T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BORONAT ESTERLER VE NHC-BAĞLANMIŞ BORONAT ESTERLERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bayram SOBAY

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2019

Prof. Dr. Ahmet KILIÇ danışmanlığında, Bayram SOBAY'ın hazırladığı "**Boronat Esterler ve NHC-Bağlanmış Boronat Esterlerin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi**'' konulu bu çalışma 03/09/2019 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 : Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ …..…….

Üye : Prof. Dr. Murat KOCA …..…….

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

Doç. Dr. İsmail HİLALİ
Enstitü Müdürü

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET…… i
ABSTRACT…….... ii
TEŞEKKÜR…… iii
ŞEKİLLER DİZİNİ…….. iv
ÇİZELGELER DİZİNİ……..... v
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ…… vi
1. GİRİŞ…….. 1
1.1.Bor'un Tarihçesi ……..…….. 2
1.2. Bor Elementi ve Atomik Yapısı…… 2
1.3. Bor Elementinin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri…..... 3
1.4. Bor'un Kullanım Alanları…..... 6
1.5. Türkiye'nin Bor Rezervleri……..... 7
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR…..……..……..……..... 8
3. MATERYAL ve YÖNTEM…… 26
3.1. Materyal…….. 26
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler…… 26
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar…….. 27
3.1.3. Kullanılan Cihazlar…… 27
3.2. Yöntem……. 28
3.2.1. Boronat Esterlerin **(1-3)** Sentezi……. 28
3.2.2. NHC ile Kararlaştırılmış Boronat Esterlerin **(4-6)** Sentezi……..……..... 30
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA…….. 35
4.1. Sentezlenen Boronat Esterlerin Sentez ve Karakterizasyonu……. 35
4.2. Spektroskopik Özellikler……..…… 36
4.2.1. FT-IR Sonuçları…….. 36
4.2.2. UV-Vis Sonuçları..…….. 37
4.2.3. NMR Sonuçları…… 38
4.2.4. LC-MS/MS Sonuçları…….. 41
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER…….. 42
KAYNAKLAR……..... 44
ÖZGEÇMİŞ……..……... 47
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları…….…….... 48
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları……..... 50
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin NMR Spektrumları…….…… 52
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS/MS Spektrumları…….. 61

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BORONAT ESTERLER VE NHC-BAĞLANMIŞ BORONAT ESTERLERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Bayram SOBAY

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Yıl: 2019, Sayfa :63

Bu tezde, bir dizi boronat ester **(1-3)** ve N-Heterosiklik Karben (NHC)-bağlanmış boronat esterler **(4-6)** yeni Lewis asitleri olarak farklı uygulamalarda kullanmak amacı ile sentezlendi. Yapılar NMR (^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B), FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS/MS spektrometresi, Erime noktası tayin cihazı ve Elementel analiz teknikleri ile aydınlatıldı. Yapıların detaylı karakterizasyonundan sonra, yeni boronat esterlerin farklı spektroskopik özelliklerinin incelenmesi ayrıntılı olarak yapıldı. Boranat esterler **(1-3)** ve karşılık gelen (NHC)-bağlanmış boronat esterler **(4-6)** havada katı halde kararlı kristaller olarak izole edildi ve tüm bileşiklerin reaksiyon takibi TLC tekniği yapıldı. Üstelik, yapılan tüm karşılaştırmalı spektral değerlendirmeler sonucunda boronat esterlerin bilinen NHC grubuna bağlandığını ve oluşan olası yapıların doğru olduğunu göstermektedir. Boronat esterlerin **(1-3)** ve (NHC)-bağlanmış boronat esterlerin **(4-6)** tek XRD kristalleri elde etmek için yapılan çalışmalarda uygun yapıda kristaller elde edilemedi.

ANAHTAR KELİMELER: Boronat esterler, (NHC)-bağlanmış edilmiş boronat esterler, Lewis asidi/bazı, Sentez, Spektroskopi

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF BORONATE ESTERS AND NHC-BONDED BORONATE ESTERS

Bayram SOBAY

HarranUniversity
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Year: 2019, Page:63

In this thesis, a series of boronate esters **(1-3)** and N-Heterocyclic Carbene (NHC)-stabilized boronate esters **(4-6)** were synthesized for novel Lewis acids purposed different applications and characterized by various spectroscopic techniques including NMR (^{1}H, ^{13}C, and ^{11}B), FT-IR, UV-Vis, LC-MS/MS spectroscopy, melting point, and elemental analysis techniques. Following a full characterization, the study of different spectroscopic properties of these novels boronate esters was done in detail. The boranate esters **(1-3)** and the corresponding (NHC)-stabilized boronate esters **(4-6)** was isolated as a powder that is air stable in the solid state and all compounds were followed by TLC technique. Moreover, comparison of the all spectral results allows assignment to the known NHC adduct of boronate esters and the results confirmed the formation of the desired products. Attempts at growing crystals of the boronate esters **(1-3)** and (NHC)-stabilized boronate esters **(4-6)** suitable for single-crystal XRD were not successful.

KEYWORDS: Boronate esters, (NHC)-stabilized boronate esters, Lewis acid/base, Synthesis, Spectroscopy

TEŞEKKÜR

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

Ayrıca bu tezin hazırlanmasının tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Bor elementinin kristal yapısı……..…….. 3
Şekil 1.2. Elementel borun genel görünüşü…….……. 5
Şekil 1.3. Bor ürünlerinin şematik gösterimi.....…… 6
Şekil 2.1. Bor içeren bileşiklerin sentezi…..……..…… 10
Şekil 2.2. Kiral bor kompleklerinin sentezi.....…… 11
Şekil 2.3. Potansiyel antiproliferatif ilaç olarak kullanılabilecek bor-flor bileşiği……. 12
Şekil 2.4. Katalizör amaçlı sentezlenen iki çekirdekli bor-flor bileşikler……..…….. 13
Şekil 2.5. Difluoroboron B-diketonat bileşiklerinin sentezi.…….....…..…..... 13
Şekil 2.6. Sborepyl (1-6) bileşiklerinin sentez şeması.…….....…..….…..... 14
Şekil 2.7. Semikarbazonların bazı bor bileşiklerinin sentezi.…….....…..…... 15
Şekil 2.8. N-heterosiklik karbenlerin (NHCs) dioksiborinan bileşiklerinin sentezi…….…..... 15
Şekil 2.9. Anti-mikrobiyal özellik gösteren boronat esterlerin sentezi.....…….…….. 16
Şekil 2.10. Cis-1,2-diol tanınmasında kullanılan benzoksaborollerin yapıları ……... 16
Şekil 2.11. Halkalı karbonat sentezinde kullanılan bor-fenil katalizörler …….. 17
Şekil 2.12. Ketonların transfer hidrojenasyonunda kullanılan dioksiborinanların sentezi ….. 18
Şekil 2.13. Aktif bor içeren bazı bileşiklerin kullanım alanları…….....…….. 19
Şekil 2.14. Benzeneboronik asidin katekollerle tipik reaksiyonu …… 19
Şekil 2.15. *o*-(N, N-Dialkilaminometil) arilboronat sisteminde N-B etkileşiminin oluşumu .. 20
Şekil 2.16. Bor makrosiklik yapıların sentezi……..……..…… 19
Şekil 2.17. Makro bileşikler veya polimer oluşturabilen benzodioksaborollerin yapıları……. 21
Şekil 2.18. Azaborol **(1)** ve borinan **(2)** yapıları arasında fototermal izomerizasyon…… 22
Şekil 2.19. NHC-bağlanmış iminokarboranilboron (I) bileşiklerinin sentezi …….…….. 23
Şekil 2.20. o-FXylB $(OH)_2$ ile diol koruması …….…….....…… 23
Şekil 2.21. Boronat ester serisinin sentezi …….....……... 24
Şekil 2.22. FLP hidrojenasyonlarında kullanılan seçilmiş kiral elektrofilik boranlar ……..… 25
Şekil 2.23. NHC bağlanmış benzoborinen bileşiklerin sentezi…….....…… 25
Şekil 3.1. Farklı yapılardaki boronat esterlerin **(1-3)** sentezi ……....…….…..…. 28
Şekil 3.2. NHC ile kararlaştırılmış boronat esterlerin **(4-6)** sentezi …….....**.** 31

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Bor Elementinin Kimyasal Özellikleri……..…….. 3

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

LC-MS/MS	Sıvı Kramotografisi-Kütle Spektroskopisi
THF	Tetra Hidrofuran
$CHCl_3$	Kloroform
CH_2Cl_2	Diklorometan
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi
NHC	N-Heterosiklik Karben
BOREN	Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü
TÜBİTAK	Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu
BNCT	Boron Neutron Capture Therapy
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
B_2O_3	Bor Oksit
TMMOB	Türk Mühendis ve Mimarlar Odası Birliği
BHT	Butillenmiş Hidroksi Toluen
a-Toc	Alfa-Tokoferol
BHA	Butillenmiş Hidroksi Anisol
Sborepy	Piridil-Enolato-Katekolat/Salisil Spiroboratlar
XRD	X Işınları Kırınımı
DFT	Density Functional Theory
FDA	Food and Drug Administration
TLC	İnce İağıt Kromatoğrafisi
H_3BO_3	Borik Asit

1. GİRİŞ

Bor mineralleri ve ilgili bor minerallerinin türevleri çok eski zamanlardan beri farklı amaçlar için tercih edildiğini bilmekteyiz. Bor mineralleri ve bunlardan elde edilen farklı bor bileşikleri araştırmacılar tarafından hem bilimsel çalışmalarda hem de sanayi ve endüstriyel malzemelerde birçok amaç için tercih edilmektedir. Bugün başta ülkemiz ve diğer ülkelerin bilimsel ve teknolojik AR-GE çalışmalarına baktığımızda bor ve bor türevlerinin alternatifsiz birçok alanda kullanıldığını görmekteyiz. Dünyadaki bor kaynaklarının varlığı araştırıldığı zaman ülkemizin ilk sırada olduğu görülmektedir. Son yıllara kadar bor rezervlerini işletmek ve farklı alanlarda değerlendirmek yerine bu rezervler daha çok ham madde olarak değerlendirilmekteydi. Ülkemizde değişen Ar-Ge vizyonu ekseninde bor minerallerinin ham madde olarak ihraç etmek yerine, farklı amaçlarla bunların işlenip değerlendirmenin daha doğru bir yol olduğuna karar verilmiştir. Bor mineralleri ile ilgili alınan bu yeni kararlar sonucunda bor ile ilgili çalışmaların daha etkin değerlendirilebilmesi için 2003 yılında Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü (BOREN) kurulmuştur. Ülkemizde bor mineralleri ve bor bileşiklerinin değerlendirilmesi ile ilgili çalışmaları son yıllarda BOREN ve TÜBİTAK etkin bir şekilde desteklemektedir. Bu birimler tarafından öncelikli alan olarak desteklenen projelerin bir kısmı bor olarak göze çarpmaktadır. Bor mineralleri ile ilgili ülkemizin yaptığı vizyon değişikliği kapmasında ülkemiz üniversitelerinde araştırma yapan birçok araştırmacının bor konusuna eğilimi artamaya başlamıştır. Bu bağlamda yeni bor ürün ve teknolojilerinin geliştirilmesi, bor ile ilgili yeni bilimsel çalışmaların yapılması ve bor ile ilgili yeni alanların açılması üzerinde birçok çalışma ortaya çıkmaya başlamıştır. Türkiye'nin sahip olduğu bor rezervlerinin zenginliği göz önüne alındığında bunun son derece önemli, hayati ve stratejik bir sonuç olduğu görülebilir.

6 Haziran 2018 tarihinde devletimiz yeni bir bor stratejisi ortaya koymuştur. Bu yeni stratejiye göre bor karbür teknolojisiyle bor madeninin değerini ürüne dönüştürerek iki bin katına çıkarma hedefi ortaya konmuştur. Bu yeni bor politikası

çerçevesinde bor ürünlerinin ülkemizdeki önemi giderek artmaktadır. Bu yeni vizyon ile bor kimyasının günümüzde öneminin artmasından sonra dünyada ve ülkemizde yeni bor ürün ve teknolojilerinin geliştirilmesi, bor ile ilgili yeni bilimsel çalışmaların yapılması ve bor ile ilgili yeni alanların açılması üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Bor içeren bileşikler sahip olduğu eşsiz ve çekici özelliklerinden dolayı son zamanlarda farmasotik endüstrisinde ve akademik camiada ilgi çekmektedir. Onların eşsiz elektronik ve fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, farmasotik alanında ve akademik çalışmalarda yeni terapötikler geliştirmek için bor içeren bileşikler artan bir dikkat çekmektedir (Türkez, 2007). Bor ve bor ile ilgili bileşiklerin; kataliz, farmasotik, toksoloji, tekstil, tarım, cam, seramik, kozmetik, endüstri, enerji, inşaat sektörü, deterjan ve iletişim araçları gibi birçok alanda önemli uygulamaları vardır.

1.1.Bor'un Tarihçesi

Bor ismi, köken itibari ile Arapça ve Farsçada buraq, baurach ve burah kelimelerinden türemektedir. Bor bileşikleri çok eskiden beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Bor ve borun türevleri uzun yıllardan beri kullanılmakla birlikte, tarihçesine bakılınca bor tuzlarının dört bin yıl önce ilk kez Tibet'te kullanıldığı, Babiller tarafından değerli eşyaların ergitilmesinde, Mısırlılarca mumyalamada, Eski Yunan ve Romalılarca da zemine serpilerek arena temizliği için kullanıldığı saptanmıştır. 875 yılında ise, Araplar ilk kez bor tuzlarından ilaç yapmışlardır. Bor kelime kökeni olarak Arapçadan gelmektedir (Akpulat, 2007). Modern anlamda ise Bor Endüstrisi hayatımıza, 13. yüzyılda boraksın Marco Polo tarafından Tibet'ten Avrupa'ya getirilmesiyle başlamıştır.

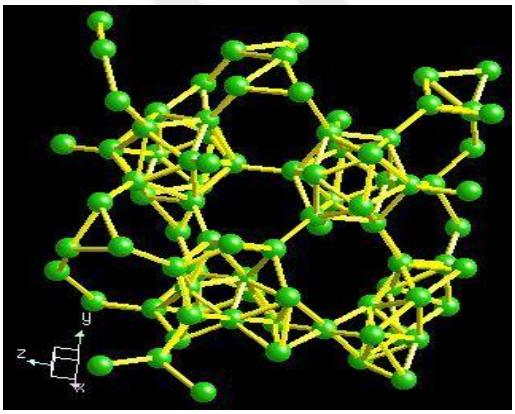
1.2.Bor Elementi ve Atomik Yapısı

Bor, yeryüzünde toprak, kayalar ve suda yaygın olarak bulunan 51. elementtir. Bor tabiatta hiçbir zaman serbest halde bulunmamaktadır. Yapay bor ise amorf ve kristal yapıda olmak üzere iki şekilde elde edilmektedir. Amorf bor siyah veya kahverengi toz şeklinde; kristal bor ise siyah, sert ve kırılgandır. Doğada yaklaşık

230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Toprağın bor içeriği genellikle ortalama 10-20 ppm deniz suyunda 0.5-9.6 ppm ve tatlı sularda ise 0.01-1.5 ppm aralığındadır. Ticari maden yatakları sınırlı olup, yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki bor yatakları, borun oksijenle bağlanmış bileşikleri olarak daha çok Türkiye ve Amerika'nın kurak volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerinde bulunmaktadır (DPT, 2008). Bor; periyodik tabloda B simgesi ile gösterilen, atom numarası 5, atom ağırlığı 10.81 gr ve yoğunluğu 2.84g/cm^3 olan ayrıca erime noktası 2200 ºC ve kaynama noktası 3660 ºC olan metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif üyesidir. Bor, karbondan (C) sonra kimya biliminin en ilginç ve en değişik elementlerinden bir tanesidir. Bor, grubundaki diğer elementlerden çok farklıdır ve ayrı olarak incelenmesi gereken bir elementtir. Bor bir ametaldir ve kovalent bağlar oluşturur, diğer 3A grubu elementlerinden farklı olarak karbon ve silisyuma benzer. Karbon gibi çok sayıda hidrürü ve silisyum gibi karmaşık yapılı oksijen ihtiva eden mineraller yani boratlar oluştururlar (Bilgiç, 2008).

Çizelge 1. 1: Bor elementinin kimyasal özellikleri

Atomik Yapısı	Değerler
Atomik Çapı	1.17 Aº
Atomik Hacmi	4.6 cm^3/mol
Kristal Yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	1s^2 2s^2 2p^1
İyonik Çapı	0.23 Aº
Elektron Yükü (Yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton Sayısı	5



Şekil 1.1. Bor elementinin kristal yapısı

1.3. Bor Elementinin Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri

Bor elementinin kimyasal özellikleri yapısına ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron boyutundaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Mineral asitleri ile

reaksiyonu, konsantrasyona ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit oluşur. Bor elementi ^{8}B, ^{10}B, ^{11}B, ^{12}B, ^{13}B izotoplarından oluşmaktadır. En kararlı izotopları ^{10}B ve ^{11}B'dir. ^{10}B izotopu, çok yüksek termal nötron tutma özelliği gösterir. Kimyasal olarak alüminyum, galyum, indiyum ve talyum gibi elementlerden daha çok silisyum ve karbona daha yakındır. Karbon ve silisyum gibi kovalent yapılı, moleküler bileşik oluşturmaya büyük bir eğilimi olmakla birlikte, değerlik orbitalleri sayısından bir eksik değerlik elektronuna sahip olmasıyla karbon ve silisyumdan farklılık gösterir.

Borun kimyasal aktifliği saflığına, kristal yapısına ve sıcaklığa bağlıdır. Oda sıcaklığında sadece flor gazıyla reaksiyon verir ve yüzeysel olarak da oksijen tarafından etkilenir, diğer durumlarda ise inert bir maddedir. Yüksek sıcaklıklarda asal gazlar ve H, Ge, Te hariç bütün ametallerle doğrudan reaksiyon verir. Bor alt gurubundaki metaller hariç, yine yüksek sıcaklıklarda hemen hemen bütün metallerle kolaylıkla reaksiyon verir.

Kristal haldeki bor kimyasal olarak inert olup kaynamakta olan HF ve HCl 'ye karşı dirençlidir. Sadece ince bir şekilde öğütüldüğünde, sıcak derişik nitrik asit tarafından yavaş bir şekilde etkilenir. Bununla birlikte bazik ortamda bir yükseltgen ile ısıtıldığında borat vermek üzere kimyasal dönüşüme uğrar. Genellikle doğada tek başına değil, başka elementlerle bileşikler halinde bulunur.

Borun inorganik kimyasının periyodik tablodaki herhangi bir elementinkinden çok daha çeşitli ve kompleks olduğu iddia edilmektedir. Gerçekten de son yıllarda çok çeşitli yapısal tipler ve bağ tipleri keşfedilmeye başlanmıştır. Borun kimyasal davranışı başlıca küçük çapı ve yüksek iyonlaşma enerjisiyle belirlenir. Bu özelliklerle birlikte B, C ve H'nin elektronegatifliklerindeki benzerlik, çok sayıda ve alışılmışın dışında kovalent bileşikler oluşmasını sağlar. Kovalent bileşiğe 4 orbital s, p_x, p_y ve p_z'yi içeren sadece 3 elektronla katkıda bulunabilmesi, bora elektron çifti alıcısı olmasını (Lewis asidi) ve çok merkezli bağlanmayı sağlayan ilave özellikler kazandırır. Oksijene yüksek ilgisi, boratların ve oxo komplekslerin oluşmasını sağlayan diğer bir belirgin özelliğidir. Ayrıca, küçük boyutlu olması alaşım tipi metal

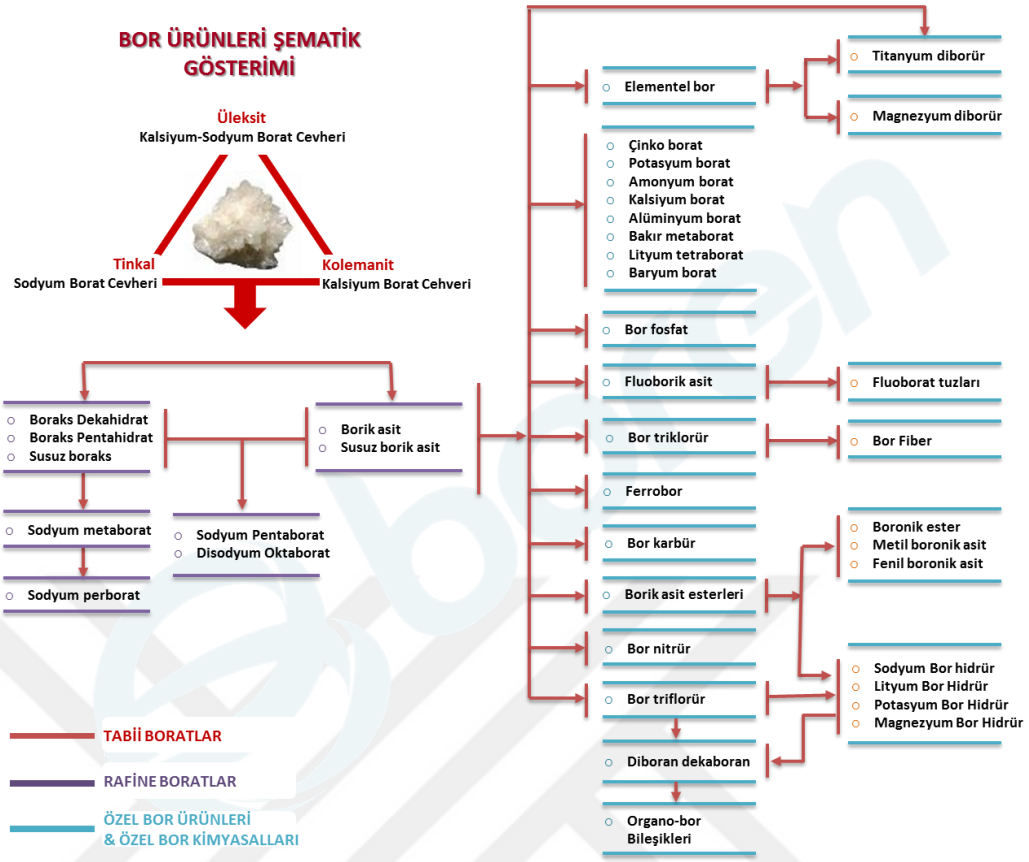
borürlerin hazırlanmasına imkân verir. Bu metal borürler değişik stokiyometrik oranlarda dallanmış ve dallanmamış yapıda olabildikleri gibi, üç boyutlu yapıda da olabilirler.

Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral strüktür 1200 ^{o}C'nin üzerinde bozulur ve 1500 ^{o}C 'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık 1000 ^{o}C'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür (URL-1).

Borun fiziksel özelliklerini incelediğimizde; bor bir yarı iletken olup sıcaklık arttıkça iletkenliği artar. Yarı iletkenlik şu sekilde açıklanabilir: Oda sıcaklığında elektronlar merkezi çekirdeğe sıkı bağlanmış olup serbest hale geçmeleri güçtür. Sıcaklık arttıkça serbest hale geçerek kristal içersinde harekete geçerler. Sıcaklık yükseldikçe kristal örgüsünün titreşiminin artmasından dolayı direnç artsa da serbest hale geçen elektron sayısı arttığından maddenin iletkenliği artar. Kristal bor, önemli ölçüde hafiftir, serttir, çizilmeye karşı mukavemetlidir ve ısıya karşı kararlıdır. Bor kırmızı ötesi ışığın bazı dalga boylarına karşı saydamdır ve oda sıcaklığında zayıf elektrik iletkenliğine sahiptir. Yüksek sıcaklıkta iyi bir iletkendir. Kristal bor kimyasal olarak inerttir. Bor hidroklorik ve hidroflorik asitlerle kaynatıldığında bozulmaz. Sadece çok ince öğütülmüş bor, konsantre nitrat asidi ile yavaş oksitlenir.



Şekil 1.2. Elementel borun genel görünüşü



Şekil 1.3. Bor ürünlerinin şematik gösterimi (URL-1).

1.4. Bor'un Kullanım Alanları

Roket yakıtından, diş macununa kadar her alanda kullanılan bor, sanayinin tuzu olarak adlandırılabilir. 450'den fazla üründe "olmazsa olmaz" denilen borun hayatımızdaki yerine kısaca bakacak olursak; ısıya dayanıklı camlarda kullanılan bor mineralleri aynı zamanda motor yağlarında ve çelik jantlarda da kullanılmaktadır. Ayrıca araba boyalarının içine katılan bor mineralleri, parlaklığı artırdığı gibi kolay çizilmeyi de engellemektedir. Araba lastiklerin içindeki çelik teller de bor mineralleri kullanılarak güçlendirilmektedir. Bilgisayarlar, cep telefonları, küçük kasetçalarlar bugün bu kadar küçükse, bunu bor minerallerine borçludur. Çünkü bilginin akışını sağlayan ince optik liflerin yapımında, bor mineralleri kullanılmazsa sağlam olmamaktadır. Tarım ilaçlarında da bor mineralleri kullanılmaktadır. Fakat bor minerallerinin kullanım miktarı çok önemlidir. Çok kullanılırsa bitkiye zarar verdiği gibi, dozunda kullanılırsa verimi artıran gübre haline dönüşmektedir. Bisküvi, pasta

gibi gıda ürünlerinin yapıldığı kalıplarda yüksek ısıya dayanıklı olması için bor mineralleri kullanılmaktadır. Ahşap ürünlerin uzun ömürlü ve bozulmadan kalabilmeleri için, bor mineralleri içeren bir madde ile işleme tabi tutulmaları gerekmektedir. Seramik sanayinde; fayansların parlaklığı ve sertliği bor mineralleri kullanılarak sağlanmaktadır. Çamaşırları beyaz yapan da aslında bir bor bileşiğidir. Ateşe dayanıklı olduğu için yanmaz kumaş üretiminde de bor mineralleri kullanılmaktadır. Tıpta ve ilaç sanayinde; diş macunlarında, yanık ve yara kremlerinde de bor mineralleri kullanılmaktadır. Yakıt sanayi bor minerallerinin en değerli olduğu sektördür. Çünkü borlu yakıtlar itme güçlerinin fazlalığından dolayı roket, füze ve savaş uçaklarında kullanılmaktadır. Çok yakın bir gelecekte borlu yakıtların, diğer motorlarda da kullanılacağı bilinmektedir. Bu durum bor minerallerinin önemini bir kez daha gözler önüne sürmektedir. Dünyada bor minerali ve bileşiklerini tüketen sanayi dallarını toplam bor oksit (B_2O_3) tonajı bazında aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür.

- Cam sanayi
- Seramik sanayi
- Temizleme ve beyazlatma sanayi
- Yanmayı önleyici maddeler
- Tarım
- Metalürji
- Nükleer uygulamalar
- Yakıt
- Diğer kullanım alanları

1.5. Türkiye'nin Bor Rezervleri

Türkiye'nin dünya bor pazarındaki payı; dünya bor pazarındaki dağılım itibariyle değerlendirme yapıldığında 1980'li yılların ortalarında %25,2 olan ülkemizin miktar bazındaki pazar payı %38 olmuştur. Dünya bor pazarında ülkemizin ve ABD'nin iki büyük ve etkin güç olarak işgal ettikleri yerler, yıllar itibariyle pazara giren ve kapasitelerini artıran Rusya, Çin, Şili gibi ülkelerce de paylaşılmaya başlanmıştır. Pazardaki iki büyük üreticiden biri olan US Borax firması

konsantre bor ihracatı yapmamaktadır. Rafine bor üretim kapasitesinde çok önemli bir paya sahiptir. Eti Maden'in tahminlerine göre; yaklaşık 900 milyon ABD $'lık dünya bor pazarında; 2005 yılında ülkemizin miktar bazındaki satış payı %38, gelir bazındaki satış payı ise %36 olarak gerçekleşmiştir

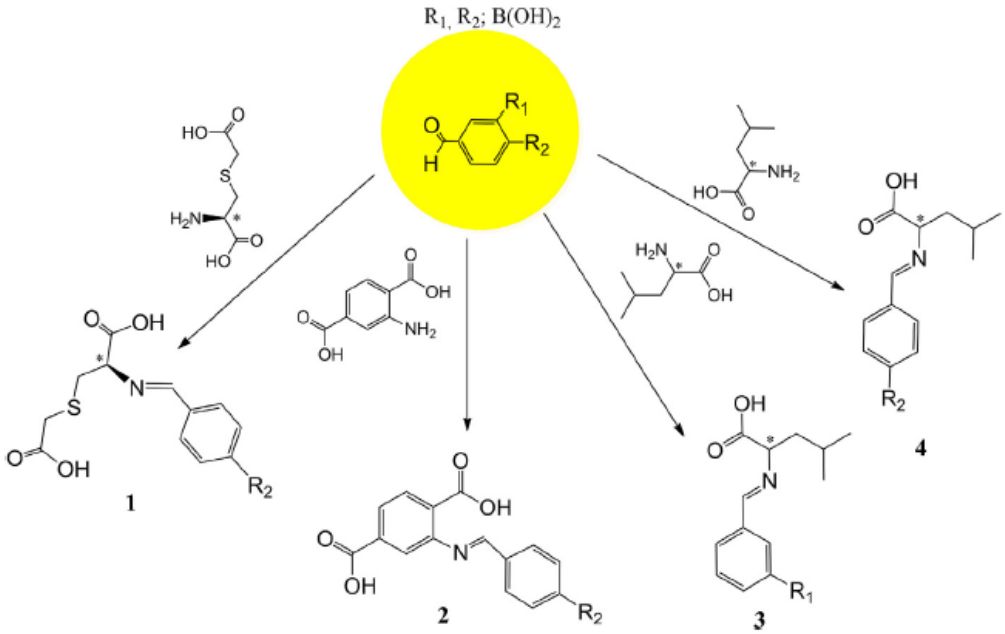
Türkiye'de bilinen bor yatakları özellikle Kırka-Eskişehir, Bigadiç-Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya'da bulunmaktadır. Söz konusu sahalarda; 2001 yılında, brüt bazda 2.071.853.997 ton ve B_2O_3 bazında 562.577.259 ton olan Türkiye bor rezervi, Eti Maden İşletmeleri tarafından yürütülen Bor Master Arama Projesi kapsamında yapılan rezerv çalışmaları neticesinde B_2O_3 bazında %51.26 oranında artarak 850.938.893 ton ve brüt bazda % 47.90 oranında artarak 3.063.635.210 tona ulaşmıştır. Türkiye'nin dünya toplam bor rezervi içindeki payı B_2O_3 bazında 2001 yılı itibariyle %64 iken 2004 yılında %72.2'ye yükselmiştir.

Türkiye'de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri tinkal ($Na_2O.2B_2O_3.10H_2O$) ve kolemanit ($2CaO.3B_2O_3.5H_2O$)'tir. Türkiye'de önemli tinkal yatakları Kırka'da, kolemanit yatakları ise Emet ve Bigadiç civarında bulunmaktadır. Bunlara ilaveten Bigadiç'te az miktarda üleksit rezervi mevcut olup Kestelek'te zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Rezerv miktarları mineral bazında aşağıda verilmektedir (TMMOB, 2016).

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

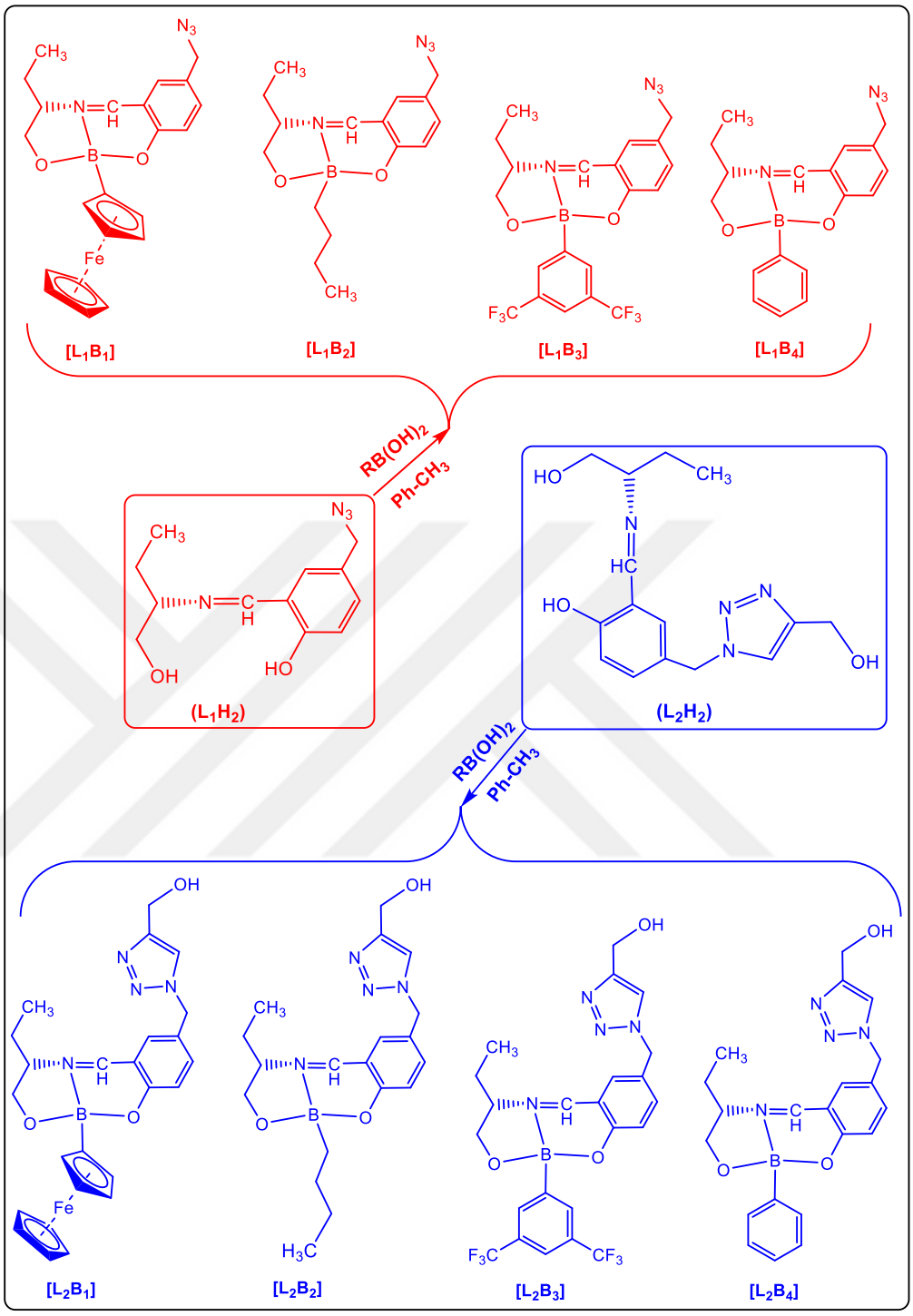
Bu tezi hazırlamak için yapılan detaylı araştırmalarda boronat esterler ve N-Heterosiklik Karbene (NHC)-bağlanmış boronat esterler ile ilgili çok fazla çalışmanın olmadığı tespit edildi. Bununla beraber boronat esterler ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiği, bu çalışmaların bilim dünyasında saygın yeri olan ve etki faktörü yüksek dergilerde yayınlandığı tespit edilmiştir. Boronat esterler ve N-Heterosiklik Karbene (NHC)-bağlanmış boronat esterlerin uygulama alanları ile ilgili çalışmalarda yavaş yavaş ortaya çıkmaya başlamıştır.

Paşa ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında (Şekil 2.1.), bor bazlı Schiff'in sentezi ve yapısal tanımlanması gerçekleştirmişlerdir. Bu bileşikleri sentezlemek için boronik asit ve boronik asit türevlerinden yolla çıkmışlardır. Elde edilen bu bor bileşikleri, FT-IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR, SEM-EDX ve TGA gibi bir dizi fiziksel ve kimyasal yöntem ile karakterize etmişlerdir. Daha sonra yapıları detaylı olarak açıklanan bu bor bileşikler, hücre canlılıklarını araştırmak için Ishikawa endometrial kanser hücrelerinde aktivitelerini test etmişlerdir. Bor içeren tüm bileşiklerin kontrol altına alınabildiği gibi kanser hücrelerini farklı oranlarda öldürdüğünü tespit etmişlerdir. Bor içeren moleküllerin antikanser uygulamasına ek olarak, antioksidan aktivite BHT (Butillenmiş hidroksi tolüen), a-Toc (alfa-Tokoferol) ve BHA (butillenmiş hidroksi anisol) gibi çeşitli referans maddelerine göre incelemişlerdir. Ayrıca bu çalışmanın sonucunda, bor içeren imin bileşiklerinin kanser hücrelerine ve radikal veya katyon taşıyıcı bileşiklere karşı aktivitesi ile ilgili potansiyel özellikler, bir kanser ilacı ve antioksidan maddeler için umut verici maddeler olduğunu belirtmişlerdir. Bu araştırma, bor-karbon bağlı bileşikler de dahil olmak üzere biyosentetik enzim makinesinin eksikliğini doldurarak katkıda bulunacağını açıklamışlardır. Ayrıca, boronik bazlı bileşikler için in vivo deneylerde daha fazla sentezinin ve kapsamlı araştırmaları yapılması gerektiğini ifade etmişlerdir (Paşa ve ark., 2019).



Şekil 2.1. Bor içeren bileşiklerin sentezi

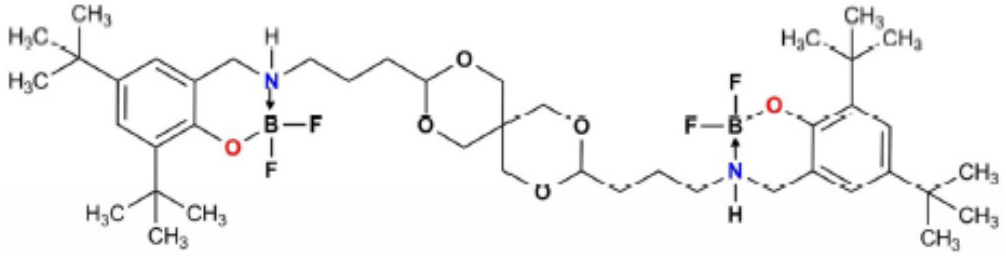
Kilic ve arkadaşları klik yaklaşımını kullanarak farklı bir salisilaldehitten yola çıkıp yeni kiral salen ligantlarını sentezlemişler. Daha sonra bu ligandlar ile boronik asit türevlerinin (1:1) mol oranlarındaki reaksiyonu sonucu yeni ve etkin kiral bor katalizörlerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmadaki tüm bileşiklerin yapılarını aydınlatmak için NMR (^{1}H ve ^{13}C) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, elemental analiz, LC-MS/MS ve UV-Vis spektroskopisi gibi farklı spektroskopik yöntemler kullanılmıştır. Yapıları detaylı olarak açıklanan bu kiral bor bileşikleri asimetrik transfer hidrojenasyonunda katalizör olarak etkinlikleri test edilmiştir. Yapılan katalitik çalışmalar sonucunda klik kimyası yaklaşımı kullanılarak sentezlenen kiral bor bileşiklerinin iyi birer katalizör olduğunu ortaya koymuşlardır. Bu çalışma sonucunda benzer bor türevlerinin gelecekte birçok uygulama alanının olabileceğini ifade etmişlerdir Ayrıca, katalitik sonuçlar, ürünün enantiyomerik saflığının, kiral ligandlar üzerindeki ikame edicilerin sterik özelliklerinin yanı sıra elektronik özelliklerden de etkilenebileceğini göstermiştir (Kilic ve ark., 2019).



Şekil 2. 2. Kiral bor komplekslerinin sentezi

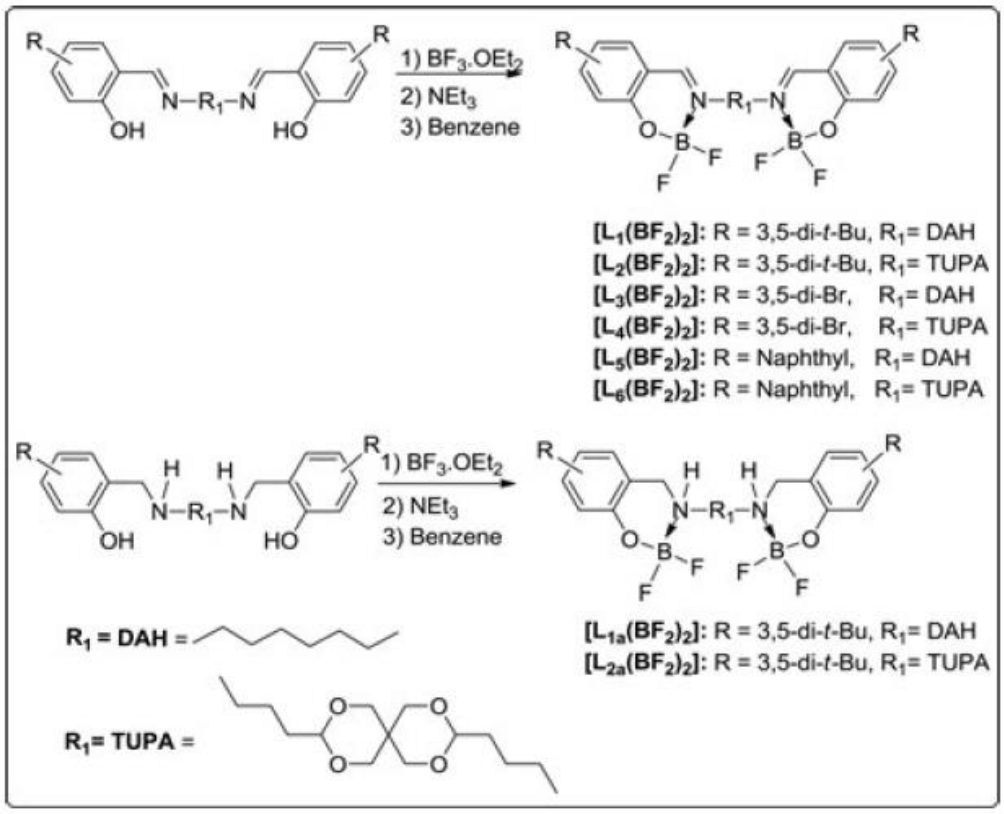
Tülüce ve arkadaşları yayınladıkları makalelerinde; yeni bor-flor hibrit komplekslerini potansiyel antiproliferatif ilaç olarak kolorektal kanser hücre hattında denemişlerdir. Bu çalışmada, apoptozu başlatmadaki yarı metal bazlı komplekslerin gücüne dayanarak, insan kolorektal adenokarsinom hücre hattı (HT-29) üzerindeki

yeni bir bor-flor hibrid kompleksinin sitotoksisitesini incelemeyi amaçlamışladır. Bu çalışma sonucunda yeni bor-flor hibrid kompleksinin HT-29 kolorektal kanserli hücre çizgisinin apoptozisini indükleyebileceğini ve gelecekteki kanser çalışmaları için olası bir aday olduğunu ortaya koymuşlardır (Tülüce ve ark., 2019).



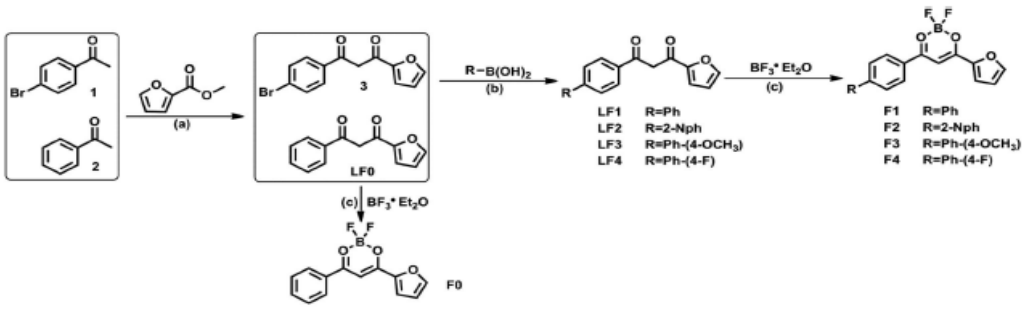
Şekil 2.3. Potansiyel antiproliferatif ilaç olarak kullanılabilecek bor-flor bileşiği

Kilic ve çalışma grubu yaptıkları çalışmalarında; farklı hemi salen/salan ligandlar içeren binükleer bor-flor bileşiklerini sentezlemişler ve bunların detaylı olarak spektroskopik, floresans ve katalitik özelliklerini incelemişlerdir. Bu çalışmada iki çekirdekli bor-florit komplekslerinin tümü, $S_0 \rightarrow S_1$ geçişleri nedeniyle güçlü emme bantları sergilediklerini ve çözeltide oda sıcaklığında güçlü floresans özellikleri tespit etmişlerdir. İki naftil grubu içeren binükleer bor kompleksleri, diğer binükleer bor-florit kompleksleri ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde kırmızıya kaydığı tespit edildi. Yapılar karakterize edildikten sonra, bu hemi salen ve salan ligand bazlı N, O-şelatlı binükleer bor-fluorür kompleksleri, katalizör olarak 1-feniletanol türevlerine dönüşen farklı asetofenon türevlerinin hidrojenasyonunda kullanılmıştır. Katalitik sonuçlar binükleer bor-florür komplekslerinin asetofenonun hidrojenlenmesi için etkili katalizörler olduğu ve diğer binükleer bor-florür ile karşılaştırıldığında %99'a kadar bir katalitik dönüşüm sergilediklerini ortaya koymuşlardır. Ayrıca bu katalitik sonuçlar, bir dizi asetofenon türevinin yüksek dönüşümlerle hidrojenlenebileceğini göstermiştir (Kilic ve ark., 2019).



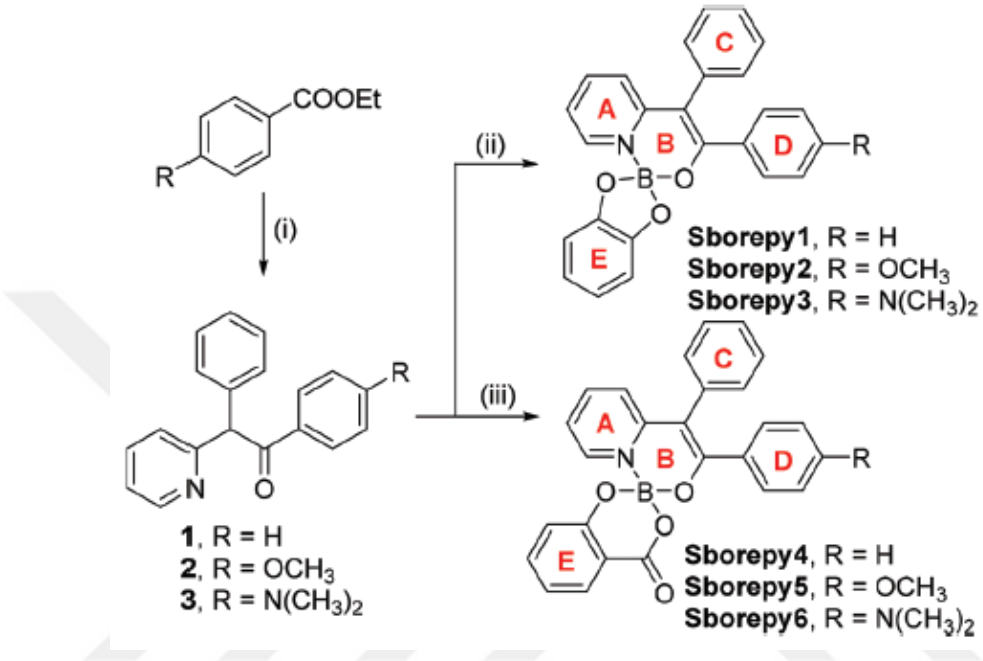
Şekil 2.4. Katalizör amaçlı sentezlenen iki çekirdekli bor-flor bileşikler

Liu ve arkadaşları başarılı bir şekilde sonuçlandırdıkları çalışmalarında, furan içeren yeni difluoroboron B-diketonat komplekslerini (F_1-F_4) sentezleyip ve tam karakterize etmişlerdir. Farklı ikame edicilerin bu yeni BF_2 komplekslerinin fotolüminesans ve redoks özellikleri üzerindeki etkileri sistematik olarak incelemişlerdir. Sentezlenen bu maddelerin NMR, MS, X-ışınları tek kristal yapısı ve elektrokimyasal özelliklerini araştırmışlardır (Liu ve ark., 2016).



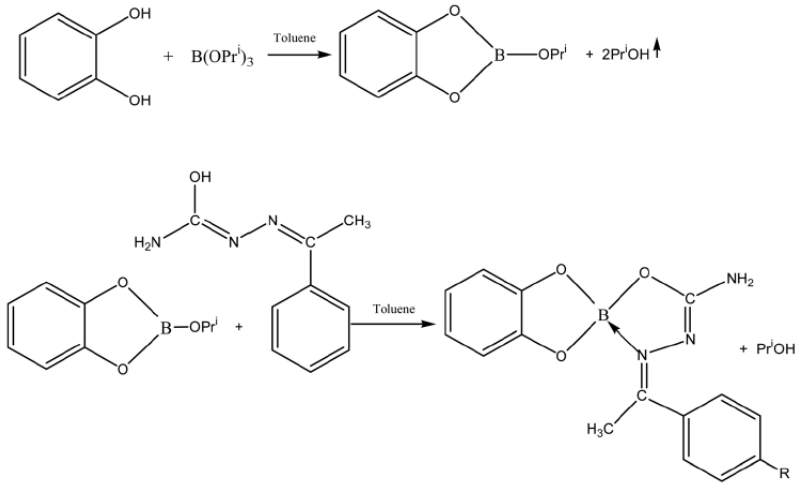
Şekil 2.5. Difluoroboron B-diketonat bileşiklerinin sentezi

Liu ve çalışma grubunun yaptıkları çalışmada; pervane şeklindeki piridil-enolato-katekolat/-salisil spiroboratlar (Sborepy1-6) yapısında yeni bor türevlerini sentezlemişlerdir. Daha sonra bu bileşiklerin yapılarını karakterize etmek için farklı analitik teknikler kullanmışlardır (Liu ve ark., 2018).



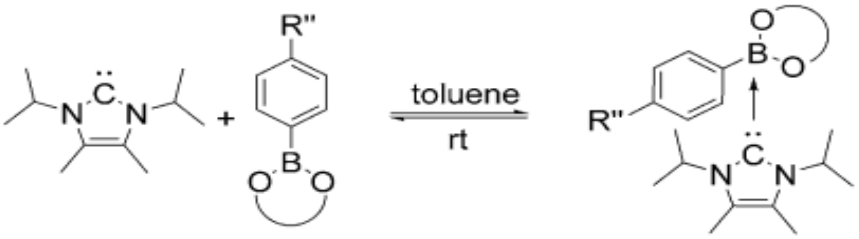
Şekil 2. 6. Sborepyl (1-6) bileşiklerinin sentez şeması

Bhomia ve arkadaşları yayınladıkları makalelerinde 1,2-bis fenol kullanarak yeni bir bor-semikarbazon bileşiklerini sentezlemişler ve yapı aydınlatılması için IR, NMR (^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B) ve EI kütle spektrometresini kullanmışlardır. Yapılar detaylı olarak karakterize edildikten sonra, sentezlenen bor bileşikleri E. Coli ve P. Aeruginosa bakterileri ile A. Niger ve P. Peniculosum mantarları üzerinde antimikrobiyal aktiviteleri test etmişler. Daha sonra farklı kimyasal yapılardaki bu bor bileşikleri nano yapıdaki B_2O_3'in sol-jel çalışmasında öncül grup olarak değerlendirilmiştir. Bor izopropoksit ve bu çalışmada sentezlenen bir bor bileşiği, sırasıyla nano boyuttaki B_2O_3 ve B_7O'nun sentezi için potansiyel öncüler olarak ortaya koymuşlardır. Her iki oksidin ortalama tanecik boyutu, 9.41 nm (A), 14.87 nm (B) ve 16.81 nm (C) olup, bunlar XRD spektrumları tarafından belirlenmiştir. SEM sonuçları, XRD çalışmalarından elde edilen sonuçları doğrulamış ve EDX analizi, B_7O ve B_2O_3 oluşumunu göstermiştir (Bhomia ve ark, 2018).



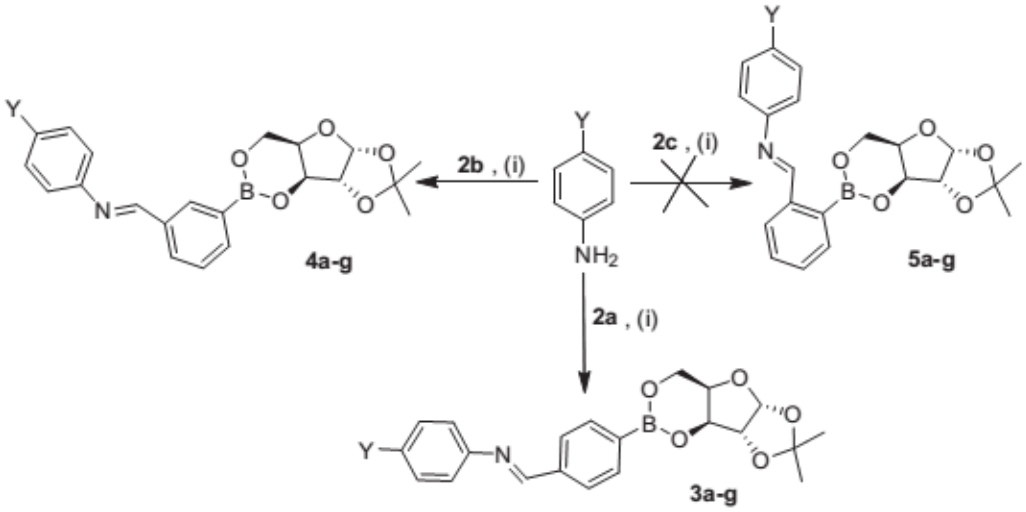
Şekil 2.7. Semikarbazonların bazı bor bileşiklerinin sentezi

Eichhorn ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada ilk önce yeni dioksiborinan türevlerini daha sonra ise bu bileşiklere N-heterosiklik karbenlerini (NHCs) bağlayarak tetragonal geometride yeni bileşikler sentezlemişlerdir. Bu yapıların oluşumunu X-ışınları kırınımı yöntemiyle yapmışlardır. N-heterosiklik karbenlerin (NHCs) bağlanması sonucu sentezlenen tetragonal geometrideki dioksiborinan bileşiklerinin termal olarak stabil Lewis asit/baz eklentileri Ar-B(OR)$_2$ NHC'nin tersinir oluşumuna yol açtığını ortaya koymuşlardır (Eichhorn ve ark., 2017).



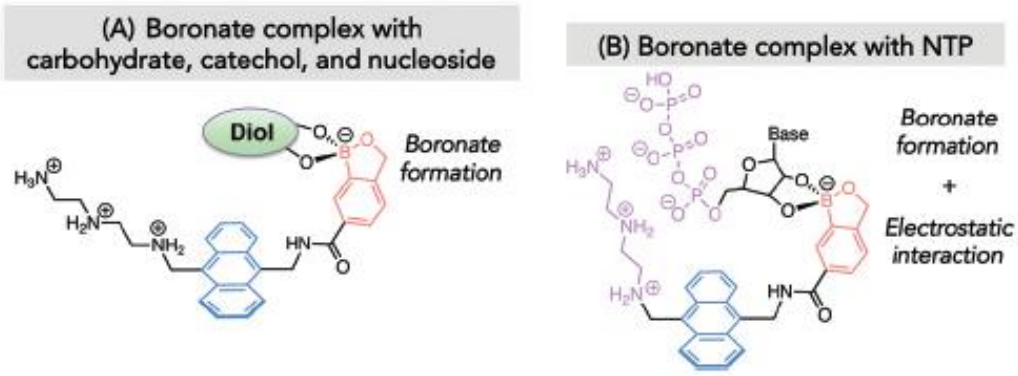
Şekil 2. 8. N-heterosiklik karbenlerin (NHCs) dioksiborinan bileşiklerinin sentezi

Reddy ve arkadaşları çalışmalarında farklı salen tipi ligandları kullanarak yeni boronat esterler türevlerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada sentezlenen boronat esterlerin karakterizasyonu için NMR, FT-IR, Elementel analiz ve X-ışınları kırınımı teknikleri kullanılmıştır. Daha sonra bu bileşiklerin farklı bakterilere karşı in vitro olarak antimikrobiyal özelliklerini incelendikten sonra, boronate esterlerin test edilen bakterilere karşı iyi bir inhibitör etkisi gösterdiğini ortaya koymuşlardır (Reddy ve ark., 2016).



Şekil 2. 9. Anti-mikrobiyal özellik gösteren boronat esterlerin sentezi

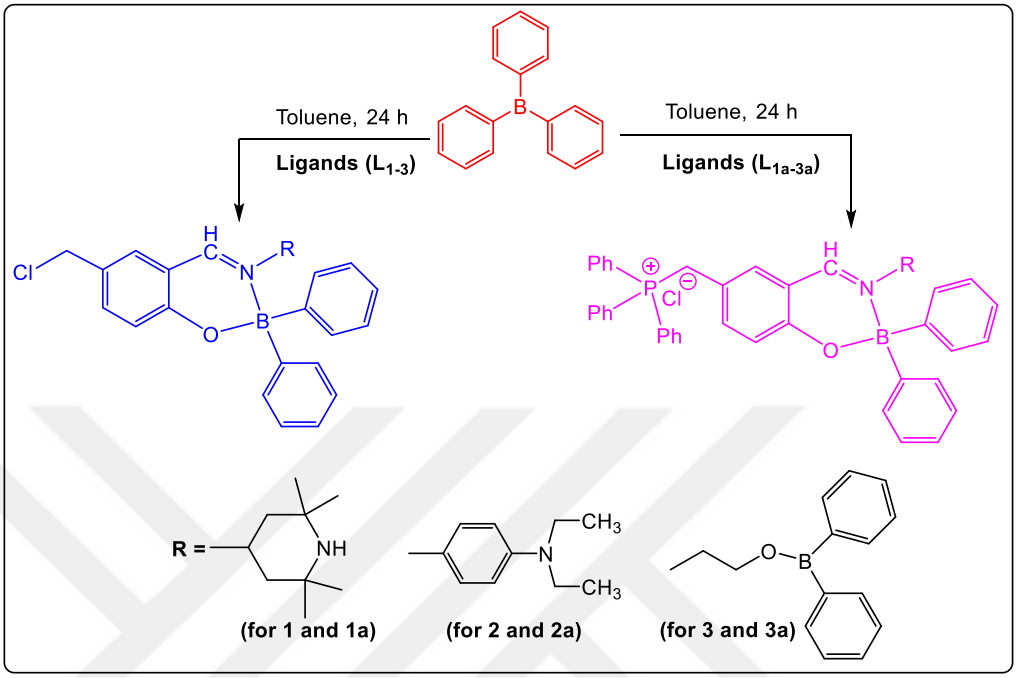
Kusano ve arkadaşları suda çözünen antrasen içeren benzoksaborollerin sentezi gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra bu bileşikler cis-1,2-diollerin tanınma çalışmalarında aktif olarak etkinliklerini test etmişlerdir. Benzoksaborollerin birleşme sabitleri flüoresan çalışmalar yanında, NMR ve DFT analizleri ile de desteklenmiştir (Kusano ve ark., 2018).



Şekil 2.10. Cis-1,2-diol tanınmasında kullanılan benzoksaborollerin yapıları

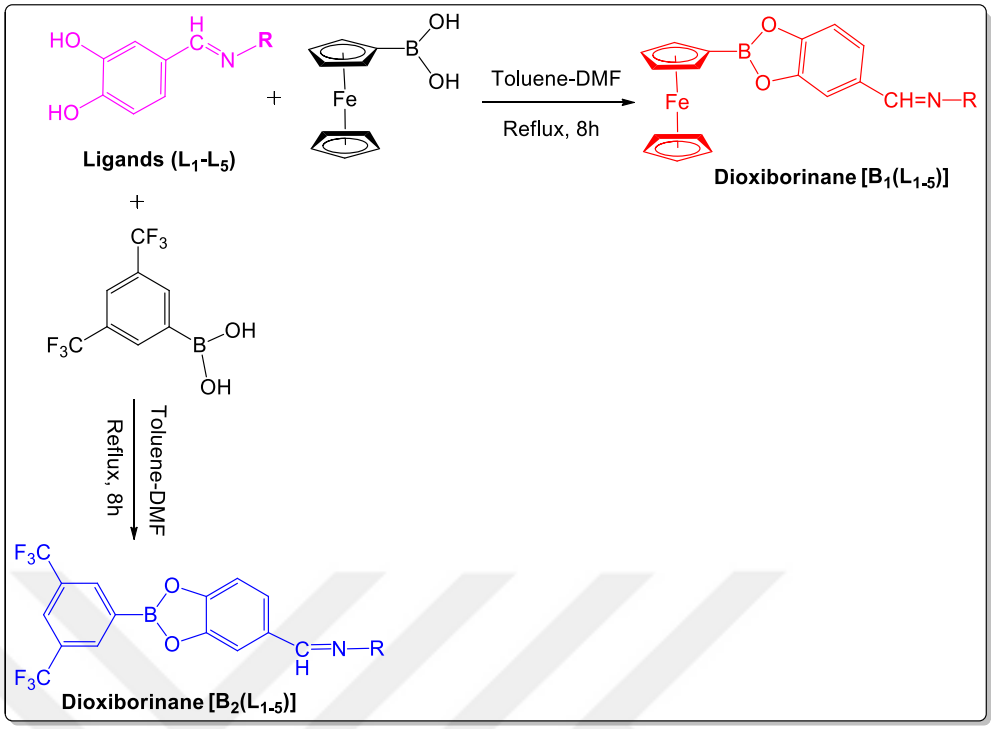
Kilic ve arkadaşları çalışmalarında farklı kimyasal yapılarda nötral ve katyonik bor-fenil bileşiklerinin sentezini yapmışlardır. Bu bileşiklerin yapılarını aydınlatmak için NMR, FT-IR, UV-Vis, LC-MS/MS ve elementel analiz gibi analitiksel yöntemler kullanmışlardır. Nötral ve katyonik bor-fenil bileşiklerinin yapıları detaylı açıklandıktan sonra, bu bileşikler katalizör olarak CO_2 ve epoksitlerin halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizör olarak etkinliklerini test etmişlerdir. Etkin katalizör belirlendikten sonra basınç, sıcaklık ve baz etkisi gibi parametreler

incelenmiştir. Bu çalışmadaki sonuçlar incelendiği zaman bor-fenil bileşiklerinin etkin bir katalizör olduğu belirlenmiştir (Kilic ve ark., 2019).



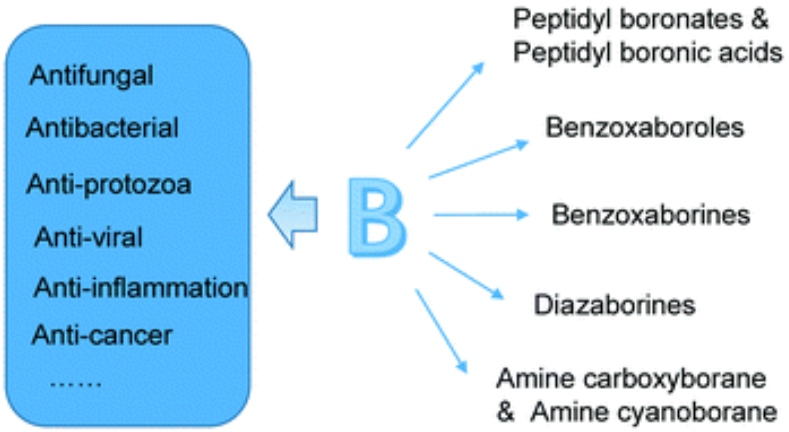
Şekil 2.11. Halkalı karbonat sentezinde kullanılan bor-fenil katalizörler

Kilic ve arkadaşları 2018 yılında yayınladıkları bir çalışmada; katekol tipi ligandlar içeren yeni tip dioksaborinan bileşiklerini başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Bu çalışmada sentezlenen tüm bileşiklerin karakterizasyonu için NMR (^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B), FT-IR, UV-Vis, LC-MS/MS, erime noktası analizi ve mikroanaliz tekniklerini kullanmışlardır. Yapıları belirlenen dioksaborinan bileşikler, uygun koşullar altında çeşitli ketonların transfer hidrojenasyonu için katalizör olarak etkinlikleri araştırılmıştır. Katalitik çalışmalar sonucunda, ferrosen bazlı dioksaborinan moleküllerinin, karşılık gelen 3,5-bis (triflorometil) fenil-bazlı dioksaborinanlara kıyasla daha yüksek verimli bir katalitik dönüşüm sağlandığını ifade etmişlerdir. Ayrıca, sadelik ve verimlilik açısından ketonların katalitik asimetrik transfer hidrojenasyonuyla yüksek değerli alkollerin pratik hazırlanmasında mükemmel bir katalizör seçiminin önemini ifade etmişlerdir (Kilic ve ark, 2018).



Şekil 2.12. Ketonların transfer hidrojenasyonunda kullanılan dioksiborinanların sentezi

Yang ve arkadaşları, biyolojik olarak aktif bor içeren bileşiklerin sentezi ile ilgili detaylı bir araştırma yapmışlardır. Aktif bor içeren bileşiklerin antibakteriyel, antifungal, antiparaziter, antiviral ve antienflamatuar aktiviteler de dahil olmak üzere ilginç ve faydalı biyolojik aktiviteler göstermiş olduklarını ifade etmişlerdir. Aktif bor içeren peptidil boronik asitler, benzoksaborolar, benzoksaborinler, benzodiazaborinler, amin karboksibranlar ve amin siyanoboranlar dahil olmak üzere çeşitli bor içeren bileşikler için sentetik stratejiler özetlemişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda, laboratuvarlarda geliştirilmekte olan ve FDA onaylı ilaçlar olarak kullanılan klinik çalışmalarda ve klinik öncesi çalışmalarda bor içeren bileşiklerin sayısı ve bu bileşik sınıfı için sentetik yöntemlerde son gelişmelerle birlikte hızla arttığını ifade etmişlerdir (Yang ve ark., 2018).



Şekil 2.13. Aktif bor içeren bazı bileşiklerin kullanım alanları

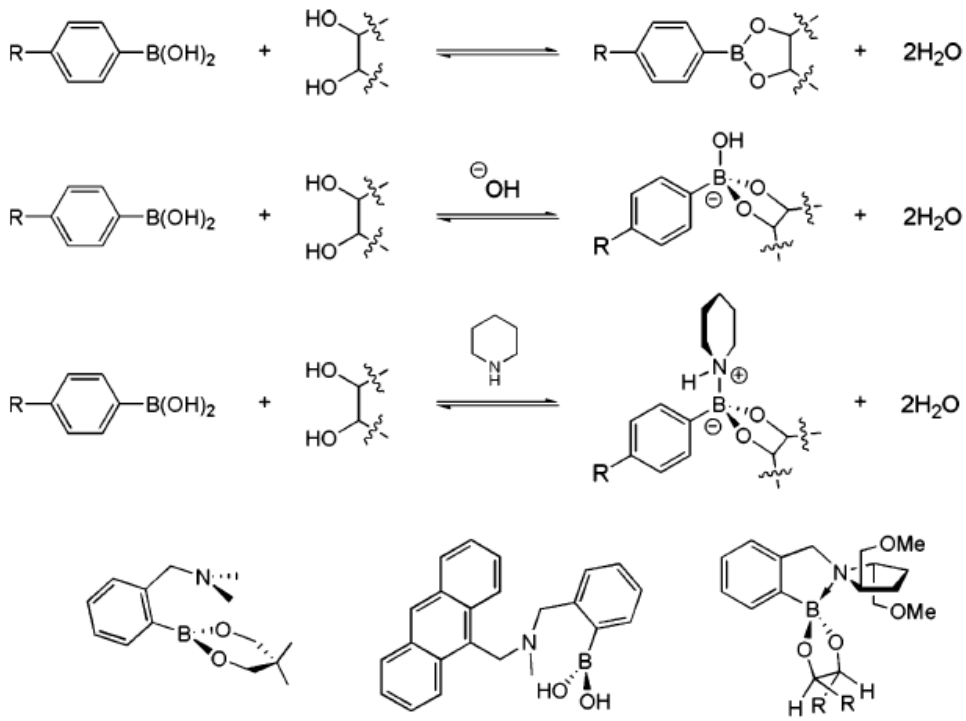
Ketuly ve Hadi yaptıkları çalışmalarında, işlevsel olarak farklı katekollerin boronat türevlerinin sentezini yaparak bunların kararlılıkları üzerinde çalışmışlardır. Bu çalışmada katolik karboksil metil esterlerin benzeneboronat, N-asetildopamin, kumarin ve katekol östrojenleri yüksek verimde kristal türevleri olarak hazırlanmıştır. Bu çalışma sonucunda ekstra polar fonksiyonel gruplara sahip katekol bileşikleri (OH, NH_2) dengesiz siklik boronat türevlerini oluşturmayacağını veya sadece kısmen oluşturacağını ifade etmişlerdir (Ketuly ve Hadi., 2010).



Şekil 2. 14. Benzeneboronik asidin katekollerle tipik reaksiyonu

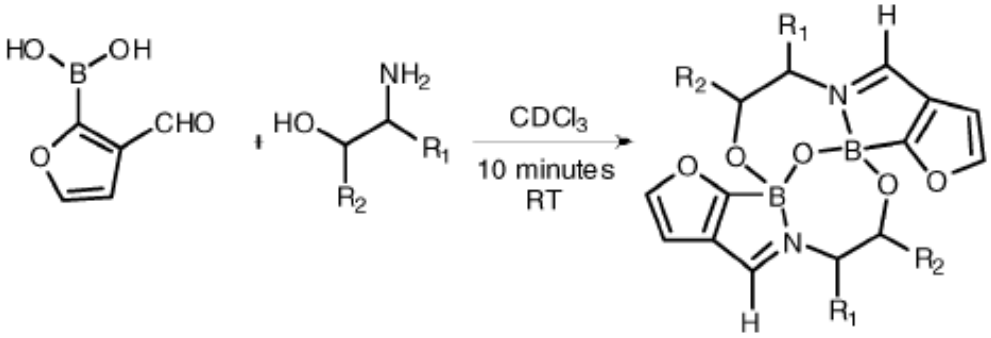
Zhu ve arkadaşları *o*-(N, N-Dialkilaminometil) arilboronat sisteminde N-B etkileşiminin yapısal olarak incelenmesini çalışmışlardır. Bu çalışmada *o*-(Pirolidinilmetil) fenilboronik asit ve katekol, R-hidroksiizobütirik asit ve hidrobenzoin gibi bifonksiyonel substratlarla kompleksleri, X-ışını kristalografisi, ^{11}B NMR ve hesaplama analizi ile detaylı olarak incelenmiştir. Benzer boronik asit ve esterlerdeki N-B etkileşimleri, moleküler tanıma ve kemoterapide geniş çapta kullanıldığını belirtmişlerdir. Bu çalışmanın odak noktası, bir intramoleküler N-B koordinasyon bağ oluşumu ile ilgili faktörleri tespit etmek olduğunu açıklamışlardır. N-B koordinasyon bağlarının oluşumu ile sp^2 hibritleşmesine sahip bor bileşiklerinin

tetrahedral geometrideki sp^3 hibritleşmesine sahip bor türevlerine dönüştüğünü belirtmişlerdir (Zhu ve ark., 2006).



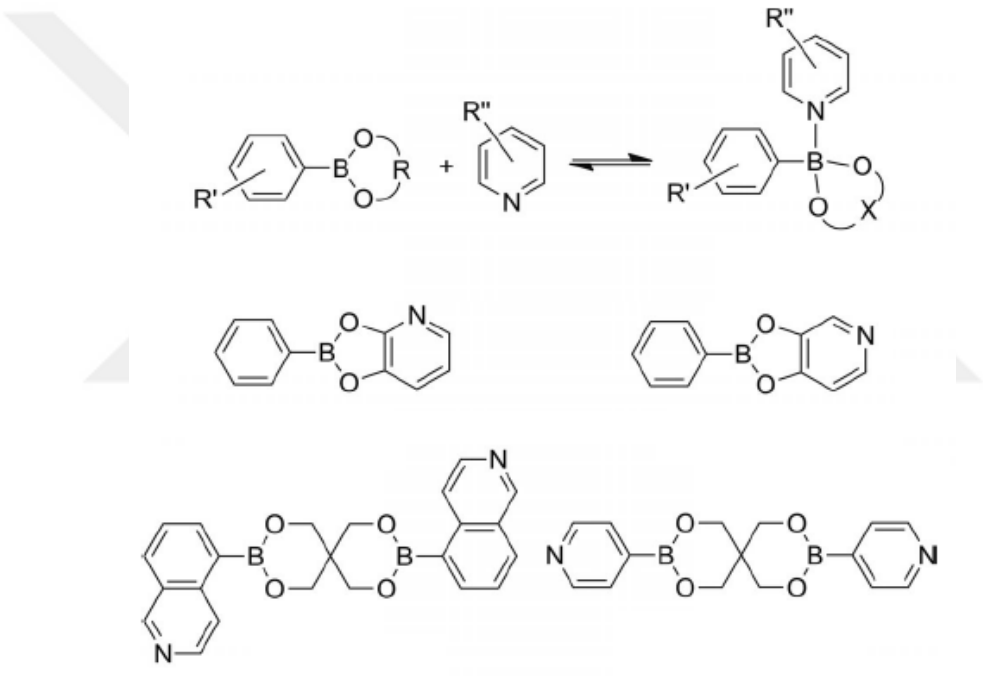
Şekil 2. 15. *o*-(N, N-Dialkilaminometil) arilboronat sisteminde N-B etkileşiminin oluşumu

Galbraith ve arkadaşları 2-formilaril-boronik asitler ve 1,2-amino alkollerden köprü yapısında bor-oksijen-bor işlevselliği içeren makrosiklik Schiff bazlı bileşikler meydana getirmişlerdir ve yapılarını detaylı olarak açıklamışlardır. Bu bileşiklerin hazırlama kolaylığı, çok bileşenli sistemlerin tersinir ve kendinden sentezi için çok uygun olduğunu ve bu çalışmada yapısal olarak farklı makrosiklik sınıfının tanıma özelliklerini araştırdıklarını açıklamışlardır (Galbraith ve ark., 2009).



Şekil 2. 16. Bor makrosiklik yapıların sentezi

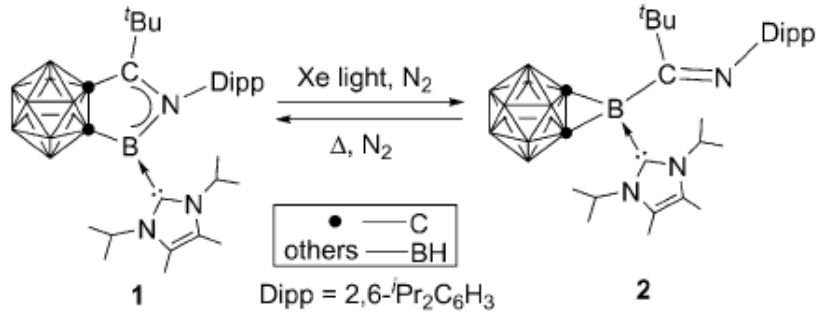
Sheepwash ve ekibi tarafından gerçekleştirilen çalışmada arilboronat esterlerinin piridil yan zincirlerle kendiliğinden birleşmeleri sonucu sentezlenen yapıları çalışmışlardır. N donor grupları içeren boronat esterler, makrosiklik yapılar veya polimerler oluşturmak üzere bor-azot koordinasyon bağları vasıtasıyla birleştirilebilen kendinden tamamlayıcı yapılar olduğunu açıklamışlardır. Bu çalışma sonucunda sadece elektron çeken grupları içeren boronat esterler için tek boyutlu kristal polimerler gözlemlendiğini, öte yandan daha fazla Lewis asidik benzodioksaborollerin ise hem çözelti hem de katı halde makro bileşikler oluşturduğunu açıklamışlardır (Sheepwash ve ark., 2013).



Şekil 2. 17. Makro bileşikler veya polimer oluşturabilen benzodioksaborollerin yapıları

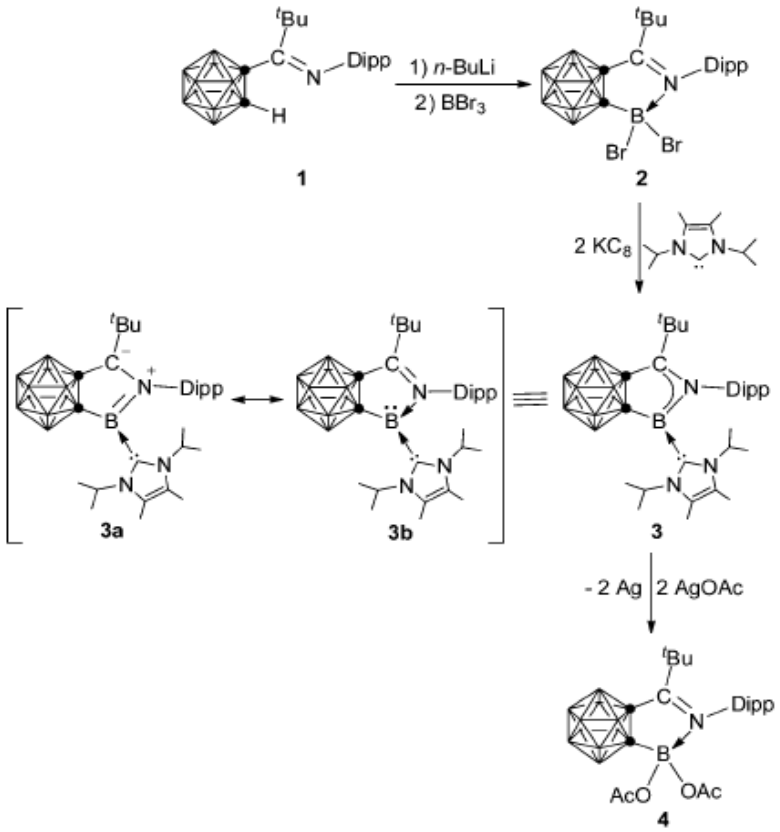
Wang ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada; karboranla kaynaşmış trigonal-düzlemsel azaborole ve tetrahedral boriran arasında tamamen geri dönüşümlü fototermal izomerizasyon gözlendiğini ve bu ilk karboran kaynaklı borinan örneğinin izolasyonuna ve yapısal karakterizasyonuna yol açtığını ifade etmişlerdir. Bu çalışmada yapılan DFT hesaplamaları azaboroilin termodinamik olarak 11.2 kcal mol^{-1} kadar borirandan daha kararlı olduğunu ve azaborole yapıdan borirane yapısına termal dönüşüm için enerji engeli 35.5 kcal mol^{-1} olduğunu ortaya koymuşlardır. Yaptıkları reaktivite çalışmalarında, borirandaki B-C (kafes) bağının CuCl, HCI veya

elementel kükürt ile reaksiyonda kırılabileceğini ifade etmişlerdir. Bu çalışma sonucunda borlu yapılardan karbeni uzaklaştırmak için yapılan birçok girişim başarısız olmuştur. Bu çalışma, diğer ana grup elementlerini içeren, karbonlu kaynaşmış üç üyeli halkaya erişmek için yeni bir strateji sunmaktadır (Wang ve ark., 2017).



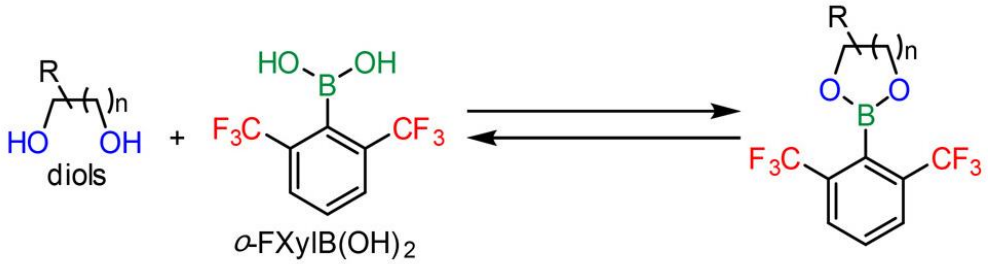
Şekil 2. 18. Azaborol **(1)** ve borinan **(2)** yapıları arasında fototermal izomerizasyon

Wang ve arkadaşları yayınladıkları bir makalede; karben stabilize edilmiş iminokarboranil-bor(I) bileşiğinin sentezini ve yapılarını detaylı olarak çalışmışlardır. Tek kristalli X-ışını analizleri ve DFT hesaplamaları bor(I) merkezi üzerindeki π orbitalinin yalın elektron çiftinin imin biriminin π* orbitaline geri bağlanması bor merkezinin elektron yoğunluğunu gidermek için çok önemli olduğunu ve karbenin yalnızca bir σ-verici olarak görev yaptığı bu türlerin dengelenmesine yardımcı olabileceğini ifade etmişlerdir. Ayrıca, bu çalışmada iminlerin düşük valentli bor bileşiklerinin stabilizasyonunda karbenlerinkine benzer bir rol oynadığını da söylemişlerdir. Bu çalışmada iminokarboranil-bor(I) bileşiğinin reaktivite çalışmaları incelendiği zaman, ne yazık ki, Lewis asitlerine ve doymamış organik moleküllere karşı herhangi bir reaktivite göstermediğini ve bununda muhtemelen bor(I) merkezi ve alil benzeri BNC grubu etrafındaki çok kalabalık koordinasyon ortamına bağlı olabileceğini açıklamışlardır. Bor(I) üzerindeki yalın elektron çiftinin 3 formunda çıkarılmasının, geri bağlanma kaybına neden olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, 4 formunda yalnızca normal N-B kordinasyon bağı ve imin C=N çift bağı gözlendiğini açıklamışlardır (Wang ve ark., 2015).



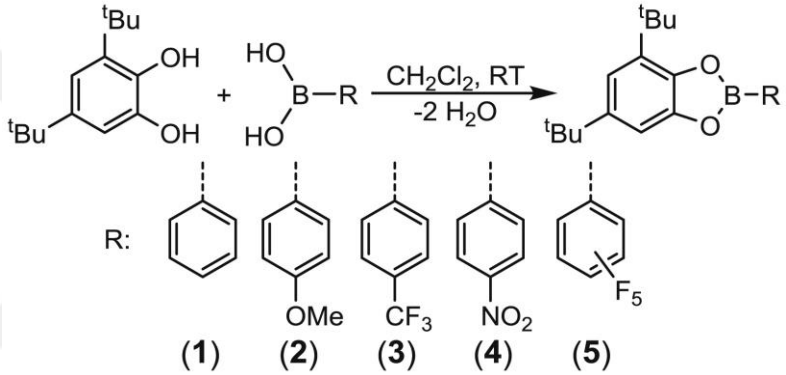
Şekil 2.19. NHC-bağlanmış iminokarboranilboron(I) bileşiklerinin sentezi

Shimada ve çalışma grubu tarafından sunulan çalışmada dioller için koruyucu gruplar olarak 2,6-Bis (triflorometil) fenilboronik esterleri kullanmışlardır. Daha sonra yumuşak şartlarda kullanıma karşı koruma/korumanın kaldırılması durumlarını detaylı olarak incelemişlerdir. Bu çalışma sonucunda elde edilen halkalı boronik esterler su ve havaya dayanıklı olup çeşitli organik dönüşümlere karşı uygun olduğunu açıklamışlardır. Bu çalışmada ortaya konulan metodoloji ile diollerin korunması için asetallerin, ketallerin, karbonatların ve siloksanların kullanımına bir alternatif olarak hizmet edebileceğini açıklamışlardır (Shimada ve ark., 2018).



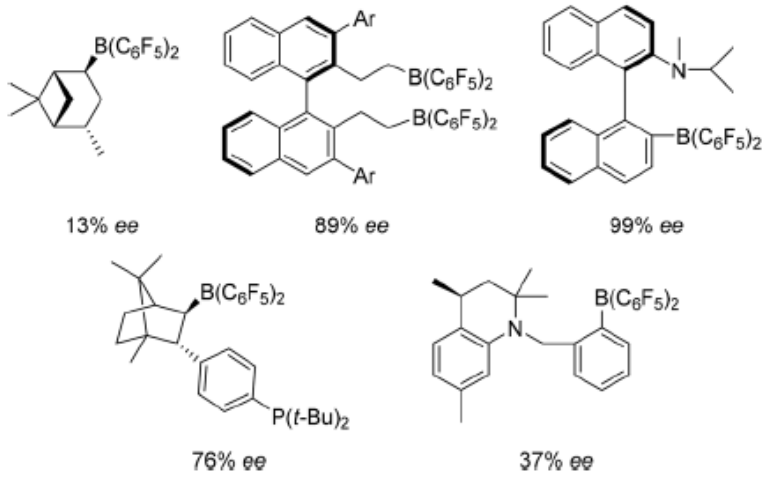
Şekil 2. 20. o-FXylB $(OH)_2$ ile diol koruması

Bentley ve Caputo çalışmalarında 4,6-di-*tert*-butilkatekol boronat esterlerin Lewis asitlikleri üzerine sübstitüentlerin etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada organoboron bileşiklerinin Lewis asitliğine katkıda bulunan faktörler incelenerek metal içermeyen kataliz için amaçlanan sağlam, yeni Lewis asitlerinin tasarımına yeni yaklaşımları getirilmesi hedeflenmiştir. Sterik olarak kümelenmiş bir katekol motifine dayanarak, bir dizi boronat esterin Gutmann-Beckett yöntemiyle Lewis asitlik özellikleri ortaya konulmuştur. Bu çalışma sonucunda aromatik halkanın para pozisyonunda elektron verici veya çekici grupların bulunması, bağıl Lewis asitliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu Gutmann-Beckett metodu ile açıklamışladır (Bentley ve Caputo, 2019).



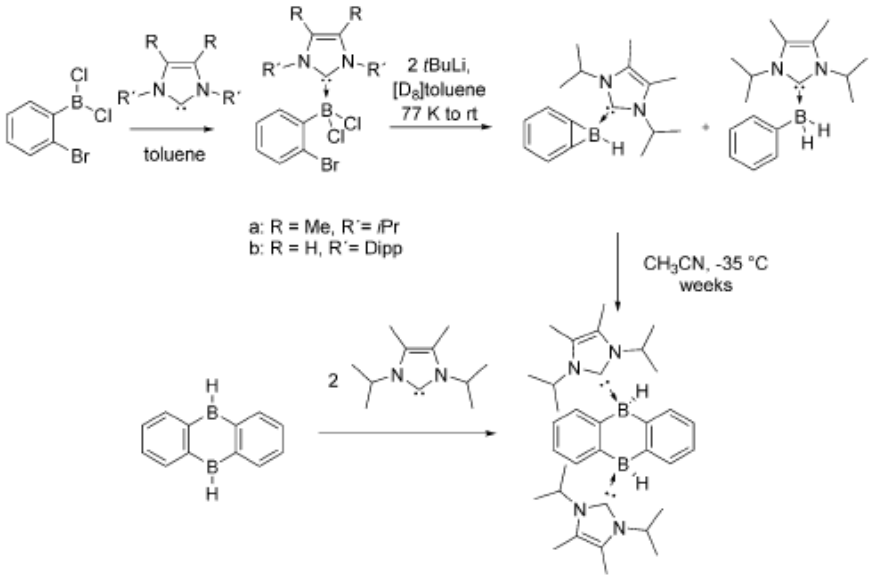
Şekil 2. 21. Boronat ester serisinin sentezi

Lam ve çalışma ekibi yaptıkları başarılı bir çalışmada kiral karbenleri boran yapılarına bağlayarak, daha sonra bu Lewis çiftlerini hidrojenasyonda katalizör olarak test etmişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatma için NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{11}B, ^{19}F ve ^{31}P) ve HR-MS tekniklerini kullanmışlardır. Bu sistemlerin katalitik çalışmalarında, çeşitli türlerin imin azaltması için etkin katalizörler iken, genel olarak, %1-20 arasında değişen düşük enantioseçicilik gösterdiği görülmüştür. NHC'lerin ve triazoliliden türevlerinin borenyum iyonları için destekleyici ligandlar olarak kullanılması, bu ligand boyunca kiraliteye dahil etmek için basit bir yaklaşım sağladığını ifade etmişlerdir. Ayrıca bu çalışma sonucunda farklı borenium katyonlarının, katalitik hidrojenasyon için etkin bir Lewis asidi olduğunu ifade etmişlerdir (Lam ve ark., 2016).



Şekil 2. 22. FLP hidrojenasyonlarında kullanılan seçilmiş kiral elektrofilik boranlar

Hahn ve çalışma ekibi tarafından gerçekleştirilen çalışmalarında; benzoboriren-N-heterosiklik sentez ve halka zincirlerine karben gruplarının katkısını incelemişlerdir. Bu çalışmada ilk kez konvansiyonel çözelti-faz koşulları altında bir NHC ile kararlaştırılmış benzoboriren molekülerin varlığına ilişkin NMR spektroskopik kanıt ortaya konulmuştur. Bileşiğin dimerizasyonu, NHC koordinasyonuna rağmen çok kuvvetli bir şekilde ekzotermik olduğu ve bu zvitter iyonik izomerin kararlılığı NHC reaksiyonu ile mümkün olduğunu ifade etmişlerdir (Hahn ve ark., 2018).



Şekil 2. 23. NHC bağlanmış benzoborinen bileşiklerin sentezi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Boronat esterlerin sentezi için; iki ağızlı reaksiyon balonları, geri soğutucu sistemi, farklı hacimli damlatma balonları, çözücü uçurmak için evaporatür, Dean-Stark sistemi, saat camları, çeşitli ebatlarda beherler ve mezürler ve kılcal tüpler.
- Reaksiyon aşamasında sıcaklığı ayarlanabilen ve uzun süre çalışabilen manyetik karıştırıcılar, reaksiyonun karışımı için manyetik balıklar.
- Kristallendirmeler için fraklı soğutma sistemleri (soğutucular kriyostat, buzdolabı, su banyosu).
- 0 ile 400 ^{o}C arası sıcaklık ölçebilen dijital termometreler
- NMR analizleri için cam NMR tüpleri
- Saf olarak elde edilen numunelerin saklanması için cam saklama kapları
- Maddelerin doğru ölçümü ve reaksiyon ortamına eklenmesi için otomatik pipetler ve kaliteli pipet uçları.
- Sentezlenen maddelerin erime noktalarını belirlemek için kılcal tüpler
- Argon gazı
- Azot gazı
- FT-IR Spektroskopisi palet ünitesi
- UV-Vis spektroskopisi Quartz Küvetler.
- Farklı görevler için tasarlanmış çeker ocak
- Numunelerin analizlere gönderilmesi için küçük edfendor tüpleri
- Kimyasal maddelerin süzmek içim farklı ebatlarda süzgeç kağıtları
- TLC analiz sistemi
- Dean-Stark sistemi

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- CH_2Cl_2, H_2O, n-hekzan, tolüene, aseton, etil alkol, metil alkol, THF, DMSO-d_6 ve Kloroform
- 3-siklohekzen-1,1-dimetanol
- Ferrosen boronik asit
- 3,5-bis (triflorometilfenil boronik asit)
- 4-(Dietilamin)fenil boronik asit
- 1, 3-bis (2,4,6-trimetilfenil)-1, 3-dihidro-2H-imidazol-2-yliden
- Kullanılan bütün kimyasal maddeler ticari olarak satış yapan Merck, Fluka ve Aldrich firmalarından satın alınmış olup, herhangi ek bir işleme tabi tutulmamıştır.

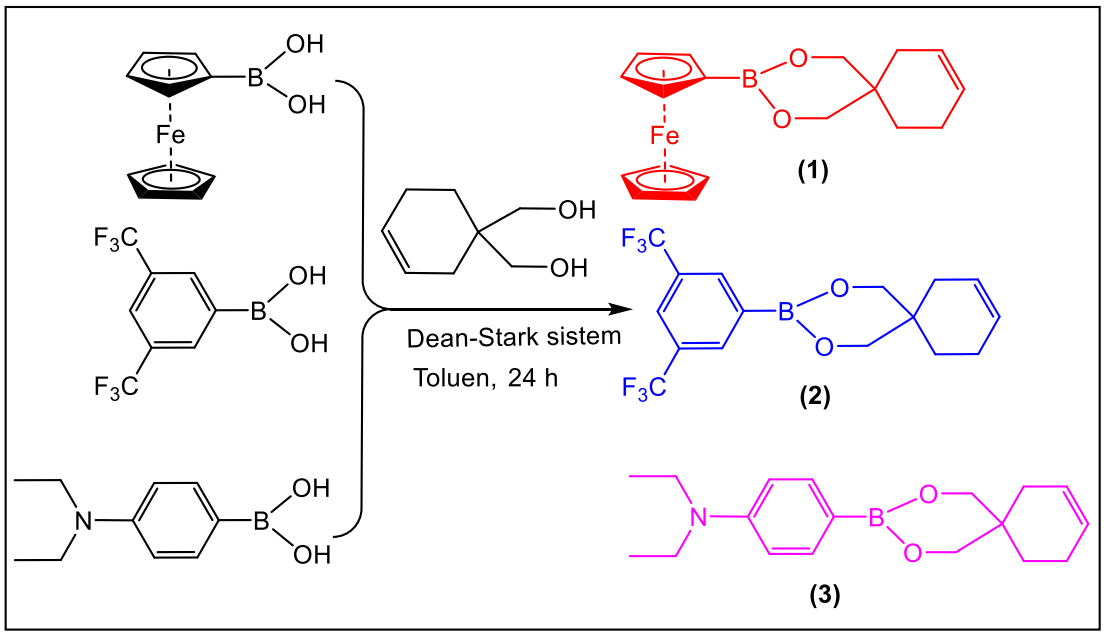
3.1.3.Kullanılan cihazlar

- **^{1}H NMR:** Agilent Technologies 400 MHz NMR Spektroskopisi
- **^{13}C NMR:** Agilent Technologies 400 MHz NMR Spektroskopisi
- **^{11}B NMR:** Agilent Technologies 400 MHz NMR Spektroskopisi
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR Spektroskopisi
- **Kütle Spektrometresi (LC–MS /MS):** Shimadzu LCMS 8040 model Kütle Spektrometresi
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO ölçüm cihazı
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Emler Lambda 25 UV-Vis Spektroskopisi.
- **Etüv:** Nüve F N 500, Safety Termostat.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus.
- **Rotary Evaporator:** Buchi Rotavapor-Waterbath R-114.
- **Hassas Terazi:** Sartorius BP 110 S.

3.2.Yöntem

3.2.1. Boronat Esterlerin (1-3) Sentezi

İçerisinden argon gazı (Ar) geçen 100 ml'lik iki ağızlı reaksiyon balonuna sahip ve reaksiyon boyunca oluşan H_2O'nun uzaklaşması için Dean-Stark sistemi kuruldu ve içerisine 50 ml toluen konuldu. Daha sonra magnetik karıştırıcı ile sürekli olarak karışan bu sisteme ilk önce 1.0 g, 7.03 mmol 3-siklohekzen-1,1-dimetanol eklendi. Belli bir süre reaksiyon karıştırıldıktan sonra boronat ester **(1)** için 1.62 g, 7.03 mmol ferrosen boronik asit, boronat ester **(2)** için 1.81 g, 7.03 mmol 3,5-bis (triflorometilfenil boronik asit) ve boronat ester **(3)** için 1.36 g, 7.03 mmol 4-(Dietilamin)fenil boronik asit yavaş yavaş reaksiyon ortamına eklendi. Bu reaksiyonlar belli bir süre oda koşullarında karıştırıldıktan sonra 24 saat Dean-Stark sisteminde kaynatıldı. Bu reaksiyonların kaynatma işlemi bittikten sonra, üç karışım oda sıcaklığına getirildi. Tüm çözücüler uçurulduktan sonra elde edilen yağlı madde üç kez dietil eter ve n-hekzan ile yıkandı ve soğuk ortamda kristallenmeye bırakıldı. Daha sonra saf olarak elde edilen boronat esterler **(1-3)** farklı spektroskopik yöntemlerle analizleri yapıldı ve sonuçlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 3. 1. Farklı yapılardaki boronat esterlerin **(1-3)** sentezi

Spektroskopik Sonuçlar:

Boronat ester (1): Renk: portakal, verim (%): 83, E. N. = 134 ^{o}C, Elementel Analiz ($C_{18}H_{21}BFeO_2$) (M. A: 336.10 g/mol) (%): Hesapalanan: C, 64.34; H, 6.30; N, 0.00. Bulunan: C, 64.38; H, 6.26; N, 0.14. LC-MS/MS (Scan ES$^+$): m/z = 337.10 $[M+H]^+$ ve 360.30 $[M+Na]^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3023 υ(Ar-CH), 2960-2836 υ(Alif-CH), 1487-1426 υ(C=C), 1415 υ(Fer C-C), 1374 υ(B-O), 1132 υ(C-O) ve 938 υ(B-C). ^{1}H-NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 5.70 ve 5.66 (s, 2H, *H*C=C*H*), 4.36 (s, 2H, Fer-C*H*), 4.32 (s, 2H, Fer-C*H*), 4.13 (s, 5H, Fer-C*H*), 3.81 (s, 4H, B-O-C*H*$_2$), 2.10 (s, 2H, C*H*$_2$-HC=CH), 1.97 (s, 2H, C*H*$_2$-HC=CH) ve 1.62 (t, 2H, *J* = 5.8 Hz, C-C*H*$_2$). ^{13}C-NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 121.68 ve 119.43 (H*C*=*C*H), 68.34, 66.72 ve 65.21 (Fer-*C*H), 63.46 (B-O-*C*H$_2$), 28.39 (CH$_2$-*C*-CH$_2$), 25.75 (C-*C*H$_2$-CH), 21.71 (C-*C*H$_2$-CH$_2$) ve 16.68 (CH$_2$-*C*H$_2$-CH), ^{11}B NMR (DMSO-d$_6$, 192.5 MHz, 23 ^{o}C, δ ppm): 30.08. UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 221, 252*, 338 ve 448 (C_2H_5OH); 247, 343* ve 443 ($CHCl_3$).

Boronat ester (2): Renk: kirli beyaz, verim (%): 80, E.N. = 86 ^{o}C, Elementel Analiz ($C_{16}H_{15}BF_6O_2$) (M. A: 364.10 g/mol) (%): Hesaplanan: C, 52.78; H, 4.15; N, 0.00. Bulunan: C, 52.80; H, 4.11; N, 0.16. LC-MS/MS (Scan ES$^+$): m/z = 365.20 $[M+H]^+$ ve 382.10 $[M+NH_4]^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3042 υ(Ar-CH), 2978-2844 υ(Alif-CH), 1616 υ(HC=CH), 1495-1422 υ(Ar-C=C), 1371 υ(B-O), 1122 υ(C-O) ve 935 υ(B-C). ^{1}H-NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.22 (s, 1H, Ar-C*H*), 7.89 (s, 2H, Ar-C*H*), 5.71 ve 5.64 (s, 2H, *H*C=C*H*), 3.89 (s, 4H, B-O-C*H*$_2$), 2.09 (s, 2H, C*H*$_2$-HC=CH), 1.95 (s, 2H, C*H*$_2$-HC=CH) ve 1.60 (t, 2H, *J* = 5.6 Hz, C-C*H*$_2$). ^{13}C-NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 133.83, 130.76, 130.43, 127.68, 126.45, 124.19 ve

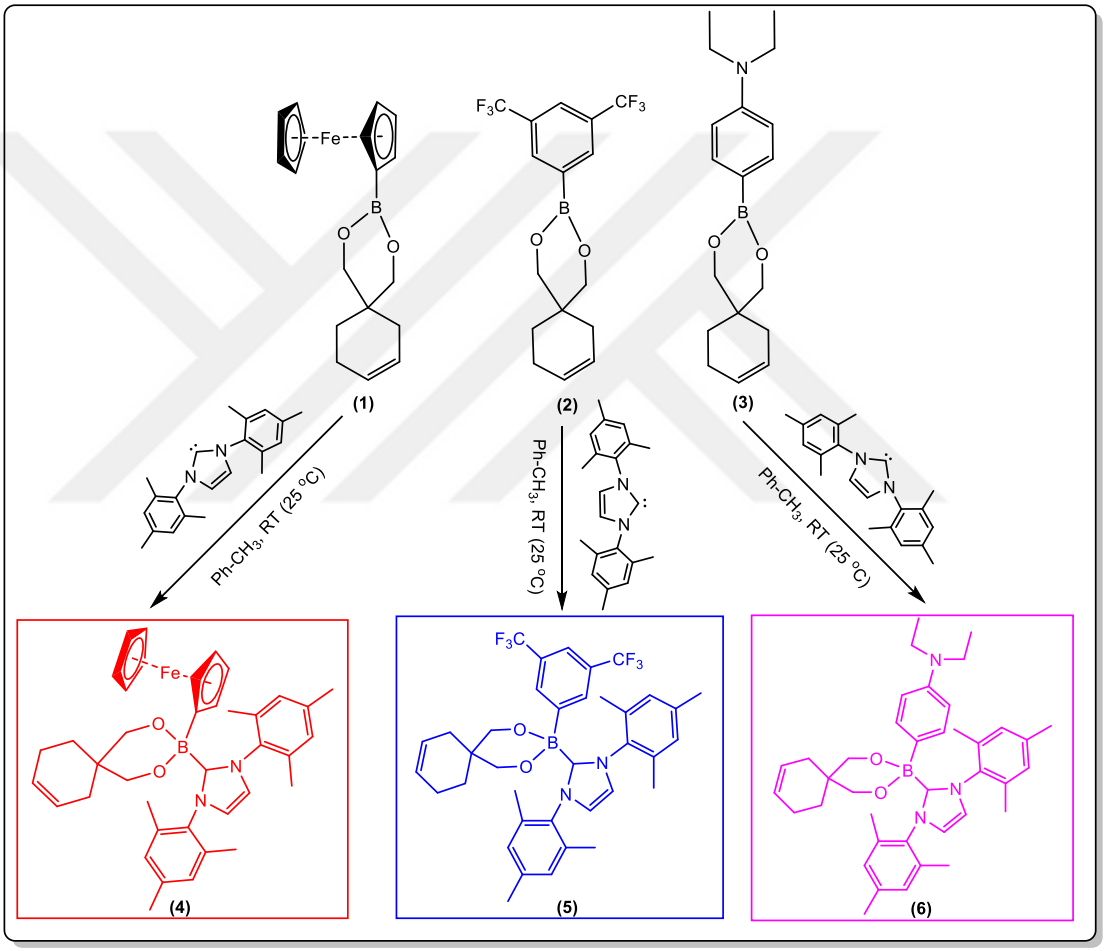
123.71 (Ar-<u>C</u>H), 124.98 (-<u>C</u>F_3), 122.26 ve 119.56 (H<u>C</u>=<u>C</u>H), 70.28 (B-O-<u>C</u>H_2), 33.19 (CH_2-<u>C</u>-CH_2), 30.27 (C-<u>C</u>H_2-CH), 26.25 (C-<u>C</u>H_2-CH_2) ve 21.33 (CH_2-<u>C</u>H_2-CH), ^{11}B NMR (DMSO-d_6, 192.5 MHz, 23 ^{o}C, δ ppm): 31.03. UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 223, 263, 322 ve 397* (C_2H_5OH); 253, 264 ve 324* ($CHCl_3$).

Boronat ester (3): Renk: beyaz, verim (%): 84, E. N. = 96 ^{o}C, Elementel Analiz ($C_{18}H_{26}BNO_2$) (M. A: 299.20 g/mol) (%): Hesaplanan: C, 72.25; H, 8.76; N, 4.68. Bulunan: C, 72.29; H, 8.71; N, 4.73. LC-MS/MS (Scan ES^+): m/z = 300.20 $[M+H]^+$ ve 338.40 $[M+K]^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3026 υ(Ar-CH), 2967-2834 υ(Alif-CH), 1602 υ(HC=CH), 1548-1471 υ(Ar-C=C), 1372 υ(B-O), 1126 υ(C-O) ve 936 υ(B-C). ^{1}H-NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.63 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, Ar-C<u>*H*</u>), 6.63 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz, Ar-C<u>*H*</u>), 5.69 ve 5.62 (s, 2H, <u>*H*</u>C=C<u>*H*</u>), 3.82 (s, 4H, B-O-C<u>*H*$_2$</u>), 3.39-3.34 (q, 4H, N-C<u>*H*$_2$</u>), 2.06 (s, 2H, C<u>*H*$_2$</u>-HC=CH), 1.92 (s, 2H, C<u>*H*$_2$</u>-HC=CH), 1.57 (t, 2H, *J* = 5.6 Hz, C-C<u>*H*$_2$</u>) ve 1.15 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz, N-CH_2-C<u>*H*$_3$</u>). ^{13}C-NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 149.57, 135.37, 126.43 ve 110.56 (Ar-<u>C</u>H), 124.14 ve 123.88 (H<u>C</u>=<u>C</u>H), 69.96 (B-O-<u>C</u>H_2), 44.17 (N-<u>C</u>H_2), 33.17 (CH_2-<u>C</u>-CH_2), 30.43 (C-<u>C</u>H_2-CH), 26.38 (C-<u>C</u>H_2-CH_2), 21.46 (CH_2-<u>C</u>H_2-CH) ve 12.58 (N-CH_2-<u>C</u>H_3). ^{11}B NMR (DMSO-d_6, 192.5 MHz, 23 ^{o}C, δ ppm): 29.82. UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 224, 280 ve 345* (C_2H_5OH); 232, 288 ve 341 ($CHCl_3$).

3.2.2. NHC ile Kararlaştırılmış Boronat Esterlerin (4-6) Sentezi

100 mL'lik iki ağızlı ve yuvarlak tipli reaksiyon balonuna ilk önce 40 mL susuz tolüen konuldu ve daha sonra aynı sistemle hazırlanmış üç reaksiyon balonuna sırası ile 0.34 g, 10.0 mmol boronat ester **(1)**, 0.36 g, 10.0 mmol boronat ester **(2)** ve 0.30 g, 10.0 mmol boronat ester **(3)** dikkatlice eklendi. Daha sonra manyetik karıştıcı

ile belli bir süre karışan bu çözeltilere sırasıyla 15 mL toluen içinde çözünmüş 0.30 g, 10.0 mmol 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-yliden eklenerek karışımlar oda koşullarında bir gece boyunca karıştıldı. Üç reaksiyon karışımının tüm çözücüsü uçurulduktan sonra, 5 mL n-hekzan ile üç kez yıkandı ve vakumda kurutulmaya bırakıldı. TLC analizleri sonucu N-Heterosiklik Karben (NHC) bağlanmış boronat esterlerin **(4-6)** tek pik verdiğini ve böylece bu yapıların meydana geldiğini belirledik.



Şekil 3. 2. NHC ile kararlaştırılmış boronat esterlerin **(4-6)** sentezi

Spektroskopik sonuçlar:

NHC ile kararlaştırılmış boronat ester (4): Renk: kahve, verim (%): 56, E. N. = 128 °C, Elementel Analiz ($C_{39}H_{45}BFeN_2O_2$) (M. A: 640.43 g/mol) (%): Hesaplanan: C, 73.14; H, 7.08; N, 4.37. Bulunan: C, 73.18; H, 7.03; N, 4.42. LC-

MS/MS (Scan ES^+): m/z = 641.30 $[M+H]^+$ ve 680.30 $[M+K]^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3094 ve 3014 υ(Ar-CH), 2972-2848 υ(Alif-CH), 1658 ve 1602 υ(CH=CH), 1486-1424 υ(C=C), 1418 υ(Fer C-C), 1378 υ(B-O), 1143 υ(C-O), 934 ve 847 υ(B-C). ^{1}H-NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 7.09 (s, 2H, N-*H*C=C*H*-N), 7.02 (s, 4H, Ar-C*H*), 5.68 ve 5.63 (s, 2H, *H*C=C*H*), 4.34 (s, 2H, Fer-C*H*), 4.31 (s, 2H, Fer-C*H*), 4.12 (s, 5H, Fer-C*H*), 3.79 (s, 4H, B-O-CH_2), 2.43 (s, 6H, *para*-CH_3), 2.19 (s, 12H, *orto*-CH_3), 2.09 (s, 2H, CH_2-HC=CH), 1.99 (s, 2H, CH_2-HC=CH) ve 1.62 (t, 2H, *J* = 5.8 Hz, C-CH_2). ^{13}C-NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) = 140.92 (N*C*N), 139.27, 135.19, 134.26, 129.39 ve 123.28 (Ar-*C*H and N-*C*H=*C*H-N), 121.62 ve 119.27 (H*C*=*C*H), 68.66, 66.04 ve 65.24 (Fer-*C*H), 63.47 (B-O-*C*H_2), 28.76 (CH_2-*C*-CH_2), 25.52 (C-*C*H_2-CH), 21.75 (C-*C*H_2-CH_2), 21.24 (*para*-Ar-*C*H_3), 16.66 (CH_2-*C*H_2-CH) ve 15.49 (*orto*-Ar-*C*H_3). ^{11}B NMR (DMSO-d_6, 192.5 MHz, 23 °C, δ ppm): 1.84. UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 220, 265, 322* ve 393 (C_2H_5OH); 240, 270* ve 389 ($CHCl_3$).

NHC ile kararlaştırılmış boronat ester (5): Renk: açık sarı, verim (%): 52, E. N. = 132 °C, Elementel Analiz ($C_{37}H_{39}BN_2O_2F_6$) (M. A: 668.52 g/mol) (%): Hesaplanan: C, 66.48; H, 5.88; N, 4.19. Bulunan: C, 66.44; H, 5.92; N, 4.22. LC-MS/MS (Scan ES^+): m/z = 669.40 $[M+H]^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3018 υ(Ar-CH), 2976-2827 υ(Alif-CH), 1608 ve 1539 υ(HC=CH), 1487-1442 υ(Ar-C=C), 1379 υ(B-O), 1144 υ(C-O), 927 ve 855 υ(B-C). ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d_6): δ (ppm) = 9.68 (s, 1H, Ar-C*H*), 8.23 (s, 2H, Ar-C*H*), 7.89 (s, 2H, N-*H*C=C*H*-N), 7.14 (s, 4H, Ar-C*H*), 5.52 ve 5.48 (s, 2H, *H*C=C*H*), 3.38 (s, 4H, B-O-CH_2), 3.25 (s, 6H, *para*-CH_3), 3.03 (s, 12H, *orto*-CH_3), 2.30 (s, 2H, CH_2-HC=CH), 2.06 (s, 2H, CH_2-

HC=CH) ve 1.82 (t, 2H, *J* = 5.8 Hz, C-C*H*$_2$). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d$_6$): δ (ppm) = 140.96 (N*C*N), 139.19, 134.68, 132.74, 131.43, 129.74, 128.64, 126.39, 126.14 ve 125.23 (Ar-*C*H ve N-*C*H=*C*H-N), 124.93 (-*C*F$_3$), 122.24 ve 119.49 (H*C*=*C*H), 69.32 (B-O-*C*H$_2$), 33.76 (CH$_2$-*C*-CH$_2$), 30.26 (C-*C*H$_2$-CH), 26.30 (C-*C*H$_2$-CH$_2$), 21.96 (*para*-Ar-*C*H$_3$), 21.00 (CH$_2$-*C*H$_2$-CH) ve 17.25 (*orto*-Ar-*C*H$_3$). ^{11}B NMR (DMSO-d$_6$, 192.5 MHz, 23 ^{o}C, δ ppm): 2.40. UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 224, 288, 313* ve 348 (C$_2$H$_5$OH); 241, 265* ve 326 (CHCl$_3$).

NHC ile kararlaştırılmış boronat ester (6): Renk: koyu kahve, verim (%): 54, E. N. = 109 ^{o}C, Elementel Analiz (C$_{39}$H$_{50}$BN$_3$O$_2$) (M. A: 603.65 g/mol) (%): Hesaplanan: C, 77.60; H, 8.35; N, 6.96. Bulunan: C, 72.56; H, 8.40; N, 6.99. LC-MS/MS (Scan ES$^+$): m/z = 603.60 [M+H]$^+$ ve 642.70 [M+K]$^+$. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3098 ve 3023 υ(Ar-CH), 2973-2863 υ(Alif-CH), 1610 ve 1575 υ(HC=CH), 1495-1443 υ(Ar-C=C), 1377 υ(B-O), 1148 υ(C-O), 932 ve 852 υ(B-C). ^{1}H-NMR (400 MHz; DMSO-d$_6$): δ (ppm) = 8.52 (s, 2H, N-*H*C=C*H*-N), 7.17 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.97, (s, 1H, Ar-C*H*), 6.84 (s, 1H, Ar-C*H*), 6.72 (s, 4H, Ar-C*H*), 6.63, (s, 1H, Ar-C*H*), 5.56 ve 5.53 (bs, 2H, *H*C=C*H*), 3.88 (s, 4H, B-O-C*H*$_2$), 3.24-3.17 (q, 4H, N-C*H*$_2$), 3.02 (s, 6H, *para*-C*H*$_3$), 2.31 (s, 12H, *orto*-CH$_3$), 2.16 (s, 2H, C*H*$_2$-HC=CH), 2.08 (s, 2H, C*H*$_2$-HC=CH), 1.52 (t, 2H, *J* = 5.6 Hz, C-C*H*$_2$) ve 1.34 (t, 6H, *J* = 7.0 Hz, N-CH$_2$-C*H*$_3$). ^{13}C-NMR (100 MHz; DMSO-d$_6$): δ (ppm) = 146.30, 139.94, 136.32, 135.45, 134.76, 129.82, 129.27, 129.07, 127.34, 126.80, 126.41, 125.99 ve 113.01 (Ar-*C*H ve N-*C*H=*C*H-N), 141.36 (N*C*N), 123.45 ve 120.49 (H*C*=*C*H), 64.78 (B-O-*C*H$_2$), 45.06 (N-*C*H$_2$), 29.32 (CH$_2$-*C*-CH$_2$), 21.09 (C-*C*H$_2$-CH), 21.02 (C-*C*H$_2$-CH$_2$), 18.61 (*para*-Ar-*C*H$_3$), 17.84 (CH$_2$-*C*H$_2$-CH), 17.31 (*ortho*-Ar-*C*H$_3$) ve 7.37

(N-CH_2-$\underline{C}H_3$). ^{11}B NMR (DMSO-d_6, 192.5 MHz, 23 ^oC, δ ppm): -1.30. UV-Vis (λ_{max}/(nm), * = omuz pik): 221, 274, 321* ve 397 (C_2H_5OH); 242, 268 ve 368* ($CHCl_3$).

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Boronat Esterlerin Sentez ve Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında üç farklı boronat ester **(1-3)** ve üç farklı N-Heterosiklik Karben (NHC) ile kararlı hale getirilmiş boronat ester **(4-6)** tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Çünkü N-Heterosiklik Karben (NHC) nükleofilleri ile oluşturulmuş dört koordinasyon bağları ve ayrıca kovalent B-O ve B-C bağları yapıyı havada daha kararalı hale getirir. Bu tezin ilk basamağında trigonal geometrideki yeni üç koordineli boronat esterler **(1-3)**, sikloheksen-1,1-dimetanol ile ferrosen boronik asit, 3,5-bis(triflorometil)fenil boronik asit ve 4-(Dietilamino) fenil boronik asitin toluen içinde Dean-Stark sistemi kullanarak 24 saat boyunca geri soğutucu koşulları altındaki reaksiyonu ile sentezlendi. Dean-Stark sistemi kullanıldığı için yan ürün olarak meydana gelen suyun ortamdan uzaklaştığı ve reaksiyon verimlerinin %84-80 arasında hesaplandı (Şekil 3.1.). Yapılan detaylı spektroskopik analizler sonucunda üç boronat esterin saf ve kristalin yapıda olduğu belirlendi. Farklı çözücüler ve farklı koşullarda birçok kez X-ışınları tek kristal yapıların elde edilmesi için uğraşmamıza rağmen, X-ışınları tek kristal yapılar elde edilemedi. Ancak kullanılan spektroskopik yöntemlerin sonuçları incelendiği zaman sonuçların önerilen yapıları destekledikleri görüldü. Daha sonra üç koordineli boronat esterler **(1-3)** sentezlendikten sonra, bu bileşikler ile karben grubu olarak 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-yliden (1:1) mol oranındaki reaksiyonu sonucu NHC ile kararlaştırılmış boronat esterler **(4-6)** uygun reaksiyon koşullarında sentezlendi. Bu reaksiyonlar bir gece boyunca oda koşullarında karıştırıldı ve çözücü olarak da tolüen tercih edilmiş olup, verim %56 kadar çıkmıştır (Şekil 3.2.). Boranat esterler **(1-3)** ve N-Heterosiklik Karben (NHC) ile kararlaştırılmış boronat esterlerin **(4-6)** oluşumu NMR spektroskopisi (^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B), FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS/MS spektrometresi, erime noktası ve elementel analiz teknikleri ile belirlendi. Boranat esterleri **(1-3)** ve karşılık gelen (NHC) ile kararlaştırılmış boronat esterleri **(4-6)** katı halde ve havada kararlı kristaller halinde elde edildi ve tüm bileşiklerin reaksiyon takibi TLC tekniği ile takip edildi. TLC analizleri bileşiklerin yeterince saf

olduğunu gösterdi. Daha sonra bu çalışmada sentezlenen boronat esterlerin uygulama alanları üzerinde çalışmaya başlanacaktır.

4.2. Spektroskopik Özellikler

4.2.1. FT-IR Sonuçları

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen boranat esterler **(1-3)** ve N-Heterosiklik Karben (NHC) ile kararlaştırılmış boronat esterlerin **(4-6)** yapılarını karakterize etmek için NMR (^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS/MS spektrometresi, erime noktası ve elementel analiz yöntemleri kullanıldı. Bu çalışmada tercih edilen karakterizasyon yöntemlerin biri olan FT-IR bileşiklerin yapılarında bulunan fonsiyonel gruplar hakkında bilgi vermiştir (Materyal ve Yöntem; Ek Şekil 1.1-1.6). FT-IR çalışmaları için ATR yöntemi ve 400-4000 cm^{-1} arasında tarama yapılmıştır. Sentezlenen boronat esterlerin FT-IR spektrumları incelendiği zaman, beklenildiği gibi boron merkezinin benzer kimyasal özellikleri nedeniyle benzer gerilme titreşimlerinin var olduğu gözlemlendi. (NHC) ile kararlaştırılmış boronat esterlerin **(4-6)** FT-IR spektral sonuçları incelendiği zaman υ(B-O) titreşimlerine ait pikler 1379-1377 cm^{-1} aralığında ortaya çıkarken, boronat esterleri **(1-3)** için υ(B-O) titreşimlerine ait bandlar biraz daha düşük frekanslarda ve 1374-1371 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmıştır. Titreşim frekanslarındaki bu kaymalar NHC grubunun boronat esterlere bağlandığı gösteren bir sonuçtur (Ketuly ve Hadi, 2010; Kilic ve ark 2011). Ayrıca, boronat esterlerin **(1-3)** FT-IR spektrumlarında, 938-936 cm^{-1} aralığında karakteristik υ (B-C) gerilme titreşimlerinden kaynaklanan pikler gözlenirken, (NHC) ile kararlaştırılmış boronat **(4-6)** esterlerde ise bu gerilme titreşimleri 934-927 ve 855-847 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmıştır. Bu sonuçlarda N-Heterosiklik Karben'in (NHC) bor merkezine başarıyla bağlandığını doğrulayan bir başka kanıttır. Bununla birlikte, boronat esterler **(1-3)** ve (NHC) ile kararlaştırılmış boronat **(4-6)** esterlerde 3098-3014 ve 2978-2827 cm^{-1} aralığındaki yeni karakteristik pikler ortaya çıkmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda bu piklerin sırasıyla aromatik ve alifatik υ(C-H) gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık geldiği belirlendi. Bunun yanında, boronat

ester **(1)** ve (NHC) ile kararlaştırılmış boronat esterin **(4)** FT-IR spektrumlarında ferrosen halkalarından dolayı sırasıyla 1415 ve 1418 cm^{-1} yeni bir pik ortaya çıkmıştır. FT-IR spektrumları incelendiğinde, diğer gruplardan kaynaklanan gerilme ve eğilme titreşim piklerinin gözlemlenmesi, FT-IR sonuçlarının önerilen yapılar ile uyum içinde olduğu tespit edilmiştir.

4.2.2. UV-Vis Sonuçları

Bu çalışmada sentezlenen boronat esterler **(1-3)** ve (NHC) ile kararlaştırılmış boronat **(4-6)** esterlerin elektronik absorpsiyon özellikleri 200-1100 nm dalga boyu aralığında oda koşullarında ve 2.10-6-2.10-8 M derişimler aralığında C_2H_5OH ve $CHC1_3$ çözücüleri içinde incelenmiştir. Elde edilen UV-Vis absorpsiyon sonuçları Ek Şekil 2.1-2.4 ve Materyal ve Metod bölümünde sunulmuştur. C_2H_5OH ve $CHC1_3$ çözücülerinde alınan UV-Vis elektronik geçiş sonuçları incelendiği zaman bor merkezinin benzer elektronik ve sterik etkiler nedeniyle birbirine benzer absorpsiyon bandlarının ortaya çıktığı gözlemlenmiştir. Ayrıca, π-konjuge N-Heterosiklik Karbene (NHC) yapısının düzlemselliği ve temel durum ile uyarılan ilk durum arasındaki enerji farkının az olması da benzer geçişlere neden olmuş olabilir (Mas-Montoya ve ark., 2016). Elektronik özellikleri karşılaştırmak için yapılan incelemelerde, boronat esterler **(1-3)** ve (NHC) ile kararlaştırılmış boronat **(4-6)** esterlerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları C_2H_5OH ve $CHC1_3$ çözücüleri içerisinde tipik olarak 220 ila 448 nm arasında bir λ_{max} değeri gösterdikleri görüldü. Daha yüksek dalga boylarında elektronik geçişlerden kaynaklanan herhangi bir absorpsiyon bandı gözlenmedi.

Boronat esterlerin **(1-6)** $CHCI_3$ çözücüsündeki UV-Vis spektrumlarında λ_{max} = 443 nm iken, daha polar C_2H_5OH çözücüsünde maksimum absorpsiyon bantları 448 nm aralığına biraz kırmızıya kaydığı görüldü. NHC grubu olarak 1,3-Bis (2,4,6-trimetilfenil)-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-iliden bağlanması, sentezlenen (NHC) ile kararlaştırılmış boronat **(4-6)** esterlerin elektronik özellikleri üzerinde önemli bir etki göstermediği tespit edilmiştir. NHC grubunun bağlanması NHC-şelatlama sisteminde, aril grubunun girmesinden dolayı sadece etkili bir π-konjugasyonuna

işaret etmiştir. Yukarıdaki sonuçların ışığında, sırasıyla C_2H_5OH veya $CHCl_3$'te 220-338 nm aralığında bulunan güçlü geniş absorpsiyon bantları, boronat ester **(1-3)** veya (NHC) ile kararlaştırılmış boronat esterlerdeki **(4-6)** konjuge halka sistemindeki π→π* geçişlerine bağlanabilir. Bunun yanında bağ yapmamış n→π* geçişleri veya π orbitallerinden bor merkezinin boş p-orbitallerine geçişten kaynaklanan absorpsiyon bandları ise sırasıyla 368-448 nm aralığında olduğu tespit edilmiştir (Paşa ve ark., 2019; Cassidy ve ark., 2018).

4.2.3. NMR Sonuçları

Standart madde olarak TMS ve çözücü olarak $CDCl_3$ veya DMSO-d_6 kullanılarak çekilen ^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B NMR spektral sonuçlar incelendiği zaman elde edilen sonuçlar ile sentezlenen boronat esterler **(1-3)** ve (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterlerin **(4-6)** yapılarını desteklemiştir. Elde edilen NMR sonuçları Ek Şekil 3.1-3.12 ve materyal ve metod bölümünde sunulmuştur. NMR sonuçları incelendiği zaman, boronat esterler **(1-6)** için protonların, karbonların ve bor çekirdeklerine ait tüm kimyasal kaymaları beklenen aralıkta olduğu görüldü. NMR spektroskopik incelemeleri, hem boronat esterler **(1-3)** hem de (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterlerdeki **(4-6)** bor merkezlerinin NMR zaman ölçeğinde konfigürasyonel olarak kararlı ve keskin olduğu, ayrıca önemli ölçüde kaydırılmış rezonanslar ortaya çıkardığı görülmüştür (Severin, 2009). Boronat esterlerin **(1-3)** ile (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterlerin **(4-6)** ^{1}H NMR spektrumu arasındaki büyük fark, oda sıcaklığında NMR zaman çizelgesinde NHC grubundan kaynaklanan yeni bir kimyasal kayma değerlerinin ortaya çıkmış olmasıdır (Ek Şekil 3.1-3.6). Bununla birlikte, NHC grubunun boronat esterlere (NHC = 1,3-Bis(2,4,6-trimetilfenil)-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-ilden) bağlanması (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterlerin **(4-6)** NMR sonuçları üzerinde önemli bir etki göstermemiştir. Ancak, boronat esterlerin **(1-3)** proton, karbon ve bor çekirdeklerindeki bazı kimyasal kayma değerlerinin farklı manyetik alanlara kaymış olması, (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterlerin **(4-6)** sentezlendiğine işaret eder. ^{1}H NMR spektral analizlerde, (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterlerin **(4-6)** oluşumu kolayca tespit edilebilir. Çünkü, NHC grubunun N-*H*C=C*H*-N omurgasının proton

rezonansı 8.52-7.09 ppm aralığında keskin bir singlet pik vermiş olması beklenildiği gibi NHC grubunun bor merkezine bağlandığını gösteren önemli bir kanıttır. Ayrıca, boronat esterlerin **(1-6)** ^{1}H NMR spektrumlarında (*H*C=C*H*) protonlarının 5.70-5.62 ve 5.68-5.48 ppm aralığında iki singlet piki vermiş olması önerilen yapıların oluştuğuna işaret eden bir başka kanıttır. Öte yandan, boronat esterlerin **(1-6)** ^{1}H NMR spektrumlarında B-O-C*H*$_2$ protonlarından kaynaklanan kimyasal kayma değerleri 3.89-3.38 ppm aralığında bir singlet pik olarak ortaya çıkmıştır. Ortaya çıkan bu singlet pikler de boronat esterlerin başarılı bir şekilde oluşumunu gösterir ve bor atomlarının iki oksijen üzerinden bağlandığına işaret eder. Ayrıca, ferrosen gruplarını içeren boronat ester **(1)** ve (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterin **(4)** ^{1}H NMR spektrumlarında, substitüe olmamış iki siklopentadien halkasına karşılık gelen kimyasal kayma değerleri 4.36-4.12 ppm aralığında üç sinyal olarak ortaya çıkmıştır (Garcia-Barrantes ve ark., 2013). Diğer aromatik (Ar-C*H*) ve alifatik gruplardan kaynaklanan ^{1}H NMR kimyasal kayma değerleri, önerilen yapılar ile iyi uyum içinde olan uygun rezonanslar vermişlerdir ve bu sonuçlarda boronat esterlerin **(1-6)** oluşumunu desteklemiştir.

^{13}C NMR spektrumları, proton spektrumlarınınkine benzer bir şekilde analiz edilebilir ve ^{13}C NMR piklerinin kimyasal kayma değerleri incelendiği zaman bir dizi boronat ester **(1-3)** ve (NHC)-stabilize edilmiş boronat ester **(4-6)** oluşumu hakkında bize bilgi verebilir (Ek Şekil 3.1-3.6). ^{13}C NMR spektrumunda gözlemlenen karbon rezonanslarının sayısı, boronat esterler **(1-3)** ve (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterlerin **(4-6)** önerilen yapıları ile iyi bir uyum içinde olduğu görülmüştür. (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterlerin **(4-6)** ^{13}C NMR spektral sonuçlarının, boronat ester **(1-3)** sonuçları ile karşılaştırılmasında farklı karbon sinyallerinin ortaya çıkmış olması bağlı NHC grubundan kaynaklandığı ve NHC grubunun bor merkezine bağlandığını gösterir. Öte yandan, ^{11}B çekirdeğinin dört kutuplu momenti nedeniyle, (NHC) ile kararlaştırılmış boronat esterlerin **(4-6)** karben karbon rezonanslarını tespit etmek genellikle zor olabilir. Bu çalışmada, karakteristik karben karbon rezonansları 141.36-140.92 ppm aralığında ortaya çıkmış olması, NHC grubunun karben karbonu üzerinden bor merkezine bağlandığını ortaya koymaktadır. Spesifik olarak, ferrosen bazlı boronat ester **(1)** ve (NHC)-stabilize

edilmiş boronat esterin **(4)** ^{13}C NMR spektrumlarında, ferrosen birimi karbon sinyalleri, 68.66-65.21 ppm aralığında gözlendi, bu da iki siklopentadien halkasını içeren ferrosen ünitesinin bor merkezine bağlandığını göstermektedir (Kilic ve ark., 2018). ^{13}C NMR spektrum analizinde H*C*=*C*H karbonlarının kimyasal kayma rezonansları, tetrahedral geometrideki (NHC)-boronat esterlerde **(4-6)** 123.45-188.34 ppm aralığında gözlenirken, trigonal boronat esterler **(1-3)** bu kimyasak kayma değerleri 124.14-119.43 ppm aralığına kaydığı tespit edilmiştir. Her iki serideki kimyasal kaymasındaki bu küçük fark, yalnızca tetra koordineli geometrik bor merkezine sahip olan (NHC)-boronat **(4-6)** esterlerde bulunan bir NHC-bor etkileşiminin varlığından kaynaklandığı söylenebilir. Tüm boronat esterlerin aromatik karbonları dışındaki diğer karakteristik karbon pikleri 70.28-7.37 ppm aralığında ortaya çıkmıştır. Diğer grupların karbon rezonanslarına ait ortaya çıkan bu kimyasal kayma değerleri de bütün boronat esterlerin oluşumunun bir diğer kanıtıdır. Ayrıca, aromatik karbonların ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri de tüm boronat esterlerin oluşumu desteklemiştir ve önerilen yapılar ile iyi uyum içinde uygun kimyasal kayma rezonansları vermiştir.

Üç koordineli boronat esterler **(1-3)** ve NHC grubunun (NHC = 1,3-bis (2, 4, 6-trimetilfenil)-1,3-dihidro-2H-imidazol-2-ilden) boronate esterlere bağlanması sonucu sentezlenen dört koordineli (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterlerin **(4-6)** yapılarını detaylı olarak aydınlatmak için ^{11}B NMR sonuçları incelendi. Elde edilen ^{11}B NMR sonuçları Ek Şekil 3.6-3.12 ve Materyal ve Metod kısmında verildi. ^{11}B NMR sinyalin kimyasal kayma değerleri bor bileşiklerinin trigonal düzlemsel veya tetrahedral olup olmadığına dair güçlü bir sonuç verdiği için ^{11}B NMR spektral sonuçları özel ilgi çekmektedir (Noth ve Wrackmeyer, 1978; Sheepwash ve ark., 2013). Beklenildiği gibi trigonal düzlemsel geometrideki boronat esterlerin **(1-3)** DMSO-d_6 çözücüsünde alınan ^{11}B NMR spektrumları incelendiği zaman, merkezi bor iyonunun benzer kimyasal çevresinden dolayı 31.03-29.82 ppm aralığında geniş bir tek sinyal tespit edildi. Buna karşın, NHC grubunun boronat esterlere bağlanması sonucu sentezlenen tetrahedral geometrideki (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterlerin **(4-6)** ^{11}B NMR kimyasal kayma değerleri ise trigonal yapıda olan bileşiklere nazaran daha düşük alana kaymış olup, 1.84 ppm ile -1.30 ppm aralığında

tekli band şeklinde gözlemlendi. Bu sonuçlar, hedeflenen trigonal düzlemsel ve tetrahedral yapılardaki boronat esterlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

4.2.4. LC-MS/MS Sonuçları

Bu tez çalışmasında sentezlenen üç koordineli ve trigonal yapıdaki boronat esterler **(1-3)** ve NHC grubunun boronat esterlere bağlanması sonucu sentezlenen dört koordineli ve tetrahedral geometrideki (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterlerin **(4-6)** kütle spektrumları LC-MS/MS spektrometre tekniği ile belirlendi (Ek Şekil 4.1-4.16). LC-MS/MS tekniği ile hesaplanan ve bulunan spektrum sonuçları, uygun izotop dağılımı ile beklenen moleküler iyon piki ve temel iyon pikinin bolluk dağılımını göstermektedir. Trigonal yapıdaki boronat esterler **(1-3)** ve tetrahedral geometrideki (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterlerin **(4-6)** kütle spektrumları moleküler iyon pikleri $[M+H]^+$ olarak ortaya çıkmıştır ve hesaplanan teorik değerler ile oldukça uyum içinde olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen tüm boronat esterlerin LC-MS/MS spektral sonuçları, uygun izotop dağılımına ve spektrumdaki ana iyonların izotopik dağılımına sahip beklenen moleküler ve fragmantasyon iyonlarını göstermiştir. Ayrıca, tüm spektrumlardaki ana iyonların izotopik dağılımı incelendiği zaman, boronat esterlerde bir bor atomunun varlığını ortaya koymuştur. Sentezlenen boronat esterler **(1-3)** LC-MS/MS spektrumları incelendiği zaman moleküler iyon pikleri sırasıyla m/z = 337.10 amu $[M+H]^+$ ve 360.30 amu $[M+Na]^+$ **(1)**, m/z = 365.20 amu $[M+H]^+$ ve 382.10 amu $[M+NH_4]^+$ **(2)** ve m/z = 300.20 amu $[M+H]^+$ ve 338.40 amu $[M+K]^+$ **(3)** olduğu görüldü. Diğer taraftan, NHC grubunun boronat esterlere bağlanması sonucu sentezlenen tetrahedral geometrideki (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterlerin **(4-6)** kütle spektrumları sonuçları sırasıyla m/z = 641.30 amu $[M+H]^+$ ve 680.30 amu $[M+K]^+$ **(4)**, m/z = 669.40 amu $[M+H]^+$ **(5)**, m/z = 603.60 amu $[M+H]^+$ ve 642.70 amu $[M+K]^+$ **(6)** olduğu belirlendi.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Ticari maden yatakları ile sınırlı olan bor türevleri yüksek konsantrasyonda ve ekonomik boyutlardaki kimyasal yapıları daha çok borun oksijenle bağlanmış bileşikleri şeklinde bulunmaktadır. En basit türleri, bor oksit (B_2O_3) ve borik asit (H_3BO_3) şeklindedir. Bor madenlerinin değeri genellikle içeriğindeki B_2O_3 ile ölçülmekte ve yüksek oranda B_2O_3 bileşiğine sahip olanlar daha değerli olarak kabul edilmektedirler. Doğada yaklaşık 250'dan fazla bor minerali mevcut olup bunların ticari öneme sahip olan başlıcaları; tinkal, kolemanit, kernit, üleksit, pandermit, borasit, szaybelit ve hidroborasit'tir. Borun oksijenle bağlanmış bileşikleri daha çok Türkiye ve Amerika'nın kurak volkanik ve hidrotermal aktivitesinin yüksek olduğu bölgelerinde bulunmaktadır. Bununla birlikte, dünyadaki toplam bor kaynaklarının yaklaşık %73'ine sahip olan Türkiye, bor mineralinin çıkarılması ve değerlendirilmesi bakımından son zamanlarda oldukça dikkat çekmektedir. Özellik 2018 yılında ortaya konulan bor stratejisinden dolayı ülkemizin saygınlığı giderek artacağını düşünmekteyiz. Bor bileşikleri ve türevlerinin kullanıldığı birçok alan göze çarpmaktadır. Bu kullanım alanları içersinde kataliz, farmasotik, toksoloji, tekstil, tarım, cam, seramik, kozmetik, endüstri, enerji, inşaat sektörü, deterjan ve iletişim araçları gibi birçok alanda önemli uygulamaları vardır. Bu bağlamda son yıllara kadar ülkemizin, bor minerallerinin değerlendirilmesi bakımından yeterince alt-yapısı ve teknolojisi olduğu söylenemezdi. Ülkemiz son yıllarda bor madeni ile ilgili geliştirdiği yeni vizyon çerçevesinde bor bileşiklerine olan ilgi artmıştır. Bor minerallerinin işletilmesi ve yeni teknolojilerin geliştirilmesi için başta BOREN ve TÜBİTAK olmak üzere birçok kurum önemli görevler üstlenmiştir.

Literatür incelendiği zaman yeni ligandlar ve bu ligandların bor kompleksleri ile ilgili birçok çalışma mevcuttur. Ayrıca sentezlenen bu bor komplekslerinin birçok uygulama alanlarının olduğu görülmektedir. Ancak farklı organik grupların bağlandığı boronat esterler **(1-3)** ve (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterler **(4-6)** sentezlendiği ve bunların uygulama alanlarının araştırıldığı çalışma sayısı çok fazla değildir. Bu tez çalışmasında, ülkemizin bor rezervlerinin değerlendirilmesi ile ilgili

politikasına destek vermek amacıyla trigonal yapıdaki boronat esterler **(1-3)** ve tetrahedral geometrideki (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterler **(4-6)** tasarlandı ve sentezi başarılı bir şekilde gerçekleştirildi. Sentezlenen boranat esterler **(1-3)** ve N-Heterosiklik Karben (NHC) ile kararlaştırılmış boronat esterlerin **(4-6)** yapılarını karakterize etmek için NMR (^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS/MS spektrometresi, erime noktası ve elementel analiz yöntemleri kullanıldı. Sentezlenen boronat esterler **(1-3)** ve (NHC)-stabilize edilmiş boronat esterler **(4-6)** bileşiklerinin uygulama alanları üzerinde ilerde çalışmalar yapılacağından hiç şüphe yoktur. Bu tür bileşiklerin başta katalizör, DNA etkileşimi, antibakteriyel ve anti-oksidan ajanlar olarak, tekstil, tarım, cam, seramik, kozmetik, endüstri, enerji, inşaat sektörü, deterjan ve iletişim araçları gibi birçok alanda kullanılabileceğini düşünmekteyiz.

Türkiye için önemi göz önüne alındığında bor pazarındaki payımız, dünya bor pazarındaki dağılım itibariyle değerlendirme yapıldığında 1980'li yılların ortalarında %25.2 iken son yıllarda bu pazar payı %38 olmuştur. Ancak bu pazar payının yeterli olmadığını düşünmekteyiz. Bu amaçla, yeni bor türevlerinin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması ve çeşitli uygulama alanlarının bilinmesi ülkemizin kimya endüstrisine ve literatürüne büyük katkılar sağlayacaktır. Bu tez çalışmasının sonucunda elde edilen verilerin bor kimyası alanında yeni ufuklar açacağını ve disiplinler arası iş birliğini arttıracağını düşünmekteyiz. Ayrıca, bu alanda çalışan genç araştırmacılara yeni çalışma alanları ortaya koyacaktır. Bununla birlikte, bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ve uygulamalar ulusal ve/veya uluslararası bilimsel kongrelerde sunulacak ve etki değeri yüksek bilimsel dergilerde makale olarak yayınlanacağını düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

AKPULAT, F. 2007. Elektrofilik bor bileşiklerinin sentezi. Adnan Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aydın. 23s.

BENTLEY, J. N., CAPUTO, C. B. 2019. Substituent effects on the Lewis acidity of 4,6-di-tert-butylchatechol boronate esters. Tetrahedron, 75: 31-35.

BHOMIA, J., SHARMA, J., SHARMA, R. A. and SINGH, Y. 2018. Some boron compounds of semicarbazones: antimicrobial activity and precursor for the sol-gel transformation to nanosized boron oxide. New J. Chem., 42: 10376-10385.

BİLGİÇ, R. 2008. Schiff bazlarının bor bileşikleri ile verdiği komplekslerin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Ankara, 143s.

CASSIDY, S. J., BRETTELL-ADAMS, I., MCNAMARA, L. E., M. F. SMITH, M. F., BAUTISTA, M., CAO, H., VASILIU, M., GERLACH, D. L., QU, F., HAMMER, N. I., DIXON, D A. and RUPAR, P. A. 2018. Boranes with Ultra-High Stokes Shift Fluorescence. Organometallics, 37: 3732-3741.

DPT, 2008. Dokuzuncu Kalkınma Planı, Kimya Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Bor-Soda Külü-Krom Kimyasalları Çalışıma Grubu Raporu, Ankara, 40s.

EICHHORN, A. F., FUCHS, S., FLOCK, M., MARDER, T. B. and RADIUS, U., 2017. Reversible Oxidative Addition at Carbon. Angew.Chem. Int. Ed., 56: 10209-10213.

GALBRAITH, E., KELLY, A. M., FOSSEY, J. S., KOCIOK KOHN, G., DAVIDSON, M. G., BULL, S. D. and TONY D. JAMES, T. D. 2009. Dynamic covalent self-assembled macrocycles prepared from 2-formylaryl-boronic acids and 1,2-amino alcohols. New. J. Chem., 33: 181-185.

GARCIA-BARRANTES, P. M., LAMOUREUX, G. V., PEREZ, A. L., GARCIA-SANCHEZ, R. N., MARTINEZ, A. R., FELICIANO, A. S. 2013. Synthesis and biological evaluation of novel ferrocene-naphthoquinones as antiplasmodial agents. European Journal of Medicinal Chemistry, 70: 548-557.

HAHN, J., KECK, C., MAICHLE-MOSSMER, C., GROTTHUSS, E. V., RUTH, P. N., PAESCH, A., STALKE, D. and BETTINGER, H F. 2018. Synthesis and Ring Strain of a Benzoborirene-N-Heterocyclic Carbene Adduct. Chem. Eur. J., 24: 18634-18637.

KETULY, K. A. and HADI, A. H. A. 2010. Boronate Derivatives of Functionally Diverse Catechols: Stability Studies. Molecules, 15: 2347-2356.

KILIC, A., DURGUN, M., DURAP, F., and AYDEMİR, M., 2019. The chiral boronate-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of various aromatic ketones to high-value alcohols: Preparation and spectroscopic studies. Journal of Organometallic Chemistry, 890: 1-12.

KILIC, A., KAYA, I. H., OZASLAN, I., AYDEMIR, M., DURAP, F., 2018. Catechol-type ligand containing new modular design dioxaborinane. Catalysis Communications, 111: 42-46.

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

KILIC, A., OZBAHCECI, O., DURGUN, M., AYDEMIR, M. 2019. Different Hemi-Salen/Salan Ligand Containing Binuclear Boron-Fluoride Complexes: Synthesis, Spectroscopy, Fluorescence Properties, and Catalysis. Polycyclic Aromatic Compounds, 39(3): 248-265.

KILIC, A., YASAR, E., AYTAR, E., 2019. The neutral boron [$(L_{1-3})BPh_2$] and cationic charged boron [$(L_{1a-3a})BPh_2$] complexes for chemical CO_2 conversion to obtain cyclic carbonates at ambient conditions. Sustainable Energy Fuels, 3: 1066:1077.

KUSANO, S., KONISHI, S., YAMADA, Y., and HAYASHIDA, O. 2018. Synthesis of water-soluble anthracene-appended benzoxaboroles and evaluation of their cis-1,2-diol recognition properties. Org. Biomol. Chem., 16: 4619-4622.

LAM, J., BENJAMİN A. R. GUNTHER, B. A. R., FARRELL, J. M., EISENBERGER, P., BESTVATER, B. P., NEWMAN, P. D., MELEN, R. L., CRUDDEN, C. M and STEPHAN, D. W. 2016. Chiral carbene-borane adducts: precursors for borenium catalysts for asymmetric FLP hydrogenations. Dalton Trans., 45: 15303-15316.

LIU, C., ZHANG, H., and ZHAO, J., 2016. Synthesis, characterization and properties of furancontaining difluoroboron complexes. RSC Adv., 6: 92341-92348.

LIU, Z., GONG, S., DUAN, W., HUO, Y., YANG, Z., CUI, J. and LI, K. 2018. Solvatochromism, acidochromism and aggregation-induced emission of propeller-shaped spiroborates. Dalton Trans., 47: 15002-15008.

MAS-MONTOYA, M., USEA, M., FERAO, A. E., MONTENEGRO, M. F., RAMIREZ DE ARELLANO, C., TARRAGA, A., RODRIGUEZ-LOPEZ, J. N. and CURIEL, D. 2016. Single Heteroatom Fine-Tuning of the Emissive Properties in Organoboron Complexes with 7-(Azaheteroaryl)indole Systems. J. Org. Chem., 81: 3296-3302.

NOTH, H., WRACKMEYER, B. 1978. NMR Spectroscopy of Boron Compounds (Eds.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), NMR-Basic Principles and Progress, Vol. 14, Springer-Verlag, Berlin.

PAŞA, S., ERDOĞAN, Ö., YENİSEY, Ç. 2019. Synthesis and structural identification of boron based Schiff compounds with Ishikawa endometrial cancer and antioxidant activity. Journal of Molecular Structure, 1186: 458-467.

REDDY, E. R., TRIVEDI, R., KUMAR, B. S., SIRISHA, K., SARMA, A. V. S., SRIDHAR, B., PRAKASHAM, R. S. 2016. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of novel Schiff base tethered boronate esters of 1,2-O-isopropylidenea-D-xylofuranose. Bioorg. Med. Chem. Lett., 26: 3447-3452.

SEVERIN, K. 2009. Boronic acids as building blocks for molecular nanostructures and polymeric materials. Dalton Trans., 5254-5264.

SHEEPWASH, E., ZHOU, K., R. SCOPELLITI, R. and SEVERIN, K. 2013. Self-Assembly of Arylboronate Esters with Pyridyl Side Chains. Eur. J. Inorg. Chem., 2558-2563.

SHIMADA, N., URATA, S., FUKUHARA, K., TAKAO TSUNEDA, T. and MAKINO, K. 2018. 2,6-Bis(trifluoromethyl)phenylboronic Esters as Protective Groups for Diols: A Protection/Deprotection Protocol for Use under Mild Conditions. Org. Lett., 20(19): 6064-6068.

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

TÜLÜCE, Y., MASSEH, H. D. I., KOYUNCU, I., AHMET KILIC, A., DURGUN, M. and OZKOL, H. 2019. Novel Fluorine Boron Hybrid Complex as Potential Antiproliferative Drugs on Colorectal Cancer Cell Line. Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry, 19: 627-637.

TÜRKEZ, H. 2007. Bazı bor bileşiklerinin in vitro şartlarda periferal insan kanı üzerinde genetik ve biyokimyasal etkileri. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Erzurum, 169s.

URL-1, http://www.boren.gov.tr/tr/bor/bor-elementi, 2017. Erişim Tarihi: 15.08.2019.

WANG, H., ZHANG, J. and XIE, Z. 2017. Reversible Photothermal Isomerization of Carborane-Fused Azaborole to Borirane: Synthesis and Reactivity of Carbene-Stabilized Carborane-Fused Borirane. Angew. Chem. Int. Ed., 56: 1-5

WANG, H., ZHANG, J. LIN, Z., XIE, Z. 2015. The synthesis and structure of a carbene-stabilized iminocarboranyl-boron(I) compound. Chem. Commun., 51: 16817-16820.

YANG, F., ZHU, M., ZHANG, J. and ZHOU, H., 2018. Synthesis of biologically active boron-containing compounds. Med. Chem. Commun., 9: 201-211.

ZHU, L., SHABBIR, S. H., GRAY, M., LYNCH, V. M., SOREY, S., ANSLYN, E. V. 2006. A Structural Investigation of the N-B Interaction in an o-(N, N-Dialkylaminomethyl)arylboronate System. J. Am. Chem. Soc., 128: 1222-1232.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Bayram SOBAY
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi: Siverek/04.04.1985
Telefon : 05331612184
Faks :
e-mail :urfa10@mynet.com.

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise: Davut Zeki Akpınar Lisesi	Ş.Urfa	2002
Üniversite: Dicle Üniversitesi	Diyarbakır	2010
Yüksek Lisans: Harran Üniversitesi	Ş.Urfa	2019

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2011-2015	Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen
2015-	Aile Sosyal Çalışma Bakanlığı	İşçi

UZMANLIK ALANI

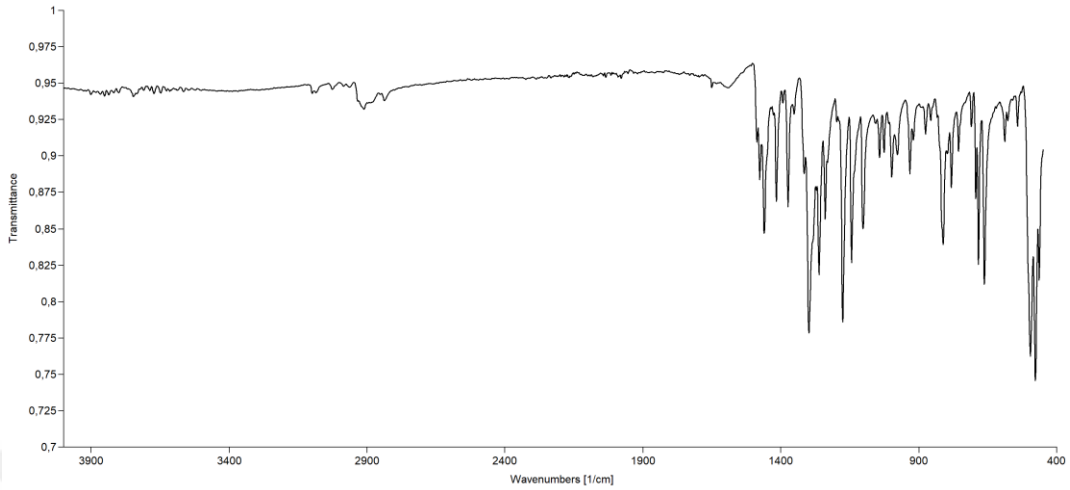
YABANCI DİLLER
İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

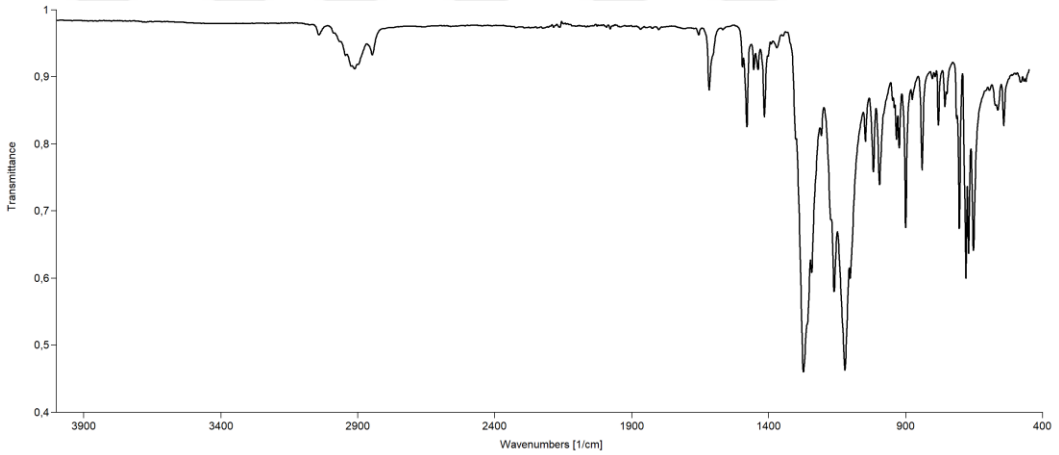
YAYINLAR

EKLER

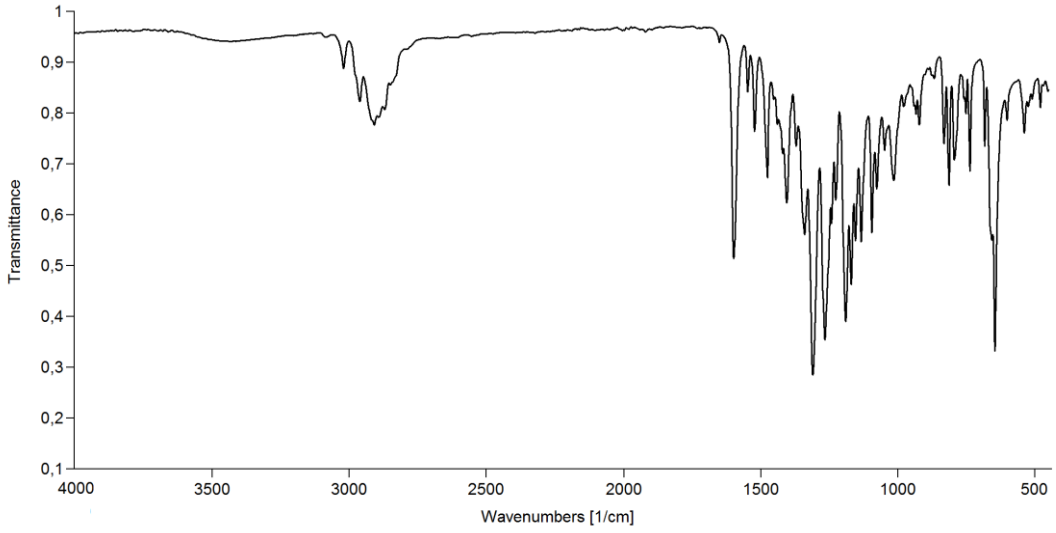
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



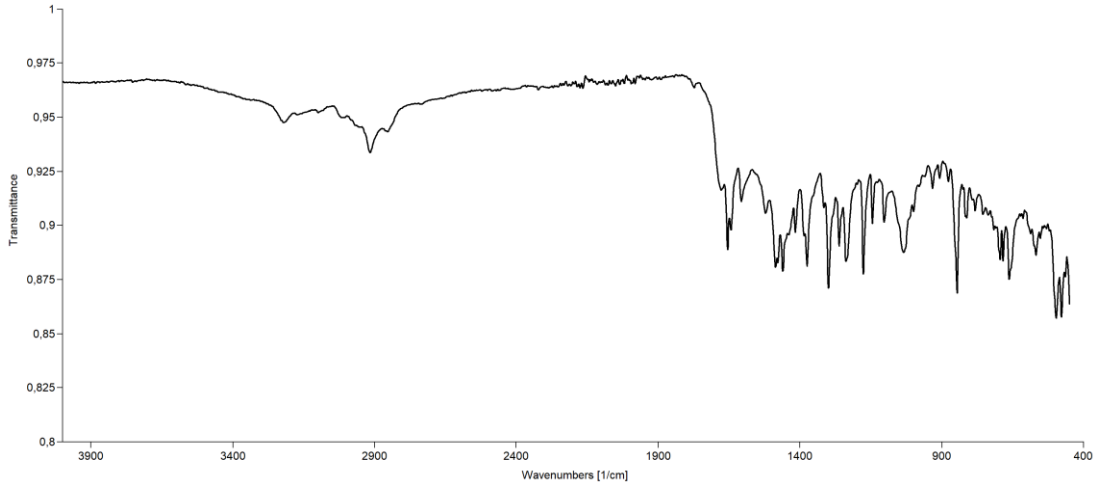
Ek Şekil 1. 1. Boronat ester **(1)** bileşiğinin FT-IR spektrumu



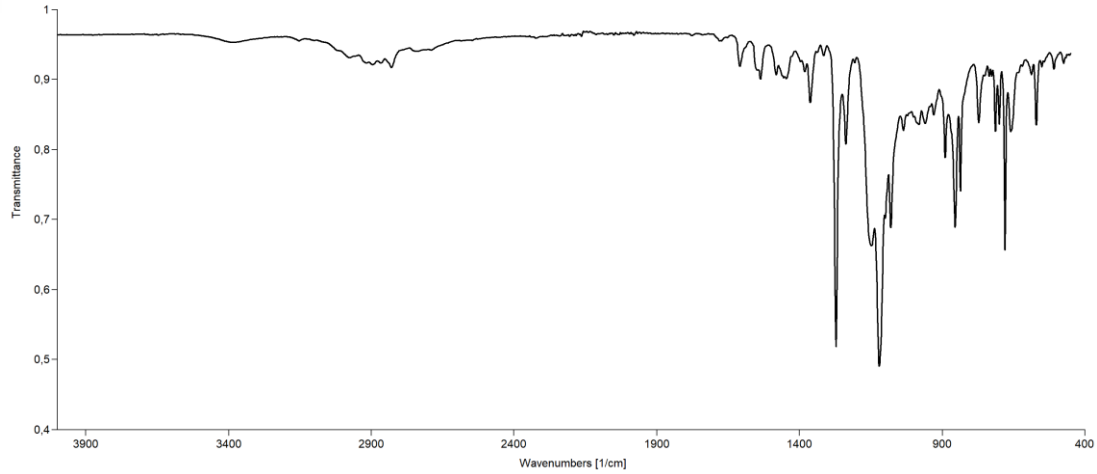
Ek Şekil 1. 2. Boronat ester **(2)** bileşiğinin FT-IR spektrumu



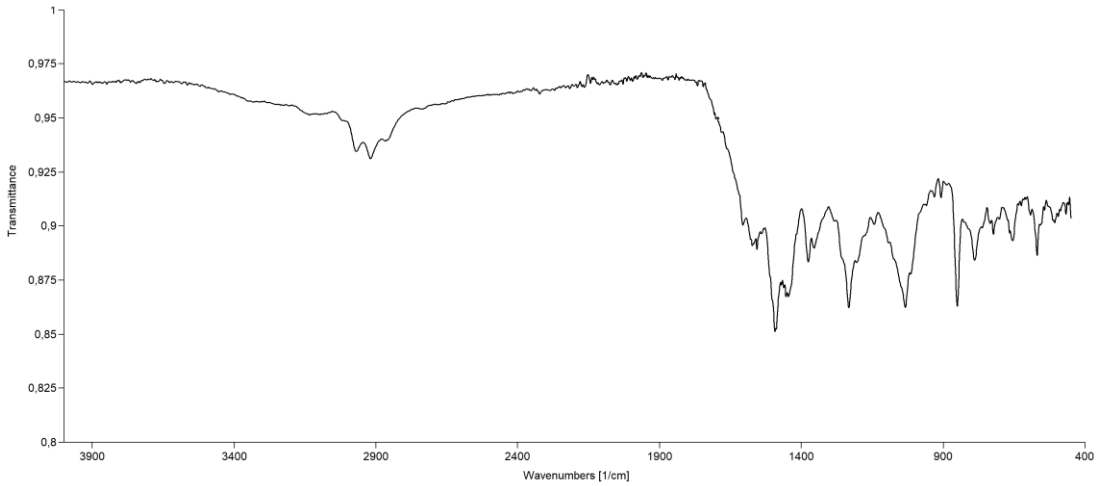
Ek Şekil 1. 3. Boronat ester **(3)** bileşiğinin FT-IR spektrumu



Ek Şekil 1. 4. NHC ile kararlaştırılmış boronat ester **(4)** bileşiğinin FT-IR spektrumu

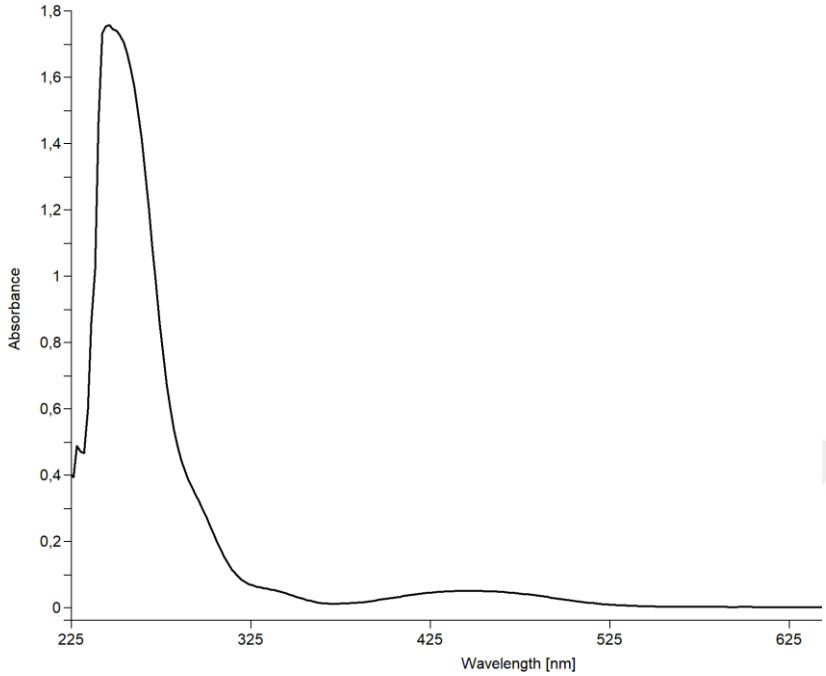


Ek Şekil 1. 5. NHC ile kararlaştırılmış boronat ester **(5)** bileşiğinin FT-IR spektrumu

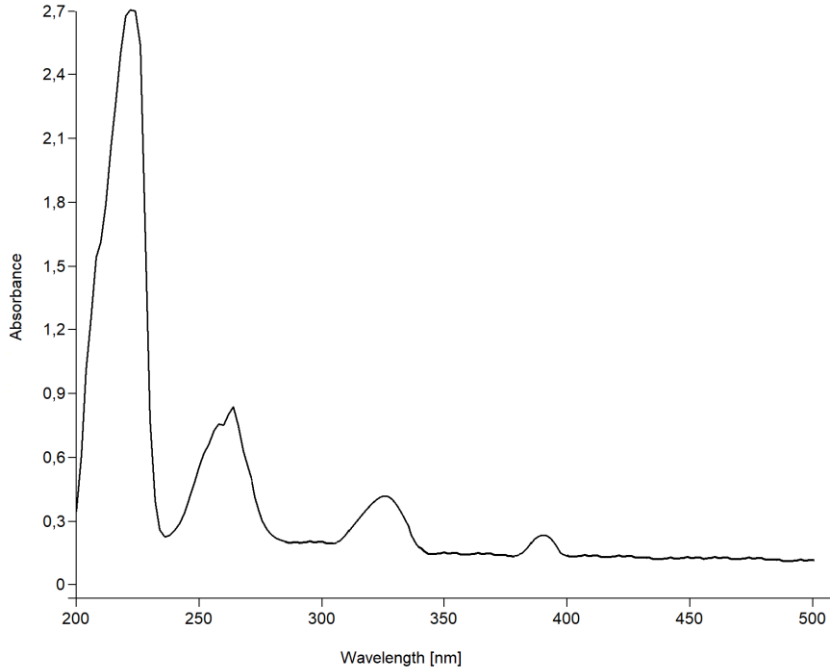


Ek Şekil 1. 6. NHC ile kararlaştırılmış boronat ester **(6)** bileşiğinin FT-IR spektrumu

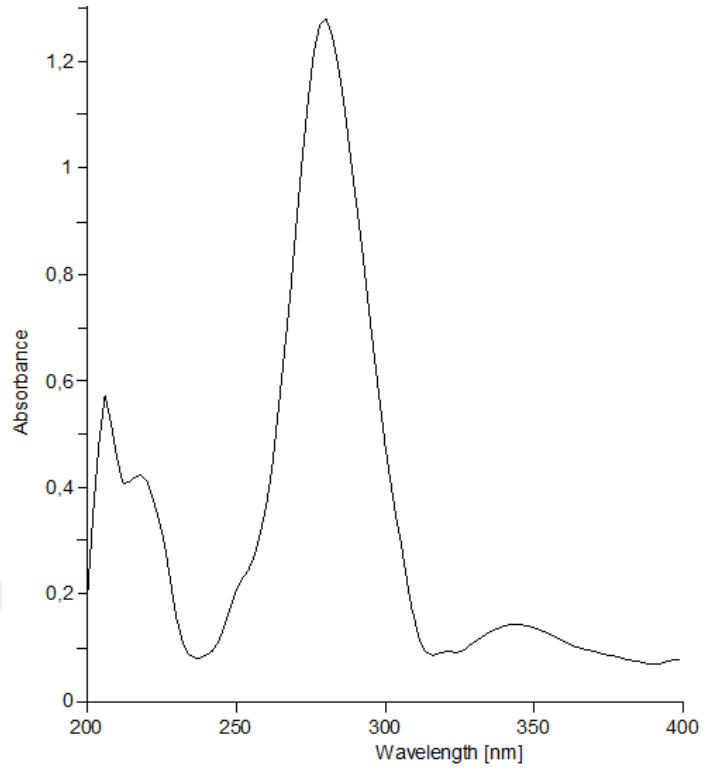
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları



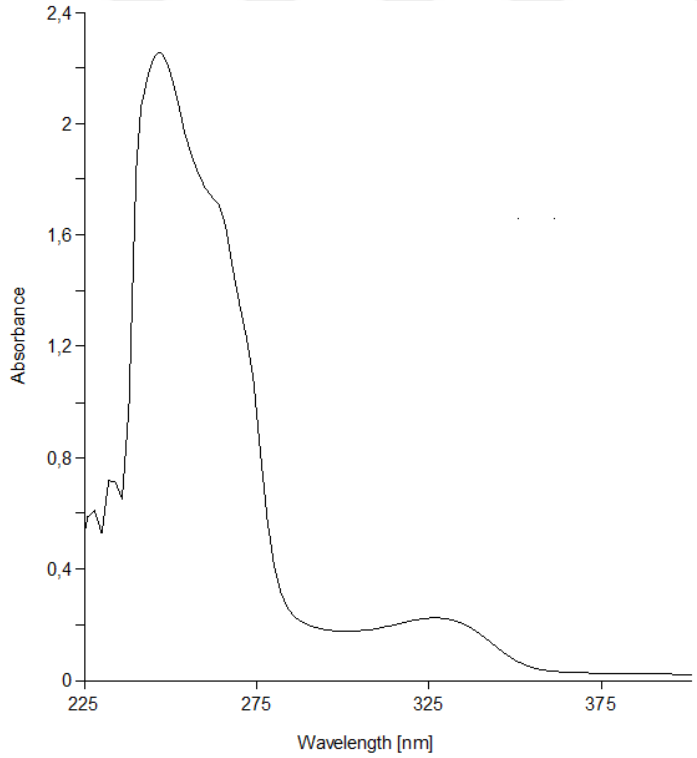
Ek Şekil 2. 1. Boronat ester **(1)** bileşiğinin $CHCI_3$ çözücüsündeki UV-Vis spektrumu



Ek Şekil 2. 2. Boronat ester **(2)** bileşiğinin EtOH çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

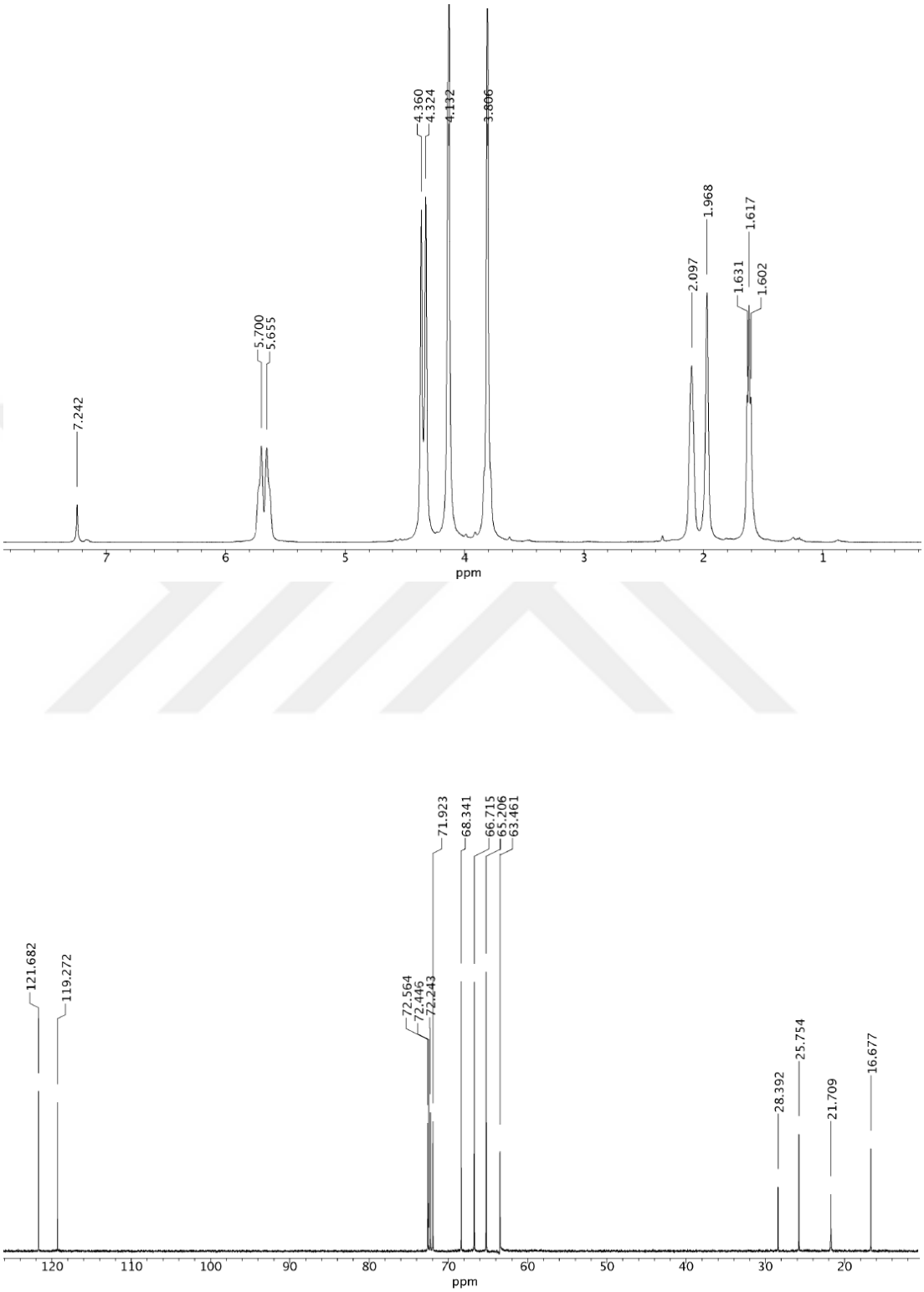


Ek Şekil 2. 3. Boronat ester **(3)** bileşiğinin EtOH çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

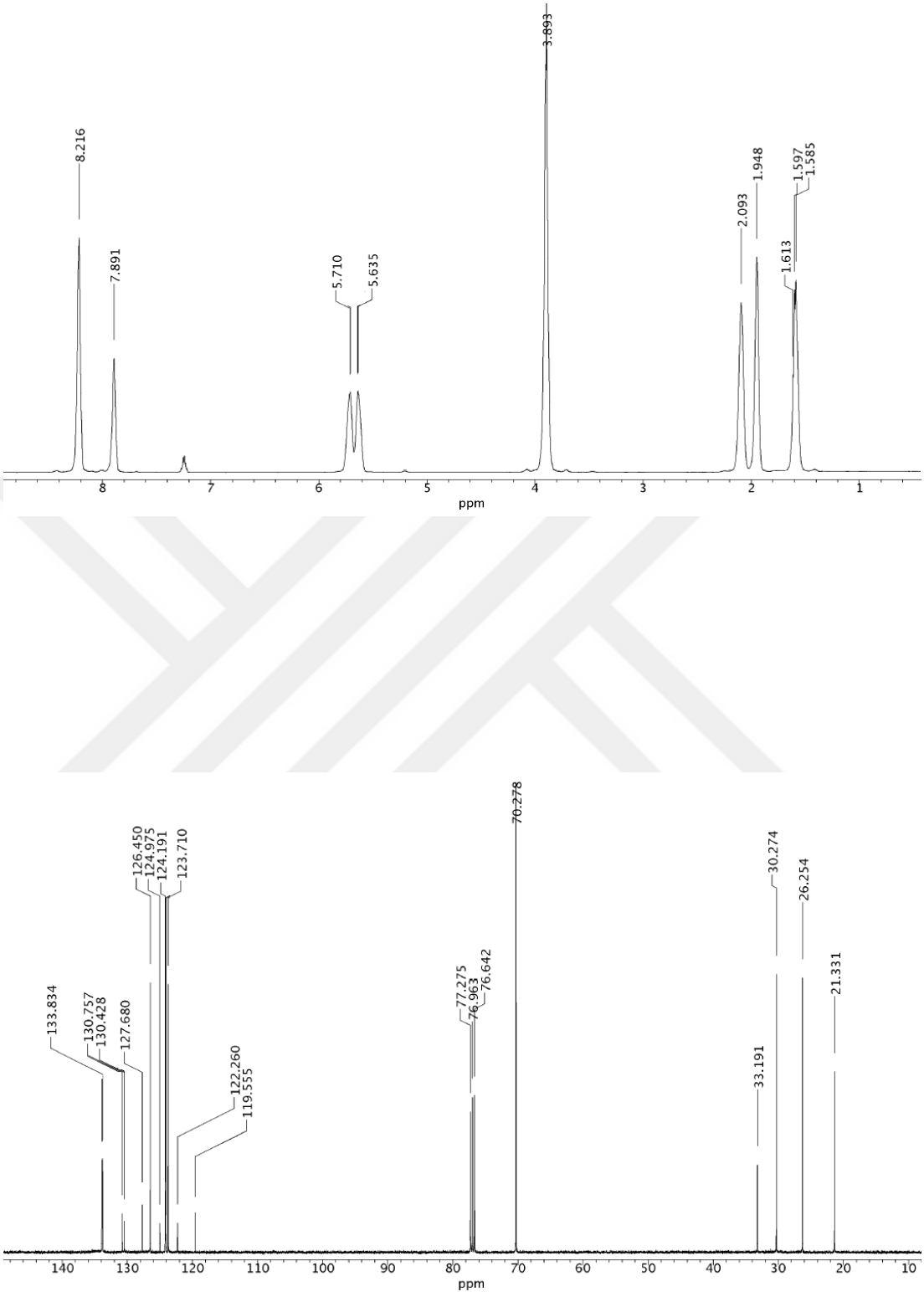


Ek Şekil 2. 4. NHC ile kararlaştırılmış boronat ester **(5)** bileşiğinin $CHCl_3$ çözücüsündeki UV-Vis spektrumu

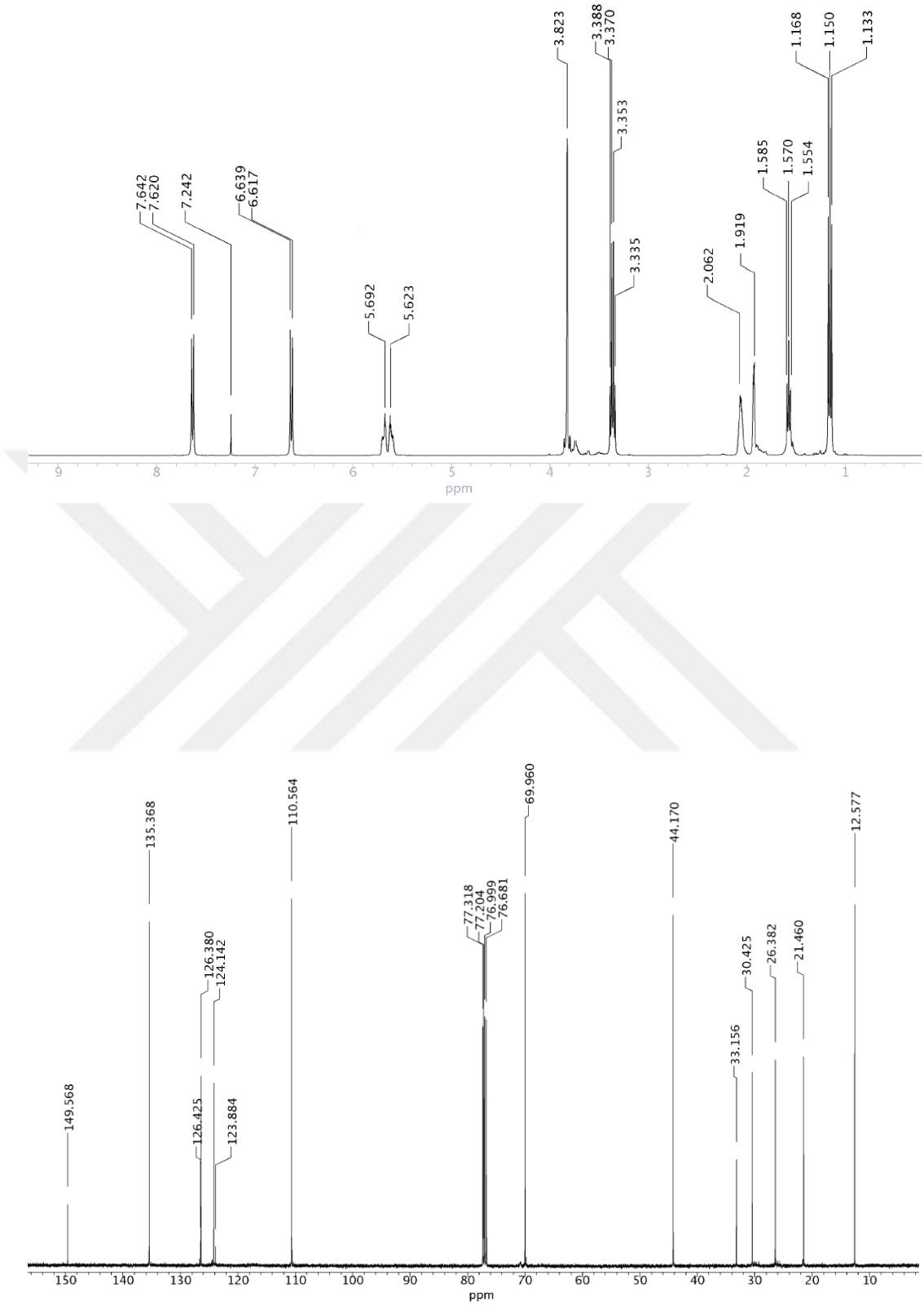
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin NMR Spektrumları



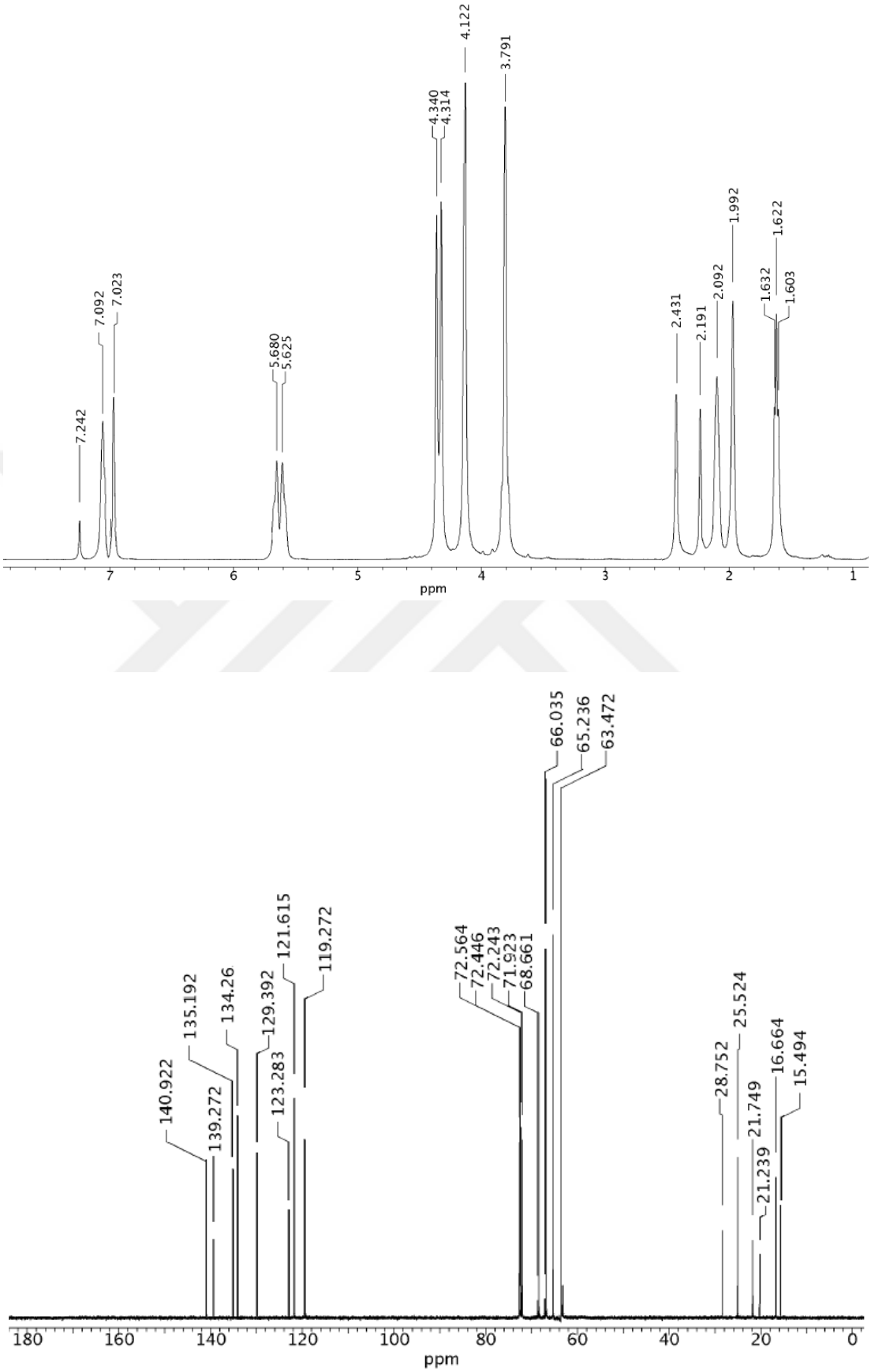
Ek Şekil 3. 1. Boronat ester **(1)** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



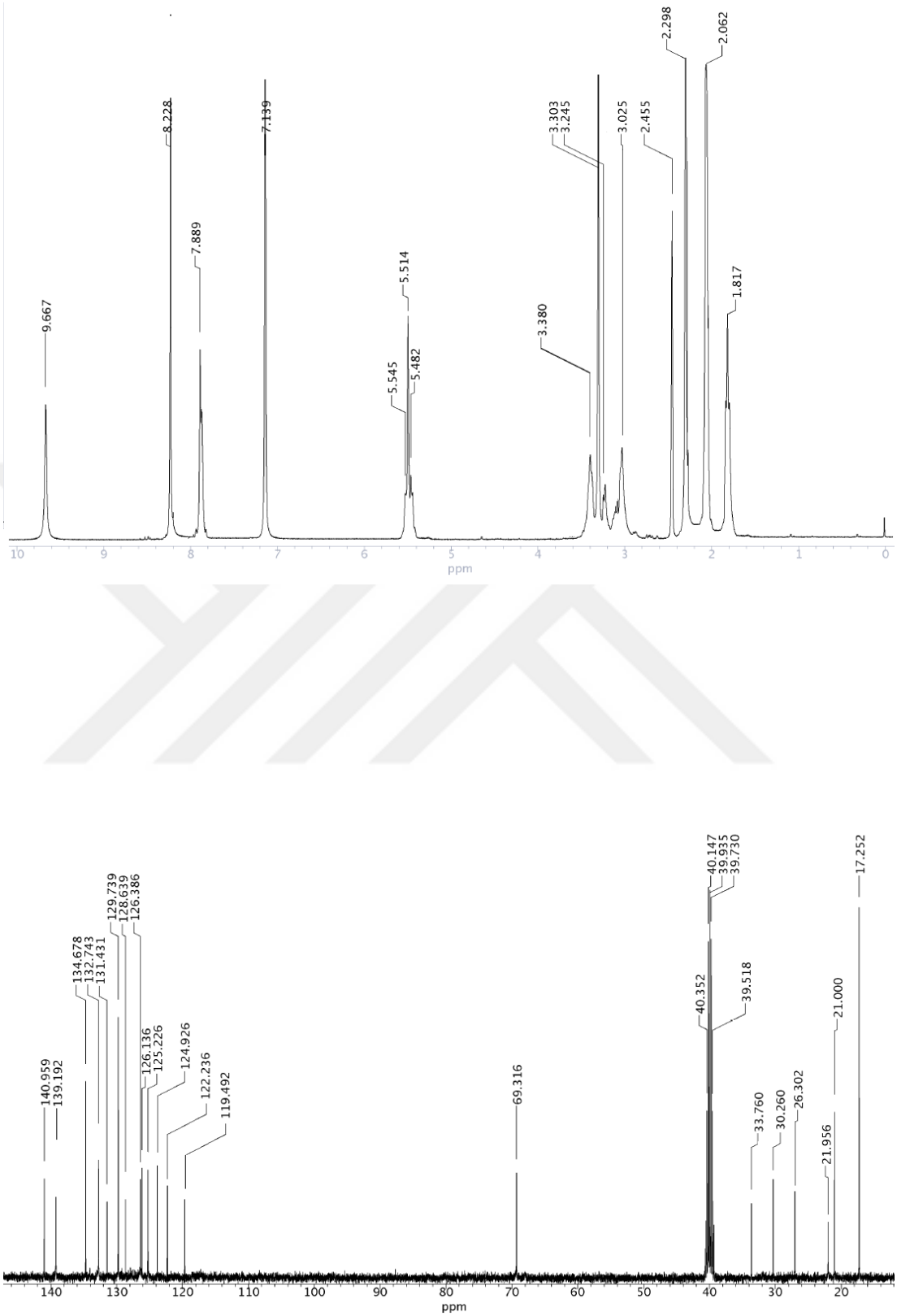
Ek Şekil 3. 2. Boronat ester **(2)** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



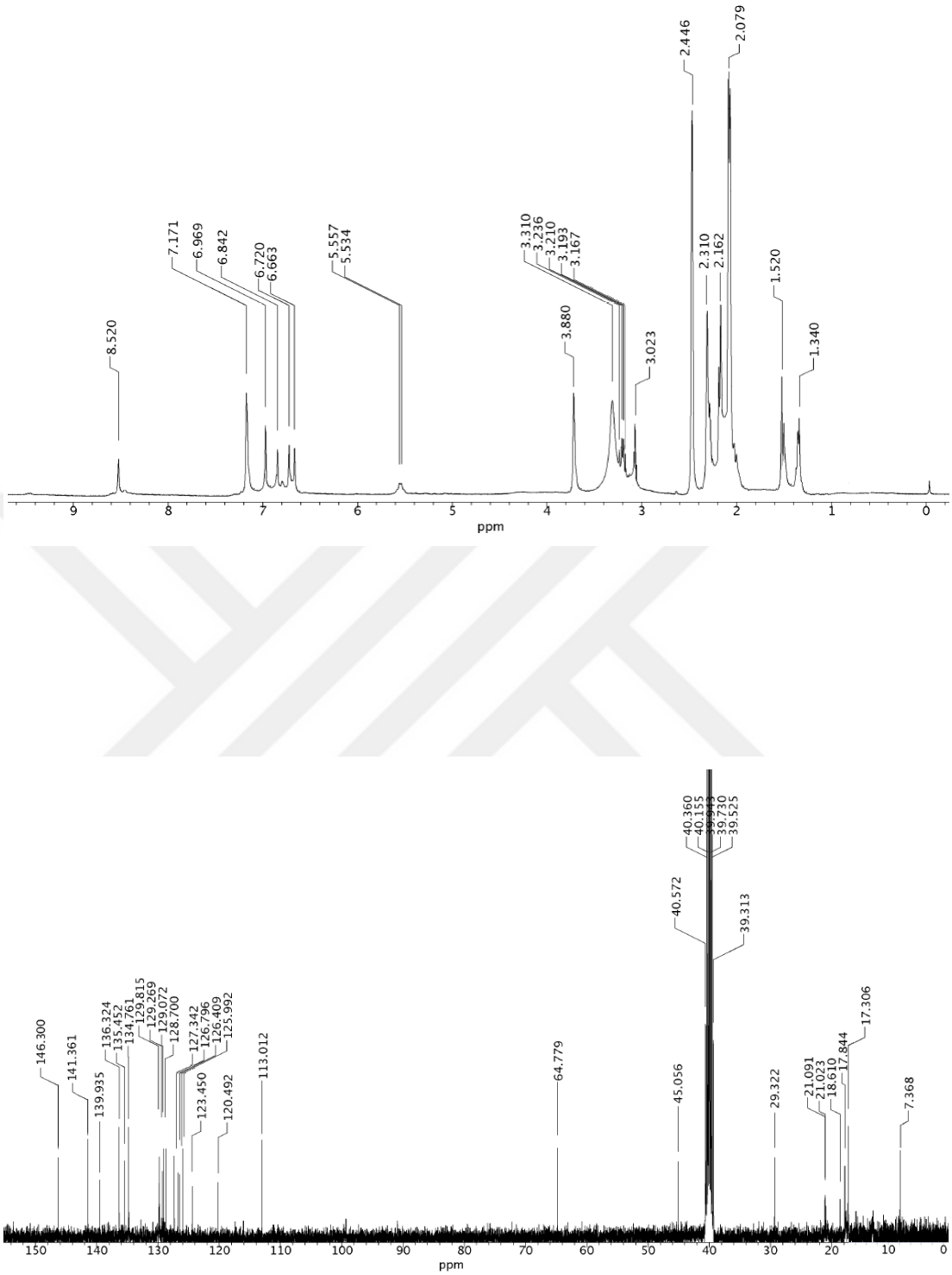
Ek Şekil 3. 3. Boronat ester **(3)** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



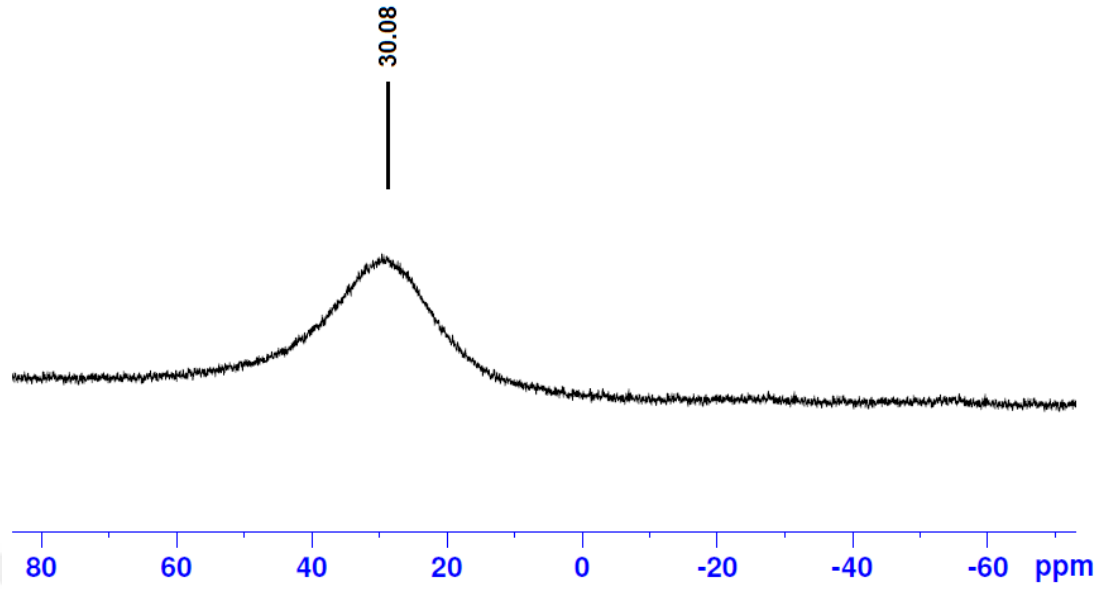
Ek Şekil 3. 4. (NHC)-boronat ester **(4)** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



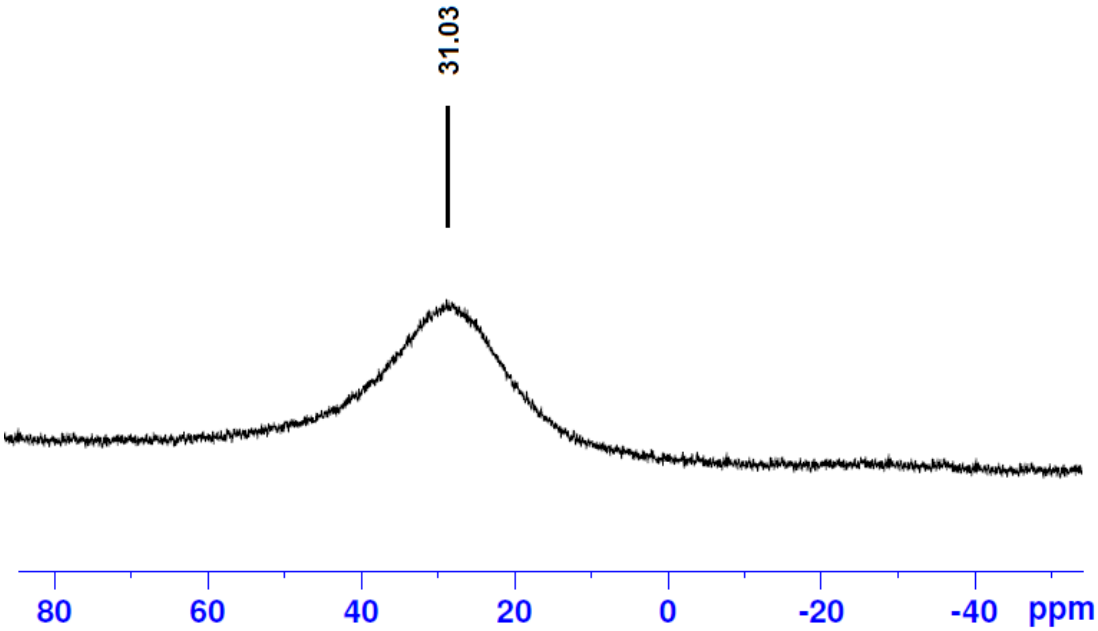
Ek Şekil 3. 5. (NHC)-boronat ester **(5)** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



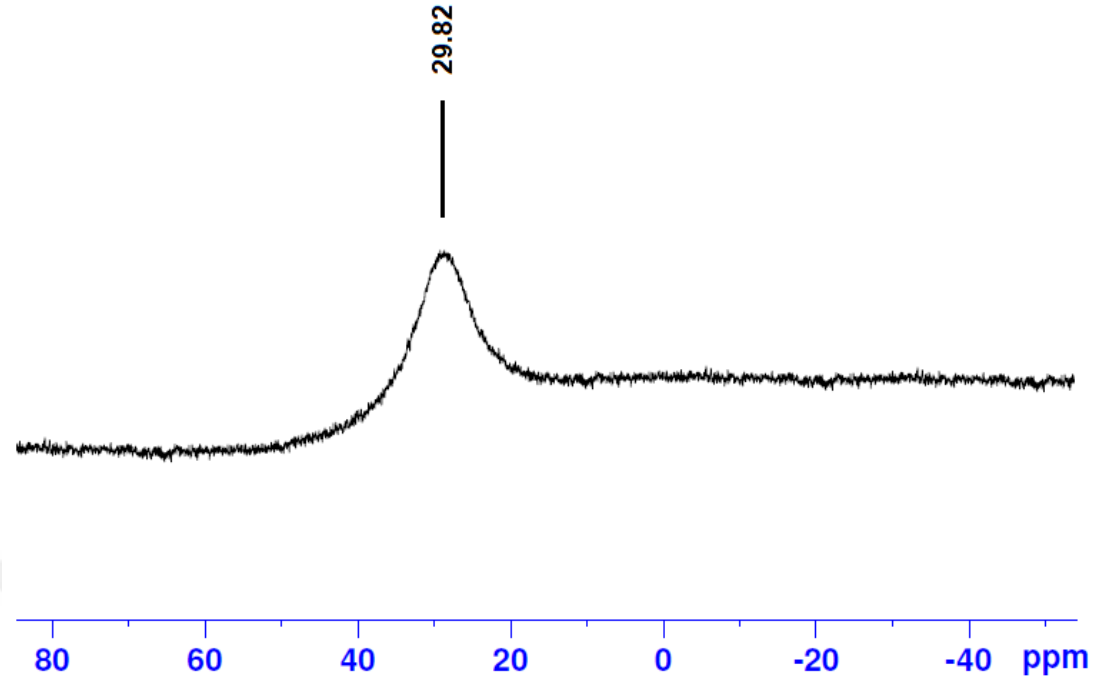
Ek Şekil 3. 6. (NHC)-boronat ester **(6)** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



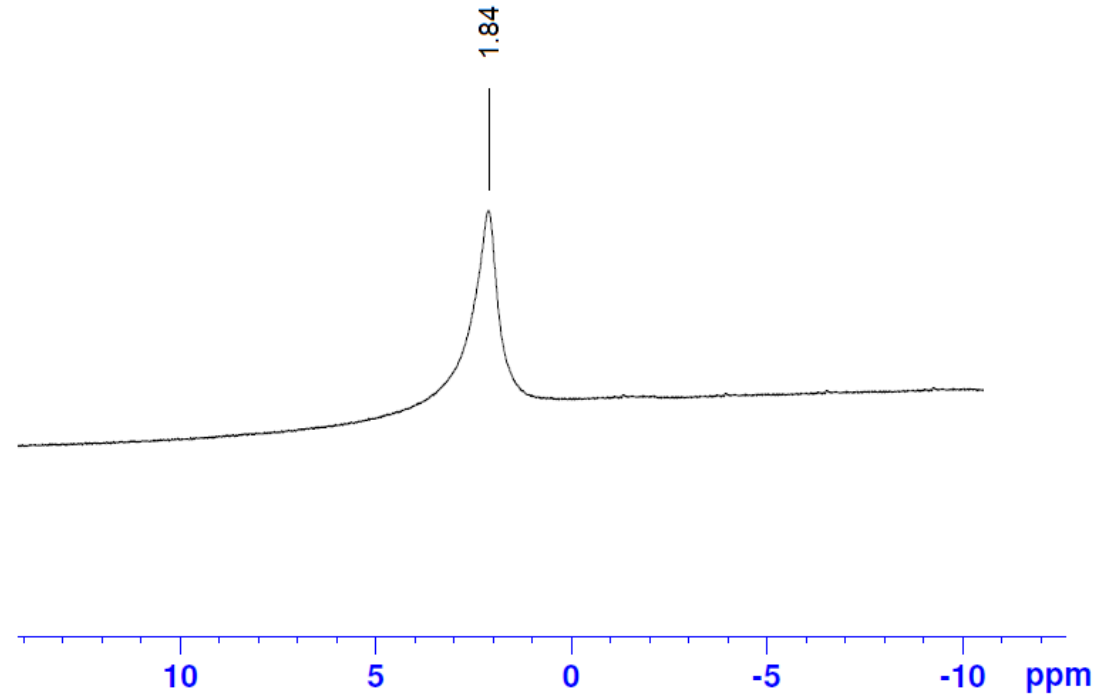
Ek Şekil 3. 7. Boronat ester **(1)** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu



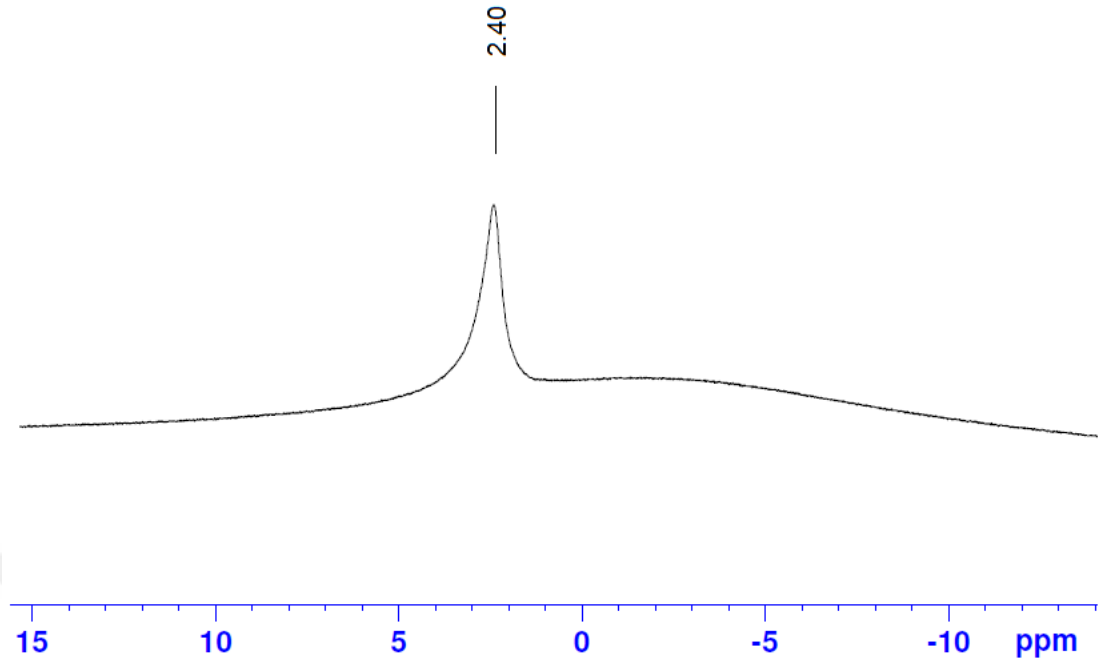
Ek Şekil 3. 8. Boronat ester **(2)** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu



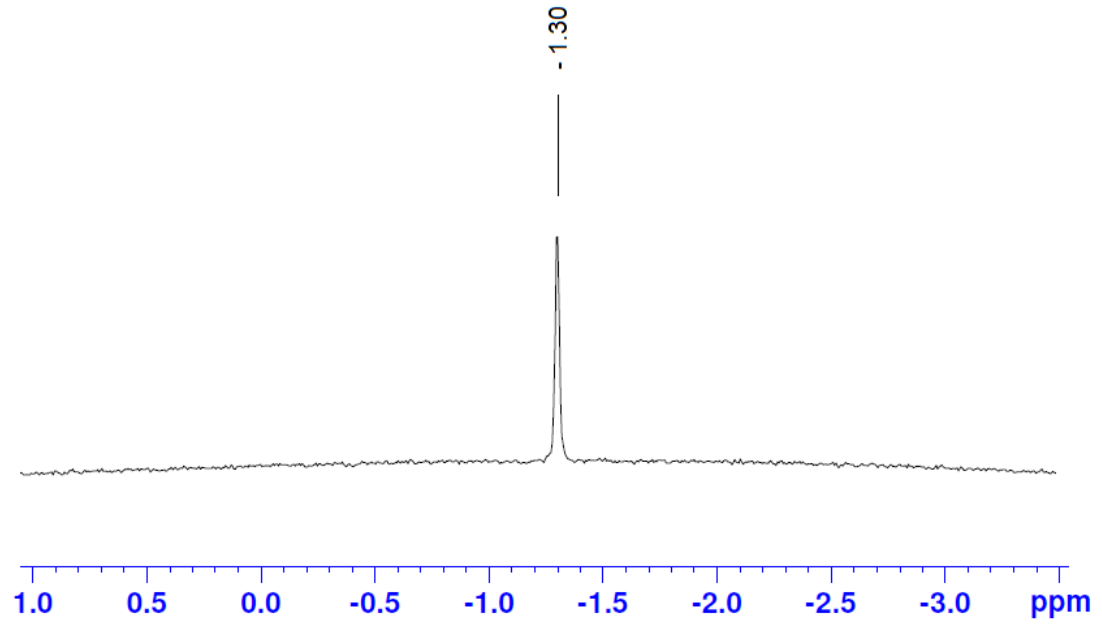
Ek Şekil 3. 9. Boronat ester **(3)** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu



Ek Şekil 3. 10. (NHC)-boronat ester **(4)** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu

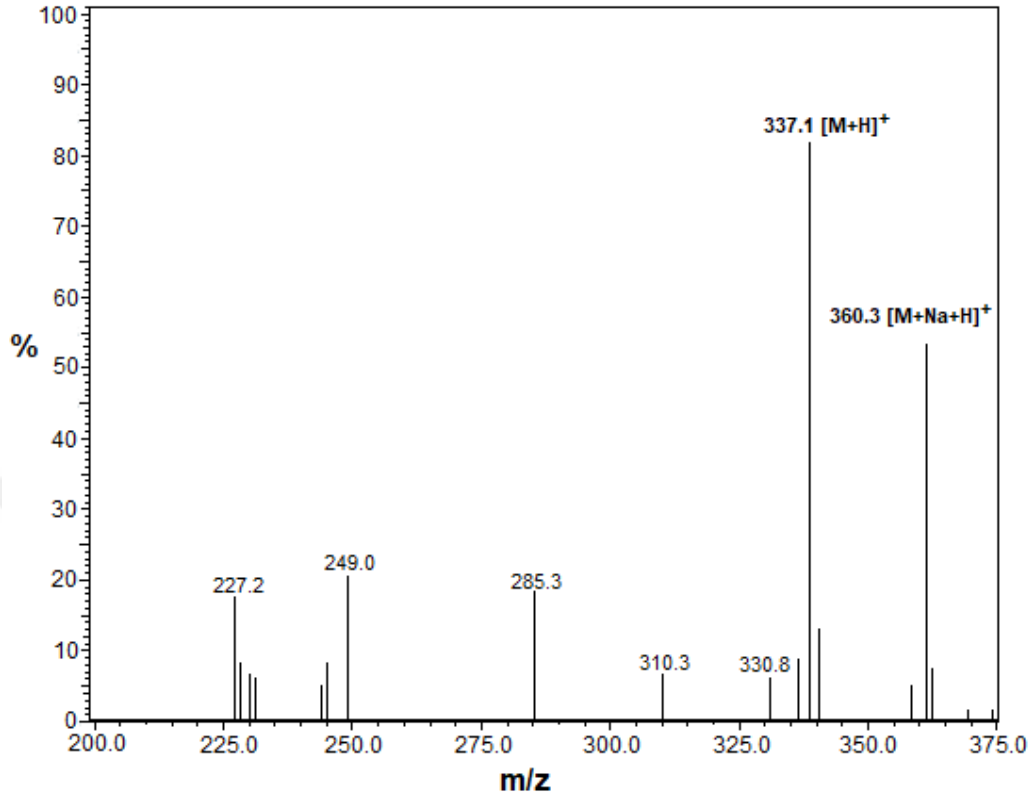


Ek Şekil 3. 11. (NHC)-boronat ester **(5)** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu

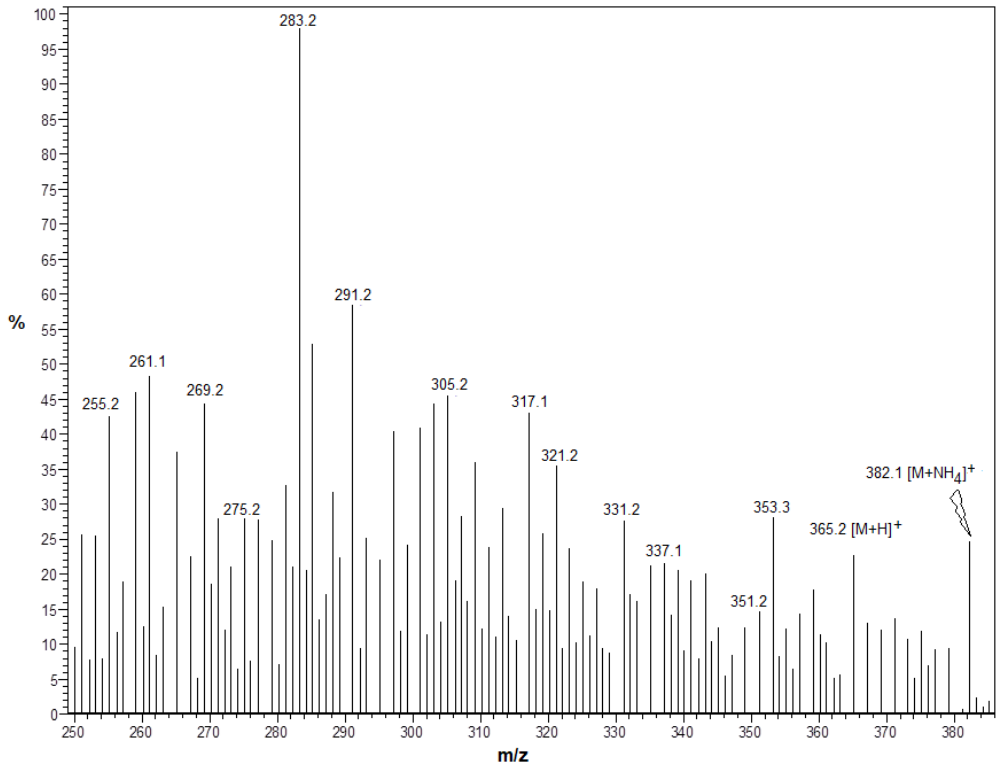


Ek Şekil 3. 12. (NHC)-boronat ester **(6)** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu

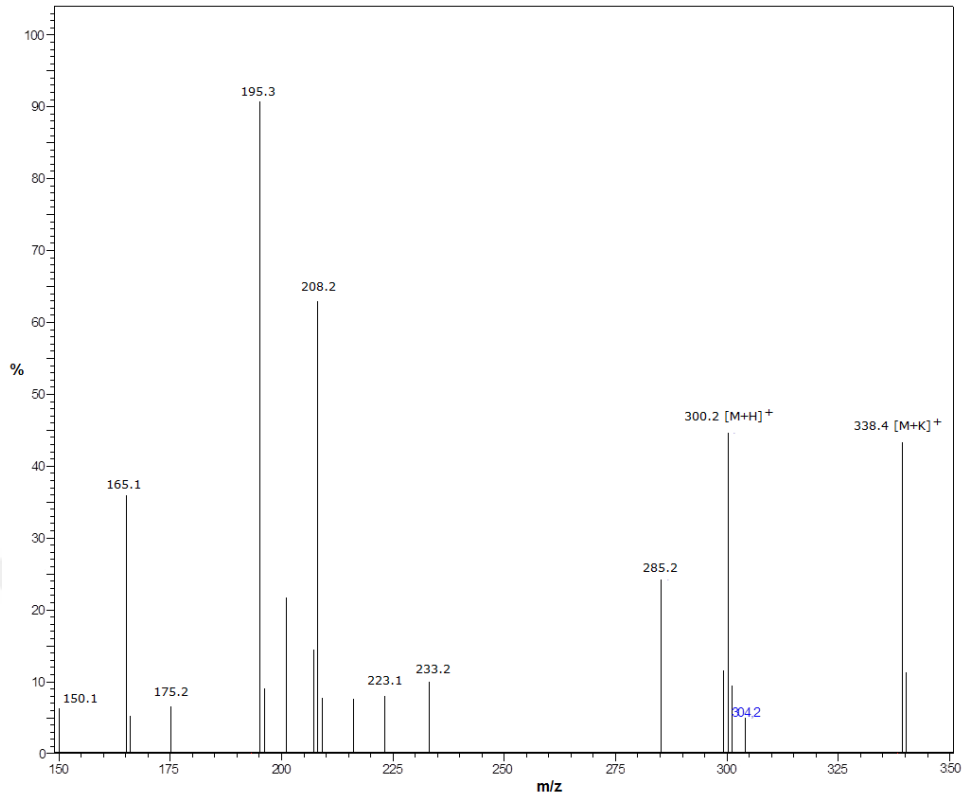
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS/MS Spektrumları



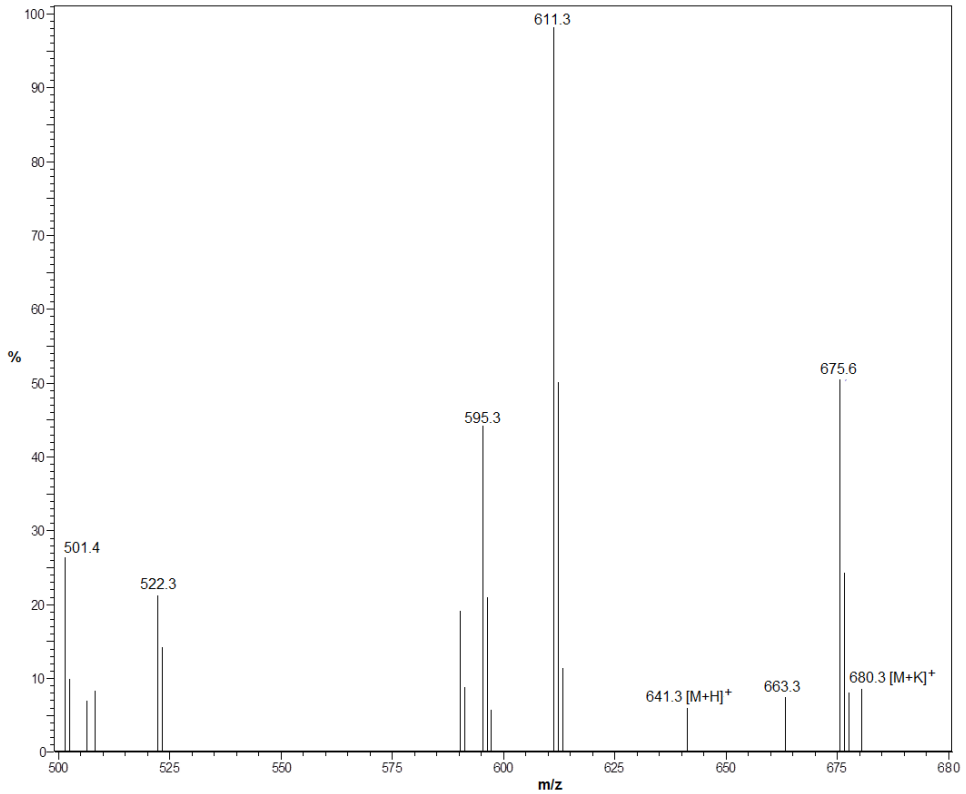
Ek Şekil 4. 1. Boronat ester **(1)** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu



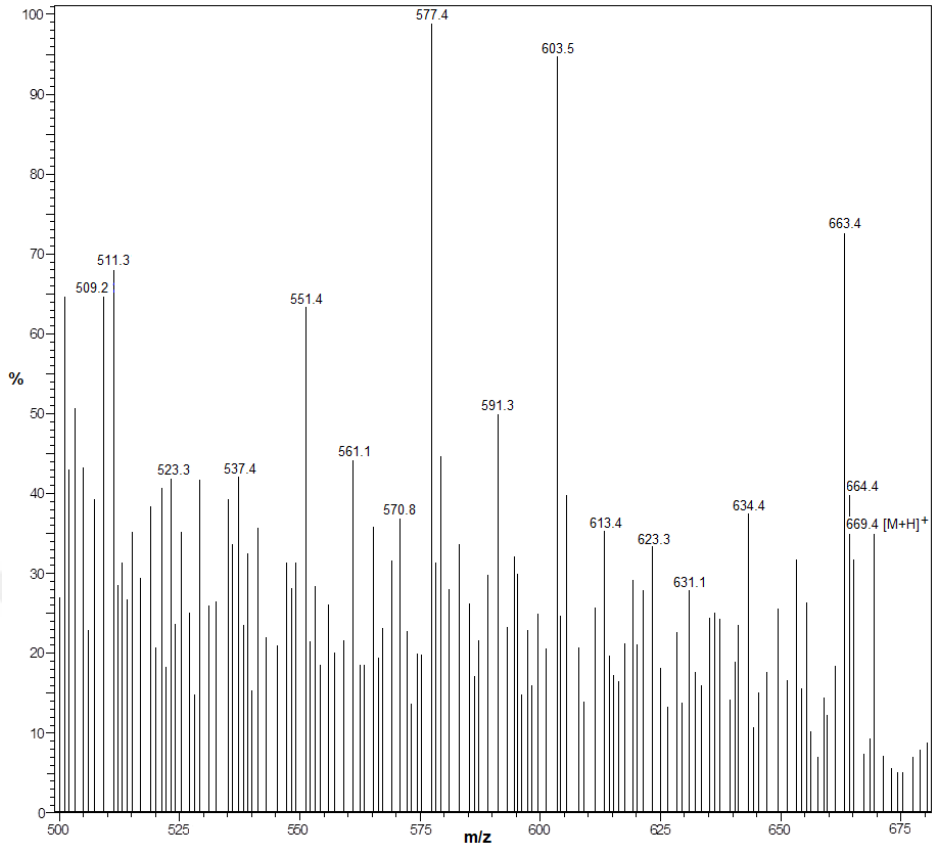
Ek Şekil 4. 2. Boronat ester **(2)** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu



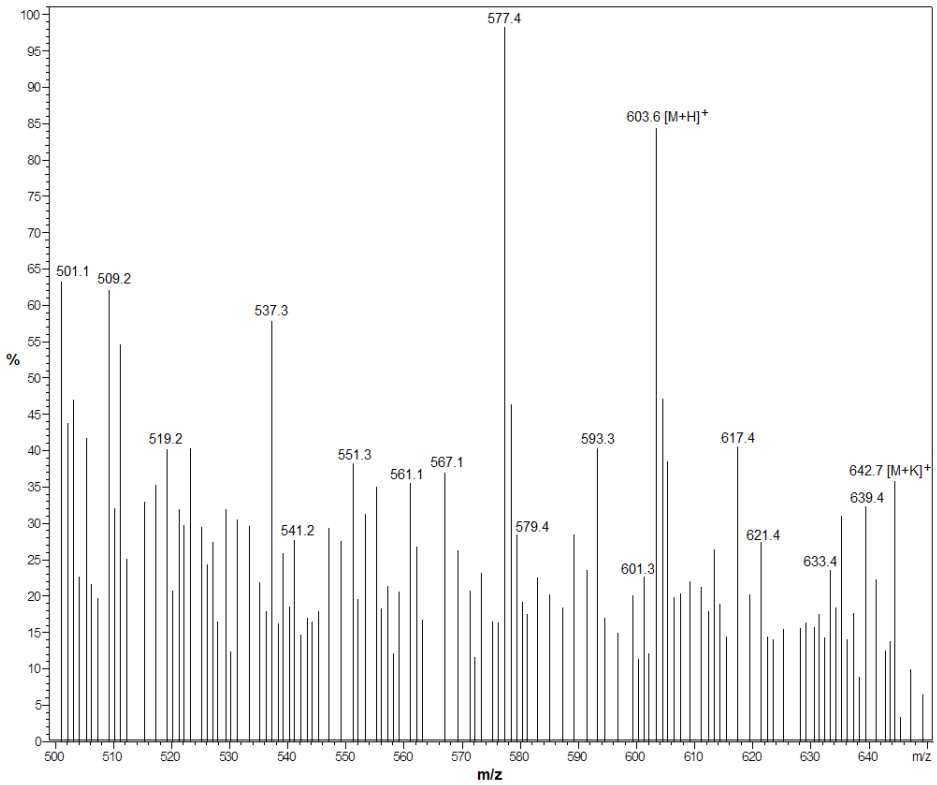
Ek Şekil 4. 3. Boronat ester **(3)** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu



Ek Şekil 4. 4. (NHC)-boronat ester **(4)** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu



Ek Şekil 4. 5. (NHC)-boronat ester **(5)** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu



Ek Şekil 4. 6. (NHC)-boronat ester **(6)** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu