bor rezervlerinin ülkelere göre dağılımı

Ülkeler	**Toplam Rezerv (Bin Ton B_2O_3)**	**Dağılım (%)**
Türkiye	950 000	72,9
Rusya	100 000	7,7
ABD	80 000	6,1
Çin	47 000	3,6
Peru	22 000	1,7
Arjantin	9 000	0,7
Bolivya	19 000	1,5
Şili	41 000	3,1
Kazakistan	15 000	1,2
Sırbistan	21 000	1,6

Kaynak: TMMOB, 2016

1.2.2. Bor üretimi

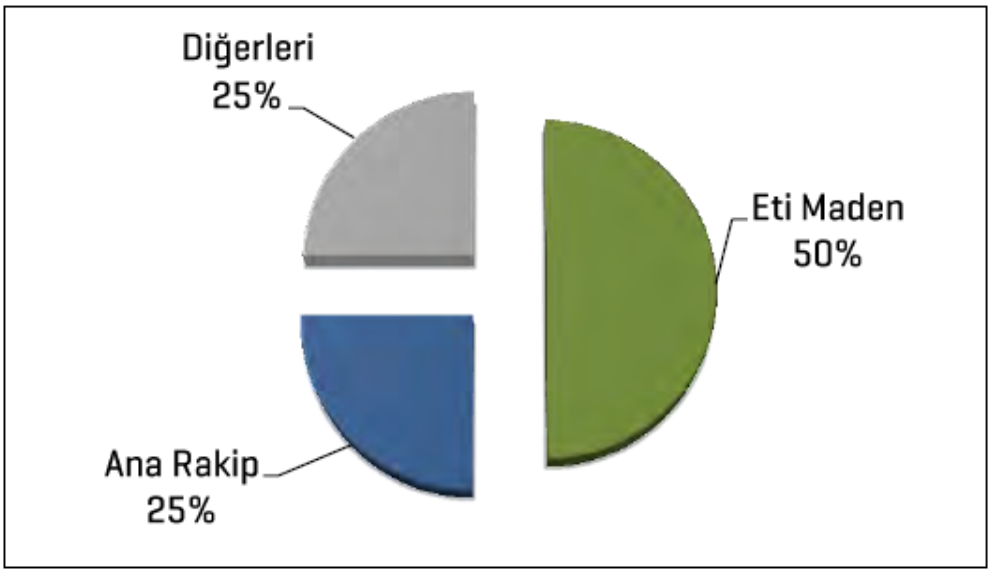
2014 yılı dünya bor üretimi yaklaşık olarak 4,2 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Fili bor üretimi konusunda Türkiye %50 ile ilk sırada yer almaktadır (Çizelge 1. 2) ve (Şekil 1. 2). Türkiye'deki bilinen bor rezervleri, dünya toplam bor rezervinin yaklaşık olarak %70'ni oluşturmaktadır. (Çizelge1.1) Ülkemizde yasa ile bor madeninin tek işletici Eti Maden işletmeleridir. Ülkemizde bor madenciliğine ilişkin ana üretim yerleri şunlardır: 1)Kütahya Emet'teki Kolemanit Maden İşletmeleri, 2)Eskişehir Kırka'da bulunan Tinkal Maden İşletmesi ve Rafine Bor

Tesisi, 3)Bursa Mustafakemalpaşa'daki Kolemanit Maden İşletmesi 4)Bandırma'da bulunan Bor Türevleri, Borik Asit ve Sodyum Perborat Tesisleri, 5)Balıkesir-Bigadiç'teki Kolemanit ve Üleksit Maden işletmeleri ve Bor Öğütme Tesisleridir. Türkiye bor rezervleri bakımından yaklaşık 2,5 milyar tonluk kapasitesiyle dünyanın en zengin ülkesidir. Türkiye bor madeninin %50'sini işlenmiş olarak %50'sini ise ham madde olarak ihracat etmektedir.

Çizelge 1. 2. Yıllar itibari ile dünya bor pazarındaki üreticilerin payları (miktar bazında)

Tedarikçi	2000	2005	2010	2014
Eti Maden	%31	%36	%42	%47
Rio Tinto Borax	%33	%35	%25	%25
Diğerleri	%36	%29	%33	%28

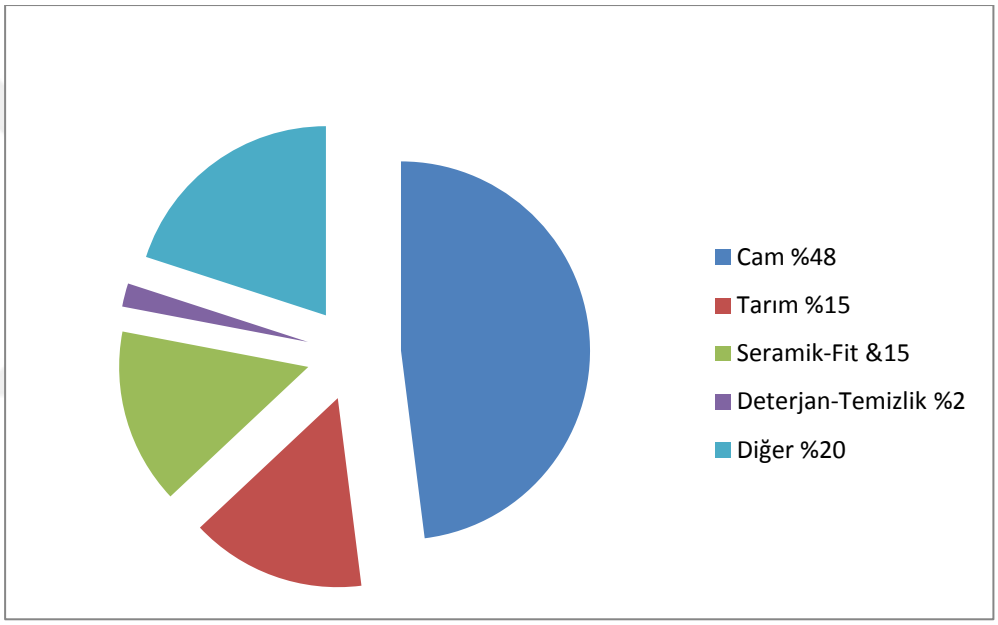
Kaynak: Etimaden, 2014; TMMOB, 2016



Şekil 1. 2. 2016 yılı dünya bor üretiminin üreticilere göre dağılımı (B_2O_3)

1.2.3. Borun kullanım alanları

Bor nihai kullanım alanı olan sektörlerde çoğunlukla bor kimyasalları şeklinde tüketildiği gibi, yoğunlaştırılmış bor olarak doğrudan da tüketilebilmektedir. Bor ürünleri uzay ve hava araçları, nükleer uygulamalar, askeri araçlar, yakıtlar, elektronik ve iletişim sektörü, tarım, cam sanayi, kimya ve deterjan sektörü, seramik ve polimerik malzemeler, nanoteknolojiler, otomotiv ve enerji sektörü, metalurji ve inşaat gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Şekil 1. 3. çeşitli bor ürünlerinin tüketim alanlarını göstermektedir (Eti Maden, 2011).



Şekil 1. 3. Bor ürünlerinin nihai kullanım alanları (Eti Maden, 2017)

Bor ürünlerinin kullanıldığı ürünlerin hiç birinde bor ana ürün olmayıp diğer endüstriyel minerallerle bir karışım içinde uygun işlemlerle hazırlanarak son ürünün içine girmekte ve malzemeye üstün özellikler katmaktadır. Borun katkı oranı %0.01 ile %20 arasında değişmektedir (Eti Maden, 2015).

1.2.4. Borun sektörel kullanım alanları

Bor artık günümüzde ve özellikle de ülkemiz için stratejik bir madendir. Bor minerallerinin son derece özel kimyasal yapıları nedeniyle hammadde, rafine ürün ve nihai ürün şeklinde, büyük çoğunluğunda alternatifsiz olmak üzere, sayısız kullanım alanı mevcuttur. Bor mineralleri ilave edildikleri malzemelerin katma değerlerini olağanüstü yükseltmekte, bu nedenle sanayinin tuzu olarak adlandırılmaktadır. Gelişen teknolojiler bor kullanımını ve bor minerallerine olan bağımlılığı artırmaktadır. Hammadde, yarı mamul ve mamul madde olarak, cam, porselen, seramik, fiberglas, metalürji, elektronik, tıp, enerji, tarım, havacılık, savunma gibi çok farklı sektörlerde kullanılan bor mineralleri sanayinin vazgeçilmez kaynaklarındandır. Özellikle uçak ve uzay sanayilerinde yapı elemanı ve yakıt olarak kullanımları söz konusudur. Bor minerallerinin diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında yüksek yoğunlukta enerjiye sahip olmaları nedeniyle yakıt olarak da kullanımları konusunda yapılan araştırmalar bütün hızıyla sürdürülmektedir.

Çizelge 1. 3. Bor ürünlerinin kullanıldığı sektörler (TMMOB, 2016)

KULLANIM ALANI	**KULLANIM YERLERİ**
Askeri & Zırhlı Araçlar	Zırh plakalar, seramik plakalar, ateşli silah namluları vb.
Cam Sanayi	Borosilikat camlar, laboratuar camları, uçak camları, borcam, pyrex, izole cam elyafı, tekstil cam elyafı, optik lifler, cam seramikleri, şişe, diğer düz camlar, otomotiv camları vb.
Elektronik ve Bilgisayar Sanayi	Mikro chipler, LCD ekranları, CD-sürücüleri, akım levhaları, bilgisayar ağlarında; ısıya-aşınmaya dayanıklı fiber optik kablolar, yarı iletkenler, dieletrik malzemeler, elektrik kondansatörleri,
Enerji Sektörü	Güneş enerjisinin depolanması, güneş pillerinde koruyucu olarak, hücre yakıtları vb
Fotoğrafçılık ve Görüş Sistemleri	Kamera ve mercek camları, fotoğraf makinaları, dürbünler, banyo ve film imalatları
İlaç ve Kozmetik	Antiseptikler, diş macunları, lens solüsyonları, parfüm, şampuan vb

Çizelge 1. 3. **(devam)**

İletişim Araçlarında	Cep telefonları, modemler, televizyonlar vb.
İnşaat-Çimento	Mukavemet artırıcı ve izolasyon amaçlı olarak
Metalurji	Kaplama sanayiinde elektrolit olarak, paslanmaz ve alaşımlı çelik, sürtünmeye-aşınmaya karşı dayanıklı malzemeler, kaynak elektrotları, metalurjik flaks, refrakterler, briket malzemeleri, lehimleme, döküm malzemelerinde katkı maddesi olarak, kesiciler, kompozit malzemeler, zımpara ve aşındırıcılar vb.
Kimya Sanayi	Bazı kimyasalların indirgenmesi, elektrolitik işlemler, flotasyon ilaçları, banyo çözeltileri, katalistler, atık temizleme amaçlı olarak, petrol boyaları, yanmayan ve erimeyen boyalar, tekstil boyaları, yapıştırıcılar, soğutucu kimyasallar, korozyon önleyiciler, mürekkep, pasta ve cilalar, kibrit, kireçlenme önleyicileri, dezenfektan sıvılar, sabun, toz deterjanlar, toz beyazlatıcılar, parlatıcılar mumyalama vb
Makina Sanayii	Manyetik cihazlar, zımpara ve aşındırıcılar kompozit malzemeler,
Nükleer Sanayi	Reaktör aksamları, nötron emiciler, reaktör kontrol çubukları, nükleer kazalarda güvenlik amaçlı ve nükleer atık depolayıcı olarak,
Otomobil Sanayi	Hava yastıklarında, hidroliklerde, plastik aksamda, yağlarda ve metal aksamlarda, ısı ve ses yalıtımı, antifrizler vb
Seramik Sanayi	Emaye, sır, fayans, porselen boyaları vb
Spor Malzemeleri	Kayak aksamları, tenis raketleri, balık oltaları, golf sopaları, darbe koruyucular vb.
Tarım Sektörü	Biyolojik gelişim ve kontrol kimyasalları, gübreler, böcek-bitki öldürücüler, yabani otlar vb.
Tekstil Sektörü	Isıya dayanıklı kumaşlar, yanmayı geciktirici ve önleyici selülozik malzemeler, izolasyon malzemeleri, tekstil boyaları deri renklendiricileri, suni ipek parlatma malzemeleri, vb.
Tıp	Ostreopoz tedavilerinde, alerjik hastalıklarda, psikiyatride, kemik gelişiminde BNTC terapi yöntemiyle beyin tümörlerinin tedavisinde, manyetik rezonans görüntüleme cihazlarında vb.
Uzay ve Havacılık Sanayii	Sürtünmeye, aşınmaya ve ısıya dayanıklı malzemeler, roket yakıtı, uydular, uçaklar, helikopterler, zeplinler, balonlar vb.

Çizelge 1. 4. Bor ürünlerinin kullanım alanları (TMMOB, 2016)

ÜRÜN	KULLANIM ALANLARI
Amorf ve Kristal Bor	Askeri piroteknik, nükleer sanayi, metallerde alaşım elemanı ve deoksidan, bakır ve alaşımlarında gaz giderici, alüminyum dökümlerinde tane rafinasyonu, yarı iletkenlerde vb.
Bor Esterleri	Polimerizasyon reaksiyonları için katalist, polimer stabilizatörleri, yangın geciktiricileri
Bor Flamentleri	Havacılık ve spor malzemeleri için kompozitler
Bor Halidleri	İlaç sanayii, katalistler, bor flamentleri ve fiber optikler
Bor Karbür	Kesme ekipman bileyicileri, endüstriyel yataklar, çok yüksek sıcaklıklarda korozyon ve oksitlenme direnci gerektiren ekipmanlar, askeri araçlarda zırh plakaları, uzay mekiklerinde dış yüzey koruyucu, aşındırıcılar, yüzey parlatıcılar, yüksek aşınma direnci ve esnemezlik gerektiren diğer alanlar.
Borazon	Yüksek hızlı kesiciler
Borik Asit	Antiseptikler, göz damlaları, bor alaşımları, nükleer, alev geciktirici, naylon, fotoğrafçılık, tekstil, gübre, nikel kaplama, kimyasal katalist, cam, cam elyafı, seramik, emaye, sır, vb.
Fluoborik Asit	Kaplama solüsyonları, fluoborat tuzlar, sodyum bor hidrürler
Kalsiyum Bor Cevheri	Tekstil kalite cam elyafı, bor alaşımları, cüruf yapıcı, nükleer atık muhafazası
Özel Sodyum Boratlar	Fotoğrafçılık kimyasalları, yapıştırıcılar, tekstil, "finishing" bileşikleri, deterjan ve temizlik malzemeleri, alev geciktiricileri
Üleksit	Yalıtım cam elyafı, borosilikat cam
Sodyum Bor Hidrürler	Özel kimyasalları saflaştırma, kağıt hamurunu beyazlaştırma, metal yüzeylerin temizlenmesi
Sodyum Metaborat	Yapıştırıcı, deterjan, zirai ilaçlama, fotoğrafçılık, tekstil
Sodyum Pentaborat	Alev geciktirici, gübre
Sodyum Perborat	Deterjan ve beyazlatıcı, tekstil
Sodyum Tetraborat (Boraks)	Lehim ve kaynak işlemlerinde, metal yüzeylerinin temizlenmesi, seramikler, sırlama, yüksek mukavemetli camlar vb.
Susuz Boraks	Gübre, cam, cam elyafı, metalurjik cüruf yapıcı, emaye, sır, yangın geciktirici

1.2.5. Borlu organik bileşiklerin önemi ve uygulama alanları

Bor bileşiklerinde bor merkezi uygun koşullar altında kolayca nötr trigonal düzlemsel sp^2 hibritleşmesinden tetrahedral sp^3 hibritleşmesine dönüştürülebilir. Bu nedenle eşsiz özelliklere ve farklı kimyasal yapılara sahip üç ve dört koordineli bor bileşiklerinin sentezlenmesi mümkündür. Ayrıca koordine bağları oluşturmasına izin veren boş bir p-orbitaline sahip olması nedeniyle bor içeren bileşikler kuvvetli Lewis asitleridir. Borun, çeşitli nükleofiller ile yaptığı koordine bağlar örneğin kovalent B-O ve kovalent B-N bağları ile yapıyı havada kararlı hale getirir. Bu bağlamda ticari olarak temin edilebilen veya sentezlenmiş salen ve bor bileşikleri içeren diğer organik ligandlar, günümüzün ince kimya endüstrisinin önemli bir parçası haline gelmiştir. Bununla birlikte endüstri ve bilim dünyası üstün elektronik ve fizikokimyasal özelliklerinden dolayı bor bileşiklerine artan bir ilgi göstermektedir. Bu araştırmalar kataliz, toksikoloji, kozmetik, ilaç bilimi, tekstil, seramik, cam, endüstri, tarım, enerji, inşaat, deterjan ve iletişim araçları gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılacak yeni molekülleri geliştirmek üzerine yoğunlaşmaktadır (Kotali ve ark., 2015; Kilic ve ark., 2014). Ayrıca, bor moleküllülerinin benzersiz kimyasal yapıları, kolay hazırlanma, havada kararlı olma, düşük sitotoksisiteye sahip olma, ucuz ve çevreci olması gibi özelliklerinden dolay dolayı katalizör olarak kullanılmaktadır (Kilic ve ark., 2015).

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

Bor bileşiklerinin anlaşılabilir yapısal tasarımı ve kolay sentezi, onları organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler), organik fotovoltaik hücreler (OPV'ler) ve yük taşıyıcı gibi fotonik ve optoelektronik cihazlar için uygun malzemeler olarak tercih edilmesine neden olmaktadır. Bu uygulamalar için, üç koordinasyonlu bor türleri,

boş p-orbitali ile komşu organik konjuge sistemler arasında delokalizasyonu arttıran güçlü bir p-elektron alıcıdır. Ayrıca bu bor türevleri, elektronegatifliklerinden dolayı sigma verici olarak işlev görürler (Jiménez ve ark., 2014).

Dört koordinasyonlu sistemlerde ise, stilbazoller ve piridinlerin ikinci dereceden NLO (doğrusal olmayan optik) karakterinin belirlenmesi çalışmalarında borlu bileşiklerin borsuz eşdeğerlerine göre daha iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir. Benzer şekilde, zvitter iyonik boratlar, şarj edilmemiş itme çekme türüne göre çok daha büyük ikinci dereceden NLO özellikleri ve daha yüksek şeffaflık göstermektedir. Üç dişli ligandlardan hazırlanan dört koordineli bor sistemlerindeki ikinci ve üçüncü derece NLO eğilimleri incelenerek, daha önce farklı bor kompleksleri sentezlenmiş ve optik olarak karakterize edilmiştir. Bu tür bileşiklerde donör alıcı grupların uygun kombinasyonu ve N/B koordinasyon bağının oluşumu, NLO etkileri optimize eder. Dört koordinasyonlu bileşiklerinin avantajları arasında, yüksek elektron ilgisi, LUMO seviyesini düşürerek elektronik yapıyı bozmak için büyük bir kapasite ve aynı zamanda yüksek şeffaflığa sahip çok kararlı bileşikler elde etme olanağı sunması da sayılabilir (Jiménez ve ark., 2014).

Organoboranlar pratik uygulamalardaki olası kullanımlarından dolayı sürekli dikkat çekmiştir. Bunlardan bazıları, bu bileşiklerin görünür ışıkla iyileştirilebilen polimer formülasyonlarında, diş dolgu materyalleri, reprografi (fotorezistler, baskı plakaları, entegre devreler, vb.), lazerle tetiklenen 3D kürleme, holografik kayıtlarda ve nano ölçekli mikromekanik malzemelerdir. Bu nedenle monomerler ve foto-başlatıcılar gibi yeni bor içeren bileşenler, genellikle kullanılan boya/amin sistemlerinden daha etkin bir şekilde fotopolimerizasyon işlemlerini başlatmak üzere tasarlanmakta ve test edilmektedir (Santos ve ark., 2014).

Organoboron bileşikleri, elektron verici veya alıcılar varlığında, vinil monomerlerin foto polimerizasyonunu başlatmak için tercih edilmiştir. Çalışmaların çoğu anyonik boran heterosiklik komplekslerinden ya da B (III)'ün elektron donörleri ile komplekslerine ait tuzları içermektedir. Bor türevleri, özellikle borat anyonları, verimli elektron transfer donörleridir ve radikal polimerizasyonda jelâtinleştiriciler

olarak çalışılmıştır (Hassoon ve Neckers, 1995). Boranil radikalinin, alkil radikallerini vermek üzere bor bağı bölünmesinden geçtiği bilinmektedir. Katyonik boyalarla karşı iyonlar olarak feniltrialkilboratlar kullanılmaktadır. Bu durumda görünür ışık, tuzun boya kısmı tarafından emilir ve borat iyonu içsel başlatıcı olarak etki eder. Alifatik alkil boranlar ayrıca, oksidant veya indirgeyici maddelerin varlığında radikal polimerizasyonlarda da kullanılmıştır. Ancak B-C bağının yüksek reaktivitesi, havadaki yüksek kararsızlığı ve 220 nm altındaki dalga boylarındaki absorpsiyonu pratik uygulamaları engellemiştir (Santos ve ark., 2014).

Çeşitli anillerin (anilin-iminler) bor (III) ile kompleksleşmesi bu güne kadar yapısal olarak karakterize edilmiş kararlı boranlara örnektir. Optik özelliklerinin analizi, floresans özelliklerinin ligand içi yük transferinden kaynaklandığını ve kuantum verimlerinin %90'a ulaştığını ortaya koymaktadır. Ayrıca boranlardan borondipirrometen (BODIPY) ve subfitalosiyanin (SubPc) floroforlar için enerji anteni olarak işlev gören foto aktif modüllerin aşılanmasına imkan verir (Frath ve ark., 2011).

Son yıllarda çözeltide veya katı halde yüksek verimli flöresans özellik gösteren organoboron bileşikleri mükemmel fotofiziksel özellikleri ve moleküler sensörlerde potansiyel kullanımları nedeniyle biyomoleküler problarda ve optoelektronik cihazların yapımında önemli ilgi görmüştür (Frath ve ark., 2011).

Bor dipyrrometen (BODIPY), zengin optoelektronik özellikleri ve yüzeydeki iyi kendiliğinden montaj davranışları sayesinde floresans boyalar, nanomateryaller, organik yarı iletkenler ve biyolojik problar gibi geniş uygulama alanları bulmuştur. Bidendat heterosiklik ligand ve iki flor atomu ile şelatlanmış dört koordineli bir bor merkezi içeren BODIPY'ler, organik güneş pilleri, organik ışık yayan diyotlar yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek absorsiyon katsayıları, orta floresans kuantum verimleri, küçük Stokes kayması gibi zengin fotofiziksel özellikler göstermektedir. Diyotlar için algılama, görüntüleme gibi özellikleri nedeniyle, düşük fotostabilite ve katı halde zayıf emisyon gibi bazı eksikliklerden dolayı arayışlar devam etmektedir. Bu nedenle zengin optoelektronik özelliklere sahip yeni

BODIPY'lerin geliştirilmesi için ayarlanabilir emisyon davranışına, iyi floresans kuantum verimine, yüksek yük taşıyıcı kapasitesine vs. sahip bileşikler araştırılması gerekmektedir (Qiu ve ark., 2016).

Kümeleşmeye bağlı emisyon (AIE: aggregation induced emission) konseptine dayanan güçlü katı emisyona sahip olan organoboron moleküller moleküler sensörler ve OLED'ler alanında iyi bir performans sergilemiştir (Yu ve ark., 2005). Güçlü emisyon özelliklerine sahip bazı bor bazlı floroforlar araştırılmış ve OLED'lerde iyi uygulamalar gösterdiği belirtilmiştir. Bu nedenle güçlü katı-emisyonlu floresans bor bileşiklerini elde etmeyi amaçlayan AIE özellikle yeni bor içeren bileşikler geliştirmek çok anlamlıdır. Floresans bor ihtiva eden bileşikler ailesi esasen iki sınıfa ayrılabilir: üç koordineli bor bileşikleri ve dört koordineli bor bileşikleri. Üç koordineli bor genellikle elektron çeker ve boş p orbital organik p sistemlerinin bor ile birleşmesi için izin verir. Fakat boş p orbitali de hava ve neme karşı kinetik istikrarsızlığa neden olur; çok kararlı üç koordinatlı bor bileşiklerinin p orbitalinin büyük substitüentler tarafından sterik olarak engellenmesi gerekir (Yan ve ark., 2014).

Dünya nüfusunun hızla artması ve dünya çapındaki endüstrinin hızla gelişmesi ile fosil yakıtların tüketimi önemli ölçüde artmaktadır. Küresel ısınmayı tetikleyen en önemli faktör olan karbondioksit (CO_2), atmosferde çarpıcı bir hızda biriken ana sera gazlarından biridir (Yang ve ark., 2018). Bu nedenle CO_2'nin yararlı kimyasallara dönüştürülmesi, sürdürülebilir kalkınma ve yeşil kimya konseptlerinde umut verici olmaları nedeniyle akademik dünya ve endüstriden büyük ilgi görmüştür (Wang ve ark., 2018; Rao ve ark., 2017). Bugüne kadar CO_2'nin halkalı karbonatlara dönüşmesi, %100 atom kullanımı ve ihmal edilebilir yan ürünleri nedeniyle en uygun yollardan biri olarak kabul edilmektedir (Ma ve ark., 2017). Karbondioksidin epoksitlere siklokatılması ile elde edilen organik halkalı karbonatlar, yüksek dereceli aprotik polar çözücüler, yakıt katkıları, elektrolitler ve kimyasal ortamlar olmak üzere değerli endüstriyel hammaddelerdir (Yue ve ark., 2017; Tahereimehr ve ark., 2017). Bunun yanında sentezlenmiş halkalı karbonatlar, lityum-iyon pilleri için iyon taşıyıcılar (Alaji ve ark., 2017; Scrosati ve ark., 2017), ilaçlarda farmasötik ara

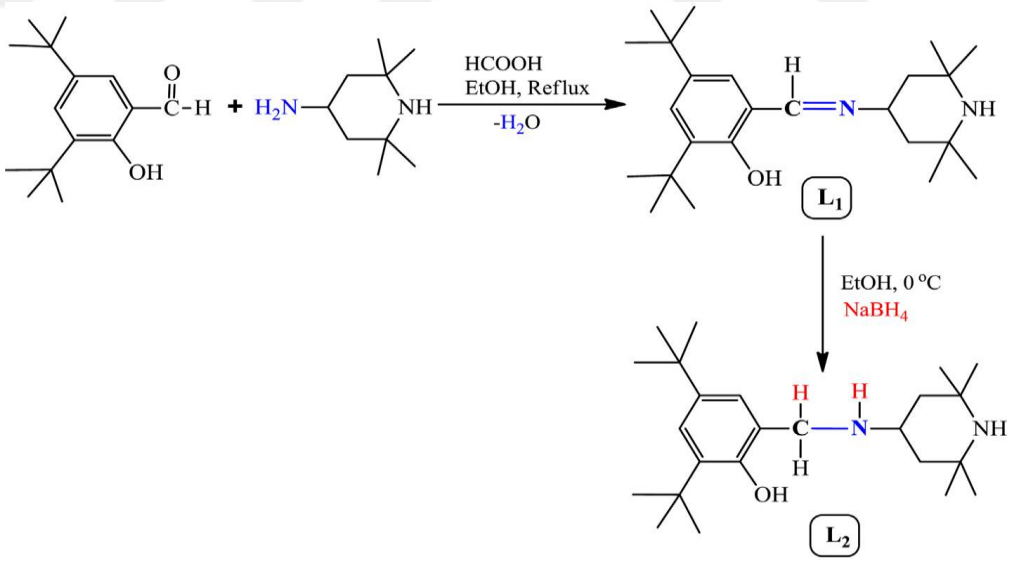
ürünler için öncüler (Shaikh ve Sivaram, 1996), çeşitli polimerik bileşiklerin hazırlanması için monomerler olarak tercih edilebilirler (Bahr ve Mulhaupt, 2012; Besse ve ark., 2013).

CO_2'nin termodinamik ve kinetik kararlılığı, CO_2'nin kimyasal bağlanmasını güçleştirir, bu nedenle çeşitli metal katalizörler (Martin ve ark., 2015) veya organokatalizörlerin (Cokoja ve ark., 2015; Fiorani, 2015), yardımı ile CO_2 ve epoksitlerden halkalı karbonatların sentezi yoluna gidilmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bildiğimiz kadarıyla, nötral/katyonik bor bileşiklerinin kullanımı ve genel olarak CO_2'nin organik halkalı karbonatlara dönüştürülmesi için salen gruplarını içeren bor komplekslerinin katalizör olarak kullanımının çok az olduğu bilinmektedir.

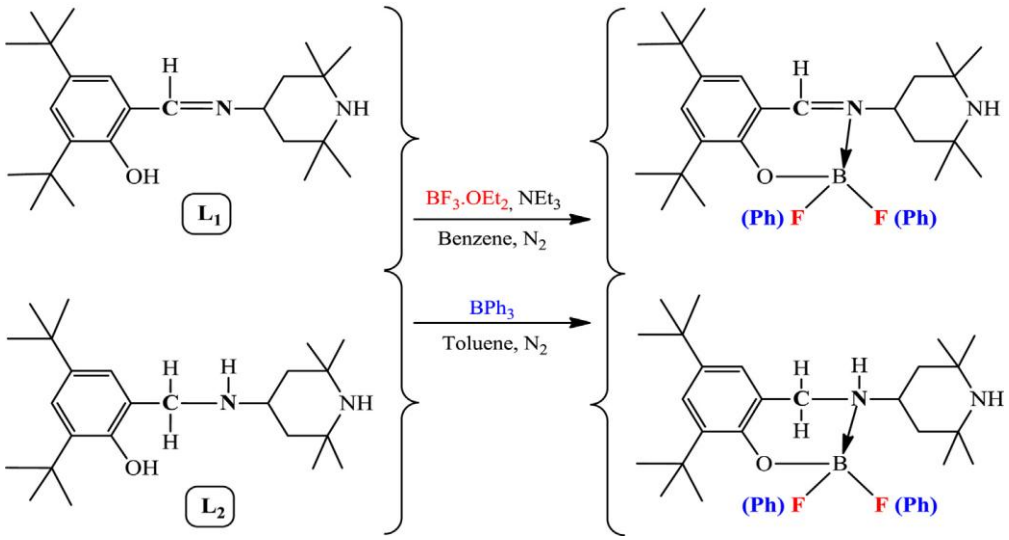
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Bor Bileşikleri ve Uygulama Alanları

Kilic ve arkadaşları (2014), çalışmalarında salen/salan ligandlarının ve bunların flor ve fenil şelatlı bor komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2. 1 ve 2.2). Bu çalışmada bor komplekslerinin yüksek karalılık gösterdiğini ve yapılarında koordine B-N ve kovalent B-O bağlarının varlığı nedeniyle havada kararlı olduğunu ifade etmişlerdir. Salan ligandı olarak, ilgili salen ligandının indirgenmiş formunu kullanmış ve bunların flor/fenil şelatlı bor kompleksleri incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılan bor kompleksleri hidrojen kaynağı olarak *iso*-PrOH varlığında aromatik ketonların alkol türevlerine transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak test edilmiştir. Katalitik çalışmalar, bütün komplekslerin, 0.1 M *iso*-PrOH çözeltisi içindeki aril alkil ketonların hidrojenasyonu için iyi birer düşük tersinirlik özelliğine sahip katalizör olarak işlev gördüğünü bildirmişlerdir (Kilic ve ark., 2014).

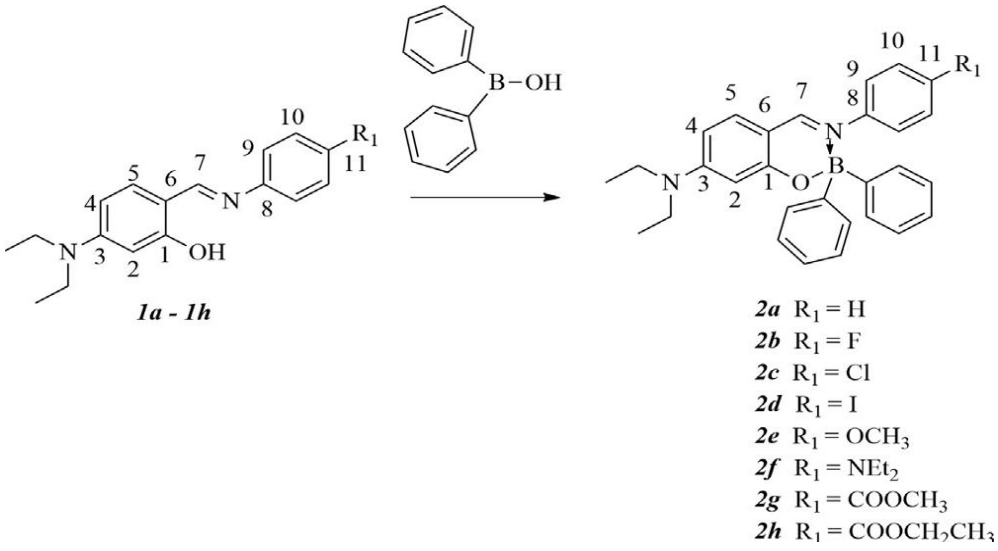


Şekil 2. 1. Salen ve salan ligandlarının sentezi



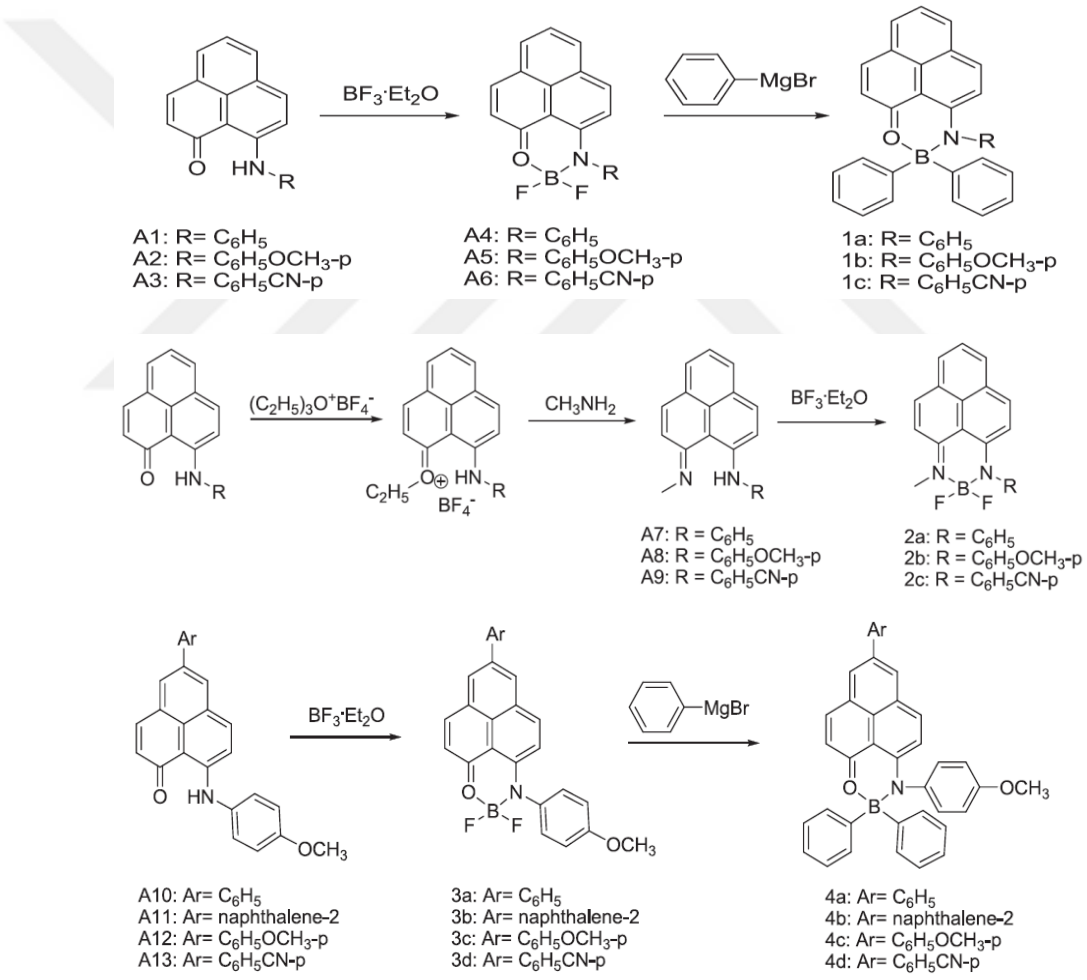
Şekil 2. 2. Salen ve salan ligandlar ve bu ligandların bor komplekslerinin sentezi

Jiménez ve arkadaşları (2013), bidentat imin ligandları ile difenilborinik asidin reaksiyonundan hazırlanan bir dizi borinat bileşiklerini sentezlemiş ve MS, IR ve NMR ile karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2. 3). Ayrıca, D-π-C=N^+-π-D ve D-π-C=N^+-π-A elektronik sistemlere sahip bu moleküllerin doğrusal ve doğrusal olmayan optik (NLO) karakterizasyonunu çalışmıştır. Borinat komplekslerin bazılarında olumlu NLO sonuçları elde edildiğini bildirmiştir (Jiménez ve ark., 2013).



Şekil 2. 3. Non- lineer optik özellikleri incelenmek üzere sentezlenen bor bileşikleri

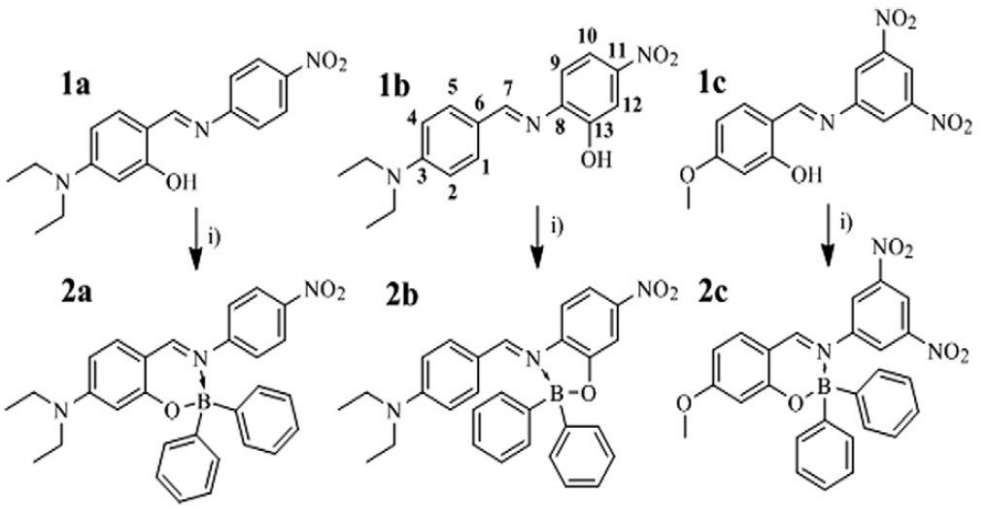
Yan ve arkadaşları (2014), elektron verici/çekici grupların katılmasıyla emisyonları sarı yeşilden kırmızıya kadar değişen yeni bir dizi bor içeren fenalen türevlerini sentezlemişlerdir (Şekil 2. 4). Yeni bileşiklerin elektron yoğunluk dağılımını ve enerji seviyelerini yoğunluk fonksiyonu teorisi (DFT) ile hesaplamıştır. Sonuçların, HOMO orbitallerinin, p-konjüge sisteminin tüm molekül üzerinde delokalize olduğunu, LUMO orbitallerinin esas olarak fenalen düzlemi üzerinde delokalize olduğunu bildirmiştir. Tek kristal yapı, büyük sübstitüenlerin, kısa moleküller arası etkileşimleri oluşturan floroforları önlediğini; ayrıca, moleküller arası itme çekme kuvvetleri elektronik yapının korunduğunu ve bu tür bileşiklerin floresans yoğunluğu arttırdığını bildirmiştir (Yan ve ark., 2014).



Şekil 2. 4. Farklı fenil-bor komplekslerinin sentezi.

Rodriguez ve arkadaşları (2012) çalışmalarında, bidentat ligandların ve difenilborinik asidin reaksiyonundan üç bor kompleksi sentezlemişlerdir (Şekil 2. 5).

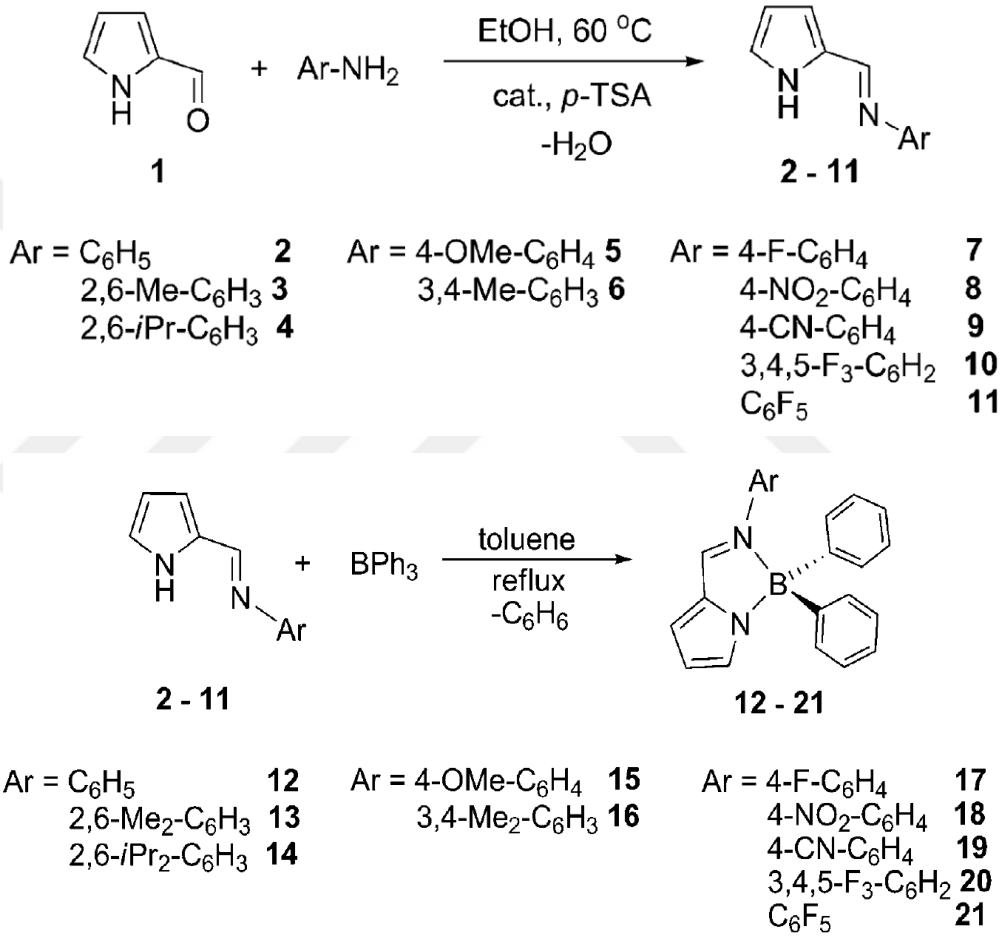
Borinatlar için kimyasal karakterizasyonu IR, UV-Vis, X-ışını difraksiyon ve NMR teknikleri ile yapmışlardır. X-ışını kırınım analizi ile komplekslerin iki tanesinde ana π-omurgası için bor kompleksleşmesinden sonra düzlemsel olmayan bir konformasyonun oluştuğunu; bir tanesinin de düzlemsel konformasyonu koruduğunu bildirmiştir. Ayrıca, kübik doğrusal olmayan optik (NLO) özellikler ölçmüş ve sonuçların ligandlardan bor komplekslerine doğru azaldığını bildirmiştir. Bu davranışı, bor ile kompleksleşmesinden sonra elektronik π-sisteminin yapısal konformasyonun değiştiği şeklinde yorumlamıştır. Bu borinatların gösterilen elektronik ve yapısal özellikleri nedeniyle yeni NLO boyalarının tasarımında yeni stratejiler için yararlı olabileceğini bildirmişlerdir (Rodriguez ve ark., 2012).



Şekil 2. 5. Salen ligandlar ile fenil boranik asitlerin reaksiyonu sonucu bor türevlerinin sentezi

Suresh ve arkadaşları (2012) yaptıkları çalışmada, 2-(N-arilamino)piroller ile trifenilboronun toluen içinde bir dizi yeni bor kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 2. 6). Bu sentez ile yeni bor kompleksleri ile organik ışık yayan diyotlar (OLED) üretilmiştir. Yeşil yayan bir diyot için 3000 cdm^{-2} mertebesinde parlaklık elde edildiği bildirilmiştir. Bu yeni bor komplekslerinin fotofiziksel özellikleri, N-aril amino parçalarının aril halkaları üzerinde bulunan sübstitüenlere büyük ölçüde bağlı olduğunu söylemişlerdir. Elektron katkılı anilin sübstitüenleri taşıyan bor komplekslerinde emisyonun dalga boyunun maviye kaydığını, buna karşın kuantum veriminin düştüğünü tespit etmişlerdir. Aril gruplarının 2,6-pozisyonlarında bir

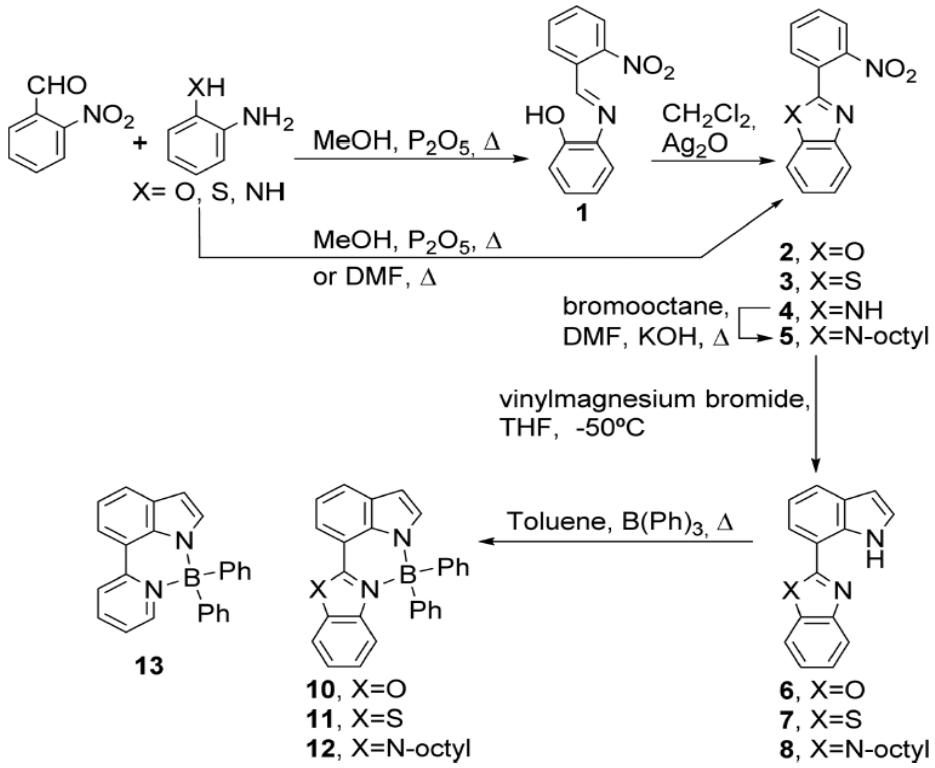
hidrojen atomundan daha yüksek sübstitüenlerin var olması, bu parçanın imin pirol ligand çerçevesi ile eş düzlemde rotasyonunu kısıtladığını, emisyonun mor rengine kaymasını tetiklediğini ve kuantum veriminde önemli bir azalma sağladığını bildirmiştir. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) ve zamana bağlı DFT (TD-DFT) hesaplamaları, uyarılmış singlet durumunun, sterik engellemenin önlenmesi dışında, düzlemsel bir arilimino pirol ligandına sahip olduğunu bildirmişlerdir (Suresh ve ark., 2012).



Şekil 2. 6. İmin pirol BPh_2 komplekslerinin sentezi

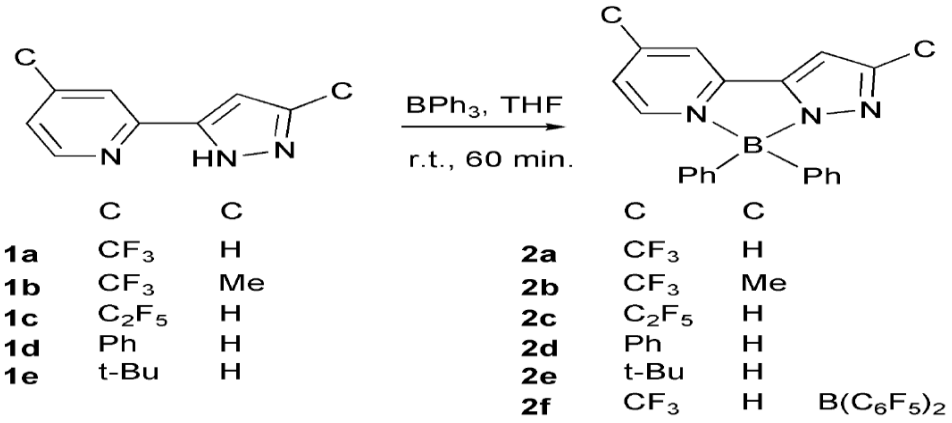
Más-Montoya ve arkadaşları (2016), 7-(azaheteroaril)-indol ligandlarına dayalı dört koordinasyonlu bor komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2. 7). Kolay sentetik bir yaklaşım ile konjuge sistemdeki bir heteroaromatik bileşeni modifiye ederek organoboron türlerinin elektronik yapısının hassaslaştırılmasını sağlamıştır. Elektronik yapının ince bir modülasyonu, ligandın yapısında bir heteroatomun

modifiye edilmesiyle gerçekleştirilmiştir ve daha sonra floresans emisyonunun varlığını mümkün kılmıştır. Kapsamlı bir karakterizasyon ile bu basit stratejinin faydasını kanıtlamıştır. Maviden turuncuya yayılan bir dizi ışık veren katı ince filmlerde büyük Stokes kaymaları elde etmişlerdir. Sentezlenen bileşikler, hücre biyo-görüntülemesinde biyouyumlu floroforlar olarak kullanılmıştır. Dört koordinatlı bor komplekslerinin floresans özelliklerinin insan göğüs kanseri hücresi biyogörüntülemesinde yararlı olduğu kanıtlanmıştır (Más-Montoya ve ark., 2016).



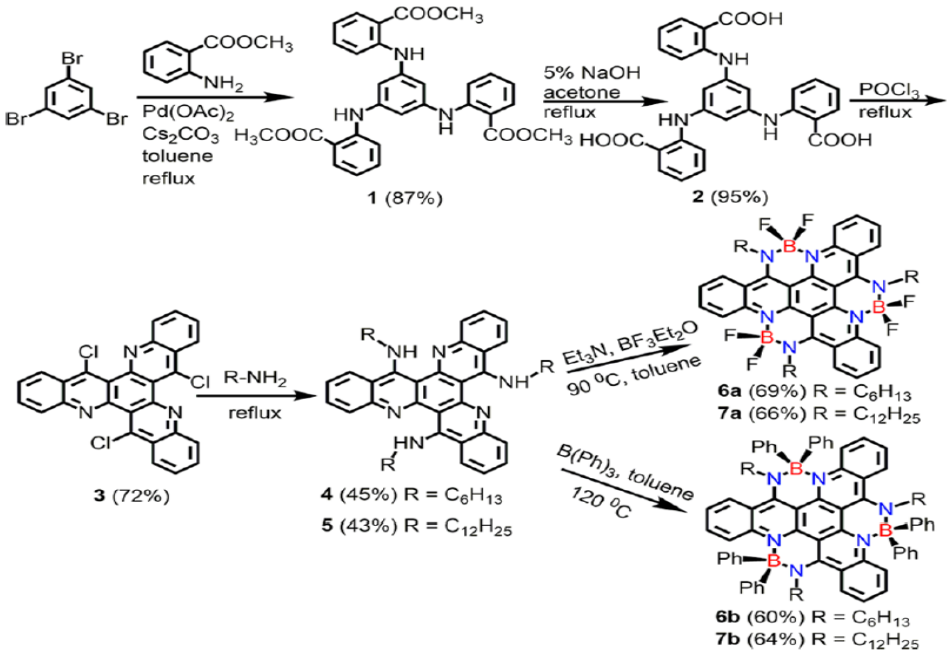
Şekil 2. 7. Yeni ligandlar ve bunların organoboron komplekslerinin sentezi

Cheng ve arkadaşları (2003), yeni bir dizi piridil pirazolat bor komplekslerini sentezlemiştir (Şekil 2. 8). Bu komplekslerin bir kısmında foto-indüklenmiş elektron transfer reaksiyonuna bağlı olarak kayda değer çift floresans özellikler sergilediğini bildirmiştir (Cheng ve ark., 2003).



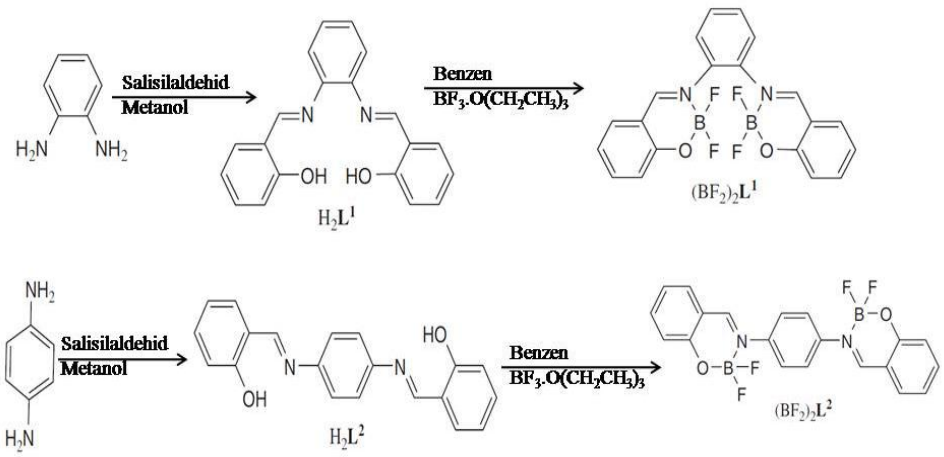
Şekil 2. 8. Piridil pirazolat bor kompleksilerinin sentezi

Qiu ve arkadaşları (2016), 5, 11, 17-triazatrinaftilen türevi ligandların üç difloroboril veya difenilborilin reaksiyonu sonucu bir dizi yeni kromofor molekül sentezlenmişlerdir (Şekil 2. 9). Genişlemiş π-konjuge sisteme sahip bu komplekslerin, sterik olarak sıkıştırılmış moleküler yapıları, büyük Stokes kaymaları, ayarlanabilir elektrokimyasal davranışları ve -3.18 eV'ye kadar düşük LUMO enerji seviyeleri gibi benzersiz elektronik özellikler gösterdiğini belirtmişlerdir (Qiu ve ark., 2016).



Şekil 2. 9. Üç çekirdekli bor kromoforların sentezi

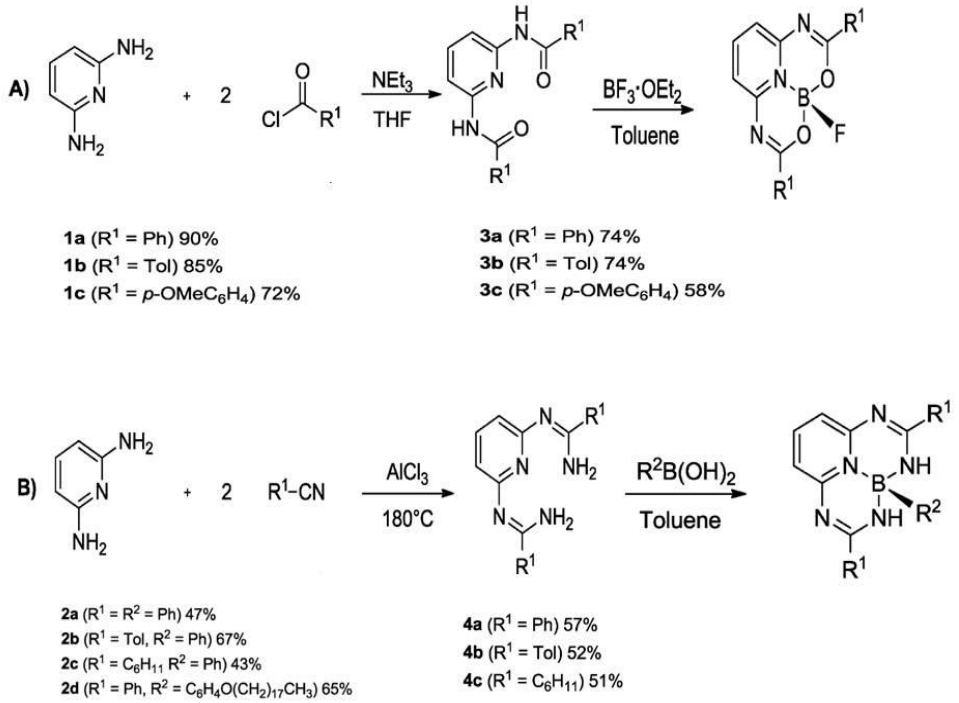
Hou ve arkadaşları (2006), organometalik bileşikler ile kıyaslandığında, B-O ve B-N kovalent bağları içermesi nedeniyle organobor bileşiklerin daha kararlı olduğunu söylemişlerdir. Birer Schiff bazları olan N,N'-o-fenilenbis (salisilidiimin), N,N'-p-fenilenbis (salisilidiimin) ve bunların karşılık gelen bor kompleksleri (BF_2), sentezlenmiştir (Şekil 2. 10). Daha sonra vakum ortamında kaplama ile üç katmanlı cihazlar üretilmiştir. Bu cihazların 500 nm'de mavi yeşil emisyon sergilediğini, ancak farklı parlaklık ve verimlilik gösterdiğini bildirmiştir. Parlaklık ve verim için üstün özellikleri sunulmamış olsa da, Schiff bazları ve bor komplekslerinin organik ışık yayan malzemeler (OLED) olarak kullanılmasının mümkün olduğunu ve Schiff baz ligandlarını değiştirerek yararlı ve yüksek verim veren materyaller elde edilebileceğini bildirmiştir (Hou ve ark., 2006).



Şekil 2.10.Farklı schiff bazı içeren bor komplekslerinin sentezi

Glotzbach ve arkadaşları (2013), azot (NNN) ve azot ile oksijen (ONO) içeren üç dişli ligandları içeren bir dizi floresans boya özelliği gösteren bor komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2. 11). Bu yeni boyaların yüksek termal ve kimyasal kararlılığa sahip olduğunu bildirmişlerdir. Bunlar büyük Stokes kaymaları ve çözeltideki yüksek kuantum verimlerinin yanında katı halde de %40'a varan kuantum verimi gösterirler. Kolay modüler sentezi, merkezi bor atomu üzerinde eksende çeşitli sübstitüenlerin kolayca bağlayarak, bu boyayı biyokimyasal kullanım için işlevsel hale getirir. Bu aksiyal pozisyonda bir fenil aralayıcı ile uzun bir alkil zincirinin tanıtılması, bor bileşiğinin, sülforhodamin gibi küçük molekülleri kapsülleyebilen bir

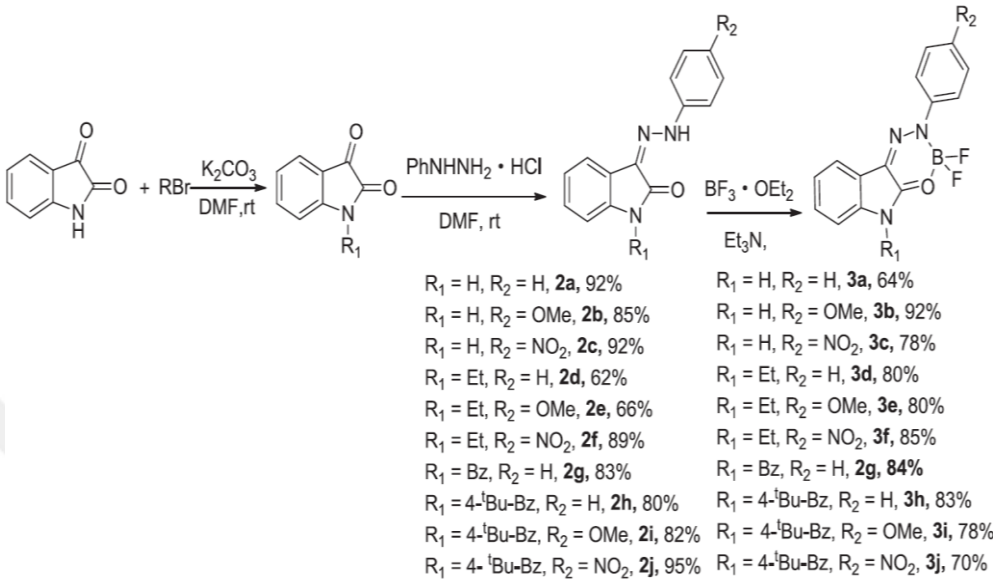
floresans keseciği oluşturacak şekilde kendi kendine birleşmesini sağlamıştır. Buna ek olarak bor bileşiğinin, HeLa hücrelerinin çekirdek membranlarına bağlanma kabiliyetine sahip olduğundan, hücre görüntüleme için bir boya görevi gördüğü bulunmuştur. DOPC gibi fosfolipidler ile dev unilamelar vesiküller (GUV) oluşur. Bu sonuçlar, bu yeni bor sisteminin supramoleküler ve tıbbi kimyada geniş uygulanabilirliğini göstermektedir (Glotzbach ve ark., 2013).



Şekil 2. 11. Üç dişli ONO (A) ve NNN(B) bor komplekslerinin sentezi

Zheng ve arkadaşları (2015), Isatin-fenilhidrazon türevleri ve bunlara karşılık gelen BF_2 komplekslerini, isatin ve fenilhidrazin hidroklorürden yola çıkarak üç aşamalı bir reaksiyon ile sentezlemişlerdir.(Şekil 2.12) Bu isatin-fenilhidrazone türevlerinin difloroboron komplekslerinin optik özelliklerini farklı organik çözücülerde ve katı halde incelemişlerdir. Bu floresans boyalar çözelti halindeki zayıf floresans özellik sergilemelerine rağmen, katı hallerinde yüksek floresans özellik gösterdiğini açıklamışlardır. Bu boyaların Stokes kayması, katı haldeki tipik BF_2 komplekslerine (yaklaşık 15 nm) karşı 95-198 nm'ye ulaşabilmektedir. Bu foto-ekstasiyon üzerine dikkat çekici geometri gevşemesinin ve bunun moleküler

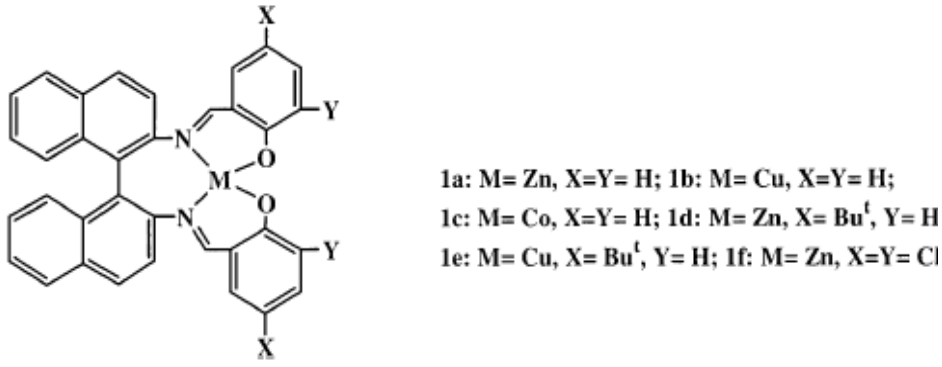
orbitaller enerji seviyelerinin üzerinde önemli bir etkiye neden olduğunu bildirmişlerdir. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (DFT) hesaplamalarının da bu sonuçları desteklediğini bildirmişlerdir (Zheng ve ark., 2015).



Şekil 2. 12. Isatin-fenilhidrazon türevlerini içeren ligandlar ve BF_2 komplekslerinin sentezi

2.1. CO_2'nin Epoksit Varlığında Halkalı Karbonatlara Dönüstürülmesi

Shen ve arkadaşları (2002), binaftildiamino salen-tipi Zn, Cu ve Co komplekslerinin organik bazların varlığında epoksitlerin karbon dioksit ile reaksiyonlarını etkin bir şekilde katalizlediğini açıklamışlardır (Şekil 2. 13) ve (Şekil 2. 14). En basit binaftildiamino salen tipi Zn kompleksi, beş elemanlı halkalı karbonatları, trietilamin varlığında mükemmel verimle verdiğini bildirmiştir. Lewis asidi ve Lewis bazlı ortak bir katalizör mekanizmasını önermişlerdir (Shen ve ark., 2002).

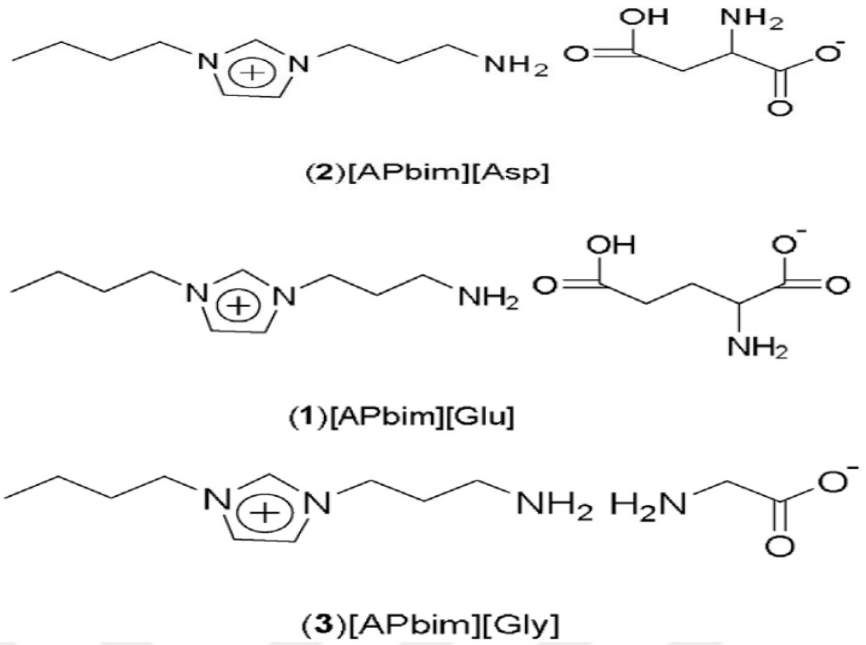


Şekil 2. 13. Çeşitli salen tipi metal kompleksleri

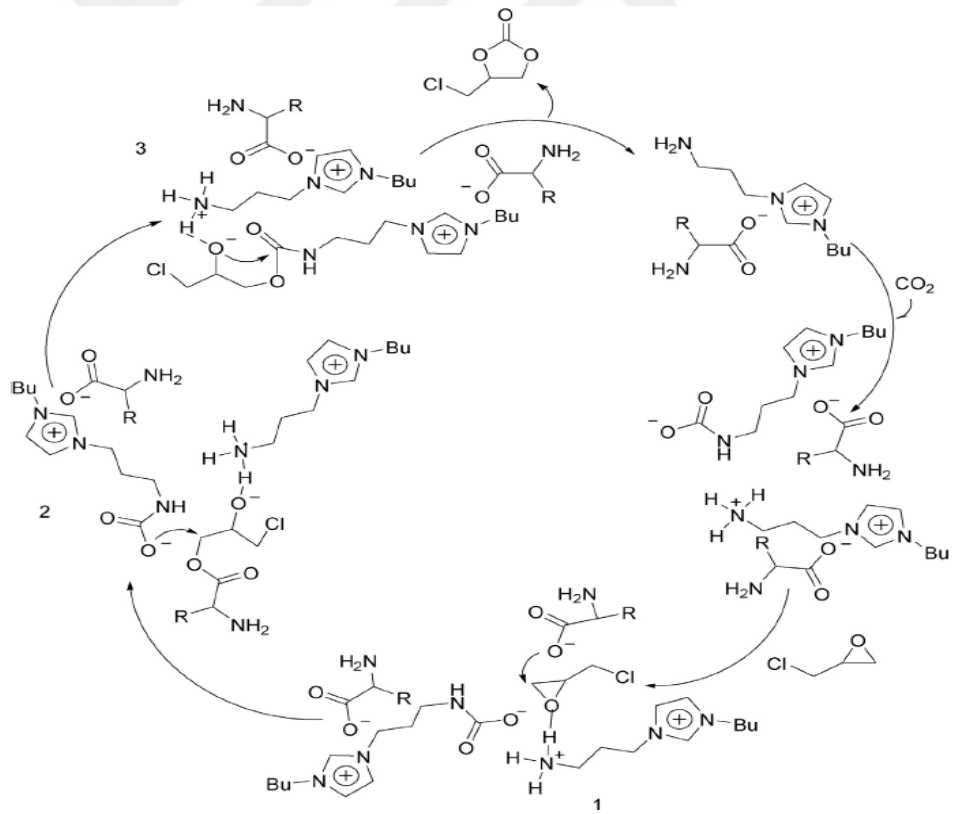


Şekil 2. 14. Çeşitli metal komplekslerin propilen oksit ile CO_2 reaksiyonunda katalizör olarak kullanılması

Yue ve arkadaşları (2017), çift amin ile fonksiyonelleştirilmiş bir dizi imidazolyum iyonik sıvıları sentezlemişlerdir (Şekil 2.15). Çift amino-fonksiyonelleştirilmiş imidazolyum iyonik sıvıları ^{1}H NMR, ^{13}C NMR spektroskopisi ve IR spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Çeşitli epoksitlerin CO_2 ile halkalı karbonatlara dönüşümü reaksiyonunda fonksiyonelleştirilmiş imidazolyum iyonik sıvılar katalizör olarak kullanılmıştır (Şekil 2.16). Bu çalışmada anyon tipi, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve CO_2 basıncının halkalı karbonatların verimleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Fonksiyonelleştirilmiş imidazolyum iyonik sıvılarının, iyi verim ve seçiciliğe sahip olduğunu açıklamışlardır (Yue ve ark., 2017).

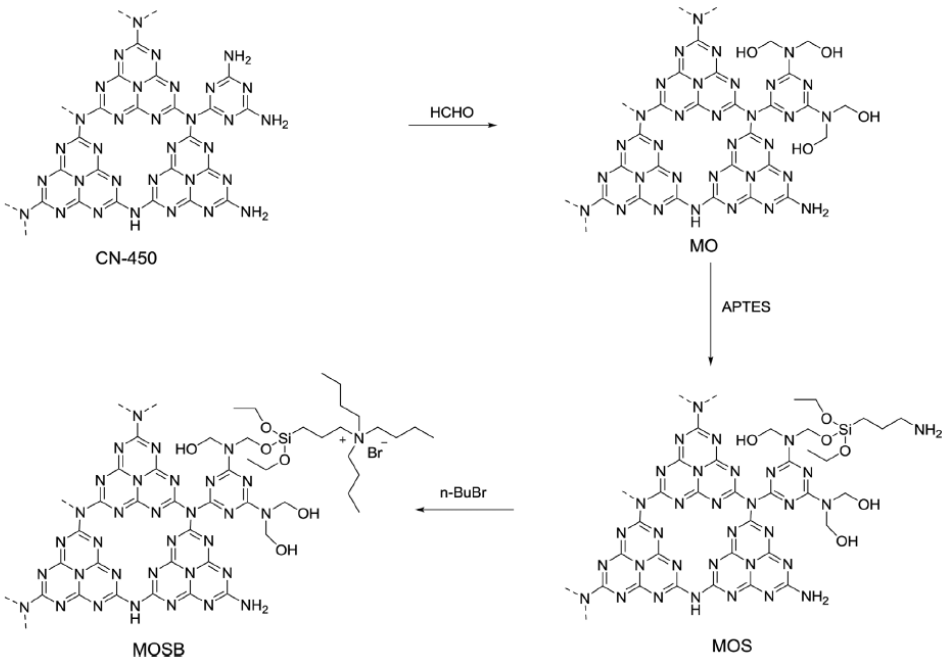


Şekil 2. 15. CO_2'nin halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılana imidazolyum iyonik sıvıları

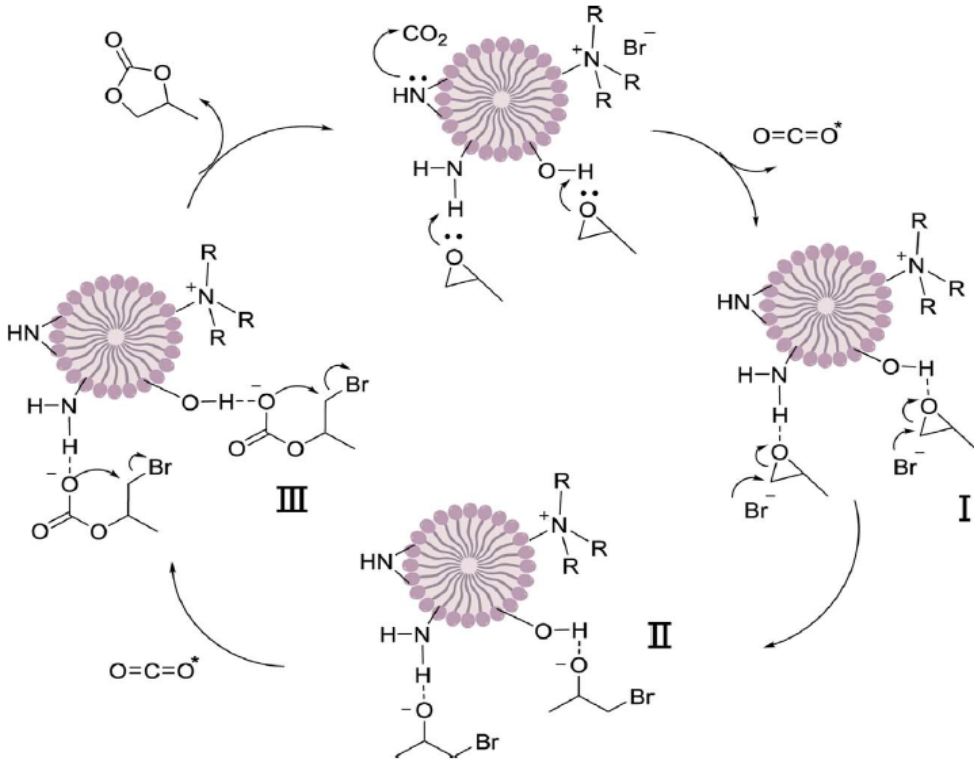


Şekil 2. 16. İmidazolyum iyonik sıvıların varlığında epoksitelrin halkalı karbonatlara dönüşümü mekanizması

Song ve arkadaşları (2018), çeşitli fonksiyonel gruplarla modifiye edilmiş bir dizi melem oligomerlerini sentezlemişler ve bunları CO_2'nin halkalı karbonatlara kimyasal olarak bağlanması reaksiyonunda katalizör olarak test etmişlerdir (Şekil 2.17 ve 2.18). Bu fonksiyonel grupların melem oligomer yapısına başarıyla dâhil edildiğini, SEM, BET, XRD, FTIR, TGA ve XPS analizleri ile tespit etmişlerdir. Aktivite testlerinde, hem hidroksil hem de kuaterner amonyum gruplarıyla aşılanmış melem oligomerlerinin iyi katalitik performans gösterdiğini bildirmişlerdir. Optimum reaksiyon koşulları altında %97.4'e vara verim ve 97.8'e varan seçicilik ile propilen oksiti propilen karbonata dönüştüğünü bildirmişlerdir. Katalizörün yapısındaki uç gurup olarak hidroksil grupları ve kuaterner amonyum gruplarının eşzamanlı varlığında en yüksek verimi elde ettiğni bildirmiştir. Ayrıca, sentezlenen komplekslerin beş tekrardan sonra verimlerinin azaldığını bildirmiştir. Halkalı karbonatlar oluşturmak için epoksitlerle CO_2'nin halka oluşturması reaksiyonu için olası bir reaksiyon mekanizması önermişlerdir (Song ve ark., 2018).

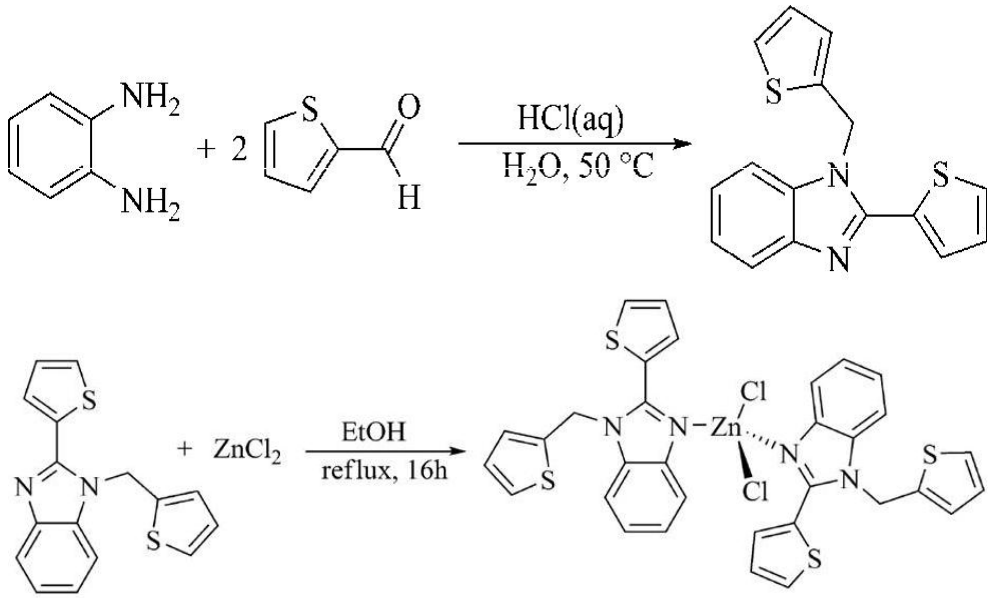


Şekil 2.17. Melem bazlı çeşitli katalizörlerin yapısı



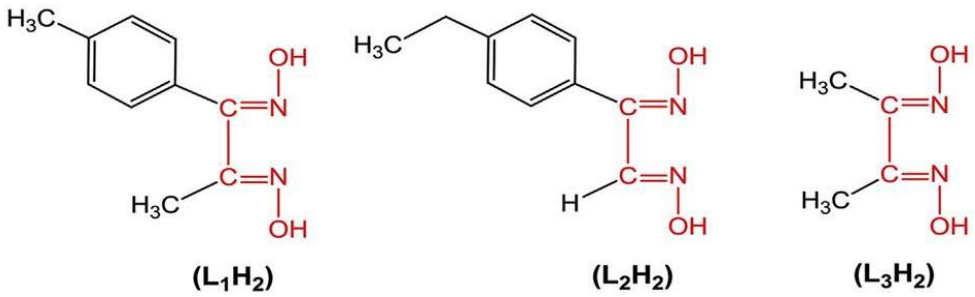
Şekil 2.18. Melem bazlı katalizörlerin CO_2 nin kimyasal olarak propilenoksite bağlanması reaksiyon mekanizması

Milani ve arkadaşları (2018), ligant olarak [2- (2-tienil) -1- (2-tienilmetil) -1 H-benzimidazolu) kullanarak yeni bir çinko (II) kompleksi sentezlemişlerdir (Şekil 2.19). Yeni kompleksin yapısını NMR, FTIR, ESI, TGA, X-Ray Single Kristal, Elementel analiz ve Kütle spektroskopisi analizleri ile karakterize etmişlerdir. Kompleksin, zayıf moleküller arası S… π ve interligand π – π etkileşimlerinden kaynaklanan kilitli bir geometriye sahip, tek çekirdekli, tetrahedral bir yapıda olduğunu bildirmiştir. Sentezlenen kompleksi halkalı karbonatlar üretmek üzere karbon dioksitin epoksitlerle birleştirilmesinde katalitik aktivitesi araştırmışlardır. Kompleksin, çeşitli epoksitlerin, çözücüsüz ortamda, iyi bir verim ve seçicilik ile halkalı karbonatlara dönüşümü etkili bir şekilde katalizlediğini bildirmişlerdir (Milani ve ark., 2018).

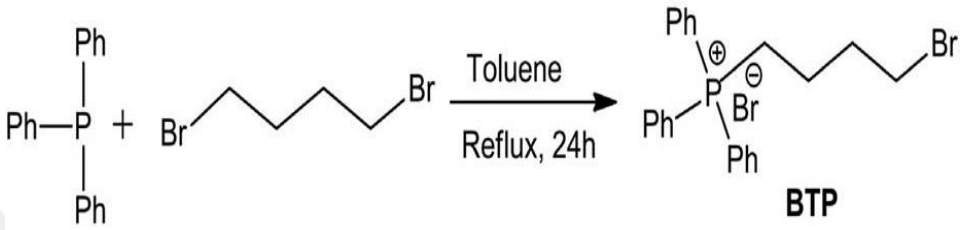


Şekil 2.19. Benzimidazol ligandı ve çinko (II) kompleksinin sentezi

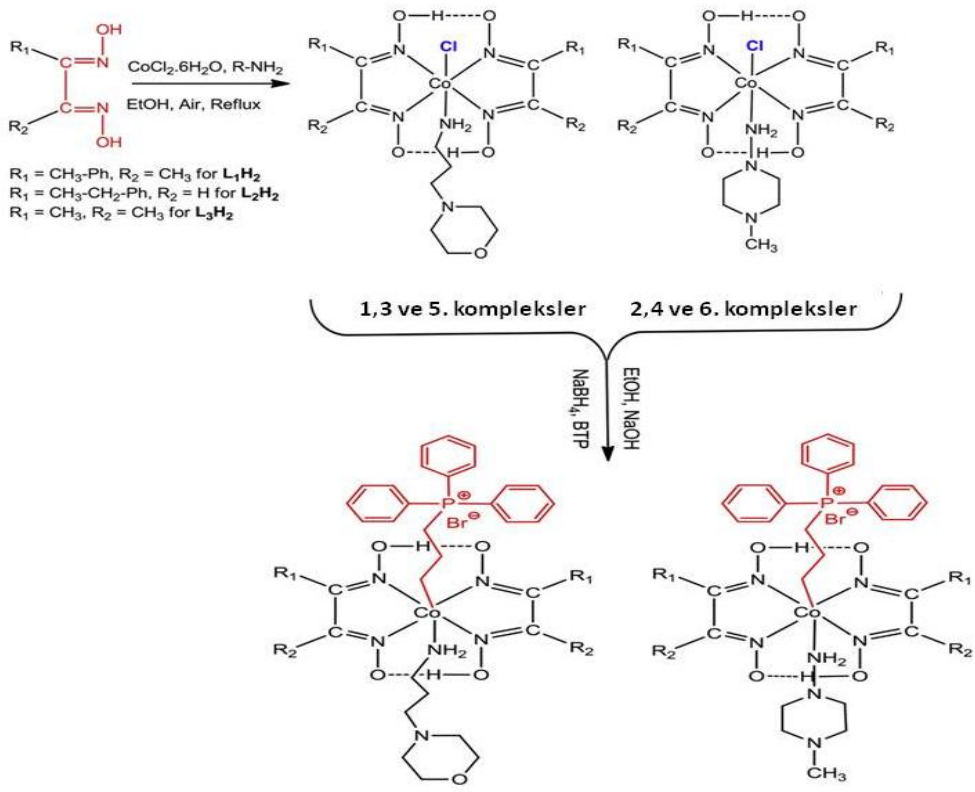
Kilic ve arkadaşları (2018), bir dizi kobaloksim komplekslerini ve bunlara karşılık gelen pozitif yüklü fosfonyum bağlı kobaloksim komplekslerini (kobaloksim-PCPL= positively charged phosphonium linked cobaloximes) sentezlemişlerdir (Şekil 2.20–2.22). NMR (^{1}H, ^{13}C ve ^{31}P), FT-IR, UV-Vis., elementel analiz ve kütle spektroskopisi ile komplekslerin yapılarını aydınlatmışlardır. BTP'nin ((4-bromo bütil) trifenilfosfonyum) kobaloksim-PCPL'nin Co (III) merkezine aksiyal pozisyonunda bağlandığını bildirmişlerdir. Optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında, bu yeni kobaloksimler ve kobaloksim-PCPL'ler, organik çözücü olmaksızın, CO_2 ile epoksitlerin halkalı karbonatlara dönüşmesi reaksiyonunda katalitik etkinliğini araştırmışlardır. Kobaloksim ve kobaloksim-PCPL bileşikleri ile (4-bromo bütil) trifenilfosfonyum bromür (BTP) kombinasyon halinde, daha önce kendi guruplarınca çalışılmış olan kobaloksim katalizörlerine kıyasla, halkalı karbonatların oluşumu için yüksek düzeyde aktif katalizörler olduğunu bildirmişlerdir (Kilic ve ark., 2018).



Şekil 2.20. Sentezlerde kullanılan kobaloksim ligantları



Şekil 2.21. BTP'nin ((4-bromo bütil) trifenilfosfonyum) sentezi



Şekil 2. 22. Kobaloksim ve kobaloksim-PCPL komplekslerinin sentezi

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ölçeklerde reaksiyon balonları, beherler, mezürler, geri soğutucular.
- Isıtıcılı manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Azot gazı.
- 0,1 ile 1 ml arasında otomotik pipet ve pipet uçları.
- UV-Vis Spektroskopisi için quartz küvetler.
- Erime noktası için kılcal tüpler
- Hassas terazi
- Çeker ocak

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- PPh_3
- BPh_3
- CH_2Cl_2
- n-Hekzan
- Aseton
- Etanol
- Metanol
- Benzen
- THF
- Salisilaldehit
- 5-kloro-2 hidroksi benzaldehit
- 4-amino-2, 2, 6, 6-tetrametil piperidin
- *N*, *N*-dietil-p-fenilendiamin

- 2-aminoetil difenilborinat
- Dietil eter,
- Epiklorohidrin
- 4-dimetilamino piridin
- 1,2-epoksibütan
- Propilen oksit
- Stiren oksit
- Siklohekzan oksit
- Dimetil aminopiridin
- Dimetil formamit
- Asetonitril
- Piridin
- Trietilamin
- Toluen
- Tetrahidrofuran
- Formik asit
- Formaldehit
- 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

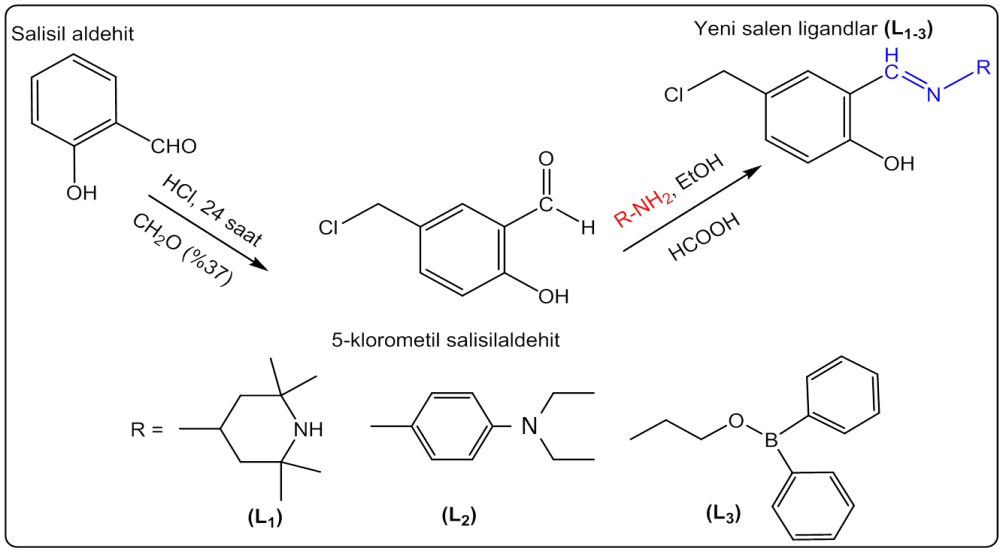
- **^{1}H NMR:** Agilent Technologies 400 MHz NMR spectrometer
- **^{13}C NMR:** Agilent Technologies 400 MHz NMR spectrometer
- **^{11}B NMR:** Bruker 600 MHz NMR Spektrometer
- **^{31}P NMR:** Agilent Technologies 400 MHz NMR spectrometer
- **FT-IR:** PerkinElmer spektrum RXI FT-IR spektrometer
- **Elemental Analiz:** LECO CHNS-932 cihazı

- **UV-Vis Spektrometresi:** PerkinEmler Lambda25 UV-Vis Spektrofotometre.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus.
- **Hassas Terazi:** Sartorius BP 110 S.
- **LC-MS:** Shimadzu LCMSMS 8030 spektrometre
- **GC:** Agilent 7820A
- **TGA/DTA:** SHIMADZU DTG-60H
- **PARR 4560:** Katalitik reaksiyon reaktörü

3.2. Yöntem

3.2.1. Nötral salen ligandlarının sentezi (L_{1-3})

Nötral salen ligandları **(L_{1-3})** verilen prosedürlere göre sentezlendi (Şekil 3. 1). **L_1** ligandı için (2.0 g, 12.8 mmol) 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidin, **L_2** ligandı için (2.1 g, 12.8 mmol) N,N-dietil-p-fenilendiamin ve **L_3** ligandı için (2.9 g, 12.8 mmol) 2-Aminoetil difenilborinat alınarak 25 °C'de EtOH (30 mL) içerisinde azot gazı altında üç boyunlu reaksiyon balonlarında karıştırıldı. Daha sonra katalizör olarak iki damla formik asidin varlığında her reaksiyon balonuna 5-klorometil salisilaldehit (2.2 g, 12.8 mmol), eklendi. Reaksiyon karışımı sürekli karıştırma ile 4 saat boyunca ısıtıldı ve daha sonra karışım yavaş yavaş oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Çözücü uzaklaştırıldıktan sonra üç kez dietil eter ve n-hekzan ile yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Son olarak, yavaş buharlaştırma yoluyla CH_2Cl_2/C_2H_5OH'dan yeniden kristalleştirme ile saf **(L_1-L_3)** ligandlarını elde edildi.



Şekil 3. 1. Nört salen (L_{1-3}) ligandlarının sentezi

Spektroskopik sonuçlar:

Ligand (L_1): Renk Sarı, Verim: %84, Erime Noktası: >300 ^{o}C, Elemental Analiz sonuçları ($C_{17}H_{25}ClN_2O$) (M.A.: 309.0 g/mol) Hesaplanan (%): C, 66.11; H, 8.16; N, 9.07. Bulunan: C, 66.07; H, 8.11; N, 9.02. LC-MS (Scan ES^+): m/z = 309.0 $[M]^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3497-2416 υ(O-H····N), 3018 υ(Ar-CH), 2976-2855 υ(Alif-CH), 1630 υ(C=N), 1583-1442 υ(C=C) ve 1158 υ(C-O). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm) = 12.92 (s, 1H, O*H*, D-değişebilir), 8.55 (s, 1H, *H*C=N), 7.43-6.70 (m, 3H, Ar-C*H*), 3.88 (s, 2H, Cl-CH_2), 3.66 (s, 1H, N-C*H*), 1.85 (s, 1H, N*H*), 1.71 (s, 2H, CH-CH_2), 1.60 (s, 2H, CH-CH_2), 1.31 (s, 6H, C-CH_3) ve 1.07 (s, 6H, C-CH_3). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ (ppm) = 165.82 (H*C*=N), 159.61, 141.08, 132.98, 132.70, 118.57 ve 116.73 (Ar-*C*H), 57.69 (C-*C*H_3), 57.24 (N-*C*H), 56.37 (CH-*C*H_2), 42.37 (Cl-*C*H_2), 30.26 ve 25.05 (C-*C*H_3). UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 222, 258, 326 ve 419* (C_2H_5OH); 237, 266, 325 ve 420* (DMF).

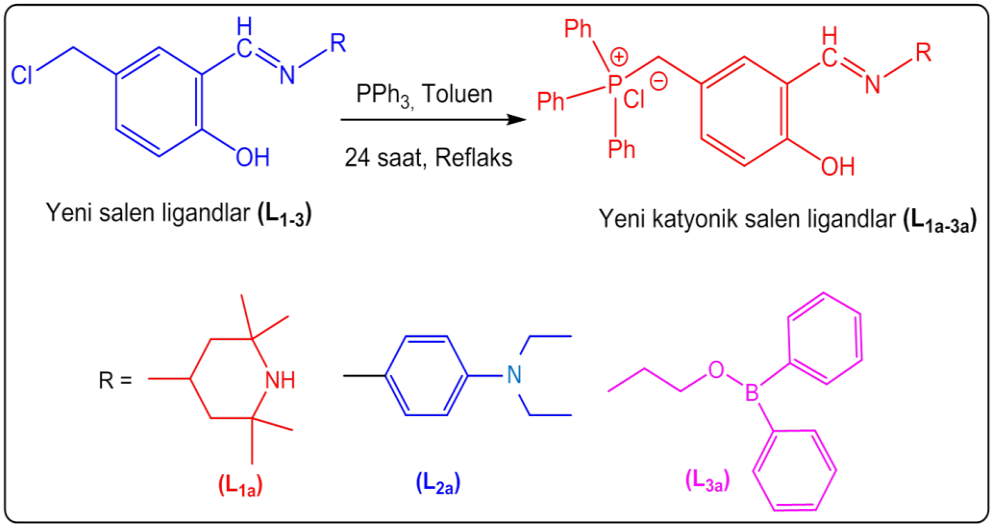
Ligand (L_2): Renk: Koyu kahverengi, Verim: %81, Erime noktası: 100 ^{o}C, Elementel Analiz ($C_{18}H_{21}ClN_2O$) (M. A: 317,0 g/mol) Hesaplanan (%): C, 68.24; H, 6.68; N, 8.84. Bulunan: C, 68.20; H, 6.61; N, 8.82. LC-MS (Scan ES^+): m/z = 353.0 $[M+2NH_4]^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3517-2347 υ(O-H····N), 3133 ve 3051 υ(Ar-

CH), 2979-2848 υ(Alif-CH), 1652 υ(C=N), 1600-1445 υ(C=C) ve 1183 υ(C-O). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ (ppm) = 13. 06, 8.11 (s, 1H, *H*C=N), 7.98-7.12 (m, 7H, Ar-C*H*), 3.86 (s, 2H, Cl-C*H*$_2$), 1.64 (d, 2H, *J* = 6.4 Hz, N-C*H*$_2$), 1.44 (d, 2H, *J* = 6.4 Hz, N-C*H*$_2$) ve 0.92 (s, 6H, CH$_2$-C*H*$_3$). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm) = 158.27 (H*C*=N), 161.65, 144.11, 138.75, 131.67, 129.49, 128.56, 126.94, 126.05, 124.44, 121.20, 115.96 ve 113.23 (Ar-*C*H), 56.37 (N-*C*H$_2$), 52.57 (Cl-*C*H$_2$) ve 10.51 (CH$_2$-*C*H$_3$). UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 224*, 260, 346 ve 423* (C_2H_5OH); 237, 271, 332 ve 406 (DMF).

Ligand (L$_3$): Renk: Sarı, Verim: %82, Erime noktası: 145 ^{o}C, Elementel Analiz ($C_{22}H_{21}BClNO_2$) (M.A: 378.0 g/mol) Hesaplanan (%): C, 69.96; H, 5.60; N, 3.71. Bulunan: C, 69.91; H, 5.54; N, 3.67. LC-MS (Scan ES^{+}): m/z = 378.0 [M]$^{+}$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3531-2413 υ(O-H····N), 3064 ve 3040 υ(Ar-CH), 2976-2875 υ(Alif-CH), 1644 υ(C=N), 1591-1481 υ(C=C), 1181 υ(B-O) ve 1178 υ(C-O). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm) = 13.12, 8.63 (s, 1H, *H*C=N), 7.74-6.72 (m, 13H, Ar-C*H*), 4.34 (s, 2H, Cl-C*H*$_2$), 3.55 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz, N-C*H*$_2$) ve 3.01 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz, O-C*H*$_2$). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ (ppm) = 160.29 (H*C*=N), 163.76, 136.33, 134.50, 133.19, 131.11, 130.43, 129.68, 128.76, 127.77, 123.99, 117.69 ve 115.68 (Ar-*C*H), 70.74 (N-*C*H$_2$), 57.88 (O-*C*H$_2$) ve 41.63 (Cl-*C*H$_2$). UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 220, 238*, 282 ve 381 (C_2H_5OH); 238, 251, 280 ve 382 (DMF).

3.2.2. Katyonik salen ligandların sentezi (L$_{1a-3a}$)

Katyonik salen ligandları **(L$_{1a-3a}$)** verilen yönteme göre sentezlendi (Şekil 3. 2). Ligand **(L$_1$)** (2.00 g, 6.50 mmol), ligand **(L$_2$)** (2.10 g, 6.50 mmol) ve ligand **(L$_3$)** (2.5 g, 6.50 mmol) ayrı ayrı reaksiyon balonlarında 50 ml toluen içinde çözündü. Bu balonların her birine trifenilfosfin (1.70 g, 6.50 mmol) geri soğutucu altında eklendi. Yine geri soğutucu altında sürekli karıştırma ile azot gazı atmosferinde 24 saat boyunca yuvarlak tabanlı (100 mL) bir reaksiyon balonuna bırakıldı. Daha sonra karışımlar soğutuldu ve 25 °C'de çökmeye bırakıldı ve her bir ligand üç kez dietil eter ve n-hekzan ile yıkandı, ardından 12 saat süreyle 60 °C'de vakumla kurutuldu ve saf katyonik salen ligandları **(L$_{1a-3a}$)** elde edildi.



Şekil 3. 2. Katyonik salen (L_{1a-3a}) ligandlarının sentezi

Spektroskopik sonuçlar:

Ligand (L_{1a}): Renk: Sarı, Verim: %79, Erime Noktası: 210 ^{o}C, Elementel Analiz ($C_{35}H_{40}ClN_2OP$) (M.A.: 571.0 g/mol) Hesaplanan (%): C, 73.60; H, 7.06; N, 4.91. Bulunan: C, 73.55; H, 7.01; N, 4.88. LC-MS (Scan ES$^+$): m/z = 571.0 $[M]^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3470-2368 υ(O-H···N), 3059 υ(Ar-CH), 2975-2819 υ(Alif-CH), 1633 υ(C=N), 1586-1437 υ(C=C) ve 1166 υ(C-O). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm) = 13.03, 8.68 (s, 1H, *H*C=N), 7.38-6.82 (m, 18H, Ar-C*H*), 3.94 (s, 2H, Cl-CH_2), 3.48 (s, 1H, N-C*H*), 2.26 (s, 1H, N*H*), 1.82 (d, 2H, *J* = 6.8 Hz, CH-CH_2), 1.71 (d, 2H, *J* = 6.8 Hz, CH-CH_2), 1.44 (s, 6H, C-CH_3) ve 1.15 (s, 6H, C-CH_3). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm) = 160.28 (H*C*=N), 159.66, 137.13, 133.78, 133.58, 131.86, 130.39, 129.33, 129.25, 129.18, 128.63, 125.74 ve 118.61 (Ar-*C*H), 57.76 (C-*C*H$_3$), 57.27 (N-*C*H), 56.40 (CH-*C*H$_2$), 42.41 (Cl-*C*H$_2$), 30.27 ve 25.08 (C-*C*H$_3$). ^{31}P-NMR (242.9 MHz, DMSO-d_6): δ(ppm) 25.51. UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 224, 256, 328 ve 415* (C_2H_5OH); 241, 270, 324 ve 421* (DMF).

Ligand (L_{2a}): Renk: Koyu kahverengi, Verim: %76, Erime Noktası: 95 ^{o}C, Elementel Analiz ($C_{36}H_{36}ClN_2OP$) (M.A: 579.0 g/mol) Hesaplanan (%): C, 74.66; H, 6.27; N, 4.84. Bulunan: C, 74.62; H, 6.23; N, 4.80. LC-MS (Scan ES$^+$): m/z = 579.0 $[M]^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3582-2546 υ(O-H···N), 3055 υ(Ar-CH), 2967-2872

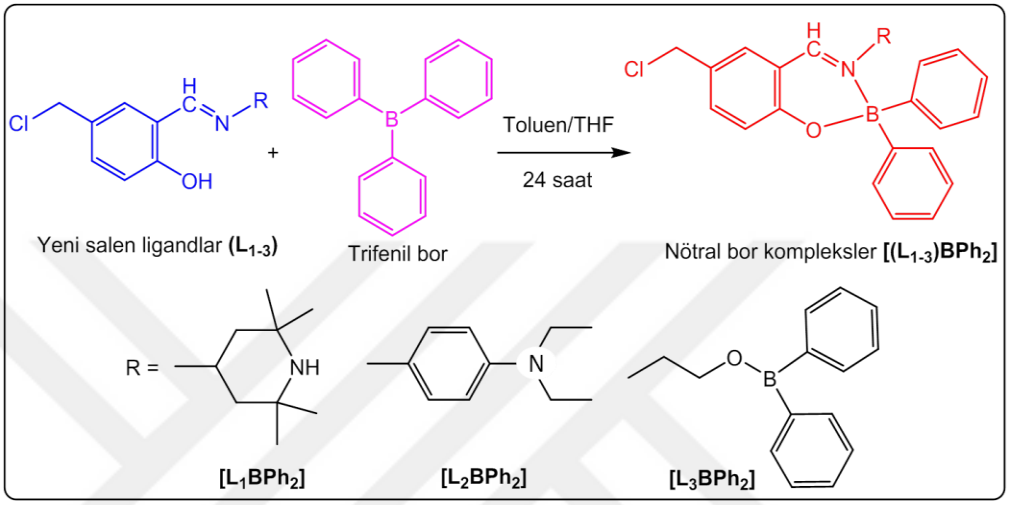
υ(Alif-CH), 1660 υ(C=N), 1610-1441 υ(C=C) ve 1182 υ(C-O). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm)= 13.72 (s, 1H, O*H*, D-değişebilir), 8.65 (s, 1H, *H*C=N), 8.02-6.68 (m, 22H, Ar-C*H*), 4.27 (s, 2H, Cl-CH_2), 3.41-3.38 (q, 4H, N-CH_2) ve 1.08 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz, CH_2-CH_3). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm)= 161.00 (H*C*=N), 161.10, 144.32, 138.71, 132.65, 132.49, 132.46, 131.96, 131.86, 129.25, 129.13, 118.06 ve 116.54 (Ar-*C*H), 59.12 (N-*C*H_2), 51.92 (Cl-*C*H_2) ve 10.51 (CH_2-*C*H_3). ^{31}P-NMR (242.9 MHz, DMSO-d_6): δ(ppm) 25.58. UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 223*, 268, 324* ve 403 (C_2H_5OH); 238, 274, 325 ve 408 (DMF).

Ligand (L$_{3a}$): Renk: Yeşil-sarı, Verim: %74, Erime Noktası: 120 ^{o}C, Elementel Analiz ($C_{40}H_{36}BClNO_2P$) (M.A: 640.0 g/mol) Hesaplanan (%): C, 75.07; H, 5.67; N, 2.19. Bulunan: C, 75.03; H, 5.63; N, 2.15. LC-MS (Scan ES^{+}): m/z = 640.0 $[M]^{+}$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3547-2419 υ(O-H···N), 3035 ve 3023 υ(Ar-CH), 2981-2875 υ(Alif-CH), 1649 υ(C=N), 1566-1459 υ(C=C), 1184 υ(B-O) ve 1180 υ(C-O). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm) = 13.23 (s, 1H, O*H*, D-değişebilir), 8.65 (s, 1H, *H*C=N), 8.02-6.68 (m, 28H, Ar-C*H*), 4.27 (s, 2H, Cl-CH_2), 3.63 (t, 2H, *J* = 7.0 Hz, N-CH_2) ve 2.94 (t, 2H, *J* = 7.0 Hz, O-CH_2). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm) = 159.13 (H*C*=N), 161.08, 136.21, 134.51, 133.22, 131.97, 131.87, 131.11, 130.43, 129.68, 129.27, 129.16, 128.76, 127.77, 124.00, 117.70 ve 115.67 (Ar-*C*H), 70.78 (N-*C*H_2), 57.89 (O-*C*H_2) ve 41.65 (Cl-*C*H_2). ^{31}P-NMR (242.9 MHz, DMSO-d_6): δ(ppm)= 22.66. UV-Vis (λ_{max}/(nm), *= omuz pik): 223, 240*, 281 ve 380 (C_2H_5OH); 234, 248, 279 ve 381 (DMF).

3.2.3. Nötral bor [(L$_{1-3}$)BPh$_2$] komplekslerinin sentezi

Yeni nötral bor **[(L$_{1-3}$)BPh$_2$]** kompleksleri, literatürde belirtilen prosedür kullanılarak sentezlenmiştir (Şekil 3. 3) (Kilic ve ark., 2014; Kotali ve ark., 2015). İlk olarak, 30 mL susuz toluen, nitrojen (N_2) gazı geçen üç boyunlu üç şişeye konuldu. Daha sonra bu çözeltilere 20 mL susuz tolüen içinde ligand **(L$_1$)** için 0.5 g, 1.62 mmol, ligand **(L$_2$)** için 0.5 g, 1.58 mmol ve ligand **(L$_3$)** için 0.5 mmol, 1.32 mmol ilave edildi. Oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Üç karışım ısıtıldı ve daha sonra her bir reaksiyon balonuna yavaş yavaş 0.5 g, 2.09 mmol trifenil boran (BPh_3)

eklendi ve karışımlar geri akış sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra karışımlar oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve çökelti süzüldü. Ürünler her biri ayrı ayrı n-hekzan ve dietil eter ile birkaç kez yıkandı. Katı ürün, bir $CHCl_3$/n-hekzan karışımında yeniden kristalleştirme ile saflaştırıldı ve hedef bileşikler iyi bir verimle elde edildi.



Şekil 3. 3. Nörtal bor komplekslerinin **[$(L_{1\text{-}3})BPh_2$]** sentezi

Spektroskopik sonuçlar:

[L_1BPh_2]: Renk: Sarı, Verim: %70, Erime Noktası: 210 ^oC, Elementel Analiz ($C_{29}H_{34}BClN_2O$) (M.A.: 473.0 g/mol) Hesaplanan (%): C, 66.11; H, 8.16; N, 9.07. Bulunan: C, 66.07; H, 8.11; N, 9.02. LC-MS (Scan ES^+): m/z= 512.0 $[M+K]^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3067 ve 3042 υ(Ar-CH), 2973-2826 υ(Alif-CH), 1602 υ(C=N), 1578-1484 υ(C=C), 1183 υ(B-O), 1179 υ(C-O), 1026 υ(B-N) ve 882 υ(B-Ph). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm)= 9.31 (s, 1H, H<u>C</u>=N), 7.99-6.70 (m, 13H, Ar-C<u>H</u>), 3.82 (s, 2H, Cl-C<u>H_2</u>), 3.56 (s, 1H, N-C<u>H</u>), 1.93 (s, 1H, N<u>H</u>), 1.62 (d, 4H, *J* = 6.4 Hz, CH-C<u>H_2</u>), 1.44 (s, 6H, C-C<u>H_3</u>) ve 0.98 (s, 6H, C-C<u>H_3</u>). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm)= 157.77 (H<u>C</u>=N), 158.26, 135.61, 134.50, 133.34, 131.11, 130.44, 129.79, 129.67, 129.38, 129.23, 128.77, 128.62, 127.78, 127.48, 127.14, 124.00, 119.22 ve 115.67 (Ar-<u>C</u>H), 57.71 (C-<u>C</u>H_3), 57.13 (N-<u>C</u>H), 56.62 (CH-<u>C</u>H_2), 42.33 (Cl-<u>C</u>H_2), 30.21 ve 24.99 (C-<u>C</u>H_3). ^{11}B NMR (DMSO-d_6, 192.5 MHz, 23 ^oC), δ(ppm)= 28.85.

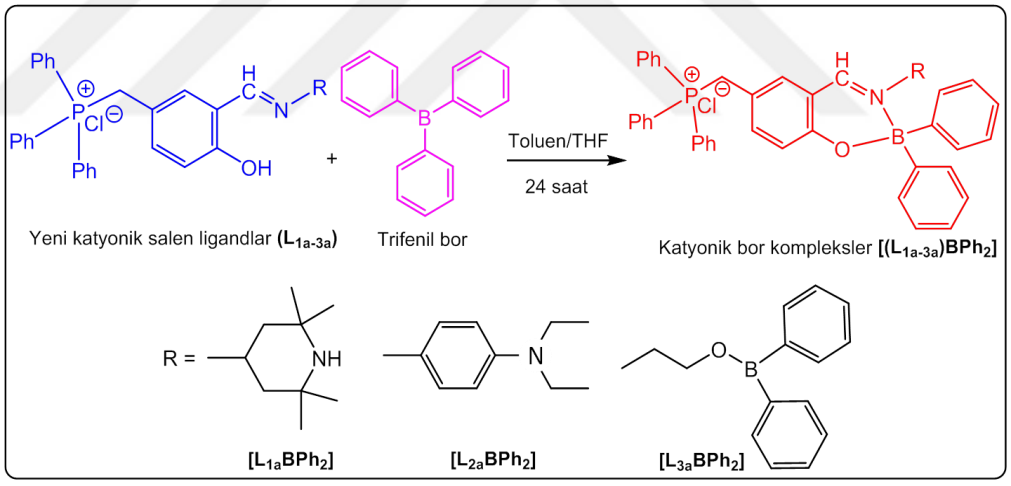
UV-Vis (λ_{max}/(nm), *= omuz pik): 221, 241*, 281 ve 391 (C_2H_5OH); 238, 251, 276 ve 384 (DMF).

[L_2BPh_2]: Renk: Koyu kahverengi. Verim : %68, Erime Noktası: 160 ^oC, Elementel Analiz ($C_{30}H_{30}BClN_2O$) (M.A: 481.0 g/mol) Hesaplanan (%): C, 74.94; H, 6.29; N, 5.83 Bulunan: C, 74.90; H, 6.24; N, 5.80. LC-MS (Scan ES^+): m/z = 482.0 $[M+H]^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3070 ve 3048 υ(Ar-CH), 2976-2856 υ(Alif-CH), 1611 υ(C=N), 1568-1467 υ(C=C), 1192 υ(B-O), 1181 υ(C-O), 1021 υ(B-N) ve 883 υ(B-Ph). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm)= 8.92 (s, 1H, H<u>C</u>=N), 7.74-6.54 (m, 17H, Ar-C<u>H</u>), 4.21 (s, 2H, Cl-C<u>H_2</u>), 3.04 (q, 2H, N-C<u>H_2</u>) ve 0.96 (s, 6H, CH_2-C<u>H_3</u>). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm)= 159.62 (H<u>C</u>=N), 162.05, 142.10, 139.85, 134.94, 134.47, 130.67, 130.51, 124.48, 121.38, 115.91 ve 113.28 (Ar-<u>C</u>H), 53.68 (N-<u>C</u>H_2), 48.81 (Cl-<u>C</u>H_2) ve 10.49 (CH_2-<u>C</u>H_3). ^{11}B NMR (DMSO-d_6, 192.5 MHz, 23 ^oC) δ(ppm): 28.76. UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 218, 261, 378 ve 397 (C_2H_5OH); 236, 269, 330* ve 414 (DMF).

[L_3BPh_2]: Renk: Kahve rengi, Verim: %72, Erime Noktası: 96 ^oC, Elementel Analiz ($C_{34}H_{30}B_2ClNO_2$) (M.A.: 542.0 g/mol) Hesaplanan (%): C, 75.39; H, 5.58; N, 2.59. Bulunan: C, 75.35; H, 5.53; N, 2.55. LC-MS (Scan ES^+): m/z = 565.0 $[M+Na]^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3067 ve 3041 υ(Ar-CH), 2971-2882 υ(Alif-CH), 1624 υ(C=N), 1597-1486 υ(C=C), 1183 ve 1168 υ(B-O), 1175 υ(C-O), 1027 υ(B-N) ve 883 υ(B-Ph). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm) = 9.30 (s, 1H, H<u>C</u>=N), 7.98-6.49 (m, 23H, Ar-C<u>H</u>), 4.36 (s, 2H, Cl-C<u>H_2</u>), 3.58 (t, 2H, *J* = 7.0 Hz, N-C<u>H_2</u>) ve 3.46 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz, O-C<u>H_2</u>). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ (ppm) = 158.03 (H<u>C</u>=N), 161.08, 136.35, 134.49, 133.23, 131.11, 130.42, 129.79, 129.68, 129.37, 128.76, 128.65, 128.50, 127.77, 127.24, 124.00, 119.86, 117.66 ve 115.66 (Ar-<u>C</u>H), 65.73 (N-<u>C</u>H_2), 57.87 (O-<u>C</u>H_2) ve 41.62 (Cl-<u>C</u>H_2). ^{11}B NMR (DMSO-d_6, 192.5 MHz, 23 ^oC), δ(ppm): 29.29 ve 20.01 UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 221, 242*, 284 ve 383 (C_2H_5OH); 236, 253, 276 ve 377 (DMF).

3.2.4. Katyonik bor $[(L_{1a-3a})BPh_2]$ komplekslerinin sentezi

Yeni katyonik bor kompleksleri **$[(L_{1a-3a})BPh_2]$**, literatürde belirtilen prosedüre bağlı olarak sentezlenmiştir (Şekil 3. 4) (Kilic ve ark., 2014; Kotali ve ark., 2015). İlk olarak 25 mL susuz toluen, azot (N_2) gazı geçecek şekilde ayarlanmış üç boyunlu üç reaksiyon balonuna konuldu. Daha sonra bu balonlara, **$[L_{1a}BPh_2]$** kompleksi için 0.30 g, 0.63 mmol, **$[L_{2a}BPh_2]$** kompleksi için 0.30 g, 0.62 mmol ve **$[L_{3a}BPh_2]$** kompleksi için 0.30 g, 0.55 mmol ilgili ligandlar ilave edildive oda sıcaklığında 50 dakika karıştırıldı. Her üç karışım ısıtıldı ve daha sonra her bir reaksiyon balonuna yavaş yavaş trifenil boran (BPh_3) (0.20 g, 0.84 mmol) eklendi. Bu karışımlar geri soğutucu sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Sonra çökelek süzüldü ve hedef kompleksler birbiri ardına n-hekzan ve dietil eter ile birkaç kez yıkandı. Katı ürün, bir CH_2Cl_2/n-hekzan karışımında yeniden kristalleştirme ile saflaştırıldı ve saf bileşikler iyi bir verimle elde edildi.



Şekil 3. 4. Katyonik bor komplekslerinin **$[L_{(1a-3a)}BPh_2]$**sentezi

Spektroskopik sonuçlar:

$[L_{1a}BPh_2]$: Renk: Sarı, Verim: %65, Erime Noktası: 245 ^oC, Elementel Analiz ($C_{47}H_{49}BClN_2OP$) (M.A.: 735.0 g/mol) Hesaplanan (%): C, 76.79; H, 6.72; N, 3.81. Bulunan: C, 76.75; H, 6.68; N, 3.78. LC-MS (Scan ES^+): m/z = 758.0 $[M+Na]^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3069 υ(Ar-CH), 2990-2885 υ(Alif-CH), 1628

υ(C=N), 1586-1485 υ(C=C), 1185 υ(B-O), 1180 υ(C-O), 1028 υ(B-N) ve 881 υ(B-Ph). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm) = 8.81 (s, 1H, H̲C=N), 7.98-6.48 (m, 28H, Ar-C̲H), 4.06 (s, 2H, Cl-C̲H$_2$), 3.61 (s, 1H, N-C̲H), 1.68 (d, 2H, *J* = 6.4 Hz, CH-C̲H$_2$), 1.45 (d, 2H, *J* = 6.4 Hz, CH-C̲H$_2$), 1.35 (s, 1H, N̲H), 1.01 (s, 6H, C-C̲H$_3$) ve 0.92 (s, 6H, C-C̲H$_3$). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ (ppm) = 159.87 (H̲C=N), 159.38, 142.86, 138.52, 134.50, 133.68, 132.65, 132.48, 131.98, 131.88, 131.11, 130.44, 129.79, 129.69, 129.27, 129.15, 128.77, 128.65, 127.78, 123.99, 119.22 ve 115.67 (Ar-C̲H), 57.83 (C-C̲H$_3$), 56.65 (N-C̲H), 56.55 (CH-C̲H$_2$), 42.41 (Cl-C̲H$_2$), 30.21 ve 24.98 (C-C̲H$_3$). ^{31}P-NMR (242.9 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) 25.53. ^{11}B NMR (DMSO-d_6, 192.5 MHz, 23 ^{o}C) δ(ppm): 28.85. UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 221, 245*, 286 ve 392 (C_2H_5OH); 242, 265, 284 ve 386 (DMF).

[L$_{2a}$BPh$_2$]: Renk: Açık kahverengi, Verim: %66, Erime Noktası: 90 ^{o}C, Elementel Analiz ($C_{48}H_{45}BClN_2OP$) (M.A.: 743.0 g/mol) Hesaplanan (%): C, 77.58; H, 6.10; N, 3.77. Bulunan: C, 77.54; H, 6.06; N, 3.71. LC-MS (Scan ES$^+$): m/z = 766.0 $[M+Na]^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3051 υ(Ar-CH), 2965-2866 υ(Alif-CH), 1615 υ(C=N), 1556-1442 υ(C=C), 1191 υ(B-O), 1180 υ(C-O), 1024 υ(B-N) ve 883 υ(B-Ph). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm) = 8.35 (s, 1H, H̲C=N), 8.04-6.53 (m, 32H, Ar-C̲H), 4.82 (s, 2H, Cl-C̲H$_2$), 2.91-2.82 (q, 4H, N-C̲H$_2$) ve 1.12 (t, 6H, *J* = 7.2 Hz, CH$_2$-C̲H$_3$). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm) = 161.23 (H̲C=N), 159.82, 141.73, 138.80, 134.95, 134.47, 132.61, 131.96, 131.86, 130.51, 129.83, 129.31, 129.19, 127.83, 122.59, 118.79, 118.25 ve 116.24 (Ar-C̲H), 59.38 (N-C̲H$_2$), 51.90 (Cl-C̲H$_2$) ve 11.53 (CH$_2$-C̲H$_3$). ^{31}P-NMR (242.9 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) 26.30. ^{11}B NMR (DMSO-d_6, 192.5 MHz, 23 ^{o}C, δ ppm): 28.61. UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 224*, 265 ve 408 (C_2H_5OH); 241, 269 ve 406 (DMF).

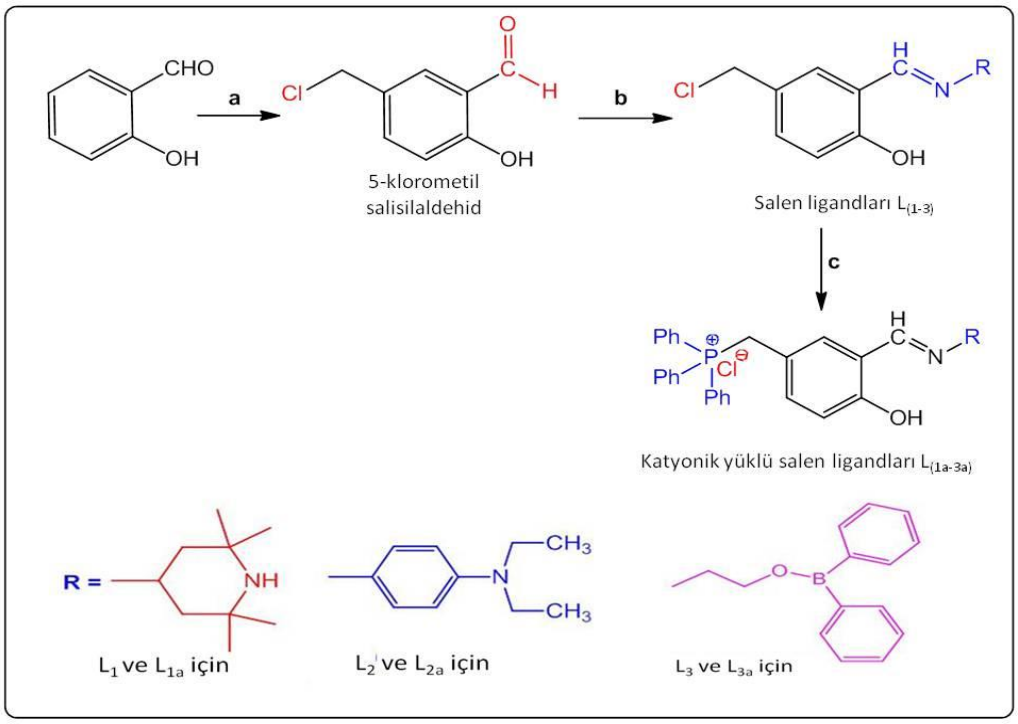
[L$_{3a}$BPh$_2$]: Renk: Kirli beyaz, Verim: (%)68, Erime Noktası.: 105 ^{o}C, Elementel Analiz ($C_{52}H_{45}B_2ClNO_2P$) (M.A.: 804.0 g/mol) Hesaplanan (%): C, 77.68; H, 5.64; N, 1.74. Bulunan: C, 77.64; H, 5.59; N, 1.70. LC-MS (Scan ES$^+$): m/z = 844.0 $[M+K+H]^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3023 υ(Ar-CH), 2963-2836 υ(Alif-CH), 1635 υ(C=N), 1580-1473 υ(C=C), 1186 ve 1163 υ(B-O), 1177 υ(C-O), 1031 υ(B-N), ve 882 υ(B-Ph). ^{1}H-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm) = 8.62 (s, 1H, H̲C=N), 7.91-6.82 (m,

38H, Ar-C*H*), 4.28 (s, 2H, Cl-CH_2), 3.56 (t, 2H, *J* = 5.2 Hz, N-CH_2) ve 2.85-2.78 (q, 2H, O-CH_2). ^{13}C-NMR (DMSO-d_6): δ(ppm) = 159.18 (H*C*=N), 161.16, 144.35, 136.28, 135.52, 135.08, 134.50, 134.42, 133.71, 132.05, 131.98, 131.18, 130.63, 130.51, 130.43, 129.69, 129.18, 128.65, 127.77, 123.99, 118.46, 116.87 ve 112.76 (Ar-*C*H), 70.74 (N-*C*H_2), 57.90 (O-*C*H_2) ve 41.64 (Cl-*C*H_2). ^{31}P-NMR (242.9 MHz, DMSO-d_6): δ(ppm) 22.61. ^{11}B NMR (DMSO-d_6, 192.5 MHz, 23 ^{o}C) δ(ppm): 29.06 ve 19.58. UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 219, 243*, 278 ve 376 (C_2H_5OH); 236, 250, 276 ve 374 (DMF).

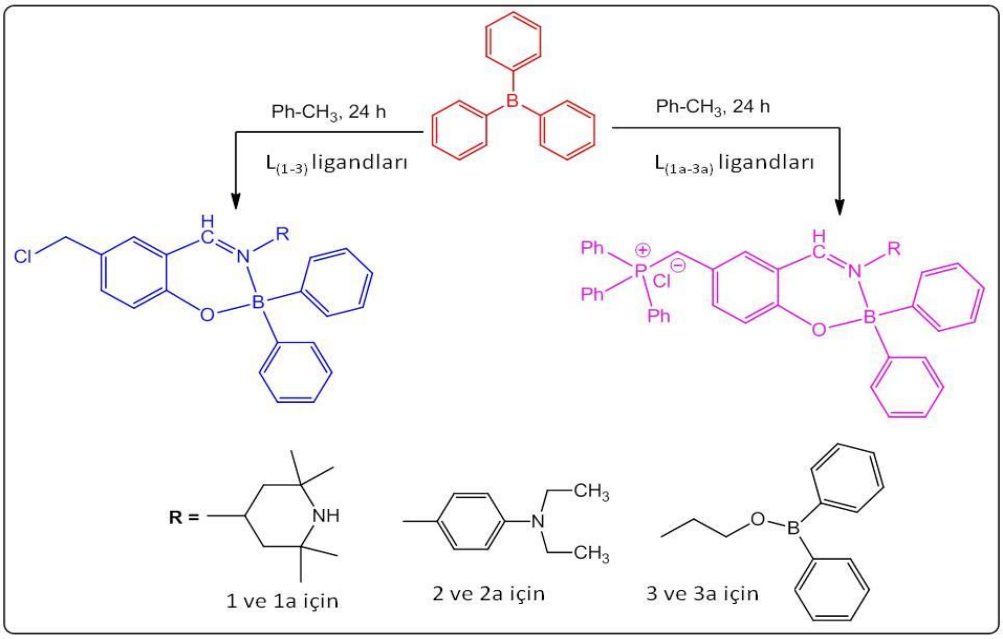
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

Başlangıçta bir dizi yeni nötral salen ligandı **(L_{1-3})**, 5-klorometil salisilaldehit ile farklı primer aminlerin EtOH içinde geri soğutucu altında, şekil 4.1'de gösterildiği gibi %81-84'lük bir verimle elde edildi. Nötral salen ligandlarının **(L_{1-3})** karakterizasyonundan sonra, bu nötral ligandlar katyonik salen ligandlarının **(L_{1a-3a})** sentezinde kullanıldı. Katyonik salen ligandlar %79'a varan bir verimle sentezlendi. Daha sonra, şekil 4. 2.'de gösterildiği gibi, nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ve karşılık gelen katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** kompleksleri nötral salen ligandlarından **(L_{1-3})** ve katyonik salen ligandların **(L_{1a-3a})** toluen içinde 24 saat süresince geri soğutucu altında kaynatılması sonucunda %65-72 verim aralığında elde edildi. Burada sentezlenen salen ligand ve bunarın bor kompleskleri yaygın olarak kullanılan polar organik çözücüler içinde iyi çözündüğü belirlendi. Nötral/katyonik salen ligandları ve bunların bor kompleksleri, NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P ve ^{11}B), FT-IR, UV-Vis, TGA-DTA, LC-MS spektroskopisi gibi spektroskopik ve analitik teknikler, erime noktası analizi ve mikroanaliz kullanılarak tam olarak karakterize edildi. Tüm bileşiklerin elde edilen spektroskopik sonuçları önerilen yapılarla tutarlı olduğu belirlendi. Ayrıca, tüm salen bazlı ligandların ve bunların nötral/katyonik bor komplekslerinin element kompozisyonları belirlendi ve sonuçlar hedef ürünlerin sentezlendiğini gösterdi. Ayrıca tüm spektroskopik veriler, bor merkezine koordine olan salen ligandların imin azot ve fenolik oksijenin atomu ile bor merkezine bağlandığını göstermiştir.



Şekil 4. 1. Nötral salen **(L_{1-3})** ve katyonik salen **(L_{1a-3a})** ligandlarının sentezi: **(a)** HCl konsantre, CH_2O (37%); **(b)** R-NH_2, EtOH, geri soğutucu ve HCOOH; **(c)** PPh_3, Ph-CH_3, geri soğutucu, 24 saat



Şekil 4. 2. Nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ve katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** komplekslerinin sentezi.

4.2. Ligand ve Bor Komplekslerinin Spektroskopik Özellikleri

FT-IR spektrumları, nötral salen ligandları **(L_{1-3})**, katyonik salen ligandların **(L_{1a-3a})** ve bunların nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ve katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** kompleksleri ile önerilen yapılarını açıklamak için kullanılmıştır. Bu ligandlar ve onların bor kompleksleri, deneysel kısımda ve Ek Şekil 1.1-1.4'te gösterilen FT-IR spektrumunda pek çok pik sergilemiştir. 3582-2347 cm^{-1} aralığındaki çok geniş bantlar, nötral/katyonik salen ligandlarındaki moleküller arası H-bağlarının υ(OH···N) gerilme titreşimlerine karşılık gelir ve bunlar beklendiği gibi nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ve katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** komplekslerinin FT-IR spektrumlarında kaybolduğu belirlendi. Buna ek olarak, serbest salen ligandlarının FT-IR spektrumu, 1660-1630 cm^{-1} (Kumar ve Ramesh, 2005; Taş ve ark., 2008) aralığında karakteristik azometin υ(-N=CH-) pikini gösterirken, bor-koordine azometin υ(-HC)=N-BPh_2) gerilme titreşimleri, 1635-1602 cm^{-1} bölgesinde gözlemlenmiş olup, bu sonuçlara göre bor merkezi ile salen ligandlar arasında bir kompleksleşmenin meydana geldiğini göstermektedir. Ayrıca, 1186-1178 cm^{-1} aralığında gözlenen zayıf pik, nötral/katyonik salen **(L_{1-3})** ve **(L_{1a-3a})** ligandların fenolik (C-O) gerilmesine bağlanabilir. Bu gerilme bandı bor ile olan kompleksleşmede sırasıyla 1181-1175 cm^{-1} aralığında daha düşük bir frekansa kaymıştır. Bu sonuçlar, nötral/katyonik salen ligandlarının bor merkezine salen ligandların azot ve fenolik oksijen atomu ile bağlandığını ve nötral/katyonik bor komplekslerinin oluşumunu doğrulamaktadır. Ayrıca, nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ve katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** komplekslerinin FT-IR spektroskopik çalışmalarında sırasıyla υ(B-O) için 1192-1183 cm^{-1} υ(B-N) için 1031-1021 cm^{-1} ve υ(B-Ph) için 883-881 cm^{-1} aralıklarında yeni karakteristik pikler ortaya çıkmıştır. Gözlemlenen bu yeni karakteristik piklerde nörtal ve katyonik bor komplekslerinin sentezlendiğini göstermektedir. Bununla birlikte, elde edilen tüm sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür (Nieto ve ark., 2012, Kilic ve ark., 2011).

Sentezlenen nötral salen ligandları **(L_{1-3})**, katyonik salen ligandların **(L_{1a-3a})** ve bunların nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ve katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** kompleksleri yapıları aydınlatmak için DMSO-d_6 çözücüsünde ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P ve ^{11}B NMR analizleri yapıldı

ve elde edilen tüm NMR sonuçları önerilen yapılarla iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür (Ek Şekil 2.1-2.24). Nötral salen ligandları **(L_{1-3})** ve katyonik salen ligandlarının **(L_{1a-3a})** ^{1}H NMR spektrumları detaylı incelendiği zaman, döteryumlu su ile kaybolan fenolik-O*H* grubuna ait kimyasal kayma değerleri 13.72-12.92 ppm aralığında gözlenmiştir. Nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ve katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** komplekslerinde ise kompleksleşmeden dolayı fenolik-O*H* grubuna ait proton sinyallerinin gözlenmemiştir. Bu sonuç, bor komplekslerinin sentezlendiğini ve kompleksleşmenin fenolik oksijen atomu üzerinde olduğunu göstermektedir (Frath ve ark., 2011; Kubota ve ark., 2012). Bununla birlikte önemli bir diğer karakteristik kimyasal kayma değeri ise, azometin (CH=N) protonlarının kimyasal kayması olup, nötral ve katyonik salen ligandları için bu rezonanslar 8.68-8.11 ppm aralığında iken, nötral ve katyonik bor kompleksleri için bu kimyasal kaymalar 9.31-8.35 ppm aralığında gözlemlenmiştir (Ibarra-Rodriguez ve ark., 2017). Bu sonuçlar, serbest salen ligandlarının, bor bileşiklerindeki bor merkezine bağlandığını ve beklendiği gibi, kompleksleşmeye bağlı (CH=N) rezonansında gözle görülür bir kimyasal kaymanın gözlendiğini göstermektedir. Bununla birlikte, DMSO-d_6 içinde alınan ve alifatik gruplara ait ^{1}H NMR kimyasal kayma değerleri de hedeflenen tüm bileşiklerin oluşmasını desteklediği için, önerilen yapılar ile iyi bir uyum içinde uygun NMR pikleri vermiştir. Ayrıca deneysel kısımda ve Ek Şekil 2.1-2.12'de verilen diğer gruplara ait spektrumlar incelendiğinde, nötral salen **(L_{1-3})** ve katyonik salen **(L_{1a-3a})** ligandları be bu ligandların nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ve katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** komplekslerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir. Ayrıca, sentezlenen bileşiklerin ^{13}C NMR analizleri yapılmış olup, ^{1}H NMR spektrumlarına benzer olarak hedef bileşiklerin sentezlendiğini göstermektedir ve ^{13}C NMR piklerinin kimyasal kaymaları, salen ligandların ve bunların bor komplekslerinin oluştuğunu desteklemektedir. ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde (bkz. Ek Şekil 2.1-2.12), salen bazlı ligandlar ve bunlara karşılık gelen nötral ve katyonik bor kompleksleri, çevredeki grupların elektron alıcı/elektron verici doğaları nedeniyle farklı karbon pikleri ve farklı kimyasal kaymalar göstermişlerdir. ^{13}C NMR spektrumları göre, bor komplekslerinin oluştuğunu gösteren en spesifik kanıt nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ve katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** komplekslerinin azometin karbon (*C*H=N) sinyallerinin salen bazlı ligandlara (δ= 165.82-158.27 ppm

aralığında) göre daha düşük frekanslara (δ= 161.23-158.03 ppm aralığında) kaymasıdır. Aromatik (Ar-*C*H) karbonlarının kimyasal kayması, sırasıyla nötral salen ligandları **(L_{1-3})** ve katyonik salen ligandları **(L_{1a-3a})** için 163.76-113.23 ppm, nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ve katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** kompleksleri için 162.05-112.766 ppm aralığında görüldü. Tüm bileşiklerin diğer karakteristik karbon pikleri, 70.78-10.49 ppm aralığında gözlenmiştir. Bu değerlerin beklenen yapılar ile iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür. ^{1}H ve ^{13}C NMR analizlerine ek olarak, nötral ve katyonik BPh_2 komplekslerinin oluşumunu göstermek için ^{31}P ve ^{11}B NMR analizleri de gerçekleştirilmiştir. Katyonik salen ligandların **(L_{1a-3a})** ve karşılık gelen katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** komplekslerin ^{31}P NMR spektrumları incelendiğinde, katyonik salen ligandları için δ= 25.58-22.66 ppm aralığında bulunan fosfor rezonansları katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** kompleksleri için δ= 26.30-22.61 ppm aralığında gözlendi (Miao ve ark., 2008). Her bileşiğin fosfor atomu için benzer kimyasal çevreleri nedeniyle (Ek Şekil 2.13-2.18) ^{31}P NMR spektrumları için elde edilen sonuçlar katyonik tip bileşikler için önerilen yapıların oluşumunu desteklemektedir. Ayrıca, nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ve katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** komplekslerinin ^{11}B NMR spektrumlarında (Ek Şekil 2.19-2.24), karakteristik bor sinyalleri 29.29-28,64 ppm aralığında geniş singlet pikler olarak gözlenmiştir. Bu sonuçlar nötral/katyonik bor komplekslerinin oluşumunu desteklemektedir. Ayrıca, **[L_3BPh_2]** ve **[$L_{3a}BPh_2$]** kompleksleride farklı olarak 20.01 ve 19.58 ppm de yeni bor sinyalleri tespit edilmiştir. Tespit edilen bu yeni bor sinyalleri salen **(L_3 ve L_{3a})** ligandları kaynaklı olduğu belirlenmiştir.

Sentezlenen yeni nötral/katyonik salen ligandları ile bu ligandların nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ve katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** komplekslerinin UV-Vis absorpsiyon ölçümleri EtOH ve DMF (2.10^{-5}-2.10^{-7} M) çözücülerinde ve 25 ^{o}C'de değerlendirildi. Elde edilen elektronik geçişlerin sonuçları deneysel bölüm ve Ek Şekil 3.1-3.4 de verilmiştir. Elde edilen salen ligandları ve bu ligandların bor kompleksleri EtOH ve DMF çözücülerindeki absorpsiyon bandları benzer özellikler göstermiş olup, en belirgin absorpsiyon bantları muhtemelen bor atomunun koordinasyonu ve π-konjuge sisteme sahip ligandların elektronik geçişleri ile açıklanabilir (Más-Montoya ve ark., 2016). Sırasıyla, EtOH ve DMF'deki 218-328 ve 236-332 nm aralığındaki

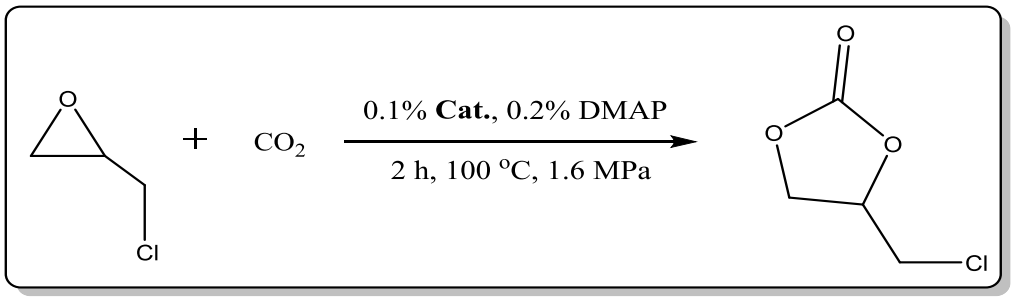
absorpsiyon bantları, aromatik halkanın ve azometinin (CH=N) biriminin ligandlar ve ligandlar arası $\pi \rightarrow \pi^*$ elektron geçişinden kaynaklandığı söylenebilir. Daha sonra, $n \rightarrow \pi^*$ geçişi için, EtOH ve DMF'de sırasıyla 376-423 ve 374-421 nm aralığında elektronik geçişler gözlemlenmiştir (Cheng ve ark., 2013).

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapılarını detaylı olarak aydınlatmak için nötral salen ligandları **(L_{1-3})** ile katyonik salen ligandlarının **(L_{1a-3a})** ve bunların nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ile katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** komplekslerinin deneysel molekül ağırlıklarını belirlemek için LC-MS spektroskopisi kullanıldı (Ek Şekil 4.1-4.12). LC-MS spektrumları incelendiğinde elde edilen tüm bileşiklerin beklenen yapılarla uyumlu olduğu görülmüştür. Elde edilen LC-MS spektroskopik sonuçlar, beklenen izotop dağılımı ve fragmentasyon iyonlarını göstermektedir. Nötral salen ligandları **(L_{1-3})** ve katyonik salen ligandları **(L_{1a-3a})** için LC-MS spektrumları sırasıyla moleküler iyon piklerine karşılık gelen pikler açıkça ortaya çıkmıştır. Ligand **(L_1)** için m/z = 309.0 [M], ligand **(L_2)** için m/z= 353.0, $[M+2NH_4]^+$, ligand **(L_3)** için m/z= 378.0 $[M]^+$, ligand **(L_{1a})** için m/z = 571.0 [M], ligand **(L_{2a})** için, m/z= 579.0 $[M]^+$ ve ligand **(L_{3a})** için m/z = 640.0 $[M]^+$ olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca bu salen ligandlara karşılık gelen nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ve katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** komplekslerinin LC-MS spektrumları incelendiğinde (Ek Şekil 4.1-4.12 ile Materyal ve Yöntem Bölümü), moleküler iyon piklerine karşılık gelen gelen piklerin var olduğu tespit edildi. Elde edilen LC-MS sonuçlarına göre, hedeflenen salen ligandlar ve bu ligandların nötral ve katyonik dört koordineli bor bileşiklerinin oluştuğunu desteklemektedir.

Bor komplekslerinin termal özellikleri diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile çalışılmıştır. 10 ^oC/dak ısıtma hızında 30-800 °C aralığındaki sonuçlar Ek Şekil 5.1-5.7 de gösterilmiştir. TGA-DTA sonuçları incelendiğinde, sentezlenen salen bazlı ligandlar ve bunların nötral ile katyonik bor komplekslerinin farklı bozunma davranışlarında ve ayrışma sıcaklığında kararlı olduğunu göstermiştir.

4.3. Nötral ve Katyonik Bor Komplekslerinin Katalitik Özellikleri

Epiklorohidrin (ECH) ve CO_2'den elde edilen 4- (klorometil) -l, 3-dioksolan-2-on (ECHC) sentezi, atom-ekonomik bir işlemdir (Şekil 4. 3). İlk katalitik deneyler, önceki çalışmalarda kullanılan reaksiyon koşulları referans alınarak çalışıldı (Kilic ve ark 2014a; Kilic ve ark., 2014b; Kilic ve ark., 2014c). Bu çalışmamızın konusu olan üç tane nötral bor **[$(L_{1\text{-}3})BPh_2$]** ve üç tane katyonik bor **[$(L_{1a\text{-}3a})BPh_2$]** kompleksleri, ECHC oluşturmak üzere ECH ve karbon dioksitin birleşme reaksiyonu aynı reaksiyon koşulları altında gerçekleştirilmiştir (katalizör %0.1 **[$(L_{1\text{-}3})BPh_2$]** veya **[$(L_{1a\text{-}3a})BPh_2$],** 1.6 MPa CO_2 basıncı, 100 °C ve 2 saat) ve karşılık gelen sonuçlar Çizelge 4.1 ve Şekil 4. 4.'de verilmiştir. Bu çalışmada hazırlanan nörtal **[$(L_{1\text{-}3})BPh_2$]** ve katyonik **[$(L_{1a\text{-}3a})BPh_2$]** bor kompleksleri ve bir yardımcı katalizör olarak 4-dimetilamino piridin (DMAP) ile birlikte kullanıldığında substrat ve çözücü olarak görev yapan ECH kullanılarak CO_2'nin ECHC'ye dönüştürülmesi için yüksek katalitik aktivite ve seçicilik gösterdiği belirlendi. Katalitik denemelerde tek başına **[$L_{2a}BPh_2$]** katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen, ECHC verimi sadece %54,2 iken, tek başına DMAP kullanıldığı zaman verim %5 olduğu görüldü. İlginç bir şekilde aynı katalitik koşullarda **[$L_{2a}BPh_2$]** ve DMAP'nin kombinasyonunda ECHC'nin veriminin %96,4 olduğu görüldü. (Çizelge 4. 1 ve Şekil 4. 4). Bu sonuç, katalizör sisteminin bu dönüşüm reaksiyonuna olumlu etkisi olduğunu açıkça göstermektedir. Ayrıca, katyonik bor **[$(L_{1a\text{-}3a})BPh_2$]** kompleksleri, nötral bor **[$(L_{1\text{-}3})BPh_2$]** komplekslerine göre daha yüksek verimler vermiştir (Çizelge 4. 1 ve Şekil 4. 4). Sonuç olarak, **[$L_{2a}BPh_2$]** bor kompleksi ve DMAP, CO_2 ve Epiklorhidrin (ECH) reaksiyonu sonucu karşılık gelen halkalı karbonat oluşumu için en iyi katalitik aktiviteye (%96.4) ve seçiciliğe (%99.9) sahip olduğu görülmüştür (Çizelge 4.1 ve Şekil 4.4).

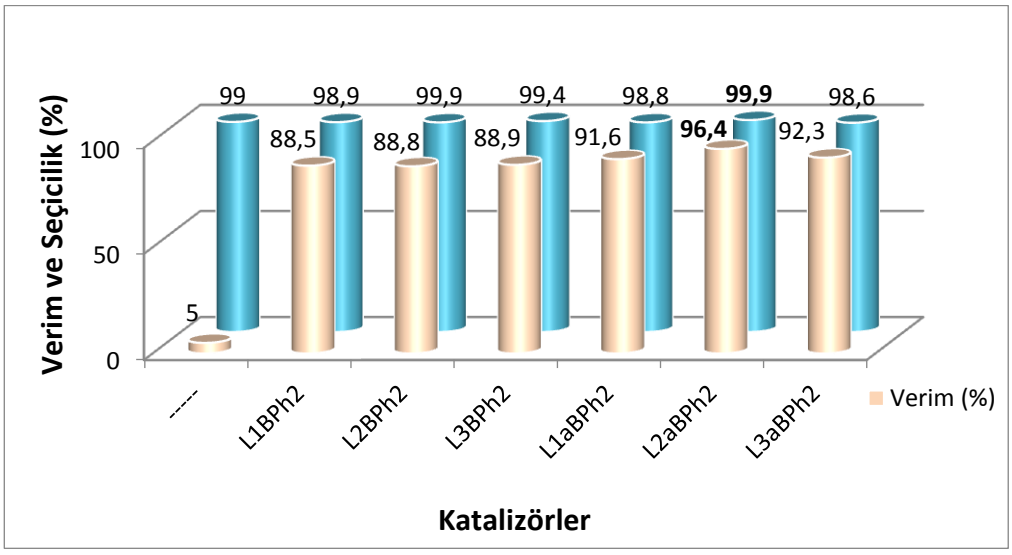


Şekil 4. 3. Nötral ve katyonik bor komplekslerinin epoksit ve CO_2'nin halkalı karbonatlara dönüşmesi reaksiyonu

Çizelge 4. 1. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşüm reaksiyonunda nötral ve katyonik bor komplekslerinin katalitik etkisi

Sıra	Kat.	Verim (%)	Seçicilik (%)	TON	TOF (h^{-1})
1	-----	5,00	99,0	50	25
2	**L_1BPh_2**	88,5	98,9	885	443
3	**L_2BPh_2**	88,2	98,8	882	441
4	**L_3BPh_2**	88,9	99,4	889	445
5	**$L_{1a}BPh_2$**	91,6	98,8	916	458
6	**$L_{2a}BPh_2$**	96,4	99,9	964	482
7	**$L_{3a}BPh_2$**	92,3	98,6	923	462

Reaksiyon şartları: Katalizör ($4.5x10^{-5}$ mol); epiklorhidrin ($4.5x10^{-2}$ mol); DMAP ($9x10^{-5}$ mol); 1,6 MPa CO_2 gazı, 2 saat ve 100 ºC

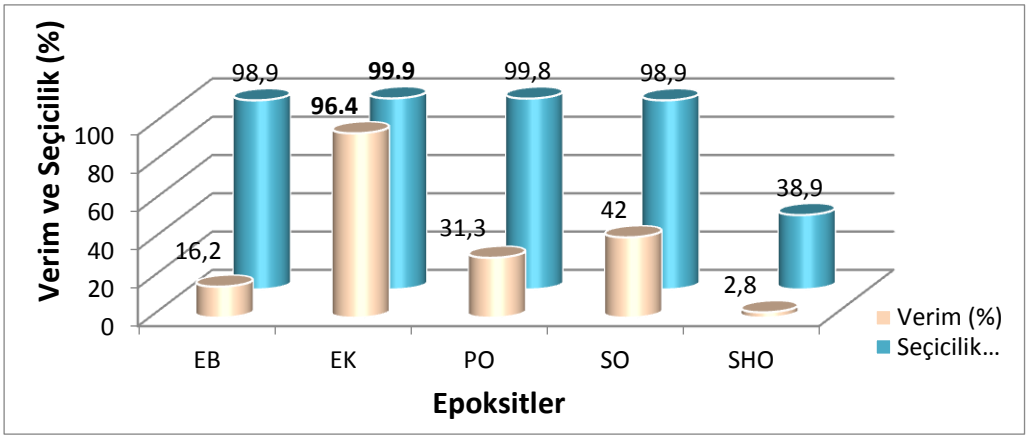


Şekil 4. 4. Epiklorhidrinin ilgili halkalı karbonata dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri

Kompleks **[$L_{2a}BPh_2$]** yüksek katalitik performans gösterdikten sonra, **[$L_{2a}BPh_2$]** katalizörü için reaksiyon parametrelerinin (epoksit, baz, süre, sıcaklık ve CO_2 basıncı) etkisi araştırılmıştır. Başlangıçta, katalizör **[$L_{2a}BPh_2$]**'nin verimliliğini ve genel uygulanabilirliğini incelemek için, en uygun tepkime koşulları altında farklı epoksitler ile CO_2'nin siklokatılma reaksiyonu 100 °C, 2 saat, DMAP ve 1.6 MPa'da gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4. 5'te verilmiştir. Daha sonra reaksiyonun gerçekleşmesi için en uygun şartları araştırmak için optimizasyon çalışmaları yapılmıştır.

4.3.1. [$L_{2a}BPh_2$]'ün katalitik etkinliğinin farklı epoksitlerin halkalı karbonatlara dönüşümüne etkisi

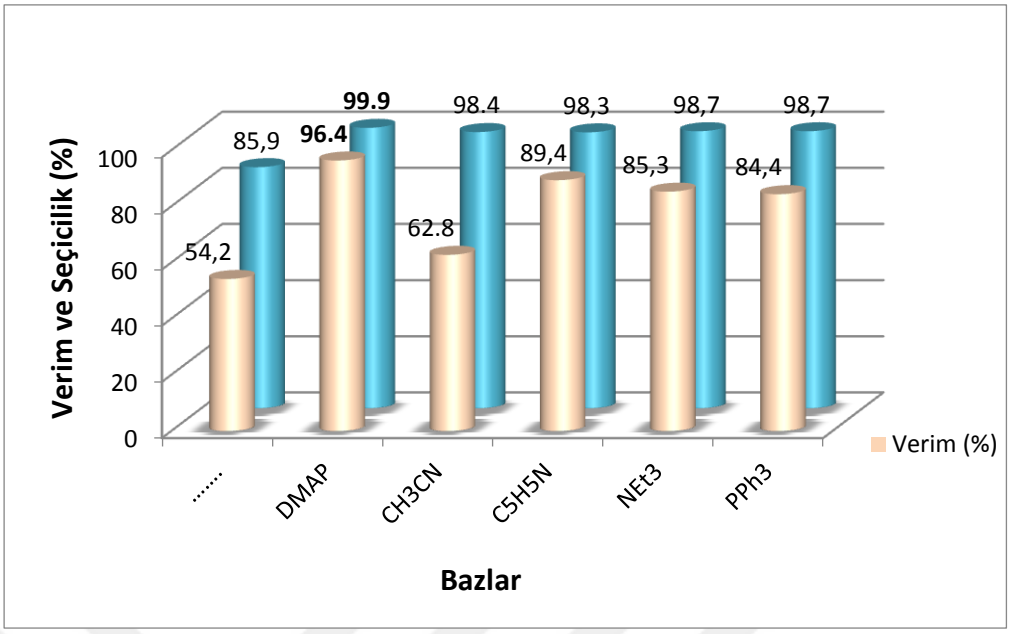
Katalitik sistemin etkinliğinin araştırılması için beş farklı epoksit (epiklorohidrin (ECH), 1,2-epoksibütan (EB), propilen oksit (PO), stiren oksit (SO) ve sikloheksan oksit (SHO)) optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında hem çözücü hem de substrat olarak kullanılmıştır. ECH en reaktif epoksit olarak bulunurken, siklohekzan oksit (SHO) araştırılan epoksitlerin en düşük aktiviteyi sergilediği görülmüştür. Bu sonuç, metal merkeze koordine olarak bağlanabilen ve katalizör zehirlenmesinden sorumlu olan bu epoksitlerin (SO, PO, EB ve SHO) C_2 atomuna bağlı daha fazla elektron veren sübstitüentlerden kaynaklanabilir. SHO, sikloheksen halkasının neden olduğu yüksek sterik engel nedeniyle olabilecek en düşük aktiviteyi göstermiştir (Zhu ve ark., 2007). Önceki çalışmalarda da benzer sonuçlar görülmüştür. (Kilic ve ark., 2014a; Kilic ve ark., 2014b; Kilic ve ark., 2010; Kilic ve ark., 2018; Sogukomerogullari ve ark., 2018).



Şekil 4. 5. **[$L_{2a}BPh_2$]** katalizörü varlığında epoksitlerin ilgili halkalı karbonata dönüşümü

4.3.2. [$L_{2a}BPh_2$]'ün katalitik etkinliğine farklı yardımcı kadımcı katalizörlerin etkisi

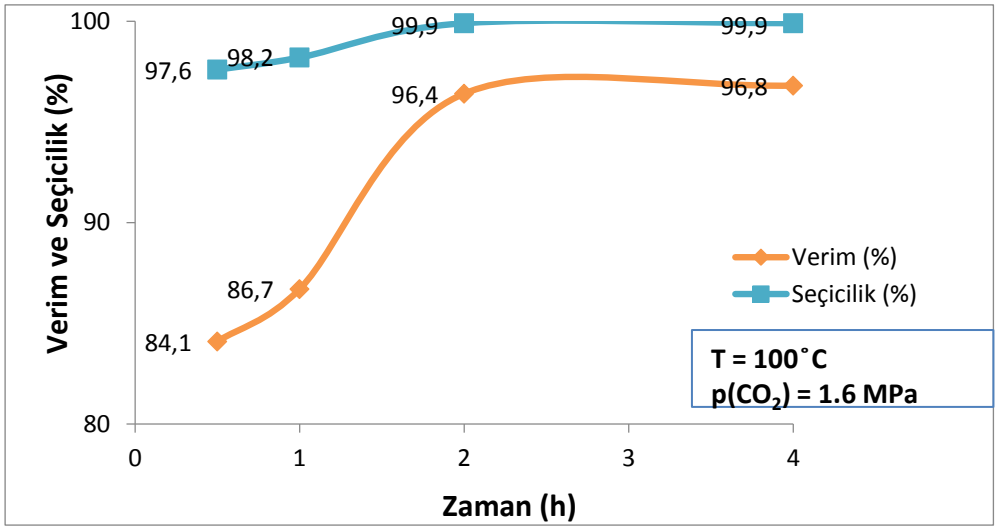
Katalitik sistemin etkinliğinin araştırılması için, bir yardımcı katalizörün katalitik performans üzerindeki etkisi incelenmiştir (Şekil 4.6). Bu amaçla organik bazlar DMAP (dimetil aminopiridin), CH_3CN (asetonitril), C_5H_5N (piridin), NEt_3 (trietilamin) ve PPh_3 (trifenilfosfin) yardımcı kokatalizör olarak kullanıldı. Asetonitril (CH_3CN) kullanımı %62.8'lik bir verimle sonuçlanırken DMAP (dimetil aminopiridin) baz olarak kullanıldığında verim dikkate değer bir şekilde %96.4'e çıktı (Şekil 4.5). Kullanılan yardımcı katalizörlerin katalitik verimlerinin aşağıdaki sırayla olduğu bulunmuştur: CH_3CN <PPh_3 <NEt_3 <C_5H_5N <DMAP. Bu reaksiyonu sadece katyonik bor **[$L_{2a}BPh_2$]** kompksi ile denediğimizde sadece %54,2 verim elde edildi (Şekil 4. 6). Diğer yandan DMAP'i bir yardımcı katalizör olarak kullanırken, aktivite %96.4 verim artışı sağlamıştır. Bu dönüşümdeki şartları optimize etmek adına, ECHC'nin sentezi için temel olarak DMAP'ın bir yardımcı katalizör kullanmayı tercih ettik.



Şekil 4. 6. **[$L_{2a}BPh_2$]** katalizörü varlığında yardımcı katalizör olarak kullanılan bazların kıyaslanmaları

4.3.3. [$L_{2a}BPh_2$] katalizör etkinliğine sürenin etkisi

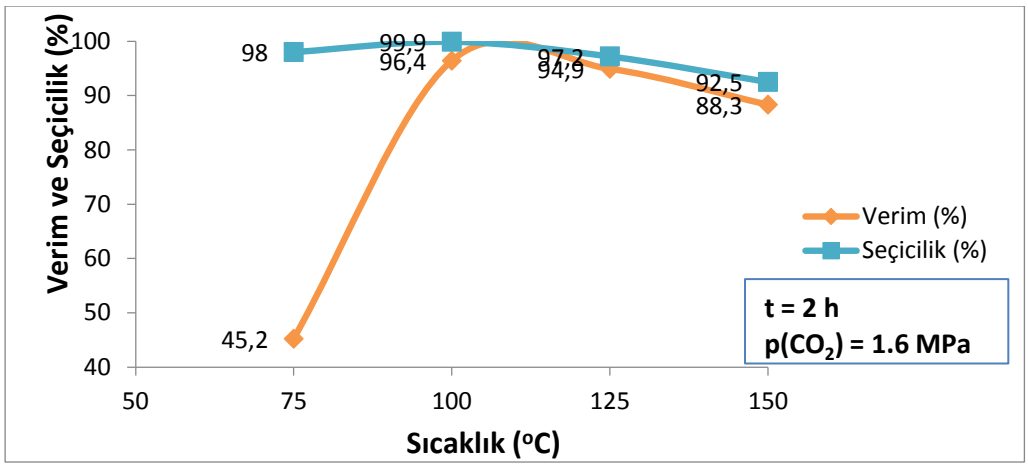
Optimum reaksiyon koşullarını elde etmek ve katalitik performansı değerlendirmek için zamanın etkisi incelendi. [$L_{2a}BPh_2$]/DMAP ile katalize edilen CO_2 ve ECH arasındaki halka genişlemesi reaksiyonu, bir model reaksiyon sistemi olarak belirlendi (Şekil 4. 7- 4. 9). Aynı reaksiyon koşulları altında ECHC veriminin ve seçiciliğinin reaksiyon süresine bağımlılığı araştırıldı. Halka genişlemesi reaksiyonu hızlı bir şekilde devam ederken, ilk 2 saatte neredeyse tamamlandı ve %96.4'lük bir ECHC verimi elde edildi (Şekil 4.7). Şekil 4. 7.'de görüldüğü gibi, reaksiyon süresi 2 saatten 4 saate çıkarıldığında, ECHC'nin verimi artmıştır. Bu dönüşümdeki zaman verimini optimize etmek için, ECHC'nin sentezi için en uygun seçim olarak 2 saatlik bir reaksiyon süresi kullanmak tercih edildi.



Şekil 4. 7. **[$L_{2a}BPh_2$]** katalizörü varlığında zamanın katalitik dönüşüme etkisi

4.3.4. [$L_{2a}BPh_2$]'ün katalitik etkinliğine farklı sıcaklıkların etkisi

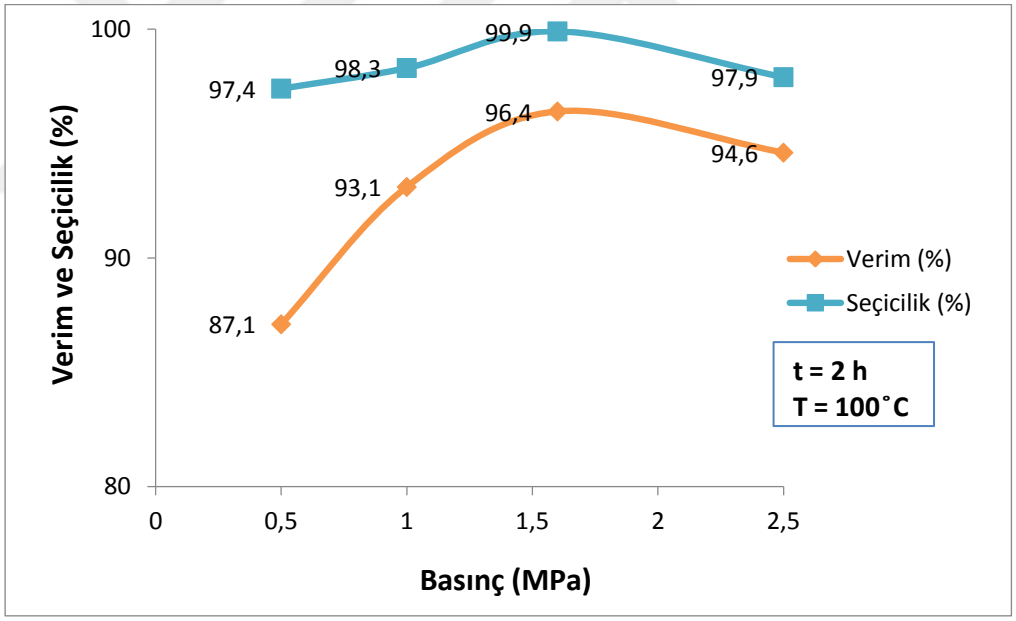
Katyonik bor **[$L_{2a}BPh_2$]** katalizörü için sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Şekil 4.8.'de gösterilen sonuçlara göre sıcaklık, ECH dönüşümü üzerinde güçlü bir etki göstermektedir. 75°C'de sadece %45.2'lik bir ECHC verimi olurken bu verim, 100°C'de %96.4'e çıkmıştır. İlginç bir şekilde reaksiyon sıcaklığındaki artış ile birlikte, ECHC veriminin biraz azalmasına ve seçicilikte hafif bir azalmaya neden olmuştur. Azalan verim ve seçiciliğin kaynağı ürünün 1-kloroetan-l, 2-diol gibi yan ürünler vermesi için ayrışmasına bağlı olabilir (Xiao ve ark., 2008).



Şekil 4. 8. **[$L_{2a}BPh_2$]** katalizörü varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi

4.3.5. [$L_{2a}BPh_2$]'ün katalitik etkinliğine CO_2 basıncının etkisi

CO_2 basıncının ECHC sentezi üzerindeki etkisi, Şekil 4. 9'da gösterilmektedir. Basınç 0,5 ila 1,6 MPa arasında arttıkça ECHC verimi artmaktadır. 1,6 MPa'da maksimum verimi (%96.4) göstermektedir. CO_2 basıncı daha da arttırıldığında, ECHC veriminin hafif bir azalmasına ve seçicilikte hafif bir azalmaya neden olmuştur. Bunun nedeni, yüksek basınç altında ECH'nin konsantrasyonu içerisinde CO_2 nin çözünme miktarının azaldığı varsayılmaktadır. Bu sonuçlara göre, ECH ve CO_2'nin, [$L_{2a}BPh_2$]/DMAP ile katalize edilerek ECHC'yi oluşturması için en uygun CO_2 basıncının 1.6 MPa olduğu görülmüştür. Önceki çalışmalarda da CO_2 basıncının katalitik aktiviteye benzer etkileri gözlenmiştir (Kilic ve ark., 2014a; Kilic ve ark., 2014b; Kilic ve ark., 2010; Kilic ve ark., 2010a; Kilic ve ark., 2018; Xie ve ark., 2007; Darensbourg ve ark., 2005).



Şekil 4.9. [$L_{2a}BPh_2$] katalizörü varlığında CO_2 basıncının katalitik dönüşüme etkisi

4.3.6. $[L_{2a}BPh_2]$'ün katalitik etkinliğine katalizör ve baz miktarının etkisi

En iyi aktif katalizörü tanımladıktan sonra, optimum reaksiyon koşullarını bulmak için katalizör ve baz miktarını değiştirerek katalitik reaksiyonları gerçekleştirdik. Katalitik aktivite, katalizör/EHC oranı 1/1000'den 1/10000'e arttırılarak verim %89.0'dan %90.6'ya çıktığı belirlenmiştir. Bu sonucun aksine, reaksiyonu 1/100000 oranında gerçekleştirdiğimizde verim %40.2'ye düşmüştür. İdeal katalizör/ECH oranı 1/1000 olarak bulunmuştur (Çizelge 4. 2). Benzer etki, yardımcı katalizör miktarında da gözlenmiştir. Yardımcı katalizör miktarı, katalitik verimi olumlu yönde etkilemiştir (Çizelge 4. 2). Katalitik aktivite katalizör/EHC oran oranının 1/0'dan 1/2'ye çıkarılmasıyla verimin %54.2'den %96.4'e çıktığı görülmüştür. Bu sonucun aksine, reaksiyonu 1/20 oranında gerçekleştirdiğimizde verim %89.0'a düşmüştür. İdeal katalizör/baz oranı 1/2 olarak bulunmuştur (Çizelge 4.2).

Çizelge 4. 2. ECHC sentezi üzerine katyonik **$[L_{2a}BPh_2]$** katalizörü ve DMAP'ın miktarının etkisi,

Sıra	Kat./ Baz/ EK oranı	Verim (%)	Seçicilik (%)
1	1:0:1000	54,2	85,9
2	1:2:1000	96,4	99,9
3	1:10:1000	93,6	97,3
4	1:20:1000	89,0	94,7
5	1:20:10000	90,6	96,8
6	1:20:100000	40,2	98,4

Reaksiyon şartları: 0.0045 mol % katalizör, 100 ◦ C, 1.6 MPa ve 2 saat.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Dünyadaki toplam bor kaynaklarının yaklaşık %73'ine sahip olan ülkemiz, bor mineralinin çıkarılması ve değerlendirilmesi bakımından son zamanlarda önmeli çalışmalar yapılmaktadır. Özellikle 2018 yılında ortaya konulan bor stratejisinden dolayı ülkemizin saygınlığı giderek aratacağı görülmektedir. Ayrıca bor bileşiklerinin önceki kullanım alanları ile birlikte yeni kullanım alanları artacağı için ülkemizin bu alandaki önemi giderek artacaktır. 2018 yılına kadar bor ile ilgili yeterince teknolojik altyapıya sahip olmadığımız için genellikle bor madeni daha çok ham madde olarak satılmaktaydı. Ülkemizin 2018 yılından itibaren bor ile ilgili yeni stratejiler geliştirilimesi ile bor ham madde olarak başka ülkelere ithal etmek yerine, ülkemizde değerlendirilmesi gerektiğine karar verilmesi çok önemeli bir adım olarak görülmektedir.

Yeni bilimsel bakış açısı çerçevesinde bu tez çalışmasında hedef olarak bor bileşikleri ve bunların uygulması üzerinde durulmuştur. Bu çalışmada yeni üç nötral **(L_{1-3})** ve üç katyonik **(L_{1a-3a})** salen tipi ligand sentezlendikten sonra bu ligandların nötral bor **[(L_{1-3})BPh_2]** ve katyonik bor **[(L_{1a-3a})BPh_2]** kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandlar ve bunların bor fenil ile yaptığı kompleksler, UV-Vis spektrometresi, FT-IR spektrometresi, NMR, TGA-DTA, LC-MS ve elementel analiz ile yapıları ayrıntılı olarak belirlenmiştir. Yapılan değerlendirmede ligandların ve komplekslerin sentezlendiği tesbit edilmiştir. Bütün ligandlar ve bor bileşiği 1:1 mol oranında birleştiği, komplekslerin iki dişli yapıda olduğu tesbit edilmişitr. FT-IR ve NMR sonuçları, nötral/katyonik salen ligandlarının, azot atomu fenolik oksijen ile bor merkezine bağlandığını göstermektedir. ^{1}H, ^{13}C, ^{11}B ve ^{31}P NMR sonuçları bor komplekslerinin dört koordineli yapıda olduğunu kanıtlamaktadır. Elementel analiz sonuçları ise, sentezlenen ligandlar ve bu ligandların nötral ve katyonik bor kompleksleri beklenen stokiyometride olduğunu kanıtlamaktadır.

Sentezlenen bor kompleksleri, epoksitlerin CO_2 ile halka genişlemesi ile halkalı karbonatlara dönüşmesi reaksiyonunda katalizör olarak test edildi. Yapılan

katalitik deneylerde katyonik bor **[$L_{2a}BPh_2$]** katalizörünün en iyi katalitik aktiviteyi gösterdiği ortaya konulmuştur. Daha sonra katyonik bor **[$L_{2a}BPh_2$]** kompleksinin optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Katyonik bor **[$L_{2a}BPh_2$]** katalizörünün en iyi katalitik aktiviteyi gösterdiği şartlar, epiklorohidrin epoksitinin DMAP yardımcı katalizörlüğünde 100 ^oC sıcaklıkta 1.6 MPa basınçta 2 saat olduğu koşullar olarak belirlenmiştir. Ayrıca literatür çalışmalarında epoksitlerin CO_2 ile halka karbonatlara çevrilmesi çalışmalarında katalizör olarak bor türevlerinin kullanıldığı çalışmalar bildiğimiz kadarıyla sınırlı sayıdadır. Bu çalışma bor türevlerinin diğer katalitik sınıflarda olduğu gibi CO_2'nin yararlı kimyasal ürünlere çalışmalarında da etkin ve seçici katalizör olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak gerekli literatür çalışması yapıldığı zaman özelde ülkemiz ve genel olarak dünyamız için çok önemli bir yere sahip olan bor kimyası ile ilgili çok sayıda çalışmanın var olduğu görülmektedir. Ancak bilinen uygulama alanlarına hem yeni yenilikler getirmek, hemde yeni uygulama alanları açmak için bu tez çalışması başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu tez çalışması sonucunda elde edilen veriler literatürdeki boşlukları doldurabilir, disiplinler arası ve farklı bilimsel ve teknolojik alanlarda yeni ufuklar açacaktır. Ayrıca elde edilen bilimsel sonuçlar ulusal ve uluslararası kongrelerde sunum yapılabileceğini ve SCI kapsamındaki bilimsel dergilerde yayınlanabileceğini düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

ALAJI, Z., SAFAEI, E. and WOJTCZAK, A. 2017. Development of Pyridine Based O-Aminophenolate Zinc Complexes as Structurally Tunable Catalysts for CO_2 Fixation İnto Cyclic Carbonates. New Journal of Chemistry, 41: 10121-10131.

BAHR, M. and MULHAUPT, R., 2012. Linseed and Soybean Oil-Based Polyurethanes Prepared via The Non-İsocyanate Route and Catalytic Carbon Dioxide Conversion. Green Chemistry, 14: 483-489.

BESSE, V., CAMARA, F., VOIRIN, C., AUVERGNE, R., CAILLOL, S. and BOUTEVIN, B. 2013. Synthesis and Applications of Unsaturated Cyclocarbonates. Polymer Chemistry, 4: 4545-4561.

BOĞA, G., 2006. Flor İçeren Salen Tipi Ligand ve Metal Kompleks Sentezleri, Katalizör Olarak Kullanımının Araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstirüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, 56 s.

CHENG, C.-C., YU, W.-S., CHOU, P.-T., PENG, S.-M., LEE, G.-H., WU, P.-C., SONG, Y.-H. and CHI, Y. 2003. Syntheses and Remarkable Photophysical Properties of 5-(2-Pyridyl) Pyrazolate Boron Complexes; Photoinduced Electron Transfer. Chemical Communications, 2628–2629.

CHENG, J., WEI, K., MA, X., ZHOU, X., and XIANG, H. 2013. Synthesis and Photophysical Properties of Colorful Salen Type Schiff Bases. The Journal of Physical Chemistry, C 117: 16552-16563.

COKOJA, M., WILHELM, M. E., ANTHOFER, M. H., HERRMANN, W. A. and KUHN, F. E. 2015. Synthesis of Cyclic Carbonates From Epoxides and Carbon Dioxide by Using Organocatalysts. ChemSusChem, 8(15): 2436-2454.

DARENSBOURG, D.J., MACKIEWICZ, R. M., and BILLODEAUX, D. R. 2005. Pressure Dependence of the Carbon Dioxide/ Cyclohexene Oxide Coupling Reaction Catalyzed by Chromium Salen Complexes. Optimization of the Comonomer-Alternating Enchainment Pathway. Organometallics, 24: 144-148.

ETİ MADEN. 2015. 2014 Bor Sektör Raporu, 4-5s.

ETİ MADEN. 2016. 2015 Bor Sektör Raporu, 2s.

ETİ MADEN. 2017. 2016 Bor Sektör Raporu, 20s.

FESSENDEN, R.J., FESSENDEN, J.S. 1990. Amonyak ve Birincil Aminlerle Tepkimesi (T. UYAR editör), Organik Kimya. Güneş Kitapevi, 4. Baskı, Feryal Matbaacılık, Ankara, 610-629 s.

FIORANI, G., GUO, W. S., and KLEIJ, A. W. 2015. Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: The Advent of Organocatalysis. Green Chemistry, 17: 1375-1389.

FRATH, D., AZIZI, S., ULRICH, G., RETAILLEAU, P. and ZIESSEL, R. 2011. Facile Synthesis of Highly Fluorescent Boranil Complexes. Organic Letters, Vol. 13(13): 3414-3417.

GLOTZBACH, C., KAUSCHER, U., VOSKUHL, J., KEHR, N.S., STUART, M.C.A., FRÖHLICH, R., GALLA, H.J., RAVOO, B.J., NAGURA, K., SAITO, S., YAMAGUCHI, S. and WÜRTHWEIN, E.-U. 2013. Fluorescent Modular Boron Systems Based on NNN- and ONO- Tridentate Ligands:

Self-Assembly and Cell Imaging. The Journal of Organic Chemistry, 78: 4410-4418.

GOMES, P.T., DI PAOLO, R.E., MACANITA, A.L., DUARTE, M.T., CHARAS, A., MORGADO, J. and CALHORDA, M.J. 2014. Tunable Fluorophores Based on 2-(N-arylimino)pyrrolyl Chelates of Diphenylboron: Synthesis, Structure, Photophysical Characterization and Application in OLED's. Chemistry Europen Journal, 20: 4126 – 4140.

HASSOON, S. and NECKERS, D.C. 1995. Electron Transfer Photoreduction of 5,7-Diiodo-3-butoxy-6-fluorone with Tetrabutylammonium Triphenylbutylborate and N,N-Dimethyl-2,6-diisopropylaniline. Journal Physical. Chemistry, 99(23): 9416–9424.

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.

JIMÉNEZ, C.C., FARFÁN, N., ROMERO-AVILA, M., RODRIGUEZ, M., APARICIO-IXTA, L., RAMOS-ORTIZ, G., MALDONADO, J.L., SANTILLAN, R., MAGAÑA-VERGARA, N.E., and OCHOA, M.E. 2014. Synthesis and Chemical-Optical Characterization of Novel Two-Photon Fluorescent Borinates Derived from Schiff Bases, Journal of Organometallic Chemistry, 755:33-40.

KILIC, A. AYDEMIR, M., DURGUN, M., MERIC, N., OCAK, Y. S., KELES, A. and TEMEL, H. 2014. Fluorine/Phenyl Chelated Boron Complexes: Synthesis, Fluorescence Properties and Catalyst for Transfer Hydrogenation of Aromatic Ketones. Journal of Fluorine Chemistry, 162: 9-16.

KILIC, A., ALCAY, F., AYDEMIR, M., DURGUN, M., KELES, A. and BAYSAL, A. 2015 Synthesis, Spectroscopic and Catalytic Properties of Some New Boron Hybrid Molecule Derivatives by BF_2 And BPh_2 Chelation. Spectrochimica Acta Part A, 42: 62-72.

KILIC, A., DURGUN, M., AYTAR, E. and YAVUZ, R. 2018. Synthesis and Characterization of Novel Positively Charged Organocobaloximes as Catalysts for The Fixation of CO_2 to Cyclic Carbonates. Journal of Organometallic Chemistry, 858: 78-88.

KILIC, A., KAYAN, C., AYDEMIR, 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. Applied Organometal. Chemistry, 25: 390-394.

KILIC, A., KILIC, M.V., ULUSOY, M., DURGUN, M., AYTAR, E., DAGDEVIREN, M., and YILMAZ. I., 2014a. Ketone Synthesized Cobaloxime/Organocobaloxime Catalysts for Cyclic carbonate Synthesis From CO_2 and Epoxides: Characterization and Electrochemistry. Journal of Organometallic Chemistry, 767: 150-159.

KILIC, A., ULUSOY, M., DURGUN, M., AYTAR, E., KELES, A., DAGDEVREN, M. and YILMAZ, I. 2014b. The Synthesis, Characterization, and Electrochemistry of Molecular Cobaloxime/ Organocobaloxime: Catalysts for Cycloaddition of Carbon Dioxide and Epoxides. Journal of Coordination Chemistry, 67:16: 2661-2679.

KILIC, A., ULUSOY, M., DURGUN, M., and AYTAR, E. 2014c. The Multinuclear Cobaloxime Complexes-Based Catalysts for Direct Synthesis of Cyclic

Carbonate from of Epichlorohydrin Using Carbon Dioxide: Synthesis and Characterization. Inorganica Chimica Acta, 411: 17-25.

KILIC, A., ULUSOY, M., DURGUN, M., TASCI, Z., YILMAZ, I. and CETINKAYA, B. 2010. Hetero- and Homo-Leptic Ru(II) Catalyzed Synthesis of Cyclic Carbonates From CO_2; Synthesis, Spectroscopic Characterization and Electrochemical Properties. Applied Organometallic Chemistry, 24: 446-453.

KOTALI, A., DIMOULAKI, F., KOTALI, E., MANIADAKI, A., HARRIS, P. A., SOKOLOWSKA, E. R., BALCZEWSKI, P., and JOULE. J. A. 2015. Synthesis of Novel Dehydroacetic Acid N-Aroylhydrazone-Derived Boron Heterocycles. Tetrahedron, 71: 7245-7249

KUBOTA, Y., TANAKA, S., FUNABIKI, K., and MATSUI, M. 2012. Synthesis and Fluorescence Properties of Thiazole Boron Complexes Bearing a β-Ketoiminate Ligand. Organic. Letters, 14(17): 4682-4685.

KUMAR, K. N., and RAMESH R. 2005. Synthesis, Luminescent, Redox and Catalytic Properties of Ru(II) Carbonyl Complexes Containing 2N2O Donors. Polyhedron, 24: 1885-1892.

KUNKELY, H. and VOGLER, A., 2001, Optical Properties of Boron, Gallium and Gold Complexes with Salen Ligands. Emission from İntraligand Excited States under Ambient Conditions. Inorganica Chimica Acta, 321: 171–174.

MA, Y., CHENA, C., WANGA, T., ZHANGA, J., WUB, J., LIUB, X., RENA, T., WANGB, L., and ZHANG, J. 2017. Dialkylpyrazolium İonic Liquids as Novel Catalyst for Efficient Fixation of CO_2 With Metal and Solvent-Free. Applied Catalysis A:General, 547: 265-273.

MARTIN, C., FIORANI, G., and KLEIJ, A.W. 2015. Recent Advances in the Catalytic Preparation of Cyclic Organic Carbonates. Anerican Chemical Society Catalysis, 5: 1353-1370.

MÁS-MONTOYA, M., USEA, L., FERAO, A.E., MONTENEGRO, M.F., ARELLANO, C.R., TÁRRAGA, A., RODRIGUEZ-LÓPEZ, J. N. and CURIEL, D. 2016. Single Heteroatom Fine-Tuning of the Emissive Properties in Organoboron Complexes with 7-(Azaheteroaryl)indole Systems. Journal of Orgganic. Chemistry, 81: 3296-3302.

MIAO, C.X., WANG, J. Q., WU, Y., DU, Y. and HE, L. N. 2008. Bifunctional Metal-Salen Complexes as Efficient Catalysts for the Fixation of CO_2 with Epoxides under Solvent-Free Conditions. ChemSusChem 1: 236-241.

MILANI, J.L.S., OLIVEIRA, I.S., DOS SANTOS, P.A., VALDO, A.S.M., MARTİNS, F.T., CANGUSSU, D., DAS CHAGAS, R.P. 2018. Chemical Fixation of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonates Catalyzed by Zinc(II) Complex Bearing 1,2-Disubstituted Benzimidazole Ligand. Chinese Journal Of Catalysis, 39: 245–249.

NIETO, D., GONZALEZ-VADILLO, A.M., BRUNA, S., PASTOR, C. J., RIOS-LUCI, C., LEON, L. G., PADRON, J.M., NAVARRO-RANNINGERA, C. and CUADRADO, I. 2011. Heterometallic Platinum (II) Compounds with B-Aminoethylferrocenes: Synthesis, Electrochemical Behaviour and Anticancer Activity. Dalton Transaction, 41: 432-441.

PFEIFFER, P., BREITH, E., LUBBE, E. and TSUMAKI, T. 1933. Tricyclische Orthokondenzierte Nebenvolenzringe. Annalen der Chemie, 503: 84-127.

QIU, F., ZHANG, F., TANG, R., FU, Y., WANG, X., HAN, S., ZHUANG, X. and FENG, X. 2016. Triple Boron-Cored Chromophores Bearing Discotic 5,11,17-Triazatrinaphthylene-Based Ligands. Organik Letters, 18: 1398−1401.

RAO, H., SCHMIDT, L. C., BONIN, J., and ROBERT, M. 2017. Visible-Light-Driven Methane Formation from CO_2 With a Molecular İron Catalyst. Nature, 548: 74-77.

RODRIGUEZ, M., MALDONADO, J. L., RAMOS-ORTIZ, G., DOMINGUEZ, O., OCHOA, M. E., SANTİLLAN, R., FARFÁN, N., MENESES-NAVA, M.-A. and BARBOSA-GARCIA, O. 2012 Synthesis, X-Ray Diffraction Analysis, and Chemical–Optical Characterizations of Boron Complexes from Bidentate Ligands. Polyhedron, 43: 194–200.

RUIZ, S.G., GALLEGO B., KALUDEROVIC, M.R., KOMMERA, H. , HAWKINS, E.H., PASCHKE, R. and KALUDEROVIC, G. N. 2009. Novel Gallium (III) Complexes Containing Phthaloyl Derivativ of Neutral Aminoacids with Apoptotic Activity in Cancer Cells. Journal of Organometallic Chemistry, 694: 2191–2197.

SANTOS, W. G., CARDOSO, D. R., ARRIVETTI, L.O.R., SCHMITT C.C., and NEUMANN M.G. 2014. DFT, Spectroscopic, and Photoproduct Study of 2-Aminoethyldiphenylborinate and Tetraphenyldiboroxane. Journal of Organometallic Chemistry, 755: 125-133.

SCROSATİ, B., HASSOUN, J. and SUN, Y.-K. 2011. Lithium-Ion Batteries. A Look Into The Future. Energy & Environmental Science, 4: 3287-3295.

SHAIKH, A.A.G. and SIVARAM, S. 1996. Organic Carbonates. Chemical Reviews, 96: 951-976.

SHEN, Y.-M., DUAN, W.-L. and SHI, M. 2002 Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes. Journal of Organic Chemistry, 68: 1559-1562.

SOGUKOMEROGULLARI, H. G., AYTAR, E., ULUSOY, M., DEMIR, S., DEGE, N., RICHESON, D. S., and SONMEZ, M. 2018. Synthesis of Complexes Fe, Co and Cu Supported by ‘‘SNS” Pincer Ligands and Their Ability to Catalytically Corm Cyclic Carbonates. Inorganica Chimica Acta, 471: 290-296.

SONG, X., WU, Y., PAN, D., WEI, R., GAO, L., ZHANG, J. ve XIAO, G. 2018. Melem Based Multifunctional Catalyst For Chemical Fixation Of Carbon Dioxide into Cyclic Carbonate. Journal of CO_2 Utilization, 24: 287–297

SURESH, D., LOPES, P. S., FERREIRA, B., FIGUEIRA, C., GOMES, C., GOMES, P. T., PAOLO, R., MACANITA, A., DUARTE, T., CHARAS, A., MORGADO, J. AND CALHORDA, M. 2014. Tunable Fluorophores Based on 2-(N-Arylimino)pyrrolyl Chelates of Diphenylboron: Synthesis, Structure, Photophysical Characterization, and Application in OLEDs. Chemistry European Journal, 20: 4126 – 4140.

TAHERIMEHR, M., VOORDE, B.V.D,. WEE, L.H, MARTENS, J.A., VOS, D.E.D. and PESCARMONA, P.P. 2017. Strategies for Enhancing the Catalytic Performance of Metal-Organic Frameworks in the Fixation of CO_2 into Cyclic Carbonates. ChemSusChem, 10-6: 1283-1291.

TAS, E., KILIC, A., KONAK, N. and YILMAZ, I. 2008. The Sterically Hindered Salicylaldimine Ligands with their Copper(II) Metal Complexes: Synthesis, Spectroscopy, Electrochemical and Thin-Layer Spectroelectrochemical Features. Polyhedron, 27: 1024-1032.

TAŞÇIOĞLU, S. 1992. Bor ve Silisyum Kimyası. Marmara Üniversitesi yayınları, İstanbul, 1s.

TMMOB, 2016 Bor Raporu, Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği, Ankara 9s.

WANG, L., XU, C., HAN, Q., TANG, X., ZHOU, P., ZHANG, R., GAO, G., XU, B., QIN, W. and LIU, W. 2018. Chemical Fixation of CO_2 Using a Highly Efficient Heterometallic Helicate Catalyst System. Chemical Communications, 58: 2212-2215.

XIAO, L., YUE, Q., XIA, C., and XU, L. 2008. Supported Basic İonic Liquid: Highly Effective Catalyst for the Synthesis of 1,2-Propylene Glycol from Hydrolysis of Propylene Carbonate. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 279: 230-234.

XIE, Y., ZHANG, Z., JIANG, T., HE, J., HAN, B., WU, T., and DING, K. 2007. CO_2 Cycloaddition Reactions Catalyzed by an Ionic Liquid Grafted onto a Highly Cross-Linked Polymer Matrix. Angewandte Chemie International Edition, 46: 7255-7258.

YANG, Y., GAO, C.-Y., TIAN, H.R., AI, J., MIN, X. and SUN Z.-M., 2018. A Highly Stable Mn Phosphonate as a Highly Efficient Catalyst for CO_2 Fixation under Ambient Conditions. Chemical Communications, 54: 1758-1761.

YU, G., YIN, S., LIU, Y., CHEN, J., XU, X., SUN, X., MA, D., ZHAN, X., PENG, Q., SHUAI, Z., TANG, B., ZHU, D., FANG, W. and LUO, Y. 2005. Structures, Electronic States, Photoluminescence, and Carrier Transport Properties of 1,1-Disubstituted 2,3,4,5-Tetraphenylsiloles. Journal of American Chemical Society, 127(17): 6335-6346.

YUE, S., WANG, P., HAO, X. and ZANG, S. 2017. Dual Amino-Functionalized İonic Liquids as Efficient Catalysts for Carbonate Synthesis from Carbon Dioxide and Epoxide under Solvent and Cocatalyst-Free Conditions. Journal of CO_2 Utilization, 21: 238-246.

ZHENG, J., LI, Y., CUI, Y., JIA, J., YE, Q., HAN, L. and GAO, J. 2015. Isatin-Phenylhydrazone Dyes and Boron Complexes with Large Stokes Shifts: Synthesis and Solid-State Fluorescence Characteristics. Tetrahedron, 71: 3802-3809.

ZHU, A., JIANG, T., HAN, B., ZHANG, J., XIE, Y. and MA, X. 2007. Supported Choline Chloride/Urea as a Heterogeneous Catalyst for Chemical Fixation of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonates. Green Chemistry, 9:169.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : **Eyyüp YAŞAR**
Uyruğu : **T.C**
Doğum Yeri ve Tarihi : **Viranşehir 01/01/1977**
Telefon :**0 507 226 83 58**
Faks :
e-mail :**eyasar@harran.edu.tr**

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Şanlıurfa Lisesi –Ş.Urfa	1995
Üniversite	: Harran Üniversitesi-Ş.Urfa	1999
Yüksek Lisans	: Harran Üniversitesi-Ş.Urfa	2018

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2000-2006	Pamukkale Üniversitesi	Kimyager
2006	Harran Üniversitesi	Kimyager

UZMANLIK ALANI

Spektroskopi, Enstrümental Analiz, Anorganik Kimya

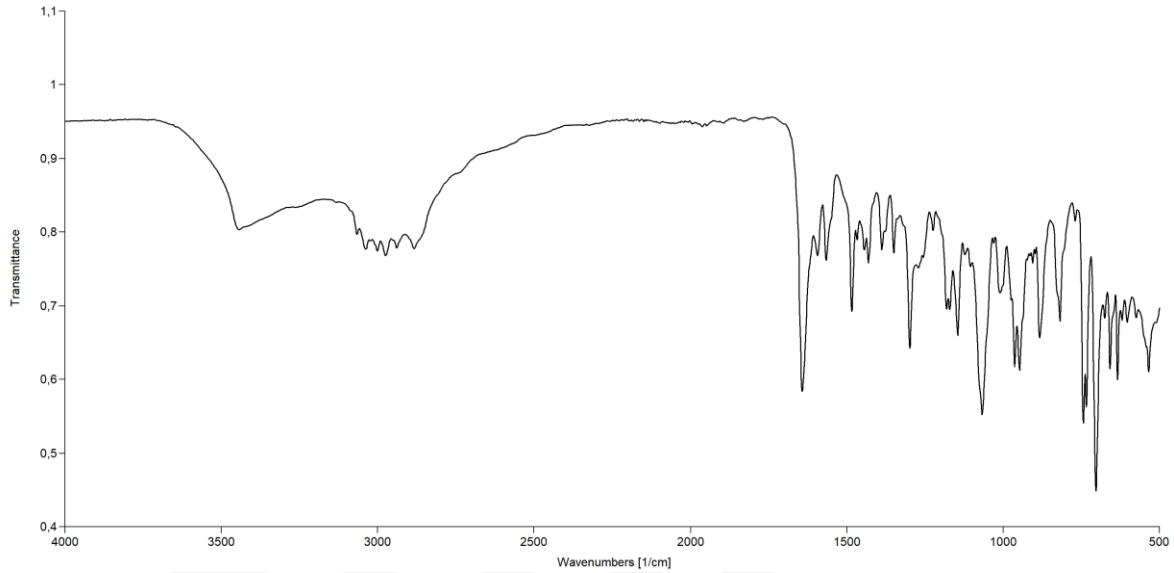
YABANCI DİLLER **İngilizce**

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

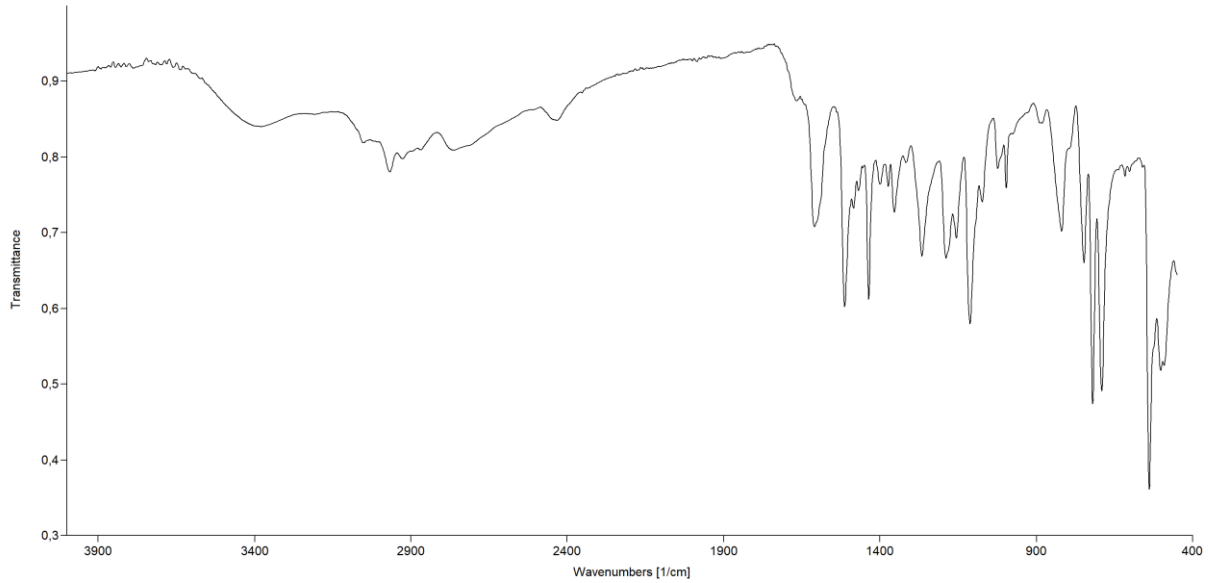
YAYINLAR

EKLER

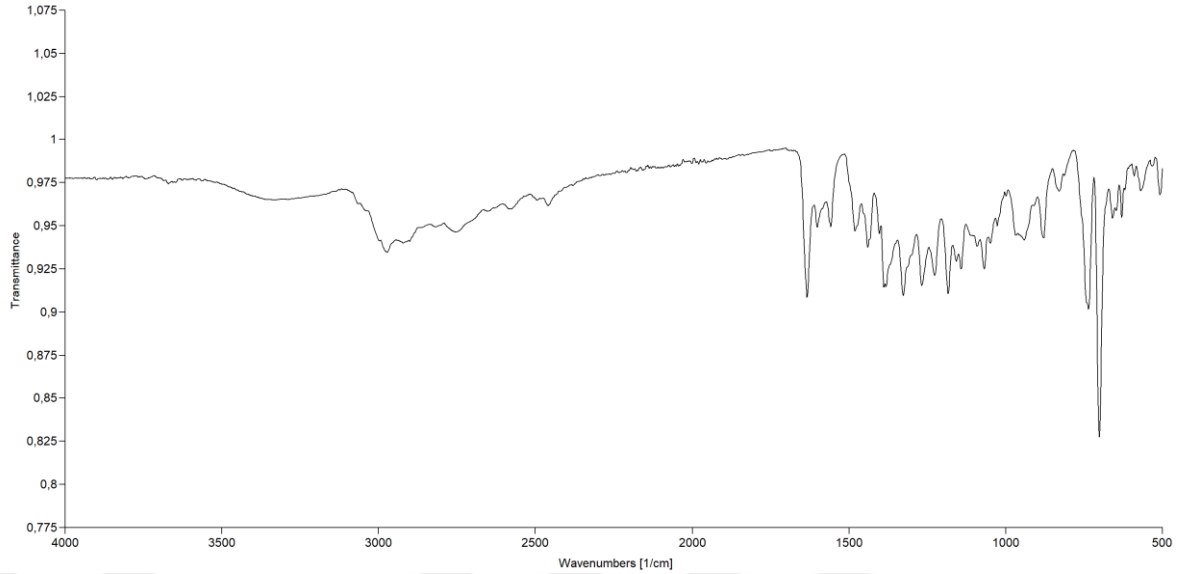
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



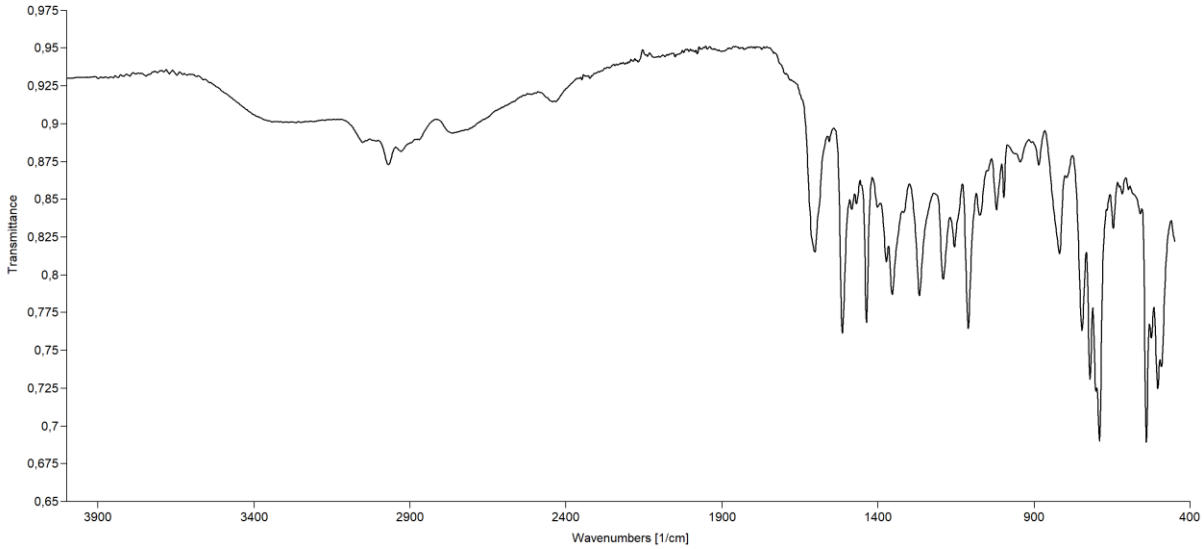
Ek Şekil 1. 1. Nötral Salen **(L_3)** Ligandının FT-IR spektrumu



Ek Şekil 1. 2. Katyonik Salen **(L_{2a})** Ligandının FT-IR spektrumu

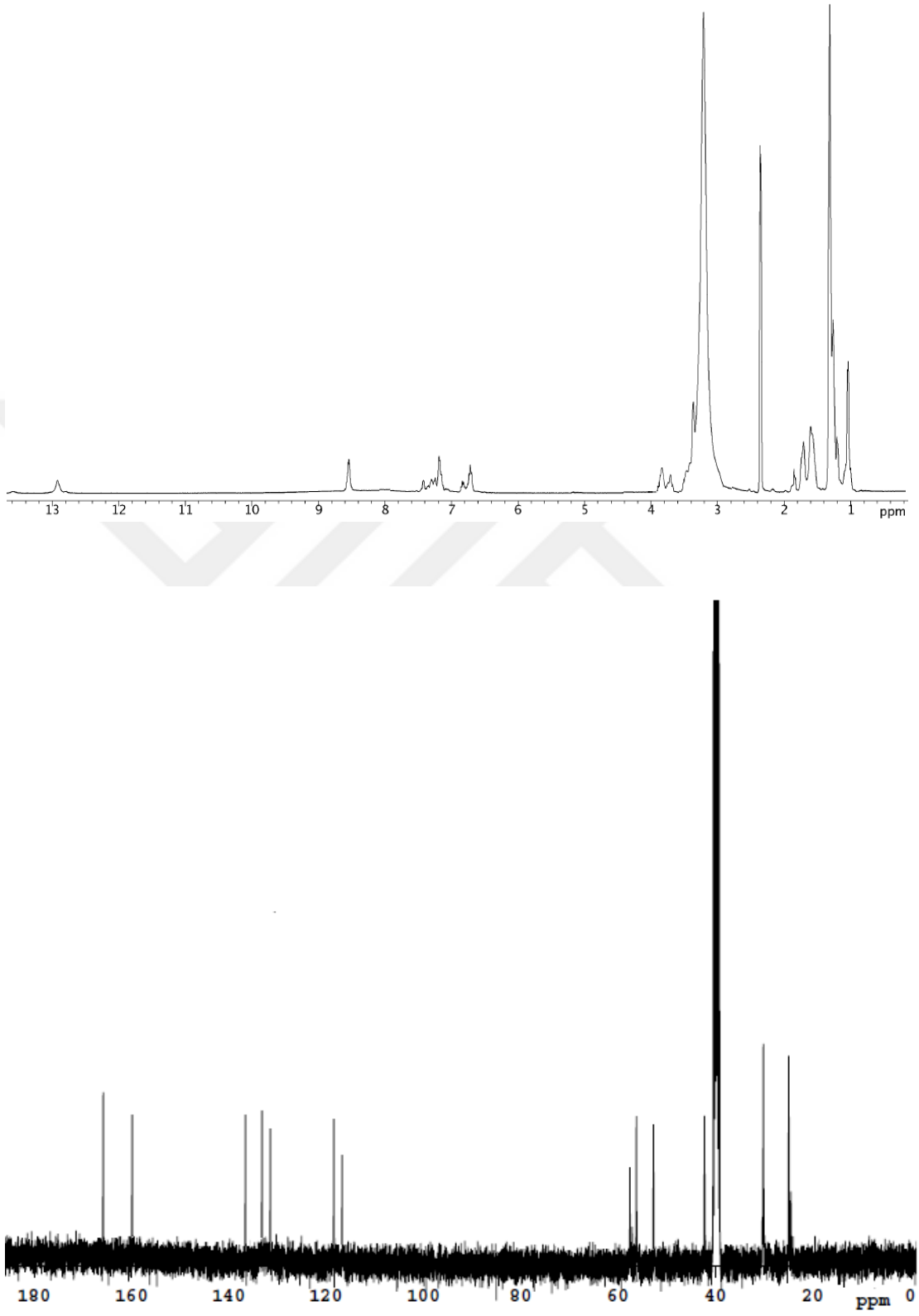


Ek Şekil 1. 3. Nötral bor **[L_1BPh_2]** kompleksinin FT-IR spektrumu

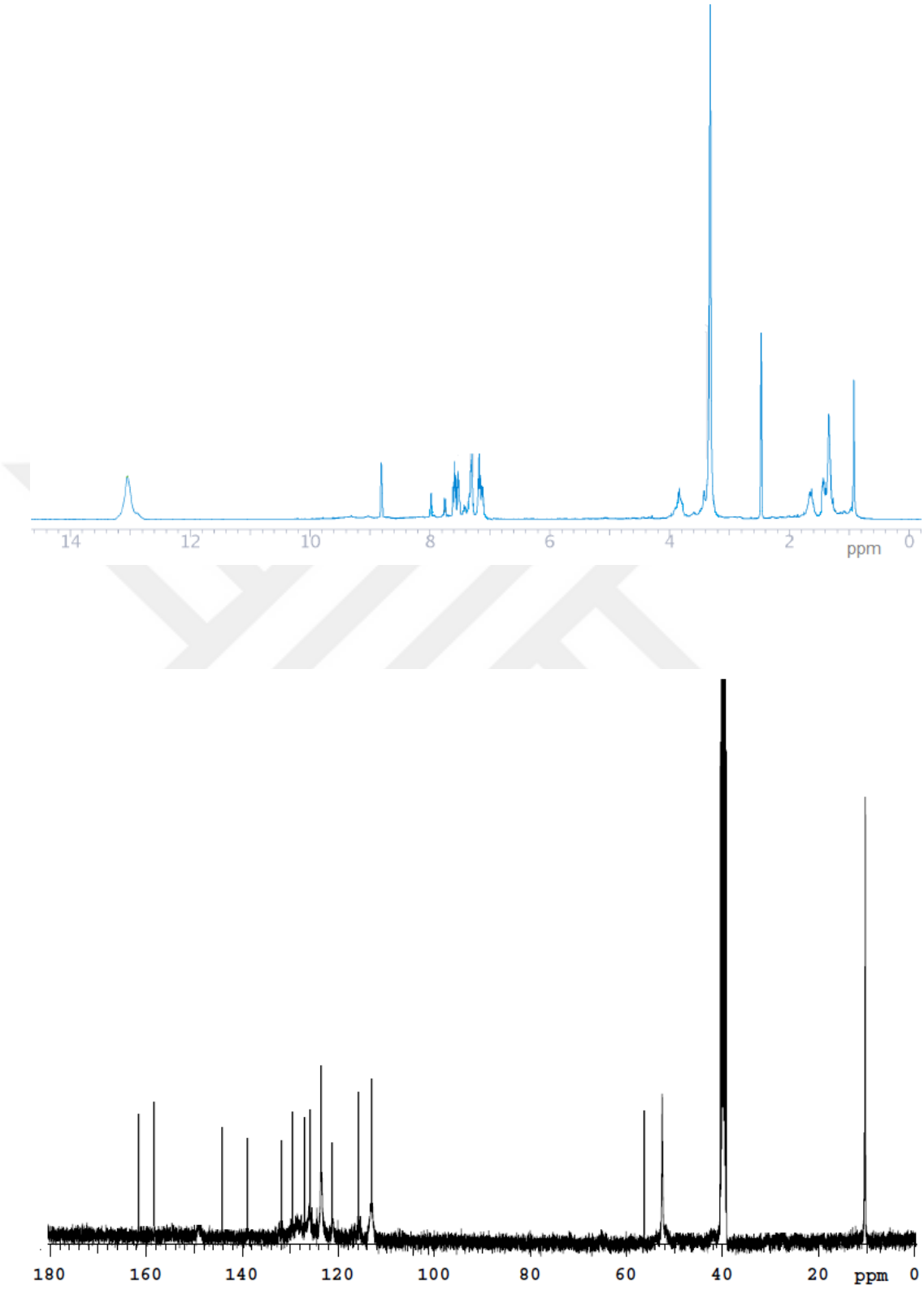


Ek Şekil 1. 4. Katyonik bor **[$L_{2a}BPh_2$]** kompleksinin FT-IR spektrumu

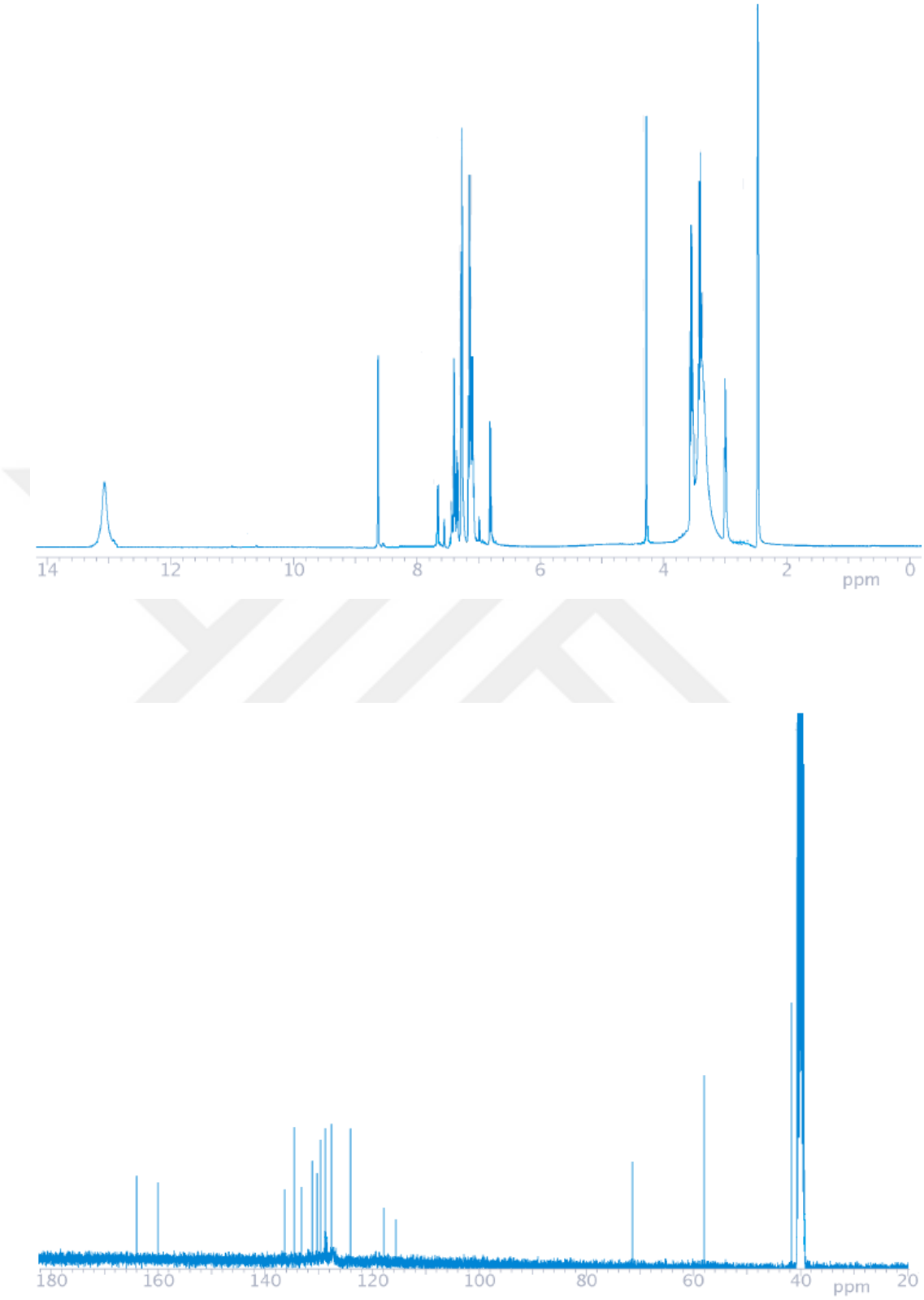
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin NMR Spektrumları



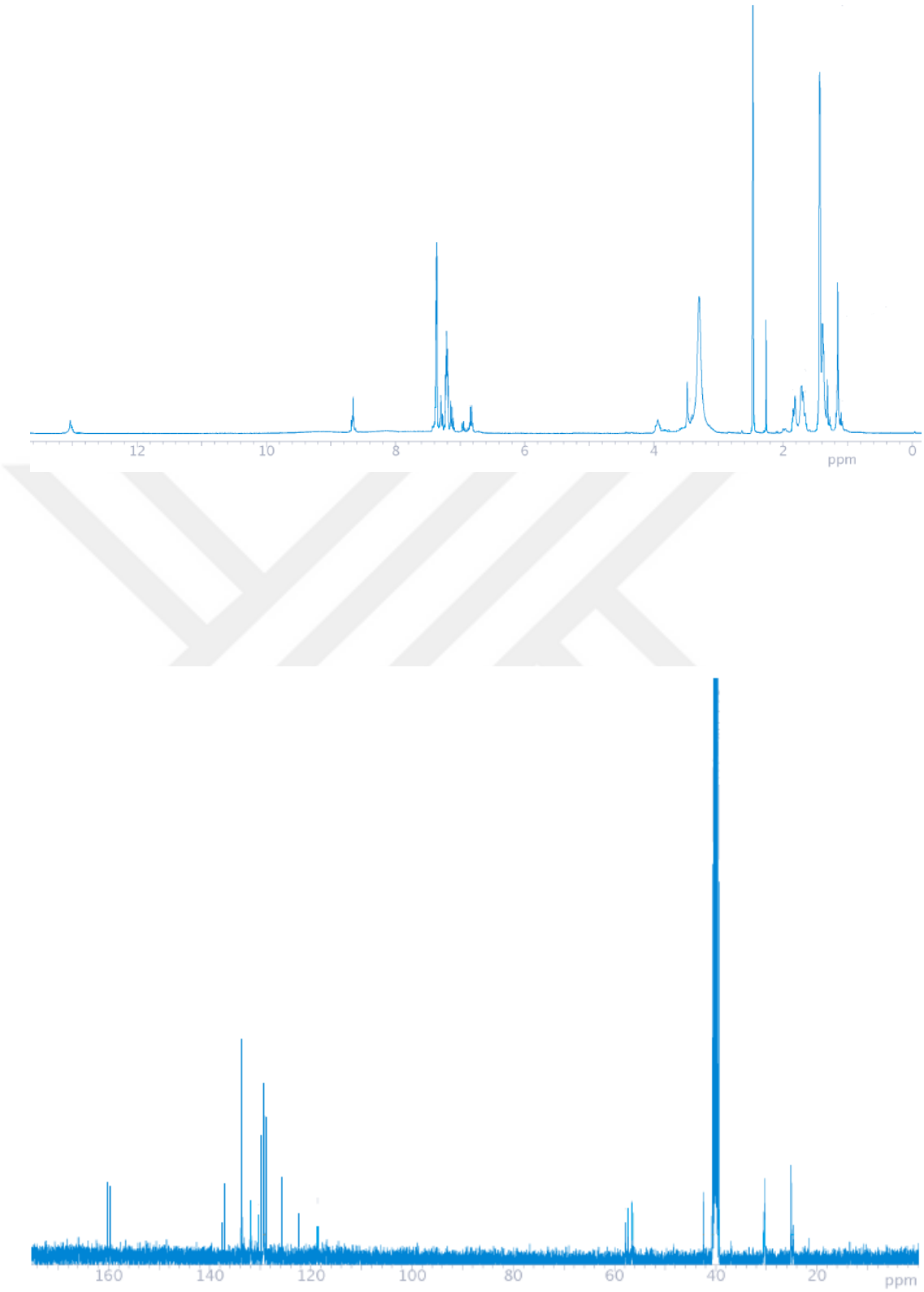
Ek Şekil 2. 1. Nötral salen **(L_1)** ligandının ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



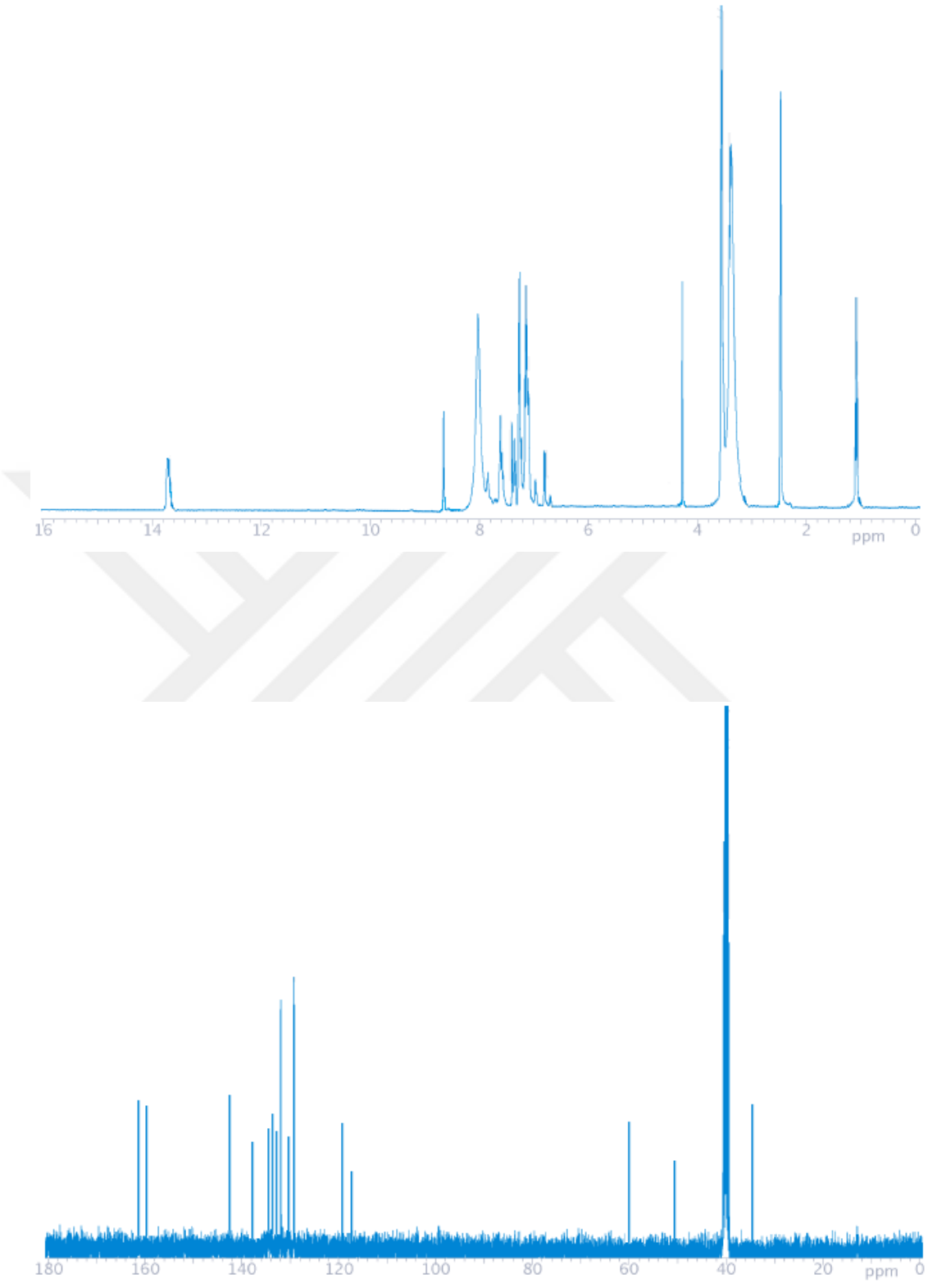
Ek Şekil 2. 2. Nötral salen **(L_2)** ligandının ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



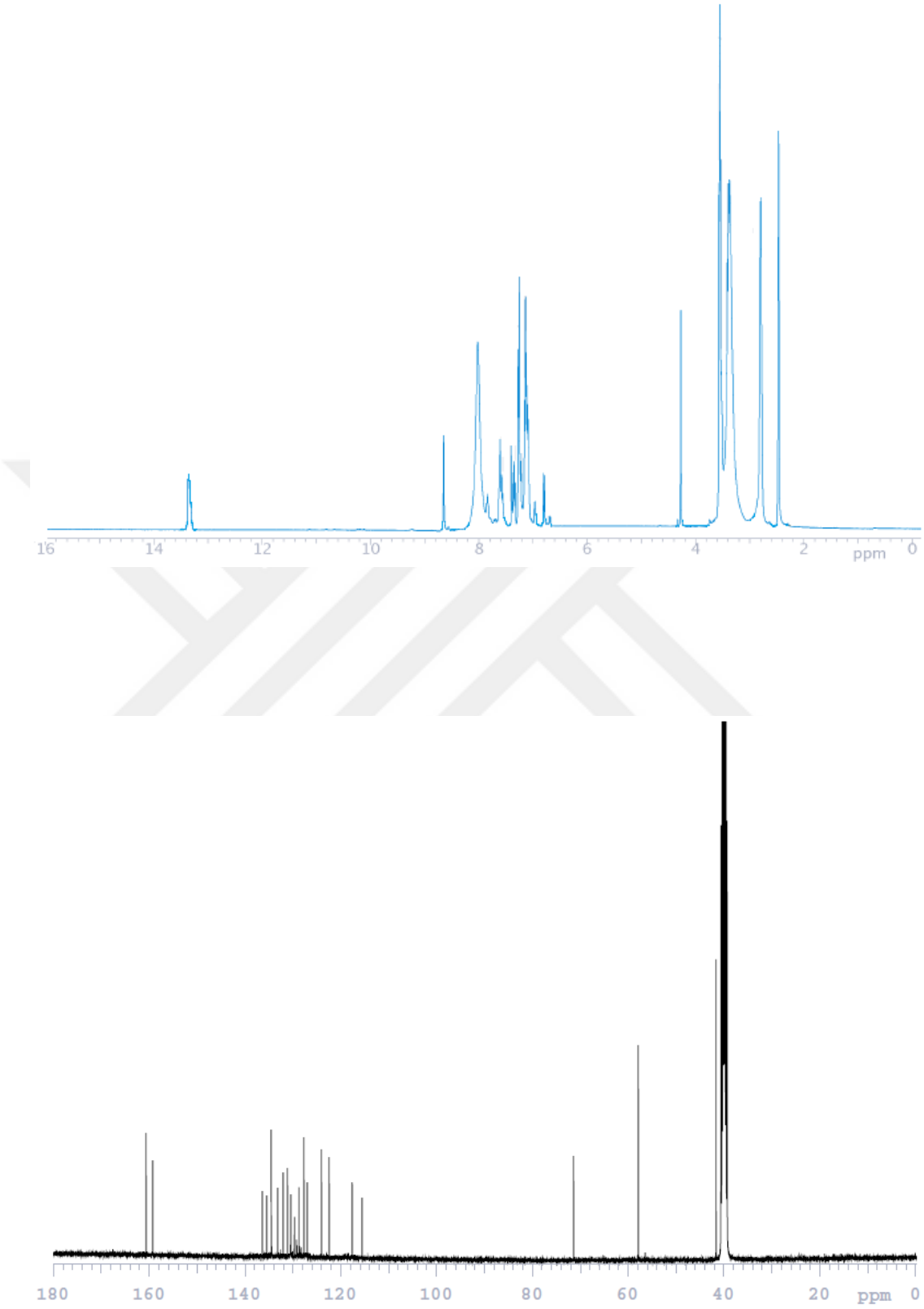
Ek Şekil 2. 3. Nötral salen **(L_3)** ligandının ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



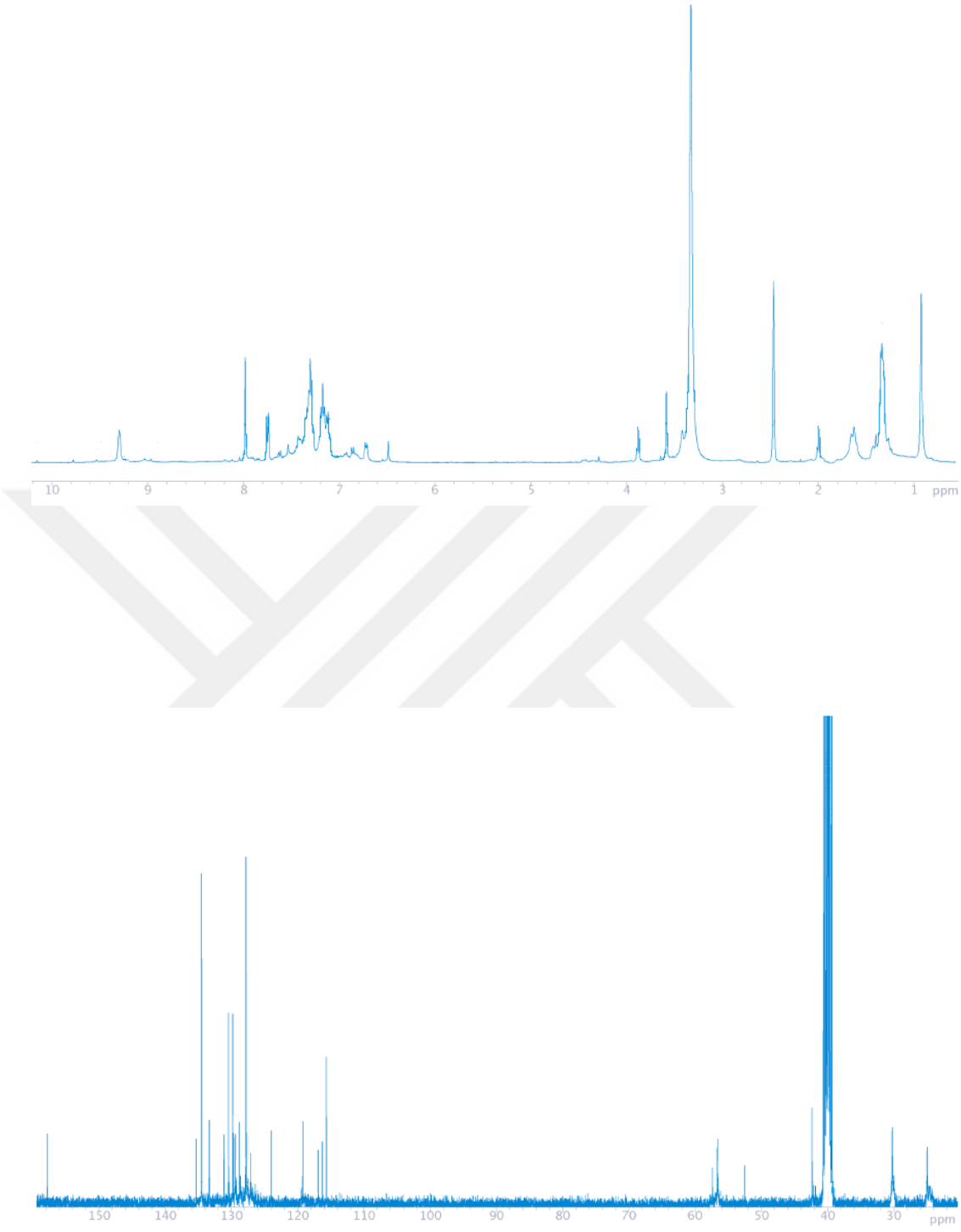
Ek Şekil 2. 4. Katyonik salen **(L_{1a})** ligandının ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



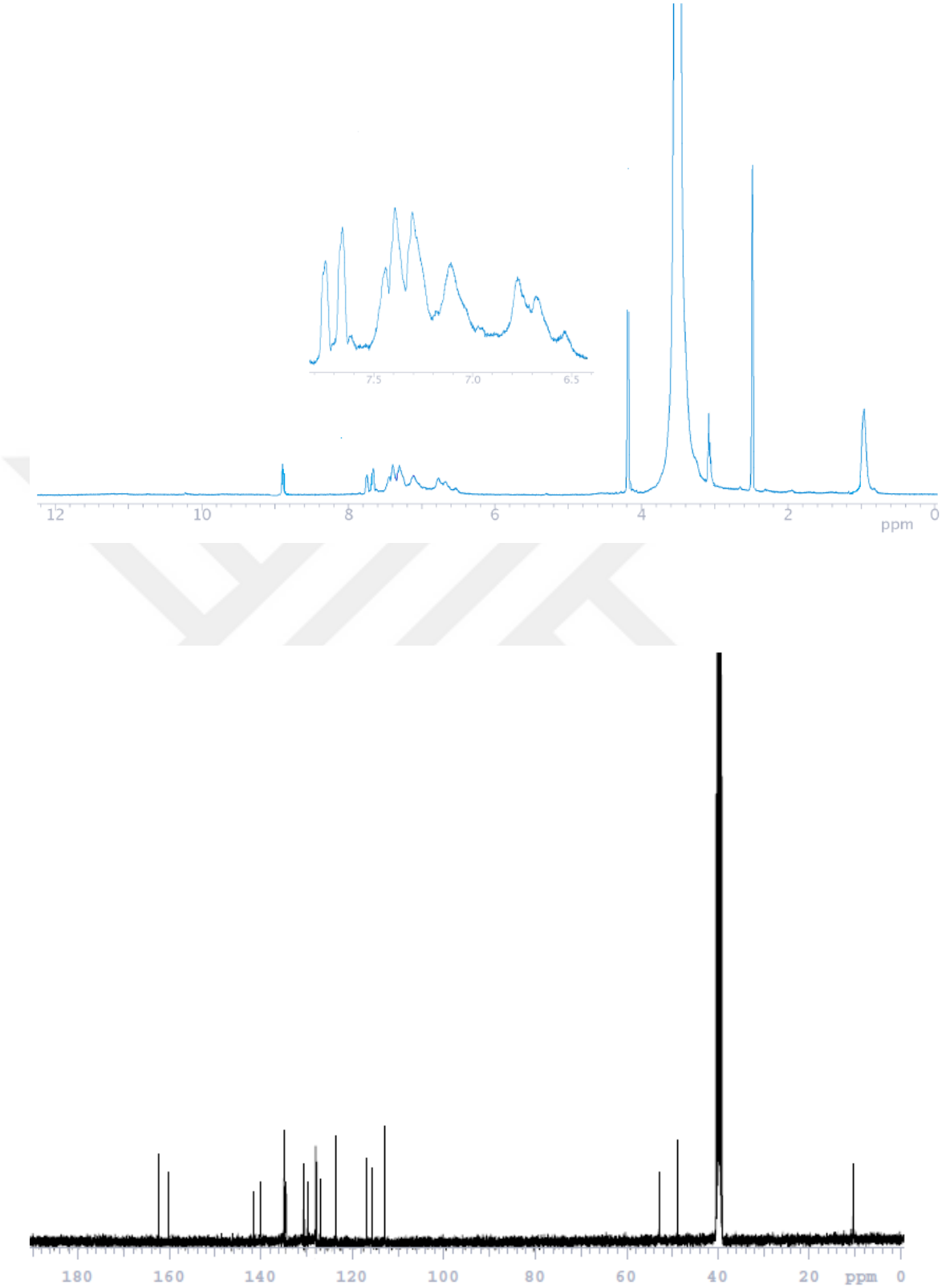
Ek Şekil 2. 5. Katyonik salen **(L_{2a})** ligandının ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



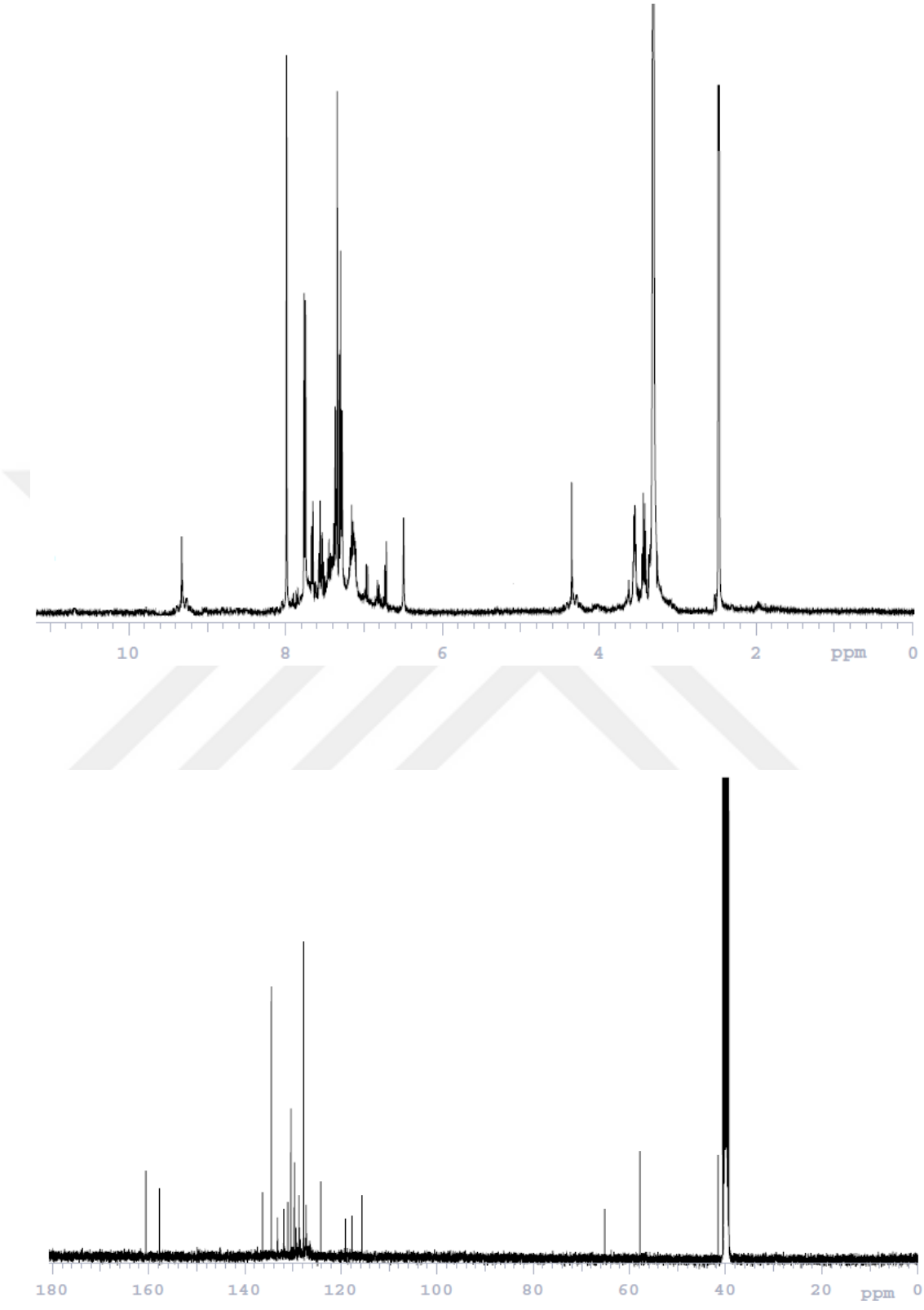
Ek Şekil 2. 6. Katyonik salen **(L_{3a})** ligandının ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



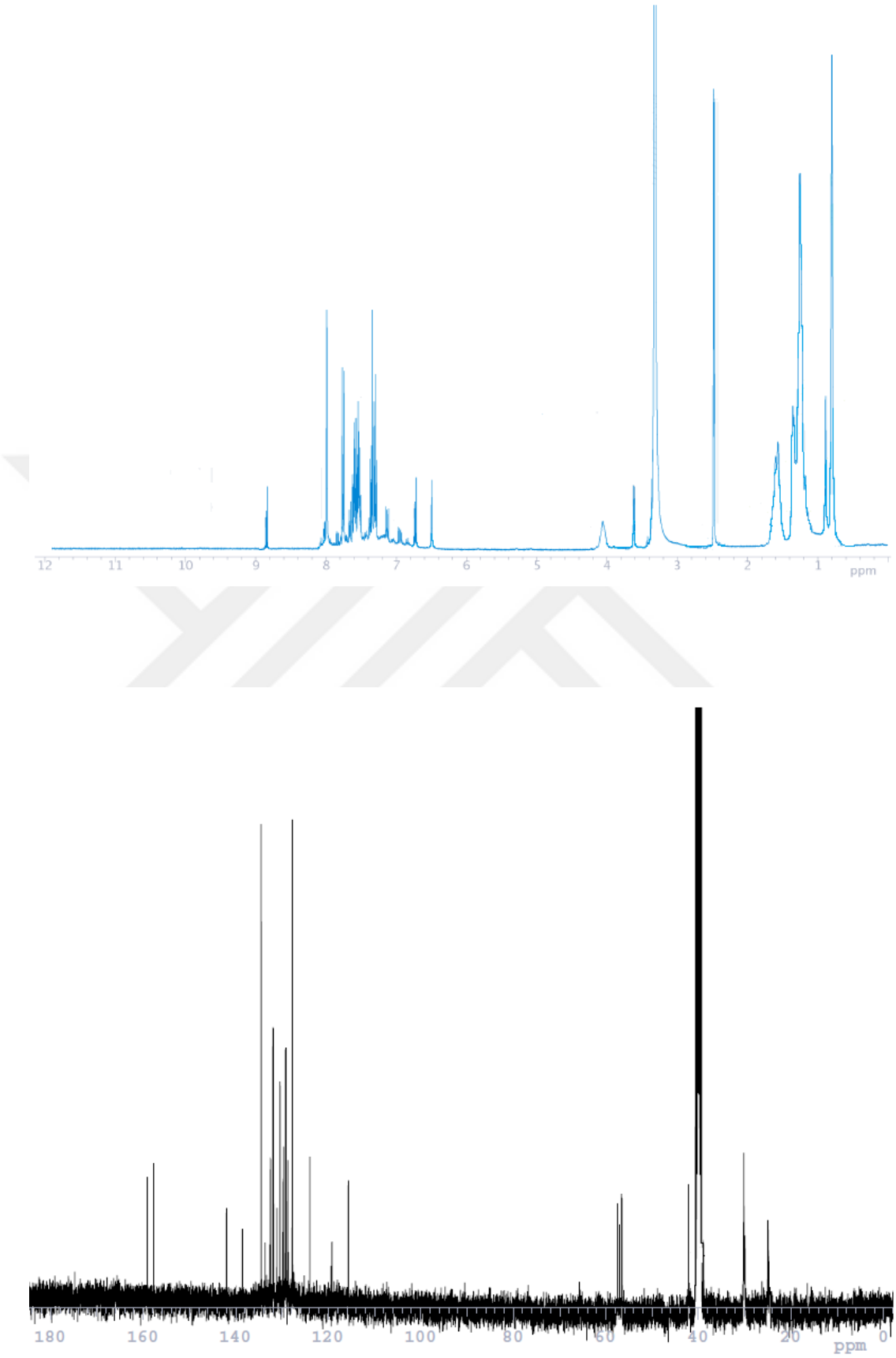
Ek Şekil 2. 7. Nötral bor **[L_1BPh_2]** kompleksinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



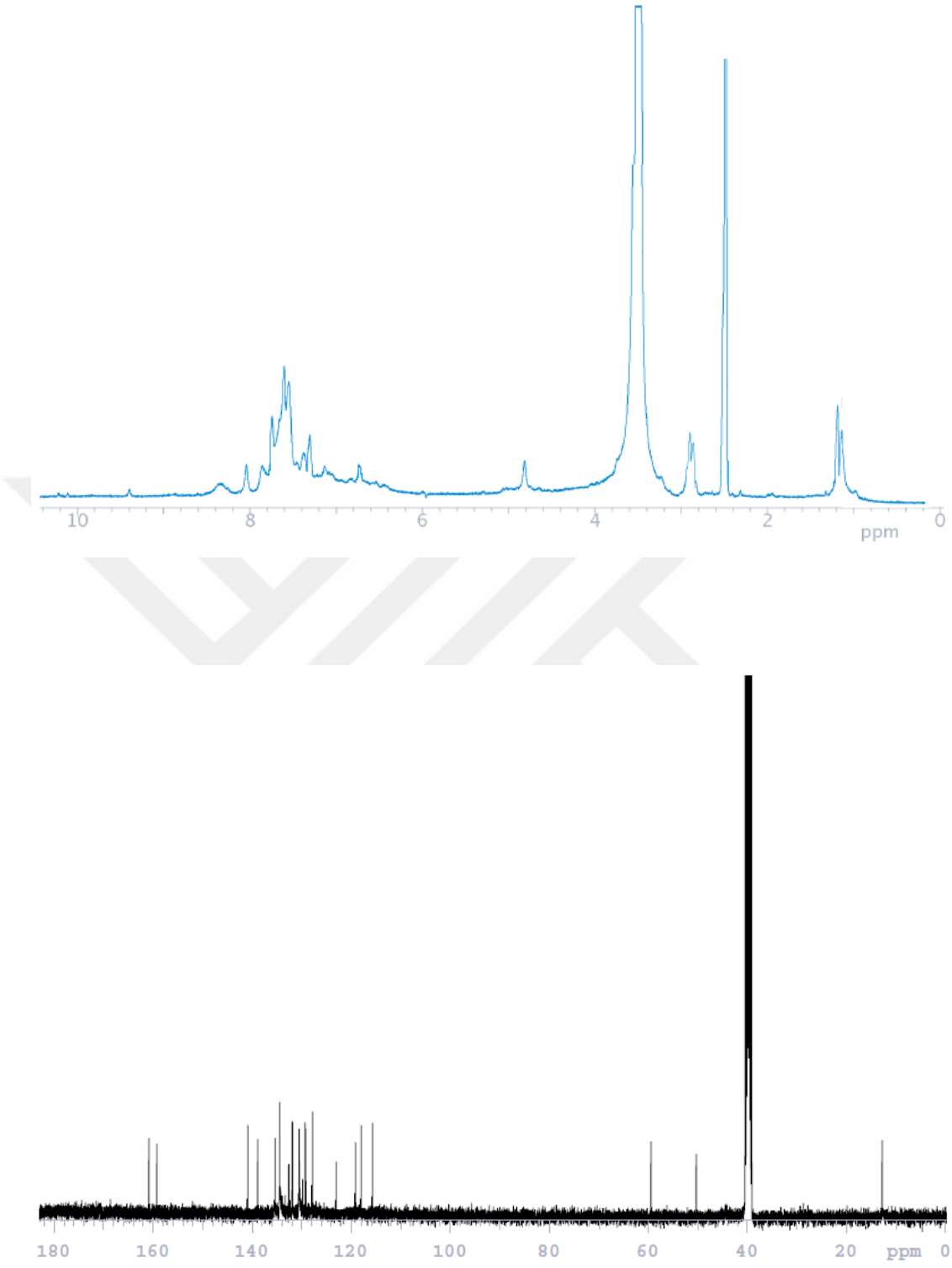
Ek Şekil 2. 8. Nötral bor **[L_2BPh_2]** kompleksinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



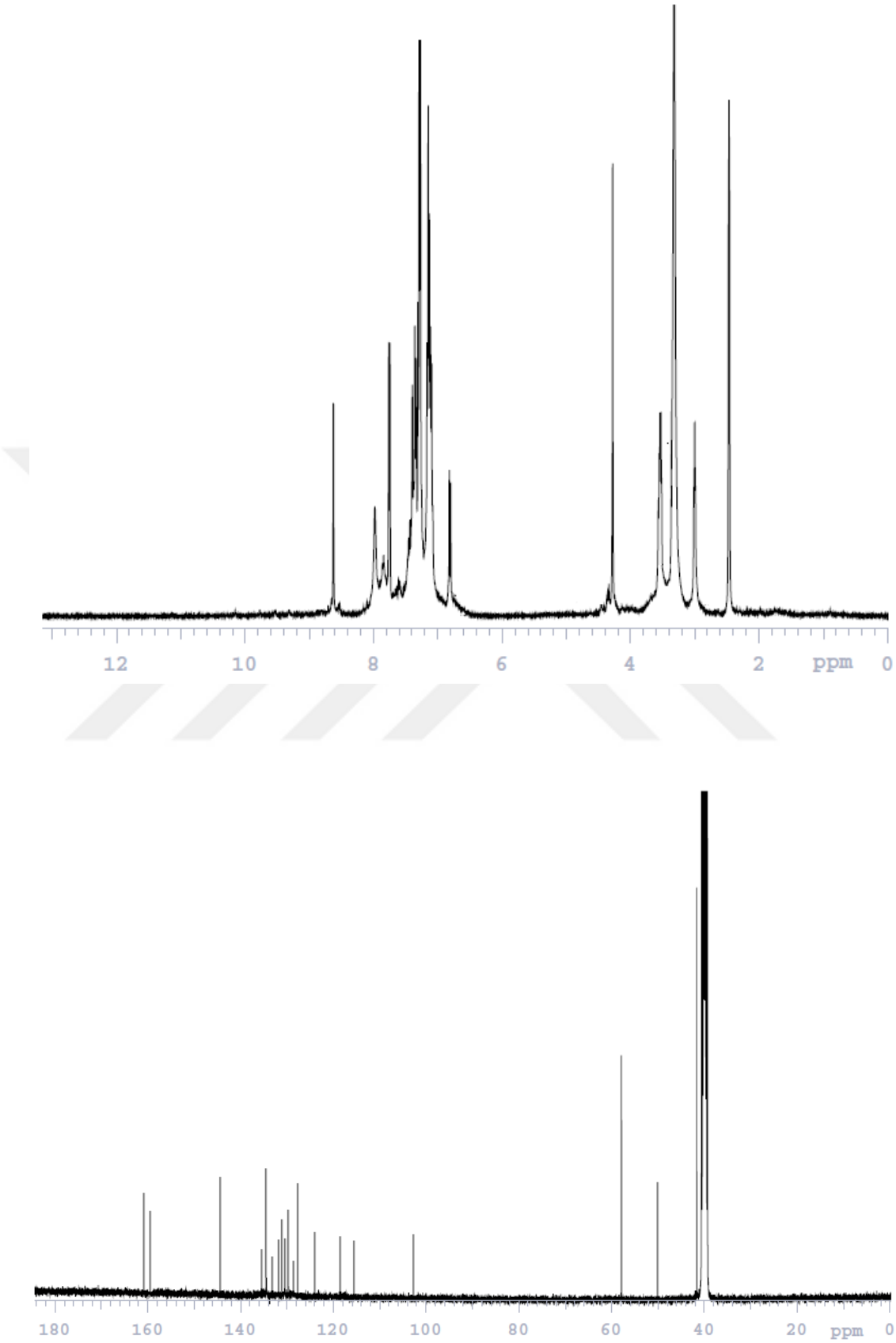
Ek Şekil 2. 9. Nötral bor **[L_3BPh_2]** kompleksinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



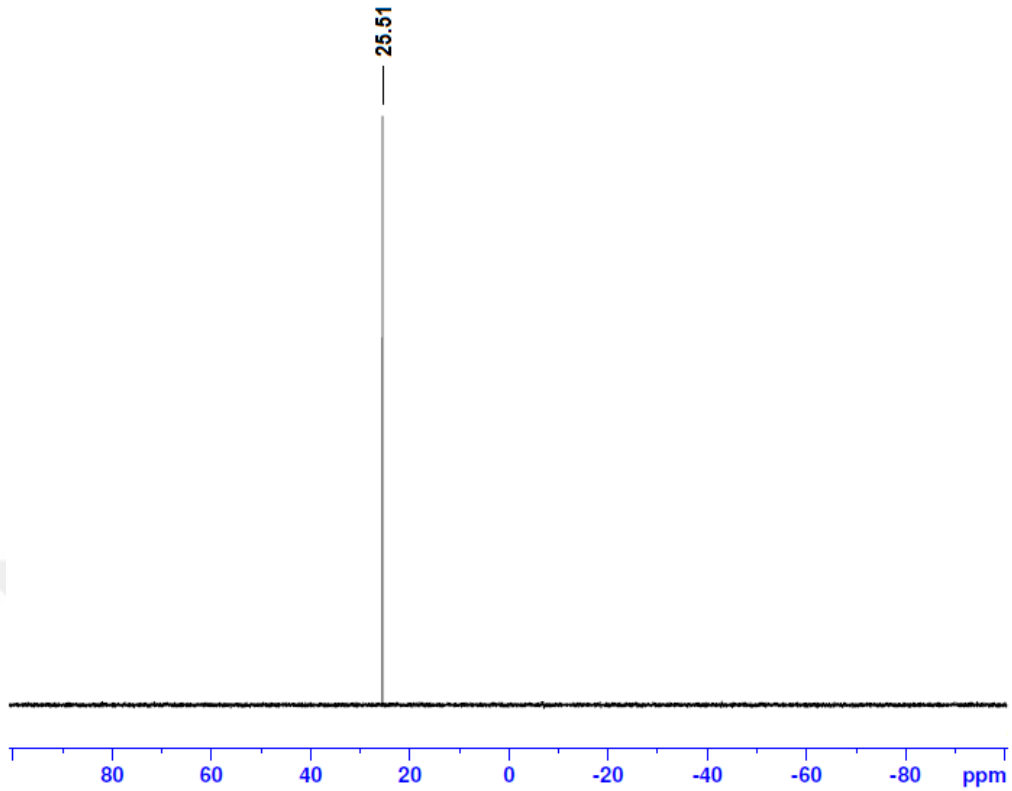
Ek Şekil 2. 10. Katyonik bor **[$L_{1a}BPh_2$]** kompleksinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



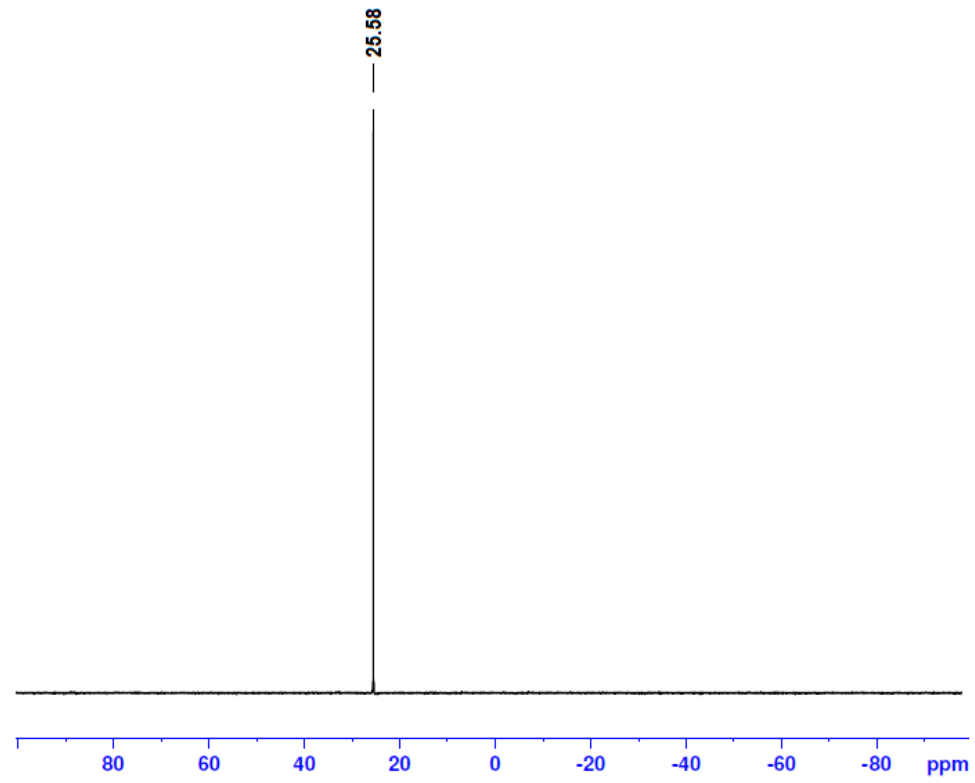
Ek Şekil 2. 11. Katyonik bor **[$L_{2a}BPh_2$]** kompleksinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



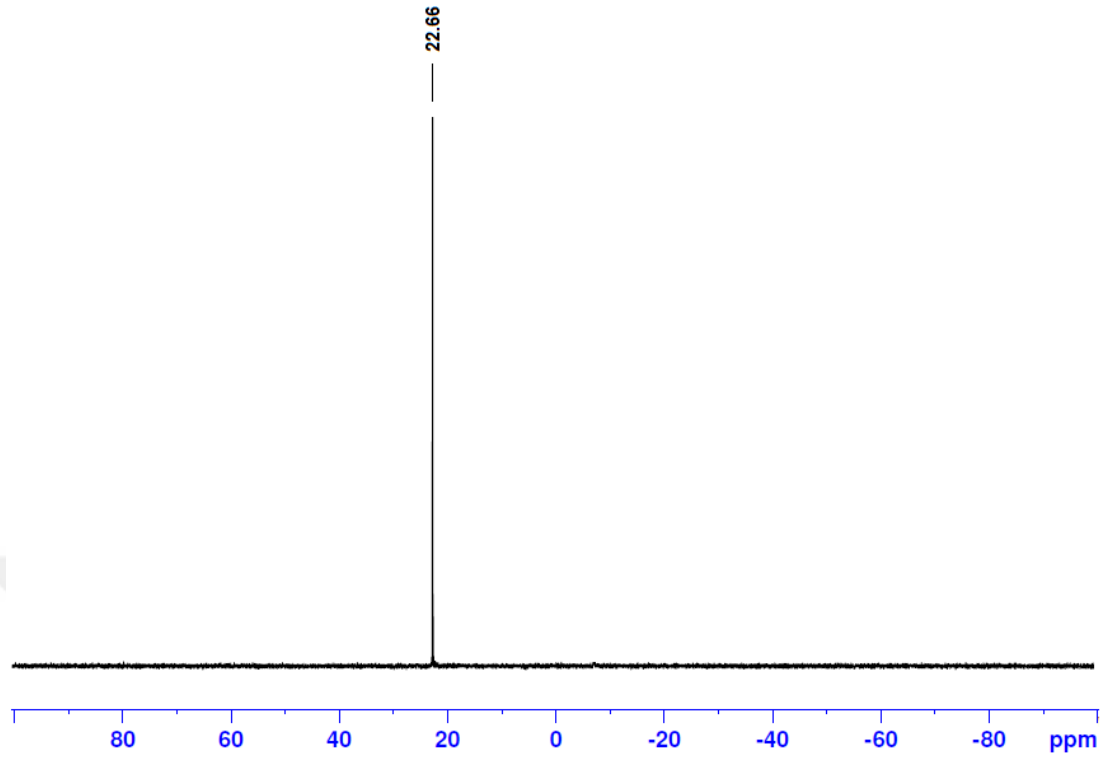
Ek Şekil 2. 12. Katyonik bor **[$L_{3a}BPh_2$]** kompleksinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



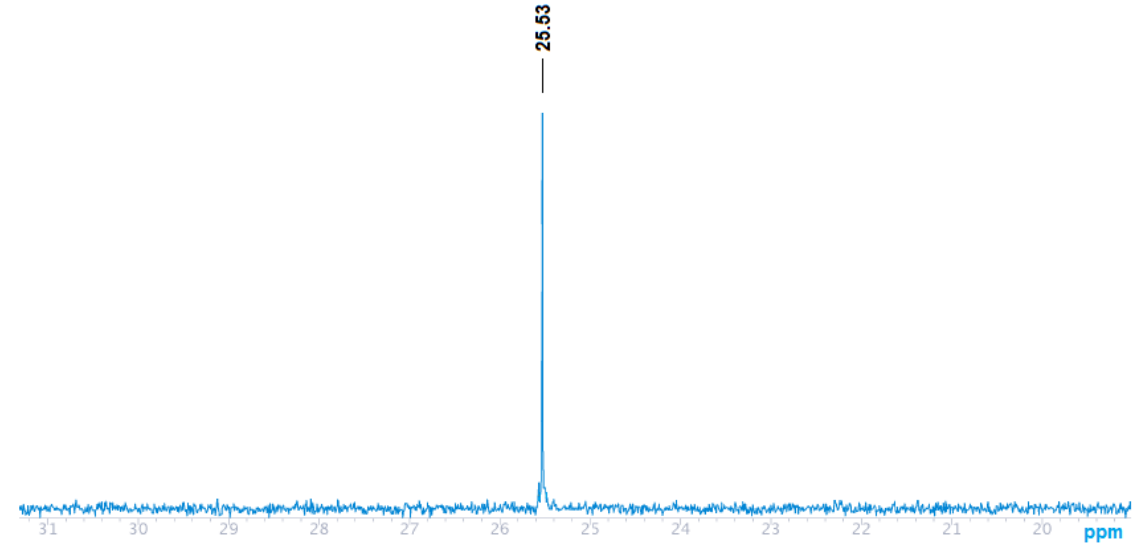
Ek Şekil 2. 13. Katyonik salen **(L_{1a})** ligandının ^{31}P NMR spektrumu



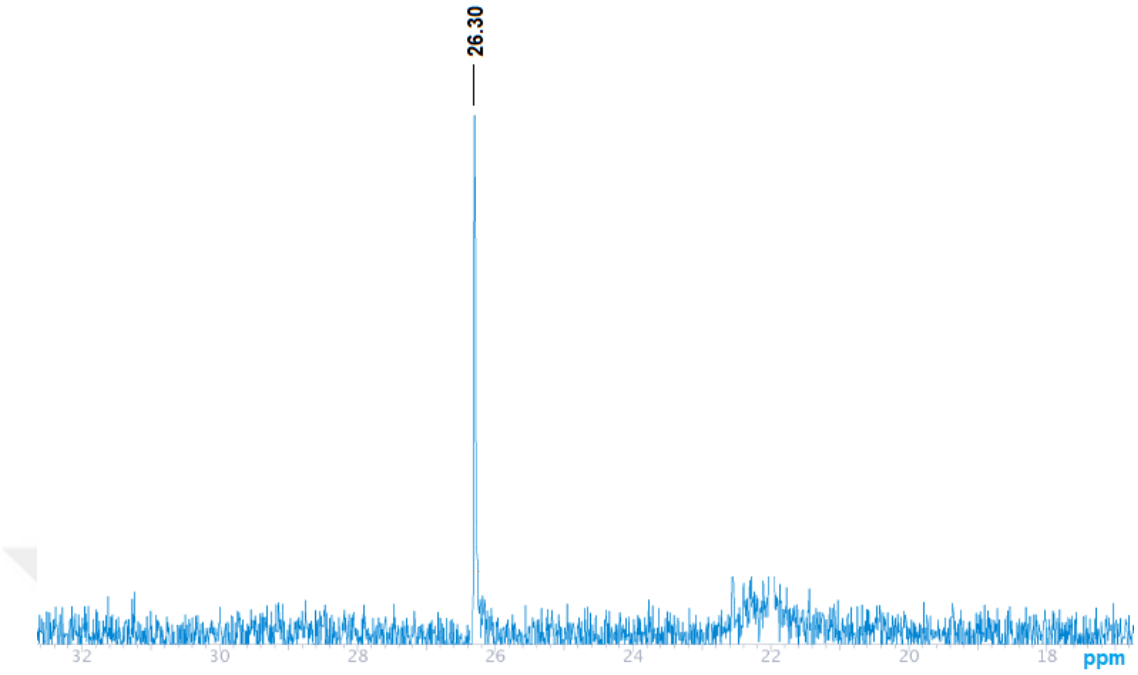
Ek Şekil 2. 14. Katyonik salen **(L_{2a})** ligandının ^{31}P NMR spektrumu



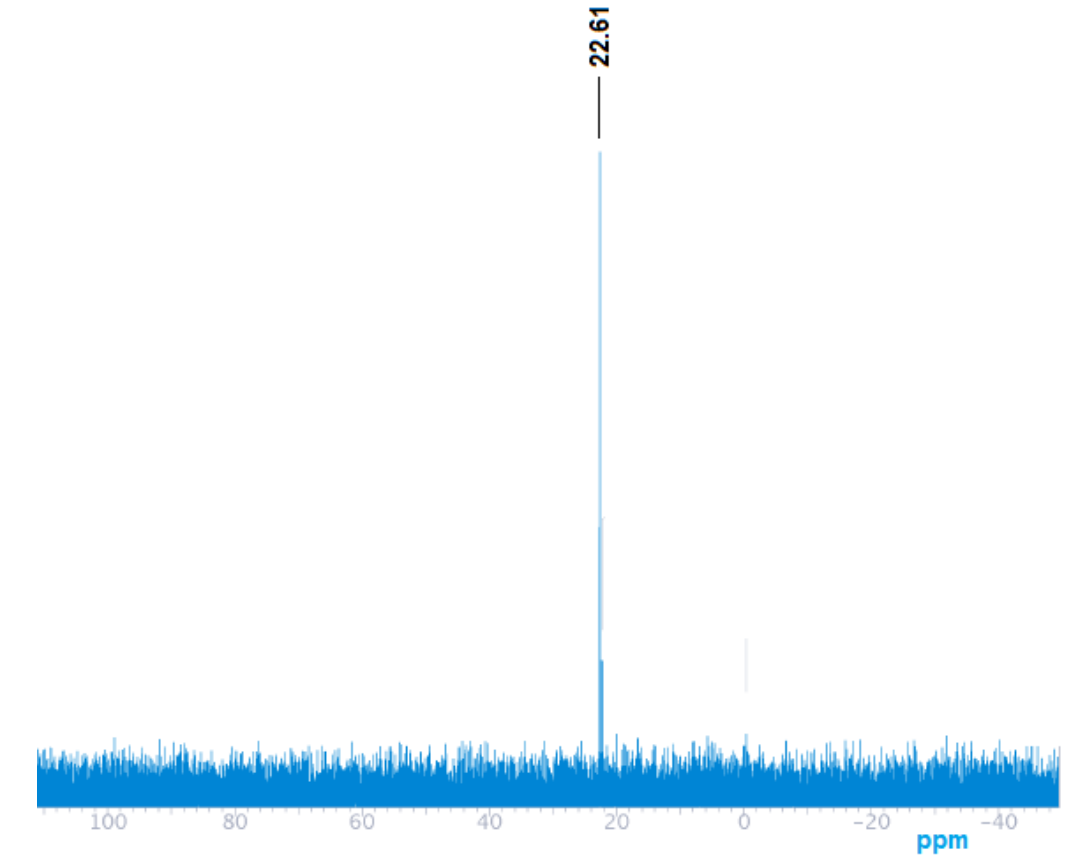
Ek Şekil 2. 15. Katyonik salen **(L_{3a})** ligandının ^{31}P NMR spektrumu



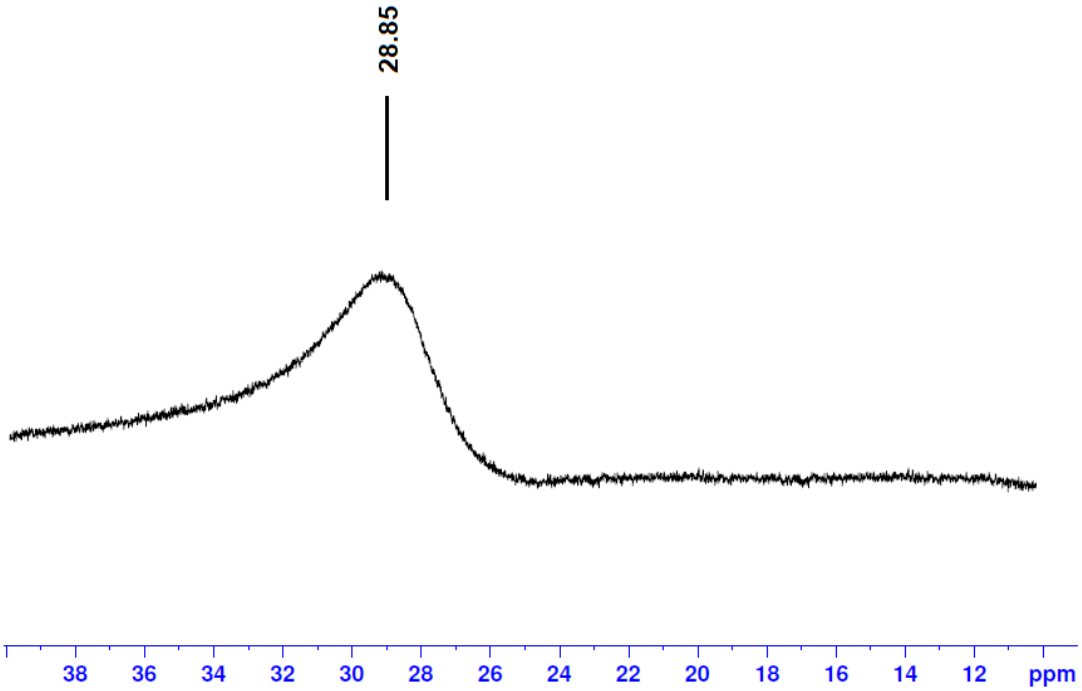
Ek Şekil 2. 16. Katyonik bor **[$L_{1a}BPh_2$]** kompleksinin ^{31}P NMR spektrumu



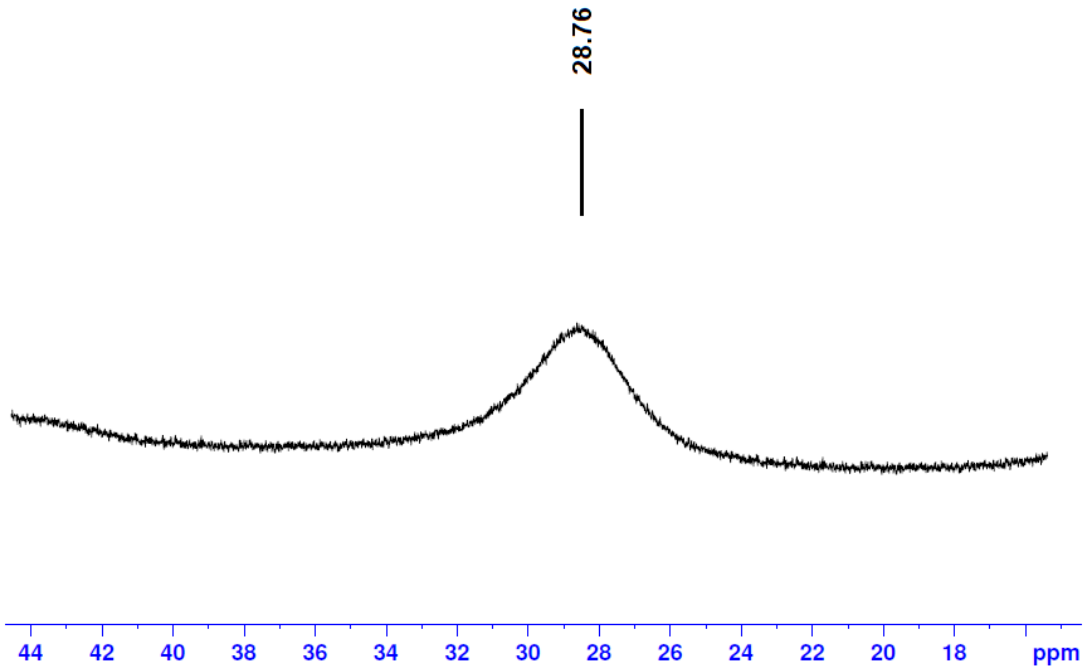
Ek Şekil 2. 17. Katyonik bor **[$L_{2a}BPh_2$]** kompleksinin ^{31}P NMR spektrumu



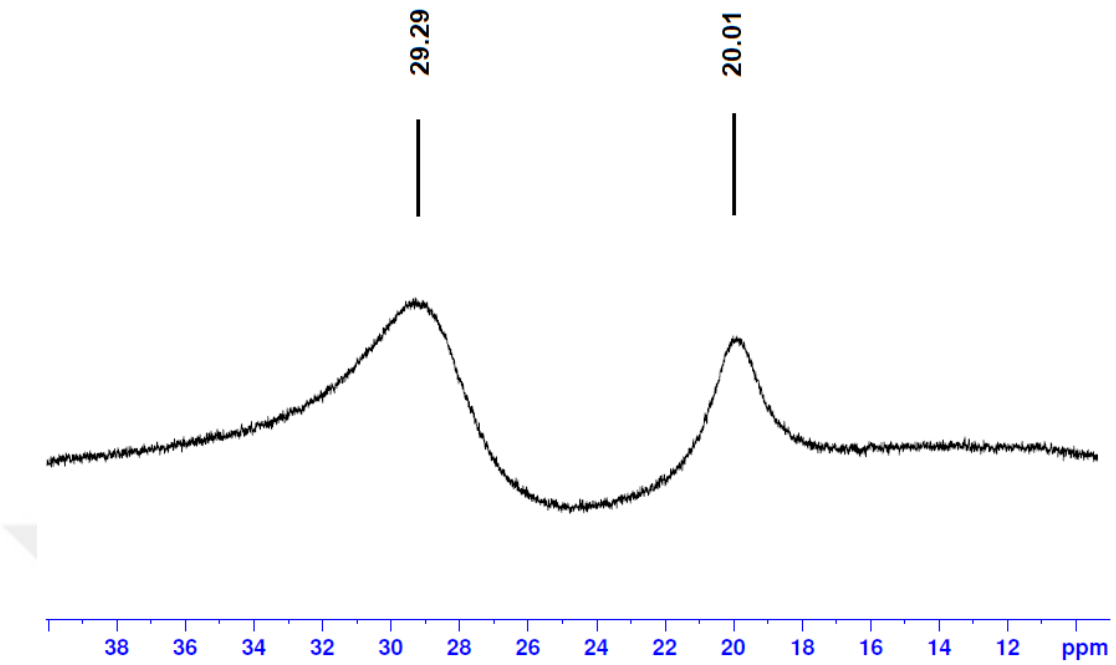
Ek Şekil 2. 18. Katyonik bor **[$L_{3a}BPh_2$]** kompleksinin ^{31}P NMR spektrumu



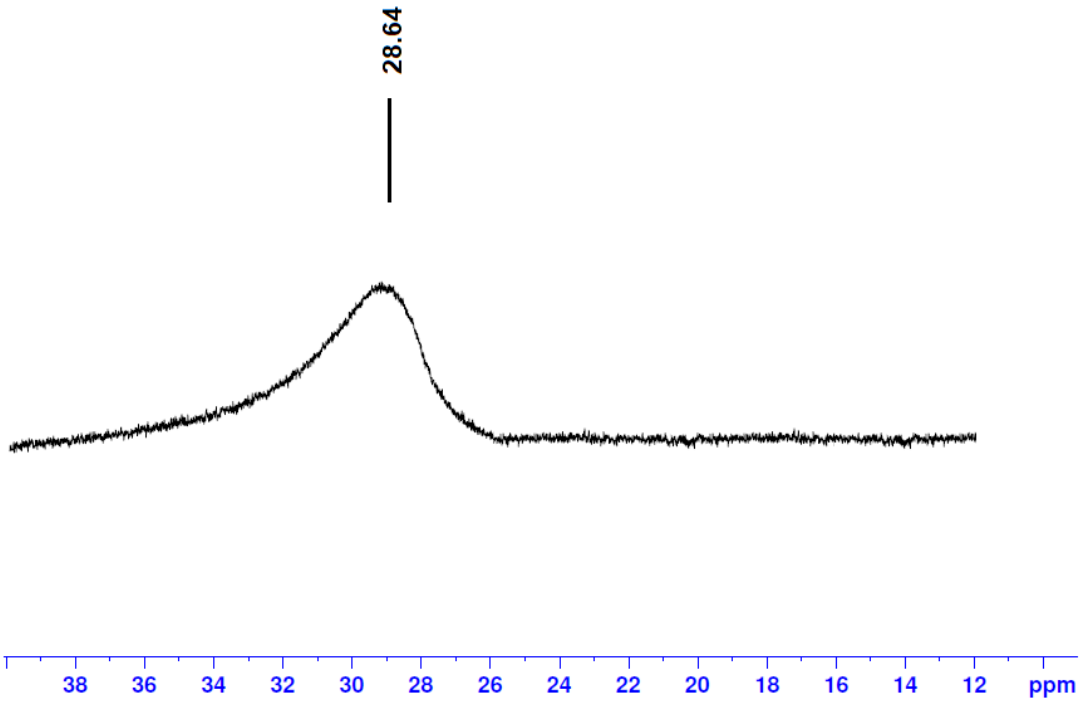
Ek Şekil 2. 19. Nötral bor **[L_1BPh_2]** kompleksinin ^{11}B NMR spektrumu



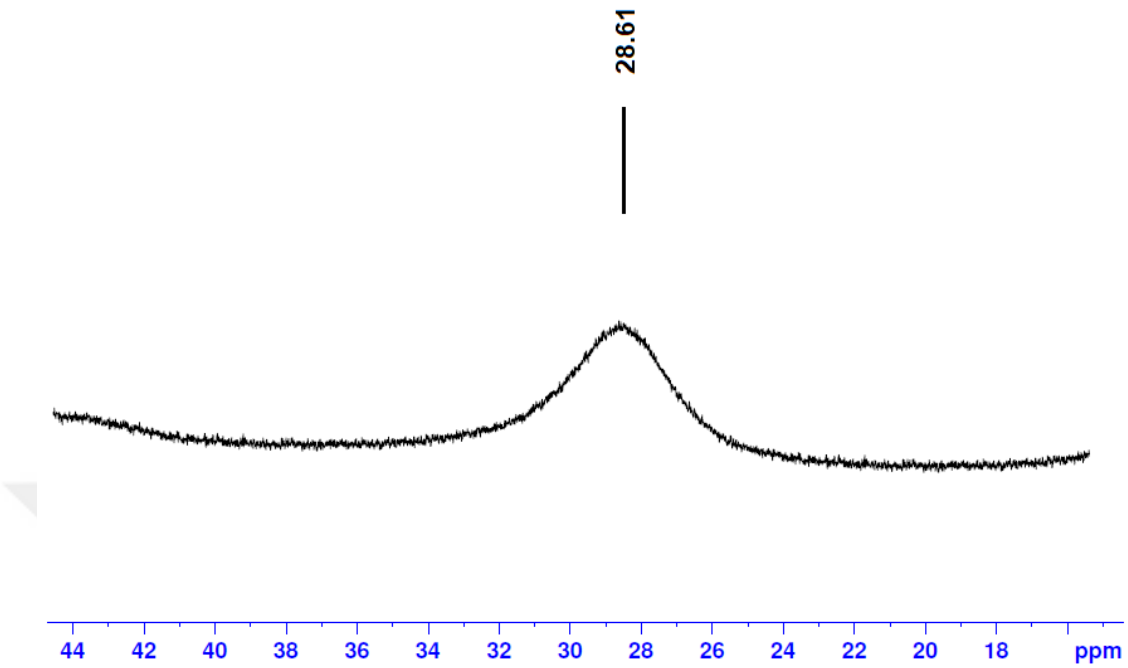
Ek Şekil 2. 20. Nötral bor **[L_2BPh_2]** kompleksinin ^{11}B NMR spektrumu



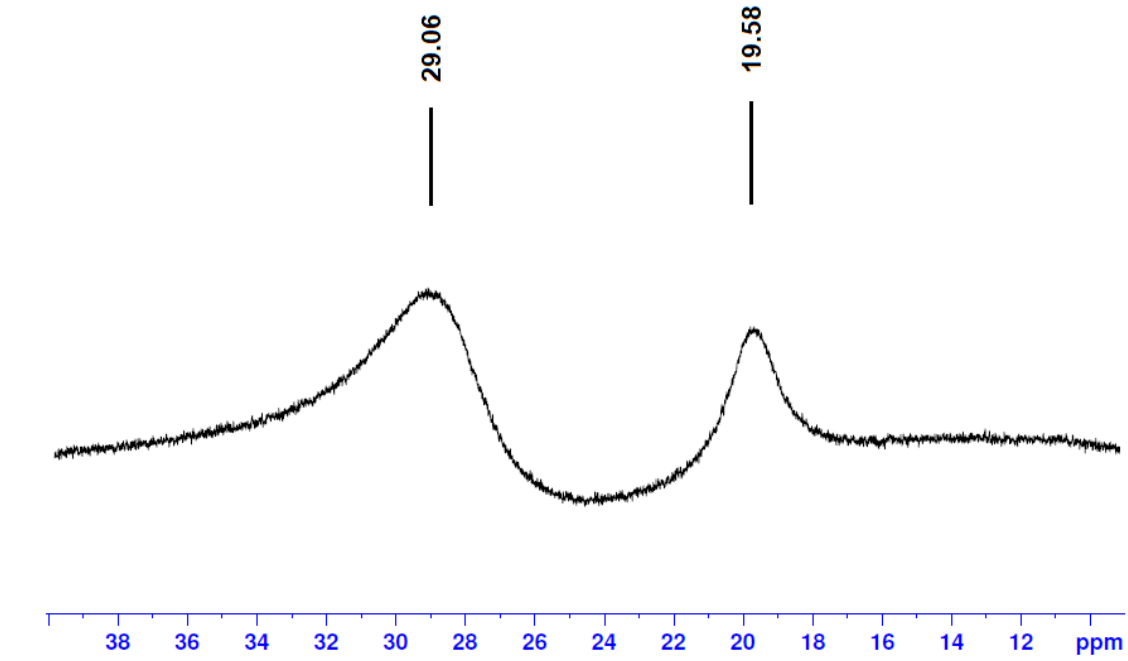
Ek Şekil 2. 21. Nötral bor **[L_3BPh_2]** kompleksinin ^{11}B NMR spektrumu



Ek Şekil 2. 22. Katyonik bor **[$L_{1a}BPh_2$]** kompleksinin ^{11}B NMR spektrumu

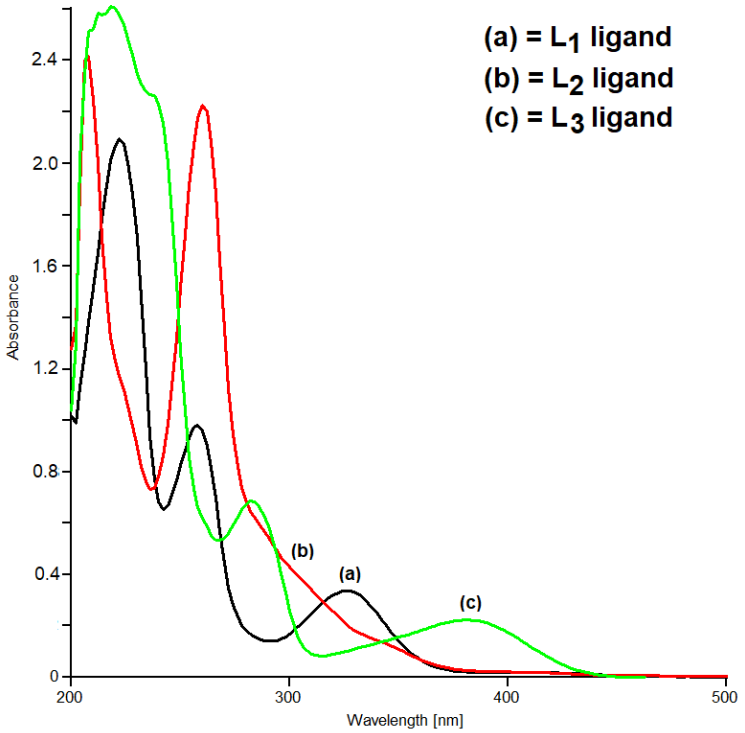


Ek Şekil 2. 23. Katyonik bor **[$L_{2a}BPh_2$]** kompleksinin ^{11}B NMR spektrumu

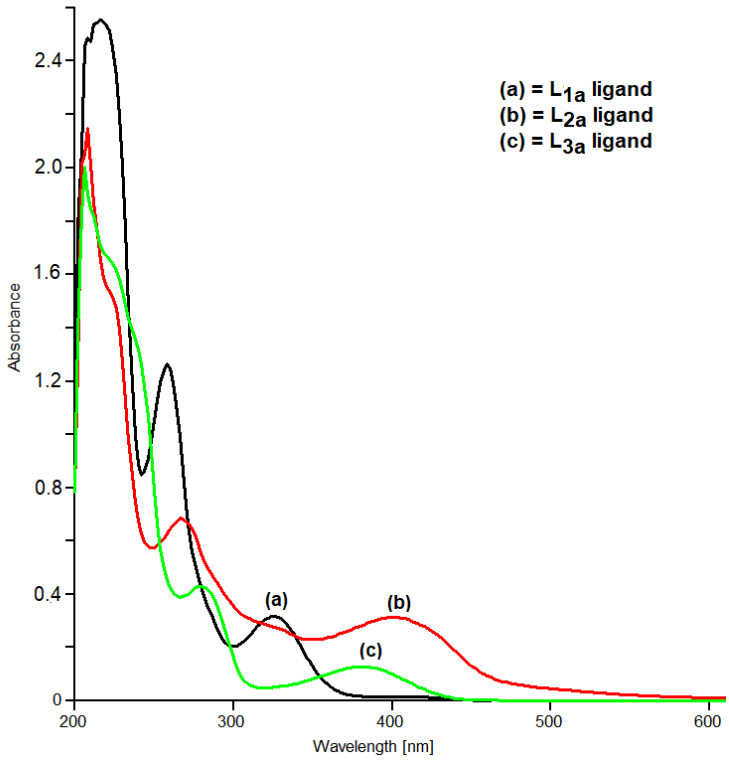


Ek Şekil 2. 24. Katyonik bor **[$L_{3a}BPh_2$]** kompleksinin ^{11}B NMR spektrumu

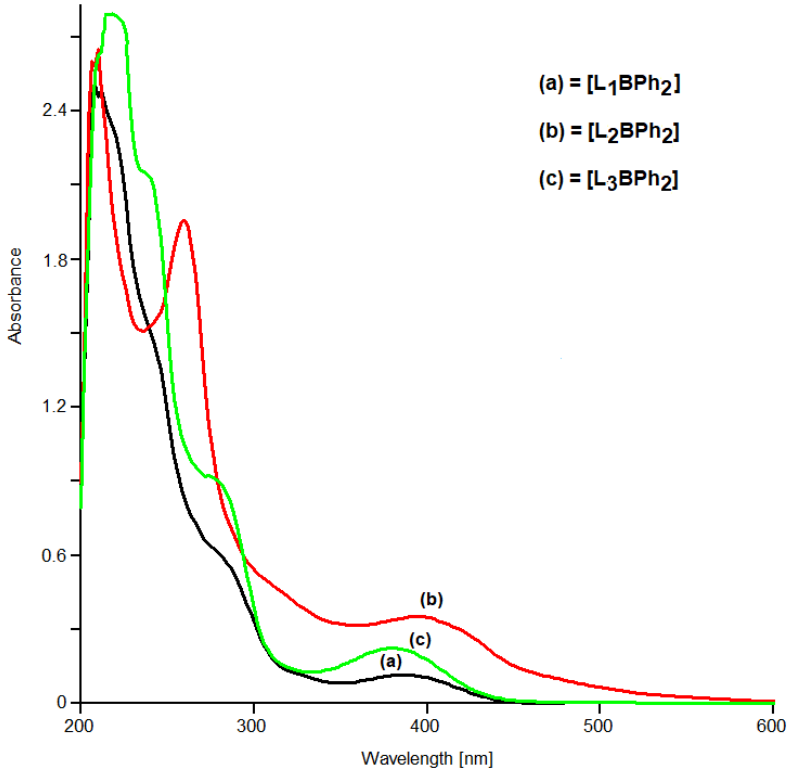
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları



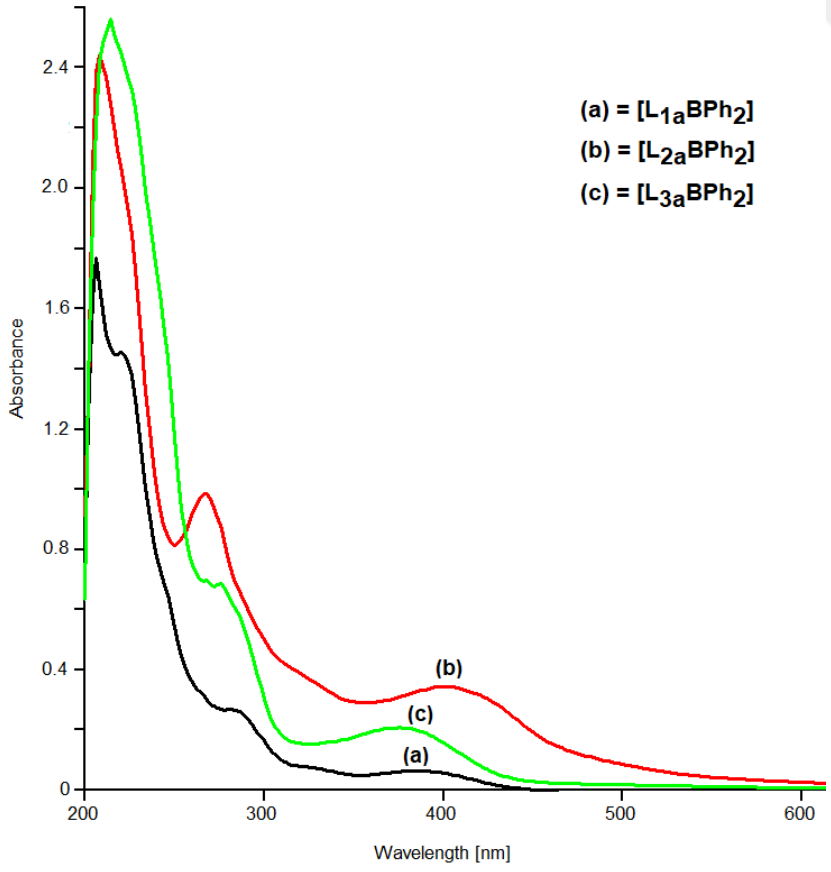
Ek Şekil 3. 1. Nötral salen **(L_{1-3})** ligandlarının EtOH çözücüsündeki UV-Vis spektrumları



Ek Şekil 3. 2. Katyonik salen **(L_{1a-3a})** ligandlarının EtOH çözücüsündeki UV-Vis spektrumları

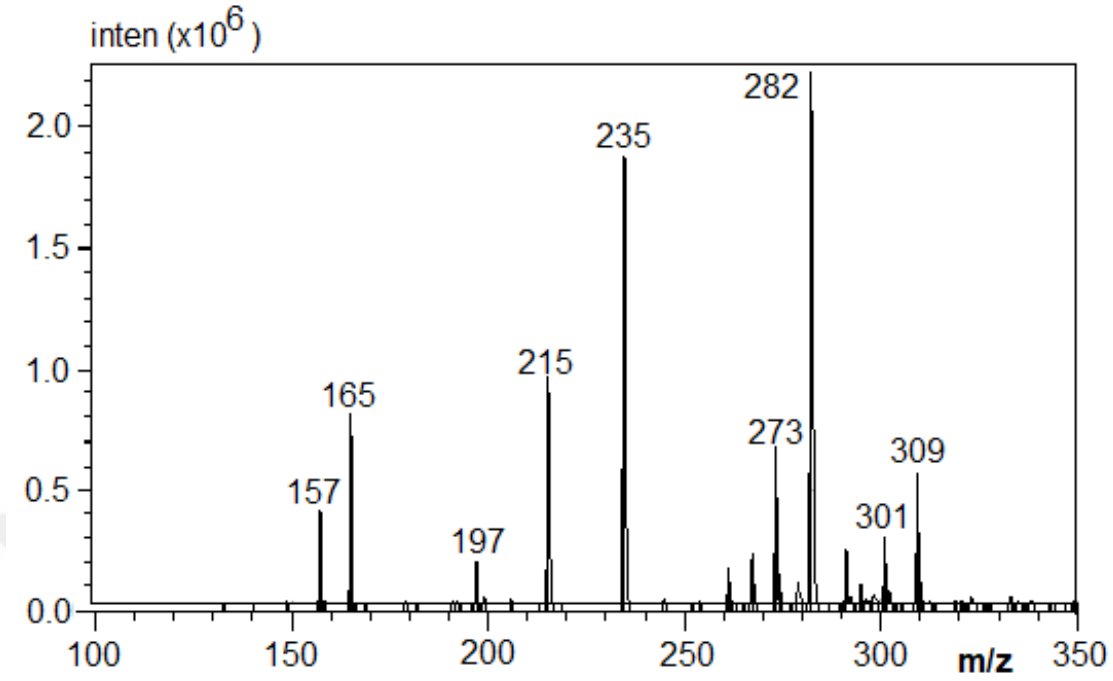


Ek Şekil 3. 3. Nötral bor **[L$_{(1-3)}$BPh$_2$]** komplekslerinin EtOH çözücüsündeki UV-Vis spektrumları

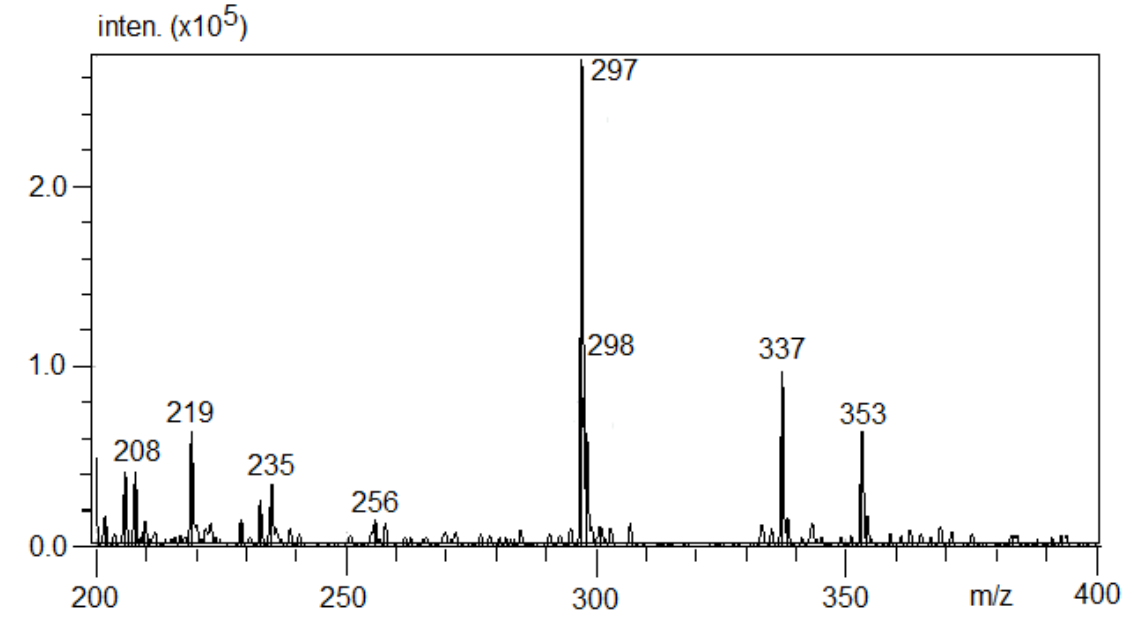


Ek Şekil 3. 4. Katyonik bor **[L$_{(1a-3a)}$BPh$_2$]** komplekslerinin EtOH çözücüsündeki UV-Vis spektrumları

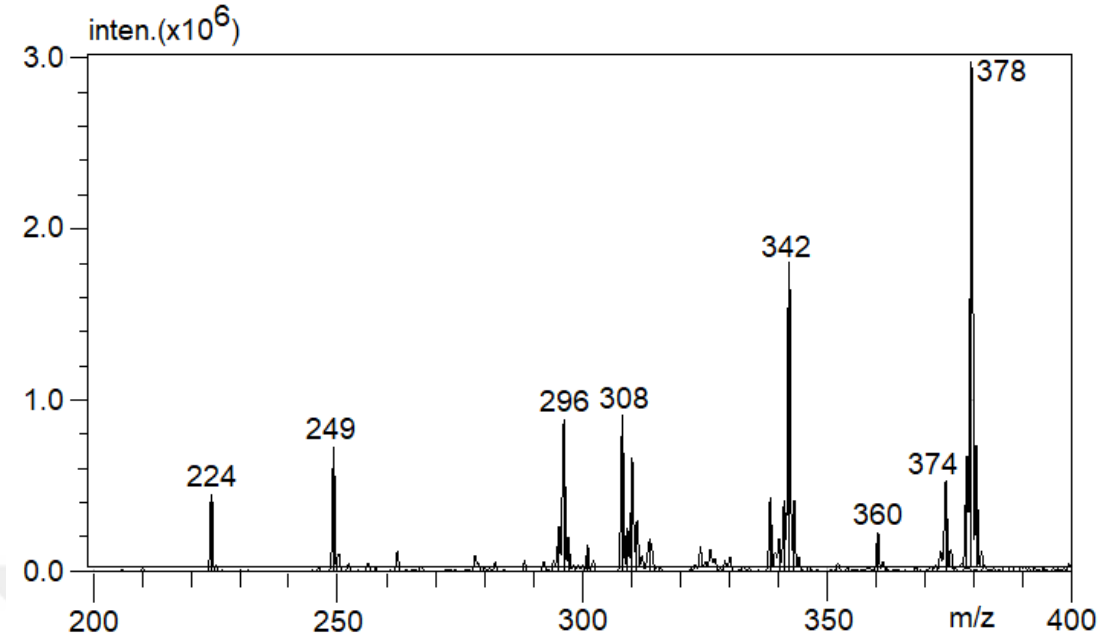
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS Spektrumları



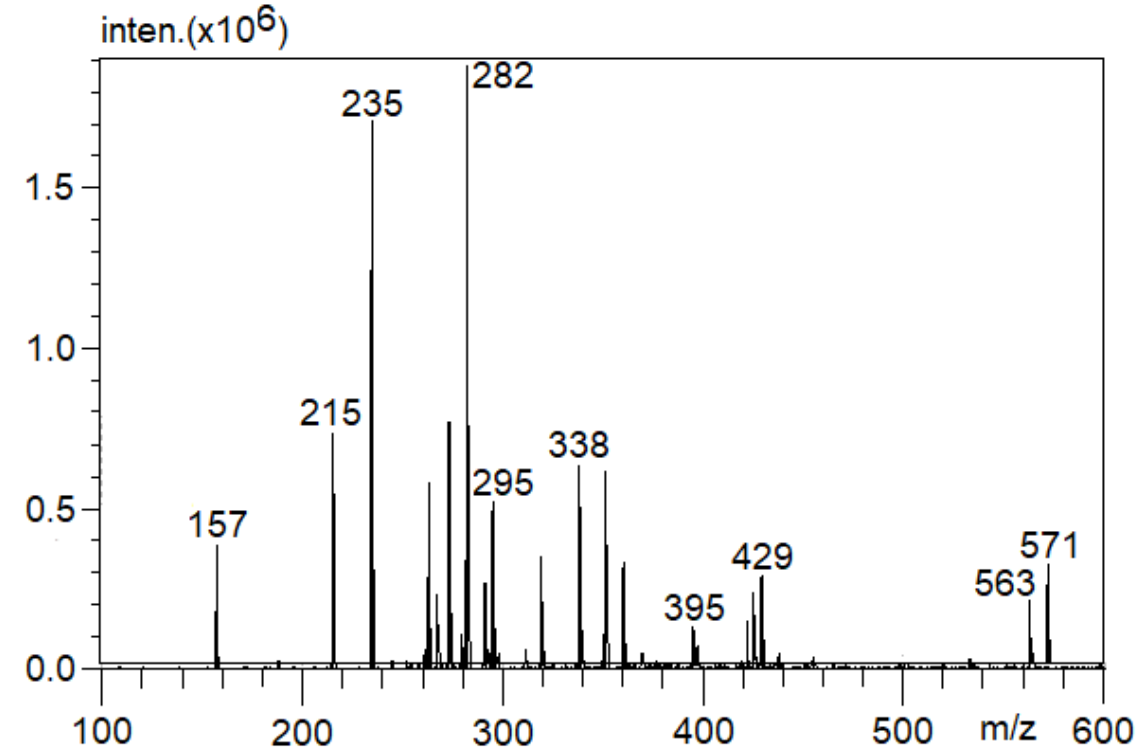
Ek Şekil 4. 1. Nötral salen **(L_1)** ligandının LC-MS spektrumu



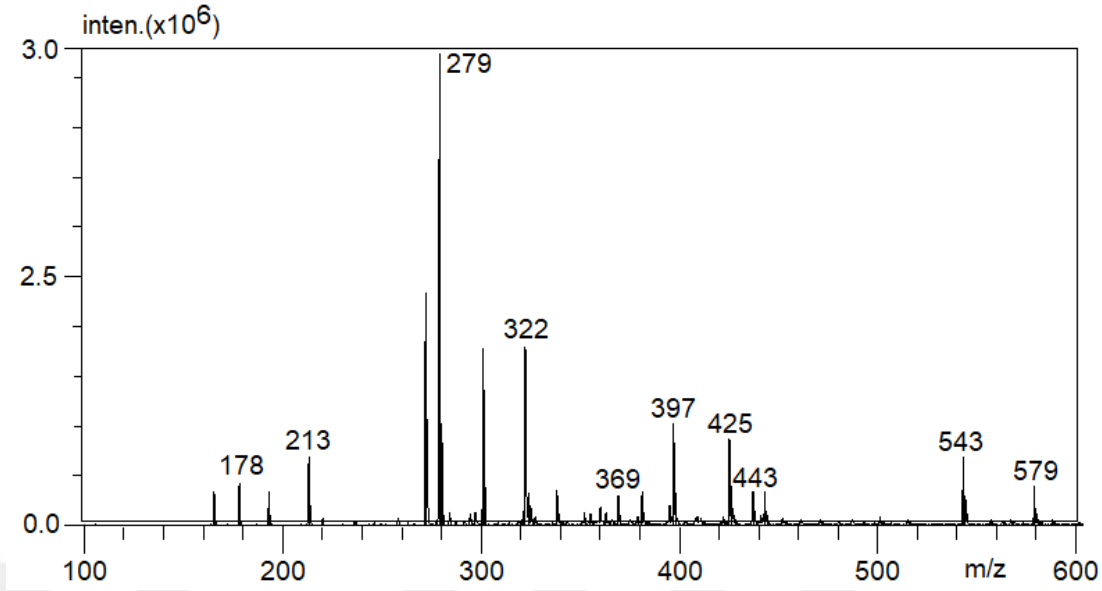
Ek Şekil 4. 2. Nötral salen **(L_2)** ligandının LC-MS spektrumu



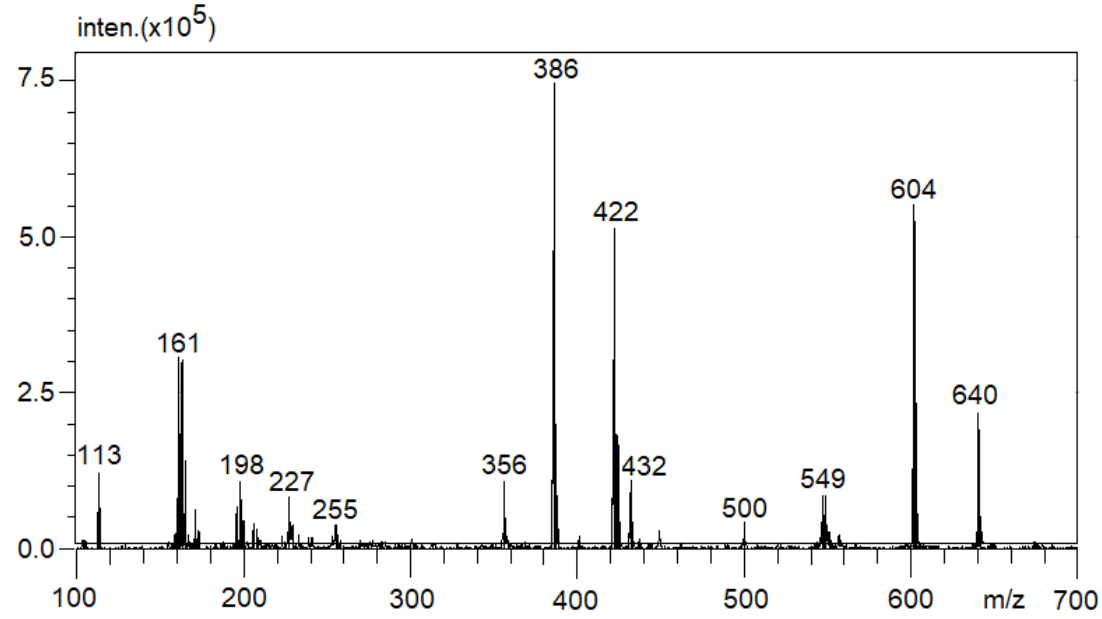
Ek Şekil 4. 3. Nötral salen **(L_3)** ligandının LC-MS spektrumu



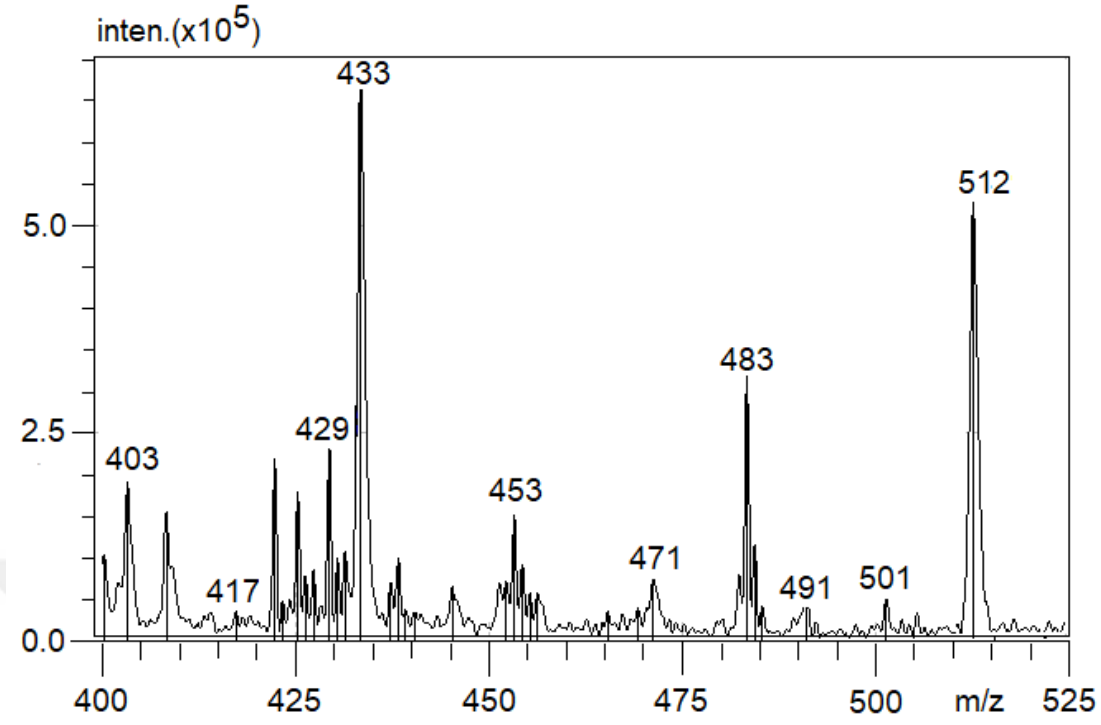
Ek Şekil 4. 4. Katyonik salen **(L_{1a})** ligandının LC-MS spektrumu



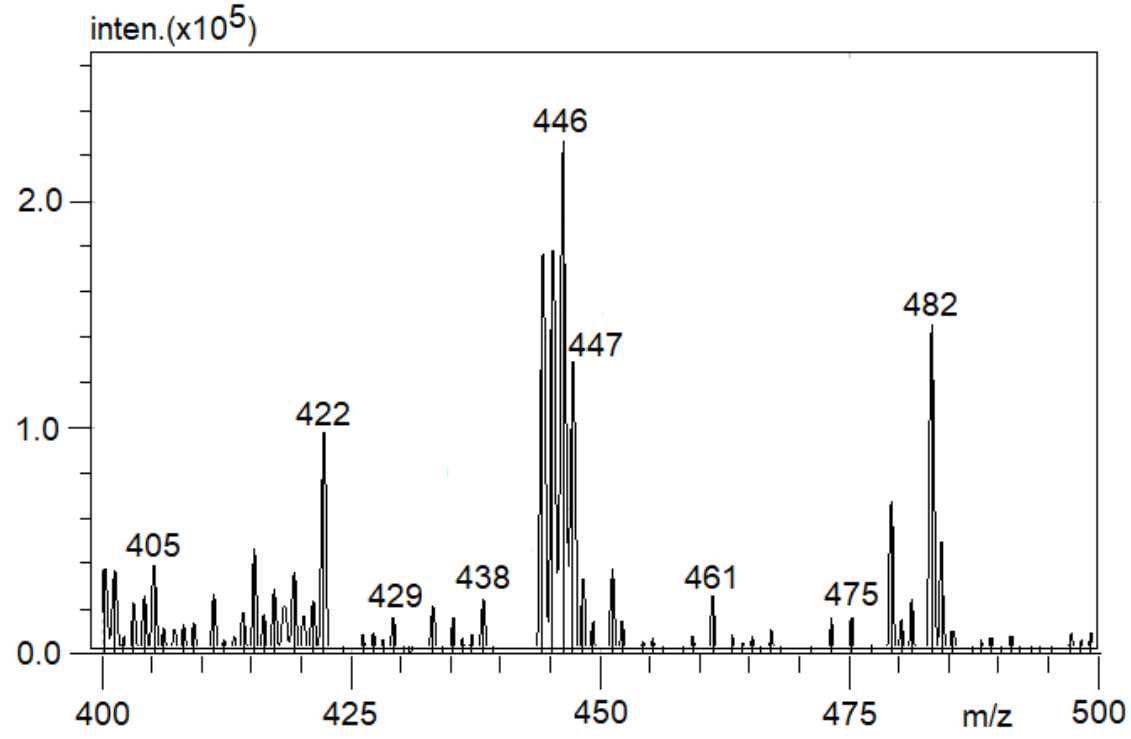
Ek Şekil 4. 5. Katyonik salen **(L_{2a})** ligandının LC-MS spektrumu



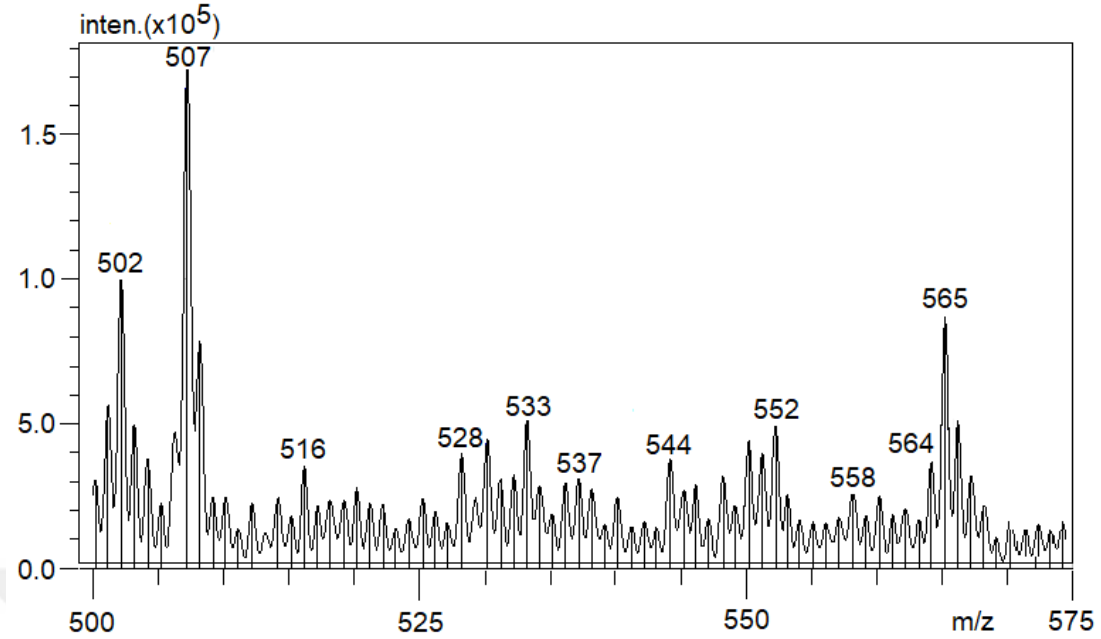
Ek Şekil 4. 6. Katyonik salen **(L_{3a})** ligandının LC-MS spektrumu



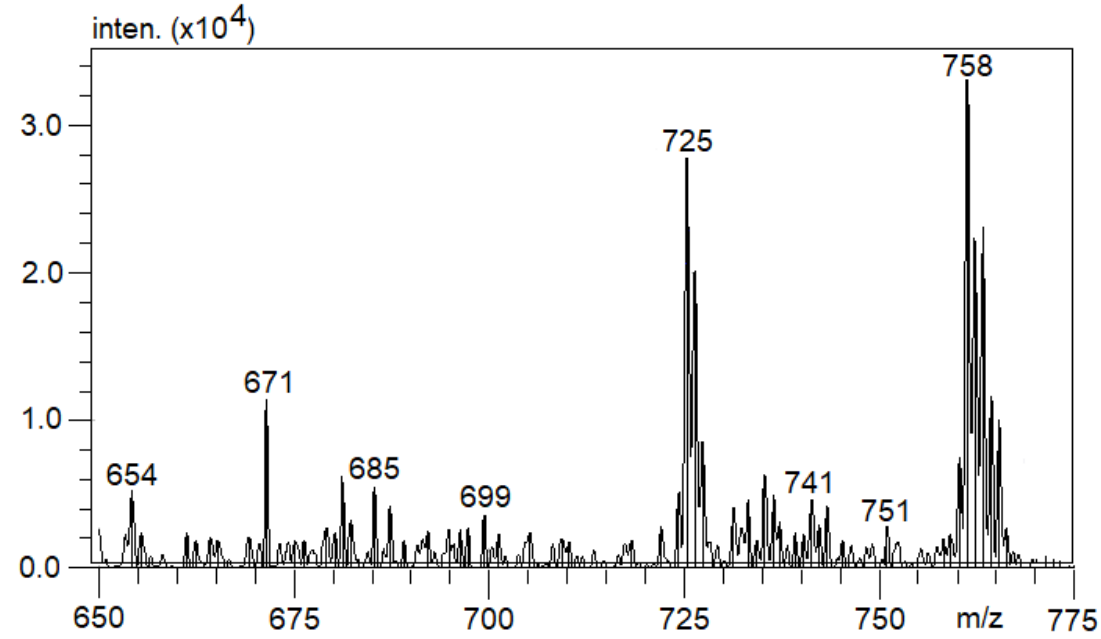
Ek Şekil 4. 7. Nötral bor **[L_1BPh_2]** kompleksinin LC-MS spektrumu



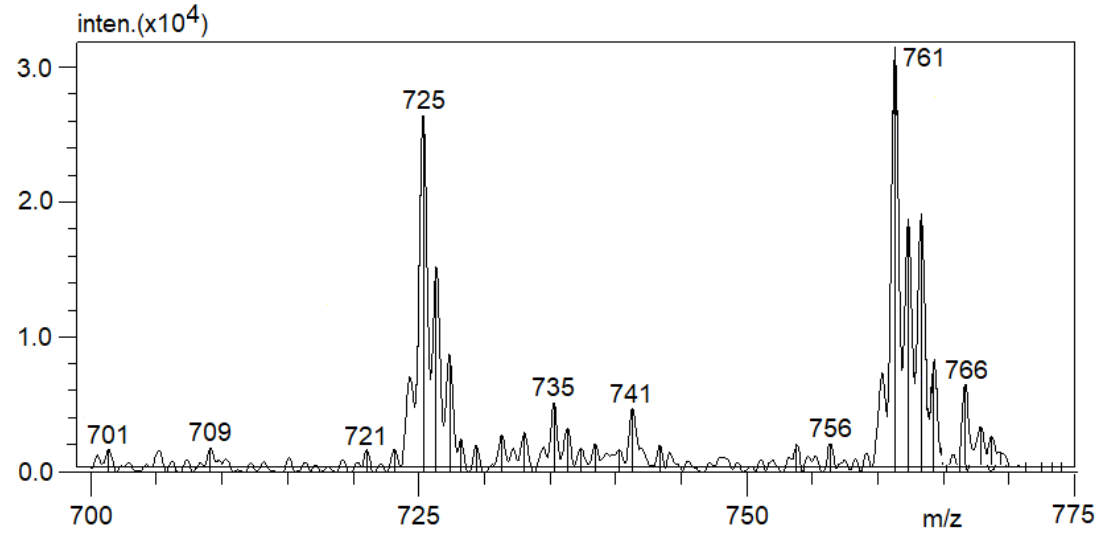
Ek Şekil 4. 8. Nötral bor **[L_2BPh_2]** kompleksinin LC-MS spektrumu



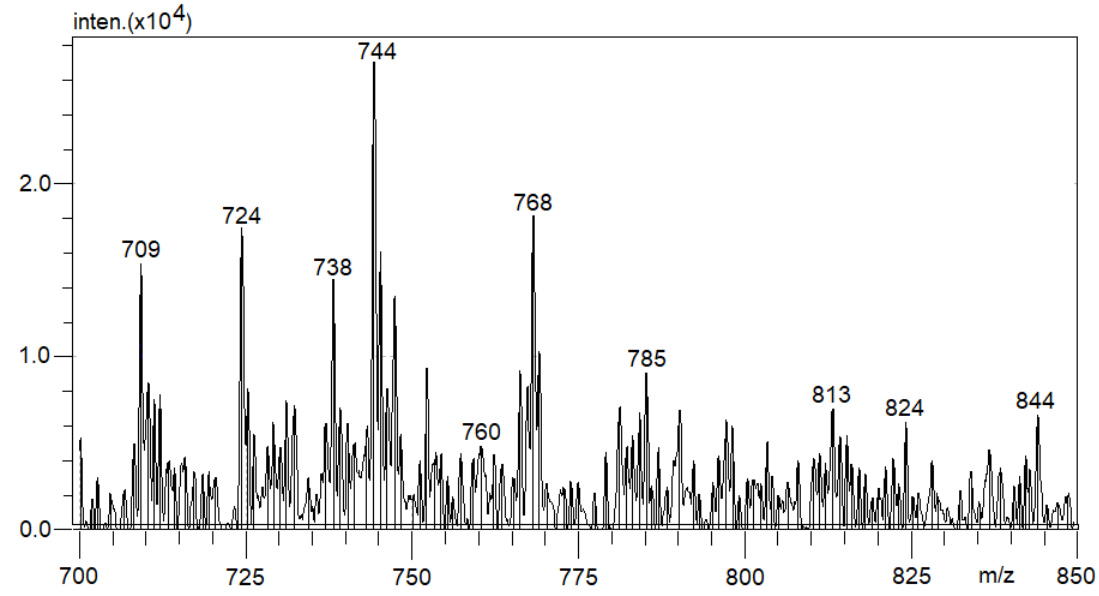
Ek Şekil 4. 9. Nötral bor **[L_3BPh_2]** kompleksinin LC-MS spektrumu



Ek Şekil 4. 10. Katyonik bor **[$L_{1a}BPh_2$]** kompleksinin LC-MS spektrumu

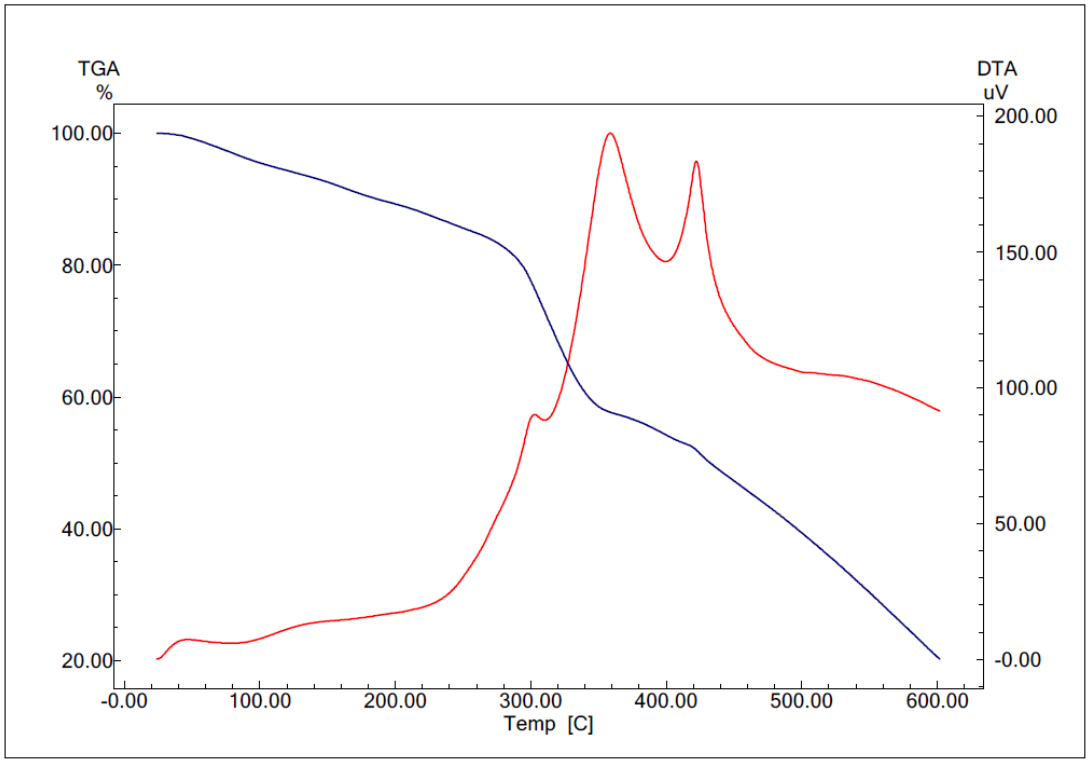


Ek Şekil 4. 11. Katyonik bor **[$L_{2a}BPh_2$]** kompleksinin LC-MS spektrumu

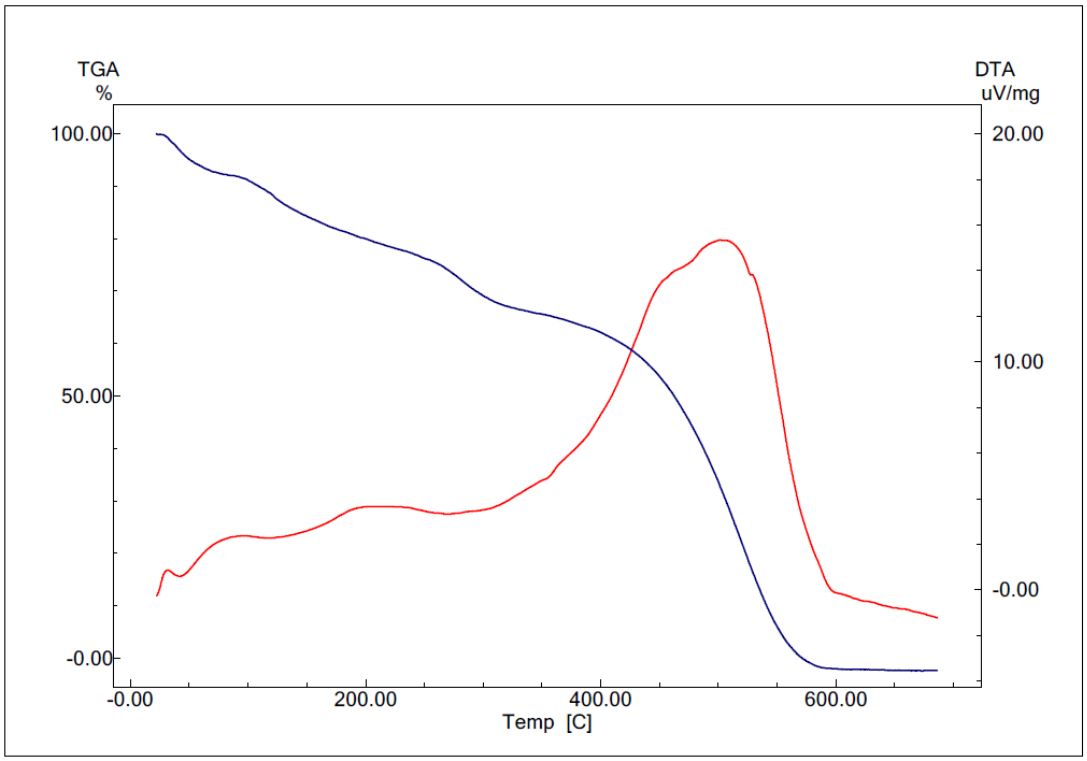


Ek Şekil 4. 12. Katyonik bor **[$L_{3a}BPh_2$]** kompleksinin LC-MS spektrumu

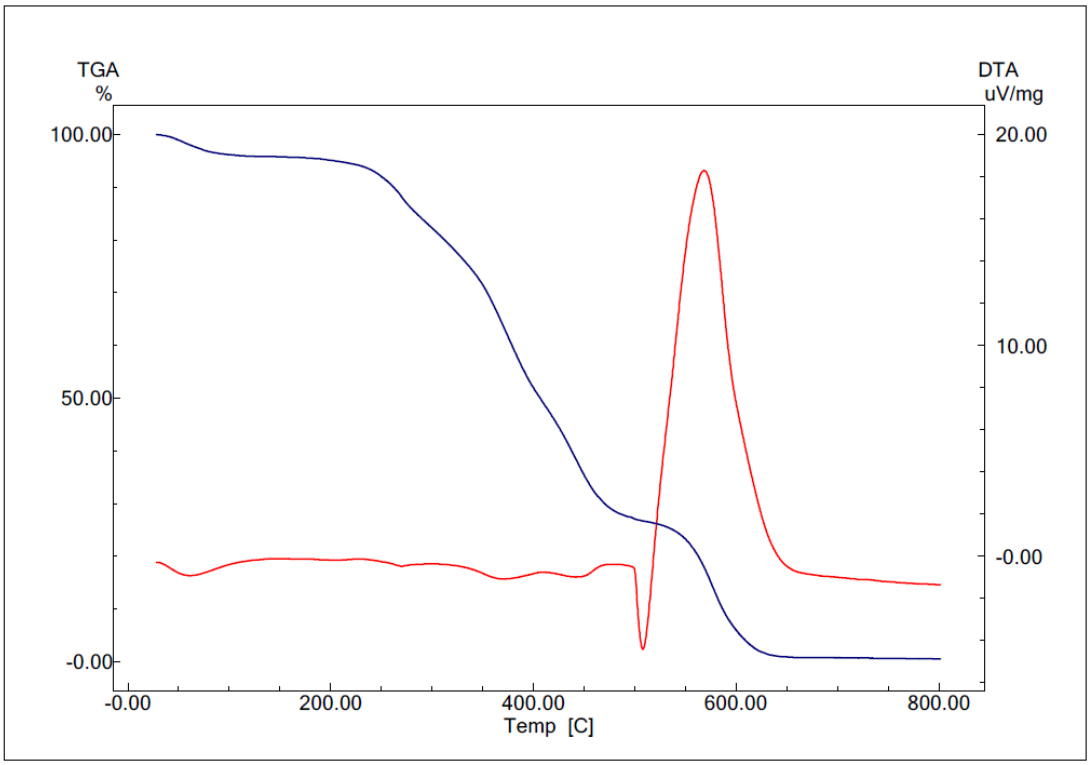
EK 5 Sentezlenen Bileşiklerin TGA-DTA Spektrumları



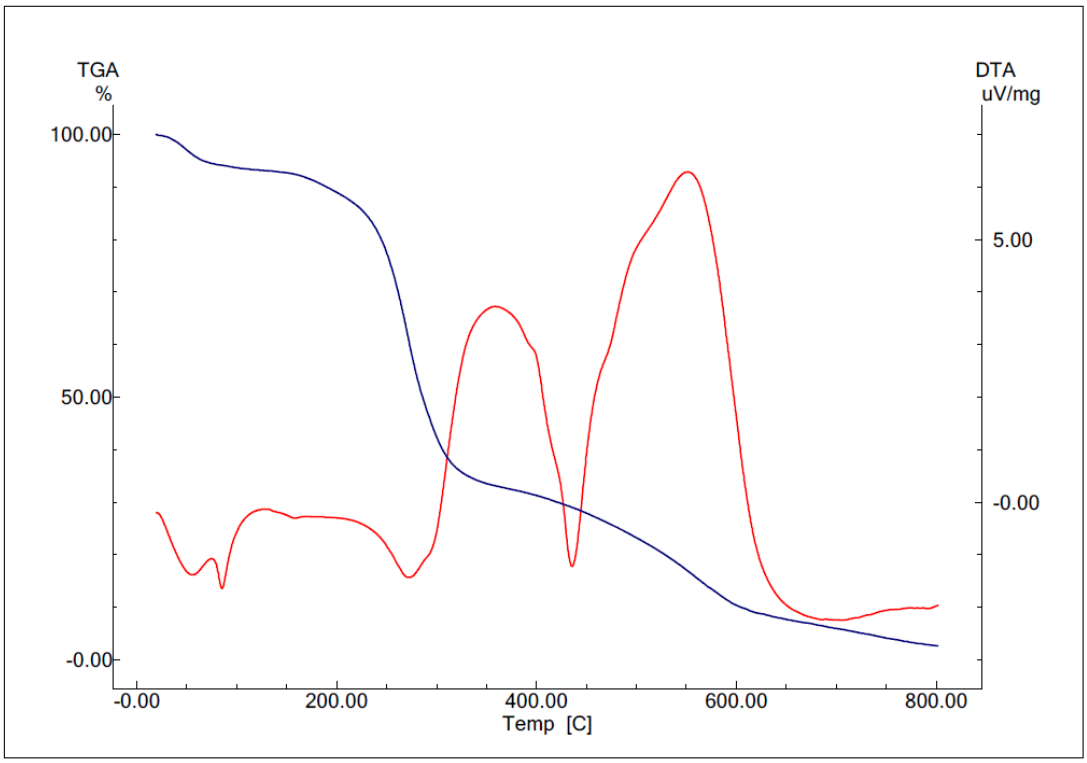
Ek Şekil 5. 1. Nötral salen **(L_1)** ligandının TGA-DTA spektrumu



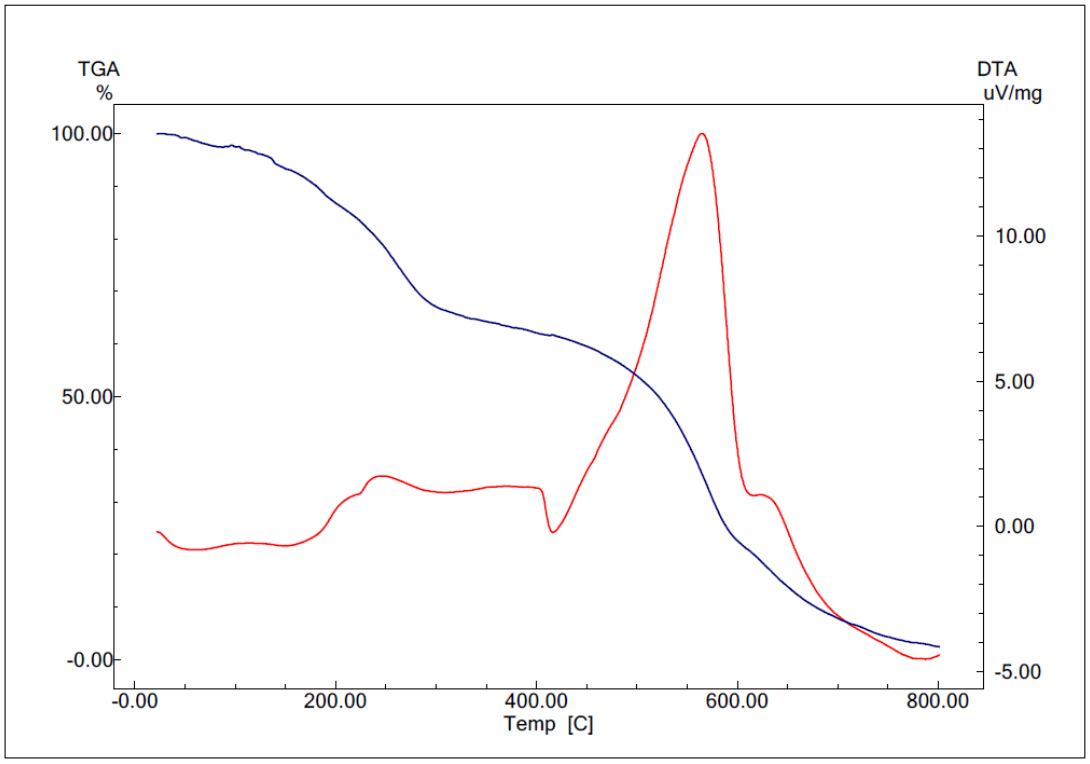
Ek Şekil 5. 2. Nötral salen **(L_2)** ligandının TGA-DTA spektrumu



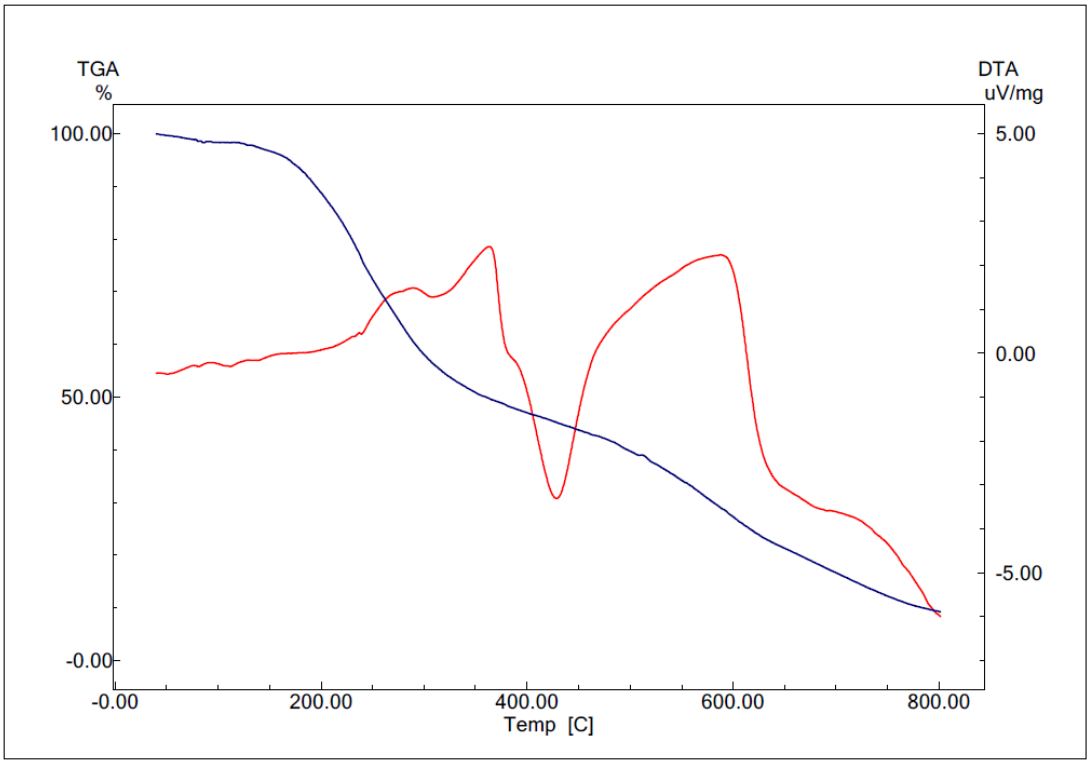
Ek Şekil 5. 3. Katyonik salen **(L_{2a})** ligandının TGA-DTA spektrumu



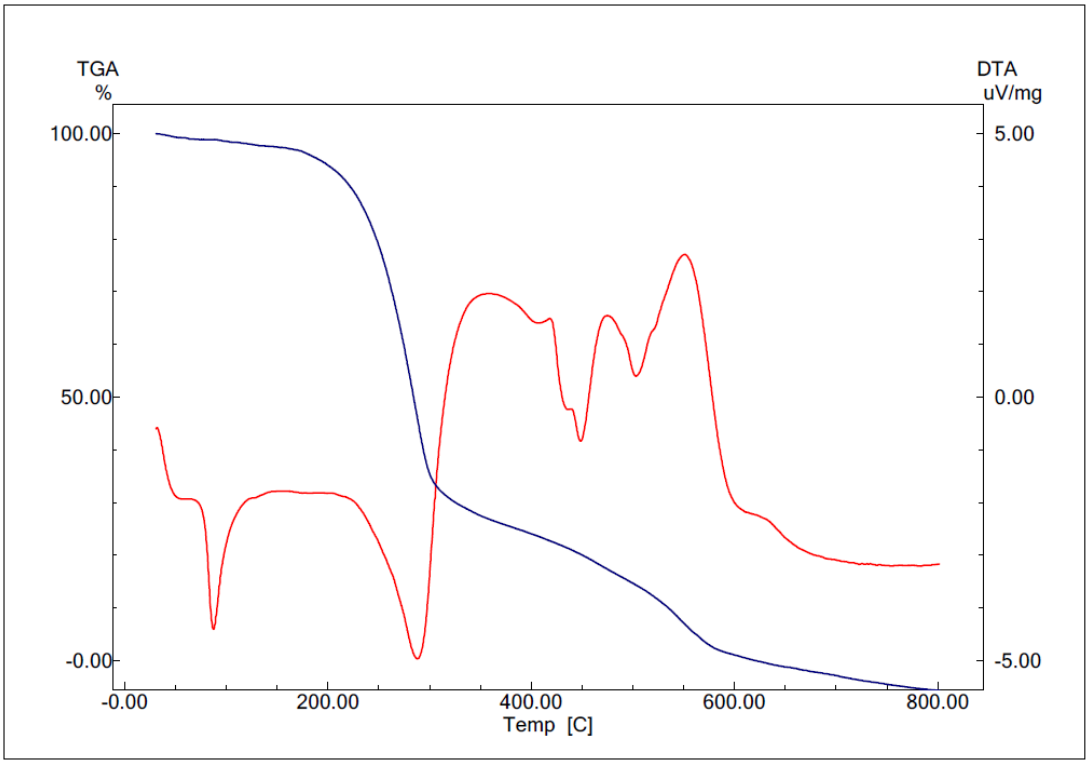
Ek Şekil 5. 4. Katyonik salen **(L_{3a})** ligandının TGA-DTA spektrumu



Ek Şekil 5. 5. Nötral bor **[L_2BPh_2]** kompleksinin TGA-DTA spektrumu



Ek Şekil 5. 6. Nötral bor **[L_3BPh_2]** kompleksinin TGA-DTA spektrumu



Ek Şekil 5. 7. Katyonik bor **[$L_{3a}BPh_2$]** kompleksinin TGA-DTA spektrumu