İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SODYUM BORHİDRÜR İLE ÇEŞİTLİ İNDİRGENME REAKSİYONLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Şennur ÖKSÜZ

Anabilim Dalı: KİMYA

Programı: KİMYAGERLİK

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜL

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Çalışmam süresince engin bilgisiyle bana yol gösteren ve her türlü desteği sağlayan değerli hocam ve tez danışmanım Sayın Prof.Dr. Ahmet GÜL'e,

Çalışmalarım sırasında bana her konuda destek ve yardımcı olan Sayın Prof.Dr. Makbule Burkut KOÇAK, Prof. Dr. Esin HAMURYUDAN, Prof. Dr. Zehra Altuntaş BAYIR, Prof. Dr. Ali CİHAN, Yrd. Doç.Dr.Özgül SAĞLAM, Yrd. Doç. Dr. Şebnem SESALAN, Yrd.,Yrd. Doç.Dr. Hatice Akın DİNÇER, Araş.Gör. Rabia Zeynep Uslu KOBAK, Araş.Gör. İbrahim ÖZÇEŞMECİ, Araş.Gör. Yasin ARSLANOĞLU, Araş.Gör. Mukaddes ÖZÇEŞMECİ, Araş.Gör. H. Yasemin YENİLMEZ AKKURT, Araş.Gör. Hande R.P. KARAOĞLU, Araş. Gör. Mert A. SEVİM, Araş.Gör. Ayfer KALKAN ve Uzman Barbaros AKKURT'a,

Tez yazımı sırasında göstermiş olduğu özveri ve sabır için sevgili kardeşim Şenol ÖKSÜZ'e,

Bugünlerimi borçlu olduğum canım annem Zümriye ÖKSÜZ'e, sevgi ve destekleri için tüm aileme,

Hayatımın her anımda sevgisinden güç bulduğum sevgili eşim Evrim ÖZÇELİK'e teşekkür ederim.

Haziran, 2007 Şennur ÖKSÜZ

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR **v**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
ÖZET **xi**
SUMMARY **xiv**

1. GİRİŞ **1**

2. GENEL BİLGİLER **4**
2.1 Bor Elementi 4
2.2 Doğada Bulunurluğu 4
2.3 Bor Kimyasının Tarihsel Gelişimi 5
2.4 Bor Bileşiklerinin Başlıca Kullanım Alanları 6
2.4.1 Seramik Sanayi: 7
2.4.2 Cam Sanayi Ve Cam Elyafı (Fiberglass) 7
2.4.3 Sabun Ve Deterjan Sanayi 8
2.4.4 Metalurji Sanayi 8
2.4.5 Tarım Sektörü Ve Tekstilde 10
2.4.6 Enerji Sektörü 11
2.4.7 Bor Nötron Yakalama Terapisi (BNCT) 14
2.5 Dünya Bor Sektörü Ve Türkiye Açısından Önemi 16
2.5.1 Dünya Bor Rezervleri 16
2.5.2 Dünya Bor Üretimi 19
2.5.3 Dünya Bor Tüketimi 20
2.5.4 Dünya Bor Piyasasının Yapısı 21

3. ORGANİK BİLEŞİKLERİN SODYUM BORHİDRÜR İLE İNDİRGENME REAKSİYONLARI **24**
3.1 Karboksilik Asitlerin İndirgenme Reaksiyonları 24
3.2 Aminoasit ve Türevlerinin İndirgenme Reaksiyonları 28
3.3 Esterlerin İndirgenme Reaksiyonları 31
3.4 Amidlerin İndirgenme Reaksiyonları 36
3.5 Nitrillerin İndirgenmeleri 38
3.6 Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi 42
3.7 İminlerin İndirgenme Reaksiyonları 45
3.8 Oksimlerin İndirgenme Reaksiyonları 50
3.9 Aldehit Ve Ketonların İndirgenmeleri 51
3.10 Aminoketonların İndirgenmesi 62
3.11 Destek Yapılarının Kullanıldığı Aldehit Ve Ketonların İndirgenme Reaksiyonları 63
3.12 Faz Transfer Katalizörleri 67
3.13 Çiral Yardımcı Maddeler ve Sodyum Borhidrür Kullanılarak Ketonların Asimetrik İndirgenmeleri 69

3.14 Aldehit ve Ketonların İndirgen Aminleştirilmesi 77

4. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI 82

5. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER 85
5.1 Kullanılan Cihazlar 85
5.2 Kullanılan Maddeler 85

6. DENEYSEL KISIM 86
6.1 1-Naftilmetanol (1) Bileşiğinin Sentezi 86
6.2 2-Naftilmetanol (2) Bileşiğinin Sentezi 86
6.3 4-(N,N-Difenilamino)benzilalkol (3) Bileşiğinin Sentezi 87
6.4 3,4-Dibenziloksibenzilalkol (4) Bileşiğinin Sentezi 87
6.5 4-Bifenilmetanol (5) Bileşiğinin Sentezi 88
6.6 4-Hidroksibenzilalkol (6) bileşiğinin sentezi 88
6.7 Butilalkol (7) bileşiğinin sentezi 89
6.8 (Benzo-15-crown-5)-4'il metanol (8) bileşiğinin sentezi 89
6.9 4-Dimetilaminobenzilalkol (9) Bileşiğinin Sentezi 90

7. SONUÇLAR VE YORUMLAR 91
7.1 1-Naftilmetanol 91
7.2 2-Naftilmetanol 92
7.3 4-(N,Ndifenilamino)benzilalkol 93
7.4 3,4-Dibenziloksibenzilalkol 94
7.5 4-Bifenilmetanol 94
7.6 4-Hidroksibenzilalkol 95
7.7 Butilalkol (7) 96
7.8 (Benzo-15-crown-5)-4'il metanol (8) 96
7.9 4-dimetilaminobenzilalkol (9) 97

KAYNAKLAR 100

EKLER 111

ÖZGEÇMİŞ 138

KISALTMALAR

BNCT	:	Bor Nötron Yakalama Terapisi
BPA	:	p-boranofenilalanin
Car	:	Karbonanilalanin
BPA	:	Boranofenilalanin
MW	:	Mikrodalga
IR	:	Infa-red
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezenons Spektrometri
THF	:	Tetrahidrofuran
BOP	:	Fosfonyum hekzaflorafosfat
PVP	:	Polivinilpirolidin
UV-Vis	:	Ultraviyole-Görünür
DIPEA	:	N,N-diizopropiletilamin
DMF	:	N,N-Dimetilformamit
FA	:	Furfirilalkol
BTPPTB	:	Butiltrifenilfosfonyumtetraborat

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Ham bor ürünleri 6
Tablo 2.2: Dünya bor rezervleri ve kaynakları (milyon ton ve) 17
Tablo 2.3: Türkiye'nin bor mineralleri rezervleri..... 18
Tablo 2.4: Başlıca borat üreticileri (1000 ton B_2O_3) 19
Tablo 2.5: ETİ Holding A.Ş. kurulu üretim kapasiteleri 20
Tablo 2.6: Dünya bor tüketimi (1000 ton) 21
Tablo 2.7: Nihai Kullanım Alanlarına Göre Dünya Bor TüketimiNihai Kullanım Alanlarına Göre Dünya Bor Tüketimi (1000 ton) 21
Tablo 3.1: Aromatik ketoesterlerin farklı reaksiyon koşullarındaki $NaBH_4$ indirgenmesi 31
Tablo 2.2: Esterlerin ve $NaBH_4$ ile indirgenmesinde metal halejenürlerin etkisi 35
Tablo 3.3: $LiAlH_4$-$AlCl_3$ sistemiyle gerçekleştirilen indirgenme reaksiyonlarının verimleri 39
Tablo 3.4: Nitrillerin kalitik Co_2B – $NaBH_4$ sistemi ile indirgenmesi..... 39
Tablo 3.5: Nitrillerin Co_2B – TAB sistemi ile indirgenmeleri 40
Tablo 3.6: Nitrillerin $NiCl_2$ - $NaBH_4$ sistemi ile indirgenme sonuçları..... 41
Tablo 2.7: Çeşitli metal katyonları ve PVP-Ru/B katalizör sistemleri ile o-kloronitrobenzen bileşiğinin indirgenmesi..... 45
Tablo 3.8: Çeşitli N-(Di(o-tolil)fosfinil)iminlerin enantiyoseçici indirgenmeleri 46
Tablo 3.9: β - hidroksi keton **(68)** bileşiğinin $NaBH_4$ ile indirgenme reaksiyonunun optimizasyonu 52
Tablo 3.10: β - hidroksi ketonların $Me_4NHB(OAc)_3$ ile indirgenmeleri 53
Tablo 3.11: Aldehit varlığında ketonların seçimli indirgenmeleri..... 56
Tablo 3.12: 2- siklopentanon bileşiğinin metal tuzları varlığında $NaBH_4$ ile indirgenmeleri 57
Tablo 3.13: $Ni(bpy)Cl_2$ ile katalizlenen indirgenmeler..... 60
Tablo 3.14: Çeşitli ketonların $NaBH_4 - Amberlyst - 15H^+$ sistemi ile indirgenmeleri 64
Tablo 3.15: Aldehitlerin EDA-boran reaktifi ile HDODA-PS üzerinden indirgenmeleri 66
Tablo 3.16: Ketonların çeşitli faz transfer katalizörleri ve borhidrür ile indirgenmeleri 69
Tablo 3.17: Çeşitli ketonların $NaBH_4$ – $(CH_3)_2$ CHCOOH ile asimetrik indirgenmeleri 70
Tablo 3.18: Alkol çeşitlerinin kobalt (II) kompleksleri ile katalizlenen enantioseçici borhidrür indirgenmelerine etkileri..... 71
Tablo 3.19: Ketonların kobalt kompleksleri ve $NaBH_4$ ile çeşitli çözücülerde indrgenmeleri 73

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.2: Ester grubu içeren karboksilik asitlerin $NaBH_4 – I_2$ sistemi ile indirgenmesi 24
Şekil 3.3: Olefenik grup içeren karboksilik asitlerin $NaBH_4 – I_2$ sistemi ile indirgenmesi 25
Şekil 3.4: Karboksilik asitlerin $Zn(BH_4)_2$ ile indirgenmesi 25
Şekil 3.5: Karboksilik asitlerin $Zn(BH_4)_2$ ile açiloksi borhidrür ara kademe bileşiği üzerinden indirgenmesi 25
Şekil 3.6: Karboksilik asitlerin $ZrCl_4 – NaBH_4$ sistemi ile indirgenmesi..... 26
Şekil 3.7: Karboksili asitlerin BOP reaktifi - $NaBH_4$ sistemi ile indirgenmesi 26
Şekil 3.8: Karboksilik asitlerin siyanürik klorür ve - $NaBH_4$ ile indirgenmesi. 26
Şekil 3.9: Karboksilik asitlerin siyanürik florür ve - $NaBH_4$ ile indirgenmesi . 27
Şekil 3.10: N-korunumlu aminoasitlerin siyanürik florür ve - $NaBH_4$ ile indirgenmesi 27
Şekil 3.12: Aminoasitlerin $NaBH_4 – I_2$ sistemi ile indirgenmesi 28
Şekil 3.13: N-Açil-α-aminoasitlerin $NaBH_4 – I_2$ sistemi ile indirgenmesi 29
Şekil 3.14: Aminoasitlerin $NaBH_4 – H_2SO_4$ sistemi ile indirgenmesi 30
Şekil 3.15: 4-aril-4-okso-α-aminoasitlerin $NaBH_4 – MnCl_2\,4H_wO$ sistemi ile indirgenmesi 30
Şekil 3.16: Altı üyeli metal şelatı 30
Şekil 3.17: Aromatik keto esterlerin $NaBH_4$ ile indirgenmesi 31
Şekil 3.18: α-keto esterlerin farklı çözücülerdeki $NaBH_4$ indirgenme mekanizması..... 32
Şekil 3.19: Beş üyeli halkalı alkoksiborhidrür ara kademe bileşiği..... 32
Şekil 3.20: α-keto esterlerin viniltriflatlarının $NaBH_4$ ile indirgenmesi 33
Şekil 3.21: α-keto ester bileşiklerinin viniltriflatlarının $NaBH_4$ ile indirgenme mekanizması..... 33
Şekil 3.22: Alkoksiimino bileşiklerinin Z ve E izomerlerinin $NaBH_4$ ile indirgenme..... 34
Şekil 3.23: Metilbenzoat bileşiğinin tersiyer amin varlığında $ZnCl_2$ ve $NaBH_4$ ile indirgenmesi 35
Şekil 3.24: Esterlerin metal halejenür ve $NaBH_4$ ile indirgenmesi..... 35
Şekil 3.35: Esterlerin $ZnCl_2$ ve $NaBH_4$ ile indirgenme mekanizması..... 36
Şekil 3.26: Amidlerin $NaBH_4 – I_2$ sistemi ile indirgenmesi..... 36
Şekil 3.27: Dienamidlerin $NaBH_4 – I_2$ sistemi ile indirgenmesi..... 37
Şekil 3.28: Dienamid indirgenmesinde oluşan altı üyeli halkalı ara kademe bileşiği..... 37
Şekil 3.29: Tersiyer amidlerin $NaBH_4$ – bis(2-bromoetil) selenyum dibromir ile indirgenmesi..... 37
Şekil 3.30: bis(2-bromoetil) selenyum boran **(29)** bileşiği..... 38
Şekil 3.31: bis(2-bromoetil) selenür **(30)** bileşiği 38
Şekil 3.32: Amidlerin $NaBH_4 – COCl_2$ sistemi ile indirgenmesi..... 38
Şekil 3.33: Benzilik nitrillerden aldol bileşiklerinin sentezi 38
Şekil 3.34: Aldollerin $LiAlH_4$-$AlCl_3$ sistemiyle indirgenmesi..... 39

Şekil 3.35: Esterlerin bromoasetonitril ile alkilasyonu sonucu oluşan nitrillerin $NaBH_4 – CoCl_2\ 6H_2O$ sistemi ile indirgenmesi 40
Şekil 3.36: Nitrillerin $NiCl_2$ - $NaBH_4$ sistemi ile indirgenmeleri 41
Şekil 3.37: Nitrillerden $NiCl_2$ - $NaBH_4$ sistemi ile tek basamakta primer amin sentezi 41
Şekil 3.38: Nitrillerin $NaBH_4 – I_2$ sistemi ile indirgenmesi..... 42
Şekil 3.39: Nitrillerin $NaBH_4$ ve bis(2-bromoetil) selenyum dibromür ile indirgenmesi 42
Şekil 3.40: Nitro bileşiklerinin $NaBH_4$ ve $BiCl_3$ sistemiyle indirgenmesi 42
Şekil 3.41: Alifatik nitro grubu içeren nitro arenlerin bizmut varlığında $NaBH_4$ ile indirgenmesi..... 43
Şekil 3.42: Nitro bileşiklerinin $NaBH_4 – (NH_4)_2SO_4$ sistemi ile indirgenmesi... 44
Şekil 3.43: O-Kloronitrobenzen bileşiğinin rutenyum kolleidleri üzerindeki indirgenmeleri 44
Şekil 3.44: p-fenilbenzaldehitten türetilen aldiminlerin %5 kobalt katalizörü sodyum bordöteryum ile indirgenmesi..... 46
Şekil 3.45: N-(Di(o-tolil)fosfinil)iminlerin $NaBD_4$ ile indirgenmesi 46
Şekil 3.46: N-ftaloyil aminoasitlerin $NaBD_4$ ile indirgenmesi..... 47
Şekil 3.47: re ve si yüzey ataklarıyla oluşan A ve B geçiş halleri 47
Şekil 3.48: Pd(II) komplekslerinin $NaBH_4$ ile indirgenmesi 48
Şekil 3.49: Pd(II) komplekslerinin **(61)** $NaBH_4$ ile indirgenmesi 49
Şekil 3.50: Ferrosenilketiminlerden türetilen imin tuzlarının $NaBH_4$ ile indirgenmesi 49
Şekil 3.51: Diaril diselenürlerden $NaBH_4$ ile alkol sentezi..... 49
Şekil 3.52: α-oksoketoksim eterlerin trimetilborat ve çiral amino alkoller varlığında indirgenmesi..... 50
Şekil 3.53: α-oksoketoksim eterlerin indirgenme mekanizması 50
Şekil 3.54: α-oksoketoksime tritil eterlerin asimetrik boran indirgenmesi..... 50
Şekil 3.55: Sodyumtriasetoksi borhidrür sentezi 51
Şekil 3.56: Ketonların Sodyumtriasetoksi borhidrür ile intamoleküler indirgenmeleri 51
Şekil 3.57: Ketonükleosidlerin $NaBH_4$ veya $NaBD_4$ ile indirgenmesi 53
Şekil 3.58: Ketonükleosidlerin $NaBH_4$ veya $NaBD_4$ indirgenmesiyle adenozin entezi..... 54
Şekil 3.59: Ketonların $NaBH_4 – AlCl_3$ sistemiyle indirgenmesi..... 54
Şekil 3.60: Enonların Luche prosedürüyle indirgenmeleri 54
Şekil 3.61: Luche prosedürüyle 1, ,2 –karbonil katılım reaksiyonları 55
Şekil 3.62: α,β - epoksi siklohekzanonların $NaBH_4 – CeCl_3$ sistemi ile indirgenmesi 55
Şekil 3.63: Esterlerin lantanit tuzları varlığında $NaBH_4$ ile indirgenmeleri..... 55
Şekil 3.64: Enonların lantanoid varlığında $NaBH_4$ ile indirgenme reaksiyonları 58
Şekil 3.65: Divinilketonların Luche prosesi ile indirgenmesi 58
Şekil 3.66: N- korumalı α - aminoasitlerin $NaBH_4$ indirgenmesi ile sentezi ... 59
Şekil 3.67: 4-Hidroksipiperidinlerin $NaBH_4$ ile indirgenmesi 59
Şekil 3.68: Trans-3-fenil-2-propenal bileşiğinin $NaBH_4$ ve $Ni(bpy)Cl_2$ ile katalitik indirgenmesi..... 60
Şekil 3.69: Katalitik $NaBH_4$ - $Ni(bpy)Cl_2$ indirgenmelerinin mekanizması 60
Şekil 3.70: Doymamış ketonların çeşitli toprak alkali metaller varlığında $NaBH_4$ ile indirgenmesi 61
Şekil 3.71: Aldehitlerin $NaBH_4 – ZrCl_4$ sistemi ile indirgenmesi 61
Şekil 3.72: Ketoesterler $ZnCl_2 – NaBH_4$ sistemi ile indirgenmesi..... 61
Şekil 3.73: Aldehit ve ketonların $LiClO_4$ katelizli $NaBH_4$ indirgenmesi 62

Şekil 3.74: β-aminovinilketonların $NaBH_4$ ile indirgenmesi 62
Şekil 3.75: β-hidroksi ketonların $NaBH_4$ – Et_3D ile indirgenmesi..... 63
Şekil 3.76: Ketonların çiral yapılarla katı faz boran indirgenmeleri 64
Şekil 3.77: Kalkon bileşiğinin $NaBH_4$ – Al_2O_3 heterojen sistemi ile indirgenmesi 65
Şekil 3.78: Ketonların BTPPTB ile indirgenmesi 65
Şekil 3.79: Polimer destekli EDA-boran reaktifinin amin hidroklorür reçinesinin $NaBH_4$ ile sentezi 66
Şekil 3.80: Polimer bağlı amin-boran ile aldehit indirgenmesinin mekanizması..... 66
Şekil 3.81: Ketonların polimer destekli çiral sulfonamid katalizörü **84** ile indirgenmesi 67
Şekil 3.82: Asetofenon bileşiğinin borhidrür indirgenme mekanizması..... 68
Şekil 3.83: S katalizörünün yapısı..... 69
Şekil 3.85: 1,2:5,6-di-O-izopropiliden-α-D-glukafuranoz bileşiği 69
Şekil 3.86: Sodyum karboksiborhidrür ile keton indirgenmesi 70
Şekil 3.87: Ketonların $NaBH_4$ ve katalitik miktardaki β-hidroksisulfoksim ile indirgenmesi..... 71
Şekil 3.88: Ketonların N,N'-bis (3-oksobutiliden)etilendiamin Co(II) kompleksleri ve sodyum borhidrür ile indirgenmesi 71
Şekil 3.89: Pre-modifiye borhidrür bileşiğinin sentezi..... 72
Şekil 3.90: Aromatik ketonların Kobalt(II) katalizörü (C) ve $NaBH_4$ ile indirgenmesi 72
Şekil 3.91: 2-fenakrilpridin bileşiğinin kobalt (II) kompleksleri ve $NaBH_4$ ile indirgenmesi 73
Şekil 3.92: Aromatik ketonların boron-THF indirgenmelerinin çiral oksoazaborolidin ile katalizlenmesi 74
Şekil 3.93: $1,1'$ - dibenzoilferrosen bileşiklerinin $NaBH_4$ ve β-ketoiminato kobalt(II) kompleksleri ile indirgenmesi..... 74
Şekil 3.94: Salen-Co(II) kompleksleri..... 75
Şekil 3.95: Ketonların (R)-N-dodesil-N,N-dimetil-α-feniletilenamonyum bromür varlığında $NaBH_4$ ile indirgenmeleri..... 75
Şekil 3.96: Glukozdan türetilen, polihidrosilli gruplar içeren PAMAM'dan üretilen yeni tür dendrimerler..... 76
Şekil 3.97: Proçiral ketonların çiral ters misaller içerisinde $NaBH_4$ ile indirgenmesi 76
Şekil 3.98: G(3)G, üçüncü nesil dendrimerin yapısı 77
Şekil 3.99: BOP reaktifi ile aktive edilen karboksilik asitlerin $NaBH_4$ ile indirgenmesi 78
Şekil 3.100: Aldehit veya ketonlardan indirgen aminleme yöntemi ile aminlerinin sentezi 78
Şekil 3.101: Dimetilaminlerin indirgen aminleme yöntemi ile sentezi..... 78
Şekil 3.102: Asimetrik disubstitüe ürelerin $Ti(O\,\mathrm{Pr}^i)_4 - NaBH_4$ sistemi ile sentezi 79
Şekil 3.103: N-BOC aminlerin indirgen aminleme yöntemi ile sentezi..... 79
Şekil 3.104: Boran-amin komplekslerinin sentezi..... 80
Şekil 3.105: Ketonların amonyum borhidrür ile indirgen aminleme reaksiyonu 80
Şekil 3.106: Ketonların $NaBH_4$ - ıslak kil sistemi ile katı faz indirgen aminleme reaksiyonu 81
Şekil 6.1: 1-Naftilmetanol **(1)** Bileşiğinin Sentezi..... 86
Şekil 6.2: 2-Naftilmetanol **(2)** Bileşiğinin Sentezi..... 87
Şekil 6.3: 4-(N,N-Difenilamino)benzilalkol **(3)** Bileşiğinin Sentezi 87

Şekil 6.4: 3,4-Dibenziloksibenzilalkol **(4)** Bileşiğinin Sentezi 88
Şekil 6.5: 4-Bifenilmetanol **(5)** Bileşiğinin Sentezi 88
Şekil 6.6: 4-Hidroksibenzilalkol **(6)** bileşiğinin sentezi 89
Şekil 6.7: Butilalkol **(7)** bileşiğinin sentezi 89
Şekil 6.8: (Benzo-15-crown-5)-4'ilmetanol **(8)** bileşiğinin sentezi 90
Şekil 6.9: 4-Dimetilaminobenzilalkol **(9)** Bileşiğinin Sentezi..... 90
Şekil A.1: **1** bileşiğine ait IR spektrumu 111
Şekil A.2: **1** bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu..... 112
Şekil A.3: **1** bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu..... 113
Şekil A.4: **2** bileşiğine ait IR spektrumu 114
Şekil A.5: **2** bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu..... 115
Şekil A.6: **2** bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu..... 116
Şekil A.7: **3** bileşiğine ait IR spektrumu 117
Şekil A.8: **3** bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu..... 118
Şekil A.9: **3** bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu..... 119
Şekil A.10: **4** bileşiğine ait IR spektrumu 120
Şekil A.11: **4** bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu..... 121
Şekil A.12: **4** bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu..... 122
Şekil A.13: **5** bileşiğine ait IR spektrumu 123
Şekil A.14: **5** bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu..... 124
Şekil A.15: **5** bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu..... 125
Şekil A.16: **6** bileşiğine ait IR spektrumu 126
Şekil A.17: **6** bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu..... 127
Şekil A.18: **6** bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu..... 128
Şekil A.19: **7** bileşiğine ait IR spektrumu 129
Şekil A.20: **7** bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu..... 130
Şekil A.21: **7** bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu..... 131
Şekil A.22: **8** bileşiğine ait IR spektrumu 132
Şekil A.23: **8** bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu..... 133
Şekil A.24: **8** bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu..... 134
Şekil A.25: **9** bileşiğine ait IR spektrumu 135
Şekil A.26: **9** bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu..... 136
Şekil A.27: **9** bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu..... 137

SODYUM BORHİDRÜR İLE ÇEŞİTLİ İNDİRGENME REAKSİYONLARI

ÖZET

Bor bileşikleri özel kimyasal karakterleri nedeniyle 250'den fazla kullanım alanına sahiptir. Bu nedenle bor, dünya bor kaynaklarının %63'üne sahip olan Türkiye için stratejik bir öneme sahiptir. Kullanım alanlarından biri de kimyada indirgenme reaksiyonlarıdır. En yaygın kullanılan indirgenme ajanı sodyum borhidrürdür.

Sodyum borhidrür; ucuz, doğa dostu ve protik çözücülerle uyumlu olması nedeniyle oldukça fazla kullanılan bir indirgenme ajanıdır. Sodyum borhidrür, aldehit ve ketonların karbonil gruplarının indirgenmesi için ılımlı ve spesifik bir reaktiftir. Sodyum borhidrür, protik çözücülerde imin veya iminyum tuzlarının aminlerine indirgenmeleri için tercih edilen bir reaktiftir. Sodyum borhidrüre karşı direnci en fazla olan fonksiyonel bileşikler karboksilik asitler, esterler, amitler ve nitrillerdir. Ancak, sodyum borhidrürün reaktivitesi, çeşitli katkı maddelerinin varlığı ile iyileştirilebilir. Örneğin THF içerisinde sodyum borhidrüre iyot ilavesiyle çeşitli fonksiyonel grupların indirgenmesinde kullanışlı olan H_3B-THF türü oluşmaktadır. Organik sentezlerdeki reaktivitesinin ve seçiciliğinin katkı maddesi ilavesiyle iyileştirildiği çeşitli metotlar literatürde bulunmaktadır.

İndirgeme kabiliyeti pek çok faktöre bağlıdır. Bu faktörlerden biri indirgenmenin gerçekleştiği çözücünün çeşididir. Sodyum borhidrür ile protik çözücüde gerçekleştirilen indirgeme reaksiyonu aprotik çözücüdeki indirgeme reaksiyonuna kıyasla daha hızlı gerçekleşir. Borhidrür ile gerçekleştirilen indirgenme reaksiyonuna ilave edilen tuzdaki metal iyonunun çeşidinin indirgeme kapasitesini etkileyen faktörden biri olduğu oldukça açıktır. Bu nedenle tipik esterler sodyum borhidrür ile oldukça yavaş indirgenirken, lityum bor hidrür tarafından kolaylıkla ve çok kısa reaksiyon sürelerinde indirgenirler. Susuz alüminyum klorür veya galyum klorür gibi polivalent metal halojenürlerin ilavesi indirgenme reaksiyonunun hızını ve etkinliğini arttırmaktadır.

Sodyum borhidrürün kullanıldığı sulu ve alkollü çözücülerdeki aldehit ve keton indirgenmeleri; hidrat, asetal veya ketal oluşumu gibi yan reaksiyonlarla karmaşık hale gelmektedir. Aprotik çözücülerde ise sodyum borhidrürün çözünürlüğü oldukça düşüktür. Sodyum borhidrüre kıyasla eterik çözücülerde daha iyi bir çözünürlüğe sahip olan lityum borhidrür, aldehit ve ketonların yanı sıra esterleri de indirgemektedir ancak bu yüksek reaktivitesi nedeniyle lityum borhidrürün sentetik kullanımı azalmaktadır.

Çeşitli inorganik yüzeylerle desteklenen indirgeme reaktifleri ile oluşturulan heterojen sistemler, homojen sistemlere göre daha üstün özelliklere sahiptir. Bu hetorojen sistemler ile seçicilik ve reaksiyon hızları artmakta, daha basit reaksiyon işlemleri ile daha saf ürünler elde edilmektedir. Alümina üzerine emdirilmiş sodyum borhidrür ile çözelti fazında çeşitli karbonil bileşikleri hidroksi türevlerine indirgenmeketdir. Katı faz keton indirgenmeleri; sodyum borhidrür ile karıştırılıp kuru bir kutuda 5 gün bekletilerek gerçekleştirilebilir. Heterojen sistemlerdeki en

önemli dezavantaj çözücü etkisi nedeniyle reaksiyon sürelerinin artmasıdır. Bir diğer dezavantaj ise yüksek miktarlardaki hidrür reaktifine ihtiyaç duyulmasıdır.

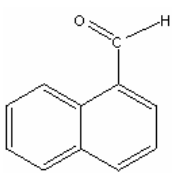
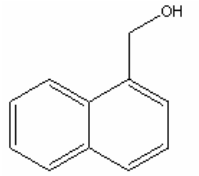
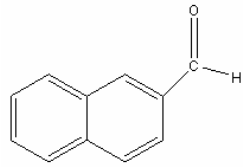
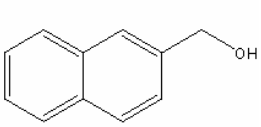
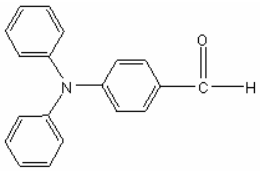
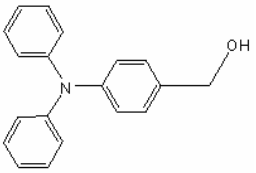
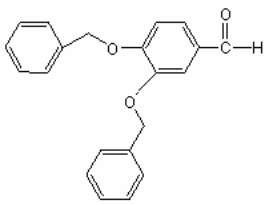
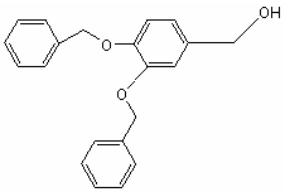
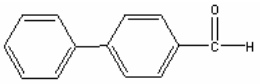
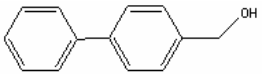
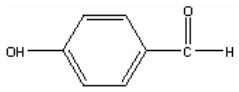
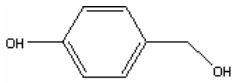
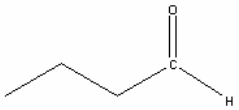
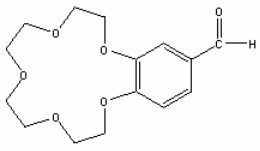
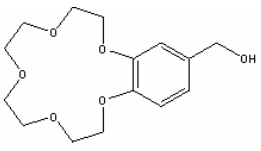
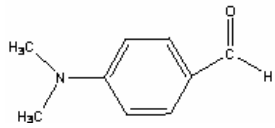
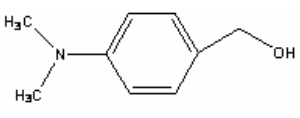
Bu çalışmada aldehitlerin alkollerine yüksek verimlerle, kısa reaksiyon sürelerinde indirgenmeleri için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntem sodyum borhidrür ile amonyum karbonatın birlikte kullanımını içermektedir. İndirgenme reaksiyonu için aldehitin 0^0C'deki etanollü çözeltisi hazırlanmış ve ardından bu çözeltiye sodyum borhidrür ve amonyum karbonat ilave edilmiştir. Aldehitin ilavesiyle başlayan indirgenme reaksiyonu TLC ile takip edilmiştir. Gerekli saflaştırma işlemleriyle saf alkoller elde edilmiştir.

Geliştirilen bu yöntem ile alkollerine indirgenmeleri gerçekleştirilen aldehitler; 1-Naftaldehit, 2-Naftaldehit, 4-(N,N-Difenilamino)benzaldehit, 3,4-Dibenziloksibenzaldehit, 4-Bifenilkarboksialdehit, 4-Hidroksibenzaldehit, Butiraldehit, 4-Dimetilaminobenzaldehit ve (Benzo-15-crown-5)-4'il formaldehit'tir. Elde edilen ürünlerin IR spektrumlarında aldehit C=O geriliminin karakteristiği olan pikin ürünlerin spektrumunda yok olması, 3300 cm^{-1} civarında alkol OH gerilim pikinin gözlemlenmesi yapının alkol olduğunu kanıtlamıştır. ^{1}H-NMR spektrumlarında yapılardaki aromatik ve alifatik protonlar beklenilen ppm değerlerinde çıkmıştır. Bununla birlikte alkol OH protonuna ait kimyasal kayma değeri yayvan bir pik olarak 4-5 ppm aralığında gözlenmiştir. UV-Vis spektrumlarındaki absorpsiyon pikleri aromatik gruplardaki π-π^* geçişlerinden kaynaklanmıştır.

IR, UV-Vis ve ^{1}H-NMR spektroskopik yöntemleriyle alkol yapısında olduğu kanıtlanan ürünler geliştirilen bu yöntem ile yüksek verimlerde ve oldukça kısa reaksiyon sürelerinde elde edilmiştir (Tablo 1).

Bu yöntem, kullanılan reaktiflerin kolay bulunur ve ucuz olması nedeniyle yüksek miktarlardaki indirgemeler için kullanılabilir. Bu yöntem; literatürde bulunan sodyum borhidrür kullanılarak gerçekleştirilen indirgemeler içinde en basit ve pratik olanıdır.

Tablo 1: İndirgenme reaksiyonlarının verim ve reaksiyon süreleri

Başlangıç Maddesi	Ürün	Verim (%)	Reaksiyon Süresi (dk)
		82.9	1
		87	1
		86	12
		80.9	8
		90.7	1–2
		88	6
		76	2
		93	1
		85	5

VARIOUS REDUCTION REACTIONS WITH SODIUM BOROHYDRIDE

SUMMARY

Boron compounds are important components of various applications in around 250 fields because of its unique chemical character. For this reason, it is one of the most crucial raw materials of the century. Furthermore, boron has a strategic importance for Turkey as it possesses the largest boron deposits in the world. One of these fields is reduction reaction in chemistry and the most popular reduction reagent is sodium borohydride.

Relatively inexpensive sodium borohydride, $NaBH_4$, has been extensively used as a reducing agent in view of its compatibility with protic solvents and safe nature. Sodium borohydride is a relatively mild reducing agent which is practically specific for the carbonyl group in aldehydes and ketones. Sodium borohydride, is the reagent of choice for the reduction of imines or iminium salts to amines in protic solvents. The carboxylic acids, esters, amides and nitriles are the most resistant functional compounds towards sodium borohydride. However, the reactivity of sodium borohydride can be enhanced by carrying out the reaction in the presence of certain additives. For example, addition of iodine to sodium borohydride in THF provides H_3B-THF that is useful for reduction of various functional groups. Various methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride using additives for applications in organic synthesis can be found in the literature.

The reduction ability depends on various factors. One of these factors is the type of solvent in which the reduction reaction takes place. When comparing the reaction rates it can be seen that the reduction reaction with sodium borohydride carried out in a protic solvent is faster than that carried out in an aprotic solvent. It is quite clear that the reducing capacity of the borohydride, in the reduction reactions, is markedly affected by the metal ion presents in the salt. Thus, sodium borohydride reduces typical esters only very slowly, whereas lithium borohydride reduces such esters quite easily in very short reaction times. The addition of anhydrous aluminum chloride or polyvalent metal halides such as gallium chloride enhances the reducing capacity and the reduction rate.

Some side reactions such as the formation of hydrates, acetals and ketals can occur during the reduction of aldehydes and ketons with sodium borohydride in the aqeous or alcoholic solvents. However sodium borohydride shows limited solubility in the aprotic solvents. Lithium borhydride is soluble in many etheral solvents, but its much greater activity decreases its synthetic utility; in contrast to sodium borohydride the lithium derivative readily reduces esters as well as aldehydes and ketons.

Heterogeneous systems that are formed by supported reagents on various solid inorganic surfaces have advantages over conventional homogeneous systems. The selectivity of the rate of the reductions are enhanced, experimental studies become easier and the cleaner products are produced within these heterogeneous systems. Sodium borohydride impregnated on neutral alumina reduces various carbonyl

compounds to the corresponding hydroxyl derivatives in solution phase. The solid state reduction of ketones has also been achieved by mixing with sodium borohydride and storing the mixture in a dry box for 5 days. The major disadvantage in the heterogeneous reaction with sodium borohydride is that increase in the reduction time because of the solvent effect. The other disadvantage is the need of large amount of hydride reagents.

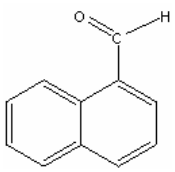
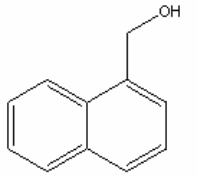
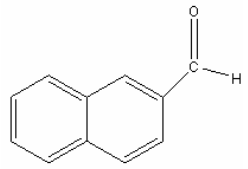
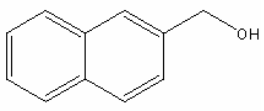
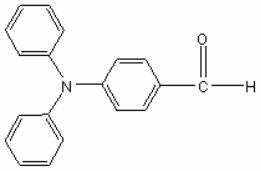
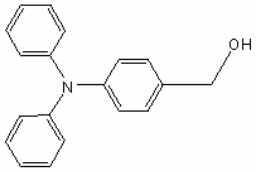
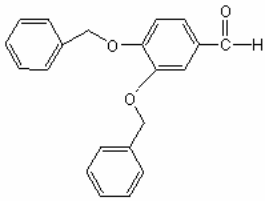
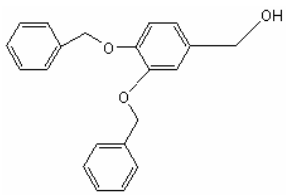
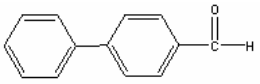
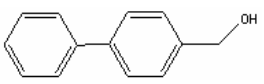
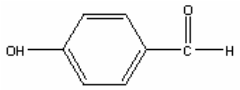
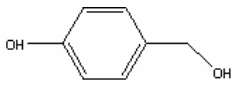
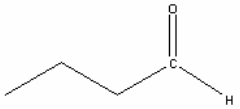
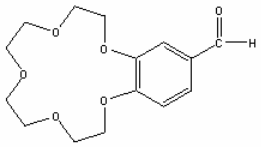
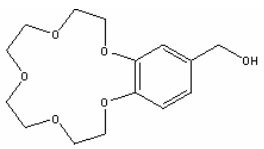
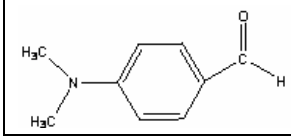
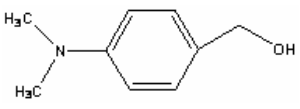
In this study it is aimed to find a new method for the reduction of aldehydes to their alcohols in short reaction times with high yield. This new method contains the usage of sodium borohydride with ammonium carbonate. The ethanolic solution of aldehyde was prepared and cooled to the 0^0C then sodium borohydride and ammonium carbonate were added to this solution. The reduction reaction was monitored by TLC after the required purifications, pure alcohol products were obtained.

The aldehydes that were reduced to their alcohols with this new method were 1-Naphthaldehyde, 2-Naphthaldehyde, 4-(N,N-Diphenylamino) benzaldehyde, 3,4-Dibenzyloxibenzaldehyde, 4-biphenylcarboxybenzaldehyde, 4-hydroxybenzaldehyde, Butyraldehyde, 4-Dimethylaminobenzaldehyde and (Benzo-15-crown-5)-4'yl formaldehyde. In IR spectra of the products the characteristic stretching vibrations of the aldehyde carbonyl group were absent and at around 3300cm^{-1} OH stretching peak of alcohol appeared. These results proved that the products were in alcohol character. In ^{1}H-NMR spectra of the products, aromatic and aliphatic protons were observed in expected ppm values. Furthermore the chemical shift value of alcoholic OH proton was seen around 4-5 ppm range as a broad peak. The absorption peaks of UV-Vis spectra were originated from the π-π^* transitions in the aromatic groups of the structures.

The structures of the alcohol products had been proved by the IR, UV-Vis and ^{1}H-NMR spectroscopic methods. An important advantage of the reduction procedure used in this work has been the extremely short reaction times and high yields (Table 1).

This method is convenient for the large amount of aldehyde reductions as the reagents are cheap and can be easily found. It can be easily seen that this method is the easiest and the most practical method of all other aldehyde reduction methods in the literature.

Table 1: The yields and the times of the reduction reactions

Initial Compound	Product	Yield (%)	Reaction Time (min)
		82.9	1
		87	1
		86	12
		80.9	8
		90.7	1–2
		88	6
		76	2
		93	1
		85	5

1. GİRİŞ

Kimyasal sembolü B olan bor, periyodik cetvelde IIIA grubunun metal olmayan tek elementidir. Bor yeryüzünde toprak, kayalar, suda çok az miktarlarda bulunmaktadır. Borun oksijene karlı olan yüksek ilgisi nedeniyle doğada serbest olara değil oksijen bileşikleri halinde bulunur. Bor oksijen ile kuvvetli kovalent bağlar oluşturarak düzlem üçgen BO_3 gruplarını veya tetrahedral BO_4gruplarını oluşturur. Bu grupların birbirleri ile oksijeni ortak kullanarak gerçekleştirdikleri bağlanmalar sonucu değişik zincir, kafes, halka veya ağ yapıları oluşur. Genel olarak bor içeren minerallere boratlar denilmektedir. Doğada 200'den fazla bor minerali bulunmaktadır. Bu bor mineralleri bileşiminde bulunan alkali veya toprak alkali elementlerin oranlarına, kristal yapılarına ve içerdikleri su miktarlarına göre değişik isimler alır [1].

Bor dünyada en yaygın kullanım alanına sahip elementlerin başında gelmektedir. Bor minerallerinin ve bor ürünlerinin kullanım alanları giderek çeşitlenmektedir. Borosilikat veya özel camlarda borik asit ve boraks birlikte kullanılır. Camların genleşme katsayılarını düşürür. Ayrıca camın yansıtma özelliğini, çizilmeye ve asit etkisine karşı dayanıklılığını arttırır. Seramik yapımında kullanılan boraks, sırların akışkanlığını ve olgunlaşma ısısını düşürüp, parlaklığını arttırır.

Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve yumuşatıcı etkileri nedeniyle boraks dekahidrat ve beyazlaştırıcı özelliğini arttırmak için deterjanlara sodyumperborat karıştırılır.

Toprağın bor içeriğinin düşük olduğu durumlarda bitki türüne göre boraks gübrelere katılmaktadır. Öte yandan bol miktarda kullanıldığında bitkiyi yok edici etki gösterir. Borkarbür ve bornitrür döküm kalıpları çeperlerinde yüksek sıcaklığa dayanıklı malzeme olarak, sürtünme elemanlarında ise aşınıma dayanımı nedeniyle kullanılmaktadır. Bor karbürün aşınmaya karşı dayanımı fazla, özgül ağırlığı ise düşüktür. Bu nedenle uçak ve askeri araçlarda seramik zırh, fırın duvarlarında kaplama malzemesi ve nükleer santrallerde radyoaktiviteye karşı maske olarak kullanılmaktadır [2].

Katalizör olarak borklorür, silis üretiminde; borflorür, polimerizasyon, esterleşme ve alkalileşme gibi organik reaksiyonların hızlandırılmasında kullanılmaktadır. Borun organik bir bileşiği benzini temizlemek ve erken ateşlemeyi önlemek için benzine katılmaktadır. Diboran, pentaboran, dekaboran gibi hidrojenle olan bileşiklerinin ve alkil boranların jet ve roket yakıtı olarak kullanımı olasıdır. Ekzost gazının zehirli etkisi önlenebildiği takdirde, bor hidrürler gelecekte petrolün yerine geçebilir [3].

Kimya sanayinde; elektrolit işlemlerde, banyo çözeltilerinde, petrol boyalarında, yapıştırıcılarda, mürekkep üretiminde bor kullanılmaktadır. Yapılarında bor bulunan katalizörlerin ve bazı kimyasalların üretiminde bor vazgeçilmez bir elementtir. Borla gerçekleştirilen indirgenmelerde kullanılan ajanlardan biri de sodyum borhidrürdür. Sodyum borhidrür ılımlı, ucuz ve indirgenme prosesleri için uygulama alanı geniş bir kimyasaldır. Özellikle aldehit ve ketonların alkollerine, imin ve iminyum tuzlarının protik çözücülerde aminlerine indirgenmelerinde kullanılır. Karboksilik asitler, esterler, amidler ve nitriller sodyum borhidrüre karşı direnç gösterirler. Sodyum borhidrürür reaktivitesi, reaksiyon ortamına çeşitli kimyasalların eklenmesiyle arttırılabilir [4]. Sodyum borhidrürün indirgenme ajanı olarak kullanımı dışında metal yüzeylerin temizlenmesinde de kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca sodyum borhidrür özel kimyasalların saflaştırılmasında ve kâğıt hamurunun beyazlaştırılmasında kullanılmaktadır.

Tıp alanında bor ürünlerinin kullanım aralığı oldukça geniştir. Bor ürünleri özellikle ostreopoz tedavilerinde, psikiyatride, kemik gelişimi ve artiritte kullanılmaktadır. Borun kullanıldığı diğer bir tıp alanı da çeşitli kanser türlerinin tedavisinde kullanılan BNCT olarak isimlendirilen yöntemdir. Hedeflenen kanserli hücrelere radyasyona karşı seçici karakter taşıyan B-10 izotopu üzerinden ölümcül dozdaki radyasyon sunulur. Fizyon reaksiyonu ile açığa çıkan enerji kanserli hücrenin ölümüne neden olur. Böylece kanser tedavisi gerçekleştirilir [5].

Oldukça yaygın kullanım alanlarına sahip olması nedeniyle bor bileşikleri bu yüzyıla damgasını vuracak değerdedir. Türkiye bu önemli maddenin %63'üne sahipken diğer bir ülke olan ABD ise ancak %9'una sahiptir. Dünyadaki en önemli bor üreticileri Eti Holding A.Ş. ve US Borax Inc.'dir. Dünyanın en büyük ve en kaliteli bor rezervlerine sahip olan Türkiye satılabilir bor madeni üretiminin %80-85'ini, rafine bor ürünleri üretiminin ise %60-70'ini ihraç etmektedir. Ancak pazarlama alanında US Borax dünyada tekel durumundadır. Bor pazarının parasal bazda %65-70'ine

sahiptir. Bunun nedenlerinden biri ham bor ürünleri yerine sadece işlenmiş bor ürünlerini satmasıdır. Bunun dışında güçlü pazarlama ağı ve pazarlama gücü ile pazar yapısını şekillendirmektedir. Bu durumun tersine çevrilmesi, Türkiye'nin bor pazarından elde ettiği payın artırılması için bor ile ilgili olarak uzun vadeli stratejik bir plan hazırlanmalı ve uygulanmalıdır. Bu strateji; pazarlama alanında rekabet gücünün arttırılmasını, nihai ürün üretimi ve satışına ağırlık verilmesini ve borun gelecekteki kullanım alanlarına ilişkin teknolojilerin geliştirilmesini, pazarlama ağının kuvvetlendirilmesini ve dağıtım kanallarının oluşturulmasını içermelidir [6].

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Bor Elementi

Bor, periyodik cetvelin IIIA grubunun metal olmayan tek elementidir. Bor elementi, kütle numaraları 11 ve 12 olan iki kararlı izotoptan oluşur. Bor yararlı termal ve mekanik özelliklere sahiptir. Ergime noktası 2300^{o}C olan bor, elmasa yakın sertliğe sahiptir [7]. Bor trivalent bir atomdur, diğer elementlere bağladığında elektron noksanlığı ile tanınmaktadır. Küçük kovalent yarıçaplıdır ve sp^2 hibritleşmesine eğilimlidir. Bor elementi yüksek kimyasal reaktiviteye sahip olduğundan diğer elementlerle kolay ve çok sayıda bileşik oluşturur [8].

2.2 Doğada Bulunurluğu

Doğada az bulunan bor yer kabuğunda ortalama 10 ppm civarındadır. Çeşitli kayalarda bu oran değişmektedir. Bor uçucu olduğundan magma etkinliğinin, gaz, buhar ve sıcak çözeltilerin egemen olduğu pegmatitik, pnömalotik ve hidrotermal evrelerinde bulunur ve bu evreler öz mineralleri yapar. Ekonomik bor yatakları başkalaşım ve dış döngü yataklarıdır. Bu yatakların en önemlisi karasal volkanik fasiyenin egemen olduğu bölgelerdeki göllerde gelişen çökel yataklarıdır. Ülkemiz borat yatakları bu yapıdadır. Başkalaşım yatakları borasilikat türü yataklardır veya yaşlı karasal boratlı yataklardır. Çin'de bulunan yataklar bu türdendir. Ekonomik bir yatak oluşumu için 6000 – 35 000 kez zenginleştirilmelidir [3]**.**

Bor suda yüksek çözünürlük gösterdiğinden, bor döngüsü için sıvıların incelenmesi önemlidir. Suda bulunan temel bor türleri, 3 koordinasyonlu $B(OH)_3^0$ ve 4 koordinasyonlu $B(OH)_4^-$'dir. Bunların oranı pH'taki değişimden etkilenir. Alkali koşullarda borat türü baskınken; asidik, nötral yakın alkalin akışkanlarda her iki tür de bulunmaktadır. Bor okyanuslarda, klorür ve halojenürlerin miktarına yakın miktarda bulunur. Atmosferik borun kaynakları; buharlaşma, orman yangını, tarımsal yangınlar, endüstriyel emisyonlar, yakıt emisyonları ve bölgesel maden

çalışmalarıdır. Havadaki bor konsantrasyonu; okyanus üzerinde, kıtalar üzerindekinden daha fazladır [9].

Bor; karbon ve silisyum elementlerine benzerliği en fazla ve oksijene karşı afinitesi en yüksek olan elementtir. Borun bu yüksek kimyasal reaktivitesi diğer elementlerle çok sayıda ve çeşitte bileşik oluşturmasına neden olur. Bundan dolayı doğada 200'den fazla bor minerali mevcuttur. Bor minerallerinin içeriği 1770'lerde bulunmuş olmakla birlikte, güvenilir analizleri 100 yıl sonrasına kadar sır olarak kalmıştır. Bor mineralleri; üç florürü dışında borun sadece oksijene ya da hidrosile trigonal ya da tetragonal olarak bağlandığı oksijen bileşikleridir.

İlk yükseltgenme potansiyeli 8.296eV gibi çok yüksek bir değer olduğundan, borun kristal kimyasında elektron vermesinin veya katyon oluşturmasının hiçbir etkisi yoktur. Daha çok kovalent oluşumu önem taşır. Bor mineralleri borat ve borosilikatlar olmak üzere iki ana sınıfa ayrılır.

Bor mineralleri bileşiminde bulunan alkali ve toprak alkali elementlerin oranına, kristal yapılarına ve içerdikleri su miktarına göre değişik isimler alırlar. 200'den fazla bor mineralinden sadece birkaçı ekonomik değere sahiptir. Bu mineraller tinkal, kolemanit ve üleksittir [10].

2.3 Bor Kimyasının Tarihsel Gelişimi

İnsanlık tarihinin en eski zamanlarından bu yana bor bileşikleri çeşitli amaçlarla kullanılmıştır. Eski Mısırda ölülerin mumyalanması için en değerli madde borakstı. Boraks eski dünyada altın işletmeciliği ve sert cam üretiminde kullanılırdı. Çinliler M.Ö 800 yıllarında porselen cilasını borakstan üretirlerdi. Babilliler kaynak işlerinde boraksı kullanırlardı. Roma İmparatorluğu döneminde dekoratif taş olarak "tourmalin" tercih edilirdi [11].

Bor kimyasının ilk keşiflerinden biri borik asidin eldesidir. Borik asit ilk defa 1702 yılında Wilhelm Homberg tarafından, demir sülfatın boraks mineraliyle verdiği reaksiyon sonucunda elde edilmiştir. Elementer bor ilk defa 1808 yılında Fransa'da Gay-Lussac ve Thenard; İngiltere'de Sir Humprey Davy tarafından aynı dönemde izole edilmiştir. Gay-Lussac ve Thenard bu elemente "bore" adını vermişlerdir. "Bore" zamanla Avrupa dillerinde bor ismine dönüşmüştür.

Bor kimyası 1912 yılında Stack ve Nessenz'in yayınladığı çalışmalarla zenginleşmiştir. Bu çalışmalar borhidrür bileşikleri sınıfının diboran, tetraboran, dekaboran, pentaboran gibi ilk üyelerinin sentez ve tanınmasını içermektedir [12]. Modern boran kimyası, 1940'larda yüksek enerjili yakıt alanında kullanımlarıyla başlamıştır. Teknolojik açıdan önemli boranların, metallerin tetrahidroboratların ve türevlerinin sentezleri için endüstriyel metotlar geliştirilmiştir [13]. 1950'den 1970'lere kadar karboranlar metal-bor kümeleri, boran ligandlı metal kompleksler gibi yeni bileşik sınıfların keşfi gerçekleştirilmiştir [14].

2.4 Bor Bileşiklerinin Başlıca Kullanım Alanları

Bor madeni çok özel kimyasal karakteristik özellikleri nedeni ile bugün hammadde, rafine ve nihai ürün şeklinde alternatifi olmaksızın 250'yi aşkın kullanım alanına sahip bulunmaktadır. Bor, ilave edildiği malzemenin katma değerini olağanüstü derecede yükseltmektedir.

Dünyada üretilen bor cevherlerinin hemen hemen tamamı bir zenginleştirme işleminden sonra ya parça ya da öğütülmüş konsantre halinde kullanılır. Bu ürünler ham bor ürünleri olarak isimlendirilir. Tablo 2.1'de ham bor ürünlerinin mineral yapısı ve üretildikleri yerler verilmiştir.

Tablo 2.1: Ham bor ürünleri

Ürün Adı	Formülü	Bulunduğu Yer
Tinkal Konsantre	$Na_2B_4O_7\ 10H_2O$	Türkiye, ABD, Arjantin
Üleksit Konsantre	$NaCaB_5O_9\ 5H_2O$	Türkiye, ABD, Arjantin
Kolemanit Konsantre	$Ca_2B_6O_{11}\ 5H_2O$	Türkiye, ABD, Arjantin
Hidroborasit Konsantre	$CaMgB_6O_{11}\ 6H_20$	Türkiye, ABD, Arjantin, Şili
Szaybelit Konsantre	$MgBO_2(OH)$	Kazakistan, Çin, BDT

Ham Bor ürünlerinin büyük miktarı rafine bor ürünleri üretiminde kullanılmaktadır. Bunun dışında ham bor ürünleri; cam sanayinde, metalurjide, tekstilde ve nükleer alanlarda kullanılmaktadır. Rafine bor ürünleri borun en çok tüketildiği türevleridir.

Rafine bor ürünlerinin ve ham bor ürünlerinin kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır.

Uç ürünler, ileri teknoloji gerektiren yöntemler ile ham ve rafine bor ürünlerinden üretilirler. En çok üretilen uç ürünler; elementel bor, bor karbür, bor nitrür ve bor alaşımlarıdır [15].

2.4.1 Seramik Sanayi:

Seramik karo kaplama, süs ve sofra malzemeleri üreticilerinin üretimlerindeki kullandıkları sır'ın ana maddesi frittir ve maliyette çok önemli bir etkendir. Fritte kullanılan bor mineralleri kolemanit, üleksit ve tinkaldir ve ürünlerin bağlayıcılık özelliklerini ve sırın camsı görünümünü geliştirir. Bunun yanı sıra yüzeyde oluşacak çatlama gibi yüzey hatalarını engeller. Seramikte kullanılan boraks, sırların akışkanlığını ve olgunlaşma ısısını düşürücü parlaklığını arttırır, seramiğe koyu ve parlak renk kazandırır. Bu sektör Türkiye'nin en çok bor tükettiği alanlardan biridir [16].

Bor (B_4C, BN, TiB_2, ZrB_2); borlu seramiklerde esas maddedir. Bor karbür teorik olarak %78,3 bor içermektedir. Ergime noktası 2450°C olan bor, siyah ve koyu gri renktedir. Bor karbür elmas ve kübik bor nitrürden sonra üçüncü en sert malzemedir. Yüksek ergime sıcaklığı, yüksek sertlik, düşük yoğunluk, kimyasal maddelere karşı direnç, yüksek nötron absorblama yeteneğine sahip olma ve üstün mekanik özellikleri nedeniyle önemli bir mühendislik seramiğidir. Borkarbür seramiklerin şekillendirilmesinde sıcak presleme, basınçsız sinterleme yöntemleri kullanılmaktadır. Borkarbür, fiziksel özellklerine bağlı olarak sertliği çok yüksek olduğu için teknik seramikler gibi sert malzemelerin taşlanma ve parlatılmasında kullanılır. Uçak ve askeri araçlarda seramik zırh olarak kullanılır [17].

2.4.2 Cam Sanayi Ve Cam Elyafı (Fiberglass)

Borun %40'ı cam ve cam elyafı sanayinde tüketilmektedir. Cam üretiminde kullanılan bor; camın termal genleşme katsayısını ve ergimiş ortamın viskozitesini düşürür. Hammaddenin ergime noktasını alçaltır. Böylece enerji tüketimi ve üretim maliyeti azalır. Camın yansıtma özelliğini, çizilme ve asit etkisine karşı

dayanıklılığını arttırır. Camın hem parlaklık ve saydamlığı hem de dayanıklılığını arttırır [2].

Her türlü yalıtımdan bilişim sektörüne kadar çok çeşitli alanlarda kullanılan cam elyafının ana maddesi bordur. Cam elyafına bor katıldığında elyafın oluşum sıcaklığın düşürür. Cam liflerinin dayanıklılığını ve neme karşı direncini yükseltir. Böylece liflerin sıkıştırılabilme özelliğini geliştirerek daha etkin taşınma ve depolama alanı sağlar. Daha etkin cam elyaflarının üretimi ile enerji tasarrufu sağlanır [18].

Cam yünü, tekstil kalite, yalıtım cam yünü ve diğer cam ürünleri üretiminde borun yerine kullanılabilecek ciddi bir rakibi yoktur. Enerji birim maliyeti yükseldikçe özellikle yapılarda ısı kaçaklarını engellemek için, yalıtıcı malzemelerin kullanımı artacaktır.

2.4.3 Sabun Ve Deterjan Sanayi

Deterjan gibi temizlik ürünlerinin üretiminde önemli ölçüde bor tüketilir. Sabun ve deterjanlara mikrop öldürücü ve yumuşatıcı etkisiyle %10 oranında boraks dekahidrat ve beyazlatıcı özelliğini arttırmak için deterjanlara %15-20 oranında sodyum perborat ilave edilir [2]. İnorganik peroksit kimyasallarında biri olan sodyum perborat monohidrat güçlü oksidasyon gerektiren kullanım alanlarında tüketilir. Deterjan bulaşığının ömrünü kısalttığını ve su tüketimini azalttığından gelişen çevre bilinci ile birlikte deterjan üretiminde monohidrat giderek önem kazanmaktadır. Temel özellikleri; düşük yıkama sıcaklıklarındaki yıkama tozlarının çözünmesini kolaylaştırır ve lekeleri kumaşı yıpratmadan çıkarır. Antibakteriyel özelliği ile hijyenik temizleme sağlar. Makinelerdeki çeliğin aşınmasın önler [19].

2.4.4 Metalurji Sanayi

Bor makine/metalurji sanayinde demir esaslı maddelerden yapılan makine parçalarında alaşım elemanı olarak ya da bu elemanların aşınmaya, yüzey basıncına, korozyona karşı dirençli olması için yüzeylerinin sertleştirilmesinde kullanılır [20]. Kolemanitin, demir ve çelik endüstrisinde flouridin yerine kullanılmaya başlamasıyla çevre kirlenmesinde etkin flor gazı çıkışı önlenmiştir. Kolemanit Li_2O'ten sonra silikatların erime noktasını en çok düşüren katkı maddesi olduğundan üretim süresini ve maliyeti düşürmektedir. Bunların yanı sıra curufun denetimini kolaylaştırır [21].

Borun yüksek oranda bulunduğu çelik, nükleer reaktör yapılarında gerekli olan nötron siperi aparatı ve reaktör kontrol çubuklarında kullanılır.

Bor elementi tek başına kullanılamaz, karbür(BC_4) veya borikasidin aktivatör maddelerinin karışımı kullanılır. Demir ve demir dışı birçok alaşım ile sinterkarbür ve seramik malzemelere uygulanabilen termokimyasal bir işlem olan borlamanın diğer yüzeyi sertleştirme yöntemlerinden üstünlükleri vardır [22]. Borlamayla elde edilen yüzey tabakası oldukça sert, sürtünme katsayısı ise oldukça düşüktür. Asit ve bazların oluşturacakları korozyona ve yüksek sıcaklık korozyonuna direnç gösterir [23].

Erozyon aşınmasına maruz kalan parçaları borlamak suretiyle aşınma dirençleri arttırılabilir. Kum püskürtme nozullarının borlanması sonucu bu parçaların kullanım ömürlerinin 20 kat arttığı bildirilmiştir [24].

Borun geçiş metallerinden olan demir nikel ve kobalt ile yapmış olduğu alaşımlar çeliğin borlanmasında ve bor esaslı amorf malzeme üretiminde kullanılır [25]. Borlu amorf çekirdekler, çekirdek kaybı çok düşük malzemelerdir. Bu malzemelerin kobalt ve nikelli bor alaşımları yüksek frekanslı trafo çekirdeklerinde kullanılır. Saç kılı inceliğindeki amorf teller EKG cihazlarının sensorları için imal edilmektedir [26].

Zımparalama ve cilalama işlemlerinde, granit ve mermer sanayinde metallerin işlenmesinde bor nitrür kullanılmaktadır. Bor nitrür iyi kimyasal, elektrik ve termal özelliklere sahip olan, kristal yapısı karbonun kristal yapısına benzeyen bir maddedir. Tabakalı hekzagonal yapıya sahip olan grafite çok benzer ve yüksek sıcaklıkta yağlama malzemesi olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Kübik bornitrür, elmasa yakın sertlikte mükemmel bir malzemedir. Bu yüzden sert demir veya nikel içeren metallerin işlenmesinde reaktivitenin de az olması nedeniyle tercih edilir. Mühendislik malzemelerinde elmasa göre daha kullanışlıdır. Uçak ve askeri araçlarda seramik zırh, fırın duvarlarında kaplama malzemesi ve nükleer santrallerde radyoaktiviteye karşı maske olarak kullanılmaktadır [27].

Makine sanayi için borlu kompozitler ürün kalitesinin ve çeşidinin arttırılması için önemlidir. Al ve Mg'un bor lifleri ile güçlendirilmeleri ile elde edilen kompozitler oldukça yüksek basınca dayanabilirler. Karbon liflerden daha pahalı olan bu lifler Ti ve Tungsten tel üzerine bor buharı birikimiyle elde edilirler. Bu lifler F-16 savaş

uçağında %2,1; F-18 savaş uçağında %10 kadar ve uzay araçlarında kullanılmaktadır [28].

2.4.5 Tarım Sektörü Ve Tekstilde

Ağaç uygulamalarında kullanılan suda çözünen boratların önemli özellikleri bulunmaktadır. Mantar ve böceklere karşı korumada etkindirler. Daha yüksek dozlarda kullanıldıklarında yangın geciktirici özellik gösterirler. Ucuz ve çalışması kolay maddelerdir. Memeliler için zehirli değillerdir, çevre kirliliğine neden olmazlar [29]. Kullanım amacına göre kullanılacak borat miktarları farklılık gösterir. Seyreltik bor bileşiklerinin çözeltileri yangın geciktirmede gerekli olan miktarı sağlayamaz [30].

Bitki tohumlarındaki borat miktarı belli bir miktarın altına düştüğünde tohumlar gelişimlerini sürdüremezler. Borun generatif organlara yeterli düzeyde bulunması verimlilik açısından gereklidir ve hatta bor noksanlığı görülmeyen meyve ağaçlarında bile dışsal bor takviyesi çeşitli meyve türlerinde verimi arttırır. Bor noksanlığında hücre uzaması durmakta, RNA sentezlenmemekte, genç yapraklardaki protein miktarı azalmaktadır. Bor, hücre bölünmesini ve nükleik asit sentezlenmesini arttırarak meyve tutumunu olumlu yönde etkilemektedir. Bu yüzden tarımda, bitki türüne göre değişen miktarlarda borat bileşenlerini içeren gübreler kullanılmaktadır**.** Ancak belli bir miktarın üzerinde borat kullanımı bitkilerin ölümü ile sonuçlanır [31].

Bor elementi ağaç malzemeyi zararlılara karşı korumak amacıyla ilk kez 1913'te Alman bilim adamı Wolmen tarafından geliştirilen krom-bor bileşimleri halinde uygulanmıştır [32]. Bor bileşikleri zemin ile temas durumlarında ve sulu yerlerde kolay bir şekilde yıkandıkları halde, yalnız başlarına kullanıldıklarında bile odun korumada etkili olabilmektedir. Bu durumda, sodyum tetraborat dekahidrat (boraks) ($Na_2B_4O_7\ 10H_2O$) ve borik asit (H_3BO_3) bileşimleri halinde kullanılmalıdır. Borlu bileşiklerin çözünürlüklerini azaltmak amacıyla boraks ve borik asit ile muamele edilen ağaç malzemeleri buharlı ısıtma ile belli yoğunluk derecelerine kadar preslendiklerinde odun içerisinde çözünmeleri azaltılabilmiştir [33].

Bor bileşikleri tarım sektöründe ve tekstilde borik asit ve boratlar kullanılmaktadır. Borik asit ve boratlar selülozik maddelerin ateşe dayanıklılığını sağlar, tutuşma

sıcaklığına gelmeden selülozdaki su moleküllerini uzaklaştırırlar ve oluşan kömürün yüzeyini kaplayarak daha fazla yanmalarını engeller. Borlu bileşiklerle su itici maddeler (SİM)'den kaynaklanan yanmayı arttırıcı etkinin belli ölçüde borlu maddelerle engellendiği tespit edilmiştir. Bu özellikleri nedeniyle borlu bileşikler yanmayan kumaş yapımında da oldukça fazla kullanılırlar. Çinko boratlar; yanmaya dayanıklı plastik ve kablo yapımında da kullanılırlar [34].

2.4.6 Enerji Sektörü

Bor belli koşullar altında aşırı derecede yanıcılık özellik göstererek gaz emisyonunun olmadığı ekzotermik bir reaksiyon verir. Boranlar, petrol türevlerinden daha yüksek patlama ısısına sahip olduğundan 1950'li yıllardan bu yana sanayileşmiş ülkelerde borun alternatif bir yakıt olarak kullanılması üzerine çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Boranlar jet yakıtı olarak kullanılmaktadır. 1960'lı yıllarda ABD'de başlatılan " Zip Yakıtları Projesi" çerçevesinde pentaboran ve etilboran olarak isimlendirilen bor katkılı yakıt kullanılarak hızları ve uçuş mesafeleri arttırılmıştır. Bugün ABD'de kullanılan ileri teknoloji ürünlerin tamamı bu projenin ürünü olup uçakların ve füzelerin önemli bölümünde bor katkılı yakıtlar kullanılmaktadır. Avrupa Uzay Ajansı da bor ve borlu yakıtlar üzerinde çalışma yapmaktadır. Uzaya fırlatılan Ariane roketlerinde de borlu yakıtlar kullanılmaktadır [35].

Hidrojen, yanma enerjisi aynı ağırlıktaki benzinden 2,75 kat daha fazla olan, zehirli etkisi bulunmayan, yüksek alevlenme ısısına sahip bir yakıttır. Yanma ürünü olarak su buharı salınımı nedeniyle çevre dostu olan alternatif bir yakıttır [36]. H_2 gazı, içten yanmalı motorlarda direkt ya da proton değiştirme membran ya da yakıt pillerinde elektrokimyasal olarak yükseltgendiğinde elektrik enerjisiyle birlikte doğa dostu zehirsiz yan ürünler oluşur. Hidrojenin alevlenme hızı yüksektir, hafif olması ve elektrikten daha iyi depolanabilir oluşu gibi nedenlerle en birinci alternatif yakıt olması sonucunu doğurmuştur. Hidrojen yakıtlı motorlar ve araçların tasarımı ve teknolojisi geliştirme çalışmaları sürdürülmektedir [37].

H_2 gazını yakıt olarak kullanılmasında karşılaşılan en büyük zorluk H_2 gazının büyük miktarlarda etkin ve güvenli bir şekilde depolanamamasıdır. Depolamada kullanılan yöntemlerden biri; metal hidrür şeklinde depolamadır. Metal hidrür depolama sisteminde yakıt tankında hidrojen gazı metal alaşımla bileşik oluşturarak depolanması ve ısıtma sonra hidrojenin serbest kalması prensibine dayanır [38].

Borun hidrojenli yakıt sisteminde hidrojen üreten bir yakıt olarak kullanıldığı sistemler geliştirilmektedir. Çalışması, $NaBH_4$ alkali çözeltisinin basit bir yöntemle H_2'nin direkt üretimini bildirmektedir. $NaBH_4$ çözeltisi katalizör ile etkinleştiğinde suda çözünebilen sodyum metaborat ($NaBO_4$) ve H_2 gazı oluşur.

$$NaBH_4 + 2H_2O \xrightarrow{katalizör} 4H_2 + NaBO_4 + Isı(300kj) \quad (2.1)$$

Çözeltinin pH'ından düşükse katalizöre gerek kalmadan bu reaksiyon gerçekleşir. $NaBH_4$'ün raf ömrünü uzatmak için alkalin çözeltisine NaOH eklenir. Katalizör olmadığında yeterli miktarda H_2 gazı üretilemez. Bu reaksiyon kütle temelinde verimli bir reaksiyondur. Oluşan 4 mol H_2 gazının yarısı $NaBH_4$'den diğer yarısı H_2O'dan gelmektedir.

Bu reaksiyon tamamen inorganiktir, kükürt içermez. Bu nedenle karbonmonoksit ve aromatik yan ürünler üretilmez. Üretilen H_2 gazı daha fazla saflaştırmaya ihtiyaç duyulmadan PEM yakıt pillerinde kullanılabilir. Bu reaksiyon; sıkıştırmadan veya su, asit ve ısı ilave etmeden 0°C'de bile H_2 gazı üretilebilir. Diğer H_2 gazı üreten kimyasal metotlara göre daha kontrollü bir şekilde H_2 gazı üretilir.

Bu çalışma verilerine paralel olarak Millenium Cell firması tarafından geliştirilen saf hidrojen üretim sistemi "Hydrogen on Demand" ile geniş aralıktaki güç ihtiyaçlarını giderebilmektedir [39].

$NaBH_4$ çözeltisi aylarca havada kararklı kalır ve alev almaz. Gaz üretimi sadece belirli katalizörlerin varlığında gerçekleştiğinden hidrojen üretimi kolayca kontrol edilebilir. Reaksiyon ürünleri zehirsizdir ve yeniden kullanılabilir. Depolanma verimleri oldukça yüksektir. Bu sistemin diğer bir avantajı benzin için mevcut altyapı ile uyumlu olmasıdır [40].

Borun yanma özellikleri araştırmacıları borun yakıt olarak kullanıldığı çalışmalara yönlendirmiştir. Cowan, borun doğrudan araç yakıtı olarak kullanıldığı farklı ve yeni bir sistem geliştirilmiştir. Sistemin girdisi saf bor ve saf oksijendir. Oda sıcaklığında yanma ve patlama özelliği olmayan bor, oksijenle ¾ oranında karışım haline getirilerek basınca maruz kaldığında patlamakta ve içten yanmalı motorlarda istenen itme kuvvetini sağlamaktadır. Sistemin çalışması sırasında meydana gelen kimyasal reaksiyon aşağıda verilmiştir.

$$B_{(katı)} + \tfrac{3}{4} O_2 \rightleftarrows \tfrac{1}{2} B_2O_{3(camsı)} \Delta G = 590,76\, kj/mol \quad (2.2)$$

Saf bor kolayca elde edilebilirken saf oksijen aracın önüne yerleştirilecek gümüş filtrelerin havada bulunan %21 oranındaki oksijeni filtre etmesi ile elde edilecektir. Sistem atığı diborantrioksit bor santrallerinde yeniden saflaştırılarak geri kazanılabilir.

Kimyasal denklemimizden de görülebileceği üzere yanma sonrası gaz emisyonu olmamaktadır. Camsı yan ürün $200^{\circ}C$ altında katılaşmaktadır. Bu atık preslenerek külçeler halinde saklanabilir. Bor yakıtı inflak etmez, kıvılcım veya ateşle tutuşma ihtimali yoktur. Bu nedenlerle bor güvenli bir yakıttır. Nakli diğer yakıtlara göre güvenlik riski de taşımazlar [41].

Bazı bor esaslı bileşiklerden elektrooksidasyona dayanan işlemlerle direkt olarak elektrik elde edilmesiyle ilgili patentler alınmıştır. Borhidrür anyonu için kimyasal reaksiyon;

$$BH_4^- + 8OH^- \longrightarrow BO_2^- + 6H_2O + 8e^- \quad (2.3)$$

şeklinde gerçekleşir. Denklemin sağında gözüken 8 elektron dış devreye doğru ilerle ve elektrik akımı oluşturur. Hava katot olarak davranır.

Hava katot olduğunda gerçekleşen reaksiyon şu şekildedir;

$$8e^- + 4H_2O + 2O_2 \longrightarrow 8OH^- \quad (2.4)$$

Toplam reaksiyon şu şekilde yazılabilir.

$$BH_4^- + 2O_2 \longrightarrow BO_2^- + 2H_2O \quad (2.5)$$

Negatif yüklü borhidrür ve boratın tamamı sodyum(Na^+) katyonları ile dengelenir.

$$NaBH_4 + 2O_2 \longrightarrow NaBO_2 + 2H_2O \quad (2.6)$$

Son olarak gelişen bu reaksiyon oldukça enerjiktir. Bileşenlerin hepsi oldukça hafiftir.

Millenium Cell tarafından araştırılan diğer bir akü tipi, borit bileşiklerinden oluşmaktadır. Titanyumdiborür (TiB_2), hava oksijeni ile birleştirildiğinde;

$$2TiB_2 + 5O_2 \longrightarrow 2TiO_2 + 2B_2O_3 \quad (2.7)$$

Reaksiyonu gerçekleşir. Bu borür akünün diğer akülerle serbest enerjileri karşılaştırıldığında bor bazlı akülerin çinko akülerden daha güçlü olduğu anlaşılmaktadır [42].

Bor hidrür akü elektrik depolarken borhidrür yakıt pili elektrik üretir. Elektrik üreten patenti Millenium Cell'e ait olan borhidrür yakıt pilinde elektrokimyasal reaksiyon ile sodyum borhidrür sodyum borata yükseltgenir. Yakıt piline, sodyum borhidrür beslendikçe Denklem 2.6'daki reaksiyon ile elektrik üretimi devam eder.

Proton değişim membran yakıt pili kimyasına göre borhidrür akü kimyasının üstünlüğü aynı miktardaki yakıttan daha çok enerji eldesinin mümkün olmasıdır. Ayrıca yakıt pili yeniden doldurulabilir ve kullanılabilir [39].

2.4.7 Bor Nötron Yakalama Terapisi (BNCT)

BNCT çok çeşitli kanser türlerinin kemoradyoterapitik tedavisini sağlar. Hedef hücrelere ölümcül radyasyon dozları, kanser hücrelerinde radyasyona hassas B-10 yoluyla iletilir. B-10 içeren ilaçlar geleneksel metotlarla hastaya verilir. İlacın seçici olarak hedef hücre populasyonu tarafından alınması, plazma ve ekstravaskuler bileşenleri tarafından temizlenmesi için gerekli olan süre geçtikten sonra termal yada epitermal nötron alımına mahruz bırakılır. Nötron kaynağının cinsi önemsenmeksizin, düşük enerjili nötronların B-10 tarafından absorplanması ile fizyon reaksiyonu; α partikülü, lityum çekirdeği ve gama ışını toplam 2,8 meV enerji üretecek şekilde gerçekleşir.

$$^{10}B + {}^{1}n(0,025eV) \longrightarrow {}^{7}Li + {}^{4}He + 2,8MeV \qquad (2.8)$$

Orijinal hücre içinde fizyon fragmanları enerjilerini depolarlar. Bunun sonucu olarak DNA çift sarmal bağlantılarının koparılmasıyla hücre ölümü gerçekleşir. İnsan dokusunda bulunan hiçbir element (C,H,N,O vs)B-10'la aynı etkinlikte düşük enerjili nötronları absorplayamaz. Bu nedenle BNCT'nin seçiciliği, yapılarında B-10 içeren ilaçların üretimine bağlıdır [5].

Tümör hücrelerine seçiciliği normal hücrelere göre yüksek olan bileşiklerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu bileşiklerin doku hücrelerindeki konsantrasyonu 10^9 bor atom olmalıdır. Böylece tedavi için gerekli doz olan 30 miligram bor 1 gram tümöre iletilebilir. Gerekli olan bor-10miktarının hücrelere taşınabilmesi için nükleosid, şeker ve yağ gibi biyolojik olarak tümör seçici organik türlerin karbonlara

bağlanması sağlanmıştır [43]. Bu amaçla tümör nükleik asidi ile etkileşebilecek bor içeren nükleosidler geliştirilmektedir. Bor içeren nükleosit hücre içine etkin bir şekilde iletilmeli, mono-, di ve trifosfatlarına dönüştürülerek DNA polimerazın etkisiyle nükleik aside bağlanmalıdır. Karboranil türünün nükleosid ile işbirliği bor içeriğini boranik asit analoglarına oranla onlarca kat arttırır. Ayrıca bu etkileşim bileşiğin lipofilitesini de arttırmaktadır [44].

1958'de Synder, borun tümörlere yerleştirilmesinde metabolik bir mekanizmanın olası kullanımını işaret ederek p-boranofenilalenin (BPA) bileşiğini sentezlemiştir. BNCT için gerekli olan bor yüklemesini, her melanomada bulunan aromatik aminoasit taşıyıcı sistemini kullanmayı düşünmüştür. Bu aktif taşıma türü hakkında çok az bilgi bulunmakla birlikte, fenil halkasının en küçük yapısal ihtiyaç olduğu anlaşılmaktadır. Bu sistem stereospesifiktir, yalnızca aromatik amino asidin (L) – enantiomerinin geçişine izin verir**.** Bundan sonraki çalışmalarda fenilalaninin borlanmış analoglarının kendisi ve aromatik amino asitlerinin oldukça lipofilik karboran içeren amino asitlerle değiştirildiği peptit türevlerinin kullanılmasıyla beyin hücrelerine ulaşımı ve etkileşimi arttırdığı anlaşılmıştır. Bu nedenle o- karboran içeren doğal olarak bulunmayan aminoasitler üretilmektedir [45].

Tümör hücrelerine gerekli miktarda bor iletiminin gerçekleştirilebilmesi için bileşik suda çözünebilmelidir ya da dekstrinlerle kompleksleşmeleri ile suda çözünür hale getirilmelidir. Bu ihtiyacı karşılamak için $B_{12}H_{11}{}^{2-}SH$ bileşiği sentezlenmiştir. Bileşikteki bor bağlanmış sülfür açilasyon ve alkilasyon reaksiyonları ile uygun bor içeren yeni bileşikler sentezlenmektedir [46].

Fenilalaninin aromatik fenil halkasının karboran kafesiyle değiştirilmesini öngören çeşitli araştırmalar bulunmaktadır. Böyle bir yapı karboranilalanin (Car) olarak bilinir. Car'ın kütlece %46,8'i bor iken boranofenilalanin'in (BPA) de bu oran sadece %5,2'dir. Böylece daha az konsantrasyonlardaki bileşikle daha fazla miktarda bor iletimi gerçekleştirilebilmektedir. İkozahedral karboran kafesi kimyasal bozunmalara dayanıklıdır ve termal nötron uygulanmadığı sürece hiçbir zehirli etki göstermez. Karboran kafesi ile fenil halkası bioizosteriktir [5].

Tüm dünyada BNCT klinik çalışmalarında kullanılacak bor ilaçları olarak keşfedilen Karboran kafesi sübstitüenti içeren biobor moleküllerinin hemen hemen tamamı Bor-10 atomu ile zenginleştirilmiş dekarborandan üretilir [47].

Bor iletimi için diğer bir yaklaşım; suda çözünürlüğü iyi olan lipozom içine keselenmiş boran anyonlarını içerir. Bu lipozomlar terapatik dozlarda borun tümörlere iletimini sağlar.

Yağda çözünen bor türlerinin, lipozomdaki fosfolipid çiftabaka zara gömülmesi, bor iletimi için diğer bir potansiyel metottur. Lipozamda tutulan bor, yağ kütlesinin ancak %5'ini oluşturur. Aynı lipozomal formülasyonda, hidrofilik ve lipofilik bor bileşiklerinin bir arada bulunması toplam bor dozunu oldukça arttırır. Temel yapısal özellik olarak; bor türlerini zarda yönlendirmek için polar hidrofilik bir baş ve çift tabaka içinde solvatasyonu sağlayacak uzun doymuş alkil zincirlerine ihtiyaç vardır. Yağ çift tabakasında daha etkin bir batmayı sağlayabilmek için iki hidrofobik alkil grubu taşıyan karboran anyonuna ihtiyaç vardır. Bu durum lipozoma negatif yük sağlar. Negatif yüklü lipozomların tümör seçiciliği arttırdığı bilinir. Bu yapıdaki lipozomlar hücrelere çok düşük enjeksiyon dozlarında oldukça yüksek bor iletimi sağlar [48].

2.5 Dünya Bor Sektörü Ve Türkiye Açısından Önemi

Bor dünyada en yaygın kullanım alanına sahip olan elementlerin başında gelmektedir. Bugün bor ürünleri birçok endüstri dalının ana hammaddesidir. Tüketim hızla artışı kadar, yeni kullanım alanlarının da günden güne ortaya çıkışı ve borun yakın gelecekte enerji depolama kaynağı olarak kullanılma olasılığı bu hammaddeyi diğerleri arasında ayrıcalıklı kılmaktadır.

2.5.1 Dünya Bor Rezervleri

Bor elementinin yer kabuğundaki dağılımı çok az olmasına karşın, belli ortamlardaki bor konsantrasyonlarının çok fazla orandaki artışı ekonomik bor yataklarının oluşumuyla sonuçlar.

Dünya bor rezervlerine ilişkin olarak farklı kaynaklar farklı rezerv miktarları açıklamaktadır. Dünya borat rezervlerine ve niteliklerine ilişkin bilgiler, çok değişken ve sağlıklı değildir. Dünyanın en önemli bor yatakları Türkiye, ABD, Rusya ve Çin' de bulunmaktadır [49].

Tablo 2.2'de görüldüğü gibi rezerv açısından bakıldığında B_2O_3 bazda 363 milyon ton görünür, 522 milyon ton muhtemel + mümkün olmak üzere toplam dünya bor

rezervi 885 milyon tondur. Dünya toplam bor rezervlerinde Türkiye'nin payı %64, görünür rezervde %62 olmaktadır. ABD ise 40 milyon ton görünür, 40 milyon ton muhtemel + mümkün rezervle dünya toplam bor rezervinin %9'una, görünür rezervinde %11'ine sahiptir.

Tablo 2.2: Dünya bor rezervleri ve kaynakları (milyon ton ve)

	Görünür Ekonomik Rezerv (x10^6 ton)	**Muhtemel Mümkün Rezerv (x10^6 ton)**	**Toplam Rezerv (x10^6 ton)**	**Toplam Rezervdeki Pay (%)**	**Rezerv Ömrü (yıl)**
Türkiye	224	339	563	64	389
ABD	40	40	80	9	55
Rusya	40	60	100	11	69
Çin	27	9	36	4	25
Şili	8	33	41	5	28
Bolivya	4	15	19	2	13
Peru	4	18	22	2	15
Arjantin	2	7	9	1	6
Kazakistan	14	1	15	2	10
Toplam	363	522	885	100	610

Mevcut dünya bor üretiminin değişmeyeceği varsayıldığında, Türkiye'deki mevcut bor rezervi, tüm dünya için tek başına 389 yıl süre ile yeterli olacaktır. Bu süre ikinci ve üçüncü büyük rezerve sahip ABD ve Rusya için 70 yıl civarındadır [50].

Bor minerallerinin bileşimsel ve yapısal özellikleri yataktan yatağa büyük oranda değişmektedir. Türkiye'nin bilinen borat yataklarının tümü Batı Anadolu'da yer almaktadır. Günümüze dek saptanmış olan borat yatakları, Marmara Denizi'nin güneyinde, doğu-batı doğrultusunda yaklaşık 300 km'lik ve kuzey-güney doğrultusunda ise 150 km'lik bir alan içinde Bigadiç, Sultançayırı, Kestelek, Emet ve Kırka bölgelerinde bulunmaktadır.

Ülkemizde yaygın olarak bulunan bor mineralleri; tinkal, kolemanit ve üleksittir. Tablo 2.3 incelendiğinde başlıca tinkal yatağının Kırka'da, kolemenit yataklarının Emet, Kestelek ve Bigadiç'te Bigadiç'te bulunduğu görülmektedir **[51].**

Tablo 2.3: Türkiye'nin bor mineralleri rezervleri

ÜRETİM YERİ	**CEVHER**	**REZERV,10^6Ton**	**TENÖR,% B_2O_3**
Kırka Bor İşletmesi	Tinkal	605, 5	25, 8
Bigadiç Bor İşletmesi	Üleksit	49, 2	29, 1
	Kolemanit	576, 4	29, 4
Emet Bor İşletmesi	Kolemanit	835, 6	27,5-28,5
Kestelek Bor İşletmesi	Kolemanit	7, 7	25-33
TOPLAM		2. 074, 4	

Türkiye'deki bor yatakları, Neojen yaşlı göl sedimanları içinde, volkanik aktivitenin son evrelerinde oluşmuştur. Borat yataklanması gölün dip ve yüzey akıntılarından korunmuş, hareketsiz bölgelerinde, suyun bor içeriği açısından doygunluğa erişmesi sonucu oluşur [52].

Türkiye'de borat yatakları seviyeleri genellikle iki kireç taşı (dolomitik) katı arasında yer alan kil, tüf, marn, kireç taşı katmanları ile almaşık düzende çoğunlukla killer içinde yer alır. ABD yataklarda ise, genellikle iki bazalt akıntısı arasında benzer tortullar içinde borat seviyeleri gözlenmektedir [3]**.**

Ülkemizin en avantajlı yanı üç ana bor cevherinin de büyük rezervler halinde bulunmasıdır. Bunu yanı sıra ülkemizdeki yatakların işletmesi kolay, açık ocak madenciliğine elverişli ve üretim maliyeti düşüktür. Cevherlerimizin tenörü rakiplerimizden birçok durumda 2-6 kat daha zengin, cevherin konumu üretim ve ulaşıma oldukça elverişli olup, nispeten dar alanda büyük yataklar halindedir [53].

ABD'deki borat yatakları ise giderek derinleşir ve mineralojik olarak karmaşıklaşır. Bu durum, üretim maliyetlerini ve ürün niteliklerini etkileyecektir. Güney Amerika'da doğal koşullar çok elverişsizdir ve yataklanmalar düzensizdir. Çin ve Rusya'daki yatakların dereceleri düşük Mg borat veya borosilikatlardır. Bor ürünleri üretim maliyetleri yüksektir. Bütün bu durum göz önünde bulundurulduğunda Türkiye borat yataklarının oldukça üstün özellikleri ve avantajları olduğu anlaşılmaktadır [3].

2.5.2 Dünya Bor Üretimi

Dünya bor sektöründe bor bileşikleri üretim kapasitesine ilişkin bilgilere ulaşmak zordur. İngiltere'de yerleşik Roskill Firmasının bor sektörü ile ilgili olarak belli aralıklarla yayınlanan Economics of Boron isimli yayınında dünya bor sektöründe üretim faaliyetinde bulunan firmalar ve üretim miktarlarını yayınlamaktadır.

Tablo 2.4: Başlıca borat üreticileri (1000 ton B_2O_3)

FİRMA	ÜLKE	ÜRETİM MİKTARI	PAYI
Rio Tinto Borax US Borax Borax Argentina NACC	ABD Arjantin ABD	560 27 60	%42.8
Eti Holding	Türkiye	475	%31.4
Devlet Kuruluşları	Çin	140	%9.3
JSC Bor	Rusya	73	%4.8
QUIBORAX SQM Salar	Şili	60 16	%5.0
Sucersal Argentina	Arjantin	30	%2.0
Inca Bor	Peru	13	%0.8
Diğerleri		57	%3.8
TOPLAM		1.511	%100.0

Tablo 2.4'de görüldüğü üzere dünyada bor üreten en önemli ülke Türkiye, ABD, Arjantin, Şili, Çin, Peru ve Rusya'dır. Türkiye dünya bor üretiminde ABD'den sonra ikinci sırada bulunur [54].

Eti holding A.Ş'nin ürün bazında üretim kapasiteleri Tablo 2.5'te verilmiştir [55].

Tablo 2.5: ETİ Holding A.Ş. kurulu üretim kapasiteleri

İşletme	Ürün	Ham Bor	Rafine Bor
Kırka	Tinkal Kons.	800.000	
	Penhidrat		480.000
	Dekahidrat		17.000
	Susuz Boraks		60.000
Bigadiç	Kolamit Kons.	200.000	
	Üleksit Kons.	200.000	
Emet	Koleminit Kons.	500.000	
	Borik Asit		100.000
Kestelek	Kolemanit	100.000	
Bandırma Bor Ve Asit Fabrikası	Boraks Deka ve Penta		55.000
	Borik Asit		85.000
	Sodyum Perporat		20.000
		1.800.000	817.000

2.5.3 Dünya Bor Tüketimi

Dünya bor cevheri ve rafine bor bileşiklerinin tüketimleri ve tüketim trendlerindeki değişim, bu ürünlerin tüketiminin yüksek olduğu gelişmiş ülkelerdeki, borların imalata girdi olarak kullanıldığı alanlardaki genişlemeye ve yeniliklere, borun halen girdi olarak kullanıldığı sanayi sektörlerindeki tüketim taleplerine ve yine bu ülkelerdeki ekonomik büyüme ve canlılık durumuna göre belirlenmektedir [6].

Tablo 2.6 incelendiğinde dünya bor tüketiminin %45,8'ini Batı Avrupa'nın, %27,9'unu Kuzey Amerika'nın gerçekleştirdiği görülmektedir. Güney Amerika'daki tüketim yüzdesi 11,7, Asya/Pasifik ülkelerinde ise %9,3'tür [54].

Tablo 2.6: Dünya bor tüketimi (1000 ton)

	Kuzey Amerika	Güney Amerika	Batı Avrupa	Doğu Avrupa	Asya/ Pasifik	Afrika/ Orta Doğu	TOPLAM
Üretim	619	198	475	78	140	1	1.511
İhracat	218	21	11	10	48	*	308
İthalat	20	0	228	10	49	1	308
Tüketim	421	177	692	78	141	2	1.511

Nihai kullanım bazında bor tüketimi Tablo 2.7'de verilmiştir. Dünya bor tüketiminin %42'si cam endüstrisinde gerçekleştirilmektedir. Bu değerin yarısı Kuzey Amerika ülkelerindeki kullanımdan ileri gelmektedir. Batı Avrupa'da borun en fazla kullanıldığı alan %16 ile deterjan ve ağırtıcı sanayidir. Avrupa'da toplam bor tüketiminin %10'u seramik sektöründe gerçekleştirilir. Batı Avrupa'da cam sektöründe bor tüketimi, yalıtım ve tekstil cam elyafı ile borosilikat camlar dâhil toplam tüketimin %23'ünü teşkil etmektedir.

Tablo 2.7: Nihai Kullanım Alanlarına Göre Dünya Bor TüketimiNihai Kullanım Alanlarına Göre Dünya Bor Tüketimi (1000 ton)

	Kuzey Amerika	Güney Amerika	Batı Avrupa	Doğu Avrupa	Asya/ Pasifik	Afrika/ Orta Doğu	**TOPLAM**
Yalıtım cam elyafı	168	16	97	8	13	*	**302**
Tekstil cam elyafı	67	39	7	16	31	1	**161**
Borosilikat cam	51	32	55	16	25		**179**
Seramik	13	37	69	12	30	1	**162**
Tarım	17	14	14	2	11	*	**58**
Deterjan	21	5	242	8	4	*	**280**
Diğer	84	37	208	18	30	*	**377**
TOPLAM	421	177	692	78	141	2	**1,511**

Türkiye dünyanın en zengin bor minerallerine sahip olmasına karşın Türkiye'de ham bor ve bor ürünleri tüketimi dünya tüketiminin %3,6'sı gibi son derece düşük bir seviyedir [51].

2.5.4 Dünya Bor Piyasasının Yapısı

Dünya bor pazarı, diğer maden ve metal borsalarında olduğu gibi piyasa koşullarında oluşan fiyatlara göre alım satım işlemlerinin gerçekleştiği bir pazar değildir. Bu piyasadaki fiyatlar, ürün ve pazar şartları dikkate alınarak belirlenen denge fiyatlarıdır. Fiyatlar tekelci firma tarafından belirlenir.

Eti Holding, dünya bor pazarında rekabet içinde bulunduğu ABD'de yerleşik US Borax firması ile birlikte stratejik bir konumdadır. Pazarlama alanında dünyada tekel konumda olan US Borax Rio Tinto grubuna aittir. Rio Tinto grubu ise dünyanın en

büyük madencilik firmalarında biri olup, dünya maden üretiminde %12,5'lik pay ile birinci sıradadır. Bor cevheri ve ürünleri dışında birçok ülkede titanyum, talk, elmas, bakır, gümüş, boksit, demir cevheri, uranyum, altın, çinko, kurşun, molibden, kalay, trona vb birçok alanda üretim ve satış yapmaktadır. Dünya titanyum pazarında %40, talk ve elmas pazarında %20 gibi çok büyük paylara sahiptir. Rio Tinto grubunun dünya çapındaki pazarlama ve satış ağından destek alarak borun %75'inin tüketildiği Kuzey Amerika ve Avrupa ile diğer ülkelerde pazarlama alanında tekel konumunda bulunmaktadır. Tekel organizasyon yapısı ile tüm faaliyetleri kontrol edebilmektedir [6].

Bor ürünlerinin üretim teknolojisi basit gözükmekle birlikte üretimi etkileyen faktörler çok fazladır. Bu faktörlerin belirlenmesi ve çözümlenmesi öncelikle araştırma ve zamana bağlı olaylardır. 1800'lerden bu yana üretim teknolojisini yenileyen, yeni ürünlerin yanı sıra bor kullanım alanlarının genişletilmesine yönelik yoğun ve kapsamlı çalışmalar yapan US Borax, piyasalarda bu üretim ve kullanım teknolojilerine sahip bulunmaktadır. Ayrıca US Borax, sadece katma değeri yüksek işlenmiş ürünler satmaktadır. Bütün bu nedenlerden ötürü, dünya bor üretiminde, Eti Holding ve US Borax yakın paylar alırken, yaklaşık 1,2 milyar US$/ yıl olan parasal değerden US Borax'ın aldığı pay %65 iken Eti Holding'in payı sadece%21'dir.Dünya bor ticaretinde ülkemiz ağırlıklı olarak, ham bor olarak yer almaktadır. Ham bor ağırlıklı satış yaptığımız için ham bor ve rafine ürün toplam satış miktarındaki %36'lık payımız, ham bor ağırlıklı satış yaptığımızdan, toplam satış değeri üzerinden payımız %27'ye düşmektedir [15].

Bor tüketim pazarını gelişmiş ülkeler oluşturmaktadır. Dolayısıyla Türkiye ihracatının büyük çoğunluğunu bu ülkelere yapmaktadır. Gelişmiş ülkelere daha çok ham bor ürünlerinin satıldığı ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan, Ortadoğu ve Afrika ülkelerine yapılan ihracatın hemen hemen tümü rafine bor ürünleridir. Bu durum gösteriyor ki özellikle Avrupa ve Japonya'ya ihraç edilen ham borların büyük bir kısmı bu ülkelerde rafine ürüne dönüştürülerek kullanılmaktadır [55].

Dünya bor pazarında hak ettiğimiz payı alabilmemiz için olumsuzlukların aşılması amacıyla yeni rasyonel programlara ihtiyaç duymaktayız. Bor piyasasında ayakta kalabilmek için rafine ve uç ürünler geliştirilmelidir. Ham ürün yerine mutlaka katma değer yaratan, en azından rafine ürün satışının yapılması doğrultusunda programlar yapılmalıdır. Cevher ve konsantre alanlarında arama araştırma maden işletme, cevher

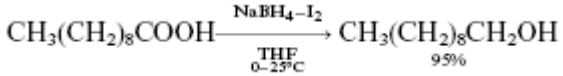
hazırlama, zenginleştirme faaliyetleri tek elden ve koordineli olarak yürütülmelidir. Rafine bor ürünlerinin üretiminin ve ihracatının arttırılması hedefi çerçevesinde yurtiçinde rafine bor ürünlerinin kullanımının arttırılması ile pazarlama alanında yeni bir yaklaşımının geliştirilmesi de şarttır. Pazarlama alanında Uzakdoğu, Asya, Ortadoğu ve Afrika ülkelerinde özellikle bor ürünleri yeni alanlar ve dağıtım kanalları oluşturulmalıdır [6]. Türkiye'nin dünya bor pazarındaki mevcut payını arttırması amacıyla temel ve teknolojik araştırmalar desteklenmeli, sanayi üniversite iş birliğinin oluşturulması sağlanmalıdır.

3. ORGANİK BİLEŞİKLERİN SODYUM BORHİDRÜR İLE İNDİRGENME REAKSİYONLARI

3.1 Karboksilik Asitlerin İndirgenme Reaksiyonları

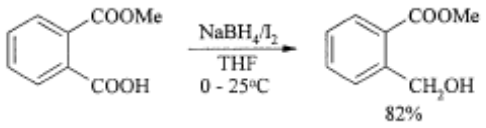
Karboksilik asitlerin alkollerine indirgenme reaksiyonları organik kimya için önemli bir dönüşümdür. İndirgenme reaksiyonlarında lityum alüminyumhidrür, boranlar ve modifiye edilmiş $NaBH_4$ gibi çeşitli reaktantlar kullanılmaktadır. Bu reaktantların kullanımı; kuru çözücü ihtiyacı ve tehlikeli çalışma koşulları nedeniyle sınırlandırılmıştır. Çeşitli fonksiyonel gruplar varlığında bu reaktifler karboksilik asit indirgenmeleri için herhangi bir seçicilik gösteremezler. Karboksilik asitlerin alkollerine direkt indirgenmesi yalnız $NaBH_4$ kullanılarak gerçekleştirilemediğinden bu dönüşümün etkinleştirilmesi için I_2 gibi çeşitli reaktantların reaksiyon ortamına ilave edilmesi gerekmektedir.

$NaBH_4 - I_2$ sistemi ile karboksilik asitler alkollerine yüksek verimlerle direkt olarak indirgenirler (Şekil 3.1).



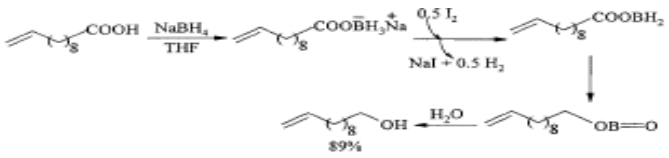
Şekil 3.1: Karboksilik asitlerin $NaBH_4 - I_2$ sistemi ile indirgenmesi

Bu reaktif sistemi ester grubu varlığında karboksilik asit grubunu seçici olarak indirger (Şekil 3.2), ester grubu asit grubuna çok yakın bir konumda bulunsa dahi bu reaktant sisteminden etkilenmez.



Şekil 3.2: Ester grubu içeren karboksilik asitlerin $NaBH_4 - I_2$ sistemi ile indirgenmesi

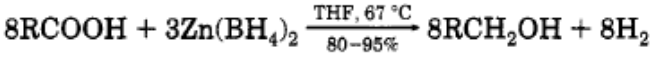
Daha reaktif BH_3-THF gibi boran türlerinin bulunmadığı durumlarda, sistemin yüksek seçiciliği oluşan $RCOOBH_2$ türlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 3.3: Olefenik grup içeren karboksilik asitlerin $NaBH_4 – I_2$ sistemi ile indirgenmesi

Molekülde karboksilik gruptan uzakta bulunan olefinik grup indirgeme sisteminden etkilenmez. $NaBH_4 / I_2$ sistemi boran reaktantlarına kıyasla daha yüksek seçicilik göstermektedir. Bunu nedeni açiloksiborhidrür türünün oluşumudur (Şekil 3.3) [56].

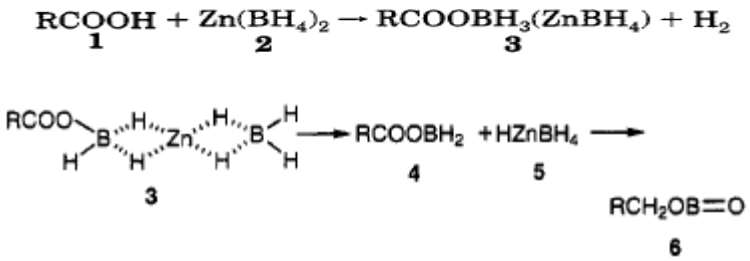
Alifatik ve aromatik karboksilik asitler çinko borhidrür ile alkollerine THF'te indirgenirler (Şekil 3.4). Reaksiyonda dönüşümün gerçekleştirilebilmesi için stokiyometrik miktardaki hidrür kullanımı yeterli olmaktadır.



Şekil 3.4: Karboksilik asitlerin $Zn(BH_4)_2$ ile indirgenmesi

Çinko borhidrür ilavesi ile bütün asitlerin indirgenmesinde 1 equivalent hidrojen gazı salınımı gözlenir.

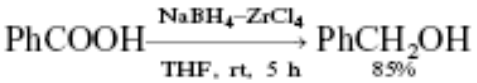
Asitlerin borhidrür indirgenmelerinin ilk basamağında sadece $Zn(BH_4)_2$ tarafından indirgenebilen açikloksi borhidrür türleri **4** oluşmaktadır (Şekil 3.5).



Şekil 3.5: Karboksilik asitlerin $Zn(BH_4)_2$ ile açiloksi borhidrür ara kademe bileşiği üzerinden indirgenmesi

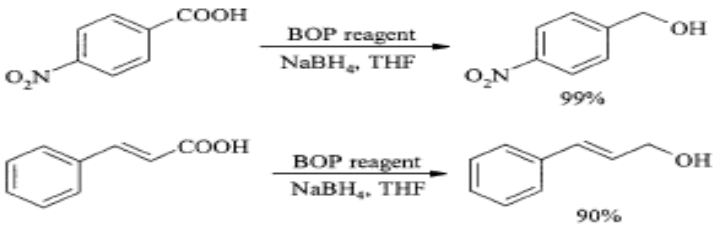
Arabileşiğin **3** sterik engeli arttıkça açiloksi boron türlerinin **4** oluşumu kolaylaştığından indirgenme hızında artış gözlenir. Kararlı ara kademe bileşiğinin oluştuğu durumlarda, indirgenme gerçekleşmemektedir. Karboksilik asitte bulunan kloro, bromo, nitro gibi fonksiyonel gruplar sistemden etkilenmezler ancak çift bağlar bu sistemle hızlı bir şekilde hidroborlanırlar [57].

$ZrCl_4$ ve $NaBH_4$ bileşiklerinden hazırlanan reaktant ile ılımlı koşullar altında karboksilik asitlerin yüksek verimlerle alkollerine indirgenmesi gerçekleştirilir (Şekil 3.6) [58].



Şekil 3.6: Karboksilik asitlerin $ZrCl_4$ – $NaBH_4$ sistemi ile indirgenmesi

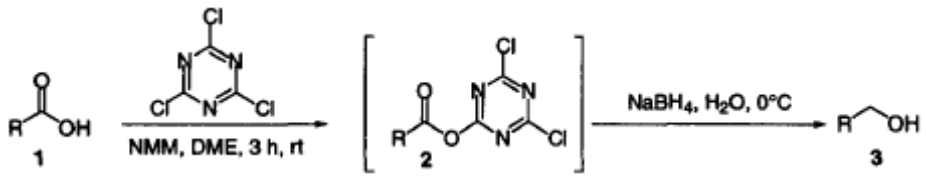
Karboksilik asitlerin alkollerine kolay ve kemoseçici indirgenme yöntemlerinden bir diğeri de fosfonyum hekzaflorafosfat (BOP reaktifi)- $NaBH_4$ sistemidir (Şekil 3.7). Bu reaksiyon sisteminin kemoseçiciliği oldukça yüksektir; nitro, nitril, asido ve ester fonksiyonları indirgenmezler. Oldukça yüksek reaksiyon hızına sahip olan sistem ile alkoller yüksek verimlerle elde edilir [59].



Şekil 3.7: Karboksili asitlerin BOP reaktifi - $NaBH_4$ sistemi ile indirgenmesi

BOP reaktifi ile karbonil grubunun aktiflenmesi sonucu karboksilik asitlerin alkollerine büyük miktardaki dönüşümlerinde BOP reaktifinin kullanımı pahalı olması nedeniyle uygun değildir.

Karboksilik asitlerin siyonürik klorür ile aktiflenmesinin ardından $NaBH_4$ ile indirgenmeleri ile alkolleri elde edilir (Şekil 3.8).



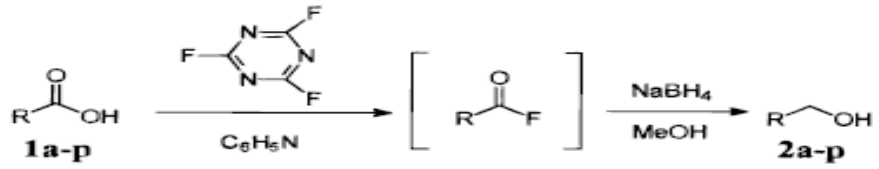
Şekil 3.8: Karboksilik asitlerin siyanürik klorür ve - $NaBH_4$ ile indirgenmesi

İndirgenme sonuçları incelendiğinde, dönüşümün oldukça yüksek kemoseçicilikte gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca BOC, Cb_2 ve Fmoc koruma grupları bu reaksiyon koşullarından etkilenmemektedirler. Konjuge sinnamik ve krotanik asit

gibi konjuge asitlerin indirgenmesinde, ürünlerin alkalin ortamda $NaBH_4$ ile engellenemez indirgemeleri nedeniyle allilik alkollerin dışında ürün olarak % 15-20 oranında doymuş alkoller elde edilir [60].

Siyonürik florürler, molekülde doymamış çift bağ, hidroksil grubu veya aromatik halka bulunduğu durumlarda ılımlı koşullardaki açilflorürlerin eldesi için uygun bir reaktanttır. Bu nedenle Siyanür ile klorürler dışında, karboksilik asitlerin indirgenmelerinde siyonürik florürler de kullanılmaktadır.

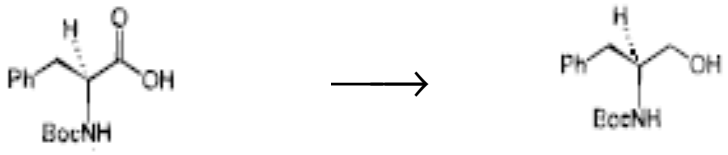
Karboksilik asitler pridin varlığında siyanürik florürlerde muamele edilerek florürlerine dönüştürülür (Şekil 3.9).



Şekil 3.9: Karboksilik asitlerin siyanürik florür ve - $NaBH_4$ ile indirgenmesi

Oluşan açil florürler $NaBH_4$ ile metanol ilave edilerek *in situ* olarak alkollerine indirgenirler. Bu reaksiyon sistemi ile çok geniş bir aralıktaki karboksilik asitlerin indirgenmeleri gerçekleştirilir. Bu koşullardan çift bağlar, nitro grubu ve lakton grupları etkilenmezler.

Bu sistemi ile *in situ* olarak, koruma grupları indirgenmeden N-korunumlu aminoasitlerin alkollerine dönüşümü gerçekleştirilir (Şekil 3.10).

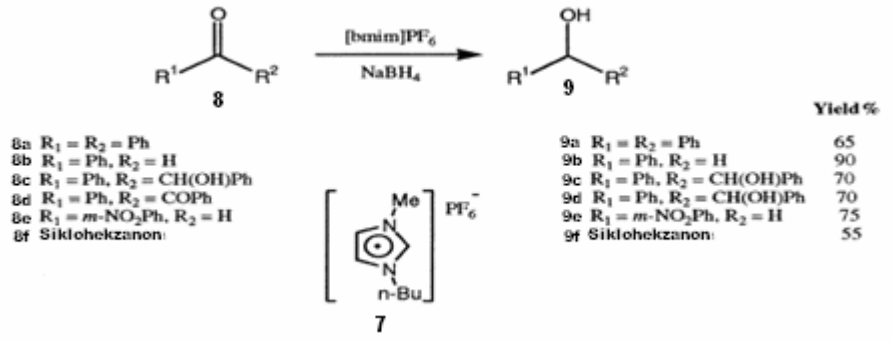


Şekil 3.10: N-korunumlu aminoasitlerin siyanürik florür ve - $NaBH_4$ ile indirgenmesi

Ayrıca yan zincirlerin korunumunu sağlayan benzileter ve benzilester grupları bu reaksiyon koşullarında inert özellik gösterir. Siyanürflorür- $NaBH_4$ - $MeOH$ polifonksiyonel moleküllerin indirgenmesi için kullanışlı bir sistem oluşturur [61].

Karboksilik asitler, N-açilbenzotriazo türevlerinin bir eşdeğer miktardaki $NaBH_4$ ile metanolde oldukça yüksek verimle alkollerine indirgenirler (Şekil 3.11). Öncelikle

karboksilik asitler, N-açilbenzotrizallere **7** dönüştürülür. Ardından N-açilbenzotriazo türevleri alkollerine indirgenirler.

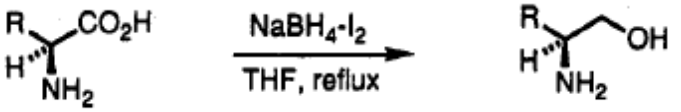


Şekil 3.11: Karboksilik asitlerin N-açilbenzotriazo türevlerinin - $NaBH_4$ ile indirgenmesi

Sistem, N- korumalı aminoasitlerin alkollerine dönüştürülmesi için de başarılı sonuçlar vermiştir [62].

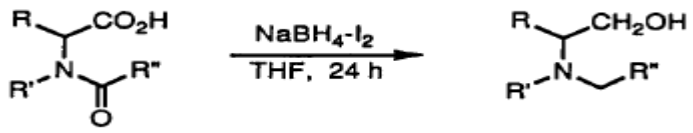
3.2 Aminoasit ve Türevlerinin İndirgenme Reaksiyonları

Aminoasitlerin $NaBH_4 - I_2$ sistemi ile THF'te indirgenmeleri sonucu yüksek verimlerle amino alkoller elde edilmiştir (Şekil 3.12). Bu metot oldukça ucuz ve güvenli bir yöntemdir, ayrıca optikçe saf maddelerin yüksek miktarlardaki üretimleri için uygundur



Şekil 3.12: Aminoasitlerin $NaBH_4 - I_2$ sistemi ile indirgenmesi

Reaksiyon koşullarının iyileştirilmesi amacıyla yapılan çalışmada, fenilalanin indirgenmesinde, I_2 yerine Cl_2 kullanıldığında kristalizasyondan sonra %60 verimle fenilalaninol elde edilmiştir. Borhidrürün brom ile aktivasyonu sonucu indirgenme başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Bozunma fazla olduğu için $NaBH_4 - I_2$ sistemi N-açil aminoasitlerine uygulandığında N-açil grubu tamamen indirgenir ve tek ürün olarak N- alkilamino alkoller elde edilir (Şekil 3.13). Reaksiyon sıcaklığın, zamanın ve indirgenme ajan miktarının azaltılmasına rağmen N- açil amino alkoller elde edilememiştir.



Şekil 3.13: N-Açil-α-aminoasitlerin $NaBH_4 - I_2$ sistemi ile indirgenmesi

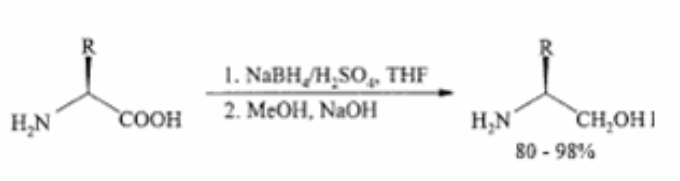
Karboksilik asit serbest proton içerdiğinden amidlerin aminlere indirgenmesi için uygun bir tür olan açiloksi borhidrür oluşur ve N-açil aminoasitler, N- alkil amino alkollerine indirgenir [63].

$NaBH_4 - I_2$ indirgeme sistemi karboksilik grubun türevlendirilmesi yöntemiyle gerçekleştirilmiş ve aynı yöntem yan zincir fonksiyonalitesi içeren korunumlu aminoasitlere ve peptitlere uygulanmıştır. N- korunumlu aminoasitlerin pentaklorofenil (OPCP) esterlerine dönüştürülüp $NaBH_4 - I_2$ sistemiyle muamele edildiğinde oda sıcaklığında yüksek verim ve optik saflıkla amino alkollerine indirgenirler.

Reaksiyon ucuz reaktiflerle oldukça basit işlemler sonucu gerçekleştirilir. Oldukça hızlı olan bu reaksiyon sırasında NO_2 grupları gibi çeşitli fonksiyonel gruplar etkilenmezler [64].

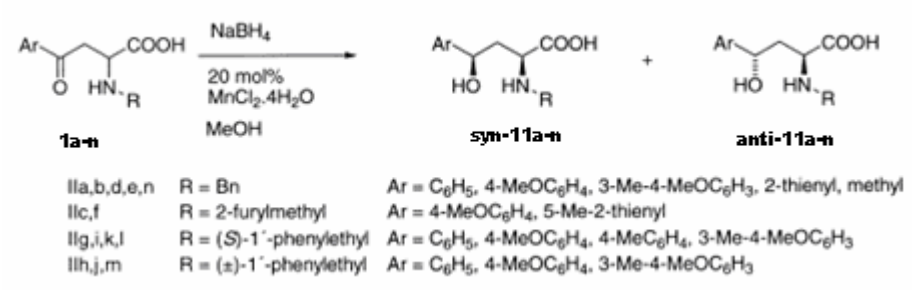
Çiral amino asitler, destek maddesi olarak amberlyst-15 ve katalizörün kullanıldığı sistemlerle esterlerine dönüştürülebilirler. Bu reaksiyon sırasında amino grupları, katı desteğe bağlı olduklarından oluşan esterler belli bir süre sonra $NaBH_4 - LiCl$ sistemi ile alkollerine *in situ* olarak indirgenebilirler. Polimer destek ile bir gün boyunca karıştırıldıktan sonra çözücü dekante edilir ve ardından $THF - LiCl - NaBH_4$ sisteminin ilavesiyle amino alkol verimi oldukça artar. Alkol yüksek saflıkta, zahmetsiz yöntemlerle elde edilir [65].

Aminoasitlerin, $NaBH_4 - I_2$ veya $NaBH_4 - H_2SO_4$ sistemleri kullanılarak gerçekleştirilen indirgenmeleri sonucunda rasemik karışım oluşmaz, optikçe saf ürünler elde edilir. $NaBH_4 - H_2SO_4$ indirgeme sistemi zahmetsizdir, büyük miktarlardaki çalışmalarda herhangi bir patlama tehlikesi oluşturmaz ve oldukça ucuz reaktantlar içerir (Şekil 3.14) [66].



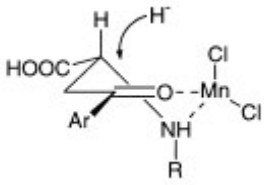
Şekil 3.14: Aminoasitlerin $NaBH_4$ – H_2SO_4 sistemi ile indirgenmesi

4-aril-4-okso-α-aminoasitlerin düşük sıcaklıklarda $NaBH_4 - MnCl_2 4H_2O$ sistemi kullanılarak indirgenmeler sonucu çeşitli bioaktif bileşiğin yapı taşı olan 4- hidroksi α- aminoasitler elde edilir (Şekil 2.15). $MnCl_2 4H_2O$ katalizörü kullanılmadığında reaksiyonun tamamlanması için başlangıç maddesinin reaksiyon ortamında çözünmemesi nedeniyle büyük miktarlarda $NaBH_4$'e ihtiyaç duyulmaktadır.



Şekil 3.15: 4-aril-4-okso-α-aminoasitlerin $NaBH_4$ – $MnCl_2 4H_wO$ sistemi ile indirgenmesi

$MnCl_2$'ün şelatlaşma vasıtası olarak ilave edilmesi ile hem başlangıç maddesinin çözünürlüğü hem de seçicilik artar. *Syn*-izomerinin seçimli oluşumu, altı üyeli metal şelatı (Şekil 3.16) ile açıklanabilir.



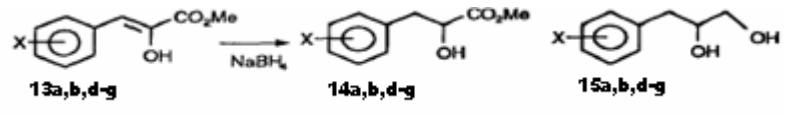
Şekil 3.16: Altı üyeli metal şelatı

Katalizör miktarı, sıcaklık ve $NaBH_4$'ün reaksiyona ilave edilme hızı reaksiyon seçiciliğini etkilemektedir ancak stereoseçicilik R ve Ar substitüentlerin türünden etkilenmez [67].

3.3 Esterlerin İndirgenme Reaksiyonları

Karboksilik esterlerin genelde $NaBH_4$ ile indirgenmediği bilinmektedir. Ancak esterlerin fazla miktarda $NaBH_4$ kullanıldığında metanolde ve okso veya hidroksi gibi kompleks oluşturabilecek komşu fonksiyonel gruplar içeren esterlerin $NaBH_4$ ile indirgenebildiği bilinmektedir.

Aromatik ketoesteler **13** uygun reaksiyon koşullarında $NaBH_4$ ile bir veya iki kez indirgenebilirler. İndirgenme bir eşdeğer miktar reaktantla metanol çözeltisinde gerçekleştirildiğinde, 30 dakika içinde α-hidroksiesterler **14** yüksek verimle elde edilir. Reaksiyon etanol gibi indirgene karşı inert olan çözücülerde gerçekleştirildiğinde dioller **15** ester fonksiyondaki ikinci bir indirgenme ile elde edilir (Şekil 3.17) [68].



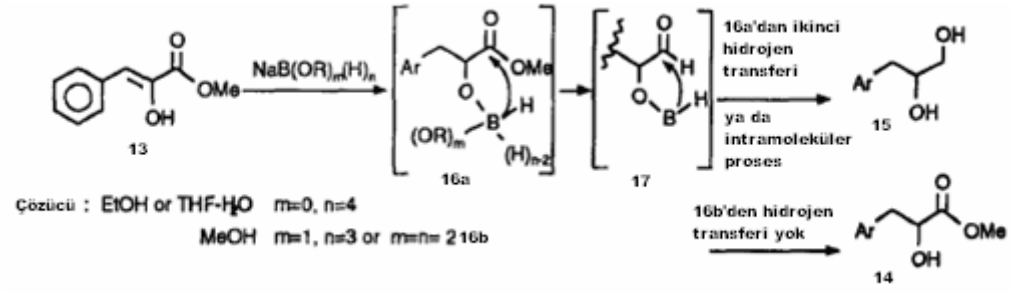
Şekil 3.17: Aromatik keto esterlerin $NaBH_4$ ile indirgenmesi

Tablo 3.1: Aromatik ketoesterlerin farklı reaksiyon koşullarındaki $NaBH_4$ indirgenmesi

	1 eq. $NaBH_4$ / MeOH		3 eq. $NaBH_4$ / EtOH	
X	Ürün	Reaksiyon Süresi (verim)		
H 13a	14a	30mn (71%)	15a	30mn (69%)
2-MeO 13b	14b	30mn (70%)	15b	30mn (67%)
3-Cl 13d	14d	30mn (77%)	15d	30mn (85%)
4-Cl 13e	14e	30mn (74%)	15e	30mn (77%)
3-NO_2 13f	14f	10mn (86%)[a]	15f	1h (81%)[b]
4-NO_2 13g	14g	10mn (89%)[a]	15g	10mn (86%)

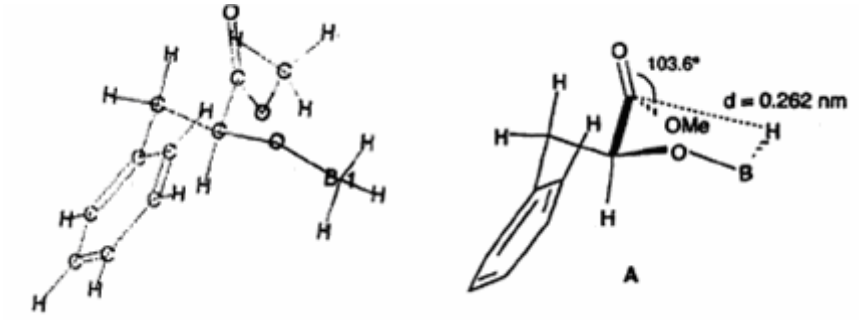
α-keto esterlerin; diollerine çifte indirgenmelerinin mekanizması incelendiğinde, enol türünün indirgenmesi ile elde edilen alkoksi borhidrür arabileşiği **16a** üzerinden yürüdüğü görülmektedir. Ara kademe bileşiği aldehit **17** bileşiğine dönüşür. Aldehit **17** bileşiği, iki hidrojen transferi intramoleküler olarak veya başka bir bor hidrür molekülü üzerinden intermoleküler olarak indirgenir. Metanolde gerçekleştirilen reaksiyonda enolik karbonil bileşiği $NaBH_4$ ile çözücünün reaksiyonu sonucu oluşan alkoksi borhidrür türleri indirgendiğinde **16b** ara kademe bileşiği oluşur. Bu durumda, bor üzerindeki aktif hidrojen eksikliği nedeniyle ester grubu başka bir borhidrür molekülüyle intermoleküler etkileşime girmek zorunda kalır. Bu nedenle

reaksiyon hızları, etanolde gerçekleştirilen indirgenme hızlarına göre oldukça düşüktür (Şekil 3.18).



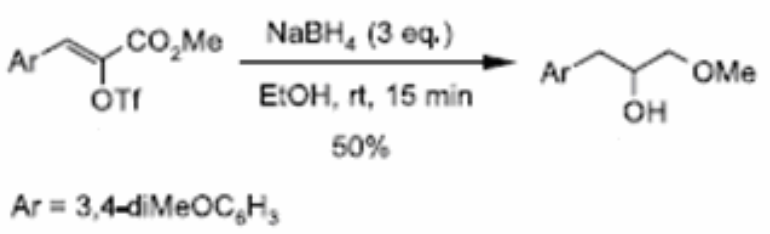
Şekil 3.18: α-keto esterlerin farklı çözücülerdeki $NaBH_4$ indirgenme mekanizması

İntramoleküler hidrür transferinin aydınlatılması için yapılan diğer bir araştırmada enolize olamayan α-keto esterler üzerinde çalışılmıştır. Çeşitli reaksiyon koşulları altındaki metil benzoil format **13** bileşiğinin indirgenme sonuçları incelendiğinde metanoldeki bir eşdeğer indirgenme ajanı kullanımı diol **15** oluşumu ile sonuçlanırken indirgenme ajanı bir eşdeğer miktardan daha az bir miktarda kullanıldığında baskın ürün olarak α-hidroksi ester **14** elde edilir. α-keto esterlerden diol eldesinin intramoleküler hidrür transferinin beş üyeli halkalı ara kademe bileşiği (Şekil 3.19) üzerinden gerçekleştiği görülmektedir. Ester karbonili ile hidrür arasındaki mesafenin kısa oluşu (0,262 nm) intramoleküler hidrür transferini açıklamaktadır [69].



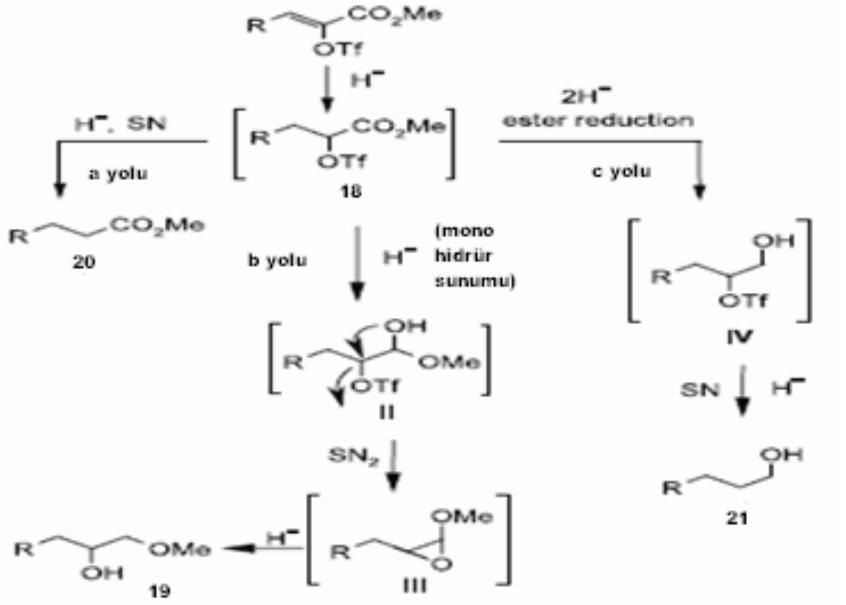
Şekil 3.19: Beş üyeli halkalı alkoksiborhidrür ara kademe bileşiği

α pozisyonunda elektron-çekici gruplar içeren konjuge esterlerin $NaBH_4$'ün 1,4 katılımına isteklikli olduğu bilinmektedir. α keto esterlerin viniltriflatlarının $NaBH_4$ ile indirgenmeleri incelendiğinde en uygun koşulların 3 eşdeğer miktar $NaBH_4$ ve çözücü olarak etanol içerdiği görülmektedir (Şekil 3.20).



Şekil 3.20: α-keto esterlerin viniltriflatlarının $NaBH_4$ ile indirgenmesi

Daha az miktarda $NaBH_4$ kullanılırsa reaksiyon tamamlanmamakta ve verim oldukça düşmektedir. $NaBH_4$ fazlasının kullanımı reaksiyon verimini ve seçiciliğini arttırmaktadır. Reaksiyon mekanizması incelendiğinde reaksiyonun ara kademe **18** üzerinden yürüdüğü görülmektedir. (Şekil 3.21) Ara kademe **18**, triflat grubunun komşu karbonil merkezini nükleofilik katılmaya karşı aktiflediğinden, ester indirgenmesi, SN katılımından daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Böylece **19** bileşiği ana ürün olarak elde edilmektedir [70].

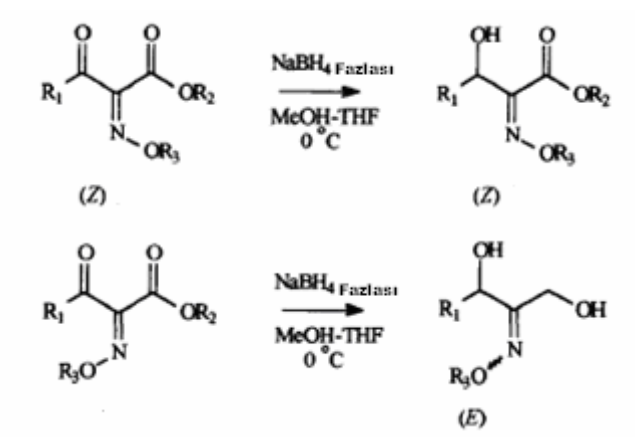


Şekil 3.21: α-keto ester bileşiklerinin viniltriflatlarının $NaBH_4$ ile indirgenme mekanizması

N-korunumlu aminoalkol ve N- korunumlu peptit alkol üretimindeki yöntemlerden biri, N-korunumlu aminoasit ve N-korunumlu peptitlerin esterlerinin $NaBH_4$ ile THF veya t- BuOH'deki hızlı ve seçici indirgenmeleridir. Bu yöntemdeki esas unsur, ester ve $NaBH_4$ karışımına küçük miktarlarda metanol ilave edilmesidir. Bu yöntem

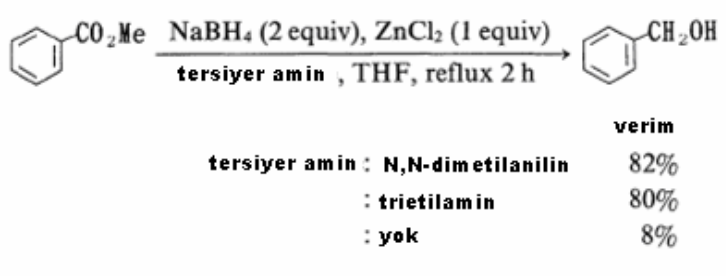
esterlerin sulu çözeltilerdeki indirgenmeleri sırasında görülen hidroliz ihtimalini engeller ve toprak alkali metal tuzlarının kullanım zorunluluğunu ortadan kaldırır [71].

Alkoksiimino bileşiklerinin Z ve E izomerleri, ester grubunun $NaBH_4$ ile indirgenmelerinde farklı kimyasal özellikler sergilemektedir. Keton grubundan daha az reaktif olan ester grubu indirgenme koşullarından daha fazla etkilenir. Etkilerden biri, ester grubunun *syn* konumunda alkoksimino bileşiğinin alkoksi grubuna sahip olan Z izomerinin oluşumuna neden olan sterik etkidir. E izomerlerindeki ester grubuna *syn* pozisyonda bulunan azotun bağ yapmamış elektron çifti, borla etkileşime girerek hidrür transferini kolaylaştırır. Bu nedenle Z izomerinde sadece keto grubu indirgenirken E izomerin de hem keto hem de ester grupları indirgenmektedir (Şekil 3.22) [72].



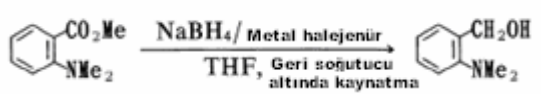
Şekil 3.22: Alkoksiimino bileşiklerinin Z ve E izomerlerinin $NaBH_4$ ile indirgenme

Esterler, metal halojenürler varlığında $NaBH_4$ ile kolayca indirgenebilmektedir. Tersiyer amin varlığında esterler, $NaBH_4 - ZnCl_2$ sistemiyle alkollerine yüksek verimlerle indirgenirler (Şekil 3.23)**.** Bu indirgenme yönteminde tersiyer amin kullanılmadığında reaksiyon gerçekleşmemektedir. Uygun çözücü THF, en uygun molar oran is $NaBH_4 : ZnCl_2$; tersiyer amin 2:1:1'dir. Bu kombinasyon ile nitro, siyano ve amid gruplarının amino grubuna indirgenmeleri gerçekleştirilebilir.



Şekil 3.23: Metilbenzoat bileşiğinin tersiyer amin varlığında $ZnCl_2$ ve $NaBH_4$ ile indirgenmesi

Çinko klorür yerine farklı bir metal halojenür kullanıldığında elde edilen sonuçlar Tablo 2.2'te özetlenmiştir.

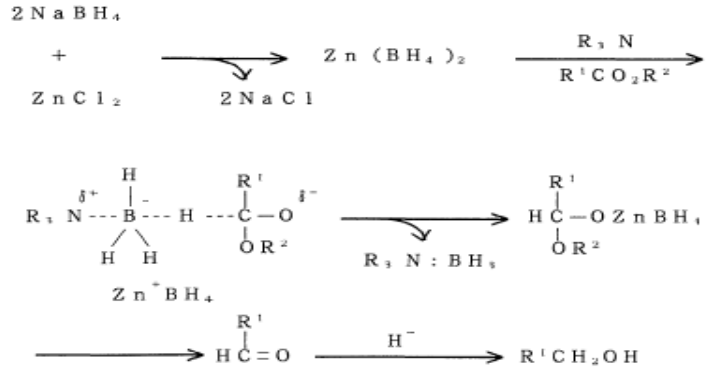


Şekil 3.24: Esterlerin metal halejenür ve $NaBH_4$ ile indirgenmesi

Tablo 2.2: Esterlerin ve $NaBH_4$ ile indirgenmesinde metal halejenürlerin etkisi

Metal halejenür	mmol	Verim /%
$ZnCl_2$	0.75	95
LiCl	1.5	0
LiBr	1.5	0
$CaCl_2$	0.75	14
$MgCl_2$	0.75	0
$FeCl_2$	0.75	44
$ZnBr_2$	0.75	11
$BF_3{\cdot}OEt_2$	0.5	41
$SnCl_4$	0.5	10
$AlCl_3$	0.5	85[d]

Reaksiyon mekanizması incelendiğinde indirgenmenin ilk kademesinde $Zn(BH_4)_2$'ün oluştuğu ve ardından ester indirgenmesinin tersiyer amin aktivasyonu ile $Zn(BH_4)_2$ tarafından gerçekleştirildiği görülmektedir (Şekil 3.25) [64].

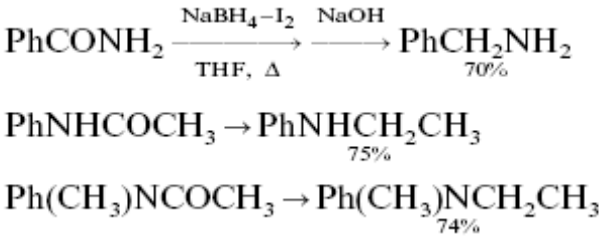


Şekil 3.35: Esterlerin $ZnCl_2$ ve $NaBH_4$ ile indirgenme mekanizması

3.4 Amidlerin İndirgenme Reaksiyonları

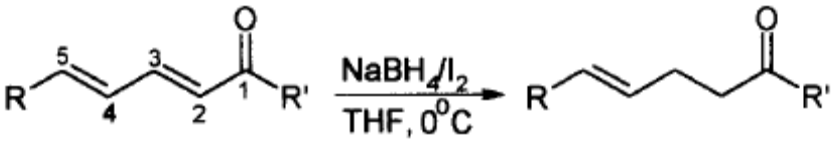
Daha yüksek aktivitedeki analoglarının hazırlanması amacıyla doğada bulunan amidlerin analoglarına dönüştürülmesi için amidlerin çeşitli dönüşüm reaksiyonları araştırılmaktadır [73].

$NaBH_4 - I_2$ sisteminin amidlerin indirgenmesinde de oldukça kullanıldığı bir sistem olduğu bilinmektedir (Şekil 3.26) [74].



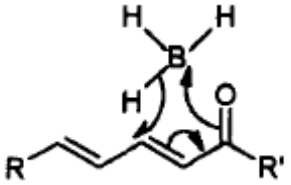
Şekil 3.26: Amidlerin $NaBH_4 – I_2$ sistemi ile indirgenmesi

1-3 dienamidlerin indirgenmesinde yalnız $NaBH_4$ kullanımının etkin olmadığı gözlenmiştir. Ancak $NaBH_4$ ve I_2'un THF'teki çözeltisi ile 1-3 dienamidlerin α,β-doymamış bağlarının ılımlı reaksiyon koşullarında indirgenmeleri ile 4-6 bileşikleri yüksek verimle (% 72-75) elde edilir (Şekil 3.27) [75].



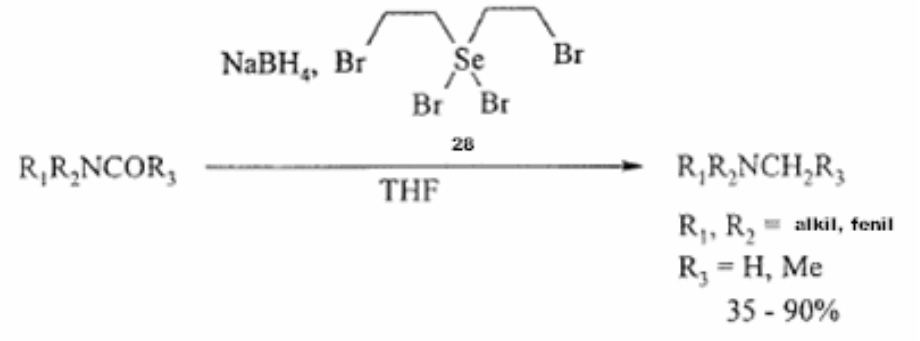
Şekil 3.27: Dienamidlerin $NaBH_4$ – I_2 sistemi ile indirgenmesi

Dienamidlerin α,β- çift bağlarının regioseçici indirgenmeleri, indirgenme reaksiyonun diberon ile dienamid bileşiklerinin altı üyeli halkalı bir yapı (Şekil 3.28) üzerinden ilerlemesi ile açıklanmaktadır. $NaBH_4$ ve I_2'un fazlası kullanıldığında regioseçicilik azalmaktadır [75].



Şekil 3.28: Dienamid indirgenmesinde oluşan altı üyeli halkalı ara kademe bileşiği

Tersiyer amidlerin aminlerine yüksek seçicilikteki indirgenmeleri $NaBH_4 - bis(2-bromoetil)$ selenyum dibromür **28** kullanılarak gerçekleştirilir (Şekil 3.29).



Şekil 3.29: Tersiyer amidlerin $NaBH_4$ – bis(2-bromoetil) selenyum dibromir ile indirgenmesi

Bu reaksiyon yüksek sıcaklıkta gerçekleştirildiğinde oldukça kısa reaksiyon sürelerinde tamamlanır. Ancak bu sistem, sekonder ve primer amid indirgenmelerinde bu sistem ile indirgenmeleri başarılı sonuçlar vermemektedir. Selenyum kullanılmadığında indirgenme gerçekleşmemektedir. $NaBH_4$'ün **28** ile reaksiyonu sonucu boran **29** (Şekil 3.30) ve bis (2- bromoetil) selenür **30** (Şekil 3.31) ürünleri oluşmaktadır [76].

$(BrCH_2CH_2)_2Se-BH_3$

Şekil 3.30. bis(2-bromoetil) selenyum boran **(29)** bileşiği

$(BrCH_2CH_2)_2Se$

Şekil 3.31: bis(2-bromoetil) selenür **(30)** bileşiği

Dialkil selenyumdibromür kompleksi seçici amid ve nitril indirgenmelerinde $NaBH_4$ ile birlikte kullanılır [77].

Amidler, hidroksilik ya da hidroksilik olmayan çözücü içindeki $NaBH_4 - CoCl_2$ sistemi primer aminlerine yüksek verimde indirgenirler (Şekil 3.32) [78].

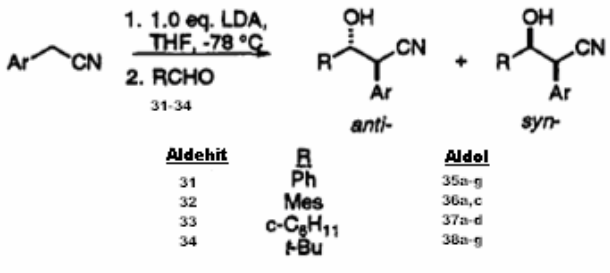
$$n\text{-}C_3H_7CONH_2 \xrightarrow{NaBH_4-CoCl_2} \underset{70\%}{n\text{-}C_3H_7CH_2NH_2}$$

Şekil 3.32: Amidlerin $NaBH_4$ – $COCl_2$ sistemi ile indirgenmesi

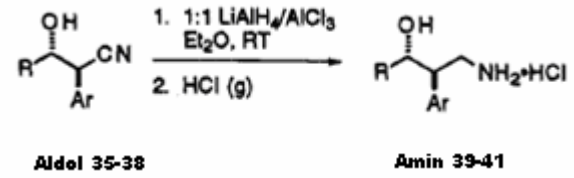
3.5 Nitrillerin İndirgenmeleri

Kimyasal kararsızlığı nedeniyle siyano grubu katalitik hidrojenasyon ya da kuvvetli hidrür kaynağı olan $LiAlH_4$ gibi bileşiklerin kullanımıyla indirgenebilir.

Benzilik nitrillerin, sekonder ve tersiyer sübstitüentli aldehitlerle aldol reaksiyonu sonucu β-hidroksi nitril bileşikleri elde edilir. β- hidroksi nitriller bazlara karşı duyarlı olduklarından oda sıcaklığında bazik koşullarda eliminasyon verirler; indirgenmeleri için elektrofilik indirgeme ajanlarına ihtiyaç duyarlar (Şekil 3.34). Elektrofilik indirgeme ajanlarının kullanım kolaylığı nedeniyle dietileter içinde, $LiAlH_4 - AlCl_3$ sisteminin kullanıldığı indirgenme reaksiyonu yüksek verimde gerçekleştirilir (Tablo 3.3) [79].



Şekil 3.33: Benzilik nitrillerden aldol bileşiklerinin sentezi



Şekil 3.34: Aldollerin $LiAlH_4$-$AlCl_3$ sistemiyle indirgenmesi

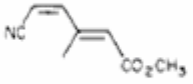
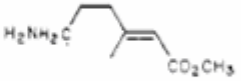
Tablo 3.3: $LiAlH_4$-$AlCl_3$ sistemiyle gerçekleştirilen indirgenme reaksiyonlarının verimleri

	γ-amino alcohol	Ar	R	% yield
1	*anti*-**39a**	Ph	Ph	69
2	*anti*-**40c**	4-MeO-Ph	c-C_6H_{11}	75
3	*syn*-**40c**	4-MeO-Ph	c-C_6H_{11}	59
4	*anti*-**41a**	Ph	Mes	86
5	*syn*-**41a**	Ph	Mes	58
6	*anti*-**42a**	Ph	tBu	75
7	*anti*-**42g**	2-naphthyl	t-Bu	63

Sodyum borhidrür nitril bileşiklerinin indirgenmesini gerçekleştirebilecek kuvvette bir indirgeme ajanı değildir. Reaksiyon karışımlarına çeşitli geçiş metali tuzlarının ilave edilmesi hidrür veren maddelerin (hydride donors) etkinliğini oldukça arttırmaktadır.

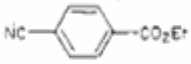
Kobalt (III) tuzları, $NaBH_4$ ile konjugasyonu sayesinde, nitril indirgenmelerinde sıklıkla kullanılmaktadır. $NaBH_4$'ün kobalt klorür ile metanoldeki reaksiyonu ekzotermiktir ve kobalt borür (Co_2B) oluşumu ile sonuçlanır. Co_2B ile nitril bileşiği karıştırıldığında nitril gruplarının borid yüzeyine koordinasyonu gerçekleşir. Bu koordinasyon nitril grubunu borhidrür fazlasının hidrür atağına karşı savunmasız bırakır, böylece indirgenme gerçekleşir. Nitril bileşiklerinin $CoCl_2 / NaBH_2$ ile indirgenme sonuçları Tablo 3.4'de verilmiştir [80].

Tablo 3.4: Nitrillerin kalitik Co_2B – $NaBH_4$ sistemi ile indirgenmesi

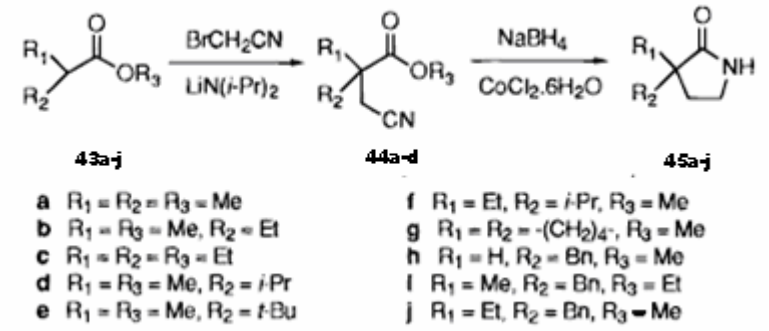
substrate	conditions[a]	product (yield, %)
PhCN	A, B; rt, 4 h	$PhCH_2NH_2$ (79–85)
$PhCH_2CN$	A, rt, 2 h	$PhCH_2CH_2NH_2$ (74)
	A, 0 °C, 8 h[b]	
1		**2** (60)[c]
$PhCONH_2$	A, reflux, 36 h	$PhCH_2NH_2$ (8) (see ref 23)
$PhCH{=}CHCO_2CH_3$	B, rt, 2 h	$PhCH_2CH_2CO_2CH_3$ (85)
$CH_3(CH_2)_5C{\equiv}CH$	A, rt, 3 h	octane (83)

Borür yüzeyinde oluşan serbest $NaBH_4$ veya daha kompleks indirgeme ajanları, gerçek hidrür dönorlarıdır. Bu bileşiklerden biri yüzeyde oluşan BH_3 türleridir. Co_2B ile amin boronların kimyası buna uyar. Bu indirgeme ajanları oda sıcaklığında kararlı iken yüksek sıcaklıklarda BH_3 türlerine ayrışırlar. Nitrillere karşı inert olan tert-butilamin- boran (TAB) reaktifinin Co_2B ile kombinasyonu sonucu nitriller yüksek verimle aminlerine indirgenir (Tablo 3.5). TAB indirgeme sırasında ayrıştığından indirgeme ajanının fazlasında çalışmak gerekmez. Alkin ve alkenlerin $CoCl_2$ / $NaBH_2$ sistemi ile daha yavaş reaksiyon hızları ile indirgenirler [80].

Tablo 3.5: Nitrillerin Co_2B – TAB sistemi ile indirgenmeleri

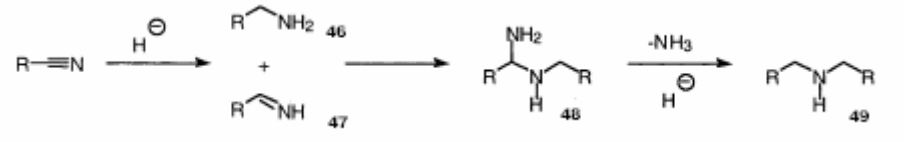
substrate	conditions[a]	product (yield, %)
PhCN	2 equiv TAB, 3 h	$PhCH_2NH_2$ (75)
$PhCH_2CN$	2 equiv TAB, 7 h	$PhCH_2CH_2NH_2$ (88)
$CH_3(CH_2)_4CN$	2 equiv TAB, 2.5 h	$CH_3(CH_2)_5NH_2$ (81)
	4 equiv TAB, 12.5 h	 (75)
$PhCONH_2$	2 equiv TAB, 3 h	NR[b]
$PhCH{=}CHCO_2CH_3$	2 equiv TAB, 3 h	$PhCH{=}CHCO_2CH_3$ (75)
$CH_3(CH_2)_5C{\equiv}CH$	2 equiv TAB, 2 h	octene, octane (25)[c]; octyne (75)

Kobalt tuzlarının $NaBH_4$ indirgenmelerindeki kullanımlarına bir diğer örnek ise (2-pirolidinon) (laktam) türevlerinin sentezidir. Esterlerin **43** bromoasetanitril ile alkilasyonları sonucu oluşan nitrillerin **44** $NaBH_4$ ile THF-su çözücüsünde $0^{\circ}C$'deki indirgenmeleri % 56-81 verimde laktamların **45** eldesi ile sonuçlanır (Şekil 3.35) [81].



Şekil 3.35: Esterlerin bromoasetonitril ile alkilasyonu sonucu oluşan nitrillerin $NaBH_4$ – $CoCl_2$ $6H_2O$ sistemi ile indirgenmesi

Nitrillerin tek kademeli reaksiyonla korunumlu primer aminlerine indirgenmelerinde nikel klorür ve sodyum borhidrür kullanılabilir. Bu indirgenme koşullarında nitril üçlü bağı tamamen indirgenirken, indirgenme ürünü olarak dimerizasyon sonucu nitril hidrojenasyonunun genel yan ürünü olan sekonder amin **49** elde edilmiştir. Primer aminin **46** ara kademe imin türlerine **47** katılması hidrür atağından daha hızlı bir şekilde gerçekleşir. Oluşan **48** bileşiği (hemiaminal) amonyakla muamele edilerek imin bileşiği elde edilir. İminin indirgenmesiyle son ürün **49** oluşur. Reaksiyon ürünlerinin çeşitliliği reaktiflerin stokiyometrisi tarafından belirlenir (Şekil 3.36).



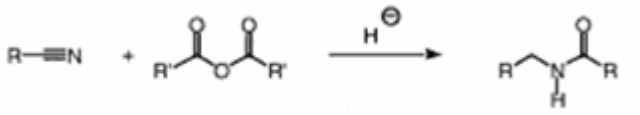
Şekil 3.36: Nitrillerin $NiCl_2$ - $NaBH_4$ sistemi ile indirgenmeleri

Bu indirgenme sisteminde dönüşümün tamamlanması için uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç vardır. Sodyum borhidrürün metanoldeki kararsızlığı indirgenme ajanın fazlasında çalışmasını zorunlu kılar. Basit akil nitriller nikel borür ile kuvvetli kompleksler oluşturduklarından indirgemeler düşük verim ile gerçekleşir (Tablo 3.6).

Tablo 3.6: Nitrillerin $NiCl_2$ - $NaBH_4$ sistemi ile indirgenme sonuçları

R	Starting Material	Reaction time	Yield of 2°-amine 4[c]
$PhCH_2$-	Benzyl cyanide	20h	99
$PhCH_2$-	Benzyl cyanide	1h	86
Ph-	Benzonitrile	4h	96
p-Br-$C_6H_4CH_2$-	Bromophenylacetonitrile	24h	42
C_5H_{11}-	Hexanenitrile	20h	23

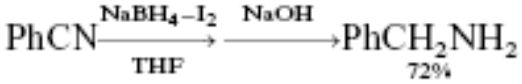
Dimerizasyonu engellemek ve tek kademede nitrilden primer amin elde etmek için ilk oluşan primer amin açilasyonla nükleofilliği azaltılır ve ara kademe imin ile reaksiyonu engellenir (Şekil 3.37). Bu amaçla asetik anhidrit (AC_2O) ve di-tert-butil dikarbonat (BOC_2O) reaksiyon karışımına ilave edilir.



Şekil 3.37: Nitrillerden $NiCl_2$ - $NaBH_4$ sistemi ile tek basamakta primer amin sentezi

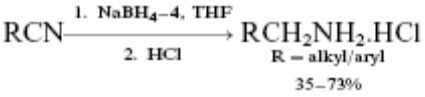
Korunumlu sekonder amin dimerleri oluşmaz. Bu nedenle korunumlu aminlerin verimleri sekonder amin türlerinden daha yüksektir. Nitro grupları ve akrilonitrillerin çift bağlarının da bu reaksiyon koşullarında indirgendiği bilinmektedir [82].

$NaBH_4 - I_2$ sistemi nitrillerin indirgenmesinde de kullanılır (Şekil 3.38) **[21].**



Şekil 3.38: Nitrillerin $NaBH_4$ – I_2 sistemi ile indirgenmesi

Nitrillerin, $NaBH_4$ ve bis(2-bromoetil) selenyum dibromide**(4)** karışımı ile THF'teki indirgenmeleri primer aminlerinin oluşumu ile sonuçlanır (Şekil 3.39).

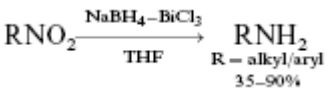


Şekil 3.39: Nitrillerin $NaBH_4$ ve bis(2-bromoetil) selenyum dibromür ile indirgenmesi

Bu reaktif sistemi, $H_3B - THF$ komplekslerine duyarlı olan sübstitüentleri etkilemez [77].

3.6 Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesi

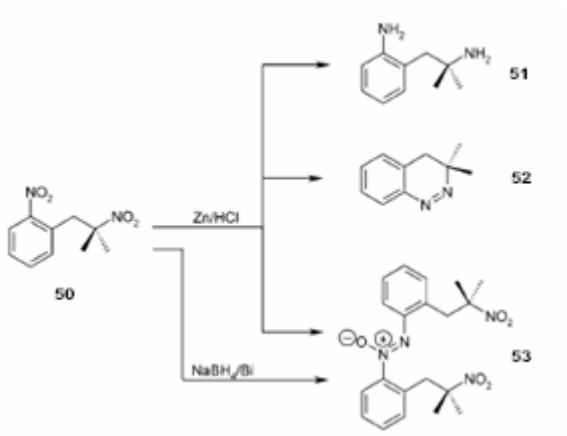
Aromatik nitro bileşiklerinin yüksek verimle aminlerine seçici indirgenmeleri için az sayıda metot bulunmaktadır. İndirgenme sırasında bazı fonksiyonel grupların korunması, nitro grubunun seçici indirgenmesinin sağlanmalıdır. Bu yöntemlerden biri $BiCl_3$ ve $NaBH_4$'den oluşan reaktif sisteminin kullanılmasıdır. Bu sistem aromatik nitro bileşiklerini aminlerine yüksek verim ile indirger (Şekil 3.40). Aromatik halkada bulunan Me, OH, NH_2, OMe, Cl gibi fonksiyonel grupların reaksiyon hızı üzerinde belirgin bir etkileri yoktur. Reaksiyon sırasında bu fonksiyonel gruplar indirgenmez, bu nedenle nitro bileşiklerinin indirgenmeleri için seçici ve genel bir sistem oluşur [83].



Şekil 3.40: Nitro bileşiklerinin $NaBH_4$ ve $BiCl_3$ sistemiyle indirgenmesi

Nitroarenlerin azoksi bileşiklerine seçici indirgenmeleri, ester ve nitril fonksiyonlarının tolere edildiği Bizmut varlığında $NaBH_4$ ile katalitik indirgenmeleriyle gerçekleştirilir [84].

Alifatik nitro grubu içeren nitroarenler azoksi bileşiklerine indirgenmeleri de bu yöntemle gerçekleştirilir (Şekil 3.41). 1-Nitro-2-(2-nitro-2metilpropil)-benzen **(50)** hidroklorik asitteki çinko ile indirgendiğinde üç ürün izole edilir; anilin **(51)**, sinnolin türevleri **(52)** ve amaçlanan azoksi bileşiği **(53).**



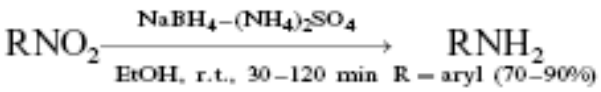
Şekil 3.41: Alifatik nitro grubu içeren nitro arenlerin bizmut varlığında $NaBH_4$ ile indirgenmesi

Heterojen bir reaksiyon olduğundan tekrarlanabilirliği oldukça düşüktür. Ürünlerin izolasyonu için distilasyon ve kromatografi gerçekleştirilmelidir. **50** bileşiğinin, bizmut tozları varlığında $NaBH_4$ ile metanoldeki indirgenme reaksiyonuyla arzulanan madde %70 gibi yüksek bir verimde elde edilir. Maddenin izolasyonu basit bir yeniden kristallendirme ile gerçekleştirilir [85].

Aromatik nitro gruplarının indirgenmesinde kullanılan selenyum katalizörünün reaktivitesi elektron – withdrawing grupların varlığı ile artmaktadır. Bu sistemdeki etkin türler hidrojen selenür anyonlarıdır [86].

Nitroarenlerin antimon katalizli $NaBH_4$ indirgenme reaksiyonları sonucu N-aril hidroksiaminler elde edilir [87].

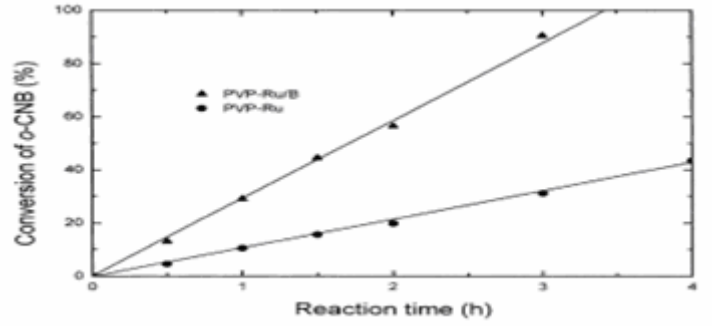
$NaBH_4 - (NH_4)_2SO_4$ reaktif sistemi nitro bileşiklerinin amino türevlerine seçici ve hızlı bir şekilde yüksek verimde indirgenmelerini sağlar (Şekil 3.42) [88].



Şekil 3.42: Nitro bileşiklerinin $NaBH_4$ – $(NH_4)_2SO_4$ sistemi ile indirgenmesi

Metal tuzlarının $NaBH_4$ indirgenmesi sonucu elde edilen karışık metal borür katalizör $Ru-Sn-B$ ile ilgili yapılan çalışmalardan birinde H_2 indirgenmesi ile hazırlanan $Ru-Sn/Al_2O_3$'e göre $Ru-Sn-B/Al_2O_3$ sisteminin yağ asidi esterlerinin alkollerine seçici hidrojenasyonu için daha iyi performans gösterdiği bildirmişleridir [89]. Borun buradaki görevi, rutenyum etrafındaki elektron yük dağılımını değiştirerek metalin katalitik aktivitesini arttırmaktır. X-ray fotoelektron spektroskopik çalışmalarından elde edilen sonuçlara dayanarak Schreifels ve arkadaşları, nikelborid (Ni_2B) durumunda böyle bir ilişkinin varlığını önermişlerdir [90].

$RuCl_3.nH_2O$ bileşiğinin, CH_3OH-H_2O çözücü karışımında PVP varlığında $NaBH_4$ ile indirgenmesi ile oluşturulmuş PVP'ye (polivinilpirolidon) destekli rutenyum kolloidal nanokümeler (PVP –Ru/B) kullanılarak H_2 indirgenmesi ile elde edilen PVP-Ru kolloidlerinin katalitik performansları Yan ve arkadaşları tarafından incelenmiştir. PVP-Ru, bor içermeyen ve PVP-Ru/B ile benzer partikül boyutlarına sahiptir, orto-kloronitrobenzen bileşiğinin PVP-Ru/B ve PVP-Ru üzerindeki indirgenmesi zamana bağlı olarak incelendiğinde PVP-Ru/B üzerinde O-CNB'ın ortalama hızının PVP-Ru üzerindekine oranla 2 kat fazla olduğu görülmüştür (Şekil 3.43).



Şekil 3.43: O-Kloronitrobenzen bileşiğinin rutenyum kolleidleri üzerindeki indirgenmeleri

Hızdaki bu fark, bor türlerinin varlığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca PVP-Ru/B sisteminin aktivitesinin metal katyonu ilavesiyle arttığı anlaşılmaktadır. Reaksiyon çözeltisinde metal katyonu ve borat arasında kompleks iyonları oluştuğu düşünülür. Bu durumda, reaksiyonu hızlandıran boratın metal kompleksleridir (Tablo 2.7) [91].

Tablo 2.7: Çeşitli metal katyonları ve PVP-Ru/B katalizör sistemleri ile o-kloronitrobenzen bileşiğinin indirgenmesi

Entry	Catalyst system	Conversion (%)	Selectivity for *o*-CAN (%)
1	PVP-Ru	21.0	>99.9
2	PVP-Ru-Fe^{3+}	19.5	>99.9
3	PVP-Ru-Cu^{2+}	3.54	>99.9
4	PVP-Ru-$Na_2B_4O_7$[b]	48.1	>99.9
5	PVP-Ru-$Na_2B_4O_7$-Fe^{3+}[b]	100	>99.9
6	PVP-Ru-$Na_2B_4O_7$-Cu^{2+}[b]	72.0	>99.9

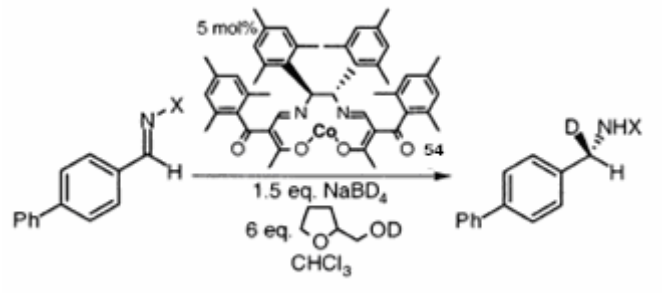
Aromatik nitro gruplarının amino türevlerine katalitik indirgenmesi $NaBH_4$ ile bakır, gümüş veya altın nanopartiküllerin bulunduğu bir sistem ile gerekleştirilebilir. $NaBH_4$ tek başına kullanıldığında bu indirgenme gerçekleşmez iken metal partiküllerinin varlığında indirgenme katalizlenir. Gerekli olan nanopartikül potansiyel değeri, donör daha negatif BH_4^- ile akseptör aromatik nitro bileşiklerinin potansiyel maksimumları arasında olmalıdır. Güçlü bir nükleofil olan $NaBH_4$ difüzyon doğası ve yüksek elektron enjeksiyon kabiliyetiyle elektronların, metal partiküller üzerinden substrata transferini sağlar. Bu durum reaksiyonun kinetik bariyerinin aşılmasını sağlar. Aromatik nitro bileşikleri sulu ve miselar ortamda aromatik aminlere indirgenir [92].

3.7 İminlerin İndirgenme Reaksiyonları

Dötoro primer aminlerin sentez yöntemlerinden biri de aldimin ve türevlerinin enantioseçici dötoro indirgenmeleridir. Sodyum bordötoryum, borhidrür gibi, kullanımı kolay, ticari olarak bulunabilen bir ajandır. Sodyum borhidrür, optikçe aktif β- ketoiminato kobalt kompleksleri varlığında ketoiminlerin enantioseçici olarak yüksek verimle aminlerine indirgenmesi gerçekleştirir [93].

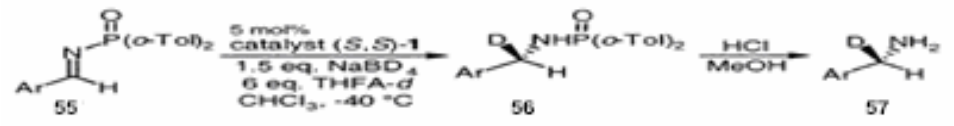
p-fenilbenzaldehitten türetilen çeşitli aldiminlerin ve benzerlerinin %5 kobalt katalizörünün **54** varlığında, tetrahidrofurfuril alkol-d(THFA-d) ile modifiye edilmiş

sodyum bordöteryum ile indirgenmeleri yüksek enantioseçicilik ile gerçekleşir (Şekil 3.44).



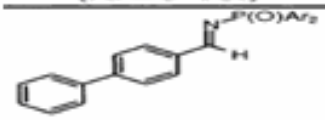
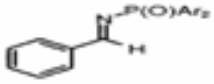
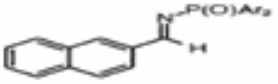
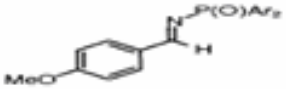
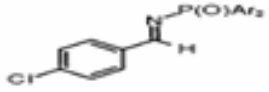
Şekil 3.44: p-fenilbenzaldehitten türetilen aldiminlerin %5 kobalt katalizörü sodyum bordöteryum ile indirgenmesi

O-tolil grupları içeren fosfonilimin **55** bileşiği bu indirgeme sistemi ile %93 enantiomerik bulunurlukla fosfonik amid **56a** dönüştürülür.



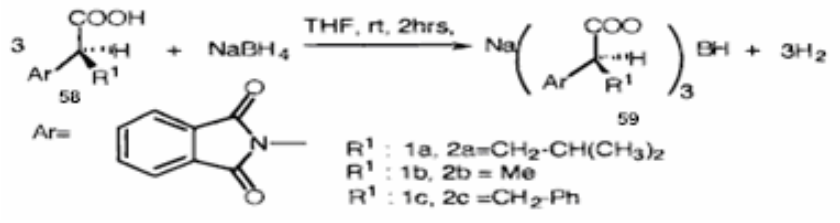
Şekil 3.45: N-(Di(o-tolil)fosfinil)iminlerin $NaBD_4$ ile indirgenmesi

Tablo 3.8: Çeşitli N-(Di(o-tolil)fosfinil)iminlerin enantiyoseçici indirgenmeleri

aldimine (Ar = *o*-Tol)		56 yield/%[b]	57 yield/%[b]	ee/%[c]
	55 **a**	>99	>99	93
	55 **b**	>99	89	90
	55 **c**	>99	85	89
	55 **d**	>99	90	88
	55 **e**	>99	87	94

Bu indirgeme sistemi; elektron veren ve elektron-çeken grupları tolere etmektedir. Çeşitli aldehitlerden elde edilen aromatik iminler bu sistemle dötoro fosfonik amidlerine dönüştürülürler. Fosfonik amidlerin, HCl/MeOH ile muamele edilmesiyle dötoro aminleri elde edilir [93].

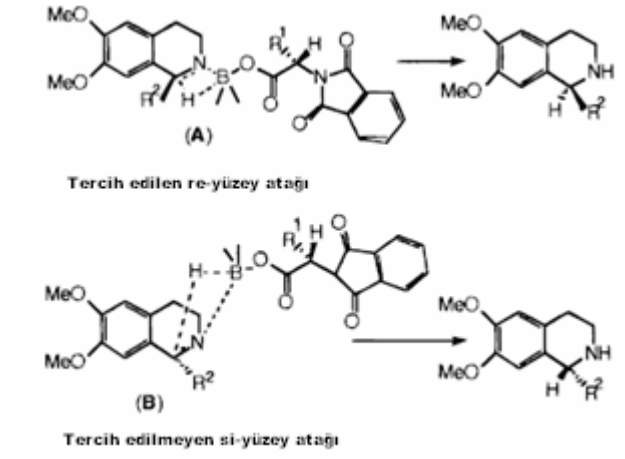
Proçiral halkalı iminlerin alkaloidlerine indirgenmesinde indirgeme ajanı olarak nonrasemik sodyum açiloksiborhidrür **59** kullanıldığında reaksiyon %65-75 enantioseçicilikle gerçekleşir (Şekil 3.46). Sodyum N, N ftaloyil amino açiloksi borhidrür **59**, $NaBH_4$ ile N, N-ftaloyil aminoasitin reaksiyonu ile elde edilir.



Şekil 3.46: N-ftaloyil aminoasitlerin $NaBD_4$ ile indirgenmesi

Proçiral halkalı iminlere **59** katalizörünün $ZnCl_2$ varlığında ilave edilmesi enantioseçiciliği arttırır.

Elde edilen ürünlerin enantiomerik zenginliği, geçiş hallerinin farklılığına dayanır. (B si-yüzey (face)) geçiş hali sterik olarak A geçiş halinden (re-yüzey) daha engellidir. Hidrürün bu geçiş hallerine katılımı, sterik engeli daha az olan A geçiş halini daha kolay gerçekleştirdiğinden enantioseçicilik yüksektir (Şekil 3.47).

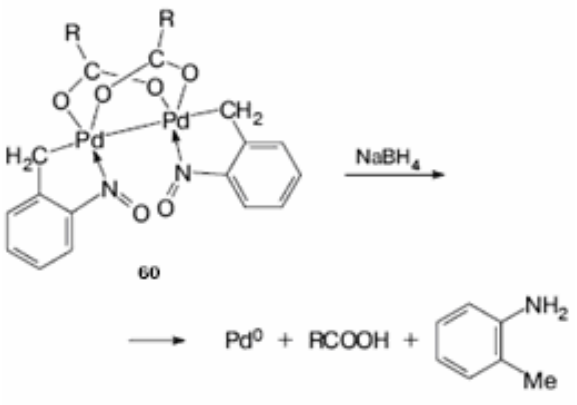


Şekil 3.47: re ve si yüzey ataklarıyla oluşan A ve B geçiş halleri

Bu indirgeme sistemi katı fazda çözücüsüz olarak kullanıldığında ürünler daha yüksek enantioseçicilik ve verimle elde edilir. Katalizör **59a** ile alumina, proçiral halkalı iminle karıştırıldığında daha yüksek verimlerle 60 dakika gibi kısa reaksiyon sürelerinde elde edilir [94].

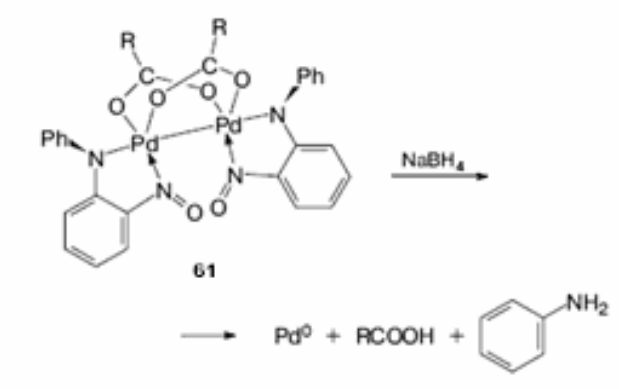
Diminlerin katı destek üzerindeki indirgenmeleri sodyum bor hidrürün silika jel ve diimin ile oluşturulan karışımlarına birkaç damla kloroform veya su ilavesiyle gerçekleştirilir. Böylece çok hızlı bir şekilde diaminler elde edilir. Silikajel katı desteği dimin indirgenmeleri, bu şartlar için spesifiktir; alümina ya da diğer destekler kullanıldığında indirgenme bu kadar hızlı bir şekilde gerçekleşmemektedir. Bu yöntemle diaminler direkt elde edilirler; herhangi bir kompleks oluşumu gözlenmez [95].

Nitrosoaren ligandları içeren binükleer Pd(II) kompleksleri KOH'ın etanollü çözeltide $NaBH_4$ ile indirgendiğinde metalik paladyum, karboksilik asidi ve aromatik aminler elde edilir (Şekil 3.48).



Şekil 3.48: Pd(II) komplekslerinin $NaBH_4$ ile indirgenmesi

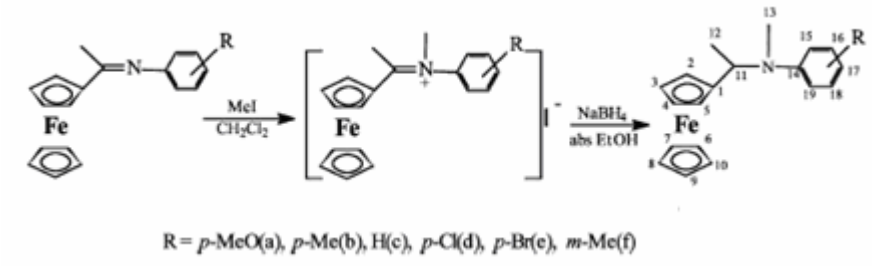
Kompleks **60** ile o-toluidin %90 verim ile elde edilir. Elde edilen o- toluidin sitokiyometrik miktardan azdır. Kompleks **61,** $NaBH_4$ ile indirgendiğinde başlangıç maddesinde bulunan karboksilat grupları KOOCR tuzları şeklinde elde edilir (Şekil 3.49). Reaksiyon sonucunda amid ligandındaki PhN-C bağının kırılması ile ürün olarak anilin elde edilir [96].



Şekil 3.49: Pd(II) komplekslerinin **(61)** $NaBH_4$ ile indirgenmesi

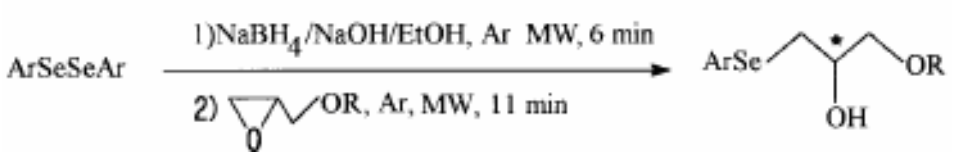
Kompleks **60** ve **61**'in hidrojenasyonu halkalı ketonların oluşumuyla sonuçlanır. Önce aromatik aminler doymamış siklik aminlere indirgenir. Oluşan son imin ürünü, su ya da karboksilik asitlerle hidroliz ve halkalı keton ve amonyak oluşur.

Ferrosenilketiminler metiliyodür ile kararlı imin tuzlarını oluştururlar, ardından sodyum borhidrür ile indirgenmeleriyle N-aril aminoetilferrosenler elde edilir (Şekil 3.50) [97].



Şekil 3.50: Ferrosenilketiminlerden türetilen imin tuzlarının $NaBH_4$ ile indirgenmesi

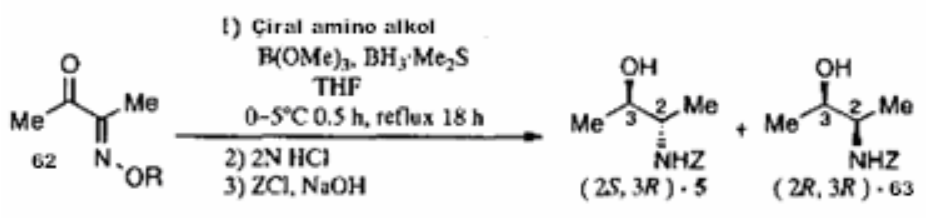
Bazik ortamda diaril diselenürlerin $NaBH_4$ ile bazik ortamda indirgenmesiyle 1-arilseleno-3-alkoksi-2-propanol elde edilir. Diaril diselenürden $NaBH_4$ varlığında arilselenür iyonları oluşturulur (Şekil 3.51). Oluşan anyon epoksipropiloksi alkoksiller ile reaksiyona girerek yüksek verimde 1-arilseleno-3-alkoksi-2-propanol elde edilir. Mikrodalga ışınımı altında ester fonksiyonu stabil kalır [98].



Şekil 3.51: Diaril diselenürlerden $NaBH_4$ ile alkol sentezi

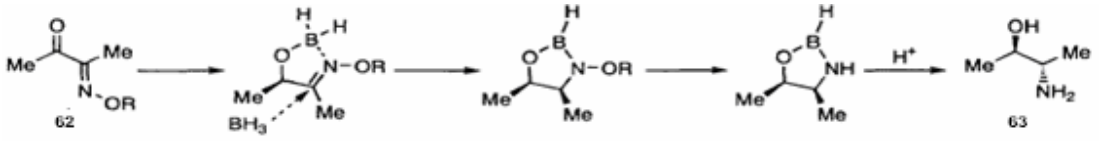
3.8 Oksimlerin İndirgenme Reaksiyonları

α-oksoketoksim eterlerin trimetilborat ve çiral amino alkollerden *in situ* oluşan reaktiflerle 1,2 amino alkollere asimetrik indirgenmeleri incelendiğinde yüksek enantioseçicilik gözlenir (Şekil 3.52).



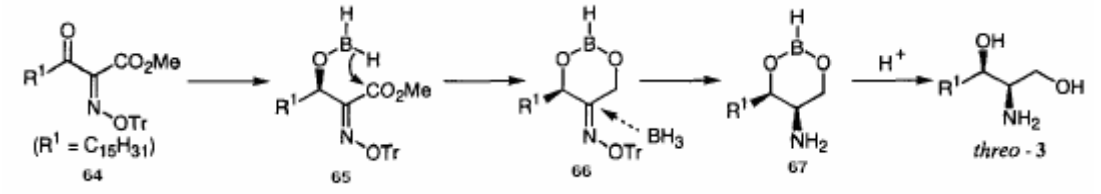
Şekil 3.52: α-oksoketoksim eterlerin trimetilborat ve çiral amino alkoller varlığında indirgenmesi

62 bileşiğinin indirgenme yolu Şekil 3.53'de görülmektedir [99].



Şekil 3.53: α-oksoketoksim eterlerin indirgenme mekanizması

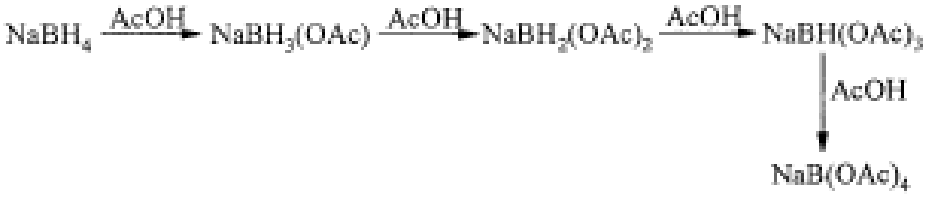
Bu yöntem α-oksoketoksime tritil eterlerin asimetrik boran indirgemelerinde de kullanılır. Yüksek enantioseçiciliklerin eldesi indirgenme ajanı olarak boran-N, N-dietilanilin kompleksinin kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. **64** bileşiğinin indirgenmesi threo ürün seçiciliği gösterir. Yüksek enantioseçicilikk reaksiyon mekanizmasında 6 üyeli halkalı ara kademe **66** ile açıklanabilir; BH_3'ün ara kademe bileşiğinin oksim grubuna atağı daha az sterik engelli taraftan gerçekleşir ve threo-3 oluşur (Şekil 3.54) [100].



Şekil 3.54: α-oksoketoksime tritil eterlerin asimetrik boran indirgenmesi

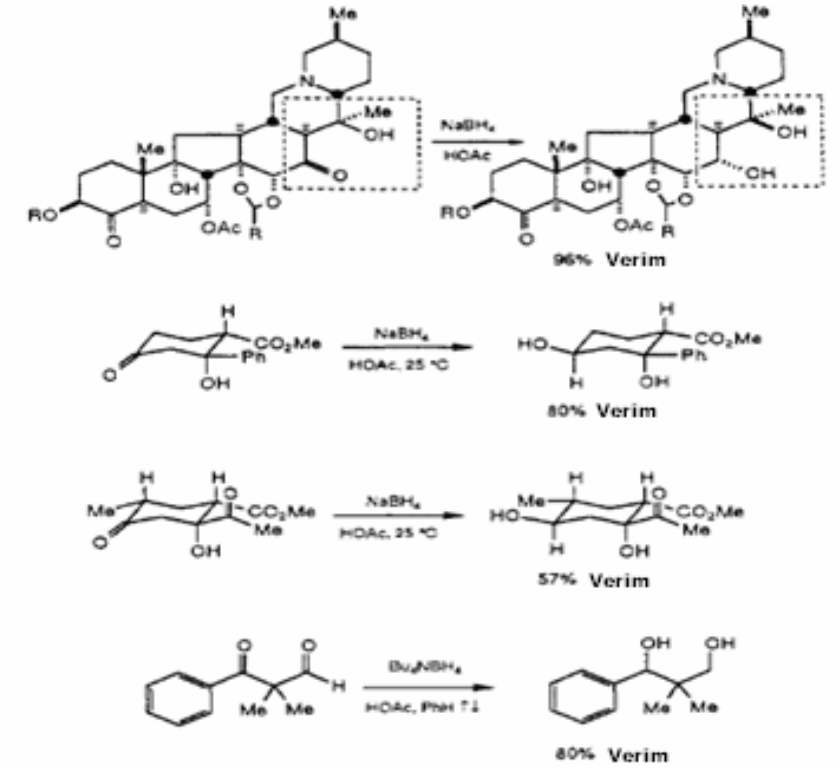
3.9 Aldehit Ve Ketonların İndirgenmeleri

$NaBH_4$'ün reaktivitesi asetik asit ile reaksiyonu sonucu iyileştirilebilir. Asedik asidin fazlası kullanıldığında triaçiloksi borhidrür oluşur (Şekil 3.55) [101].



Şekil 3.55: Sodyumtriasetoksi borhidrür sentezi

Bir çok çalışma sodyumtriasetoksi borhidrürün, intramoleküler, hidroksil yönelimli (directed) keton indirgenmelerinde kullanıldığını gösterir (Şekil 3.56).



Şekil 3.56: Ketonların Sodyumtriasetoksi borhidrür ile intamoleküler indirgenmeleri

Sodyumtriasetoksi borhidrür, aldehitlerin keton varlığında kemoseçici indirgemelerini gerçekleştirir [102].

Evans ve arkadaşları, halkasız β- hidroksi ketonların karboksilik asit ortamında borhidrürlerle indirgenmelerini incelemişlerdir. Hidroksi ketoester **68** bileşiğinin çeşitli borhidrürlerle indergenmelerinin sonuçları Tablo 3.9'da verilmiştir.

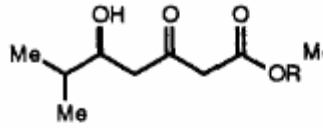
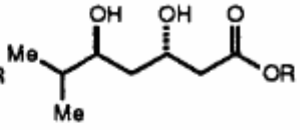
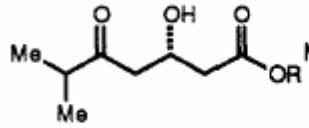
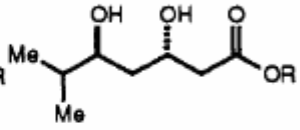
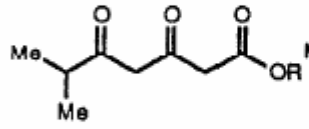
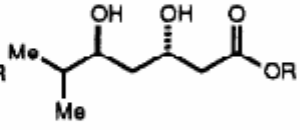
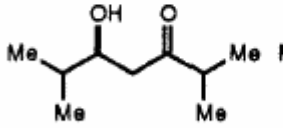
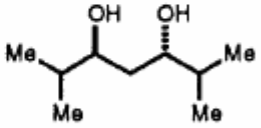
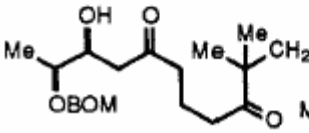
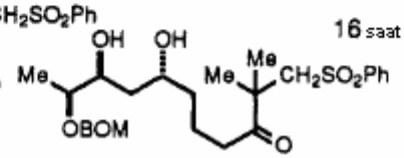
Tablo 3.9: β- hidroksi keton **(68)** bileşiğinin $NaBH_4$ ile indirgenme reaksiyonunun optimizasyonu

hidrür	çözücü	zaman	sıcaklık °C	oran 3:4[a]
$NaBH_4$	CH_3CO_2H	30 dk	25	80:20
Me_4NBH_4	CH_3CO_2H	30 dk	25	92:8
Me_4NBH_4	CH_3CN/CH_3CO_2H	30 dk	25	83:17
$NaHB(OAc)_3$	CH_3CO_2H	15 dk	25	84:16
$Me_4NHB(OAc)_3$	CH_3CO_2H	15 dk	25	92:8
$NaHB(OAc)_3$	THF	15 saat	25	77:23
$Me_4NHB(OAc)_3$	THF	15 saat	25	69:31
$NaHB(OAc)_3$	THF/CH_3CO_2H (cat.)	30 dk	25	82:18
$Me_4NHB(OAc)_3$	THF/CH_3CO_2H (cat.)	30 dk	25	79:21
$Me_4NHB(OAc)_3$	CH_3CN/CH_3CO_2H	30 dk	25	92:8
$Me_4NHB(OAc)_3$	CH_3CN/CH_3CO_2H	5 saat	−40	95:5
$Me_4NHB(OAc)_3$	$(CH_3)_2CO/CH_3CO_2H$	30 dk	25	92:8

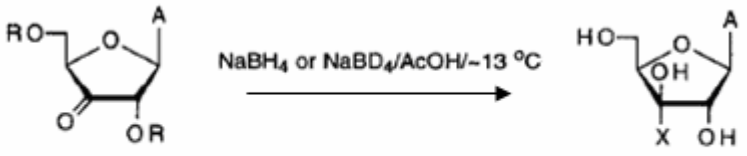
Borhidrür-asetik asit karışımıyla gerçekleştirilen aldehitlerin indirgenme reaksiyonlarının kemoseçiciliği sodyumun tetrabutilamonyum ile değiştirildiğinde arttığı bilinmektedir [102].

68 bileşiğinin indirgenmesinde tetrametilamonyum borhidrür kullanıldığında diastereoseçicilik 92:8 oranına yükselmiştir. Ayrıca indirgeme ortamındaki asit konsentrasyonu arttıkça, reaksiyon diastereoseçiciliği de artmaktadır. α- pozisyonunda sübstitüent içermeyen β- hidroksi ketonların tetrametilamonyum triasetoksiborhidrür ile asetonitril / asetik asit çözücüleri içindeki indirgenmeleri Tablo 3.10'da özetlenmiştir. Anti diol ürünleri yüksek diastereoseçicilik ve verimle elde edilmişlerdir.

Tablo 3.10: β - hidroksi ketonların $Me_4NHB(OAc)_3$ ile indirgenmeleri

Reaktant	Ürün	Zaman(Sıcaklık)	Oran	% Verim
		5 saat (-40 °C)[c]	95 : 5	92
		18 saat (-40 °C)[c]	95 : 5	90
		6 saat (-40 °C)[c]	92 : 8	69
		5 saat (-40 °C)	96 : 4	86
		16 saat (-30 °C)[d]	94 : 6	82

Korunumlu ketonların asetik asit içinde sodyum triasetoksi borhidrür ile muamelesi α-yüzeyine hidrür göçüyle sonuçlanır. 2'- ya da 3'-ketonükleosidlerin hidrür indirgenmesi ile stereoseçici olarak nükleosidlerine dönüştürülür (Şekil 3.57).

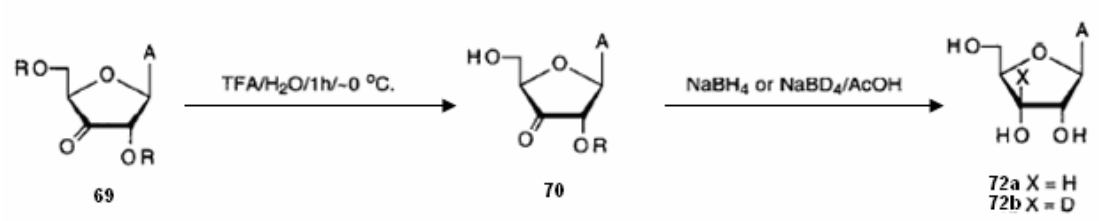


69

71a X = H
71b X = D

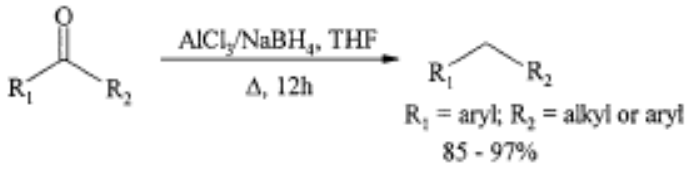
Şekil 3.57: Ketonükleosidlerin $NaBH_4$ veya $NaBD_4$ ile indirgenmesi

69 bileşiğinin α-yüzey stereoseçiciliğine karşın, kararsız β- hidroksi keton **70** $NaBH(OAc)_3$ ortam sıcaklığında 2 saat sonrasında hidrürün stereoseçici olarak β-yüzeyine göçüyle adenosin (69a)/71a(99,5:0,5) yüksek verimle elde edilir (Şekil 3.58) [103].



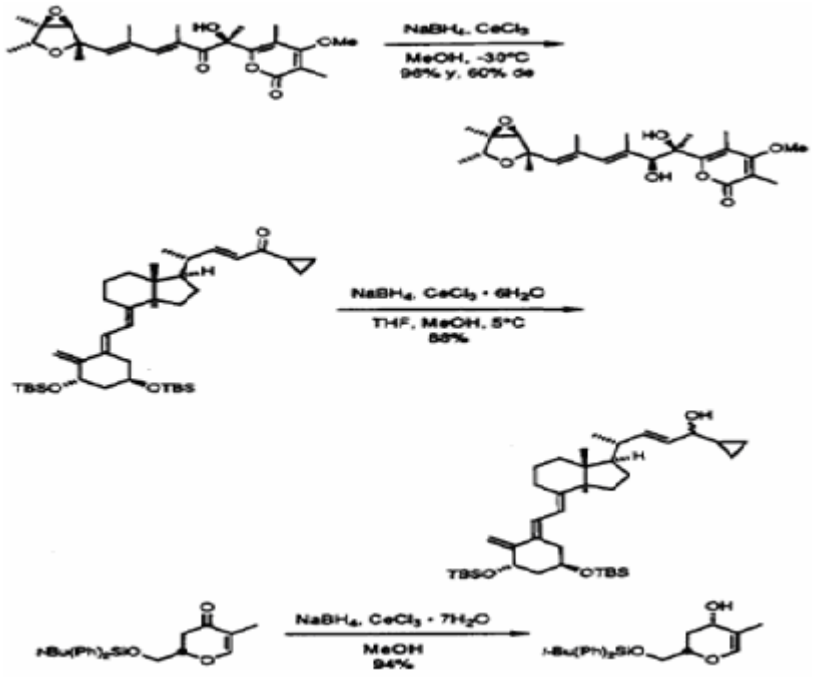
Şekil 3.58: Ketonükleosidlerin $NaBH_4$ veya $NaBD_4$ indirgenmesiyle adenozin entezi

Asetofenon, p-metilasetofenon gibi diaril ve arilalkil ketonlar ile 1-feniletenol gibi diaril ve arilalkil sekonder alkoller $NaBH_4$ ve susuz $AlCl_3$ sistemi ile hidrokarbonlarına indirgenirler (Şekil 3.59) [104].



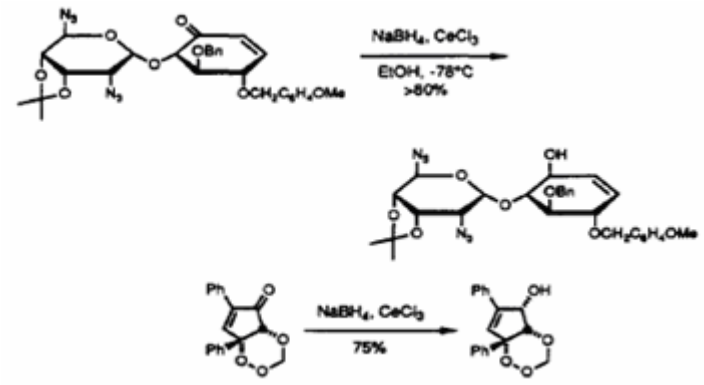
Şekil 3.59: Ketonların $NaBH_4$ – $AlCl_3$ sistemiyle indirgenmesi

$NaBH_4$ ve $CeCl_3$ kombinasyonunun (CH_2Cl_2'de) kullanıldığı yüzlerce reaksiyon bulunmaktadır. Enonların 1,2 indirgenmeleri için $LiAlH_4, Zn(BH_4)_2$ veya $NaBH_4$ gibi diğer reaktantların başarısız olduğu durumlarda Luche prosedürü iyi sonuçlar vermektedir (Şekil 3.60) [105].



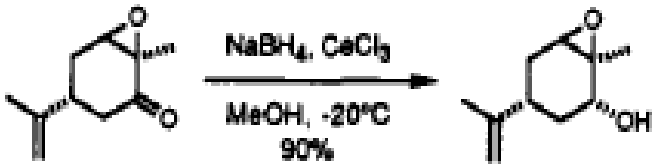
Şekil 3.60: Enonların Luche prosedürüyle indirgenmeleri

Çeşitli hassas fonksiyonel gruplar için subsratlarda Luche prosedürü yüksek kemoseçiciliğin yanı sıra seçici 1,2 –karbonil katılımını da sağlar (Şekil 3.61) [106].



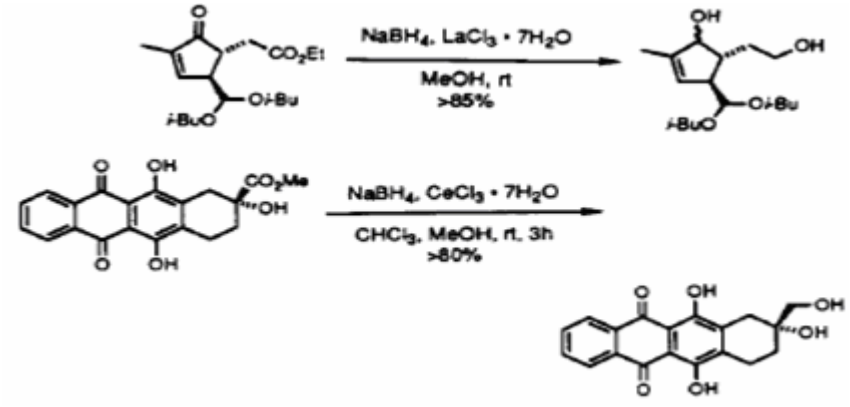
Şekil 3.61: Luche prosedürüyle 1, ,2 –karbonil katılım reaksiyonları

α,β - epoksi siklohekzanonların indirgenmelerinde $NaBH_4/CeCl_3$ sistemi yüksek diastereoseçicilik sağlar (Şekil 3.62).



Şekil 3.62: α,β - epoksi siklohekzanonların $NaBH_4$ – $CeCl_3$ sistemi ile indirgenmesi

Karboksilik asit esterlerin $NaBH_4$ ile indirgenmeleri genelde oldukça yavaş gerçekleşirken, $CeCl_3$ veya diğer lantanit tuzlarının ilavesi bu dönüşümü oldukça kolaylaştırır (Şekil 3.63) [107].



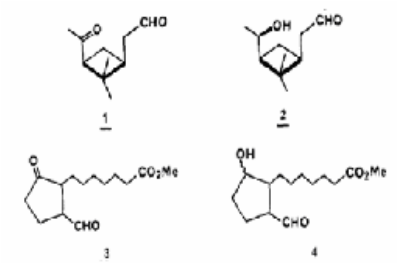
Şekil 3.63: Esterlerin lantanit tuzları varlığında $NaBH_4$ ile indirgenmeleri

Aromatik aldehitler, THF içinde $NaBH_4$ ve $SnCl_2$ bileşiklerinden oluşan indirgenme sistemiyle benzer ketonlara göre daha yüksek seçicilikle indirgenirler [108].

Aldehit varlığında keton indirgenmeleri ile ilgili çok az sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu dönüşüm üç basamaktan oluşur; aldehitin korunması (ketalizasyon) ketonun indirgenmesi ve aldehitin koruma grubunun kaldırılması. Lantanoid iyonların katalizör olarak kullanıldığı önceki yaklaşımlarda aldehitler *in situ* şekilde ketalizasyona uğramaktadır. Ancak $CeCl_6.6H_2O$ varlığında EtOH –H_2O 1:1.5 içindeki aldehit ve keton karışımının $NaBH_4$ ile indirgenmesi sonucu kararlı, izole edilebilen koruma grubuna ihtiyaç duyulmadan seçici indirgenme gerçekleştirilir. İndirgenme sonucunda sekonder alkoller yüksek verimde elde edilir. Tablo 3.11'de verilen sonuçlar bu proses sayesinde kazanılan seçiciliği vurgulamaktadır. Ancak konjuge aldehit varlığında yeterli seçiciliğe ulaşılamaz [109].

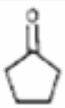
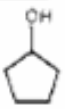
Tablo 3.11: Aldehit varlığında ketonların seçimli indirgenmeleri

initial compound or mixture	% reduction[b]
hexanal cyclohexanone	2 (7)[c] 100 (93)[c]
hexanal 2-octanone	13 96
hexahydrobenzaldehyde cyclohexanone	15 100
hexahydrobenzaldehyde phenyl-2-propanone	22 93
norbornenecarboxaldehyde 2-octanone	19 90
1,2,5,6-tetrahydrobenzaldehyde acetophenone	14[c] 98[c]
1,2,5,6-tetrahydrobenzaldehyde 5-nonanone	14 48
1	**2**, 95[d] (78[e])
3	**4**, 85[d] (75[e])
benzaldehyde acetophenone	60 100
citral 2-cyclohexenone	70 100

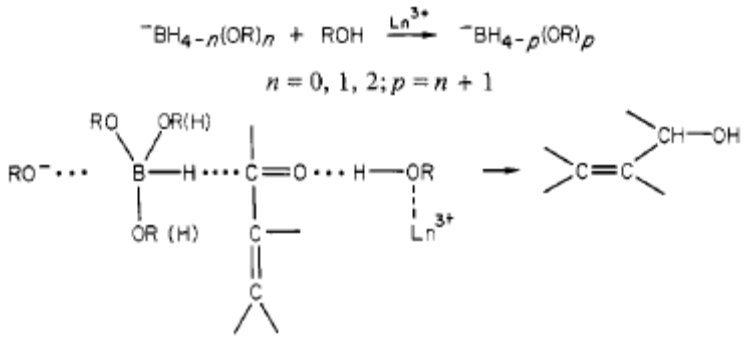


Lantanoid klorürler($LnCl_3$), α-enonların metanol çözeltisindeki $NaBH_4$ ile regioseçici 1,2 indirgenmeleri için etkin katalizörlerdir. 2- siklopentanon bileşiğinin çeşitli lantanoid klorürlerle indirgenmeleri incelendiğinde metalik iyonun yapısının regioseçicilik üzerinde etkili olduğu görülmektedir (Tablo 3.12). En yüksek verim ve regioseçicilik $CeCl_3.6H_2O$ tuzunun metanollü çözeltisi kullanıldığında sağlanmıştır [110].

Tablo 3.12: 2- siklopentanon bileşiğinin metal tuzları varlığında $NaBH_4$ ile indirgenmeleri

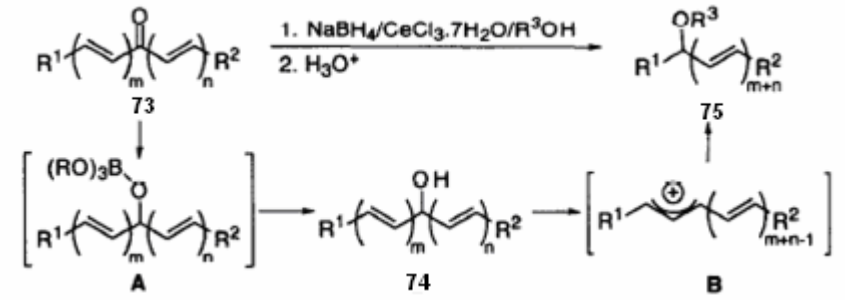
	ürün %			
iyon				
La^{3+}	0	90	0	10
Ce^{3+}	0	97	0	3
Sm^{3+}	0	94	0	6
Eu^{3+}	0	93	0	7
Yb^{3+}	0	89	0	11
Y^{3+}	0	86	0	14
Li^{+}	0	1	0	99
Cu^{+}	2	6	4	88
Ba^{2+}	7	6	11	76
Zn^{2+}	90	çok az	7	3
Fe^{2+}	19	12	9	60
Fe^{3+}	33	5	12	50
Tl^{3+}	86	2	8	4
Ni^{2+}	18	0	76	6
Co^{2+}	27	0	61	12

Tablo 3.12 incelendiğinde lantanoid iyonları başka elementlerle değiştirildiğinde 2-siklopentanon bileşiğinin 1,2- indirgenmesinde oldukça büyük bir düşme gözlenir. Tl^{+3} ve Zn^{+2} kullanıldığı durumlarda indirgenme ajanının ayrışması oldukça hızlı gerçekleştiğinden başlangıç maddesinin büyük bir miktarı indirgenemez ve ürün karışımında kalır. Enon indirgenmelerinde ucuz olan seryum en yüksek seçiciliği sağlar ve bu da ekonomik açıdan bu reaksiyon türünün önemli olacağını gösterir. Mekanizma açısından Ln^{+3} iyonlarının en önemli etkisi hidroksilik çözücüler tarafından gerçekleştirilen BH_4^- dekompozisyonunu katalizlemesidir. Siklohekzanon sisteminin aksiyel atağı Ln^{+3} iyonları tarafından kolaylaştırıdığıdan , Ln^{+3} iyonları stereoseçicliği arttırır. Çözücü kompleksleşmesi de hesaba katıldığında indirgenme mekanizması şu şekilde gerçekleştiği düşünülür (Şekil 3.64) [110].



Şekil 3.64: Enonların lantanoid varlığında $NaBH_4$ ile indirgenme reaksiyonları

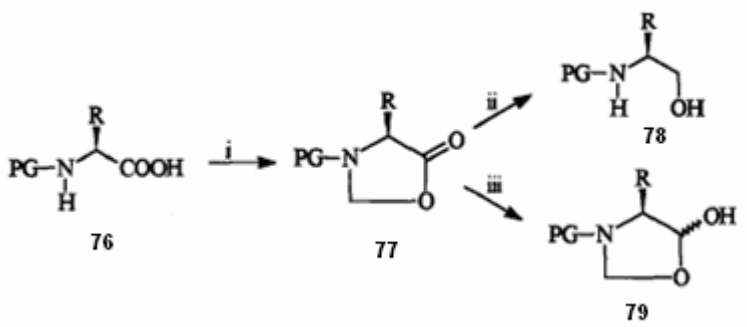
Divinilketonların Luche koşullarındaki indirgenmeleri sonucunda oluşan ürünler alkoller değil polienil alkil eterlerdir. Çözücü olarak kullanılan alkol türü değiştirilerek farklı polienil alkil eter bileşikleri elde edilebilir. Deneysel sonuçlardan yola çıkılarak reaksiyon mekanizmasının şu şekilde gerçekleştiği düşünülür;



Şekil 3.65: Divinilketonların Luche prosesi ile indirgenmesi

İlk olarak divinilketonların **73**, alkoksi borhidrür $(RO)_3BH$ ile borat **A** bileşiğini verecek şekilde indirgenir. B-O bağının asidik kırılımı ile alkol **(74)** elde edilir. Asidik reaksiyon koşullarında alkol **74** su kaybederek allilik **B** katyonunu oluşturur. **B**'nin çözücü ile nükleofilik reaksiyonu, dienil akil eterlerin **(75**) oluşmasına neden olur (Şekil 3.65) [111].

N- korumalı α- aminoasitlerin BTSA katalizörü varlığında paraformaldehitle reaksiyonları sonucu oluşan N-korumalı oksazolidinonlar **(77)** sodyum borhidrür ile muamele edildiklerinde N-korumalı α- aminoasitler elde edilir (Şekil 3.66).

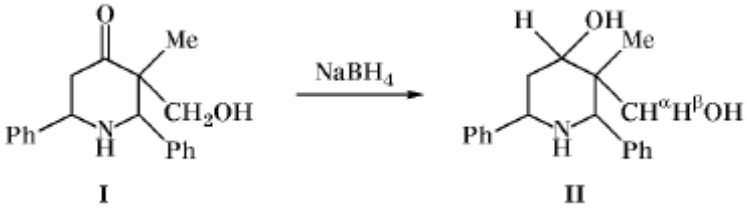


Reaksiyon koşulları: **i)** $(CH_2O)_n$, PTSA, C_6H_6, geri soğutucu altında kaynatma, 1 saat **ii)** 2.4 eşdeğer $NaBH_4$, CH_3OH, 0-25^{0}C **iii)** 1eşdeğer $NaBH_4$, CH_3OH, 0-25^{0}C

Şekil 3.66: N- korumalı α - aminoasitlerin $NaBH_4$ indirgenmesi ile sentezi

Reaksiyonun seçiciliği kullanılan $NaBH_4$'ün miktarına bağlıdır. Laktoller için reaksiyonlar 2-3 saatte tamamlanırken amino alkol eldesi 2-6 saat gerektirir [112].

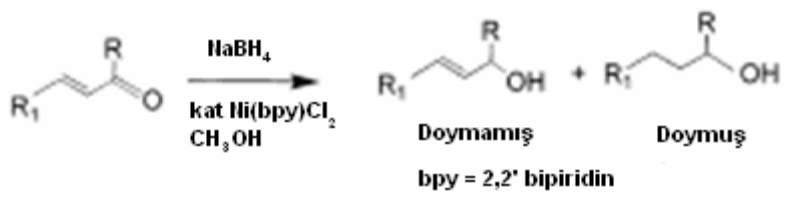
4-Hidroksipiperidinler, önemli biolojik aktivitelere sahip piperidin türevlerinin sentezleri için başlangıç maddeleridir. 3-hidroksimetil-3-metil-2,6-difenilpiperidin-4-on bileşiğinin kompleks metal hidrürler ile indirgendiğinde 4-hidroksi-3-hidroksimetil-3-metil-2,6-difenilpiperidin tek stereoizomer olarak elde edilir (Şekil 3.67) [113].



Şekil 3.67: 4-Hidroksipiperidinlerin $NaBH_4$ ile indirgenmesi

Doymamış bileşiklerin hidrojenasyonu $NaBH_4$'ün çeşitli metal katalizörlerle kombinasyonu ile gerçekleştirilebilir. α,β doymamış karbonil bileşiklerinin $NaBH_4$ ile nötral koşullardaki indirgenmeleri nikel katalizörlerin kullanımıyla iyileştirilir. Sodyum borhidrür ve katalitik miktardaki $Ni(bpy)Cl_2$ (bpy = 2,2'bipiridin) bileşiği ile trans-3-fenil-2-propenal reaksiyonu sonucunda trans-3-fenil-2-propen-1-ol ve 3-fenilpropen-1-ol 30 dakika gibi kısa bir sürede

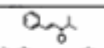
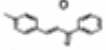
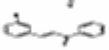
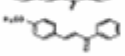
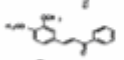
oluşmaktadır. Bu reaksiyon diğer α,β doymamış karbonil bileşikleri için de uygundur (Şekil 3.68).



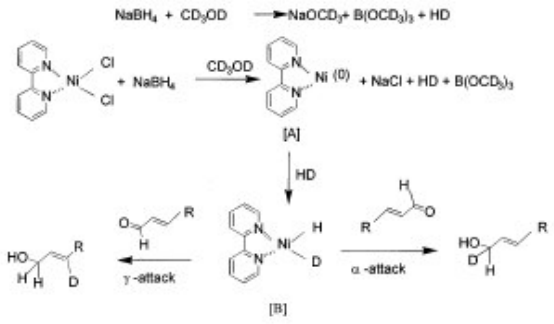
Şekil 3.68: Trans-3-fenil-2-propenal bileşiğinin $NaBH_4$ ve $Ni(bpy)Cl_2$ ile katalitik indirgenmesi

Oluşan doymuş ve doymamış alkol ürünlerin oranları Tablo 3.13'de verilmektedir.

Tablo 3.13: $Ni(bpy)Cl_2$ ile katalizlenen indirgenmeler

Substrat	Doymuş:Doymamış oranı	Alkole Dönüşüm %
	36 : 64	98
	84 : 16	96
	81 :19	90
	100:0	98
	100:0	100
	94 : 6	100
	83 : 17	96

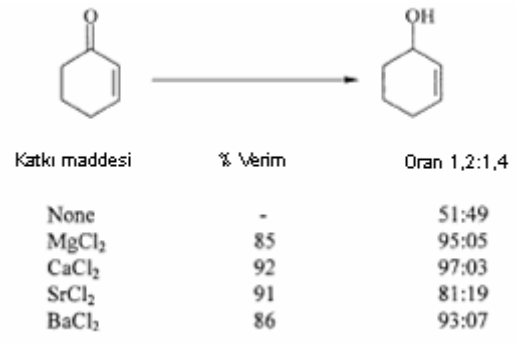
İndirgenme aktif dötoryum içeren çözücülerde gerçekleştirildiğinde dötoryumun α ve γ pozisyonlarına kısmı katılımı ile C-D bağlarına sahip alkoller elde edilir (Şekil 3.69) [114].



Şekil 3.69: Katalitik $NaBH_4$ - $Ni(bpy)Cl_2$ indirgenmelerinin mekanizması

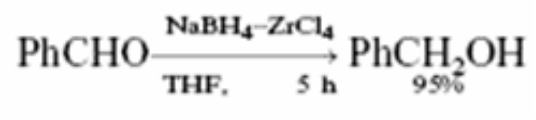
Alkali toprak alkali metallerin doymamış ketonların indirgenmesinde kullanımları için literatürde çalışmalar bulunmaktadır. Örneğin doymamış ketonların allilik

alkollerine indirgenmesinde sodyum borhidrürün yanı sıra kalsiyum klorür kullanılmaktadır. Alkali toprak metallerinin klorürleri arasında kalsiyum klorür, 2-siklohekzen-1-on bileşiğinin indirgenmesinde en yüksek verim ve seçiciliği sağlamaktadır (Şekil 3.70) [115].



Şekil 3.70: Doymamış ketonların çeşitli toprak alkali metaller varlığında $NaBH_4$ ile indirgenmesi

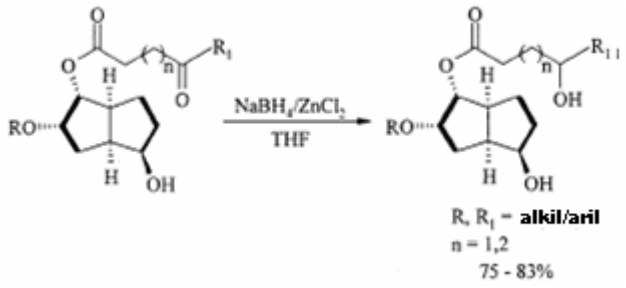
Zirkonyum tetraklorür varlığında, $NaBH_4$ aldehitlerin seçici olarak yüksek verimde indirgenmesini sağlar (Şekil 3.71) [116].



Şekil 3.71: Aldehitlerin $NaBH_4 – ZrCl_4$ sistemi ile indirgenmesi

$CoCl_2 / Ph_3P / NaBH_4$'ün 1/31 oranında THF içindeki reaksiyonuyla elde edilen katalizör, 1-desen bileşiğini cis ya da trans izomerlerine dönüştürür [117].

Ketoesterler $ZnCl_2 - NaBH_4$ sistemi ile hidroksi esterlerine indirgenirler (Şekil 3.72) [118].



Şekil 3.72: Ketoesterler $ZnCl_2 - NaBH_4$ sistemi ile indirgenmesi

Aldehit ve ketonların asetonitril gibi aprotik bir ortamda $NaBH_4$ ile indirgenmelerinde $LiClO_4$ bir katalizör gibi davranır (Şekil 3.73).

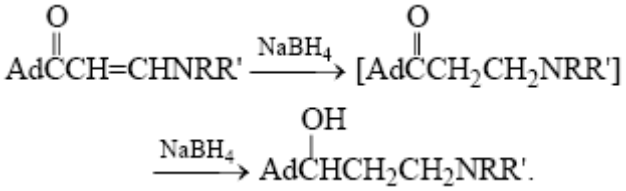


Şekil 3.73: Aldehit ve ketonların $LiClO_4$ katelizli $NaBH_4$ indirgenmesi

$LiClO_4$ Lewis asidi olması nedeniyle nükleofilik atak için karbonil grubunun aktiflenmesini sağlar. Ayrıca $LiClO_4$, sodyum borhidrürün daha kuvvetli bir indirgen olan $LiBH_4$'e dönüşmesini sağlar. Bu reaksiyon ile epoksit halkası varlığında da aldehit ve ketonların indirgenmesi gerçekleştirilir. Ayrıca bu indirgeme sistemi; karboksilik asit, ester, nitro, halojenür ve karbon çifte bağlarını etkilemez. İndirgenmenin tamamlanması oldukça kısa sürelerde ve yüksek verim ile gerçekleşir [119].

3.10 Aminoketonların İndirgenmesi

β-aminovinilketonların indirgenmesi sırasında β-aminovinilketonlar ara kademe bileşiği olarak reaksiyon ortamından izole edilebildiğinden indirgenmenin ilk basamağının çift bağların doyurulmasından oluştuğu söylenebilir. İkinci kademe ise keton grubu hidroksil grubuna indirgenir ve γ-aminoalkoller elde edilir (Şekil 3.74) [120].

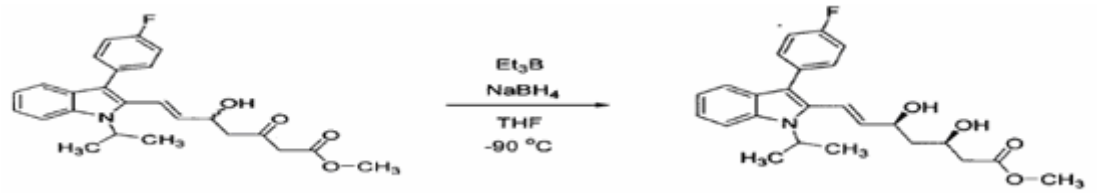


Şekil 3.74: β-aminovinilketonların $NaBH_4$ ile indirgenmesi

β-hidroksi ketonların stereoseçici indirgenmeleri için literatürde varolan en iyi koşullar hem şelatlaşma ajanı hem de indirgen olarak çinko borhidrür, indirgen olarak $NaBH_4$ ya da trietilboran kullanıldığı durumda sağlanmıştır (Şekil 3.75). Bu koşullar yüksek miktarlardaki üretimler için uygun değildir; çinko borhidrür ticari

olarak bulunmaz ve hazırlanması zordur. Trietilboran ise toksik karakterde ve çok düşük sıcaklıklarda bile stereoseçiciliğinin az olması ve uzun reaksiyon süreleri gerektirmesi nedenleriyle tercih edilmez. Trietilbor kullanıldığında reaksiyon ortamında metanolle birçok azeotropik distilasyon gerçekleştirilmesine rağmen uzaklaştırılamayan bor atıkları kalır. En yüksek stereo seçiciliği sağlayan şelatlanma ajanı dietilmetoksiboran'dır. Yüksek seçicilik, indirgenme mekanizması ile açıklanabilir.

Dimetiloksibor yapısındaki metoksi kovalent bağ yapımına izin vererek borun keton ile molekül içi şelat oluşturmasını sağlar. Bu oluşum sadece borhidrür indirgenmesi için ketonu aktive etmekle kalmaz, aynı zamanda sterik engelleri farklı iki yüzeye sahip 6 üyeli halka oluşumunu sağlar. İndirgenme hidrojenin bulunduğu yüzeyden gerçekleşerek *syn*-diol oluşumuna neden olur [121].



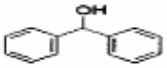
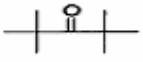
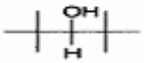
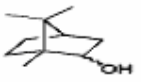
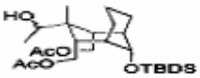
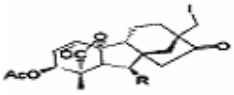
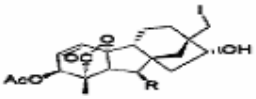
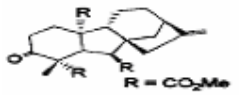
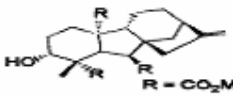
Şekil 3.75: β-hidroksi ketonların $NaBH_4$ – Et_3D ile indirgenmesi

3.11 Destek Yapılarının Kullanıldığı Aldehit Ve Ketonların İndirgenme Reaksiyonları

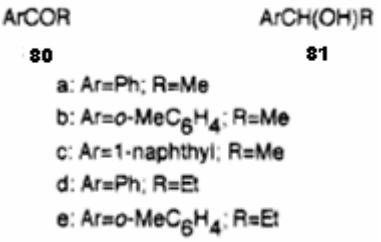
Reaktif olmayan ve engelli ketonların alkollerine indirgenmelerinde $NaBH_4 - Amberlyst - 15H^+$ kombinasyonu kullanıldığında çok kısa reaksiyon sürelerinde, yüksek verimler elde edilir. İndirgenme sırasında ketaller, asetatlar, allilik asetatlar, allilik γ-laktonlar, karboksilik esterler, halojenürler ve izole çift bağlar indirgenme reaksiyonundan etkilenmezler. Ketonun reaktivitesi azaldıkça indirgenmenin tamamlanması için gerekli olan süre artmaktadır. Halkalı ketonlar yüksek stereoseçicilik ile indirgenirler. İndirgenmenin tamamlanması için gereken süre kullanılan reçinenin miktarına bağlıdır. Gereken $NaBH_4$'ün eşdeğer sayısı ketonun reaktivitesi ile değişir ve en dirençli ketonlar varlığında reçine tarafından tamamı yok edilmeden indirgenmenin tamamlanabilmesi için borhidrürün fazlasında

çalışılmalıdır. Tablo 3.14, benzofenonun indirgenme süresinin, iki reaktifin kombinasyonu ile değişimini göstermektedir [65].

Tablo 3.14: Çeşitli ketonların $NaBH_4 - Amberlyst - 15H^+$ sistemi ile indirgenmeleri

Keton	Alkol (Verim %)	Keton mmol/ml	Ambelyst-15 g/mmol keton	NaBH4	Zaman
	 (98)	0.1	1	5	10 dk
	 (98)	0.2	6	40	7 dk
	 endo/exo: 3/1 (80)	0.1	6	40	3 1/2 saat
 1	 2 (95)	0.02	3	20	30 dk
	 (95)	0.05	3	5	3 dk
 R = CO_2Me	 R = CO_2Me (98)	0.05	3	5	4 dk

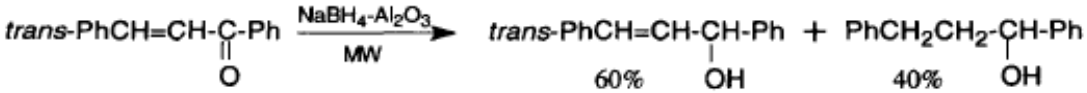
Ketonların alkollerine katı fazdaki indirgenmesinde optikçe aktif üretim gerçekleşebilmesi için açiral madde ile ev sahibi katı fazın karıştırılması ve ışımaya maruz bırakılması gerekir. Katı fazdaki keton indirgenmelerine örnek olarak keton ile (S,S)-(-)-1.6-bis(o-klorofenil)-1,6-difenilhekza-2,4-din-1,6-diol çiral yapılarının, $2BH_2.NH_2CH_2CH_2NH_2$ varlığında karıştırılarak reaksiyona sokulur. Reaksiyon sonucunda optikçe aktif alkoller elde edilir (Şekil 3.76) [122].



Şekil 3.76: Ketonların çiral yapılarla katı faz boran indirgenmeleri

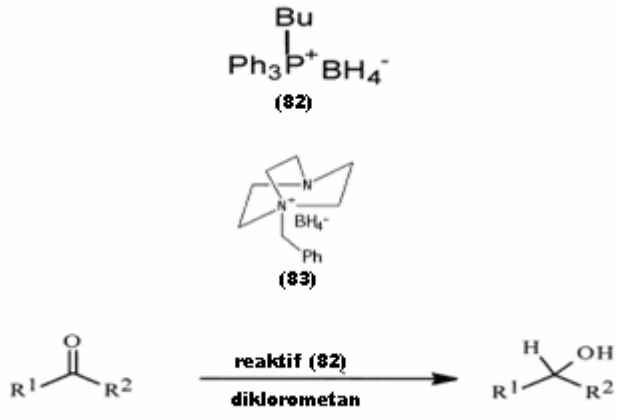
Aldehit ve ketonları**,** alümina destekli $NaBH_4$ indirgeme sistemi ile mikrodalga ışınına maruz bırakılarak alkollerine indirgenebilir. Proses, %10 $NaBH_4$-alümina katı fazındaki karbonil bileşiğini içerir. Karbonil bileşiği modifiye edilmemiş basit bir mikrodalga fırınına yerleştirilir, bileşiklerin indirgenmeleri 40- 120 saniyede tamamlanır.

Aldehit indirgenmesi $NaBH_4$ ile karıştırılan aluminada oda sıcaklığında tamamlanırken, p-nitrobenzaldehitin indirgenmesi için dikkatli bir ısıtma işlemi gerekmektedir. Bu indirgenme yönteminin kemoseçiciliği trans-sinamaldehidin indirgenmesinde açıkça gözlenmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonda olefenik kısım aynı kalırken aldehit fonksiyonalitesi kolayca indirgenmiştir. Kalkon bileşiğinin indirgenmesinden iki farklı ürün elde edilmiştir (Şekil 3.77) [123].



Şekil 3.77: Kalkon bileşiğinin $NaBH_4 – Al_2O_3$ heterojen sistemi ile indirgenmesi

Butiltrifenilfosfonyum tetraborat (BTPPTB) **82** indirgeme reaktantı kullanılarak çözücüsüz ortamda aldehit, keton ve karboksilik asitlerin alkollerine indirgenmeleri yüksek verimde gerçekleştirilebilir (Şekil 3.78)**.**

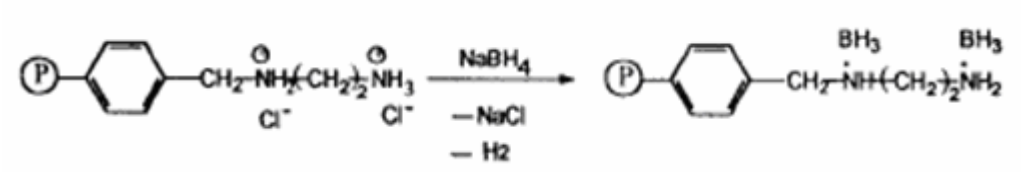


Şekil 3.78: Ketonların BTPPTB ile indirgenmesi

Çeşitli fonksiyonel gruplara sahip bileşikler indirgeme ajanı 1 ile karıştırılarak oda sıcaklığında 5-50 dakikada tamamlanmıştır. Belirtilen bu süreler, diklorometanda gerçekleştirilen reaksiyon sürelerinden oldukça kısadır [124].

Polimerik reaktantlar, makromoleküller desteklerin fiziksel özelliklerine ve yapılarında bulunan substitüe reaktantların kimyasal özelliklerine sahiptirler. Çalışma kolaylıkları, zehirsiz olmaları ve yeniden kullanılma özellikleri düşük molekül ağırlıklı reaktantlardan daha üstündürler. Polimer destekli aminoalkol-boran reaktantları, keton varlığında aldehitleri seçici olarak indirgerler.

Polimer destekli etilendiamin (EDA)-boran reaktifi aldehitleri seçici indirgeyen reaktantlardan biridir. DMF/piridin karışımında bulunan klorometil reçine ile EDA'nın fazlası reaksiyona girerek etilendiaminometil reçinesi elde edilir (Şekil 3.79).



Şekil 3.79: Polimer destekli EDA-boran reaktifinin amin hidroklorür reçinesinin $NaBH_4$ ile sentezi

HCl kullanılarak bu resin hidroklorürüne dönüştürülür. $NaBH_4$ ile reaksiyonu sonucu polimer destekli EDA-boran kompleksleri üretilir. Polimerik EDA-boran reaktifi ile eşit mollerdeki benzaldehit ve asetofenon karışımının indirgenme reaksiyonu oda sıcaklığında gerçekleşir. Önerilen mekanizmada, başlangıçta amin-boron karbonil grubu ile kararsız arakademe bileşiğini oluşturur. Ardından kendiliğinden hidrür göçü ile alkol ürünü elde edilir. Mekanizma Şekil 3.80'de özetlenmiştir.



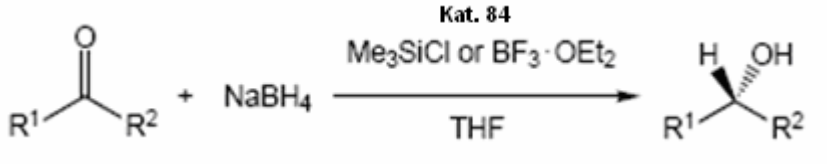
Şekil 3.80: Polimer bağlı amin-boran ile aldehit indirgenmesinin mekanizması

Sadece benzaldehidin indirgendiği, asetofenonun ise indirgenmediği görülmüştür. Sonuçlar Tablo 3.15'de özetlenmiştir [125].

Tablo 3.15: Aldehitlerin EDA-boran reaktifi ile HDODA-PS üzerinden indirgenmeleri

Substrates	Product	Time for 100% Reduction (h)
Benzaldehyde	Benzyl alcohol	6
4-Methoxybenzaldehyde	4-Methoxybenzyl alcohol	10
4-Cyanobenzaldehyde	4-Cyanobenzyl alcohol	4
2-Nitrobenzaldehyde	2-Nitrobenzyl alcohol	3
Cinnamaldehyde	Cinnamyl alcohol	12

Polimer matriksi kaynaklı difüzyon sınırlandırmaları nedeniyle çok az sayıdaki indirgenme ajanı yüksek reaktivite ve enantioseçicilik gösterir. Bu ajanlardan biri de çiral amino alkol varlığında kullanılan BH_3'dır. Diboranlar, $NaBH_4$'ün Me_3SiCl veya $BF_3.OEt_2$ ile reaksiyonu sonucu elde edilir. Çeşitli ketonların asimetrik indirgenme reaksiyonları polimer destekli çiral sulfonamid **84**'ün katalizör, $NaBH_4/Me_3SiCl$ ya da $BF_3.OEt_2$ sisteminin indirgeme ajanı olarak görev aldığı sistemle gerçekleştirilebilmektedir (Şekil 3.81) [126].



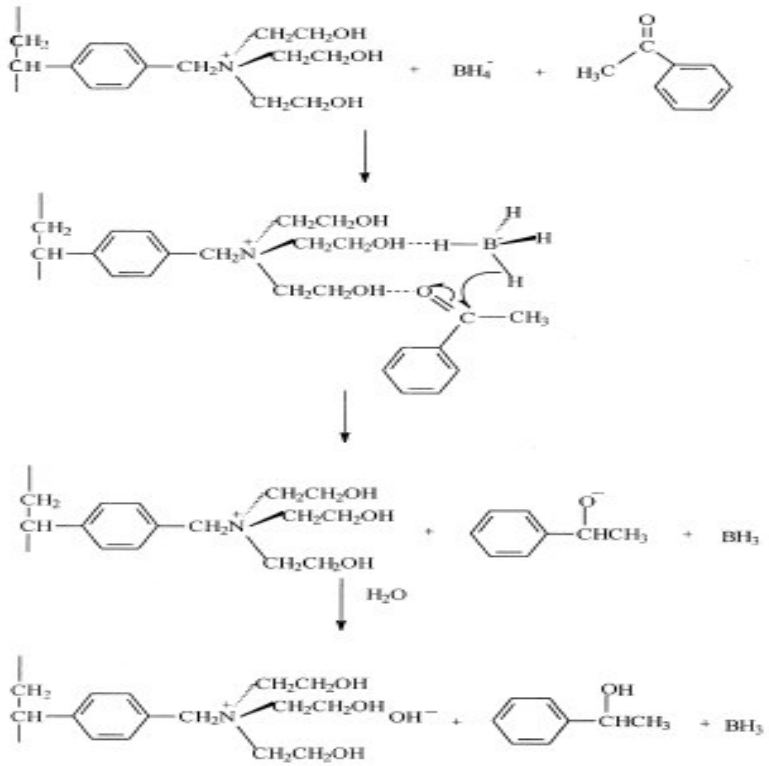
Şekil 3.81: Ketonların polimer destekli çiral sulfonamid katelizörü **84** ile indirgenmesi

Bütün indirgeme reaksiyonları sonucunda ketonlar alkollerine yüksek verimlerle dönüşürken, enantiomerik bulunurluk değerlerinde ketonun türüne bağlı olarak farklılıklar gözlenir. Fenil halkası üzerindeki sübstitüentlerin elektronik özellikleri indirgemeyi etkilemektedir; elektronik-withdrawing gruplar hem reaksiyon hızını hem de enantioseçiciliği arttırmaktadır. p-metoksiasetofenon, p-nitroasetofenon'a göre daha düşük reaksiyon hızıyla indirgenir. İndirgenme bittiğinde polimer destekli katalizör süzme işlemi ile kolayca uzaklaştırılabilir [126].

3.12 Faz Transfer Katalizörleri

Polistiren destekli kuarterner amonyum tuzları, indirgenme reaksiyonlarında katalizör olarak görev alır. Organik bileşiklerin sodyum borhidrür ile indirgenme reaksiyonları, sodyum bor hidrürün organik bileşiklerdeki çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle organik faz ve su fazı arasındaki ara yüzeyde gerçekleşmektedir. Bu nedenle reaksiyon hızı ve verimi oldukça düşüktür. Katalitik aktivitesi yüksek bir faz transfer katalizörü bulunursa, reaksiyon hızı ve verimi arttırılabilir. Bu amaçla

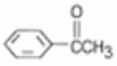
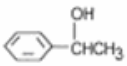
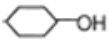
asetofenonun indirgenmesi incelendiğinde, jel-tipi (mikroporöz), yüksek bazik karakterli anyon değiştirici reçinenin **85** en yüksek aktiviteye sahip katalizör olduğu bulunmuştur. Katalizörün yüksek katalitik etkisi, reçinenin aktif kısımlarında hidroksil gruplarına sahip olmasıyla açıklanabilir. Asetofenonun karbonil grubu aktif kısımlarına hidrojen bağları ile bağlanır. Sodyum borhidrürün, katalizördeki aktif kısımlarla etkileşimi dihidrojen bağlarının oluşması ile gerçekleştirilir. İki reaktant hidrojen bağları ve her bir aktif kısımdaki üç hidroksil grubunun ikisine dihidrojen bağlarıyla tutunur (Şekil 3.82) [127].

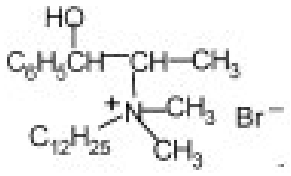


Şekil 3.82: Asetofenon bileşiğinin borhidrür indirgenme mekanizması

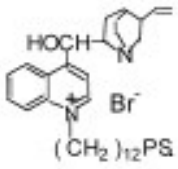
Asetofenon, siklohekzanon benzaldehit ve benzofenonun E_1 ve diğer faz transfer katalizörleriyle indirgemelerinin sonuçları Tablo 3.16'da verilmiştir.

Tablo 3.16: Ketonların çeşitli faz transfer katalizörleri ve borhidrür ile indirgenmeleri

Reaktant	Ürün	Katalizör	Reaksiyon Süresi (saat)	Reaksiyon Sıcaklığı (^{0}C)	Verim %
		**E1**	1.5	50	90.5
		T[a]	1.5	50	76
		S[b]	1.0	25	97
		**E1**	1.5	50	100
		T	1.5	50	84
$Ph_2C=O$	Ph_2CH_2OH	**E1**	2	50	100
		S	1.0	25	100
PhCHO	$PhCH_2OH$	**E1**	1.0	50	100
		S	0.1	0	100



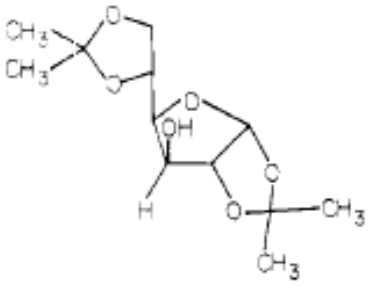
Şekil 3.83: S katalizörünün yapısı



Şekil 3.84: T katalizörünün yapısı

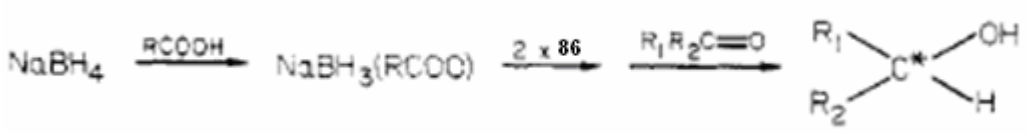
3.13 Çiral Yardımcı Maddeler ve Sodyum Borhidrür Kullanılarak Ketonların Asimetrik İndirgenmeleri

Proçiral aromatik ketonların, 1,2:5,6-di-O-izopropiliden-α-D-glukafuranoz **(86)** varlığında $NaBH_4$ ve karboksilik asitlerden hazırlanan modifiye reaktantlar ile THF'te asimetrik indirgenmeleri gerçekleştirilir.



Şekil 3.85: 1,2:5,6-di-O-izopropiliden-α-D-glukafuranoz bileşiği

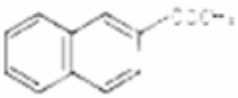
Karboksilik asidin görevinin, $NaBH_4$ ile modifiye edilmiş reaktant olan sodyum karboksiborhidrür oluşturmak olduğu düşünülür (Şekil 3.86).



Şekil 3.86: Sodyum karboksiborhidrür ile keton indirgenmesi

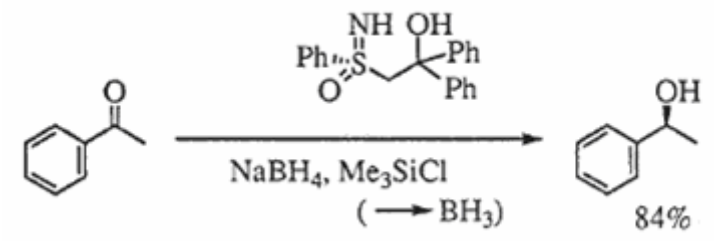
Oluşturulan indirgenme reaktifinin sterik engeli ve elektronik özellikleri geçiş halindeki hidrür transferi adımını etkilemektedir. Sodyum borhidrür ve $(CH_3)_2CHCOOH$'tan hazırlanan etkin indirgen varlığında bir seri ketonun indirgenme sonuçları incelendiğinde bütün reaksiyon koşulları altında R konfigürasyonlu çiral fenilkarbinollerin elde edildiği gözlenmiştir (Tablo 3.17) [128].

Tablo 3.17: Çeşitli ketonların $NaBH_4 – (CH_3)_2$ CHCOOH ile asimetrik indirgenmeleri

Keton	Verim %	n	Optik Verim,%
$C_6H_5COCH_3$	77	$+33.6^d$	64
$C_6H_5COC_2H_5$	56	+29.5	63
$C_6H_5COC_3H_7$-*n*	66	$+23.9^e$	55
$C_6H_5COC_3H_7$-*i*	80	$+8.44^f$	18
	100	$+22.3^g$	53
i-$C_4H_9COCH_3$	70	-2.53^h	12

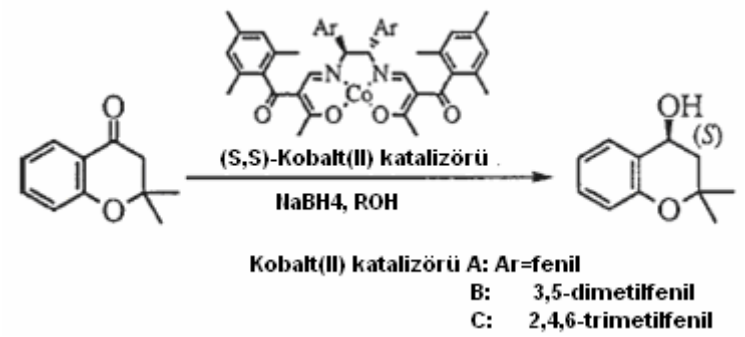
Ketonların $NaBH_4$ ile hidroksimonosakkarit türevleri varlığında benzen ve THF gibi su dışı çözeltiler içinde asimetrik olarak indirgendikleri bilinmektedir. Ketonun, çözücünün ve hidroksimonosakkarit türevlerinin türlerine bağlı olarak optik verim %2 ile 28 arasında değişmektedir [129].

Ketonların enantioseçici borhidrür indirgenmelerinde katalizör olarak optikçe aktif metal komplekslerinin kullanıldığı az sayıda yayın bulunmaktadır. Bu yayınlardan biri, sodyum borhidrür ve trimetilsililklorürden *in situ* olarak elde edilen boran-THF kompleksi ile katalitik miktarda β-hidroksisulfoksim kullanımını bildirmektedir (Şekil 3.87) [130].



Şekil 3.87: Ketonların $NaBH_4$ ve katalitik miktardaki β-hidroksisulfoksim ile indirgenmesi

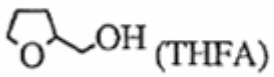
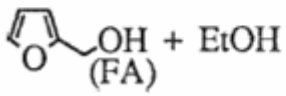
Ketonların enantioseçici indirgenmeleri, optikçe aktif aldimin ligandları içeren kobalt (II) komleksleri ile katalizlenir. Bu indirgeme yöntemlerinden biri; aldimin ligandı içeren N,N'-bis (3-oksobutiliden)etilendiamin Co(II) kompleksleri ile katalizlenen aromatik ketonların sodyumborhidrür ile indirgenmeleridir (Şekil 3.88) [131].



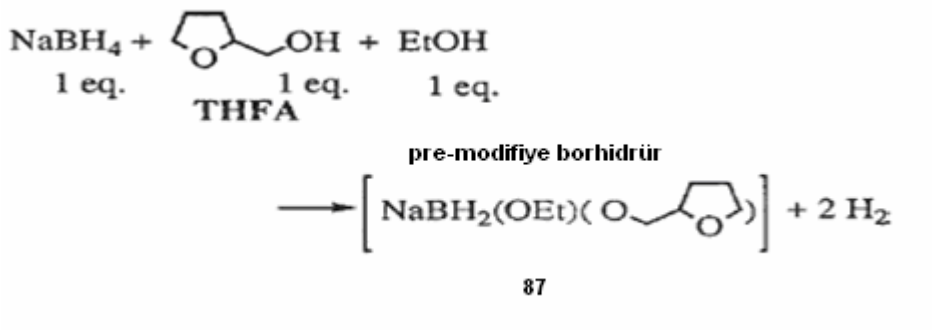
Şekil 3.88: Ketonların N,N'-bis (3-oksobutiliden)etilendiamin Co(II) kompleksleri ve sodyum borhidrür ile indirgenmesi

Alkol türlerinin indirgenme verimi ve hızı üzerindeki etkileri incelendiğinde reaksiyon ortamına THF ya da FA (furfurilalkol) ilavesi ile reaksiyon hızının ve enantioseçiciliğinin arttığı görülmektedir (Tablo 3.18) [132].

Tablo 3.18: Alkol çeşitlerinin kobalt (II) kompleksleri ile katalizlenen enantioseçici borhidrür indirgenmelerine etkileri

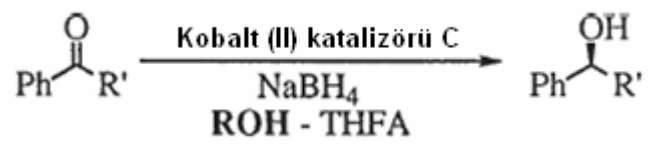
Alkol	Verim %	Enantiomerik Zenginlik %
Yok	<10	5
EtOH	38	83
 (THFA)	82	87
THFA + EtOH	87	91
 + EtOH (FA)	82	91

$NaBH_4$ ile alkollerin reaksiyonundan alkoksiborhidrür oluşum reaksiyonu açığa çıkan H_2 miktarının ölçümü ile takip edilir. $NaBH_4$'ün uygun oranlarda kullanılan EtOH ve THFA ile modifikasyonu ile elde edilen pre-modifiye $NaBH_3(OEt)$ **(87)** bileşiğinin katalizör B ile birlikte kullanıldığında indirgenme reaksiyonunun hızında büyük bir artış olduğu gözlenmiştir (Şekil 3.89).



Şekil 3.89: Pre-modifiye borhidrür bileşiğinin sentezi

Borhidrürün modifikasyonu için kullanılan alkol türünün enantioseçiciliği etkilediği çeşitli aromatik ketonların Kobalt(II) katalizör C'nin kullanıldığı indirgenme reaksiyonlarında incelenmiştir (Şekil 3.90).

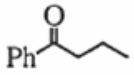
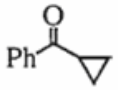
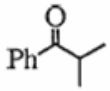
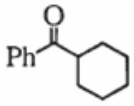


Şekil 3.90: Aromatik ketonların Kobalt(II) katalizörü (C) ve $NaBH_4$ ile indirgenmesi

Tablo 3.19'daki sonuçlara dayanarak modifiye edilen bor hidrür bileşiğinin kobalt kompleksine ve ketona yakın yerleşerek yüksek enantioseçiciliği sağladığı düşünülebilir. Tablo 3.19'daki sonuçlar şu şekilde özetlenebilir.

(1) Sterik engeli bulunmayan ketonların indirgenmesinde THFA-etanol kombinasyonu tercih edilmelidir.
(2) Sterik engelli ketonların indirgenmesinde metanol-THFA kombinasyonu daha iyi sonuçlar verir.[133]

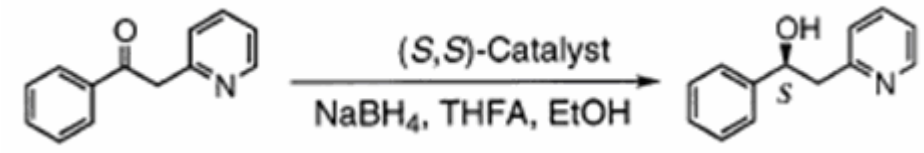
Tablo 3.19: Ketonların kobalt kompleksleri ve $NaBH_4$ ile çeşitli çözücülerde indrgenmeleri

Keton	% Optik Verim		
	Katkı ROH	MeOH	EtOH
		90	97
		76	90
		98	77
		95	78

Ketonların asimetrik borhidrür indirgenmelerinde yüksek enantioseçicilik için substrata uygun katalizör türünün seçimi oldukça etkilidir. Kompleksin ligand türünün enantioeçiciliğe olan etkisi 2,2-dimetil-1-tetralon MeOH-THFA veya EtOH-THFA kombinasyonlarının çeşitli komplekslerle (A,B,C) indirgenme reaksiyon sonuçlarından yola çıkarak uygun katalizör seçimi için takip edilmesi gereken kuralları şöyle özetlenebilir :

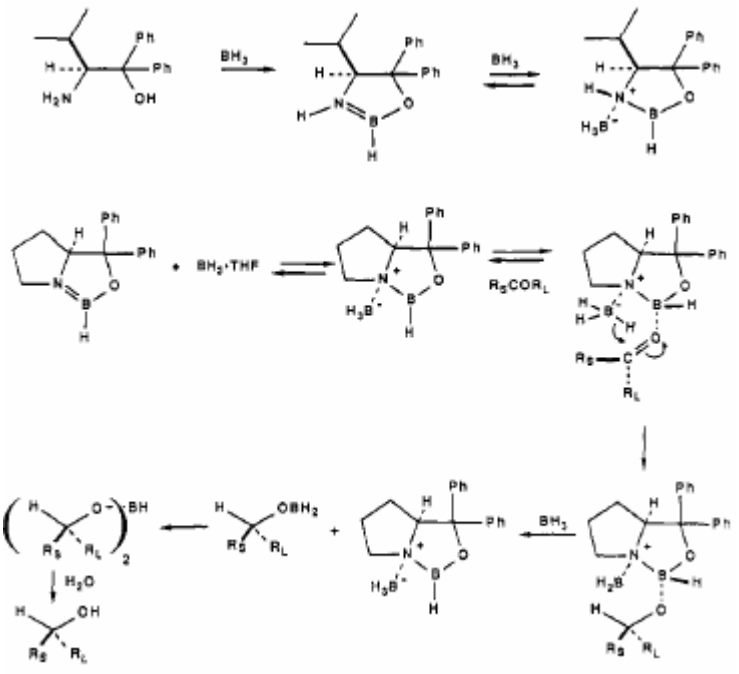
(1) Karbonil gruplarının α-pozisyonları sterik engelli olan aril ketonlar için difeniletilendiamin prototipli ligandlar içeren kompleks A uygundur.
(2) Sterik engeli daha yüksek olan halkalı aril ketonların indirgenmesi için bis (3,5-dimetilfenil)etilendiaminden türetilen ligandlara sahip kompleks B daha uygundur.
(3) Asiklik aril keton indirgenmeleri için bis(2,4,6-trimetilfenil)etilendiamin den türetilen ligandlara sahip kompleks C daha uygundur [134].

Ketoiminato kobalt (II) komplekslerinin (A,B,C) katalizör olarak kullanıldığı reaksiyonlardan bir diğeri 2-fenakrilpridin bileşiğinin indirgenmesidir (Şekil 3.91) [135].



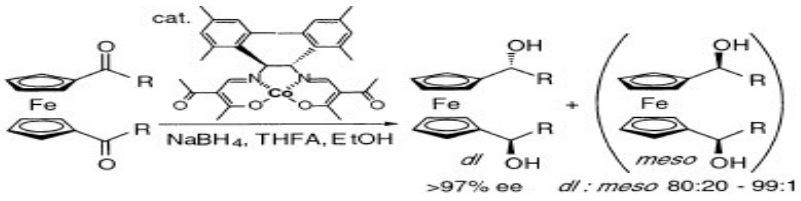
Şekil 3.91: 2-fenakrilpridin bileşiğinin kobalt (II) kompleksleri ve $NaBH_4$ ile indirgenmesi

Çok sayıda aromatik ketonların yüksek enantioseçicilikteki indirgenmeleri boron-THF varlığında çiral oksoazaborolidin ile katalizlenmektedir (Şekil 3.92) [136].



Şekil 3.92: Aromatik ketonların boron-THF indirgenmelerinin çiral oksoazaborolidin ile katalizlenmesi

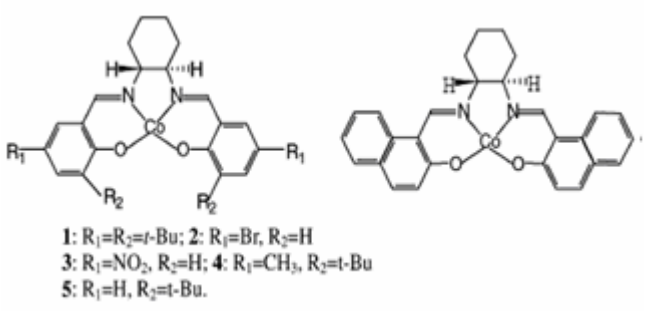
1,1' -dialkanoik ve 1,1' - dibenzoilferrosen bileşiklerin optikçe aktif β-ketoiminato kobalt(II) kompleksleri ile katalizlenmiş enantioseçici borhidrür indirgenmeleri yüksek diastereoseçicilikte ve mükemmel enantioseçicilikte gerçekleşir (Şekil 3.93) **[137].**



Şekil 3.93: 1,1' - dibenzoilferrosen bileşiklerinin $NaBH_4$ ve β-ketoiminato kobalt(II) kompleksleri ile indirgenmesi

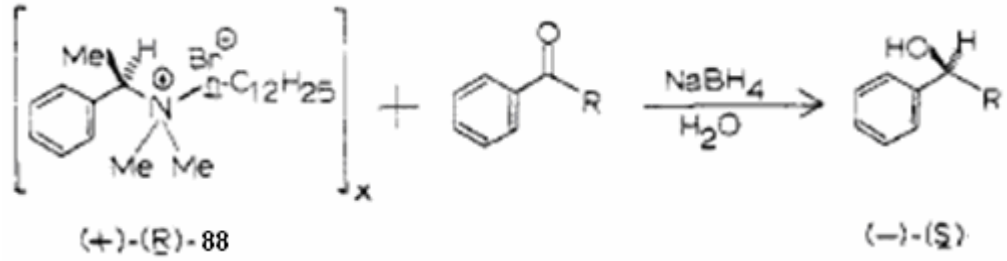
Aromatik ketonların Salen- Co(II) Kompleksleri ile katalizlenmiş asimetrik borhidrür indirgenmelerinde %70'lere varan enantioseçicilikte ürünler elde edilmektedir. Kullanılan salen-komplekslerin C_3, C_3^1, C_5 ve C_5^1 konumlarındaki substitüentlerin çeşidi, kompleksin katalitik aktivitesini etkilemektedir. Reaksiyon mekanizması net

olmamakla birlikte substrat ve katalizör arasındaki stereokimyasal ve elektronik etkileşimler, asimetrik katalitik reaksiyonlarda yüksek enantioseçicilik elde edilmesi için temel şarttır (Şekil 3.94) [138].



Şekil 3.94: Salen-Co(II) kompleksleri

Stereokimyasal özellikleri ve substrata karşı seçiciliği enzimatik karakter gösteren (R)-N-dodesil-N,N-dimetil-α-feniletilenamonyum bromür **(88)**'den oluşan sulu miselar sistem varlığında ketonlar $NaBH_4$ ile oda sıcaklığında alkollerine indirgenirler (Şekil 3.95).



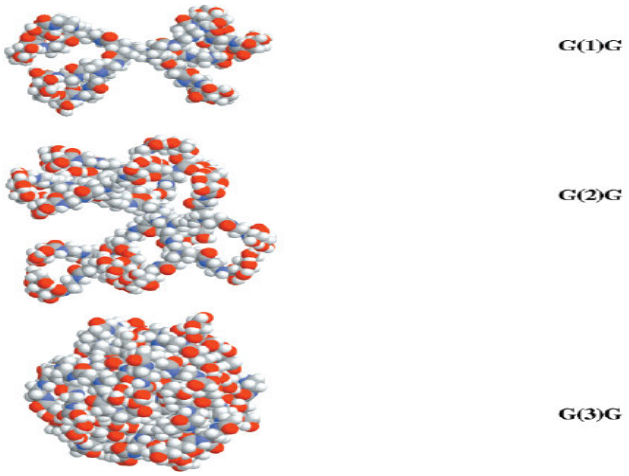
Şekil 3.95: Ketonların (R)-N-dodesil-N,N-dimetil-α-feniletilenamonyum bromür varlığında $NaBH_4$ ile indirgenmeleri

Her bir proçiral ketonun miseler **88'**e bağlanması stereokimyasal bir düzen içindedir ve bu sıralı indirgenmenin karbonil düzlemininin re yüzeyinde gerçekleşmesine neden olur. Substrat seçiciliği ketonik yapının türüne bağlıdır. Ancak elde edilen stereokimyasal sonuçlar substrata bağlı olarak farklılıklar gösterir [139].

Direkt yada ters miselerle farklı çiral yüzey aktifler ile asimetrik indirgemelerde elde edilen başarısız sonuçların nedeni; miselerin dinamik yapılarının çiral ara yüzlere kararlı asimetrik kompleks oluşturmaları için öncülük edememeleridir.

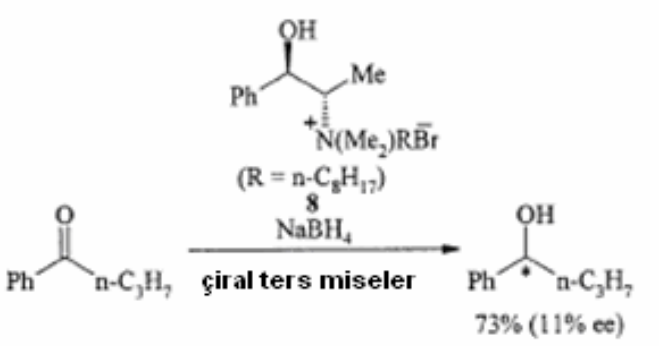
Glukozdan türetilen, polihidrosilli gruplar içeren PAMAM'dan üretilen yeni tür dendrimerlerin (Şekil 3.96), piren yada aromatik ketonlar gibi hidrofilik bileşiklerin dendrimin ile oyuklarda çözünmesini sağlayan katı miseller olduğu düşünülmektedir.

Proçiral ketonlar bu dendrimerlerin çiral arayüzlerinde $NaBH_4$ tarafından alkollerine indirgenirler. İndirgemeler, yoğun paket yapısı gösteren 3. nesil dendrimer G(3)G kullanılarak THF ve suda gerçekleştirilmiştir [140].



Şekil 3.96: Glukozdan türetilen, polihidrosilli gruplar içeren PAMAM'dan üretilen yeni tür dendrimerler

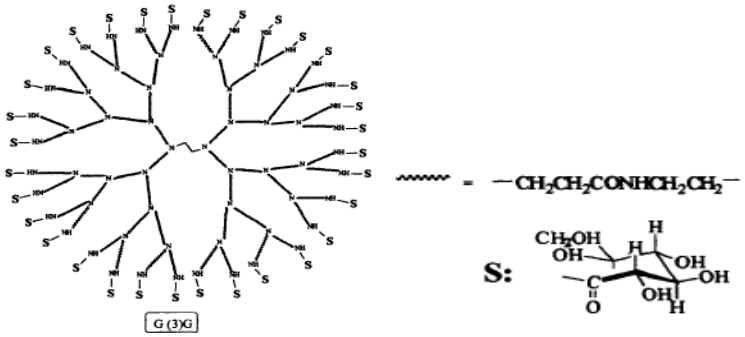
Çiral yüzey aktif **89**'den oluşturulan çiral ters miseler, proçiral ketonların $NaBH_4$ ile indirgenmeleri için kullanışlıdır (Şekil 3.97).



Şekil 3.97: Proçiral ketonların çiral ters misaller içerisinde $NaBH_4$ ile indirgenmesi

İndirgenmenin enantioseçiciliği hem yüzey aktif maddenin hem de substratın yapılarına bağlıdır. Mikro çevrenin bileşimi sonuçları etkiler; bileşimde şeker moleküllerinin bulunması ürünlerin enantiomerik zenginliği arttırır [141].

THF'te, $NaBH_4$ ve dendrimerler arasında oluşan kompleks çözünmediğinden THF'teki indirgenmeler suda gerçekleştirilen indirgenmelere göre daha iyi sonuçlar vermektedir. G(3)G (Şekil 3.98), dendrimer proçiral ketonların indirgenmelerinde pseudo-miseler enantioseçici çiral bir ligand gibi davranmaktadır [142].



Şekil 3.98: G(3)G, üçüncü nesil dendrimerin yapısı

Aromatik ketonların G(3)G dendrimeri varlığındaki $NaBH_4$ ile indirgenmelerinde elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir;

Çiral kompleksin katılığı (rigid) indirgeme ajanının topolojisini etkiler. Bu nedenle sıcaklık düşürüldüğünde çiral indüksiyon artar. Aromatik kısa zincirli substratların optik indüksiyonu karbon atomu uzun alkil zincirine bağlı olan ketonlara göre daha büyüktür. Bu durumda, dendrimerin çiral arayüzündeki sterik engel, sınırlayıcı etkendir. Ayrıca, enantioseçicilik ; keton karbonil grubunun konumuna da bağlıdır. Kompleksleşmeye en uygun pozisyonda karbonil grubu içeren türün indirgenmesinde enantioseçicilik daha yüksektir [140].

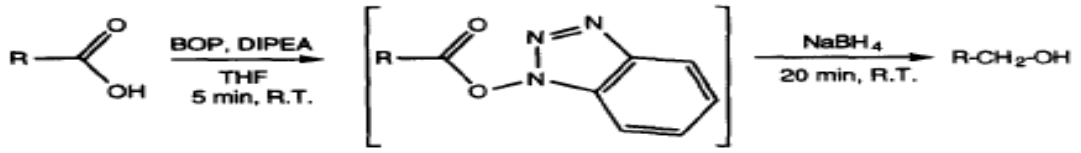
3.14 Aldehit ve Ketonların İndirgen Aminleştirilmesi

Karboksilik asitlerin alkollerine indirgenmesinde genelde lityum alüminyum hidrür kullanılan indirgendir. Ancak ester, epoksitler, nitrolar,nitriller, amidler, halojenürler ve azidler gibi bir çok fonksiyonel grup lityum alüminyumhidrür tarafından indirgenir. Diğer bir indirgeme ajanı boranlardır fakat boranlar özellikle olefinler, amidler ve epoksitler gibi pek çok fonksiyonel grup ile uyumsuzdur [59].

Alternatif bir yaklaşım olarak karboksilik asidin aktive edilmiş türevinin elde edilmesi ve ardından $NaBH_4$ gibi daha ılımlı bir reaktif ile indirgenmesi düşünülebilir. Bu tür prosesler genelde iyi verimlerle sonuçlansa da düşük sıcaklık, inert atmosfer ve kuru çözücü gerektirmektedir.

McGeary, bu proses türünün en bilinen örneğini BOP reaktifini kullanarak vermiştir. Bu proseste karboksilik asitlerin hidroksi benzotriazolil (HOBt) esterleri, *in situ* olarak benzotriazol-1-iloksitris(dimetilamino)fosfonyum hekzaflorofosfat (BOP reaktifi) ve N,N- diizopropiletilamin (DIPEA) reaksiyonu ile THF'te elde edilir ve

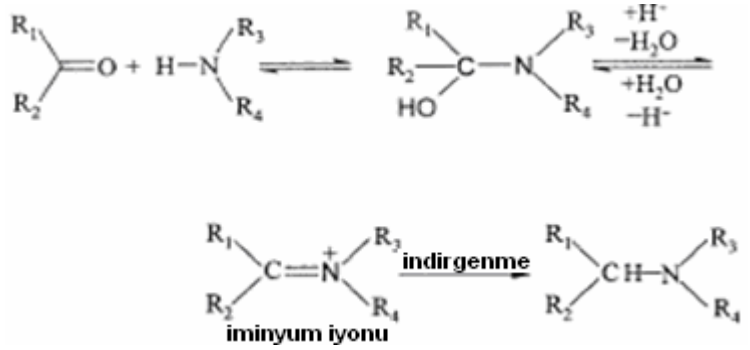
ardından bu esterler $NaBH_4$ ile hızlı bir şekilde reaksiyona girerek tek adımda tek kademe indirgenmeleri sonucu alkoller elde edilir (Şekil 3.99).



Şekil 3.99: BOP reaktifi ile aktive edilen karboksilik asitlerin $NaBH_4$ ile indirgenmesi

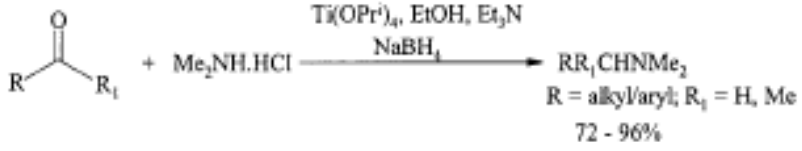
Bu prosesin en önemli avantajı uygulama kolaylığıdır. Reaksiyon karboksilik gruba karşı seçicidir. $LiAlH_4$ ve BH_3 reaktiflerine uyumsuz olan nitro, ester ve nitril gibi fonksiyonel gruplar bu prosedüre karşı inerttir. Bu yöntem N- korunumlu aminoasitlere de uygulanabilir [59].

Aldehit veya ketonların NH_3, primer aminler veya sekonder aminlerle indirgeme ajanları varlığındaki reaksiyonları ile farklı aminlerin sentezi gerçekleştirilir. İndirgeme ajanı, aldehit veya ketonların varlığında imin veya imin tuzlarını seçimli olarak indirgemelidir. Reaksiyonun başarısı indirgeme ajanının doğru seçimine bağlıdır (Şekil 3.100).



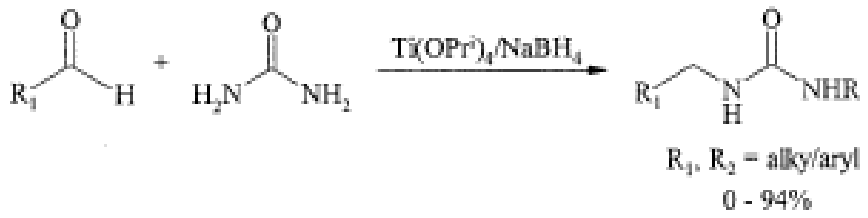
Şekil 3.100: Aldehit veya ketonlardan indirgen aminleme yöntemi ile aminlerinin sentezi

Dimetilaminlerin hızlı, ılımlı ve etkili indirgen aminleştirmeleri için karbonil bileşikleri ile birlikte metilaminhidroklorür, trietilamin [97] titanyum (**IV**) isopropoxide ve $NaBH_4$ kullanılır (Şekil 3.101).



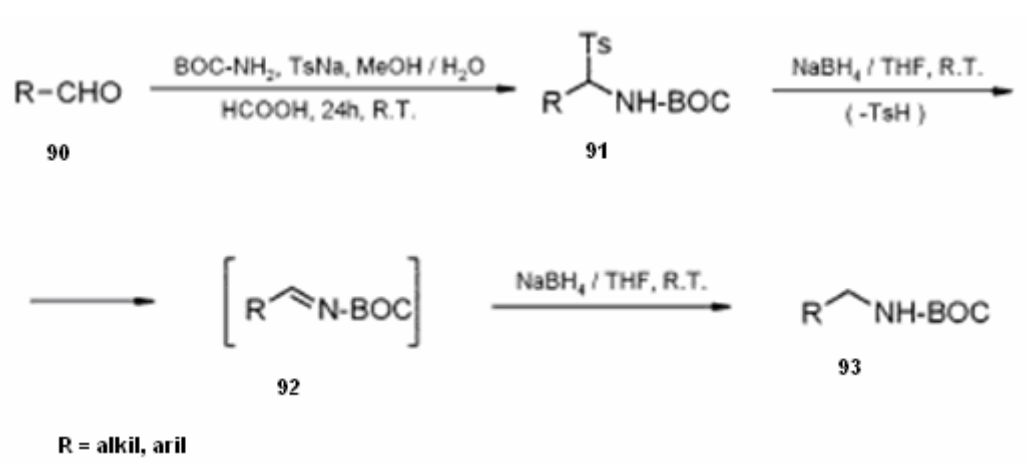
Şekil 3.101: Dimetilaminlerin indirgen aminleme yöntemi ile sentezi

$Ti(O\,\mathrm{Pr}^i)_4 - NaBH_4$ sistemi, aldehid ve monosubstitüe ürelerden indirgen aminleme ile simetrik olmayan disubstitüe ürelerin sentezinde kullanılır (Şekil 3.102) [4].



Şekil 3.102: Asimetrik disubstitüe ürelerin $Ti(O\,\mathrm{Pr}^i)_4 - NaBH_4$ sistemi ile sentezi

N-BOC iminlerin **92**, α-amidoalkilsulfonlardan (**1**) eliminasyonla eldesinde sitokiyometrik miktardaki $NaBH_4$ ilavesi yöntemi kullanıldığında istenen miktardaki imin **92** ile birlikte ürün olarak N-BOC aminler **93** de elde edilir. Bu sonuçtan yola çıkarak; başlangıçta baz etkisi ile eliminasyonunu gerçekleştiren sodyum borhidrür hemen ardından N-BOC'imin **92**'nin C=N bağını indirgeyerek N-BOC amin **93** eldesine neden olur (Şekil 3.103) [143].

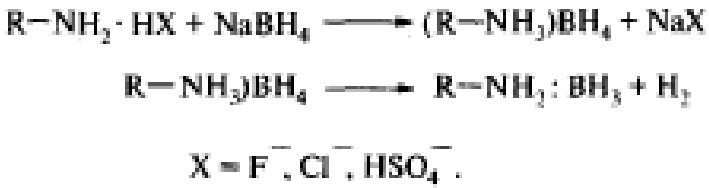


Şekil 3.103: N-BOC aminlerin indirgen aminleme yöntemi ile sentezi

Primer veya sekonder aminlerin tuzları ve inorganik asitler sodyum borhidrür varlığında aldehit ve ketonlarla reaksiyona girerek sekonder ve tersiyer aminlerin %10-80 verimle elde edilmesini sağlarlar.

Eşit miktarlardaki inorganik asitlerin amonyum tuzları ile sodyum veya lityum borhidrürlerin reaksiyonu karbonil bileşiklerinden alkollerinin sentezinde indirgen olarak kullanılan boran – amin komplekslerinin oluşumuyla sonuçlanır. Bu

kompleksleşme amonyum borhidrürün oluştuğu ve boran aminlerin dekompoze olduğu iki ayrı aşamada oluşur (Şekil 3.104).



Şekil 3.104: Boran-amin komplekslerinin sentezi

İlk aşamda *in situ* şeklinde oluşan amonyum borhidrür indirgen aminleme reaksiyonuna katılır (Şekil 3.105).

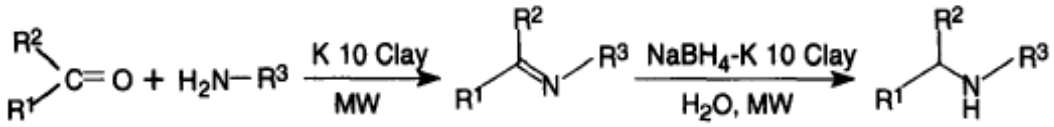


Şekil 3.105: Ketonların amonyum borhidrür ile indirgen aminleme reaksiyonu

İndirgen aminleme reaksiyon koşulları değiştirildiğinde; en yüksek verim DMF ve isopropanolde elde edilirken suda aminleme gerçekleşmez; karbonil bileşikleri alkollerine indirgenir [144].

İndirgen aminleme yönteminde; sodyum siyanoborhidrür [$NaBH_3CN$] ve [$NaBH(OAc)_3$] sodyum triasetoksiborhidrür en çok kullanılan iki yöntemdir. Ancak ilk metotta ürünlerde siyanürik kalıntılarının oluşması riski vardır. İkinci yöntemde ise korozif asetik asit kullanımı nedeniyle tercih edilmemektedir.

Karbonil bileşiklerinin katı faz indirgen aminlemesi çeşitli inorganik katı destek (alumina,kil,silika) üzerinde incelenmiştir. En iyi sonuçlar kil üzerindeki denemelerde elde edilmiştir. Kil, hem asit gibi davranır,hem de ara katmanlarında içerdiği su ile $NaBH_4$'ün indirgeme kabiliyetini arttırır. $NaBH_4$ - ıslak kil ile *in situ* olarak iminlerden oluşturulan karışım belli sürelerle modifiye edilmemiş basit mikrodalga fırınında ışımaya bırakılır. Elektron-çeken gruplar içeren substratların indirgenmesi elektron veren gruplu substratlara göre daha yavaş gerçekleşir. Yan ürün oluşumu gözlenmez (Şekil 3.106) [145].



Şekil 3.106: Ketonların $NaBH_4$ - ıslak kil sistemi ile katı faz indirgen aminleme reaksiyonu

4. ÇALIŞMANIN AMACI VE KAPSAMI

Sodyum borhidrür, kimyada önemli bir indirgeme ajanıdır, özellikle aldehit ve ketonların alkollerine indirgenmeleri için ılımlı bir reaktiftir. Diğer fonksiyonel gruplar sodyum borhidrüre karşı daha yüksek direnç gösterirler. Sodyum borhidrür ile indirgenmelerin gerçekleştirilebilmesi için çeşitli reaktiflerin indirgenme ortamında bulunması gerekmektedir. Karboksilik asitlerin indirgenme reaksiyonlarında boranlar, modifiye edilmiş sodyum borhidrür ve lityum aluminyumhidrür kullanılır. Ancak çeşitli fonksiyonel gruplar varlığında karboksilik asit indigenmelerinde seçicilik gözlenmez. Karboksilik asitlerin alkollerine direkt indirgenmelerinin sağlanması için sodyum borhidrür ile birlikte iyot gibi çeşitli kimyasallar reasiyon ortamına ilave edilmelidir. İlave edilen diğer kimyasallar çinko borhidrür, zirkonyum tetraklorür ve fosfonyum hekzaflorafosfat bileşikleridir.

Aminoasit ve türevlerinin sodyum borhidrür ile alkollerine direkt indirgenmeleri gerçekleşmez; karboksilik asitlerde olduğu gibi çeşitli kimyasalların indirgenme ortamına ilave edilmesi şarttır. İlave edilen kimyasallar genelde $MnCl_2$ gibi şelatlaşmayı sağlayan ajanlardır.

Karboksilik esterlerin sodyum borhidrür ile genelde indirgenmediği bilinmektedir. Ancak sodyum borhidrürün fazlasının kullanıldığı metanoldeki ester indirgenmelerinin ve komşu fonksiyonel gruplarında hidroksi gibi kompleks oluşturabilecek yapıların varlığında esterlerin indirgenmeleri gerçekleştirilebilir. α pozisyonunda elektron çekici gruplar içeren konjüge esterlerin, sodyum borhidrürün 1,4- katılımına istekli olduğu bilinmektedir. Metal halejenürlerin kullanımı esterlerin indirgenmelerini kolaylaştırır.

Amidlerin indirgenmeleri için sodyum borhidrür ile birlikte kullanılan literatürdeki bileşikler dialkil selenyumdibromür, kobalt klorür ve bis(2-bromoetil) selenyum dibromürdür.

Nitrillerin indirgenmelerinde, siyano grubunun kimyasal kararsızlığı nedeniyle katalitik hidrojenasyon ya da kuvvetli hidrür kaynağı olan lityum alüminyum hidrür kullanılmaktadır. Sodyum borhidrür, nitril bileşiklerinin indirgenmesini

gerçekleştirebilecek kuvvette bir indirgenme ajanı değildir. Genelde sodyum borhidrür, nikel klorür ve iyot gibi bileşiklerle birlikte kullanılmalıdır.

Aromatik nitro gruplarının seçimli indirgenmeleri için kullanılan uygun sistemlerden biri sodyum borhidrür ve $BiCl_3$'den oluşan reaktif sistemidir. Nitroarenlerin indirgenmeleri, bizmut varlığında sodyum borhidrür ile katalitik olarak gerçekleşmektedir. Sodyum borhidrür, optikçe aktif β-ketoiminato kobalt kompleksleri varlığında ketoiminlerin seçici olarak yüksek verimle aminlerine indirgenmesini gerçekleştirir. Diiminlerin katı destek üzerindeki indirgenmeleri, sodyum borhidrürün silikajel ve diimin ile oluşturulan karışımlarına kloroform veya su ilavesi ile gerçekleştirilir. Bu şekilde diaminler çok kısa reaksiyon sürelerinde elde edilir.

Sodyum borhidrürün reaktivitesi, asetik asit ile reaksiyona sokularak iyileştirilebilir. Sodyum triasetoksiborhidrür ise aldehitlerin, keton varlığında kemoseçici indirgenmelerini gerçekleştirir. Alkali toprak metallerinin doymamış ketonların indirgenmesinde kullanımları için literatürde çalışmalar bulunmaktadır. Aldehitlerin ve ketonların, asetonitril gibi aprotik bir ortamda sodyum borhidrür ile indirgenme reaksiyonlarında $LiClO_4$ katalizör gibi davranır. Ayrıca $LiClO_4$, sodyum borhidrürün daha kuvvetli bir ajan olan lityum borhidrüre dönüşmesini sağladığından indirgenme daha hızlı ve daha yüksek verimde gerçekleşir. Reçineye tutturulan sodyum borhidrür ile ketonların alkollerine indirgenmesi sağlanır. Bu sistemde olduğu gibi heterojen sistemler çözücü içermediğinden ve yüksek enantioseçicilik gösterdiğinden indirgenmeler için son yıllarda çok terçih edilen metot haline gelmişlerdir. Aldehit ve ketonların alümina destekli sodyum borhidrür indirgenmeleri, mikrodalga ışınımı yardımıyla gerçekleşir. Faz transfer katalizörleri ise aldehit ve keton indirgenmelerinde sodyum borhidrür ile birlikte kullanılan diğer kimyasallardır. Bunun dışında, çiral yardımcı maddeler de indirgenme reaksiyonlarında başarılı sonuçla vermektedir. Glukozdan türetilen miseler yapılar, indirgenme reaksiyonlarına yeni bir açılım getirmektedir.

Bu çalışmada 9 adet aldehitin alkollerine indirgenmesi için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yeni yöntem; sodyum borhidrür ve amonyum karbonat bileşiklerinin birlikte kullanımını içermektedir. Aldehitin 0^0C'deki etanollü çözeltisine sodyum borhidrür ve amonyum karbonat ilave edilir. İndirgenme

reaksiyonunun tamamlanmasının ardından gerekli saflaştırma işlemleri ile saf ürünler elde edilir. Bu yöntem ile alkollerine indirgenen aldehitler; 1-Naftaldehit, 2-Naftaldehit, 4-(N,N-Difenilamino)benzaldehit, 3,4-Dibenziloksibenzaldehit, 4-bifenilkarboksialdehit, 4-Hidroksibenzaldehit, Butiraldehit, 4-Dimetilaminobenzaldehit ve (Benzo-15-crown-5)-4'il formaldehit'tir. Elde edilen bu yeni bileşiklerin yapıları IR, ^{1}H-NMR ve UV-Vis spektral teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

5. KULLANILAN CİHAZLAR VE MADDELER

5.1 Kullanılan Cihazlar

Infrared Spektrometre : Ati-Unicam Mattson 1000 FTIR, Perkin-Elmer Spectrum One FT-IR (ATR sampling accessory)

Ultraviyole-Visible Spektrometresi : Ati-Unicam UV/ Vis Spectrometer UV2

^{1}H NMR Spektrometresi : Bruker- Spectrospin 250 MHz, Inova 500 Spec.

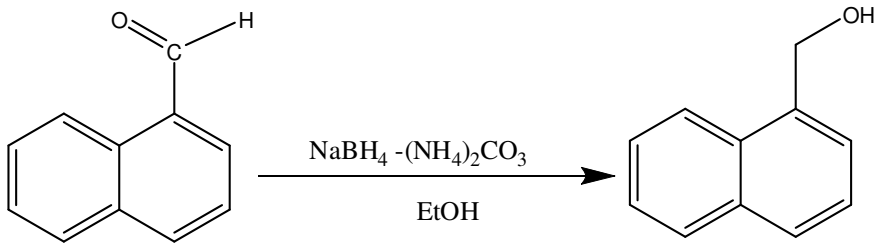
5.2 Kullanılan Maddeler

1-Naftaldehit, 2-Naftaldehit, 4-(N,N-Difenilamino)benzaldehit, 3,4-Dibenziloksibenzaldehit, 4-Bifenilkarboksialdehit, 4-Hidroksibenzaldehit, Butiraldehit, 4-Dimetilaminobenzaldehit ve (Benzo-15-crown-5)-4'il formaldehit, tetrahidrofuran (THF), etanol, celite, amonyum karbonat

6. DENEYSEL KISIM

6.1 1-Naftilmetanol (1) Bileşiğinin Sentezi

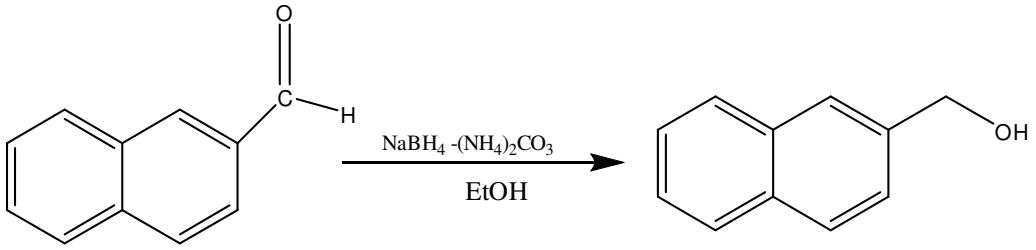
1,56 gram (10 mmol) 1-Naftaldehit 20 ml etanol içerisinde çözülür. Buz banyosu ile $0^{o}C$'ye soğutulan reaksiyon karışımına 0,96 gram (10 mmol) $(NH_4)_2CO_3$ ve 0,38 gram (10 mmol) $NaBH_4$ ilave edilir. Bu sıcaklıkta reaksiyon karışımı TLC ile takip edilerek aldehitin tamamen reaksiyona girdiği kesinleştirilir. Oda sıcaklığına gelene kadar bekletilen karışım önce Celite üzerinden süzülür, ardından çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen katı 15 ml THF'te çözülür, safsızlıklar santrifüj ile uzaklaştırılır. Çözücüsü uçurulan ürün saf olarak elde edilir. $C_{11}H_{10}O$ Verim: 1.31 g (%82.9) Bileşiğe ait IR, HNMR ve UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 6.1: 1-Naftilmetanol **(1)** Bileşiğinin Sentezi

6.2 2-Naftilmetanol (2) Bileşiğinin Sentezi

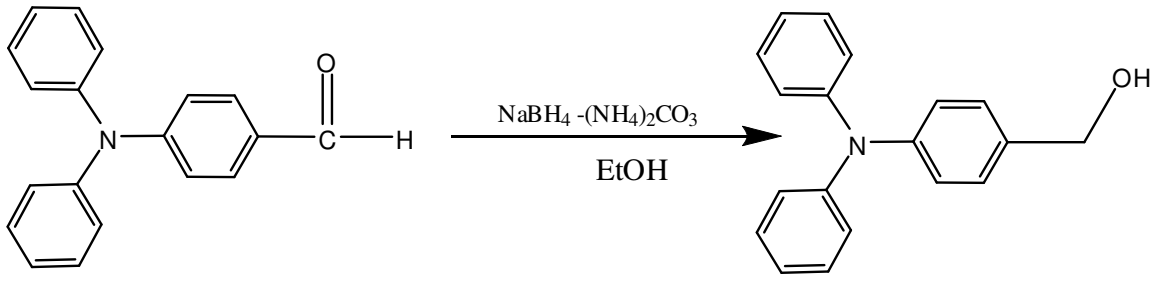
1,56 gram (10 mmol) 2-Naftaldehit 20 ml etanol içerisinde çözülür. Buz banyosu ile $0^{\circ}C$'ye soğutulan reaksiyon karışımına 0,96 gram (10 mmol) $(NH_4)_2CO_3$ ve 0,38 gram (10 mmol) $NaBH_4$ ilave edilir. Bu sıcaklıktaki reaksiyon karışımı TLC ile takip edilerek aldehitin tamamen reaksiyona girdiği kesinleştirilir. Oda sıcaklığına gelene kadar bekletilen karışım önce celite üzerinden süzülür, ardından çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen katı 15 ml THF'te çözülür, safsızlıklar santrifüj ile uzaklaştırılır. Çözücüsü uçurulan ürün saf olarak elde edilir. $C_{11}H_{10}O$ Verim: 1.38 g(%87).Bileşiğe ait IR, HNMR ve UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 6.2: 2-Naftilmetanol **(2)** Bileşiğinin Sentezi

6.3 4-(N,N-Difenilamino)benzilalkol (3) Bileşiğinin Sentezi

2,73 gram (10 mmol) 4-(N,N-Difenilamino)benzaldehit 20 ml etanol içerisinde çözülür. Buz banyosu ile $0^{\circ}C$'ye soğutulan reaksiyon karışımına 0,96 gram (10 mmol) $(NH_4)_2CO_3$ ve 0,38 gram (10 mmol) $NaBH_4$ ilave edilir. Bu sıcaklıktaki reaksiyon karışımı TLC ile takip edilerek aldehitin tamamen reaksiyona girdiği kesinleştirilir. Oda sıcaklığına gelene kadar bekletilen karışım önce celite üzerinden süzülür, ardından çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen katı 15 ml THF'te çözülür, safsızlıklar santrifüj ile uzaklaştırılır. Çözücüsü uçurulan ürün saf olarak elde edilir. $C_{19}H_{17}NO$ Verim: 2.38 g (%86). Bileşiğe ait IR, HNMR ve UV-vis spektrumları ektedir.

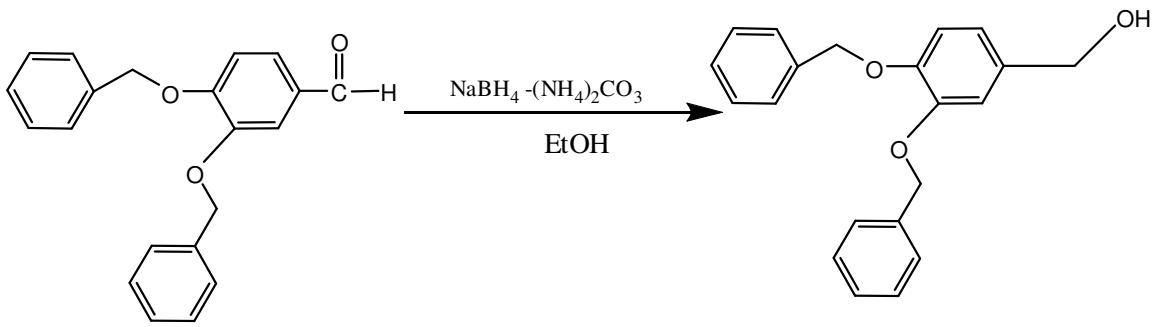


Şekil 6.3: 4-(N,N-Difenilamino)benzilalkol **(3)** Bileşiğinin Sentezi

6.4 3,4-Dibenziloksibenzilalkol (4) Bileşiğinin Sentezi

3,18 gram (10 mmol) 3,4-dibenziloksibenzilaldehit 20 ml etanol içerisinde çözülür. Buz banyosu ile $0^{\circ}C$'ye soğutulan reaksiyon karışımına 0,96 gram (10 mmol) $(NH_4)_2CO_3$ ve 0,38 gram (10 mmol) $NaBH_4$ ilave edilir. Bu sıcaklıktaki reaksiyon karışımı TLC ile takip edilerek aldehitin tamamen reaksiyona girdiği kesinleştirilir. Oda sıcaklığına gelene kadar bekletilen karışım önce celite üzerinden

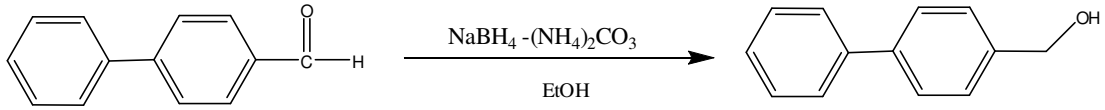
süzülür, ardından çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen katı 15 ml THF'te çözülür, safsızlıklar santrifüj ile uzaklaştırılır. Çözücüsü uçurulan ürün saf olarak elde edilir. $C_{21}H_{20}O_3$ Verim: 2.59 g (%80.9) Bileşiğe ait IR, HNMR ve UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 6.4: 3,4-Dibenziloksibenzilalkol **(4)** Bileşiğinin Sentezi

6.5 4-Bifenilmetanol (5) Bileşiğinin Sentezi

1,82 gram (10 mmol) 4-Bifenilkarboksialdehit 20 ml etanol içerisinde çözülür. Buz banyosu ile $0^{\circ}C$'ye soğutulan reaksiyon karışımına 0,96 gram (10 mmol) $(NH_4)_2CO_3$ ve 0,38 gram (10 mmol) $NaBH_4$ ilave edilir. Bu sıcaklıktaki reaksiyon karışımı TLC ile takip edilerek aldehitin tamamen reaksiyona girdiği kesinleştirilir. Oda sıcaklığına gelene kadar bekletilen karışım önce celite üzerinden süzülür, ardından çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen katı 15 ml THF'te çözülür, safsızlıklar santrifüj ile uzaklaştırılır. Çözücüsü uçurulan ürün saf olarak elde edilir. Kapalı formül $C_{13}H_{12}O$ Verim: 1.67 g (%90.7) Bileşiğe ait IR, HNMR ve UV-vis spektrumları ektedir.

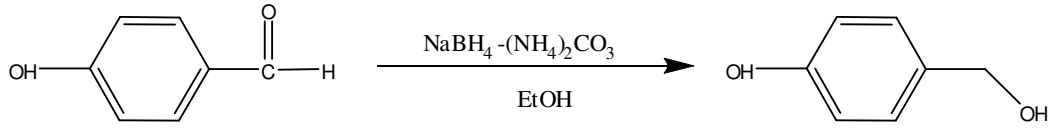


Şekil 6.5: 4-Bifenilmetanol **(5)** Bileşiğinin Sentezi

6.6 4-Hidroksibenzilalkol (6) bileşiğinin sentezi

1,24 gram (10 mmol) 4-hidroksibenzaldehit 20 ml etanol içerisinde çözülür. Buz banyosu ile $0^{\circ}C$'ye soğutulan reaksiyon karışımına 0,96 gram (10

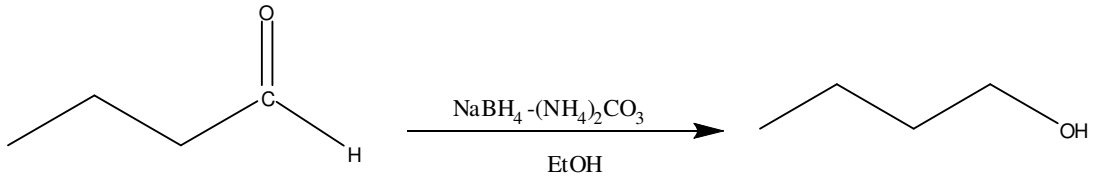
mmol) $(NH_4)_2CO_3$ ve 0,38 gram (10 mmol) $NaBH_4$ ilave edilir. Bu sıcaklıktaki reaksiyon karışımı TLC ile takip edilerek aldehitin tamamen reaksiyona girdiği kesinleştirilir. Oda sıcaklığına gelene kadar bekletilen karışım önce celite üzerinden süzülür, ardından çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen katı 15 ml THF'te çözülür, safsızlıklar santrifüj ile uzaklaştırılır. Çözücüsü uçurulan ürün saf olarak elde edilir. $C_7H_8O_2$ Verim: 1.12 g (%88). Bileşiğe ait IR, HNMR ve UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 6.6: 4-Hidroksibenzilalkol **(6)** bileşiğinin sentezi

6.7 Butilalkol (7) bileşiğinin sentezi

0,72 gram (10 mmol) butiraldehit 20 ml etanol içerisinde çözülür. Buz banyosu ile $0^{\circ}C$'ye soğutulan reaksiyon karışımına 0,96 gram (10 mmol) $(NH_4)_2CO_3$ ve 0,38 gram (10 mmol) $NaBH_4$ ilave edilir. Bu sıcaklıktaki reaksiyon karışımı TLC ile takip edilerek aldehitin tamamen reaksiyona girdiği kesinleştirilir. Oda sıcaklığına gelene kadar bekletilen karışım önce celite üzerinden süzülür, ardından çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen katı 15 ml THF'te çözülür, safsızlıklar santrifüj ile uzaklaştırılır. Çözücüsü uçurulan ürün saf olarak elde edilir. $C_4H_{10}O$ Verim: 0.56g (% 76). Bileşiğe ait IR, HNMR ve UV-vis spektrumları ektedir.

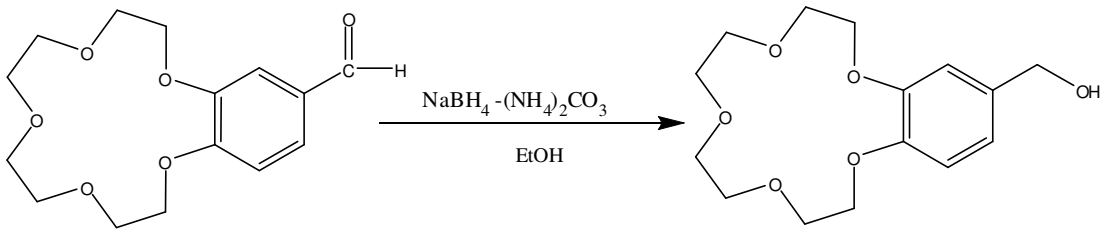


Şekil 6.7: Butilalkol **(7)** bileşiğinin sentezi

6.8 (Benzo-15-crown-5)-4'il metanol (8) bileşiğinin sentezi

0.296 gram (1 mmol) Benzo-15-crown-5-4'yl formaldehit 20 ml etanol içerisinde çözülür. Buz banyosu ile $0^{\circ}C$'ye soğutulan reaksiyon karışımına 0.096 gram (1 mmol) $(NH_4)_2CO_3$ ve 0.038 gram (1 mmol) $NaBH_4$ ilave edilir. Bu sıcaklıktaki

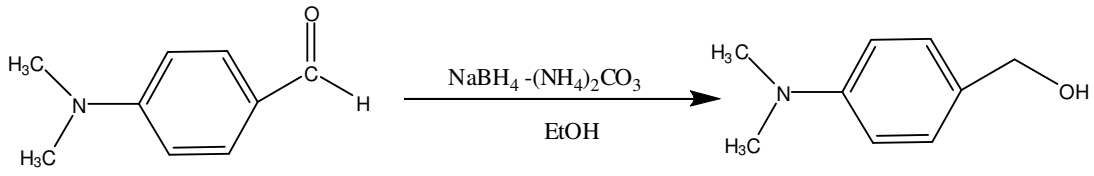
reaksiyon karışımı TLC ile takip edilerek aldehitin tamamen reaksiyona girdiği kesinleştirilir. Oda sıcaklığına gelene kadar bekletilen karışım önce celite üzerinden süzülür, ardından çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen katı 15 ml THF'te çözülür, safsızlıklar santrifüj ile uzaklaştırılır. Çözücüsü uçurulan ürün saf olarak elde edilir. Kapalı formül $C_{15}H_{22}O_6$ MW =298 g/mol. Verim: 0.277g (%93). Bileşiğe ait IR, HNMR ve UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 6.8: (Benzo-15-crown-5)-4'ilmetanol **(8)** bileşiğinin sentezi

6.9 4-Dimetilaminobenzilalkol (9) Bileşiğinin Sentezi

1.49 gram (10 mmol) p-dimetilaminobenzaldehit 20 ml etanol içerisinde çözülür. Buz banyosu ile $0^{\circ}C$'ye soğutulan reaksiyon karışımına 0,96 gram (10 mmol) $(NH_4)_2CO_3$ ve 0,38 gram (10 mmol) $NaBH_4$ ilave edilir. Bu sıcaklıktaki reaksiyon karışımı TLC ile takip edilerek aldehitin tamamen reaksiyona girdiği kesinleştirilir. Oda sıcaklığına gelene kadar bekletilen karışım önce celite üzerinden süzülür, ardından çözücüsü uzaklaştırılır. Elde edilen katı 15 ml THF'te çözülür, safsızlıklar santrifüj ile uzaklaştırılır. Çözücüsü uçurulan ürün saf olarak elde edilir. $C_9H_{13}NO$ Verim: 1.29 g (% 85). Bileşiğe ait IR, HNMR ve UV-vis spektrumları ektedir.



Şekil 6.9: 4-Dimetilaminobenzilalkol **(9)** Bileşiğinin Sentezi

7. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Sodyum borhidrür aldehit ve ketonlardaki karbonil gruplarının indirgenmelerinde spesifik bir reaktiftir. Sodyum borhidrür ile protik bir çözücü içersinde gerçekleştirilen indirgenme reaksiyonu, aprotik çözücüdeki indirgenme reaksiyonuna kıyasla daha hızlı gerçekleşir. Bunun nedeni; sodyum bor hidrürün aprotik çözücülerdeki çözünürlüğünün düşük olmasıdır. Çeşitli inorganik yüzeylerle desteklenen indirgeme reaktifleri geleneksel homojen reaksiyonlara göre daha üstün özelliklere sahiptir. Bu şekilde gerçekleştirilen heterojen indirgeme sistemlerde, daha kısa reaksiyon sürelerinde daha yüksek seçicilikte saf ürünler elde edilir. Birçok karbonil bileşiği nötral alumina üzerine emdirilmiş $NaBH_4$ ile hidroksi türevlerine indirgenir. Heterojen sistemlerdeki en önemli dezavantaj çözücü etkisi nedeniyle reaksiyon sürelerinin artmasıdır. Bir diğer dezavantaj ise yüksek konsantrasyonlarda hidrür reaktifine ihtiyaç duyulmasıdır. Borhidrür ile gerçekleştirilen indirgeme reaksiyonlarına ilave edilen tuzdaki metal iyonun çeşidi indirgeme kapasitesini etkileyen faktörlerden biridir. Alüminyum klorür veya polivalent metal halojenürlerin varlığı indirgenme reaksiyonlarının hızını ve etkinliğini arttırmaktadır.

Bu çalışmada gerçekleştirilen yöntem ile amonyum karbonat varlığında 9 adet aldehit sodyum borhidrür ile etanol içerisinde alkollerine indirgenmiştir. Elde edilen alkollerin yapıları çeşitli spektroskopik tekniklerle aydınlatılmıştır. Geliştirilen bu yöntem etkin, ekonomik ve oldukça pratiktir. İndirgemeler çok yüksek verimde ve oldukça kısa reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilmiştir.

7.1 1-Naftilmetanol

1-Naftaldehitin amonyum karbonat varlığında $NaBH_4$ ile $0^{\circ}C$'deki indirgenmesi sonucu 1-Naftilmetanol **(1)** bileşiği elde edilmiştir. Çözücü olarak etanolün kullanıldığı indirgenme reaksiyonu oldukça kısa sürede %83 verimle gerçekleşmiştir. **1** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde O-H gerilmesi 3372 cm^{-1}'de geniş bir pik olarak gözlenmiştir. 1-naftaldehit bileşiğinin IR spektrumunda 1683 cm^{-1}'de

gözlenen aldehit $C=O$ gerilmesine ait keskin pikin yok olması **1** bileşiğinin oluştuğunu kanıtlamaktadır. Aromatik C-H gerilmeleri 3039 cm^{-1}'de, alifatik C-H gerilmeleri ise 2883 cm^{-1}'de görülmektedir. Bununla birlikte α-sübstitüe naftalin halkasına ait karakteristik pik 790 ve 799 cm^{-1}'de gözlenmektedir.

H-NMR spektrumunda beklendiği şekilde CH_2 protonlarına ait kimyasal kayma değerleri 4.97 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7.47–7.44 ppm aralığında dublet, 7.64-7.55 aralığında triplet, 7.88-7.83 aralığında dublet, 7.98-7.94 aralığında dublet ve 8.06-8.03 aralığında dublet olarak çıkmıştır. OH protonuna ait kimyasal kayma değerinin 4.33 ppm'de yayvan bir pik olarak çıkması **1** bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

Bileşiğin UV-vis spektrumu incelendiğinde bileşiğe ait naftalin yapısındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait absorpsiyon pikleri 212.0, 222, 229, 239, 273, 282, 293 nm'lerde çıktığı gözlenir.

7.2 2-Naftilmetanol

2-Naftaldehitin 20 ml etanoldeki çözeltisine sırasıyla amonyum karbonat ve sodyum borhidrürün $0^{\circ}C$'de ilavesiyle indirgenme gerçekleşmiştir. İndirgenme sonucu beyaz renkli bir katı olan **2** bileşiği elde edilmiştir. **2** bileşiğine ait IR spektrumunda, 3052 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilim bantları, 2852 cm^{-1}'de alifatik C-H gerilim bantları gözlenmiştir. Alkol OH gerilmesi 3245 cm^{-1} geniş bir bant olarak görülmüştür. **2** bileşiğinin IR spektrumunda aldehit $C=O$ grubunun karakteristiği olan 1700 cm^{-1}'deki keskin pikin yok olması 2-naftaldehitin alkolüne indirgendiğinin kanıtıdır.

Bileşiğin H-NMR spektrumunda alkol yapısı için beklenen OH grubundaki protonun kimyasal kayma değeri 3.28 ppm'de geniş bir pik şeklinde görülmüştür. Aromatik protonlara ait kimyasal kayma değeri 7.86–7.08 ppm aralığında gözlenmiştir. Alifatik CH_2 grubuna ait kimyasal kayma değeri 4.73 ppm'de singlet gözlenmiştir.

Bileşiğin kloroformda çekilen UV- vis spektrumunda naftalin grubunun karakteristiği olan absorpsiyon bantları 212, 218, 239, 276 nm'lerde görülmüştür. Bu absorpsiyon piklerinin nedeni aromatik gruplarda gerçekleşen $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir.

7.3 4-(N,Ndifenilamino)benzilalkol

4-(N,Ndifenilamino)benzaldehitin **1** bileşiğinin elde edildiği koşullardaki indirgenme reaksiyonu sonucunda 4-(N,Ndifenilamino)benzilalkol bileşiği elde edilmiştir. Bileşiğe ait IR spektrumu incelendiğinde 2870-2777 cm^{-1} aralığında alifatik C-H gerilim bantlarına rastlanmıştır. Aromatik C-H gerilimleri 3033 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Alkol OH gerilmesine ait yayvan pik 3309 cm^{-1}'de olarak çıkmıştır. **3** bileşiğinin IR spektrumunda, 4-difenilaminobenzaldehit bileşiğinin IR spektrumunda 1682 cm^{-1}'de keskin olarak görülen aldehit $C=O$ grubunun karakteristiği olan pikin gözlenmemesi hedeflenen alkol türünün oluşumuna en büyük kanıttır.

Bileşiğin dötorokloroform içinde alifatik CH_2 grubuna ait 2 proton beklenen şekilde kimyasal kayma değeri 4.62ppm'de singlet olarak çıkmıştır. Alkol CH_2 grubuna yakın benzil yapısındaki aromatik 2 protonun kimyasal kayma değeri 7.11-7.05ppm aralığında dublet, azot atomuna bağlı karbon atomuna komşu 6 adet aromatik protonlara ait kimyasal kayma değeri 7.19-7.15 ppm aralığında dublet ve azot atomuna en uzak konumdaki fenil gruplarının 6 protonuna ait kimyasal değeleri 7.33-7.24 ppm'de triplet olarak görülmüştür

CH_2 grubuna ait alınan H-NMR spektrumunda aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri 7.33–7.05 ppm aralığında ve CH_2 grubuna ait protonlar 4.62 ppm'de singlet olarak çıkmıştır. 3.55 ppm'de çıkan alkol O-H grubundaki protona ait yayvan pik, istenen alkol türü bileşiğin elde edildiğinin ispatıdır.

3 bileşiğinin kloroform içinde çekilen UV-vis spektrumunda 307 nm'de yayvan bir absorpsiyon piki gözlenir. Diğer absorpsiyon pikleri 218 ve 234 nm'de çıkmıştır. Aromatik gruplarda oluşan $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri bu absorpsiyon piklerinin nedenleridir.

7.4 3,4-Dibenziloksibenzilalkol

3,4-Dibenziloksibenzilalkol **(4)** bileşiği, **1** bileşiğinin eldesinde olduğu gibi sodyum borhidrür ve amonyum karbonat kullanılarak etanol içerisinde gerçekleştirilen indirgenme reaksiyonu ile sentezlenmiştir. **4** bileşiğinin IR spektrumunda 3,4-dibenziloksibenzaldehit bileşiğindeki aldehit C=O grubuna ait $1675\,cm^{-1}$'deki keskin gerilim bandının yok olması ve alkol OH grubunun karakteristik yayvan pikinin $3282\,cm^{-1}$'de bulunması alkol oluşumunu desteklemektedir. Aromatik C-H gerilimleri 3063-3034 cm^{-1} aralığında, alifatik C-H gerilmelerine ait pikler 2918-2871 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. IR spektrumunda Ar-O-C grubuna ait simetrik ve asimetrik gerilmeler 1216-1226 cm^{-1} aralığında çıkmıştır.

4 bileşiğinin dötorokloroform içinde alınan H-NMR spektrumunda alkol yapısı için beklenen O-H grubuna ait kimyasal kayma değeri 2.84 ppm'de yayvan bir pik şeklinde gözlenmiştir. H-NMR spektrumda eterik CH_2 gruplarına ait 4 proton singlet olarak 5.15 ppm'de çıkmıştır. Alkol OH grubuna bağlı alifatik CH_2 grubunun 2 protonuna ait kimyasal kayma değerleri 4.49 ppm'de beklendiği gibi singlet bir pik olarak gözlenmiştir. Benzil halkasının aromatik 3 protonu ait kimyasal kayma değerleri 6.85-6.82 ppm aralığında dublet, 6.93-6.90 ppm aralığında dublet ve 7.09 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Eterik CH_2 gruplarına bağlı olan benziloksi gruplarındaki 10 adet protonun kimyasal kayma değerleri 7.48-7.32 ppm aralığında multiplet olarak görülmüştür.

Bileşiğin Uv-Vis spektrumu incelendiğinde 208, 218, 225, 242, 282 nm'lerde bileşikte bulunan aromatik grupların varlığından kaynaklı 5 adet absorpsiyon pikleri görülmektedir.

7.5 4-Bifenilmetanol

4-Bifenilkarboksialdehitin indirgenmesi **1** bileşiğinin sentezinde kullanılan yöntem ile gerçekleştirilmiş ve 4-Bifenilmetanol **(5)** bileşiği yüksek verimle elde edilmiştir. **5** bileşiğinin IR spektrumunda alifatik C-H gerilmelerine ait pikler 2924-2870 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Aromatik C-H gerilmeleri 3059-3033 cm^{-1} aralığında çıkmıştır. 4-difenilkarboksialdehit bileşiğinin IR spektrumunda aldehit C=O grubuna

ait $1700\,cm^{-1}$'deki keskin pik **5** bileşiğinin IR spektrumunda görülmemektedir. Aldehit karbonil grubuna ait bu pikin gözlenmemesi ve **5** bileşiğini IR spektrumunda alkol OH geriliminin karakteristiği olan $3312\,cm^{-1}$'deki yayvan pikin varlığı hedeflenen maddenin elde edildiğini kanıtlamaktadır.

Bileşiğin dötorokloroform içerisinde çekilen H-NMR spektrumu incelendiğinde alkol OH grubuna ait protonun kimyasal kayma değeri 2.69 ppm'de yayvan bir pik şeklinde çıkmıştır. CH_2 grubuna ait 2 protonun kimyasal kayma değerleri 4.70 ppm'de singlet olarak gözlenmiştir. Alifatik CH_2 grubuna bağlı fenil halkasının aromatik 4 protonu ile benzil grubuna bağlı 2. aromatik halkadan parapozisyondaki bir protonun kimyasal kayma değerleri 7.50-7.35 ppm aralığında multiplet olarak çıkmıştır. Benzil grubuna bağlı ikinci aromatik halkanın orto ve meta pozisyondaki 4 protona ait kimyasal kayma değerleri ise multiplet olarak 7.64-7.59 aralığında gözlenmiştir.

Aromatik yapılarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyle oluşan absorpsiyon pikleri 213, 222, 229, 237 ve 254 nm'de 5 pik olarak **5** bileşiğinin UV-vis spektrumunda gözlenmiştir.

7.6 4-Hidroksibenzilalkol

4-Hidroksibenzilalkol **(6)** bileşiği 4-hidroksibenzaldehitin, **1** bileşiğinin eldesinde kullanılan yöntemle 4-Hidroksibenzaldetin indirgenmesi sonucu elde edilmiştir. Bileşiğe ait IR spektrumu incelendiğinde alfalik C-H gerilmeleri $2815\,cm^{-1}$'de aromatik C-H gerilmeleri $3050\,cm^{-1}$de gözlenmiştir. Başlangıç maddesi 4-hidroksibenzaldehitin IR spektrumundaki $1739\,cm^{-1}$'deki aldehit C=O gerilmesine ait pikin **6** bileşiğinin spektrumunda görülmemesi yapının alkole dönüştüğünü göstermiştir. Ayrıca fenolik OH gerilmesi $3103\,cm^{-1}$'de geniş bir pik olarak gözlenmiştir. Alkol yapısını destekleyen bir diğer veri, $3377\,cm^{-1}$'de gözlenmen karakteristik yayvan OH gerilim pikidir. Ayrıca $832\,cm^{-1}$'deki keskin gerilim bandı yapının 1,4-disübstitüe benzen olduğunu göstermiştir.

6 bileşiğinin dötorokloroform içerisinde alınan H-NMR spektrumu incelendiğinde fenolik OH grubuna ait kimyasal kayma değeri beklendiği şekilde singlet bir pik

olarak 9.85 ppm'de çıkmıştır. Alkol OH grubundaki protonun kimyasal kayma değeri 6.03 ppm'de yayvan bir pik olarak gözlenmiştir. Alifatik CH_2 grubuna ait iki protonun kimyasal kayma değerleri 6.95-6.83 ppm aralığında çıkmıştır. Aromatik protonların kimyasal kayma değerleri 6.96-7.82 ppm aralığında multiplet olarak görülmüştür.

6 bileşiğine ait UV spektrumu incelendiğinde aromatik halkanın $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyle oluşmuş absorpsiyon pikleri 212, 222, 230, 238 ve 280 nm'lerde gözlenmiştir.

7.7 Butilalkol (7)

Butiraldehitin etanoldeki çözeltisine $0^\circ C$'de amonyum karbonat ve $NaBH_4$ ilave edilerek butilalkol **(7)** elde edilmiştir. Sentezlenen **7** bileşiğinin IR spektrumu incelendiğinde alifatik C-H gerilmeleri 2959-2873 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Alkol OH grubuna ait karakteristik yayvan pik 3324 cm^{-1}'de çıkmıştır. **7** bileşiğinin IR spektrumunda, aldehit karbonil grubunun karakteristiği olan 1700 cm^{-1} deki keskin pikin gözlenmemesi alkol oluşumunu kanıtlamaktadır.

7 bileşiğinin dötorokloroformdeki H-NMR spektrumu incelendiğinde CH_3 grubundaki protonlara ait kimyasal kayma değeri 0.75-0.66 ppm aralığında triplet bir pik şeklinde çıkmıştır. Alkol OH protonuna ait kimyasal kayma değeri 4.39 ppm'de yayvan bir pik olarak gözlenmiştir. OH grubunun bağlı olduğu karbona ait 2 protonun kimyasal kayma değeri 3.36-3.31 ppm aralığında triplet olarak çıkmıştır. İkinci ve üçüncü karbonlardaki 4 adet protonun kimyasal kayma değerleri 1.35-1.06 ppm aralığında multiplet olarak görülmüştür.

7 bileşiğine ait UV spektrumunda 208, 221, 229, 240 ve 280 nm'de absorpsiyon piklerine rastlanmıştır.

7.8 (Benzo-15-crown-5)-4'il metanol (8)

(Benzo-15-crown-5)-4'il formaldehitin sodyum borhidrür ve amonyum karbonat sistemi kullanılarak etanol içinde indirgenmesi ile Benzo-15-crown-5yl benzilalkol **(8)** bileşiği elde edilmiştir. Bileşiğin IR spektrumunda alifatik C-H gerilim bantları

2928-2870 cm^{-1} aralığında aromatik C-H gerilimlerine ait pik 3010 cm^{-1}'de çıkmıştır. Spektrumda C-O-C simetrik ve asimetrik gerilmeleri 1120-1054 cm^{-1} aralığında, Aromatik-O-C gruplarının gerilmeleri 1262-1243 cm^{-1} aralığında görülmüştür. Alkol OH grubunun karakteristiği olan yayvan pikin 3242 cm^{-1}'deki çıkması ve aldehit C=O grubuna ait 1688'deki hedeflenen alkol türevinin keskin pikin gözlenmesi elde edildiğini ispatlamıştır.

Bileşiğin dötorokloroform'da çekilen H-NMR spektrumu incelendiğinde; alkol OH grubuna ait kimyasal kayma değeri beklenildiği gibi 5.38 ppm'de yayvan bir pik olarak çıkmıştır. Bileşikteki aromatik protonların kimyasal kayma değeri 6.97-6.75 ppm aralığında multilet olarak gözlenmiştir. Alkol OH grubunun bağlı olduğu karbonun 2 adet protonu kimyasal kayma değeri 4.53 ppm'de singlet bir pik olarak görüşmüştür. Aromatik halkaya uzakta bulunan eterik protonlar kimyasal kayma değeri 3.71 ppm olan singlet bir pik olarak gözlenmiştir. Aromatik halkaya bağlı olan eterik ilk karbonlara ait 4 proton kimyasal kayma değeri 4.14-4.05 ppm aralığında triplet olarak gözlenirken aromatik halkaya bağlı olan ikinci karbonlara ait protonların pikleri kimyasal kayma değeri 3.89-3.83 ppm aralığında çıkmıştır.

8 bileşiğine ait UV spektrumunda 245, 280 ve 313 nm'lerde bileşikte bulunan aromatik yapıların $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanan absorpsiyon pikleri gözlenmiştir.

7.9 4-dimetilaminobenzilalkol (9)

4-dimetilaminobenzaldehitin, **1** bileşiği ile aynı koşullarındaki indirgenmesiyle 4-dimetilaminobenzilalkol **(9)** bileşiğinin oluşumuyla sonuçlanmıştır. **9** bileşiğine ait IR spektrumu incelendiğinde alifatik C-H gerilme titreşimleri 2866-2800 cm^{-1}'de, aromatik C-H gerilme bantları 3100 cm^{-1}'de gözlenmiştir. Bu bileşiğin alkol yapısına sahip olduğunu kanıtlayan alkol OH grubuna ait karakteristik yayvan pik 3338 cm^{-1}'de çıkmıştır. Butiraldehitin IR spektrumunda 1657 cm^{-1}'de gözlenen aldehit C=O grubunun titreşimine ait pikin yok olması alkol yapısını destekleyen bir diğer veridir.

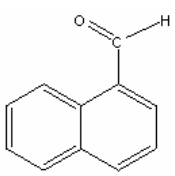
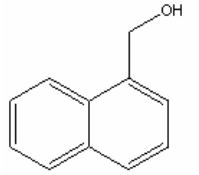
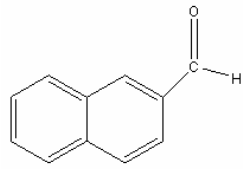
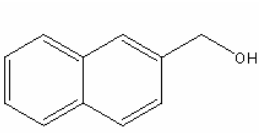
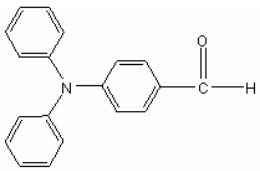
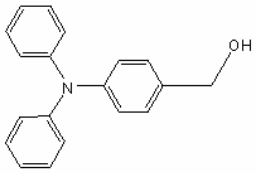
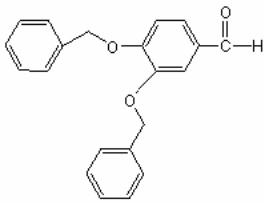
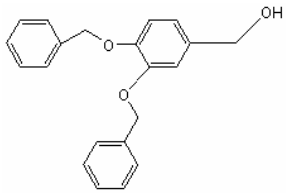
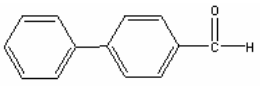
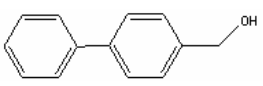
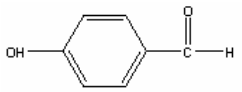
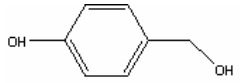
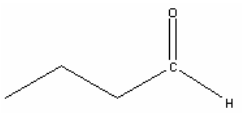
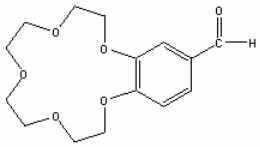
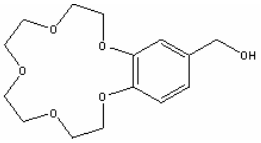
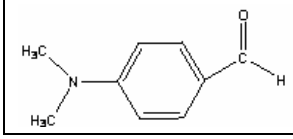
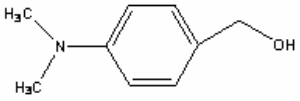
9 bileşiğinin dötorokloroform içinde alınan NMR spektrumunda OH grubuna ait yayvan pik kimyasal kayma değeri 4.77 ppm'de singlet olarak çıkmıştır. Alkol OH grubunun bağlı olduğu karbona ait olan iki proton kimyasal kayma değeri 4.52 ppm'de singlet olarak gözlenir. Aromatik protonlar 7.27-7.21 ve 6.77-6.72 ppm aralığında sırası ile multiplet ve duplet olarak görülür. Azot atomuna bağlı karbon atomlarındaki dört adet alifatik protona ait pik singlet olarak kimyasal kayma değeri 2.95 ppm'de çıkmıştır.

9 bileşiğine ait UV spektrumu incelendiğinde aromatik halkanın $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri nedeniyle oluşmuş absorpsiyon pikleri 262 ve 308 nm'lerde gözlenmiştir.

Sonuç olarak, bu tez kapsamında geliştirilen yöntem ile amonyum karbonat varlığında 9 adet aldehitin sodyum borhidrür ile etkin bir şekilde alkollerine indirgenmesi sağlanmıştır. Bu yöntem ile indirgenmeler oldukça kısa reaksiyon sürelerinde ve yüksek verimle gerçekleştirilmiştir (Tablo 7.1).

Kullanılan reaktiflerin kolay bulunur ve ucuz olması nedeniyle yüksek miktarlardaki indirgenmeler için kullanılabilir olması beklenmektedir. Deneysel işlemler oldukça basit ve pratiktir. İndirgenme ile alkol eldesinin gerçekleştirildiği bu yöntem, toksik reaktif içermediğinden çevreye zararlı değildir. Literatürdeki sodyum borhidrür kullanılarak gerçekleştirilen indirgemeler incelendiğinde diğer yöntemlere kıyasla geliştirilen bu yöntemin deneysel işlemler açısından en basit ve pratik yöntem olduğu görülmektedir.

Tablo 7.1. İndirgenme reaksiyonlarının verim ve reaksiyon süreleri

Başlangıç Maddesi	Ürün	Verim (%)	Reaksiyon Süresi (dk)
		82.9	1
		87	1
		86	12
		80.9	8
		90.7	1–2
		88	6
		76	2
		93	1
		85	5

KAYNAKLAR

[1] **Smith, R. and McBroom, R., 1992.** Boron Oxide, Boric Acid and Borades, Kirk-Orthmer Encyclopedia of Chemical Technology 4 Edtition, pp 365-413, John Wiley & Sons, NewYork.

[2] **Kırıkoğlu, S.,** 1990. Endüstriyel Hammaddeler, İstanbul Teknik Üniversite Matbaası, İstanbul.

[3] **Özpeker, I.,** 2001. Borat Yataklarının Değerlendirilmesi, *Türkiye Borat Yatakları*, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul, 16 Mart, s.57-68.

[4] **Periasamy, M. and Thirumalaikumar, M.,** 2000. Methods of Enhancement of Reactivity and Selectivity of Sodium Borohydride for Applications in Organic Synthesis, *Journal of Organometallic Chemistry*, **609**, 137-151.

[5] **Kahl, S:B. and Radel, P.A.,** 1994. Recent Development in Tumor-Selective Targeting of Boron for Neutron Capture Therapy: Carboranylalanine, *Current Topics in the Chemistry of Boron*, pp.155-161. Eds. Kabakla, D.W., Bookcraft (Bath) Ltd., Cambridge.

[6] **Alkin, K., Uzunoğlu, İ.S. ve Beyazıt, Z.,** 2003. Türkiye'nin Stratejik Yer altı Kaynakları Ekonomik Değerleri ve Uluslararası Yeri, İstanbul Ticaret Odası Yayınları, İstanbul.

[7] **Boustani, I., Rubio, A. and Alonso, J.A.,** 2000. Ab Initio Study of Boron-Hydrogen Spheres, *Contemporary Boron Chemistry*, pp.493-496, Eds. Davidson, M., Hughes, A.K., Marder, T.B. and Wade, K., MPG Boks Ltd, Bodmin, Cornwall.

[8] **Hawthorne, M.F.,** 2000. Broadening the Conflux of Boron and Carbon Chemistries, pp.197-204, *Contemporary Boron Chemistry*, pp.493-496, Eds. Davidson, M., Hughes, A.K., Marder, T.B. and Wade, K., MPG Boks Ltd, Bodmin, Cornwall.

[9] **Leeman, W.P. and Sisson, V.B.,** 1996. Geochemistry of Boron and Its Implication for Crustal and Mantle Processes, *Boran Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, pp.645-662, Eds. Grew, E.S. and Anovitz, L.M., The Mineralogical Society of America, Washington.

[10] **Sariz, K. ve Nuhoğlu, İ.,** 1992. Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği, Anadolu Üniversitesi Basımevi, Eskişehir.

[11] **Poslu, K. ve Arslan, P.İ.,** 1995. Dünya Bor Mineralleri ve Bileşikleri Üretiminde Türkiye'nin Yeri, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, s.33-46.

[12] **Stock, A.,** 1933. Hydrides of Boron and Silicon, Cornell University Press, Ithaca, NewYork.

[13] **Muetterties, E.L.,** 1975. Boron Hydrides Chamistry, Academic Press, NewYork.

[14] **Grimes, R.N.,** 1982. Metal Interractions with Boron Cluster, Plenum, NewYork.

[15] **Güyagüler, T.,** 2001. Türkiye Bor Potansiyeli, *4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, 18-19 Ekim, s.18-27.

[16] **Özaslan, B.,** 2002. Bor Ürünleri ve Türk Seramik Sektörüne Etkileri, *1. Uluslar arası Bor Sempozyumu*, Kütahya, 3-4 Ekim, s.22-25.

[17] **Weimer, W.,** 1997. Carbide, Nitride and Boride Materials Synthesis and Production, Chapman & Hall Pub. London.

[18] **Kılınç, E., Mordoğan, H. ve Tanrıverdi, M.,** 2001. Bor Minerallerinin Önemi, Potansiyeli, Üretimi ve Tüketimi, *4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 18-19 Ekim, İzmir, s.226-235.

[19] **Öztürk, F.,** 2002. Endüstriyel Sodyum Perborat Monohidrat Üretimi, *1. Uluslar arası Bor Sempozyumu*, Kütahya, 3-4 Ekim, s.65-69.

[20] **İnan, K.,** 1972. New Borate District, Eskişehir-Kirka Provience, Turkey. Institute of Mining and Met. V81 pB 163-165

[21] **Özpeker, I.,** 1973. Borun Kullanımı, Tüketimi ve Ulusal Gelire Katkı Olanağı, *Türkiye Madencilik Ulusal Bilimsel ve Teknik Kongresi*, Zonguldak, 10-12 Mart, s.313-334.

[22] **Friedrick, K.,** 1986. Erosive Wear of Polymer Surfaces by Steel Ball Blasting, *J. of Material Science*, **21**, 3317-3332.

[23] **Selçuk, B., İpek, R., Karamış, M.B. and Kuzucu, V.,** 2000. An Investigation on Surface Properties of Treated Low Carbon and Alloyed Steels (Boriding and Carborizing), *Elsevier-Materials Processing Technology*, **103**, 310-317.

[24] **Nair, F., Karamış, M.B. ve Taşdemir, A.,** 2000. Endüstriyel Uygulamalarda Borlanmış Çeliklerin Aşınma Davranışlarının İncelenmesi, *8. Denizli Malzeme Sempozyumu*, Denizli, 26-28 Nisan, s.334-343.

[25] **Addemdir, O.,** 2001. İleri Teknoloji Malzemelerinde Bor Türevleri, *Türkiye Borat Yatakları*, İTÜ Maden Fakültesi, 16 Mart, s.43-46.

[26] **Addemdir, O.,** 2002. Bor Ürünlerinin Teknolojileri ve Türkiye'nin Durumu, *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Kütahya, 3-4 Ekim, s.15-21.

[27] **Geçkinli, E.,** 1991. İleri Teknoloji Malzemeleri, İTÜ Matbaası, İstanbul.

[28] **Mutlu, İ., Çevik, İ. ve Öner, C.,** 2002. Fren Balatalarında Boraks ve Borik Asitin Etkilerinin Deneysel İncelenmesi, *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Kütahya, 3-4 Ekim, s.160-165.

[29] **Laks, P.E. and Palardy, R.D.,** 1990. The Development of Borate-Containing Flakeboard, *Proc. of First Int. Conf. on Wood Protection with Diffusible Preservatives*, Tennessee, USA, 28-30 Nov., pp.76-79.

[30] **Levan, S.L. and Tran, H.C.,** 1990. The Role of Boron in Flame Reterdant Treatments, *Proc. of First Int. Conf. on Wood Protection with Diffusible Preservatives*, Tennessee, USA, 28-30 Nov., pp.39-41.

[31] **Nyomura, A.M.S., Brawn, P.H. and Krueger, B.,** 1999. Raid and Time of Boron Application Increase Almond Productivity and Tissue Boron Concentration, *HortScience: and Application of the American Society for HortiCultural Science*, **34(2)**, 242-245.

[32] **Richardson, B.A.,** 1978. Wood Preservation, The Construction Press, NewYork.

[33] **Yalınkılıç, M.K., Yoshimura, T. and Takahashi, M.,** 2000. Enhancement of Biological Resistance of Wood by Phenylboronic Acid Treatment, *J. of Wood Science and Techology*, 44(2), 152-157.

[34] **Baysal, E.,** 2002. Borlu ve Su İtici Maddelerle Muamele Edilen Cennet Odununum Fiziksel Özellikleri, *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Kütahya, 3-4 Ekim, s.176-183.

[35] **Kuzvart, M.,** 1984. Industrial Minerals and Rock, Elsevier, Czechoslovakia.

[36] **Veziroğlu, N.,** 2000. Quarter Century of Hydrogen Movements 1974-2000, *International Journal of Hydrogen Energy*, **25**, 1143-1150.

[37] **Özer, Ü.,** 1991. Fosil Yakıtlar Yerine Solar, Hidrojen Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü, *1. Ulusal Yanma Sempozyu*mu, Gazi Üniversitesi, Ankara, s.113-117.

[38] **Yazıcıoğlu, M.T.,** 1995. Taşıtlarda Alternatif Tahrik ve Yakıt Tiplerinin Etüdü, Yüksek Lisans Tezi, *İTÜ Fen Bilimleri*, İstanbul.

[39] **Millenium Cell,** 2002. Hydrogen on Demand^{TM},

Ağ üzerinden erişim

http://www.milleniumcell.com

[40] **Amendola, S.C., Goldman, S.L.S., Janjua, S.M., Spencer, N.C., Kelly, M.T., Petillo, P.J. and Binder, M**., 2000. A Safe, Portable, Hydrogen Gas Generator using Aqeous Borohydride Solution and Ru Catalist, *International Journal of Hydrogen Energy*, **25**, 969-975.

[41] **Cowan, G.,** 2002, Boron: A Beter Energy Carrier than Hydrogen

Ağ üzerinden erişim

http://www.eagle.ca/~gcowan/boron_blast.html

[42] **Erarslan, K.V., Karakoç, F.,** 2002. Borlu Yakıt Sistemleri – 1; Hidrojen Motorları ve Entegre Sistemleri, *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Kütahya, 3-4 Ekim, s.149-154.

[43] **Allen, B.J., Moore, D.E. and Harrington, B.V.,** 1991. Progress in Neutron Capture Therapy for Cancer, Pelenum Press., NewYork.

[44] **Soloway, A.H., Jarks, W., Anisuzaman, A.K.M., Rong, F.G., Lunato, A.J., Wyzlic, I.M. and Bart, R.F.,** 1994. The Rationale for the Development of Boron Containing Nuclesit for Boron Neuron Capture Therapy, *Current Topics in the Chemistry of Boron*, pp.145-148. Eds. Kabakla, D.W., Bookcraft (Bath) Ltd., Cambridge.

[45] **Wyzlic, I.M. and Soloway, A.H.,** 1994. Carborane-Containing Amino Acids as Potential Boron Delivery Agents for Neutron Capture Therapy,

Current Topics in the Chemistry of Boron, pp.177-180. Eds. Kabakla, D.W., Bookcraft (Bath) Ltd., Cambridge.

[46] **Gabel, D., Moller, D. and Harfst, S.,** 1993. Synthesis Of S-Alkyl And S-Acyl Derivatives Of Ercaptoundecahydrododecaborate, A Possible Boron Carrier For Neutron-Capture Therapy, *Inorganic Chemistry*, **32 (11)**, 2276-2278

[47] **Larsson, B., Crawford, J. and Weinreich, R.,** 1997. Advances In Neutron Capture Therapy, Vol. II, Chemistry and Biology, Elsevier, Science B.V., Amsterdam

[48] **Shelly, K., Feakes, D.A. and Hawthorne, M.F.,** 1994. Boron Delivery by Liposomes for BNCT: Development of Lipoidal Boron Compounds, *Current Topics in the Chemistry of Boron*, pp.165-168. Eds. Kabakla, D.W., Bookcraft (Bath) Ltd., Cambridge

[49] **Helvacı, C.,** 2001. Türkiye Borat Yatakları Jeolojik Konum, Mineroloji, Depolanma Ortamları, *Türkiye Borat Yatakları*, İTÜ Maden Fakültesi, 16 Mart, s.11-35.

[50] **Kahraman, B., Batar, T., Köse, H., Ediz, N. ve Erdoğan, N.,** 2002. Dünya Bor Stratejisi ve Borun Türkiye için Önemi, *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Kütahya, 3-4 Ekim, s.275-284.

[51] **DPT**, 2000. Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı: Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Ankara.

[52] **Helcacı, C. and Orti, F.,** 1998. Sedimentology and Diagenesis of Miocene Colemanite – Ulexite Deposits (Western Anatolia, Turkey), *Sedimentary Research*, **68(5)**, 1021-1033

[53] **Bulutçu, A.N.,** 2001. Bor Teknolojileri ve Kullanım Alanları, *Türkiye Borat Yatakları*, İTÜ Maden Fakültesi, 16 Mart, s.37-42.

[54] **Roskil,** 1999. The Economics of Boron, Roskill Information Services Ltd; London

[55] **Sapmaz, A., Gözen, M.V. ve Gözler, M.Z.,** 2002. Dünya Bor Sektörü ve Türkiye Açısından Önemi, *1. Uluslararası Bor Sempozyumu*, Kütahya, 3-4 Ekim, s.285-290.

[56] **Kanth, J.V.B., Periasamy, M.,** 1991. Selective Reduction of Carboxylic Acids into Alcohols Using $NaBH_4$ and I_2, *J. Org. Chem.,* **56**, 5964-5965.

[57] **Narasimhan, S., Madhayan, S. and Parasad, K.G.,** 1995. Facile Reduction of Carboxylic Acids by Zinc Borohydride, *J. Org. Chem.,* **60**, 5314-5315.

[58] **Itsuno, S., Sakurai, Y., Ito, K.,** 1988. Reduction of Some Functional-Groups with Zirconium Tetrachloride Sodium Borohydride, *Synthesis*, **12**, 995-996.

[59] **McGearyl, R.P.,** 1998. Facile and chemoselective reduction of carboxylic acids to alcohols using BOP reagent and sodium borohydride, *Tetrahedron Letters,* **39**, 3319-3322.

[60] **Falomi, M., Porcheddu, A., Taddei, M.,** 1999. Mild Reduction of Carboxylic Acids to Alcohols Using Cyanuric Chloride and Sodium Borohydride, *Tetrahedron Letters*, **40**, 4395-4396.

[61] **Kokotos, G. and Noula C.,** 1996. Selective One-Pot Conversion of Carboxylic Acids into Alcohols, *J. Org. Chem.*, **61**, 6994-6996.

[62] **Howarth, J., James, P. and Ryan, R.,** 2001. Sodium Borohydride Reduction of Aldehydes and Ketons in the Recyclable Ionic Liquid [BMIM]PF6, *Synthetic Communications*, **31(19)**, 2935-2938.

[63] **McKennon, M.J. and Meyers, A.I.,** 1993. A Convenient Reduction of Amino Acids and Their Derivatives, *J. Org. Chem.*, **58**, 3568-3571.

[64] **Yamakawa, T., Masaki, M. and Nohira, H.,** 1991. A New Reduction of Some Carboxylic Esters with Sodium Borohydride and Zinc Chloride in the Presence of a Tertiary Amine, *Bul. Chem. Soc. Jpn.*, **64(9)**, 2730-2734.

[65] **Caycho, J.R., Tellado, F.G., de Armas, P., Juan, J., Tellado, M.,** 1997. Sodium Borohydride-Amberlyst-15 (!~): An Effective Reductor for Hindered and Unreactive Ketones in Aprotic Solvent, *Tetrahedron Letters*, **38(2)**, 277-280.

[66] **Abiko, A., Masamune, S.,** 1992. An Improved, Convenient Procedure For Reduction of Amino-Acids to Aminoalcohols - Use of $NaBH_4$-H_2SO_4 *Tetrahedron Lett.*, **33**, 5517.

[67] **An Berkes, D., Kolarovic, A., Frantisek, P.,** 2000. Stereoselective Sodium Borohydride Reduction, Catalyzed by Manganese(II) Chloride, of γ -oxo-α-amino acids. A Practical Approach to syn-γ -hydroxy-α-amino acids, *Tetrahedron Letters*, **41**, 5257-5260.

[68] **Dalla, V., Cotelle, P. and Catteau J.P.,** 1997. Chemocontrolled Reduction of Aromatic α-Ketoesters by $NaBH_4$: Selective Synthesis of α-Hydroxy Esters or 1,2-Diols, *Tetrahedron Letters*, **38(9)**, 1577-1580.

[69] **Dalla, V., Catteau J.P. and Paleb, P.,** 1999. Mechanistic Rationale for the NaBH4 Reduction of a-Keto Esters, *Tetrabedron Letters*, **40**, 5193-5196.

[70] **Dalla, V. and Decroix, B.,** 2002. Sodium Borohydride and Vinyl Triflates of α-keto Esters: A New Combination Toward Monoalkylated 1,2-diols, *Tetrahedron Letters*, **43**, 1657–1660.

[71] **Soai, K., Oyamada, H. and Takase, M.,** 1984. The Preparation of N-Protected Amino Alcohols and N-Protected Peptide Alcohol by Reductional of the Corresponding Esters with Sodium Borohydride. An Improved Procedure Involving a Slow Addition of a Small Amount of Methanol, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2327-2328.

[72] **Correa Jr., I.R. and Moran, P.J.S.,** 1999. Diastereoselective Reduction of E and Z α-alkoxyimino-β-ketoesters by Sodium Borohydride *Tetrahedron*, **55**, 14221-14232.

[73] **Rao, A.B., Rao, M.V., Kumar, A., Krupadanam, G.LD. and Srimannarayana, G.**, 1994. Regioselective Enzymatic Epoxidation of (E)-(E)-Piperylpiperidine, *Tetrahedron Lett. ,* **35***,* 279-280.

[74] **Narayana, C. and Periasamy, M.,** 1986. A Simple Convenient Method for the Generation of Diborane from $NaBH_4$ and I_2, *J. Organomet. Chem.*, 323, 145-147.

[75] **Biswanath Das M., Kashinatham A., Madhusudhan P.,** 1998. Regioselective Reduction Of The $\alpha,\beta-$Double Bond Of Some Naturally Occurring Dienamides Using $NaBH_4 / I_2$ System,*Tetrahedron Letters*,**39**, 677-678.

[76] **Akabori S., Takanohashi Y.,** 1990. A Novel Highly Selective Reduction Of Tertiary Amides To Amines With Sodium Borohydride-Bis(2 Bromoethyl)Selenium Dibromide, *Chemistry Letters*, **2**, 251-252.

[77] **Akabori, S., Takanohashi, Y.,**1991. Novel Borane Selenium Complex -Highly Selective Reduction Of Tertiary Amides And Nitriles To The Corresponding Amines With Sodium-Borohydride Dialkylselenium Dibromide, *Journal Of The Chemical Society-Perkin Transactions 1*, **2**, 479-482.

[78] **Satoh, T., Suzuki. S., Suzuki, Y., Miyaji, Y. and Imai, Z.,** 1969. *Tetrahedron Lett.*, **10**, 4555.

[79] **Carlier, P.R., Lo, K.M., Lo, M.M-C. and Williams, I.D.,** 1995. Anti-Selective Aldol Reaction of Benzylic Nitriles and Synthesis Of γ-Amino Alcohols, *J. Org. Chem.*, **60** , 7511-7517.

[80] **Heinzman, S.W. and Ganem, B.,** 1982. The Mechanism of Sodium Borohydride-Cobaltous Chloride Reductions, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6801-6802.

[81] **Reddy ,P.A., Hsiang, B.C.H., Latifi, T.N., Hill, M.W., Woodward, K. E., Rothman,S.M., Ferrendelli, J. A. and Covey D.F.,** 1996. 3,3-Dialkyl- and 3-Alkyl-3-Benzyl-Substituted 2-Pyrrolidinones: A New Class Of Anticonvulsant Agents, *J. Med. Chem.***, 39***,* 1898-1906.

[82] **Caddick, S., Haynes, A.K.K., Judd, D. B. and Williams, M.R.V.,** 2000. Convenient Synthesis Of Protected Primary Amines From Nitriles, *Tetrahedron Letters* , **41** ,3513–3516.

[83] **Borah, H.N., Prajapati, D. and Sandhu J.S.,** 1994. Bismuth(III) Chloride Sodium-Borohydride - A New And Efficient System For The Selective Reduction Of Nitroarenes And Azomethines, *Journal Of Chemical Researchs*, **6**, 228-229.

[84] **Ren, P.D., Pan, S.F. and Dong T.W.**, 1996. Selective Reduction Of Olefins With $NaBH_4$-$BiCl_3$ System, *Synthetic Communications*, **26(4)**, 763-767.

[85] **Siemeling, U., Türk, T., Vorfeld, U. and Fink, H.,** 2003. Selective Reduction of an Aromatic Nitro Group to An Azoxy Unit in The Presence of An Aliphatic Nitro Group, *Monatshefte für Chemie,***134**, 419–423.

[86] **Klayman, D.L. and Griffin, T.S.,** 1973. Reaction of Selenium with Sodium-Borohydride in Protic Solvents - Facile Method for Introduction of Selenium into Organic-Molecules, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 197.

[87] **Ren, P.D., Dong, T.W. and Wu S.H.,** 1997. Synthesis Of N-Arylhydroxylamines by Antimony-Catalyzed Reduction of Nitroarenes, *Synthetic Communications*, **27(9)**, 1547-1552.

[88] **Gohain, S., Prajapati, D. and Sandhu, J.S.,** 1995. A New and Efficient Method for The Selective Reduction of Nitroarenes - Use of Ammonium Sulfate-Sodium Borohydride, *Chemistry Letters*, **8**, 725-726.

[89] **Deshpande, V.M., Ramnarayan, K. and Narasimhan, C. S.,** 1989, Studies on Ruthenium-Tin Boride Catalysts II. Hydrogenation of Fatty Acid Esters to Fatty Alcohols, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **28 (7)**, 1110-1112

[90] **Schreifels, J.A., Maybury, P.C. and Swartz Jr., W.E.,** 1980. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Nickel Boride Catalysts: Correlation of Surface States with Reaction Products in The Hydrogenation of Acrylonitrile, *Journal of Catalysis*, **65 (1)**, 195-206

[91] **Yan, X., Liu, M., Liu, H., and Liewb, K.Y.,** 2001. Role of Boron Species in The Hydrogenation of o-Chloronitrobenzene Over Polymer-Stabilized Ruthenium Colloidal Catalysts, *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, **169**, 225–233.

[92] **Pradhan, N., Pal, A. and Pal, T.,** 2000. Catalytic Reduction of Aromatic Nitro Compounds by Coinage Metal Nanoparticles , *Langmuir,* **17***,* 1800-1802.

[93] **Miyazaki, D., Nomura, K., Yamashita, T., Iwakura, I., Ikeno, T. and Yamada, T.,** Enantioselective Borodeuteride Reduction of Aldimines Catalyzed by Cobalt Complexes: Preparation of Optically Active Deuterated Primary Amines, *Organic Letters,* **5(20)**, 3555-3558

[94] **Hajipour, A.R., and Hantehzadeh, M.,** 1999. Asymmetric Reduction of Prochiral Cyclic Imines to Alkaloid Derivatives by Novel Asymmetric Reducing Reagent in THF or Under Solid-State Conditions, *J. Org. Chem.*, **64**, 8475-8478.

[95] **Sridharan, V., Muthusubramanian, S., and Sivasubramanian, S.,** 2004. A Facile Reduction Procedure for N,N'-bis[5-Substituted Salicylidene]-m/p-phenylenediamines with Sodium Borohydride–Silica Gel System, *Synthetic Communications*, **34(6)**, 1087–1096.

[96] **Orlova, S.T., Kazyul'kin, D.N., Shubochkin, D.I. and Stromnova, T.A.,** 2001. Reduction of Nitrosoarene Ligands in Binuclear Palladium(II) Complexes, Russian Chemical Bulletin, International Edition, 50(9), 1689-1692

[97] **Wang, H.X., Ding L. and Wub, Y.J.,** 2003. Synthesis, Characterization and the Crystal Structure of 1-[(N-methyl-N-aryl)amino]ethylferrocenes, *Journal of Organometallic Chemistry*, **679**, 130-134.

[98] **Wang, J.X., Wu, X., Huang, D. and Hu, Y.,** 2002. The Synthesis of 1-Arylseleno-3-Alkoxy-2-Propanols Under Microwave Irradiation Conditions, *Synthetic Communications*, **32(12)**, 1903–1908.

[99] **Masui, M., and Shioiri, T.,** 1998. Stereoselective Synthesis of 1,2-Amino Alcohols by Asymmetric Borane Reduction of α-Oxoketoxime Ethers, *Tetrahedron Letters*, **39**, 5195-5198.

[100] **Masui, M., and Shioiri, T.,** 1998, Stereoselective Synthesis of Sphinganine by Means of Modified Asymmetric Borane Reduction, *Tetrahedron Letters*, **39**, 5199-5200.

[101] **Cho, B.T., Yoon, N.M.**, 1985. Selective Reduction Among Carboxylic-Acids with Sodium-Borohydride, *Synth. Commun.*, **15**, 917.

[102] **Evans, D.A., Chapman, K.T. and Carreira, E. M.,** 1988. Directed Reduction of β-Hydroxy Ketones Employing Tetramethylammonium Triacetoxyborohydride, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 3560-3578.

[103] **Robins, M.J., Sarker, S., Samano, V. and Wnuk, S.F.,** 1997. Nucleic Acid Related Compounds. 94. Remarkably High Stereoselective Reductions of 2'- And 3'-Ketonucleoside Derivatives to Give Arabino, Ribo, and Xylofuranosyl Nucleosides With Hydrogen Isotopes At C2' And C3', *Tetrahedron,* **53,** 441-456**.**

[104] **Ono, A., Maruyama, T. and Suzuki, N.,** 1987. Hydrogenation of Diaryl And Arylalkyl Ketones by Sodium-Borohydride and Aluminum-Chloride, *Synth. Commun*. **17**, 1001.

[105] **Hua, D.H., Venkataraman, S., King, R.C.Y. and Paukstelis, J.V.J.,** 1988. Enantioselective Total Synthesis of (+)-12,13-Epoxytrichothec-9-Ene and Its Antipode, *Am. Chem. Soc*., **110**, 4741.

[106] **Jefford, C.W., Roeaier. J.C. and Boukouvah, J.,** 1987. A Mild and Efficient Preparation of Cis-1,2-Diols From 1,2,4-Trioxanes, *J. Chem. Soc.C, Hem. Commun*. 1593.

[107] **Molander, G.A.,** 1992. Application of Lanthanide Reagents in Organic Synthesis, *Chem Rev.*, **92**, 29-68.

[108] **Ono, A. and Hayakawa, H.,** 1987. Selective Reduction of Aromatic Aldehyde in The Presence of Aromatic Ketone by $NaBH_4$ and $SnCl_2$ in THF, *Chemistry Letters*, **5**, 853-854.

[109] **Luche, J.L and Gemal, A.L.,** 1979. Lanthanoids in Organic Synthesis. 5.' Selective Reductions of Ketones in the Presence of Aldehydes, *Journal of the American Chemical Society*, **101(19)** , 5848-5849.

[110] **Gemal, A.L. and Luche, J.L.** 1981. Lanthanoids In Organic Synthesis.6. The Reduction Of A-Enones By Sodium Borohydride In The Presence Of Lanthanoid Chlorides: Synthetic and Mechanistic Aspects, *J. Am. Chem. Soc.,* **103,** 454-5459.

[111] **Barluenga, J., Faiianbs, F.J., Sanz, R., Garcia, F. and Garciab, N.,** 1999. New Reduction of Divinylketones to Rearranged Polyenyl Ethers Under Luche Conditions, *Tetrahedron Letters* ,**40**, 4735-4736.

[112] **Reddy, G.V., Rao, G.V. and Iyengar, D.S.,** 1999. Selective Reductions of Oxazolidinones : New Protocol for Diastereoselective Synthesis of Vicinal Amino Alcohols, *Tetrahedron Letters* ,**40** ,2653-2656.

[113] **Kim, D.G. and Tulemisova, G. B.,** 2002. Reduction of 3-Hydroxymethyl-3-Methyl-2,6-Diphenylpiperidin-4-One, *Russian Journal Of Organic Chemistry,* **38**,136**.**

[114] **Handique, J.G., Purkayashtha, A. and Baruah, J.B.,** 2001. Reduction Of A,B Unsaturated Carbonyl Compounds by Ni^{2+}–BH_4^-, *Journal Of Organometallic Chemistry*, **620**, 90–93.

[115] **Fujii, H., Oshima, K. and Utimoto, K.,** 1991. A Facile And Selective 1,2-Reduction of Conjugated Ketones with $NaBH_4$ in The Presence of $CaCl_2$, *Chemistry Letters,***10**, 1847-1848.

[116] **Itsuno, S., Sakurai, Y. and Ito, K.,** 1988. Reduction of Some Functional-Groups with Zirconium Tetrachloride Sodium-Borohydride, *Synthesis-Stuttgart*, **12**, 995-996.

[117] **Satyanarayana and N., Periasamy, M.,** 1987. Isomerization of Olefins Catalysed by a $CoCl_2/Ph_3P/NaBH_4$ System, *J. Organomet. Chem.*, **319**, 113.

[118] **Nair, V. and Prabhakaran, J.,** 1996. Asymmetric Induction Using Novel Chiral Auxiliaries Derived from D-glucose, **Journal Of The Chemical Society-Perkin Transactions 1**, **7**, 593-594.

[119] **Halimjani, A.Z. and Saidi, M.R.,** 2005. Sodium Borohydride–Solid LiClO4: An Effective Reagent for Reducing Aldehydes and Ketones in Aprotic Solvent, *Synthetic Communications*, **35**, 2271–2276.

[120] **Makarova, N.V., Moiseev, I. K. and Zemtsova, M. N.,** 2001. Synthesis of Aminoalcohols of the Adamantane Series, *Russian Journal of General Chemistry*, **71(7)**, 1126-1129.

[121] **Repic, O., Prasad, K. and Lee, G.T.,** 2001. The Story of Lescol: From Research to Production, *Organic Process Research & Development*, **5**, 519-527.

[122] **DA, F.,** 1995. Solid State Organic Chemistry: Efficient Reactions, Remarkable Yields, and Stereoselectivity, *Ace. Chem. Res.*, **28**, 480-486

[123] **Varma, R.S. and Saini, R.K.,** 1997. Microwave-Assisted Reduction Of Carbonyl Compounds In Solid State Using Sodium Borohydride Supported On Alumina, *Tetrahedron Letters,* **38(25)**, 4337-4338

[124] **Hajipour, A.R., and Mallakpour, S.E.,** 2001. Butyltriphenylphosphonium Tetrahydroborate (Btpptb) As A Selective Reducing Agent For Reduction of Organic Compounds, *Synthetic Communications*, **31(8)**, 1177–1185.

[125] **Rajasree, K., Devaky, K. S.,** 2001. Polymer-Bound Ethylenediamine–Borane Reagent: A New Class of Polymeric Reducing Agent, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 593–600.

[126] **Hu, J., Zhao, G. and Ding, Z.,** 2001. Enantioselective Reduction of Ketones Catalyzed by Polymer-Supported Sulfonamide Using $NaBH_4/Me_3SiCl$

(or $BF_3.OEt_2$) as Reducing Agent, *Angew Chem. Int. Ed.*, **40(6)**, 1109-1111.

[127] **Xu, M., Ou, Z., Shi, Z., Xu, M., Li, H., Yu, S. and He, B.,** 2001. Combinatorial Synthesis and Screening of Polystyrene-Supported Quaternary Ammonium Salt Phase Transfer Catalysts, *Reactive & Functional Polymers*, **48**, 85–95.

[128] **Hirao, A., Nakahama, S., Hidenori Mochizuki, H., Itsuno, S. and Yamazaki N.,** 1979. Asymmetric Reduction of Prochiral Aromatic Ketones with Modified Reagents Prepared from Sodium Borohydride and Carboxylic Acids in the Presence of 1,2:5,6-Di- 0-isopropylidene-a-D-glucofuranose, *J. Org. Chem.,* **45**, 4231-4233.

[129] **Hirao, A., Mochizuki, H., Nakahama, S. and Yamazaki, N.,** 1979. Asymmetric Reduction of Ketones with Sodium-Borohydride in The Presence of Hydroxymonosaccharide Derivatives, *J. Org. Chem.*, **44**, 1720.

[130] **Bolm, C., Seger, A. and Felder, M.,** 1993. Use of $NaBH_4/Me_3SiCl$ in The Beta-Hydroxysulfoximine-Catalyzed Enantioselective Reduction of Ketones, *Tetrahedron Letters*, **34(50)**, 8079-8080.

[131] **Nagata, T., Yorozu, K. and Yamada, T.,** 1995. Enantioselective Reduction of Ketones With Sodium-Borohydride, Catalyzed By Optically-Active (Beta-Oxoaldiminato)Cobalt(Ii) Complexes, *Angewandte Chemie-International Edition In English*, **34(19)**, 2145-2147.

[132] **Sugi, K.D., Nagata T. and Yamada T.,** 1996. Enantioselective Borohydride Reduction of Ketones Catalyzed by Optically Active Cobalt(II) Complexes: Achievement of High Enantioselection by Modified Borohydrides with Furfuryl Alcohol Derivatives, *Chemistry Letters*, **9**, 737-738

[133] **Nagata, T., Sugi, K.D. and Yamada, T.,** 1996, Effects Of Ligands And Additive Alcohols On Enantioselection In Highly Efficient Asymmetric Borohydride Reduction Of Ketones Catalyzed By Optically Active Aldiminato Cobalt(II) Complexes, *Synlett*, **11**, 1076

[134] **Nagata, T., Sugi, K.D., Yorozu, K., Yamada, T. and Mukaiyama, T.,** 1998. New and Efficient Catalysts for Enantioselective Borohydride Reduction of Ketones and Imines, *Catalysis Surveys from Japan*, **2**, 47–57.

[135] **Ohtsuka, Y., Ikeno, T. and Yamada, T.,** 2000. Highly Enantioselective Borohydride Reductions of 2-Phenacylpyridine Catalyzed by Optically Active β-Ketoiminato Cobalt(II) Complexes, *Tetrahedron: Asymmetry,* **11**, 3671–3674

[136] **Corey, E. J., Bakshi, R.K. and Shibata, S.,** 1987. Highly Enantioselective Borane Reduction of Ketones Catalyzed by Chiral Oxazaborolidines. Mechanism and Synthetic Implications, *J. Am. Chem. Soc., **109**, 5551-5553.*

[137] **Sato, H., Watanabe, H., Ohtsuka, Y., Ikeno, T., Fukuzawa, S., and Yamada, T.,** 2002. Efficient Preparation of *C*2-Symmetrical Chiral Ferrocenyl Diols by Catalytic Enantioselective Reduction of Diacylferrocenes, *Organic Letters*, **4(19)**, 3313-3316.

[138] **Sun, W., Xia, C.G. and Zhao, P.Q.,** 2002. Asymmetric Borohydride Reduction of Aromatic Ketones Catalyzed by Chiral Salen–Co(II) Complexes, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **184**, 51–55.

[139] **Goldberg, S.I., Baba, N., Green, R.L., Pandian, R., Stowers, J. and Dunlap, R. B.,** 1978, Micelle-Enzyme Analogy: Stereochemical and Substrate Selectivity, *Journal of the American Chemical Society 1*, **100(21)**

[140] **Schmitzer, A. R., Franceschi, S., Perez, E., Rico-Lattes, I., Lattes, A., Thion, L., Erard, M. and Vidal, C.,** 2001. Reactivity at the Interface of Chiral Amphiphilic Dendrimers. High Asymmetric Reduction by NaBH4 of Various Prochiral Ketones, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5956-5961.

[141] **Zhang, Y. and Sun, P.,** 1996. The Asymmetric Induction And Catalysis Of Chiral Reverse Micelle: Asymmetric Reduction Of Prochiral Ketones, **Tetrahedron Asymm.**, **7**, 3055.

[142] **Schmitzer, A., Perez, E., Lattes, I.R. and Lattes, A.,** 1999. First Example of High Asymmetric Induction At The "Pseudo-Miceilar" Interface of a Chiral Amphiphilic Dendrimer, *Tetrahedron Letters*, **40**, 2947-2950.

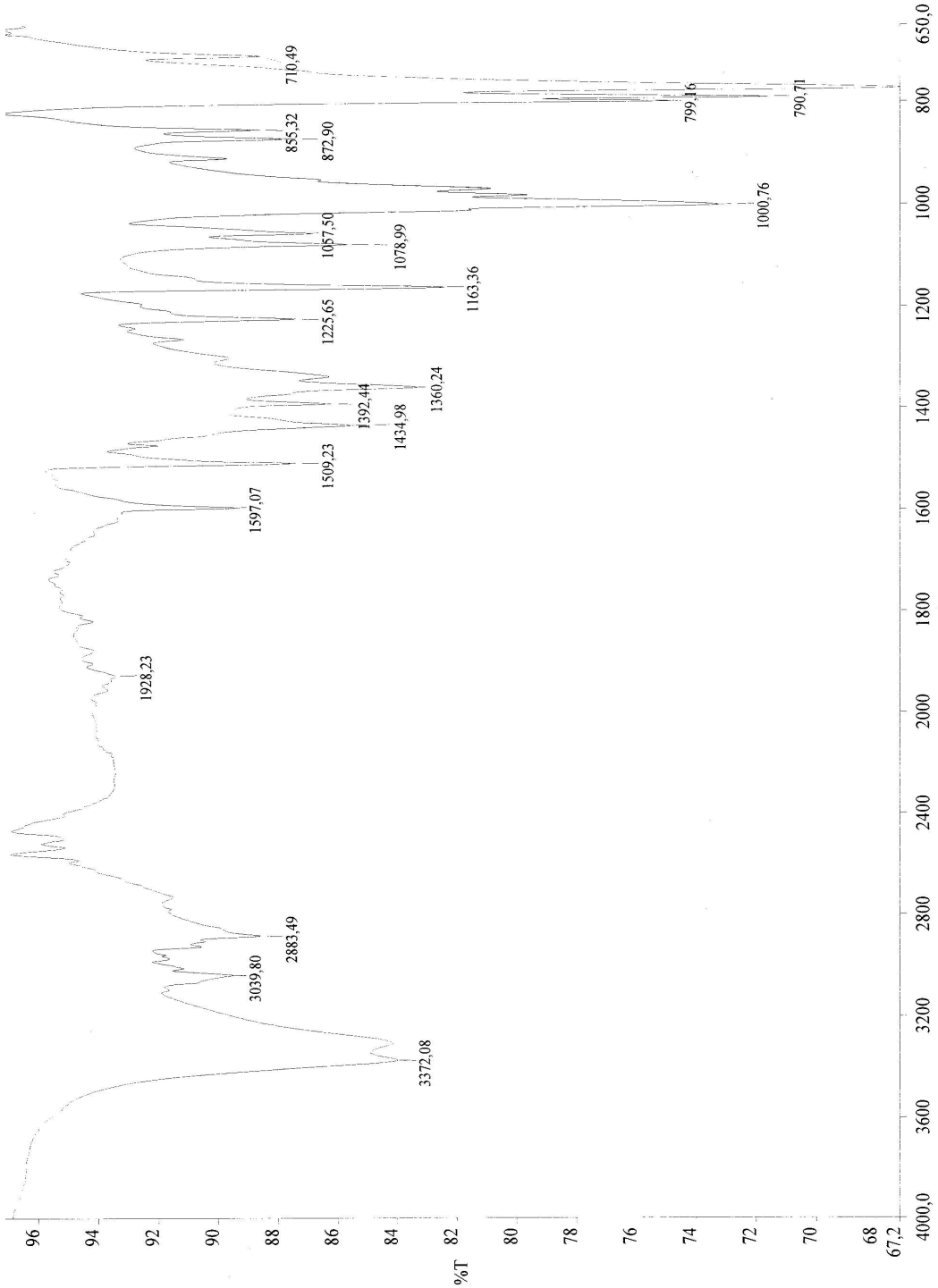
[143] **Bernacka, E., Klepacz, A. and Zwierzak, A.,** 2001, Reductive BOC-amination of Aldehydes, *Tetrahedron Letters*, **42**, 5093–5094

[144] **Panfilov, A.V., Markovich, Y.D., lvashev, I.P., Zhirov, A.A., Eleev, A.F., Kurochkin, V.K., Kirsanov, A.T., and Nazarov G.V.,** 2000. Sodium Borohydride In Reductive Amination Reactions, *Pharmaceutical Chemistry Journal*, **34(2)**, 2000

[145] **Varma, R.S. and Dahiya, R.,** 1998, Sodium Borohydride on Wet Clay: Solvent-free Reductive Amination of Carbonyl Compounds Using Microwaves, *Tetrahedron*, **54**, 6293-6298.

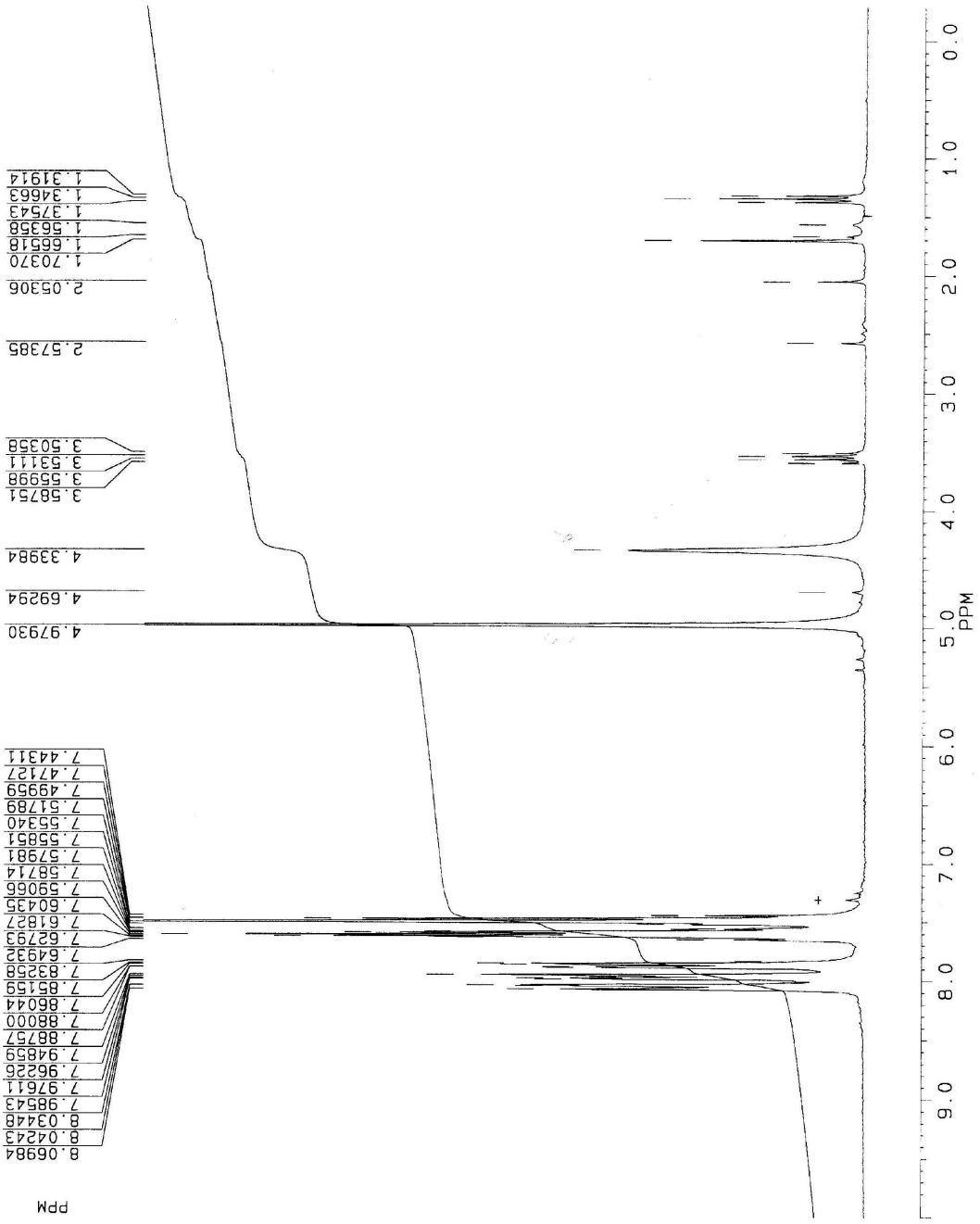
EKLER

EK A.1



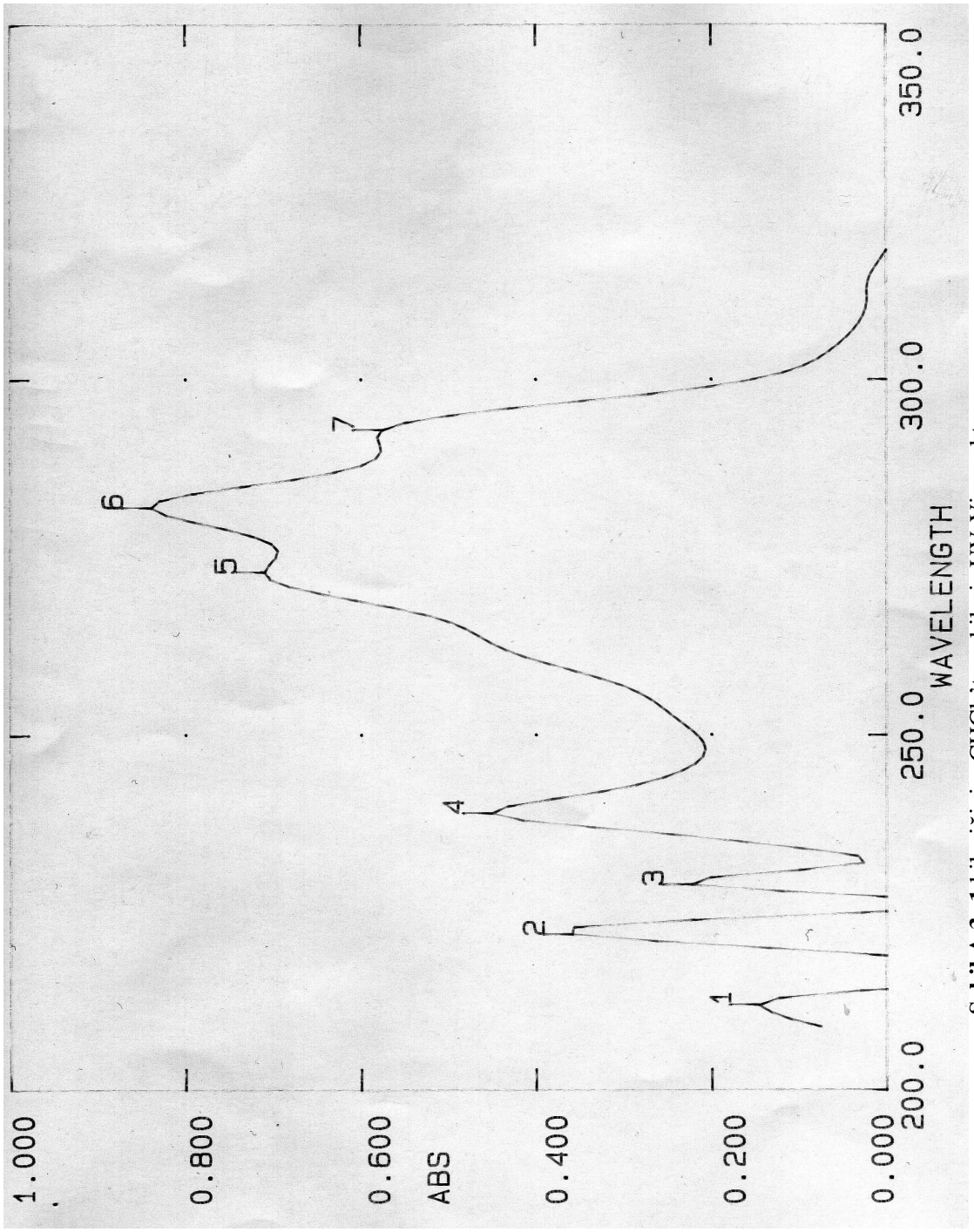
Şekil A.1: 1 bileşiğine ait IR spektrumu

EK A.2

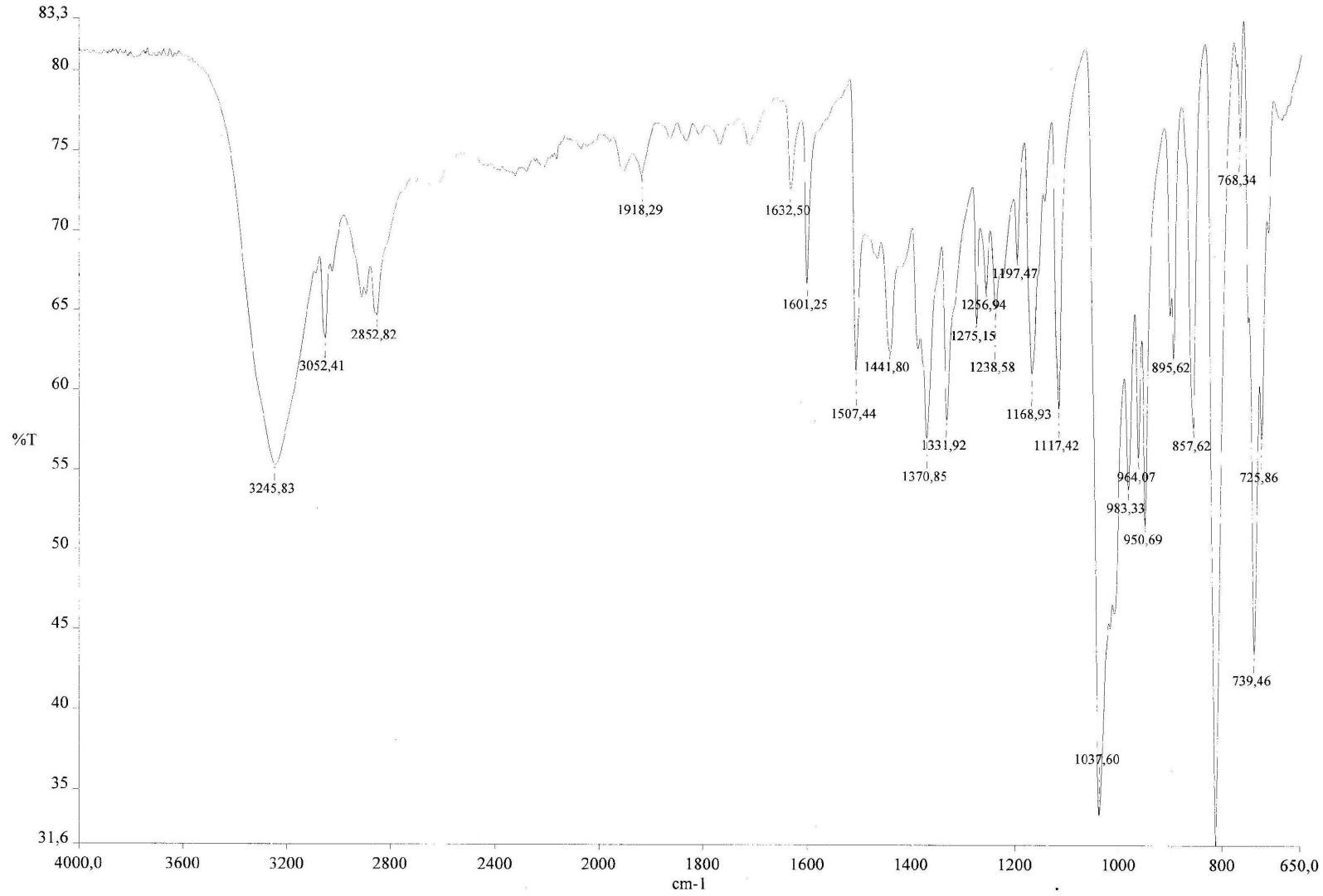


Şekil A.2: 1 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu

EK A.3

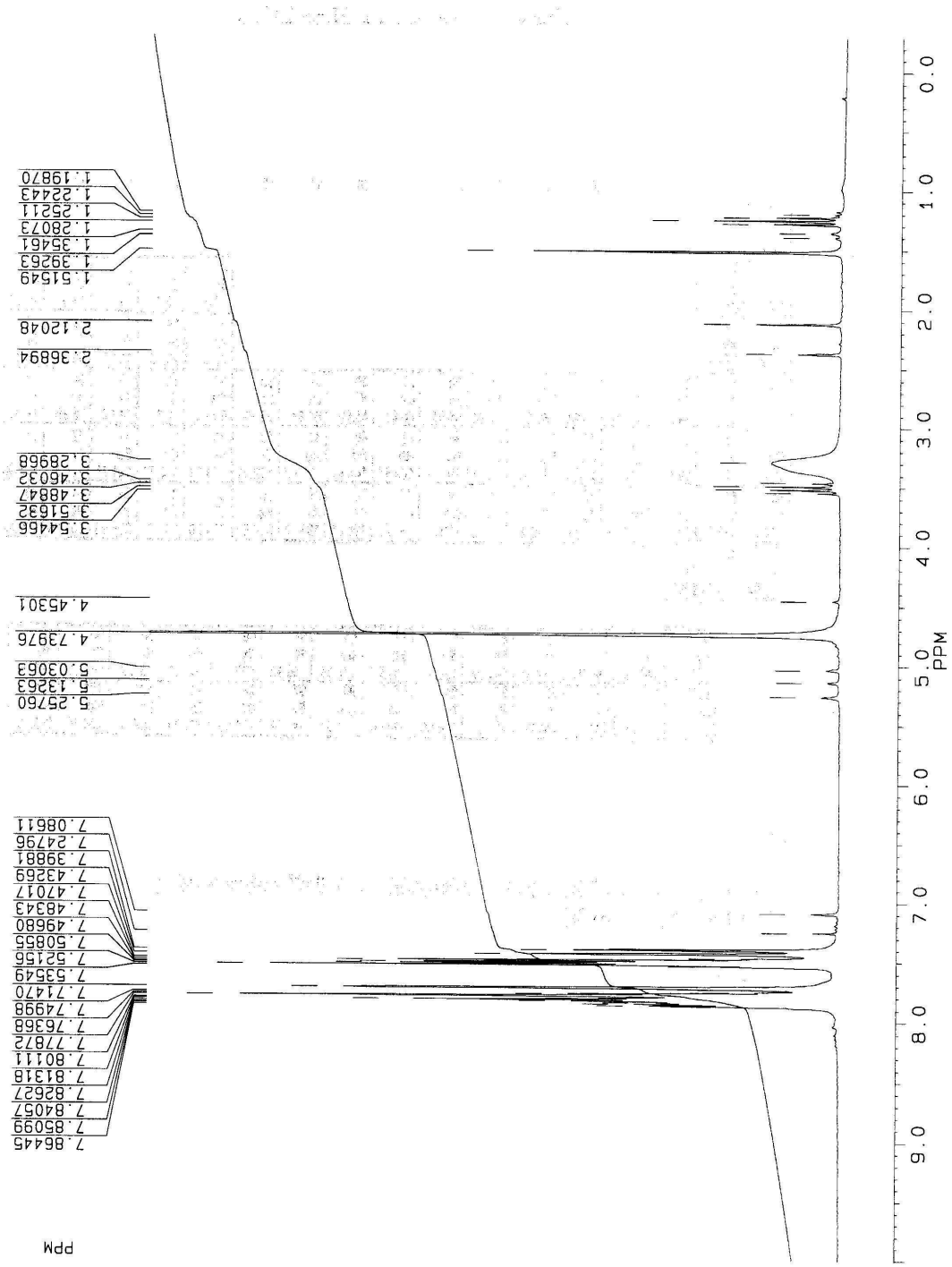


Şekil A.3: 1 bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu

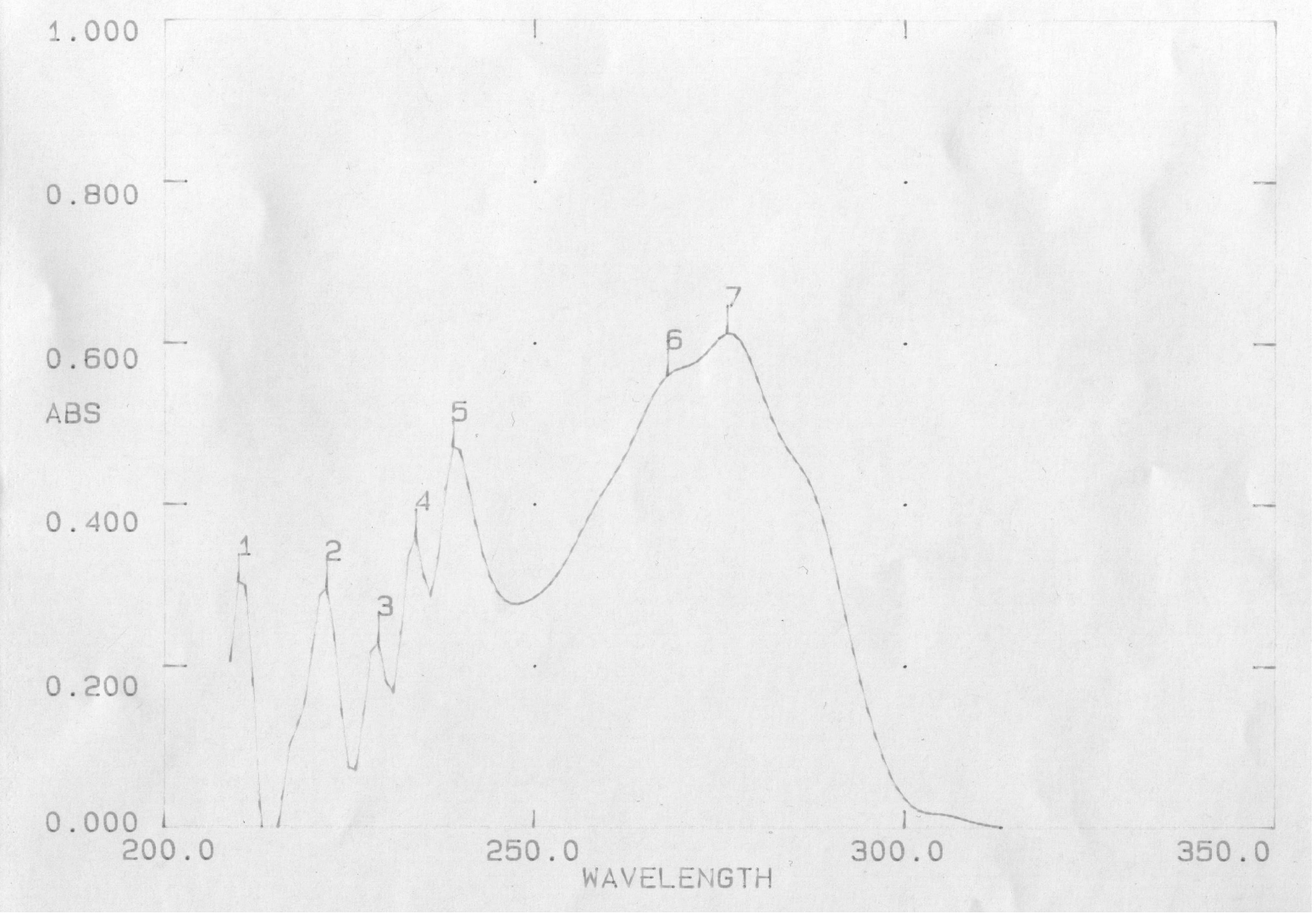


Şekil A.4: 2 bileşiğine ait IR spektrumu

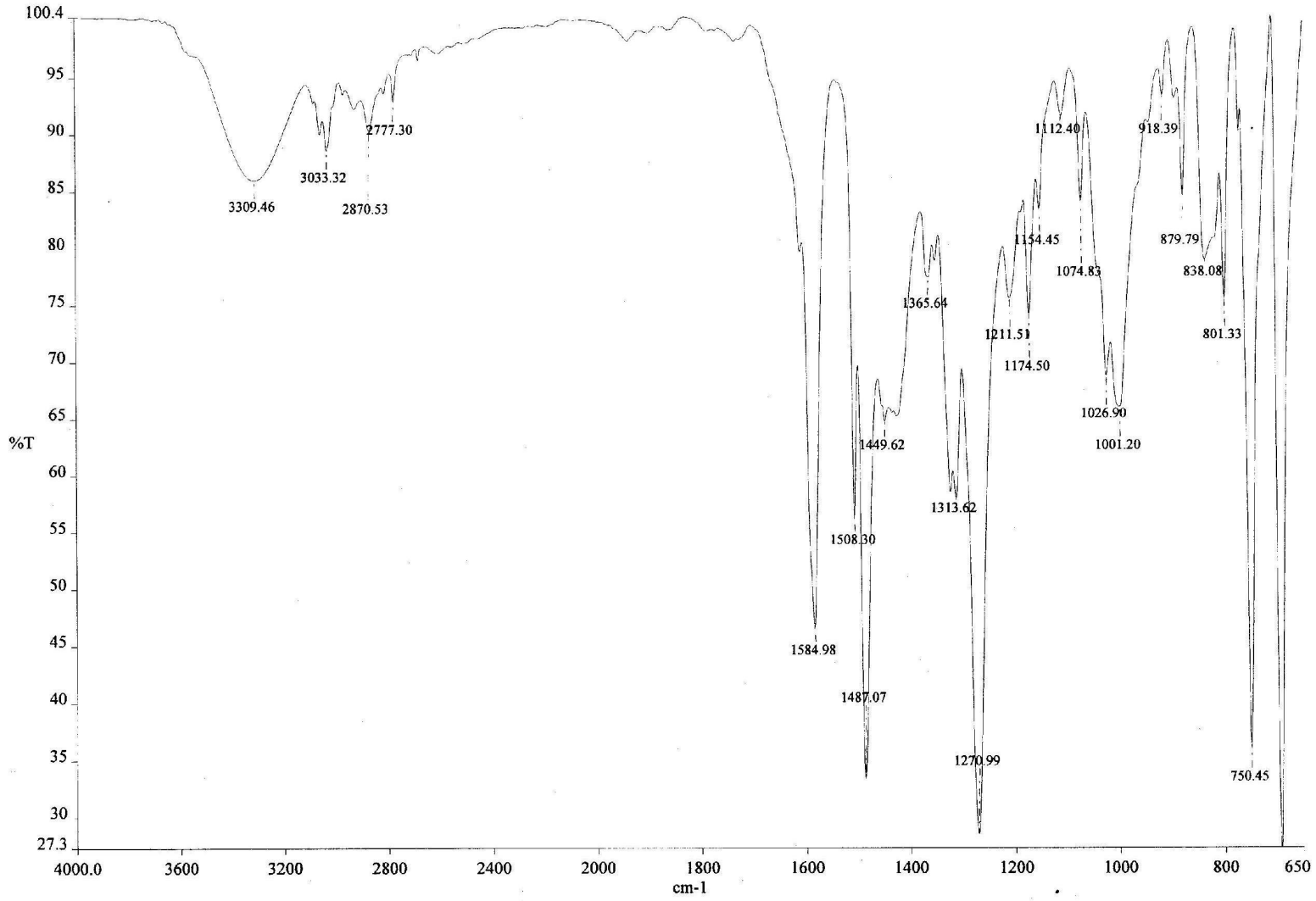
EK A.5



Şekil A.5: 2 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu

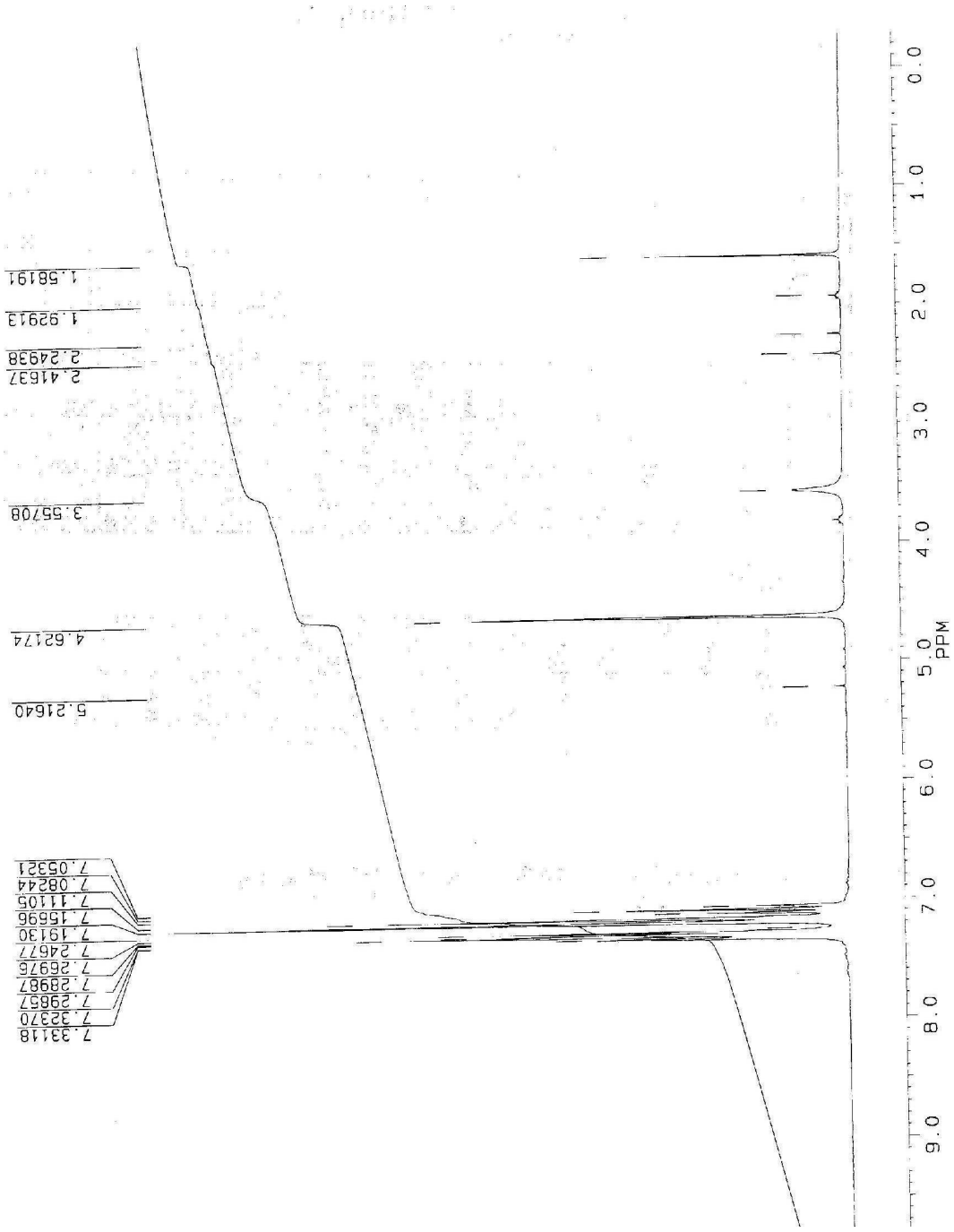


Şekil A.6: 2 bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu

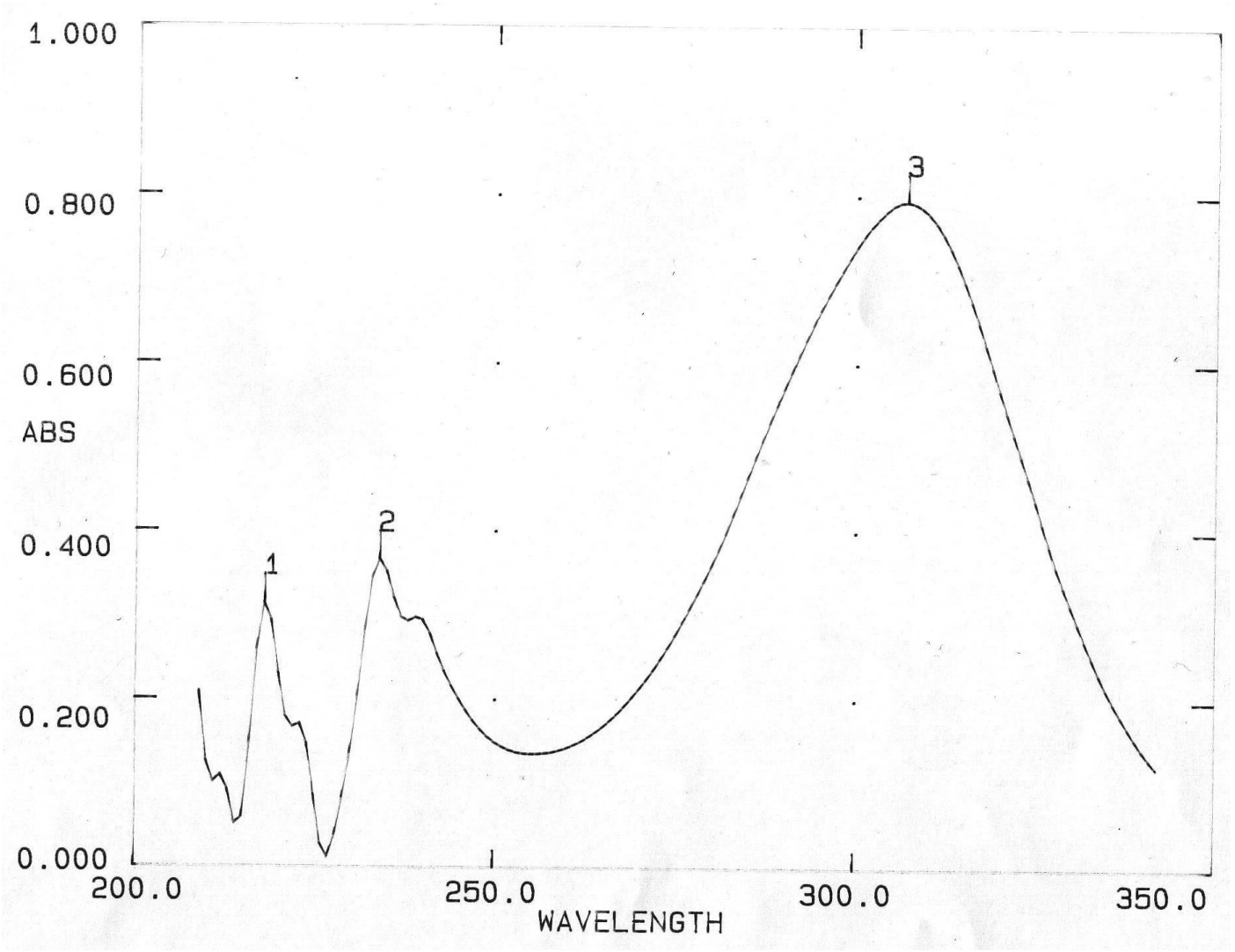


Şekil A.7: 3 bileşiğine ait IR spektrumu

EK A.8

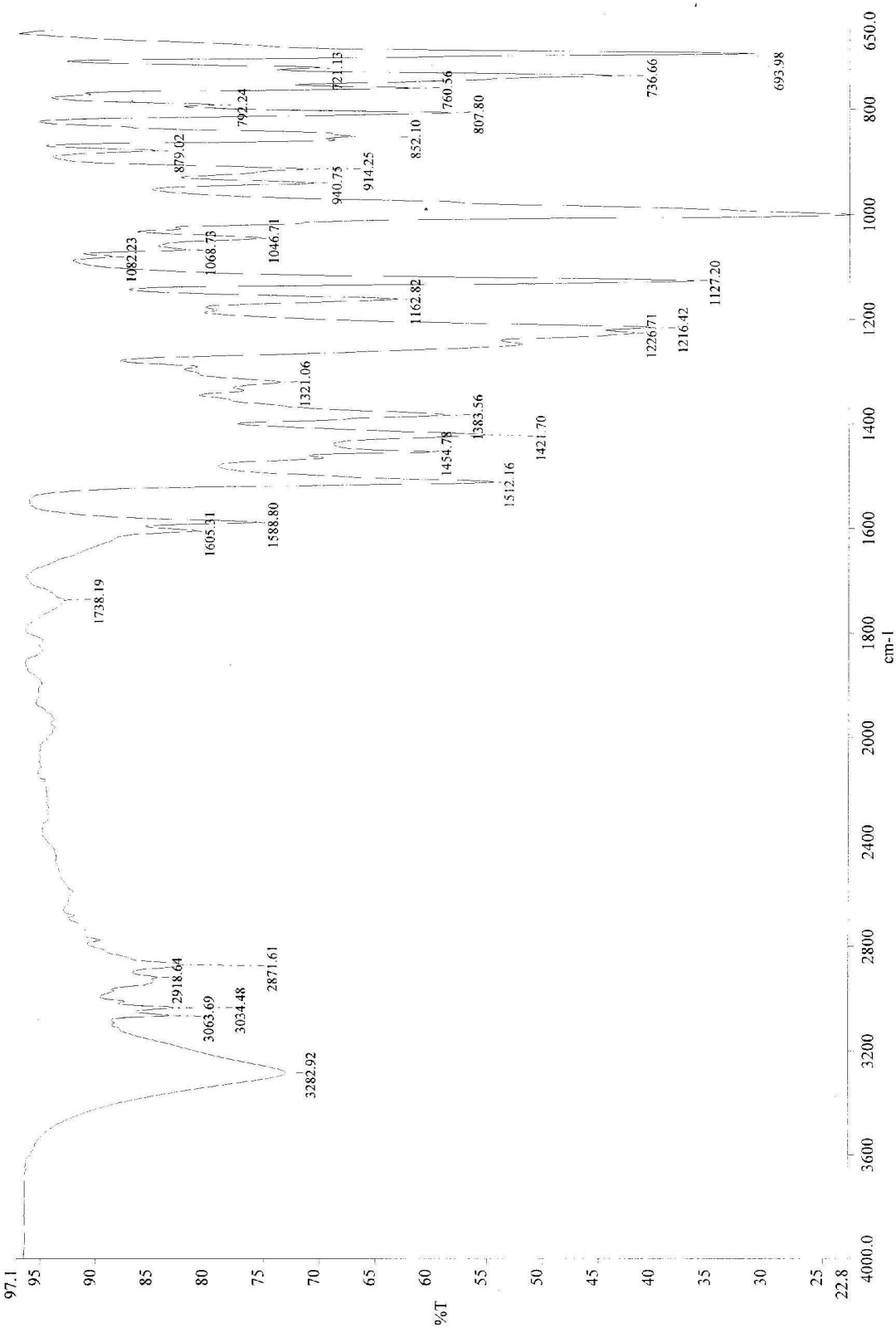


Şekil A.8: 3 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu



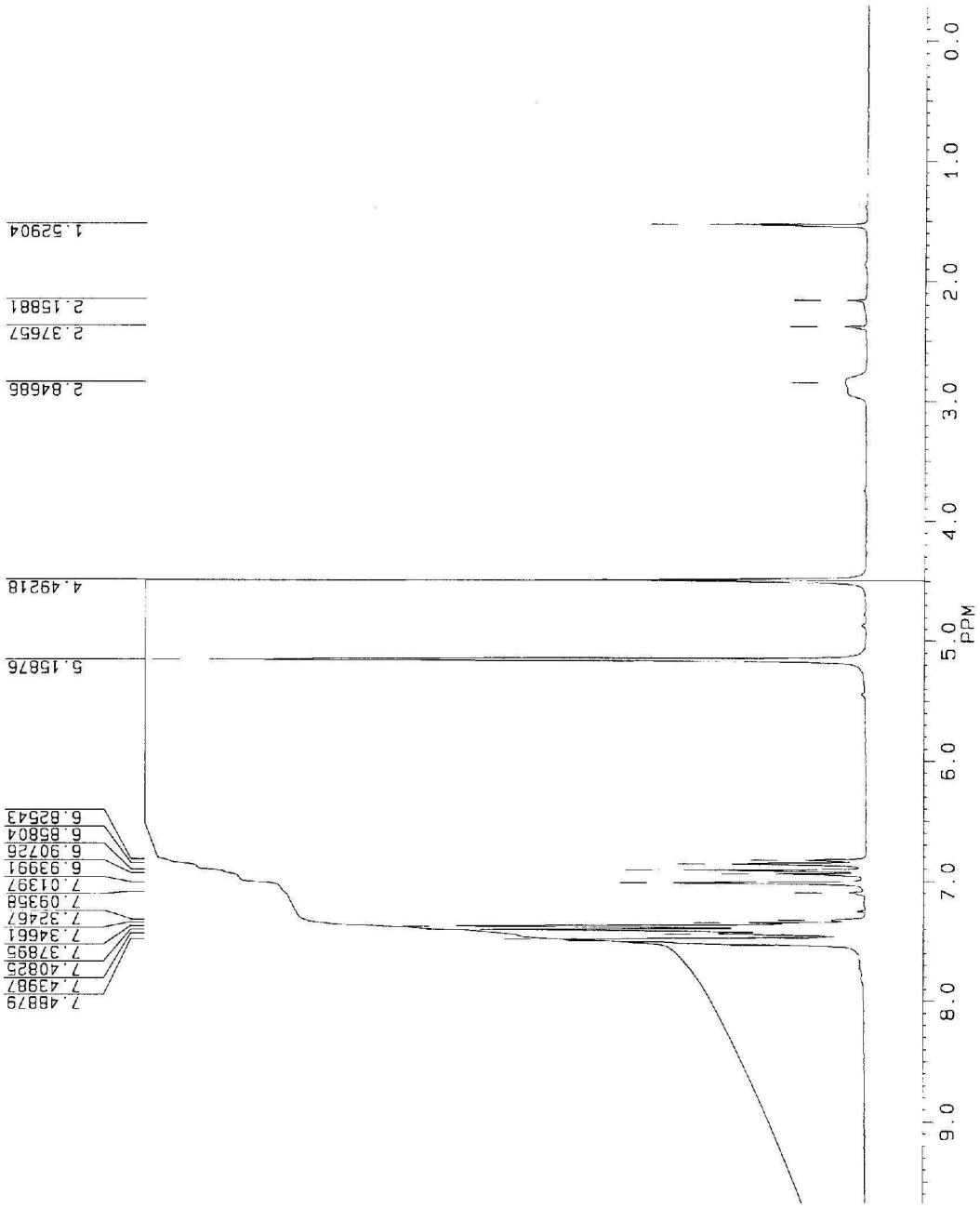
Şekil A.9: 3 bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu

EK A.10

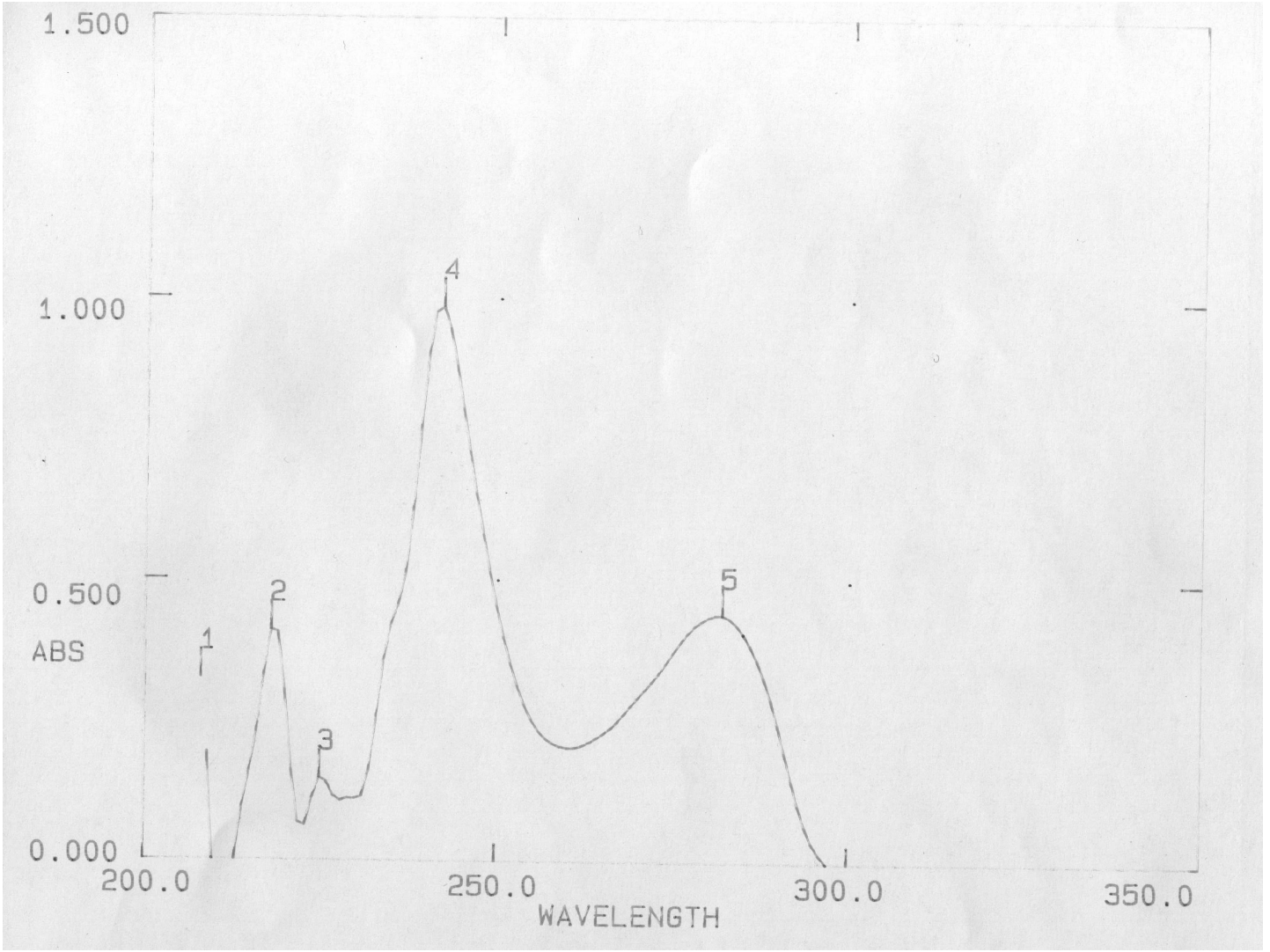


Şekil A.10: 4 bileşiğine ait IR spektrumu

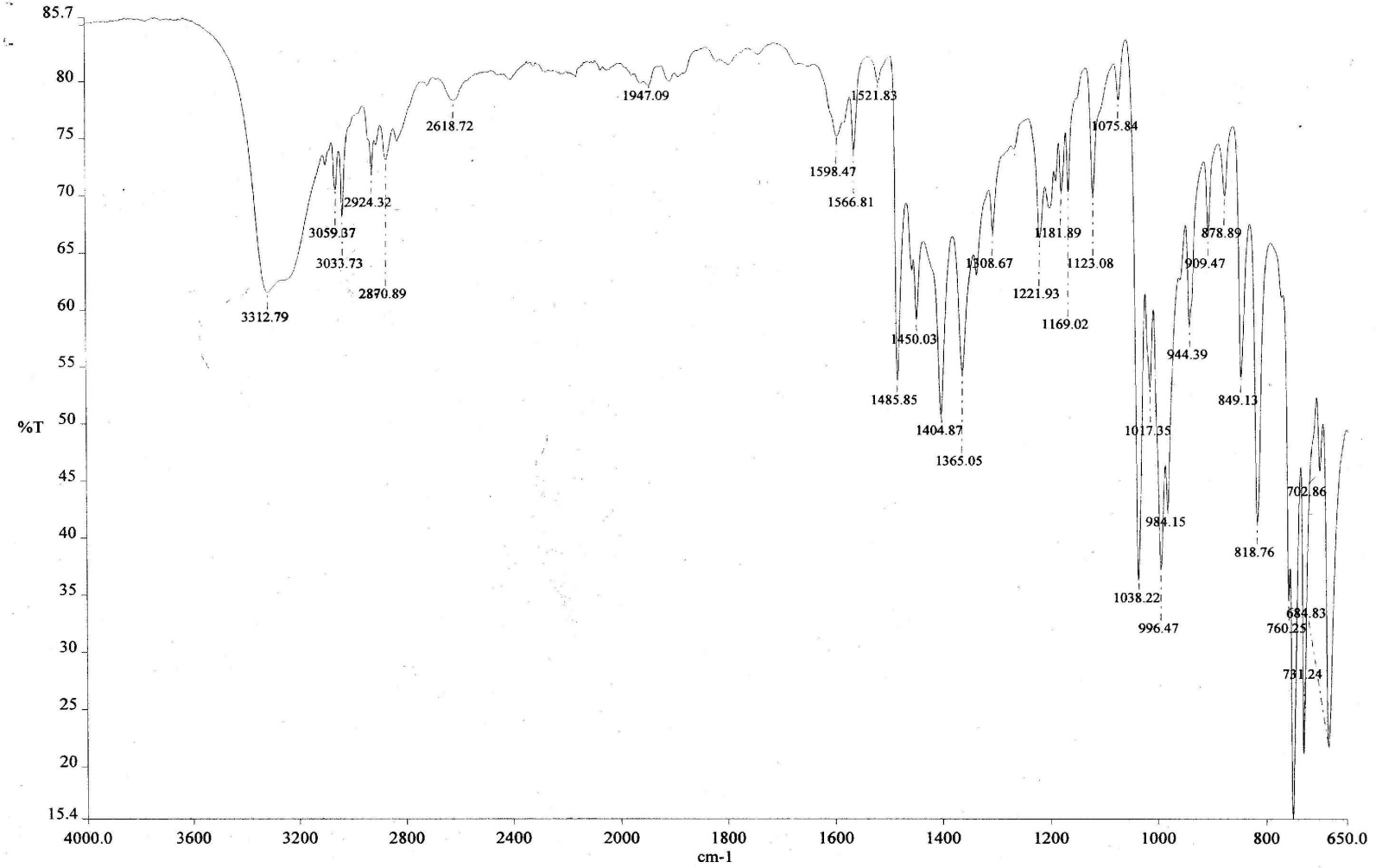
EK A.11



Şekil A.11: 4 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu

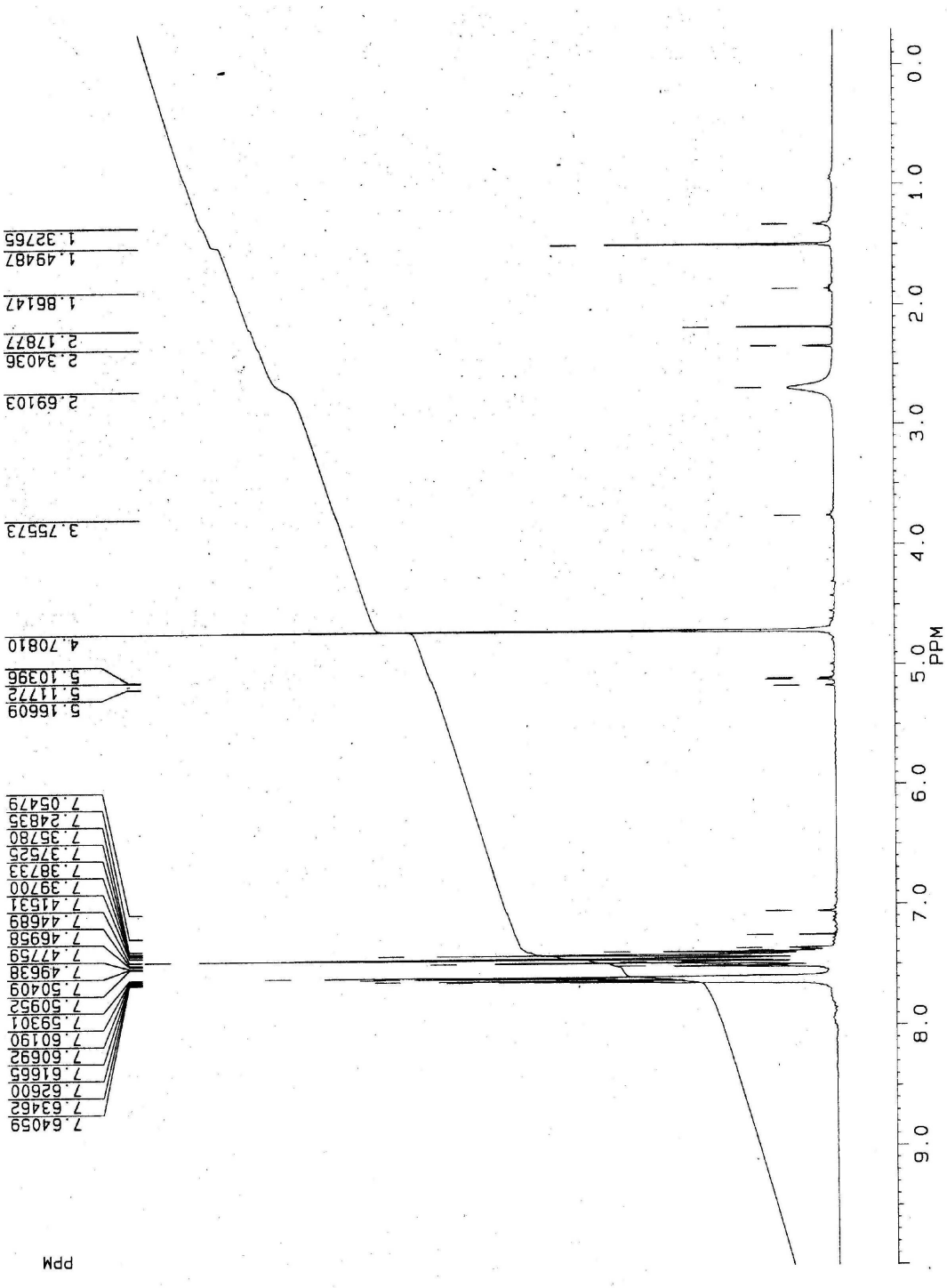


Şekil A.12: 4 bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu



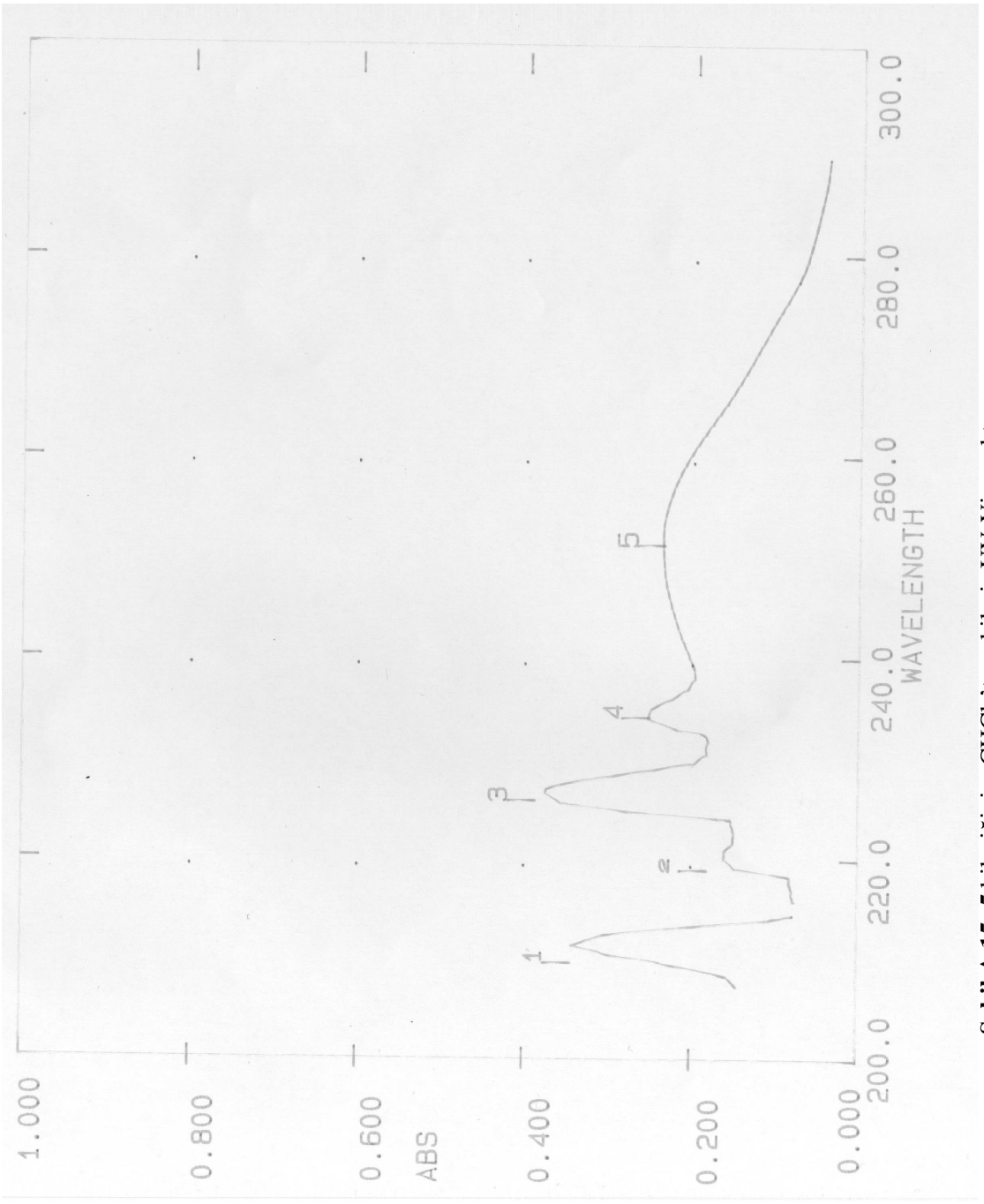
Şekil A.13: 5 bileşiğine ait IR spektrumu

EK A.14



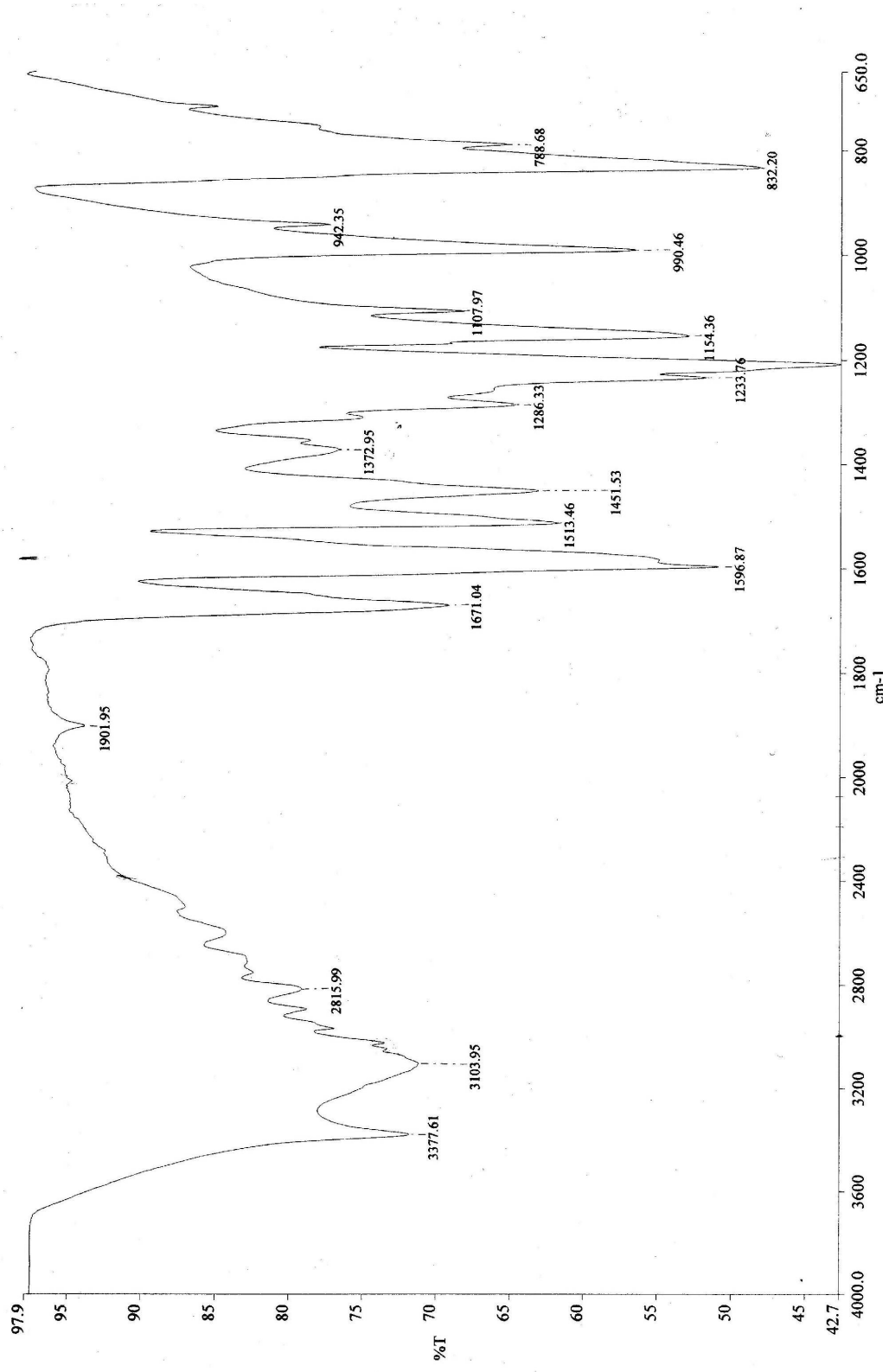
Şekil A.14: 5 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu

EK A.15



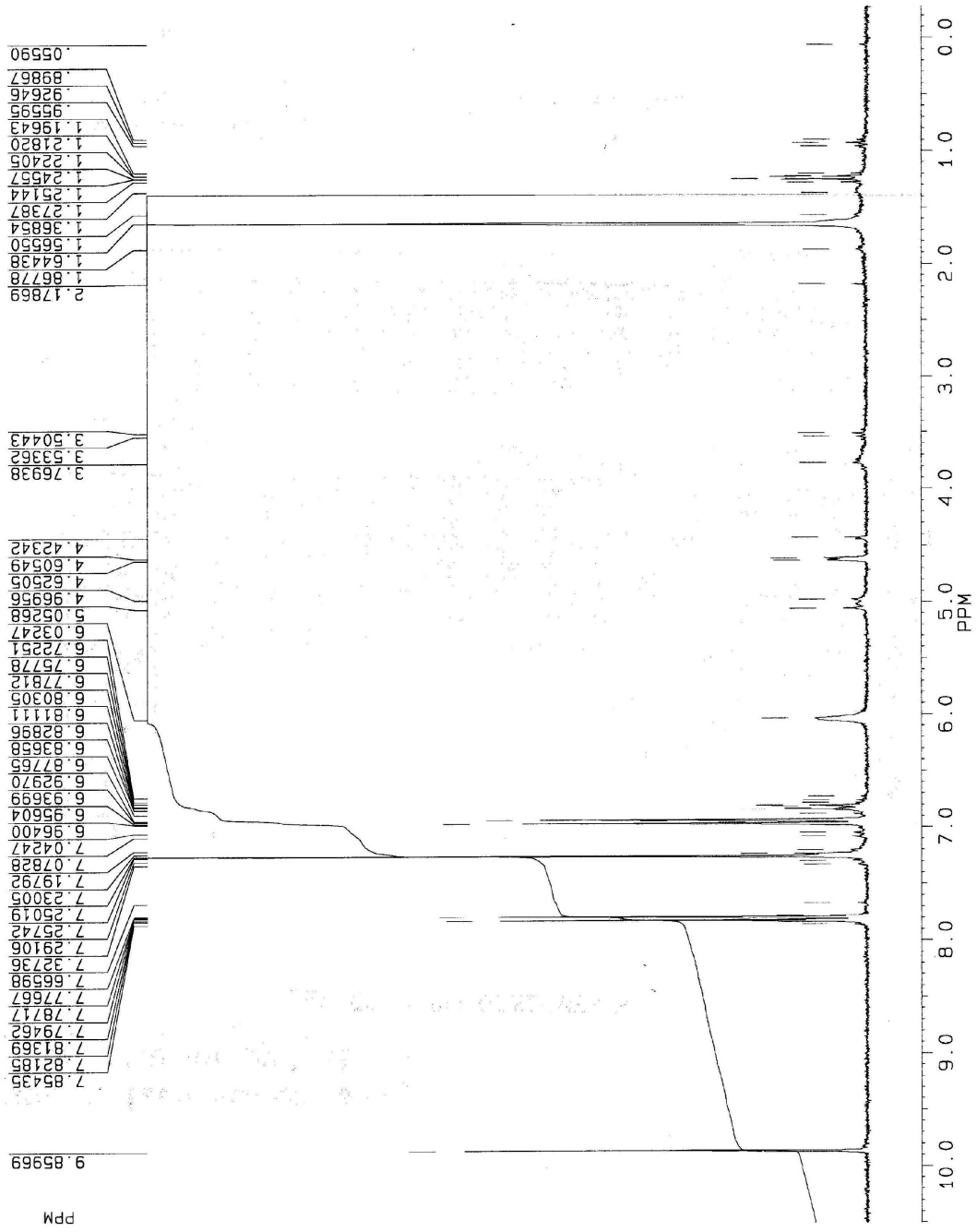
Şekil A.15: 5 bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu

EK A.16



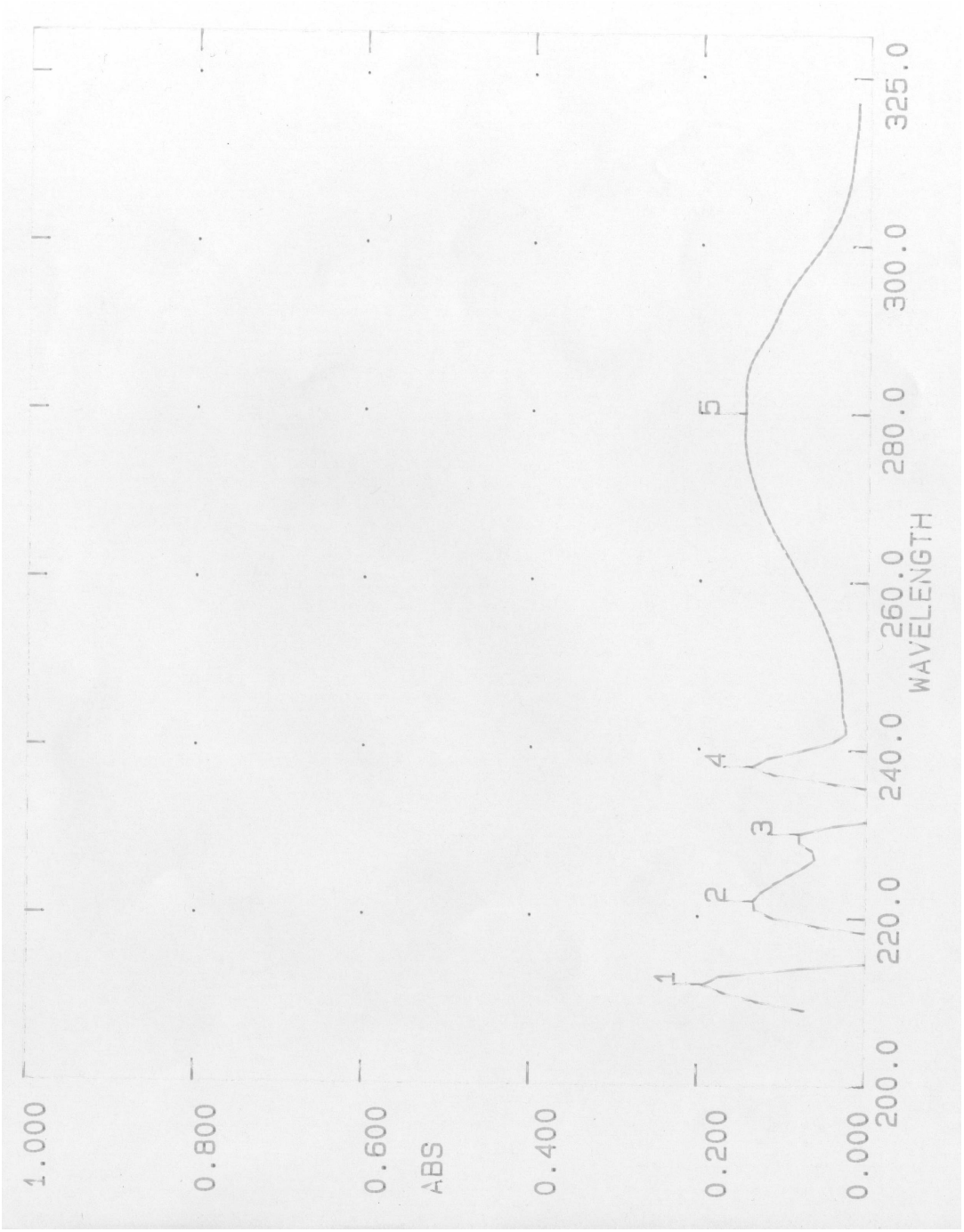
Şekil A.16: 6 bileşiğine ait IR spektrumu

EK A.17

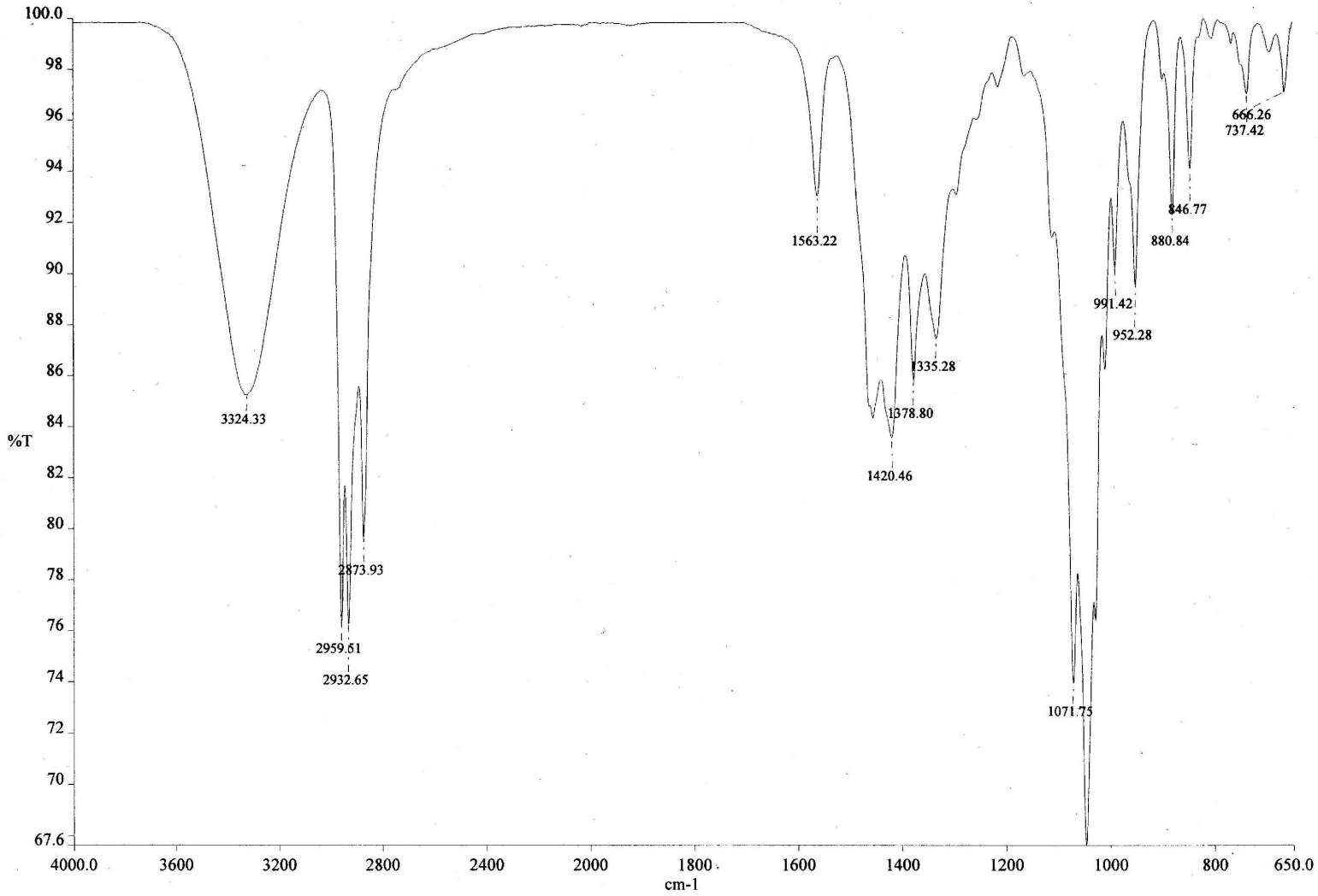


Şekil A.17: 6 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu

EK A.18

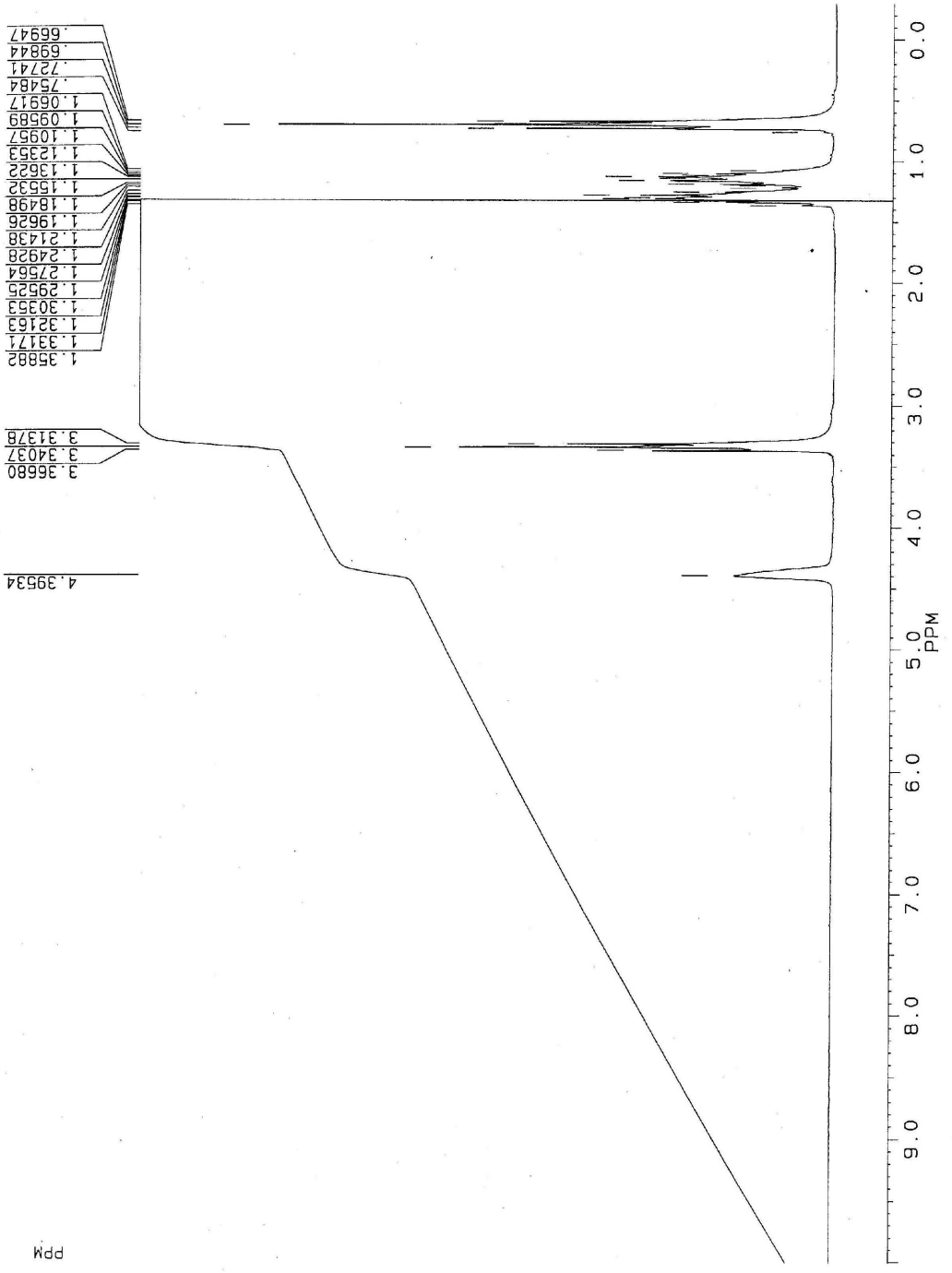


Şekil A.18: 6 bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu



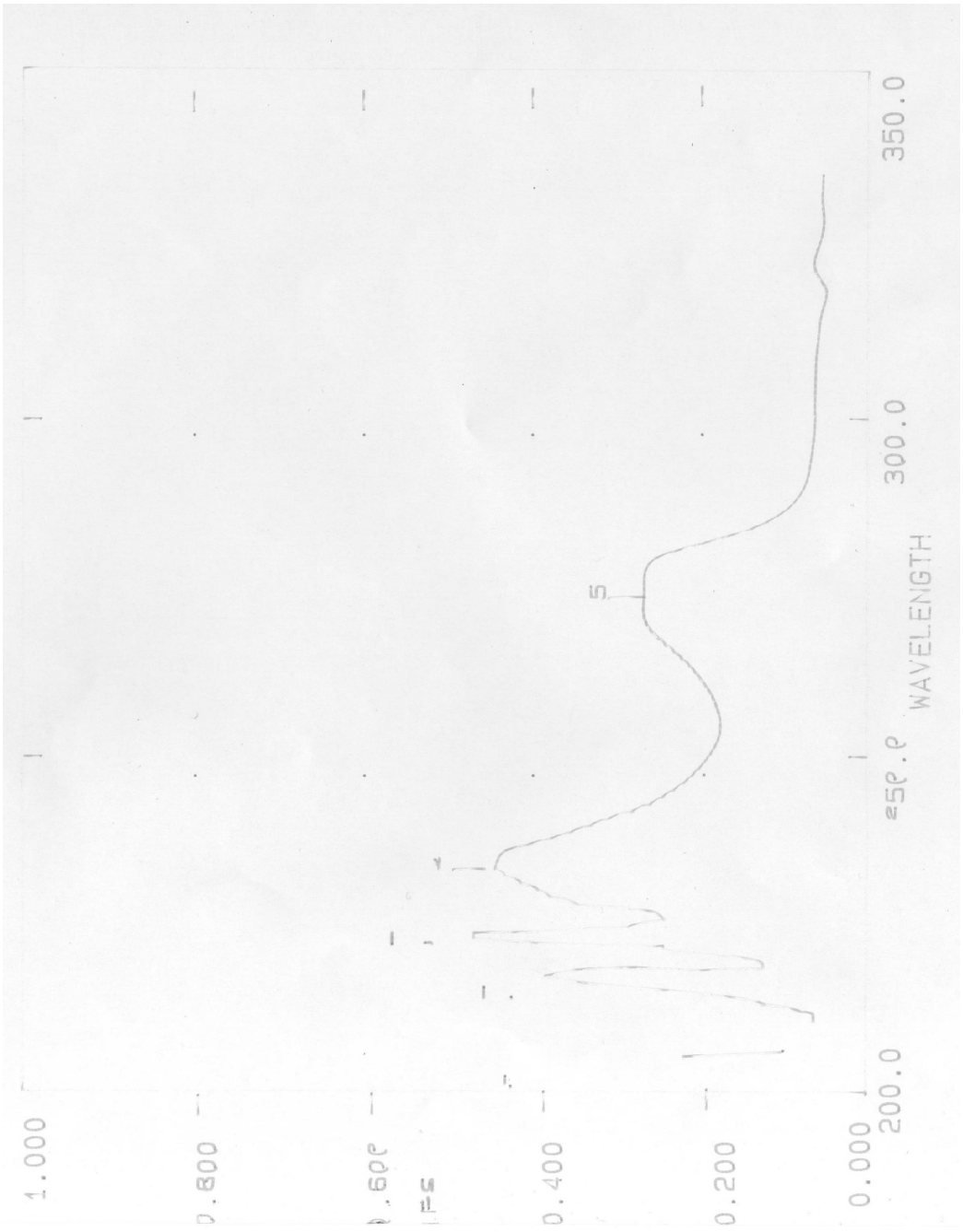
Şekil A.19: 7 bileşiğine ait IR spektrumu

EK A.20

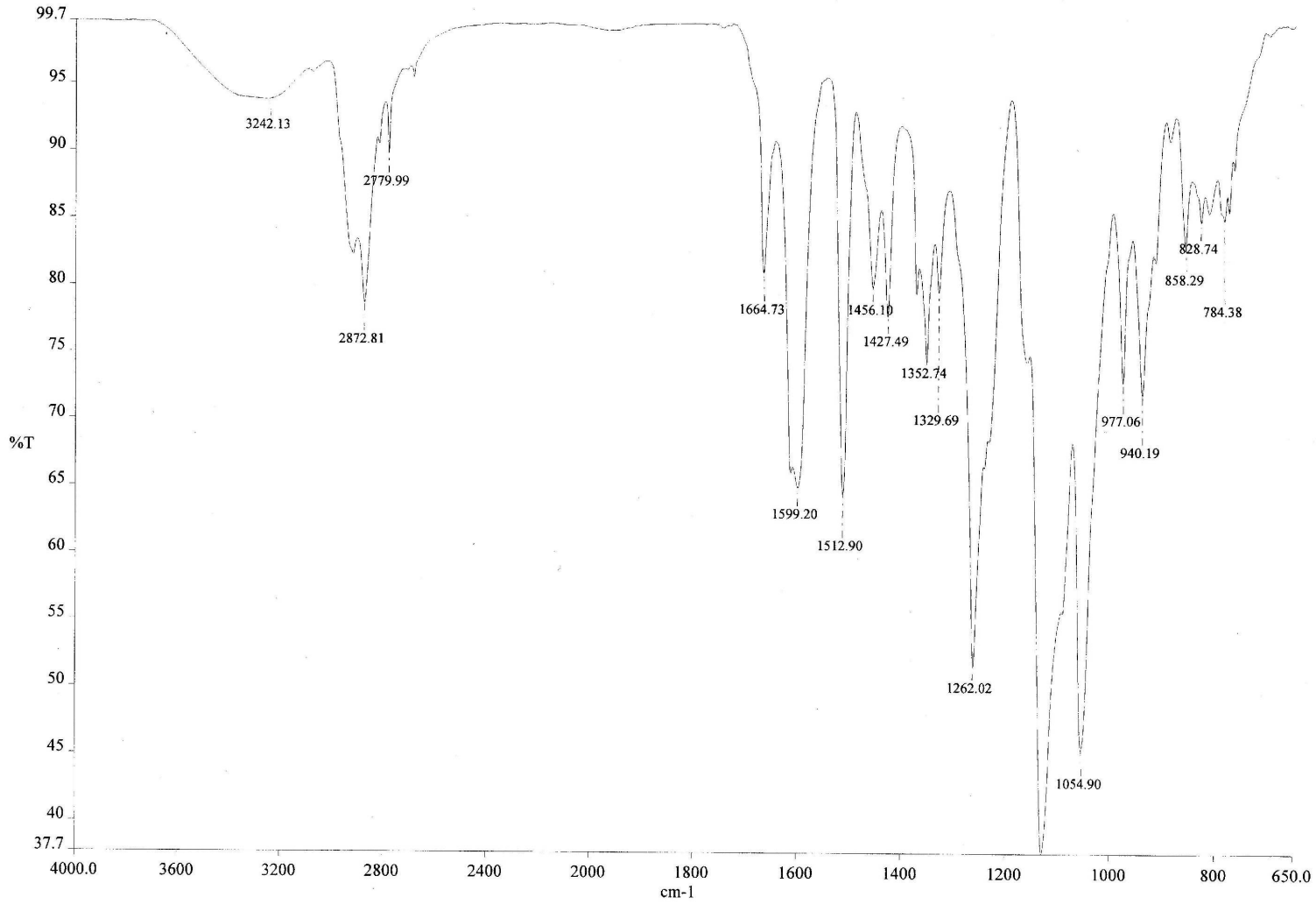


Şekil A.20: 7 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu

EK A.21

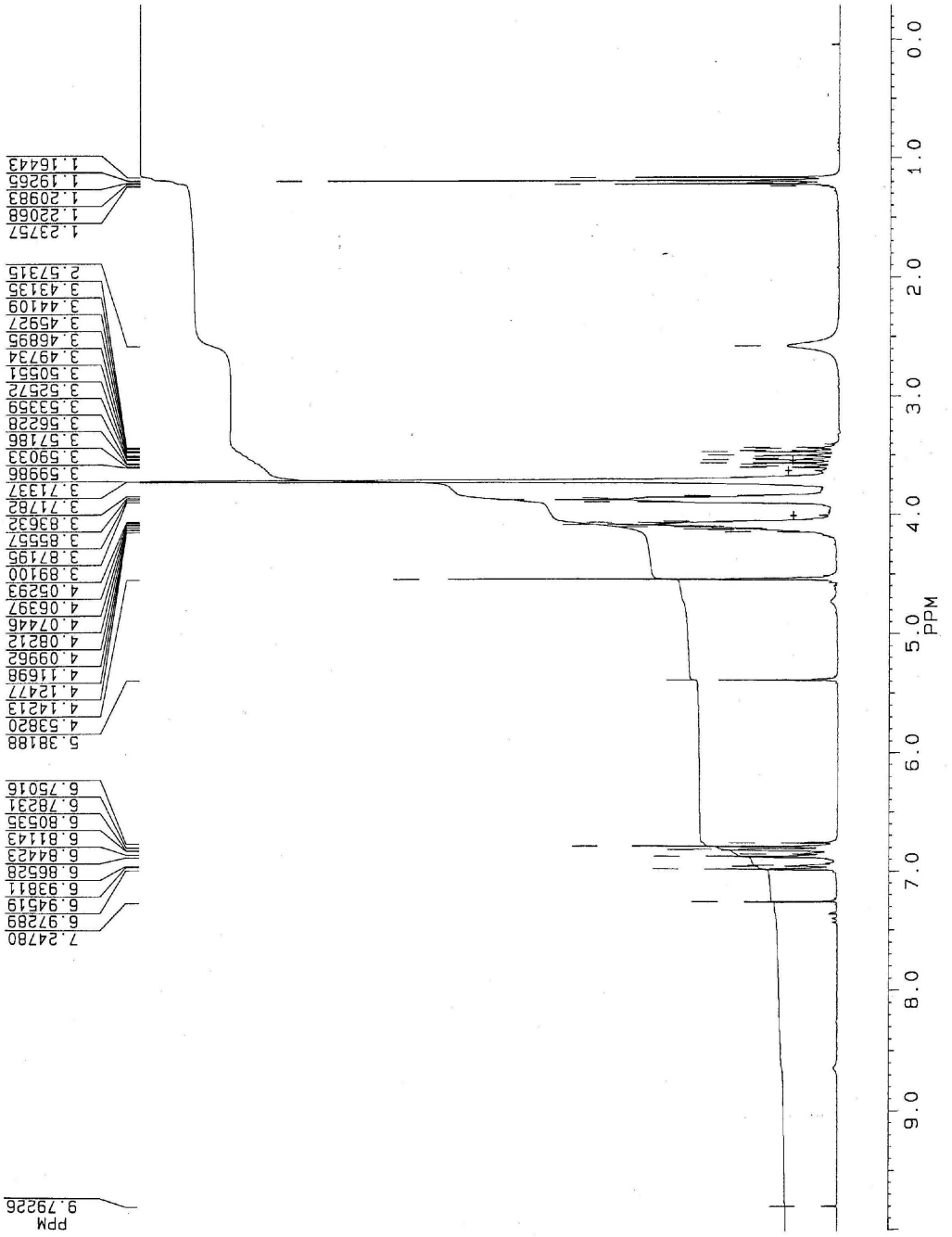


Şekil A.21: 7 bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu



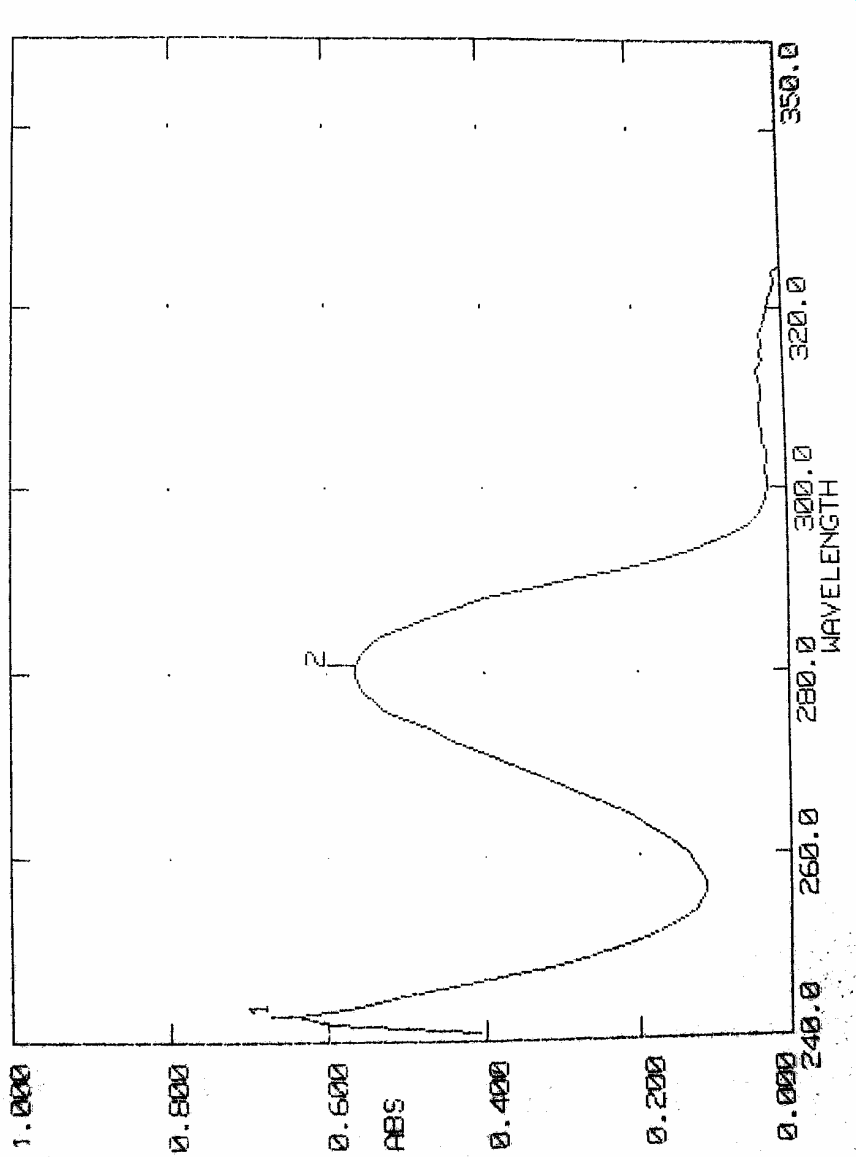
Şekil A.22: 8 bileşiğine ait IR spektrumu

EK A.23



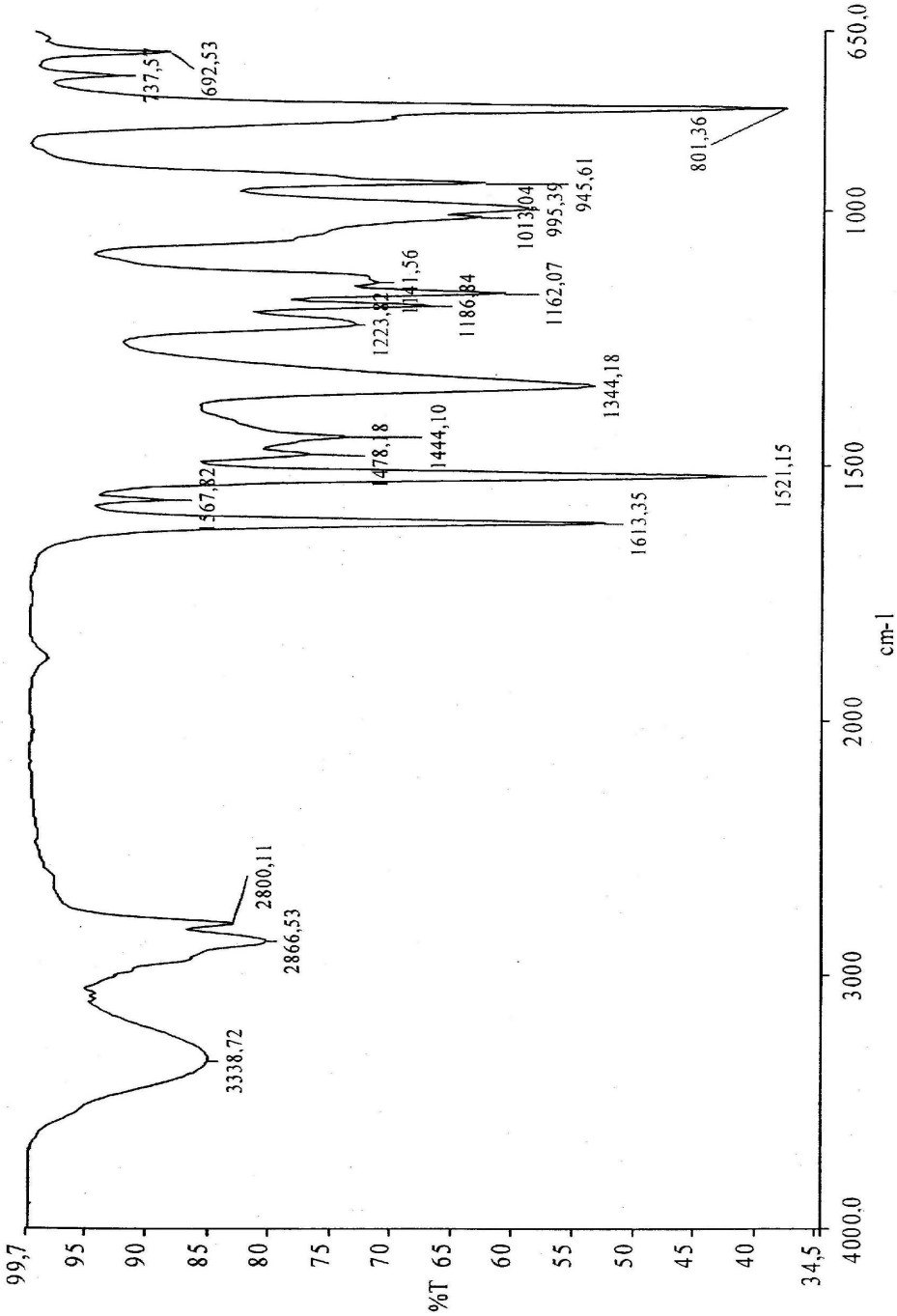
Şekil A.23: 8 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu

EK A.24



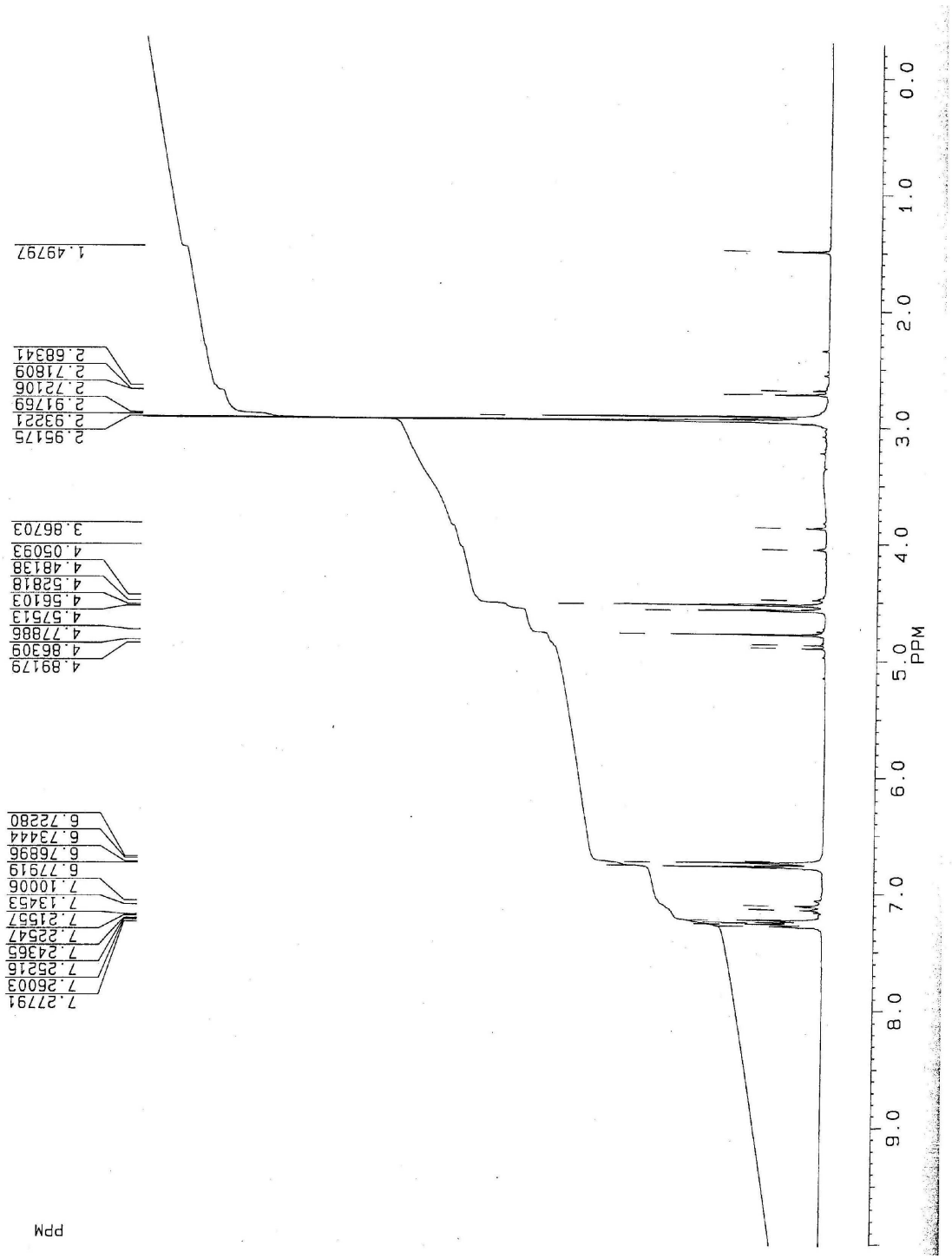
Şekil A.24: 8 bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu

EK A.25

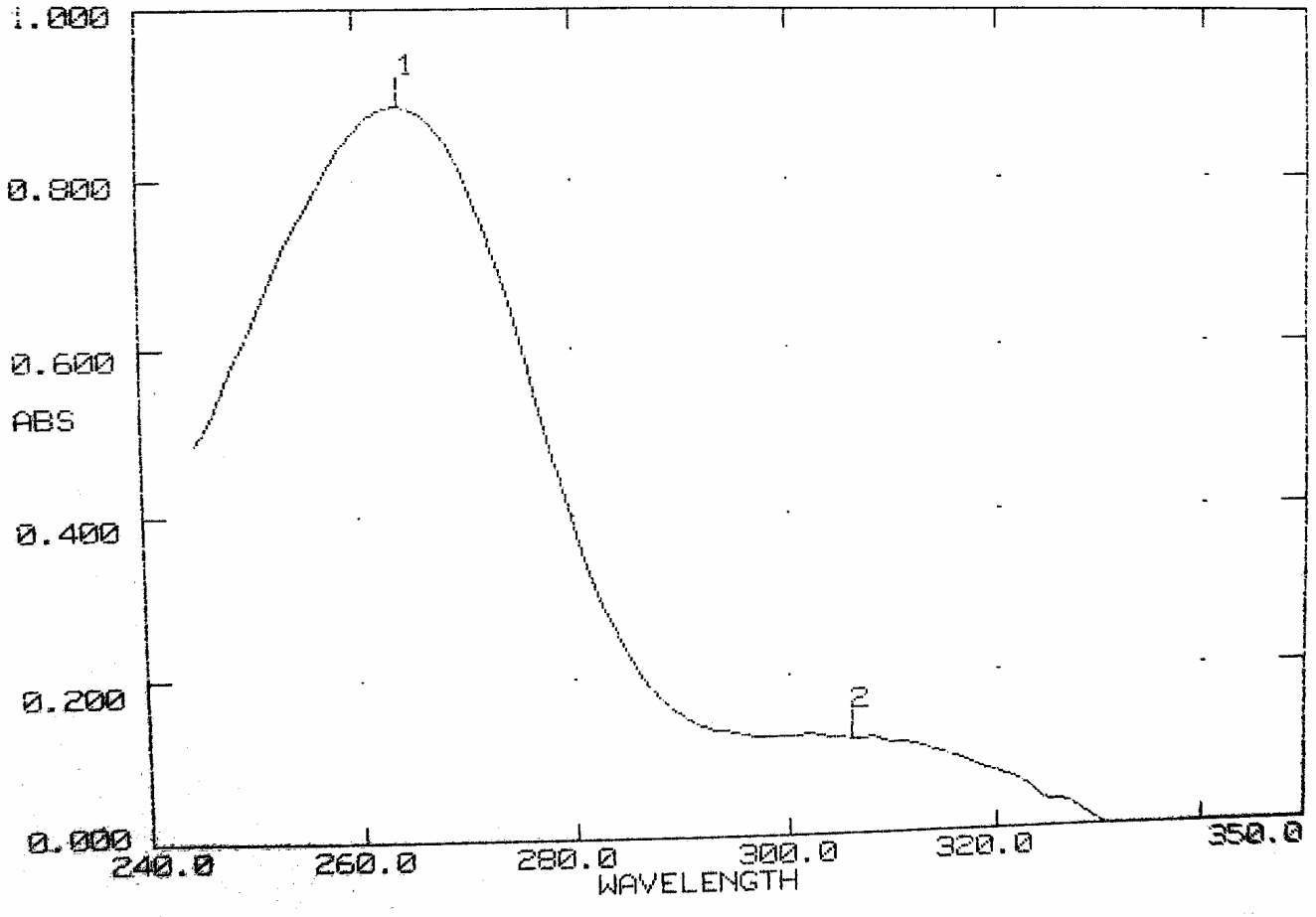


Şekil A.25: 9 bileşiğine ait IR spektrumu

EK A.26



Şekil A.26: 9 bileşiğine ait ^{1}H NMR spektrumu



Şekil A.27: 9 bileşiğinin, $CHCl_3$'te çekilmiş UV-Vis spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

12 Ekim 1982 yılında Kırklareli'nde doğdu. İlköğrenimini Kırklareli'nde tamamladı. 2001 yılında Özel Darüşşafaka Lisesi'nden mezun olduktan sonra aynı yıl kazandığı İTÜ Kimya Bölümü'nde lisans öğrenimine başladı. 4 sene süren lisans eğitimini tamamlayarak 2005 yılında kimyager olarak mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı. Halen aynı bölümde yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.