T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİRAL GRUPLAR İÇEREN FARKLI DİOKSABORİNAN BİLEŞİKLERİNİN HAZIRLANMASI, SPEKTROSKOPİK VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Fatma ASLANLI

KİMYA ANABİLİM DALI

ŞANLIURFA
2023

Prof. Dr. Ahmet KILIÇ danışmanlığında, Fatma ASLANLI'nın hazırladığı "**Kiral Gruplar İçeren Farklı Dioksaborinan Bileşiklerinin Hazırlanması, Spektroskopik ve Katalitik Özelliklerinin Araştırılması**'' konulu bu çalışma 03/07/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

İmza

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

Üye : Prof. Dr. Mustafa DEĞİRMENCİ …..…….

Üye : Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ …..…….

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

Doç. Dr. İsmail HİLALİ
Enstitü Müdürü

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

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET…….. i
ABSTRACT…….. ii
TEŞEKKÜR…….. iii
ŞEKİLLER DİZİNİ……. iv-v
ÇİZELGELER DİZİNİ……... vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ……..... vii
1. GİRİŞ……..... 1
1.1.Bor Elementi……..... 4
1.2. Bor Mineralleri……..... 5
1.3. Borun Kimyasal Özellikleri……..... 5
1.4. Borun Fiziksel Özellikleri..... 6
1.5. Borun Kullanım Alanları…….. 8
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……..……..……..……..…… 9
3. MATERYAL ve YÖNTEM……..……..... 31
3.1. Materyal……..... 31
3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler……..... 31
3.1.2. Kullanılan Kimyasallar……..... 31
3.1.3. Kullanılan Cihazlar……..... 32
3.2. Yöntem……..... 33
3.2.1. Bor Bileşiklerinin Sentezi (B_1 ve B_2)…..……..... 33
3.2.2. Kiral Gruplar İçeren Farklı Dioksaborinan Bileşiklerinin Sentezi (B_{1a-1d})…….. 35
3.2.3. Kiral Gruplar İçeren Farklı Dioksaborinan Bileşiklerinin Sentezi (B_{2a-2d})…….. 38
3.2.4. CO_2 Siklo-Katılma Reaksiyonları İçin Genel Yöntem ….……..... 41
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA……..……..... 43
4.1. Kiral Bor Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu ……..... 43
4.2. Spektroskopik Çalışmalar……..……..……....45
4.3. Değişken Koşullar Altında CO_2'nin Halkalı Karbonatlara Dönüştürülmesi…… 50
4.3.1. Atmosfer basıncı altında yapılan katalitik çalışmalar…….. 50
4.3.2. Farklı reaktör koşulları altında yapılan katalitik çalışmalar…… 54
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER……..…… 55
KAYNAKLAR……..……..... 59
ÖZGEÇMİŞ……..…….. 63
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları…….…….. 64
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları……..…....69
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B NMR Spektrumları……..... 72
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS/MS Spektrumları……..... 87

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİRAL GRUPLAR İÇEREN FARKLI DİOKSABORİNAN BİLEŞİKLERİNİN HAZIRLANMASI, SPEKTROSKOPİK VE KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Fatma ASLANLI

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet KILIÇ
Yıl: 2023, Sayfa: 92

Günümüzde farklı dioksaborinan bileşikleri, sentetik kimya, tıp ve endüstriyel uygulama alanlarında etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Farklı kimyasal yapılara sahip olan bu bileşikler, spektroskopik özellikleri ve kimya uygulamalarındaki zengin geçmişleri nedeniyle çok çeşitli endüstriyel işlemlerinde kendilerine yer bulmuştur. Boronik asitlerin, dioksaborinan bileşikleri oluşturmak için diollerle kolayca ve tersine çevrilebilir şekilde reaksiyona girdiği bilinmektedir. Dioksaborinan bileşikleri tersine çevrilebilir olduğundan, makrosikller, dendrimerler, sarmallar, nanotüpler veya gözenekli kovalent organik çerçeveler gibi karmaşık yapılar oluşturmak için de kullanılırlar. Buradaki kararlılığın nedeni, bor atomunun geometrisi trigonal düzlemden tetrahedral geometriye geçtiğinde halka gerilimindeki azalmadır. Bu potansiyel problemlerin üstesinden gelebilmek için dioksaborinan bileşiklerinin uygun koşullar altında Dean-Stark sisteminde sentezlenmesi gerekmektedir. Değerli iyi kimyasallar olarak organik halkalı karbonatların üretimi, yeşil ve sürdürülebilir bir katalizör ve çevre dostu bir CO_2 fiksasyonu kullanılarak gerçekleştirildi. Bir dizi yeni bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ve farklı kiral grup içeren dioksaborinan bileşikler **($B_{1a\text{-}1d}$** ve **$B_{2a\text{-}2d}$)** içeren sentezlendi ve uygun koşullar altında CO_2'nin çeşitli epoksitlere siklo-katılma yoluyla halkalı organik karbonatların sentezi için metal içermeyen organokatalitler olarak test edildi. Hazırlanan yeni bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ve farklı kiral grup içeren dioksaborinan bileşikler **($B_{1a\text{-}1d}$** ve **$B_{2a\text{-}2d}$)** yapılarını karaterize için NMR (^1H, ^{13}C ve ^{11}B) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS/MS spektrometresi, elemental analiz ve erime noktası ölçüm teknikleri kullanıldı. Yeni bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ve farklı kiral grup içeren dioksaborinan bileşiklerinin **($B_{1a\text{-}1d}$** ve **$B_{2a\text{-}2d}$)** yapılarını ayrıntılı olarak karakterize edildikten sonra, tüm bor bileşikleri CO_2 ve farklı epoksitlerin siklo-katılma reaksiyonlarında baz olarak 4-dimetil aminopiridin (DMAP) varlığında atmosferik ve farklı basınç altında organokatalizör olarak test edildi. Katalik çalışmanın ilk bölümünde bor temelli Lewis asidinin CO_2'nin epoksitlere siklo-katılma reaksiyonundaki performansı, substrat olarak stiren oksit (SO) ve heksen oksit (EPH) kullanılarak atmosferik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Atmosfer koşullarında istenilen katalitik dönüşümler sağlanamadığından, katalik çalışmalar farklı koşullar altında sıcaklık ve basınç ayarlı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Boronik asit, Dioksaborinan, Spektroskopi, Kataliz, CO_2 kullanımı

ABSTRACT

MSc Thesis

PREPARATION, INVESTIGATION OF SPECTROSCOPIC AND CATALYTIC PROPERTIES OF DIFFERENT DIOXABORINANE COMPOUNDS CONTAINING CHIRAL GROUPS

Fatma ASLANLI

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet KILIC
Year: 2023, Page: 92

Nowadays different dioxaborinan compounds are used effectively in synthetic chemistry and in the fields of medicine and industrial application. These compounds with different chemical structures have found a place in a wide variety of industrial processes due to their spectroscopic properties and their rich history in chemistry application. Boronic acids are known to react readily and reversibly with diols to form dioxaborinan compounds. Because dioxaborinan compounds are reversible, they are also used to form complex structures such as macrocycles, dendrimers, helices, nanotubes or porous covalent organic frameworks. The reason for the stability is due to the decrease in the ring tension when the geometry of the boron atom changes from the trigonal plane to the tetrahedral geometry. In order to overcome these potential problems, it is necessary to synthesize dioxaborinan compounds in the Dean-Stark system under suitable conditions. The production of organic cyclic carbonates as valuable fine chemicals was achieved using a green and sustainable catalyst and an environmentally friendly CO_2 fixation. A series of novel boron compounds **(B_1** and **B_2)** and chiral groups containing different dioxaborinan compounds **($B_{1a\text{-}1d}$** and **$B_{2a\text{-}2d}$)** have been synthesized and characterized as the metal-free organocatalyts for the synthesis of cyclic organic carbonates via CO_2 insertion various epoxides under suitable conditions. The prepared novel boron compounds **(B_1** and **B_2)** and chiral groups containing different dioxaborinan compounds **($B_{1a\text{-}1d}$** and **$B_{2a\text{-}2d}$)** were characterized by NMR (^{1}H, ^{13}C, and ^{11}B) spectra, FT-IR spectra, UV-Vis spectra, LC-MS/MS spectrometry, elemental analysis, and melting point measurement techniques. After the structures of novel boron compounds **(B_1** and **B_2)** and chiral groups containing different dioxaborinan compounds **($B_{1a\text{-}1d}$** and **$B_{2a\text{-}2d}$)** compounds were characterized in detail, all boron compounds have been used as a organocatalyts for the cycloaddition reaction of CO_2 to epoxides under atmospheric and different pressure in the presence of 4-dimethyl aminopyridine (DMAP) as base. In the first part of the study, the performance of boron-based Lewis acid for the cycloaddition reaction of CO_2 to epoxides was carried out under atmospheric conditions using styrene oxide (SO) and hexene oxide (EPH) as a substrate. Since the desired catalytic conversions could not be obtained in atmospheric conditions, the studies were carried out in a reactor with adjustable temperature and pressure under different conditions.

KEYWORDS: Boronic acid, Dioxaborinane, Spectroscopy, Catalyst, CO_2 utilization

TEŞEKKÜR

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

Sentezlenen kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin katalizör olarak CO_2'nin katma değeri yüksek ürünlere dönüştürme çalışmalarında desteklerini esirgemeyen Tayland Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC)'den Assistant Professor Dr. Valerio D'Elia ve Harran Üniversitesi Hilvan MYO'da görevli Dr. Öğr. Üyesi Emine AYTAR'a çok teşekkür ederim.

Bununla birlikte, bu tez çalışmasının tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, Levent BEYAZSAKAL'a, doktora öğrencisi Rahime SÖYLEMEZ'e ve değerli aileme çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Amorf ve kristal formlardaki borun görüntüsü 6
Şekil 2.1. Boronat ester (1 ve 2) ve 4,4-bpy bağlayıcı boronat esterlerinin (3 ve 4) sentezi 9
Şekil 2.2. Imin grubu içeren boronat esterlerin sentez mekanizması (5-8). 10
Şekil 2.3. 1,2-0-izopropilidin-a-D-ksilofuranoz-3,5-fenil boronat 3a'nın D-ksilozdan sentezi 10
Şekil 2.4. Boronik asidin boronik estere dönüşüm mekanizması 11
Şekil 2.5. Önerilen ferrosen bazlı boronat esterin (FeBE) sentezi 12
Şekil 2.6. Bor-azot koordinasyonu ile tersinir B-O bağlarına dayalı dinamik polimerik malzemeler.. 13
Şekil 2.7. Önerilen boronik asit bazlı polimerin sentezi 14
Şekil 2.8. Önerilen boronat ester bazlı polimerler rı 15
Şekil 2.9. Önerilen trigonal-düzlemsel katekol boronat esterlerin (B_1-B_4) yapıları 16
Şekil 2.10. Tüm boronat ester yapılarının (B_{1-5}) önerilen oluşum şeması 17
Şekil 2.11. Hedef borat esterlerin sentez mekanizması 18
Şekil 2.12. Boronat ester (1) için sentetik sentez yolu 19
Şekil 2.13. Üç koordinatlı boronat polimerleri PCL-B (2) ve PLLA-B (3) ve bunların karşılık gelen dört koordineli formları PCL-B←N (2a,2b, 2c) ve PLLA-B←N (3a, 3b, 3c)..... 20
Şekil 2.14. Poliboronik esterlerden üretilen ve B-N koordinasyon bağı içeren polimerler 21
Şekil 2.15. CO_2 ve epoksitlerin halkalı karbonatlara dönüşmesi için farklı aktivasyon yolları 22
Şekil 2.16. Sentezlenen organobor katalizörlerinin sentetik prosedürü ve Tek kristal yapıları..... 23
Şekil 2.17. Bu çalışmada halkalı organik karbonatların sentezi için kullanılan katalizörler 24
Şekil 2.18. İki işlevli organobor katalizörlerinin sentezi ve CO_2 dönüşümünde kullanımı 25
Şekil:2.19. PPy·Sac (3) katalizörün yapısı ve karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüşüm mekanizmasındaki rolü 26
Şekil 2.20. Bu çalışmada kullanılan birkaç organokatalizörün (1-8) kimyasal yapısı..... 27
Şekil 2.21. Bu çalışmada CO_2 dönüşümü için tasarlanan imidazolyum iyonik sıvılarının sentezi 28
Şekil 2.22. CO_2 dönüşümü için tasarlanan nörtal ve iyonik bor katalizörler 30
Şekil 3.1. Bor bileşiklerinin (B_1 ve B_2) sentez şeması..... 34
Şekil 3.2. Kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan (B_{1a-1d}) bileşiklerinin sentez şeması 36
Şekil 3.3. Kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan (B_{2a-2d}) bileşiklerinin sentez şeması 39
Şekil 4.1. Bor bileşiklerinin (B_1 ve B_2) sentezini gösteren şematik diyagram 43
Şekil 4.2. Kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin (B_{1a-1d} ve B_{2a-2d}) sentezini gösteren şematik diyagram 45
Şekil 4.3. Bu çalışmada CO_2'nin epoksitlere siklo-katılma reaksiyonu için kullanılan ticari Lewis asitleri 50
Şekil 4.4. Çeşitli Lewis asitleri ile CO_2'nin siklo-katılma reaksiyonundan epoksitlere dönüşüm arasındaki çizimler; a) stiren oksit, b) heksen oksit ve c) heksen oksitli Lewis asidi olarak bor bileşikleri..... 53
Ek Şekil 1.1. Bor (**B_1**) bileşiğinin FT-IR spektrumu 64
Ek Şekil 1.2. Bor (**B_2**) bileşiğinin FT-IR spektrumu 65
Ek Şekil 1.3. Bor (**B_{1a}**) bileşiğinin FT-IR spektrumu..... 65
Ek Şekil 1.4. Bor (**B_{1b}**) bileşiğinin FT-IR spektrumu..... 66
Ek Şekil 1.5. Bor (**B_{1c}**) bileşiğinin FT-IR spektrumu..... 66
Ek Şekil 1.6. Bor (**B_{1d}**) bileşiğinin FT-IR spektrumu..... 67
Ek Şekil 1.7. Bor (**B_{2a}**) bileşiğinin FT-IR spektrumu..... 67
Ek Şekil 1.8. Bor (**B_{2b}**) bileşiğinin FT-IR spektrumu..... 68
Ek Şekil 1.9. Bor (**B_{2c}**) bileşiğinin FT-IR spektrumu..... 68
Ek Şekil 1.10. Bor (**B_{2d}**) bileşiğinin FT-IR spektrumu..... 69
Ek Şekil 2.1. (**B_1-B_{1d}**) bileşiklerinin C_2H_5OH içerisinde alınan UV-Vis spektrumları 70
Ek Şekil 2.2. (**B_2-B_{2d}**) bileşiklerinin C_2H_5OH içerisinde alınan UV-Vis spektrumları 70
Ek Şekil 2.3. (**B_1-B_{1d}**) bileşiklerinin CH_3CN içerisinde alınan UV-Vis spektrumları 71
Ek Şekil 2.4. (**B_2-B_{2d}**) bileşiklerinin CH_3CN içerisinde alınan UV-Vis spektrumları..... 71
Ek Şekil 3.1. Bor (**B_1**) bileşiğinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu 72
Ek Şekil 3.2. Bor (**B_2**) bileşiğinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu..... 73
Ek Şekil 3.3. Bor (**B_{1a}**) bileşiğinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu..... 74

Ek Şekil 3.4. Bor (**B_{1b}**) bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu 75
Ek Şekil 3.5. Bor (**B_{1c}**) bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu 76
Ek Şekil 3.6. Bor (**B_{1d}**) bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu 77
Ek Şekil 3.7. Bor (**B_{2a}**) bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu 78
Ek Şekil 3.8. Bor (**B_{2b}**) bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu 79
Ek Şekil 3.9. Bor (**B_{2c}**) bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu 80
Ek Şekil 3.10. Bor (**B_{2d}**) bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu 81
Ek Şekil 3.11. Bor (**B_{1}**) bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu 82
Ek Şekil 3.12. Bor (**B_{2}**) bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu 82
Ek Şekil 3.13. Bor (**B_{1a}**) bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu 83
Ek Şekil 3.14. Bor (**B_{1b}**) bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu 83
Ek Şekil 3.15. Bor (**B_{1c}**) bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu 84
Ek Şekil 3.16. Bor (**B_{1d}**) bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu 84
Ek Şekil 3.17. Bor (**B_{2a}**) bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu 85
Ek Şekil 3.18. Bor (**B_{2b}**) bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu 85
Ek Şekil 3.19. Bor (**B_{2c}**) bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu 86
Ek Şekil 3.20. Bor (**B_{2d}**) bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu 86
Ek Şekil 4.1. Bor (**B_{1}**) bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu 87
Ek Şekil 4.2. Bor (**B_{2}**) bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu 87
Ek Şekil 4.3. Bor (**B_{1a}**) bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu 87
Ek Şekil 4.4. Bor (**B_{1b}**) bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu 88
Ek Şekil 4.5. Bor (**B_{1c}**) bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu 88
Ek Şekil 4.6. Bor (**B_{1d}**) bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu 88
Ek Şekil 4.7. Bor (**B_{2a}**) bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu 89
Ek Şekil 4.8. Bor (**B_{2b}**) bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu 89
Ek Şekil 4.9. Bor (**B_{2c}**) bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu 89
Ek Şekil 4.10. Bor (**B_{2d}**) bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu 90

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Borun Atomik Yapısı……5
Çizelge 1.2. Borun Kimyasal Özellikleri…….....6
Çizelge 1.3. Borun Fiziksel Özellikleri……7
Çizelge 4.1. 4-dimetil aminopiridin (DMAP) varlığında CO_2'nin stiren okside dönüşüm reaksiyonu sonuçları…….51
Çizelge 4.2. 4-dimetil aminopiridin (DMAP) varlığında CO_2'nin heksen oksite dönüşüm reaksiyonu sonuçları…….52
Çizelge 4.3. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde dioksaborinan (**B_{1a}** ve **B_{1d}**) katalitik etkisi……...55

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

BOREN	Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü
$CHCl_3$	Kloroform
FT-IR	Infrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
UV-Vis	Ultraviole-Görünür Alan Spektroskopisi
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometre/Kütle Spektrosmetresi
EtOH	Etil Alkol
CO_2	Karbondioksit
FDA	ABD Federal İlaç İdaresi
$COCl_2$	Fosgen Gazı
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
TH	Transfer Hidrojenasyonu
BTB	Benzotriazol
BMB	Merkaptobenzotiyazol
UNFCCC	Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi

1. GİRİŞ

Son dönemlerde bor içeren hedef bileşiklerin farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin spektroskopik tekniklerle detaylı olarak ortaya konulması, farklı kimyasal yapılardaki türevlerinin birçok uygulama alanı için sentezlenmesi ve bu bileşiklerin toksik olmadığı, bunun aksine çok yönlü bir atom olduğu ve ilaç tasarımında aktif rol oynayabileceği ortaya çıktıktan sonra bor bileşikleri üzerindeki bilimsel ve endüstriyel araştırmalar gittikçe arttığı görülmektedir. Sağlık alanına baktığımızda; özellikle 2000 yılının başlarında ABD Federal İlaç İdaresi (FDA) Bortezomib (Velcade) ve Ixazomib (Ninlaro), Tavaborole (Kerydin), Crisaborole (Eucrisa) ve Vaborbactam'ın boron içeren ilaçlar olarak onay almasının ardından sağlık alanında bor bileşiklerine olan ilgi artmaya başlamıştır (Soriano-Ursúa ve ark., 2023). Tıp ve farmakolijide bor içeren bileşiklerin ilaç adayı olarak kullanımı üzerinde hala birçok klinik denemelerde devam ettiği bilinmektedir.

Yapılan detaylı bilimsel araştırmalarda bor içeren bileşiklerin genellikle nötral durumda iken boş bir p-orbitali içerdiği ve trigonal düzlemsel sp^2 hibritleşmesine sahip olduğu, buna karşın bir elektron çiftini kabul ettikten sonra bir anyon tetrahedral sp^3 hibridizasyon durumuna dönüşür ve bu da hedef bor bileşiklerini oldukça elektrofilik yapar. Bunun sonucunda, elektrofilik bor atomu nötral aminler, hidroksi grupları, halojen içeren gruplar ve diğer birçok grup ile koordine kovalent bağlar oluşturarak farklı sistemlerde yapısal ve elektronik özelliklerin değiştirilmesi sonucunda birçok amaç için kullanılabilmektedir (Kilic ve ark., 2018). Özellikle B-O bağları, *p*-donörler, Lewis bazları ve nükleofiller ile istenen kompleksleri oluşturabilen bor atomlarının benzersiz avantajı nedeniyle bu alanda önemli bir rol oynamaktadır. Esas olarak boronik ester veya dioksaborinan türlerinde bulunan dinamik B-O bağları, yeni dinamik gelişmiş malzemeler geliştirmek için yaygın olarak tercih edilmektedir. Farklı kimyasal koşullarda sentezlenen organoboron bileşiklerinin özellikleri farklı olmasına rağmen, boronik esterler boronik ester veya dioksaborinan B-O bağlarının dinamik değişimi, benzer şekilde tersinir hidroliz-dehidrasyon, transesterifikasyon ve metatez reaksiyonları yoluyla elde edilebilir. Sentezlenen bor bileşiklerinde yalnızca nemli

koşullarda gelişmiş hidrolitik stabiliteye sahip olmakla kalmaz, aynı zamanda üstün mekanik performansların yanı sıra B-O bağlarının gelişmiş dinamik değişim davranışlarını da gösterir (Zhao ve ark., 2023).

Sentezlenen bor bileşikleri arasında etkinliği bilinen ve birçok kullanım alanına sahip bor türevlerinden biri de dioksaborinanlar veya diğer bilinen bir ismi ile boronat esterlerdir. Uygun şartlarda altın kuru çözücü ortamında ve genellikle Dean-Stark sistemi kullanılarak boronik asitlerin alkoller veya *cis*-diollerle esterleşme reaksiyonları sonucu Lewis asidik davranışına sahip boronik esterler sentezlenebilir. Farklı amaçlar için sentezlenen boronat esterler veya dioksaborinanlar makrosiklik bileşikler, supramoleküler yapılar ve hatta daha ilginç π-konjuge moleküllerin oluşumunda yapı taşları olarak kullanıldığı bilinmektedir. Bununla birlike boronat esterler veya dioksaborinanlar günümüzde sentetik kimyada yaygın olarak uygulanmasının yanısıra benzersiz özellikleri, farklı kimyasal yapıları, spektroskopik özellikleri, farmasötik uygulamaları ve organokatalitik kimyadaki zengin geçmişi nedeniyle çok çeşitli endüstriyel işlemlerde tercih edilmektedir (Barba ve ark., 2023).

Yapılan kaynak araştırmalarında kiral bor bileşiklerinin özellikle dioksaborinanların organokatalizör tasarımı olarak geleceğin yolunu açacağını ve çeşitli bor bileşiklerinin moleküler kütüphanelerinin oluşturulmasında faydalı olacağını göstermektedir. Kiral ve kiral olmayan bor bileşiklerinin organokatalizör olarak uygulandığı katalitik sistemlerden bazıları, hidrojenasyon ve hidroborasyon, CO_2 dönüşümü, hidrosilasyon, Suzuki çapraz bağlama reaksiyonu, prokiral ketonların asimetrik indirgenmesi, alkenlerin ve aldolün asimetrik epoksidasyonu gibi organik reaksiyonlarda kullanıldığı görülmektedir. Bu tez çalışmasının literatüre katkısı önceki çalışmalarla karşılaştırıldığında, kiral bor bileşiklerinin özellikle dioksaborinanların birçok uygulama alanında yaygın olarak uygulandığı görülmüş, ancak kiral bor bileşikleri özellikle dioksaborinanların sera gazı olarak CO_2'nin organik halkalı karbonatlara yeşil ve sürdürülebilir yöntemle dönüştürülmesinde organokatalizör olarak kullanımının az olduğu görülmektedir (Kilic ve ark., 2020; Chen ve ark., 2013; Parks ve Piers, 1996; Goggins ve ark., 2014; Shende ve ark., 2018).

Günümüzde iklim değişikliği ve küresel ısınma sonucu ortaya çıkan problemler farklı sosyal medya araçlarından, bilim dünyasından ve bilimsel düşünce kuruluşlarından hiç bu kadar güncel olmamıştır. Yapılan bilimsel araştırmalarda atmosferdeki sera gazlarının derişimlerindeki artma mevcut iklim değişikliği ve küresel ısınma için en temel aktör olduğu artık bilinen bir gerçektir. Bilimsel çalışmalara göre, ozon tabaksının delinmesine en büyük katkı yapan sera gazlarının içerisinde karbondioksit (CO_2) emisyonlarının ilk sırada geldiği görülmektedir. Bir sera gazı olarak, atmosferdeki CO_2 derişiminin artması son yıllarda küresel ısınmaya, daha sıcak ve daha asidik okyanus sularına ve deniz seviyelerinin yükselmesine neden olacağı tahmin edilmektedir. Ayrıca, atmosferdeki CO_2 derişimlerindeki artışın doğanın çevre dengesini yok ettiği ve çeşitli canlı organizmaların hayatta kalmasını tehdit ettiği bilinmektedir. Bu sebeple sürdürülebilir kimyasal işlemlerinin geliştirilmesinde verimli bir CO_2 dönüşüm ve kullanım yönteminin araştırılması büyük önem taşımaktadır. Son dönemlerde CO_2'nin katma değeri yüksek ürünlere dönüşümü büyük bir araştırma alanı haline gelmiştir. Bu bağlamda, CO_2'nin değerli kimyasallara dönüşümü, CO_2 emisyonundan kaçınılması nedeniyle büyük araştırma alanlarında geniş ilgi görmüştür. Yeşil kimya için toksik olmayan, bol, ucuz ve yenilenebilir olan CO_2 uygun ve katma değeri yüksek organik bileşikler üretmek için C1 kaynağı olarak kullanılabileceği ortaya çıkmıştır. CO_2'nin değerli organik kimyasallara dönüşümü için birçok farklı yaklaşım vardır. Bunlar arasında, CO_2 ve farklı epoksitler arasındaki %100 atom kullanımı ile birleşme reaksiyonu, CO_2'nin kimyasal kullanımı için en önemli yollardan biridir (Lu ve ark., 2023; Guo ve ark., 2021). Bununla birlikte, CO_2'nin farklı kimyasal ürünlere dönüştürülmesindeki en ciddi problem, CO_2'nin yüksek termodinamik ve kinetic kararlılığı nedeniyle ($\Delta G° = -394$ kJ/mol) reaksiyonlarda inert olmasıdır. Ancak bu problem etkin, ucuz, kararlı ve seçici katalitik sistemler kullanılarak çözülebilir. Çözücüsüz ve uygun şartlar altında CO_2 ve farklı epoksitlerden birçok uygulama alanında kullanılan (akademi ve endüstride yeşil polar aprotik çözücü olarak, farmasötik ara ürünler olarak, CO_2 temelli polimerler için monomerler ve diğer yararlı kimyasallarda) organik halkalı karbonatların sentezini gerçekleştirmek amacıyla yeni katalizör yöntemleri oluşturulmuştur. Katalizör yöntemleri arasında homojen ve heterojen hale getirilmiş salen kompleksleri; alkali metal halojenürler, organik bazlar, metal oksitler, zeolitler, iyonik sıvılar ve metal

kompleksleri örnek olarak verilebilir (Kilic ve ark., 2021; Kiatkittipong ve ark., 2020; Alassmy ve ark., 2020; Naveen ve ark., 2021; Shaikh ve ark., 2018). CO_2'den elde edilen ve endüstriyel olarak katma değeri yüksek olan halkalı ve halkalı olmayan organik karbonatlar normal koşullar altında çok zehirli bir gaz olan fosgen gazı ($COCl_2$) kullanılarak sentezlenmektedir. Ancak bu yol ile organik halkalı karbonatları sentezlemek oldukça fazla enerji gerektiren, toksik ve kirletici bir yöntem olduğu için bunun yerine, herhangi bir çözücü gerektirmeyen CO_2 ve epoksitlerin siklo-katılma reaksiyonu sonucu organik halkalı karbonatları sentezlemek aynı zamanda fosgen gazının kullanımını da önleyecektir. Bu bağlamda, CO_2'den elde edilen ve endüstriyel olarak katma değeri yüksek olan halkalı karbonatlar yeşil ve basit bir yöntem ile sentezlenecek olması ve fosgen kullanımını azaltacak olmasından dolayı da bu tez çalışmasını önemli kılmaktadır. Bununla birlikte, bizim bildiğimiz kadarıyla kiral boronat esterler veya dioksaborinanlar CO_2'nin halkalı karbonata dönüştürülmesinde organokatalizör olarak kullanımı ile ilgili çok az sayıda çalışma bilinmektedir.

1.1. Bor Elementi

Bor, B sembolüyle gösterilen ve 5 atom numarasına sahip kimyasaldır. Kristal yapısında kırılgan, belirgin renge sahip, mat olmayan metaloiddir; amorf yapısında ise genellikle kahverengi toz şeklinde bulunur. Bor elementinin oluşturduğu yapılar arasında en hafif ağırlığa sahip borik asit, sodyum borat ve sert kristal bor karbür benzeri yapıların farklı bir bileşik ile kovalent bağlar meydana getirir, bu nedenlere bağlı olarak üç değerlik elektronuna sahiptir. Yerkabuğunun ağırlığının takriben yüzdelik diliminin 0,001'ini meydana getirir. Natürel yapıya sahip daha farklı formlarda bileşiklerin oluşturduğu borat tuzlarının su ile tepkimesi neticesinde yeryüzünde birden fazla şekilde görülür. Endüstriyel yapıya sahip boraks ve kernit benzeri evaporitler oluşturulur. Keşfedilen maden yatakları ve bor mineralleri arasında birinci sırada Türkiye yer alır (Britannica ansiklopedisi., 2020).

1.2. Bor Minarelleri

Element yapısın da bulunan bor, meteoroidlerde küçük miktarlarda ihtiva eden metaloiddir, fakat kimyevi yapısı birleştirilmemiş bor, evrende natürel şekilde bulunmaz. Sanayi de kullanılan boyutuyla, saf bir şekilde elementel, karbon ya da uzaklaştırılmaya direnen farklı maddeler ile kontaminasyondan dolayı dirençli bir şekilde meydana getirilir. Birkaç allotrop yer alır: belirli bir şekle sahip olmayan bor, kahverengi toz şeklindedir; kristalin bor gümüş ile siyah arası bir renktedir, serttir (Mohs kriterinde tahmini 9.5) ve oda koşullarında iyi olmayan elektrik iletkenidir. Elementin asıl uygulama alanı, direnç gösterme gücü fazla olan malzemelerde karbon lifleri gibi alanlarda faaliyet gösteren bor filamentleridir (Hobbs ve ark., 1964).

Çizelge 1.1. Borun Atomik Yapısı (Hobbs ve ark., 1964)

Atomun Yapısı	
Atomik Çapı	1,17 Å
Atomik Hacmi	4,6 cm^3/mol
Kristal Yapısı	Rhombohedral
Elektron Konfigürasyonu	$1s^2\ 2s^2\ 2p^1$
İyonik Çapı	0,23 Å
Elektron Sayısı(yüksüz)	5
Nötron Sayısı	6
Proton Sayısı	5
Valans Elektroları	$2s^2\ 2p^1$

1.3. Borun Kimyasal Özellikleri

Bor, kararlı kovalent bağlanma sonucu yeni amaçlar için moleküler veya yeni ağlar meydana getirme yeteneği ile genelde karbon gibi davranmaktadır. Nominal olarak belirli bir şekle sahip olmayan bor, uzun menzilli bir yapıda olmaksızın birbirine gelişigüzel birleşimiyle düzgün bor ikosahedraları barındırır. Kristal boron, erime noktası 2000 °C'nin üstünde sert, siyah bir kimyasaldır (Şekil 1. 1) (Popov ve Boldyrev, 2015). Başlıca allotroplar şunlardır: α-rhombohedral, β-rhombohedral (α-R

ve β-R), γ-ortorombik (γ) ve β-tetragonal (β-T). Fazın tümü belirli şartlarda dirençlidir ve içlerinde kararlı yapıya sahip olan β-eşkenar dörtgendir. Bu α-tetragonal faz da yer alır (α-T), lakin mühim olan kontaminasyon içermeksizin meydana getirilmesi güçtür. Fazların büyük bir kısmı B_{12} ikosahedrasına dayanmaktadır, fakat γ fazı, ikosahedra ve B_2 atomlarının kaya tuzu benzeri bir yapılanma göstermektedir (Delaplane ve ark., 1988; Oganov ve ark., 2009).



Şekil 1. 1. Amorf ve kristal formlardaki borun görüntüsü

Çizelge 1.2. Borun Kimyasal Özellikleri (Delaplane ve ark., 1988; Oganov ve ark., 2009)

Kimyasal Özellikler			
Elektrokimyasal Eşdeğer	0.1344g/amp-hr		
Elektronegativite (Pauling)	2.04		
Füzyon Isısı	50.2 kj/mol		
İyonizasyon potansiyeli	Birinci:8.298	İkinci: 25.154	Üçüncü: 37.93
Valans elektron potansiyeli (-eV)	190		

1.4. Borun Fiziksel Özellikleri

Bor fazları sıkıştırılarak ve 1500-1800 °C'ye ısıtılarak sentezlenebilir. Sıcaklık ile basınç kendi haline bırakılmasının ardından faz sabit bir hal alır. β-T fazı, hemen hemen aynı basınçlarda fakat 1800-2200 °C'lik nisbeten çok fazla sıcaklıklarda sentezlenir. α-T ve β-T fazlarıysa bu çevre şartlarında birlikte gözlenebilir ve β-T fazı

diğerine göre kararlı özellik gösterir. 160 GPa'nın üstünde bor bastırılmasıyla, keşfedilmemiş yeni yapı barındıran bor fazı sentezlenir ve elde edilen yeni yapı 6-12 K'nden düşük sıcaklıklarda süper iletken özellik gösterir. Borospheren (fulleren yapısında B_{40} maddeleri) ve borofen (alternatif olarak grafen emsali şekil) 2014 yılında ifade edildi (Van Setten ve ark., 2007; Widom ve ark., 2008).

Çizelge 1.3. Borun Fiziksel Özellikleri (Van Setten ve ark., 2007; Widom ve ark., 2008)

Fiziksel Özellikleri	
Maddenin hâli	Katı
Yoğunluk	2,34 g/cm^3
Sıvı hâldeki yoğunluğu	2.08 g/cm^3
Ergime noktası	2349 K ve 2076 C
Kaynama noktası	4200 K ve 3927 C
Ergime ısısı	50.2 kj/mol.
Buharlaşma ısısı	480 kj/mol.
Isı kapasitesi	11.087 J/(mol.K)

Saf kimyasalların üretilmesi oldukça güç olduğu için elementel bor nadirdir ve yeterince çalışılmamıştır. Çoğu bor çalışması, az miktarda karbon ihtiva eden numuneler içerir. Borun kimyevi dönüşümleri alüminyumdan fazla silisyuma benzermektedir. Kristal yapıdaki bor kimyevi açıdan durağandır ve kaynama noktasındaki hidroflorik ile hidroklorik asitten kaynaklanan saldırılara karşılık mukavemetlidir. Zayıf bir şekilde ayrıldığında, harlı yoğun hidrojen peroksit, harlı derişik nitrik asit, sıcak sülfürik asit veyahut sülfürik ve kromik asitlerin harlı, karma bir yapı ile ağır biçimde hücuma maruz kalır. Bor oksidasyon gücü kristallik, boyutu, saflık ve harlıkla ilgilidir. Bor, oda sıcaklığında havayla tepkime vermez, fakat fazla sıcaklıklarda boron trioksit meydana getirmek için tepkime verir (Laubengayer ve ark., 1943; Holleman ve ark., 1985).

Bor peryodik tabloda, temel durumunda bir p-orbitalinde elektronu bulunan en hafif element olarak bilinmektedir. Bununla birlikte, diğer pek çok p-elementinden farklı olarak, oktet kuralına pek uymadıkları görülür ve genellikle Lewis nokta yapısına göre etrafında sadece altı elektron bulundurular. Diğer taraftan IUPAC adlandırmasına göre bor elementi periyodik tabloda 13. grupta bulunur ve bu grubun diğer elementleri metalik özellik gösterirken, bor elementi bu elementlerden farklı olarak daha çok ametal karakterde olduğu bilinmektedir. Bu kıyaslamada sadece alüminyum belli bir seviyeye kadar bor elementinin oktet kuralına karşı olan ilgisizliğini paylaşır (Jessie ve ark., 2014).

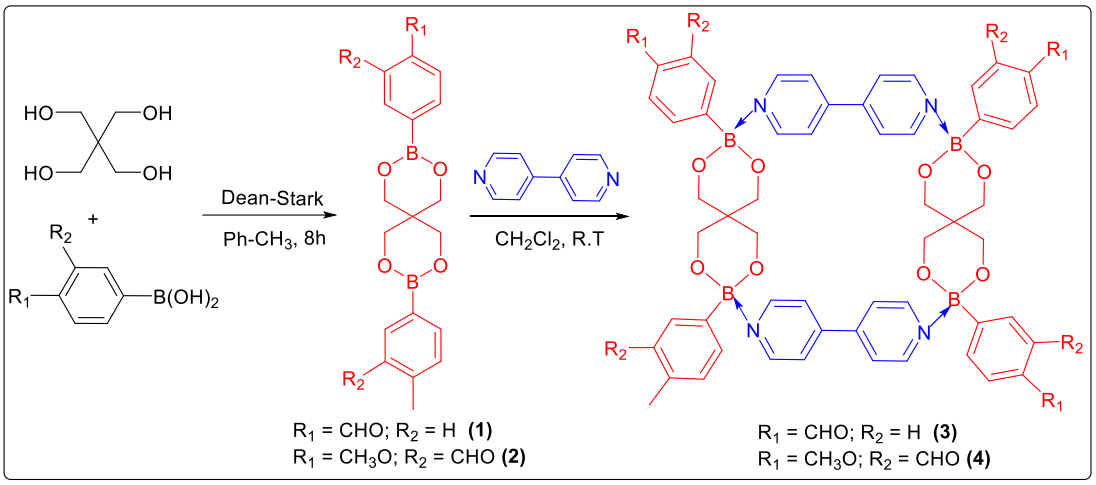
1.5. Borun Kullanım Alanları

Bor ve bor türevleri ile ilgili yapılan detaylı bilimsel incelemelerde borun farklı kimyasal yapılarda olduğu ve bu yapılarda temel olarak diğer kimyasal bileşiklerle birlikte farklı amaçlar için kullanıldığı bilinmektedir. Küresel olarak kullanılan tüm üretimin nerdeyse yarıya yakını, endüstride sistem yalıtımı ve yapı malzemelerini üretmek amacıyla cam elyafında bir katkı maddesi olarak daha çok tercih edildiği görülmektedir. Bu kullanım alanı dışında ikinci olarak en çok tercih edilen alan ise yüksek dayanım gücünde olması, hafif ağırlıkta olması ve yüksek sıcaklığa dayanan malzemelerdeki polimerler ve seramiklerde kullanılmaktadır. Öte taraftna kulanım alanı olarak bor, borosilikat ve soda kireç camında yüksek sertliği ve sıcaklığa karşı şok kararlılık göstermesi nedeniyle tercih edildiği öngörülmektedir. Bunların devamında ise malzemelerde ağartıcı olarak bor mineralinin öenmli bir türevi olan Sodyum Perborat'ın daha çok tercih edildiği görülmektedir. Son dönemlerde elektronik malzemelerde yarı-iletkenlere katkı maddesi olarak ve katma değeri yüksek organik bileşiklerin sentezinde organokatalizör olarak kullanılmaya başlanmıştır (Kilic ve ark., 2022). Bu uygulama alanlarında farklı olarak FDA tarafından onaylı bir çok bor içerikli ilaç günlük yaşamamızda kullanılmaya başlanılmış olup, birçok çok bor içerikli ilacın *in-vivo* ve *in-vitro* çalışmaları devam etmektedir (Kilic ve ark., 2021). Genel olarak doğada en çok bilinen borun iki kararlı izotoptan oluştuğu ve bunlardan biri ^{10}B olup, bunun bir nötron yakalama dedektörü olarak sağlık alanında son yıllarda kullanıldığı bilinmektedir (Delaplane ve ark., 1988). Bununla birlikte;

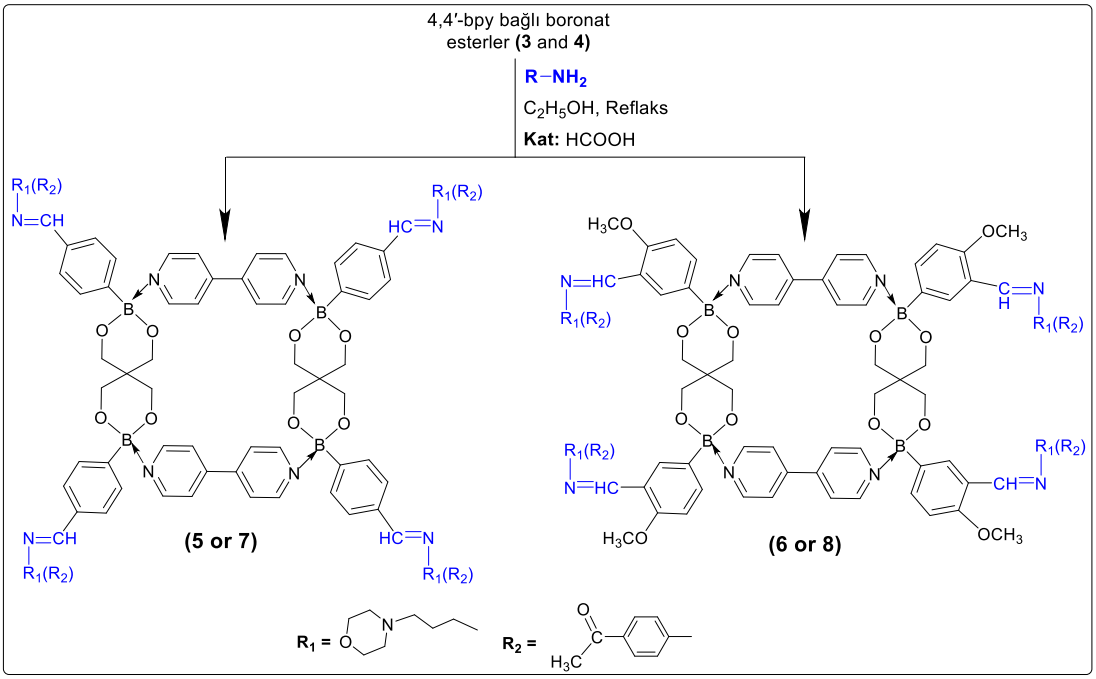
- Cam sanayisi teknolojisinde
- Cam elyafı endüstrisinde
- Optik cam elyafı üretilmesinde
- Seramik sanayi uygulamalarında
- Farklı temizlik ürünleri ve malzeme beyazlatma endüstrisinde
- Yanmayı geciktirici ürünlerin tasarlanmasında
- Tarım ilaçlarında
- Metalurji ve iklim çalışmalarında
- Enerji depolama ve güneş pillerinde
- Otomobil hava yastıkları ve antifirizlerde katkı maddesi
- Yenilenbilir enerji ve farklı temiz yakıtlarda
- Farklı sağlık alanlarında tercih edilmektedir (Kilic ve ark., 2015).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kilic ve arkadaşları son dönemlerde sundukları bir çalışmalarında farklı kimyasal yapılarda bulunan yeni boronat esterler **(1** ve **2)**, bunlara karşılık gelen 4,4-bpy bağlayıcı boronat esterleri **(3** ve **4)** ve imin grubu içeren boronat esterleri **(5-8)** uygun reaksiyon şartlarında başarılı bir şekilde sentezlemişler. Daha sonra sentezleri başarılı bir şekilde gerçekleşen bu boronat esterlerin yapı aydınlatılması için ^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS/MS spektrometresi, elementel analiz ve erime noktası gibi yöntemlerle açıklamışlardır. Daha sonra sentezlenen bu boronat esterlerin **(1-8)** uygulaması olarak antimikrobiyal ve antioksidan özelliklerini detaylı olarak araştırmışlardır. Sentezlenen boronat esterler arasında **(1)**, **(5)** ve **(6)** no'lu boronat esterlerin sentezlenen diğer boronat esterlere oranla daha iyi antimikrobiyal aktivite gösterdiğini belirlemişlerdir (Kilic ve ark., 2019).

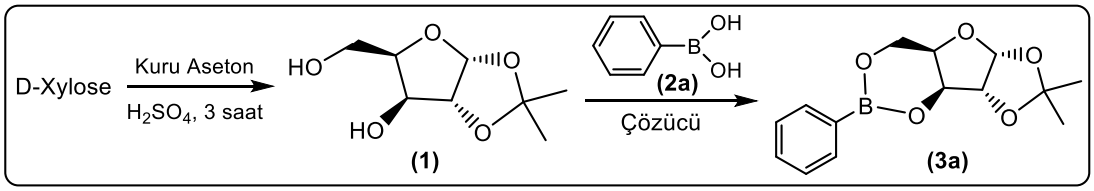


Şekil 2. 1. Boronat ester (**1** ve **2**) ve 4,4-bpy bağlayıcı boronat esterlerinin (**3** ve **4**) sentezi (Kilic ve ark., 2019)



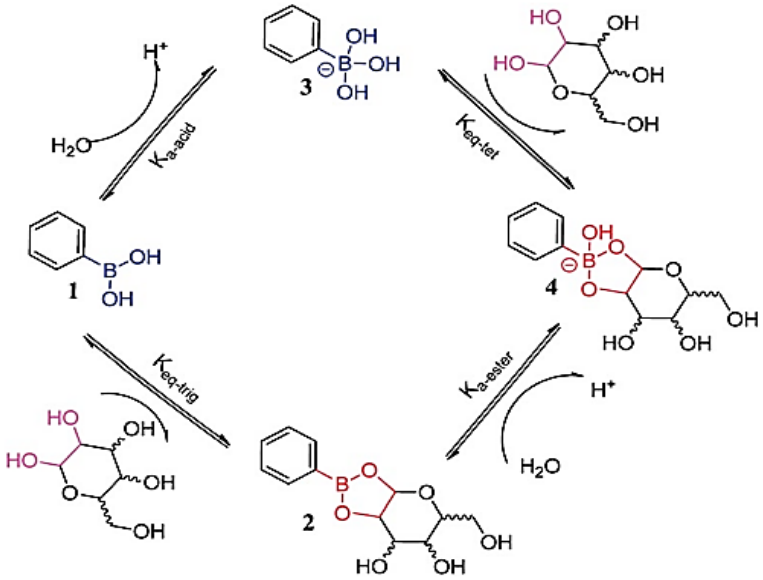
Şekil 2.2. Imin grubu içeren boronat esterlerin sentez mekanizması **(5-8)** (Kilic ve ark., 2019)

Trivedi ve arkadaşları kiral aril boronat esterine yönelik basit ve verimli anti-mikrobiyal ajanlar olarak D-ksiloz kullanmayı açıklamışlardır. Minimum inhibitör derişimini ve inhibisyon bölgesi kullanarak bu türevlerin güçlü anti-bakteriyel ve anti-fungal özellikler sergilediğini ortaya çıkardılar. Bu çalışmadaki amaç yeni bir sınıf bileşik sentezlemek için farklı boronik asitlerle ve karbonhidratların etkileşimleri incelediler. Bunların sentezi, karakterizasyonu ve anti-mikrobiyal incelemelerini başarılı bir şekilde yapmışlardır. Burada hedef bileşiklerin iyi verimle ve modüler bir şekilde hazırlanması, yapı-aktivite ilişkisinin daha iyi anlaşılmasını sağlamışlardır. Mikroorganizma olarak bakteri ve mantarları kullanmayı tercih ettiler. Sentezlenen bazı boronat esterlerin bakteri ve mantarlara karşı aktif olduğunu belirlediler. 1,2-O-izopropiliden-a-D-ksilofuranozun aril boronat esterlerin farklı antimikrobiyallere sahip olduğunu belirtmişlerdir (Trivedi ve ark., 2011).



Şekil 2.3. 1,2-0-izopropilidin-a-D-ksilofuranoz-3,5-fenil boronat 3a'nın D-ksilozdan sentezi (Trivedi ve ark., 2011)

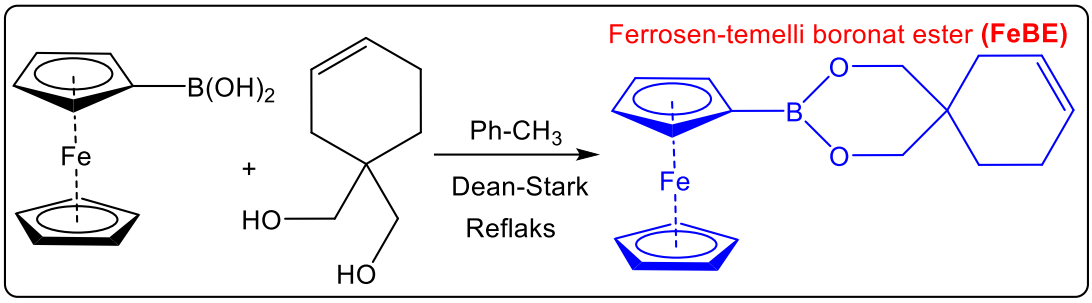
Fang ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada Lewis asitleri olarak boronik asitlerin sulu çözeltide 1,2- veya 1,3-diollerle tersinir ve kovalent olarak bağlanarak beş veya altı halkalı esterlerin sentezini gerçekleştirmişlerdir ve bu bileşiklerin önemli flüoresans değişikliklerine neden olduğunu açıklamışlardır. Bu yönteme dayanarak boronik asit bileşikleri, karbonhidratları veya diğer maddeleri tanımak için sensörler olarak iyi bir şekilde geliştirilmiştir. Bu alanda daha önce çeşitli incelemeler yapılmıştır, ancak son yıllarda çok sayıda yeni boronik asit temelli flüoresan sensörler ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada farklı olarak, glikoz, riboz ve siyalil Lewis A/X gibi karbonhidratları ve katekolaminler, reaktif oksijen türleri ve iyonik bileşikler dâhil diğer maddeleri tespit edebilen son beş yıldaki yeni bor temelli sensörleri incelenmiştir. Çalışmada sonunda hazırlanan elektrokimyasal olarak ilişkili flüoresan sensörler ve nanoparçacıklar, akıllı polimer jeller ve kuantum noktaları dâhil olmak üzere yeni malzemeler olarak işlevselleştirilmiş boronik asit de eklenmiştir. Bu çalışmada yeni geliştirilen sensörlerin özellikleri özetlenerek tartışılmış ve boronik asit bazlı flüoresan sensörlerin tasarımında yeni ilhamlar beklenildiği ortaya konulmuştur (Fang ve ark., 2018).



Şekil 2. 4. Boronik asidin boronik estere dönüşüm mekanizması (Fang ve ark., 2018)

Ceylan ve arkadaşları, ferrosen içerikli yeni bir boronat ester (FeBE) bileşiğini hazırlamışlardır. Daha sonra hazırlanan bu boronat esterlerin yapısını ayrıntılı bir şekilde incelemişlerdir. Sentezlenen bu bileşik için yapılan deneysel ve teorik

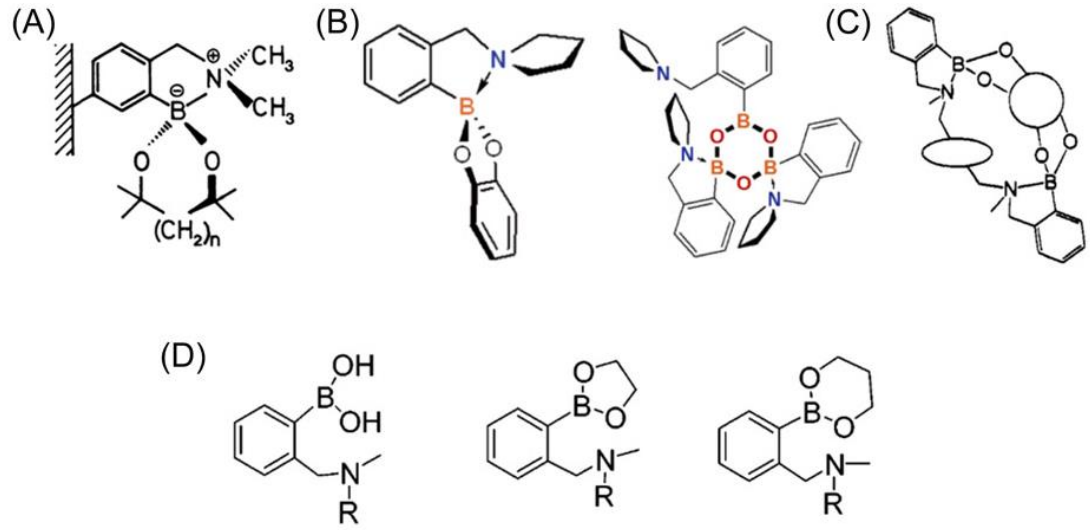
çalışmalar sonucunda ilginç sonuçlara ulaşmışlardır. Hirshfeld teorik yüzeyi çalışmalarında kırmızı ve mavi renk yelpazesi olarak farklı şekilde elde edilmişlerdir. En yüksek katkının H •••H/H •••H etkileşimlerinden oluştuğunu saptamışlardır. Bununla birlikte H •••B/B •••H ve B •••H/H •••B etkileşimlerinin de en düşük katkıyı sağladığı sonucuna ulaştılar. En negatif potansiyel bor ester halkasında B1, O1 ve O2'de ve ferrosen halkasında Fe1'de olduğunu belittiler. En büyük pozitif potansiyeli bor ester ve ferrosen halkalarındaki hidrojenlerde gözlemişlerdir. NBO, C—H •••O hiper-konjugasyon etkileşimini saptamışlardır. Daha sonra yapıaln Fukui fonksiyonları analizlerinde ferrosen halkasındaki C atomlarının çoğunun elektrofilik saldırılara duyarlı alanlar olduğu sonucuna ortaya koymuşlardır (Ceylan ve ark., 2021).



Şekil 2.5. Önerilen ferrosen bazlı boronat esterin (FeBE) sentezi (Ceylan ve ark., 2021)

Zhao ve arkadaşları sundukları bilimsel çalışmalarında polimerik atıkların neden olduğu çevre kirliliğini en aza indirmek için, malzeme temelli dinamik kimya dünya çapında büyük ilgi gördüğünü açıklamışlardır. Geri dönüştürülebilir, yeniden işlenebilir ve sürdürülebilir çok işlevli polimerler tasarlamak için çeşitli dinamik kovalent bağlar veya kovalent olmayan etkileşimler kullanarak bu tür hedef bileşiklerini sentezlemişlerdir. Hedeflenen bu bileşikler arasında benzersiz özelliklerinden dolayı tersinir bor-oksijen (B-O) bağlarına dayanan polimerler geniş çapta araştırılmıştır. Özellikle, birçok bilim insanı bor-azot (B←N) koordinasyonu bağı içeren bileşiklerin B-O bağlarının kararlılığını artırmanın yanı sıra dinamikliği etkili bir şekilde hızlandırabileceğini göstermiştir. Bu nedenle, son yıllarda datif B-N koordinasyonlu dinamik B-O bağları içeren çok sayıda polimer tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Boronat ester temelli bu polimerler, biyosensörler, pil elektrolitleri ve suni deriler gibi çeşitli uygulamalar için mükemmel çok yönlülük ve büyük potansiyel sergilediğini açıklamışlardır. Sunulan bu çalışmada, dinamik B-N koordinasyon

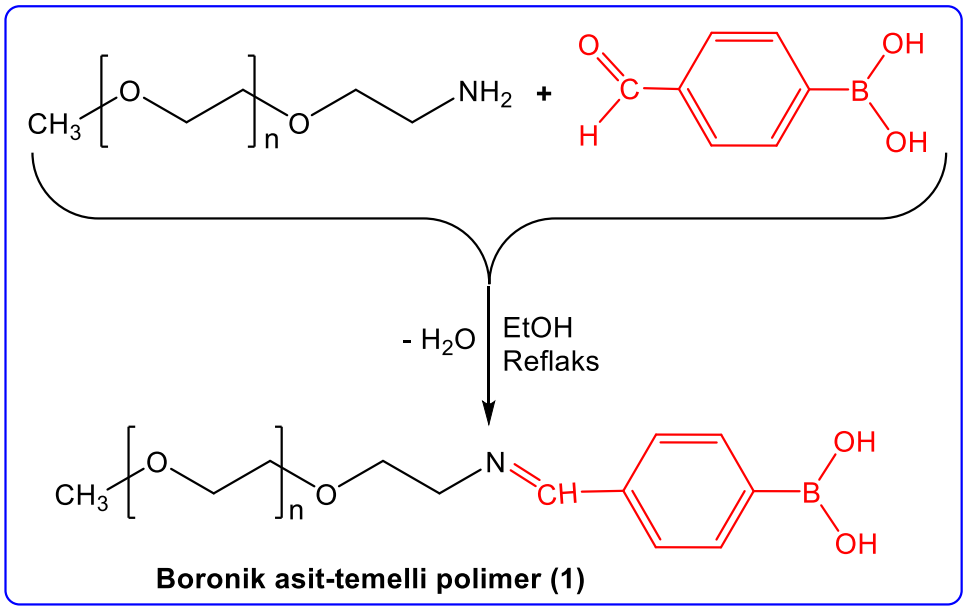
kimyasının organoboron türlerindeki B-O bağları üzerindeki kapsamlı etkisine genel bir bakış sağladığını ve bu ilginç bağlantı ile bor içeren polimerik malzemelerin oluşturulması alanındaki gelişmeleri vurguladıklarını açıklamışlardır (Zhao ve ark., 2023).



Şekil 2.6. Bor-azot koordinasyonu ile tersinir B-O bağlarına dayalı dinamik polimerik malzemeler (Zhao ve ark., 2023)

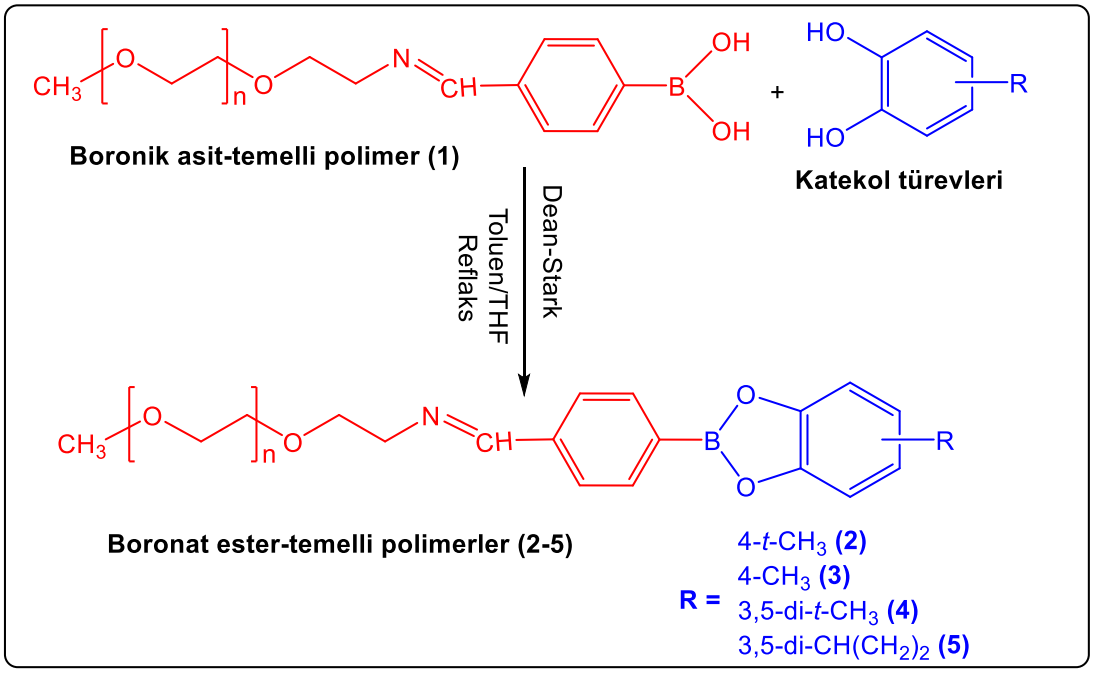
Söylemez ve arkadaşları çeşitli şekillerde bor ihtiva eden kimyasalların son dönemlerde organik madde olarak çok büyük bir ilgi gördüğünü açıklamışlardır. Özellikle bor içeren polimerlerin kataliz ve eczacılık kimyası alanında zengin ve çok yönlü özellikleri sayesinde rağbet gördüğünü ifade etmişlerdir. Bu özellikleri nedeniyle birçok bilim insanının yeni bilimsel araştırma yapmalarına yol açtığını açıklamışlardır. Sunulan bu çalışmanın ilk basamağında metoksipolietilen glikol amin ile 4-formilfenilboronik asitin uygun şartlardaki reaksiyonu sonucu hedeflenen polimer grupları içeren yeni boronik asit ve boronat esterleri başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sunulan çalışmanın ikinci basamağında ise; boronik asit içeren yeni polimerlerin çeşitli *cis*-dioller ile dehidrasyon reaksiyonları sonucunda hedeflenen polimer grup içeren boronat esterler başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Bu çalışma kapsamında hazırlanan farklı özelliklerdeki bor temelli polimerlerin yapıları NMR (^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B), LC-MS/MS spektrometre, FT-IR, UV-Vis absorbans spektroskopisi ve floresan spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. FT-IR spektrum sonuçları fonksiyonel gruplara ait karakteristik gerilme ve eğilme titreşim piklerinin önerilen yapılarla uyum içinde olduğunu göstermiştir. Ayrıca, boronat ester bazlı polimerlerin emisyon

spektrumlarının boronik asit bazlı polimerlere göre daha fazla kırmızıya kayma gösterdiği gözlemlenmiştir (Söylemez ve ark., 2022).



Şekil 2.7. Önerilen boronik asit bazlı polimerin sentezi (Söylemez ve ark., 2022)

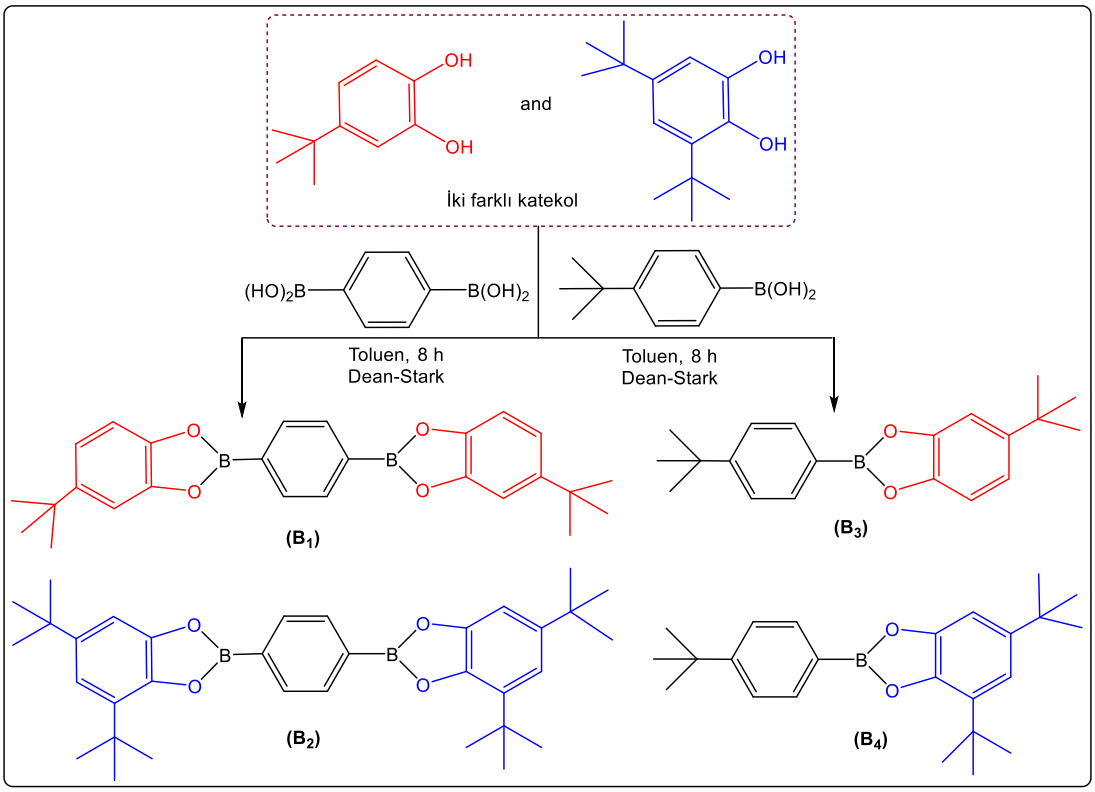
Bor bileşiklerine iki hidroksil grubunun bağlanmasıla alkil veya aril grupları oluşur. Son dönemler de, boronat esterler arasındaki etkileşimler ve boronik asit hakkında araştırmalar yapılmıştır. Boronik asit, gün geçtikçe daha fazla rağbet görmüş olup laboratuvarlar da bor esterleri şeklin de sentezlenir hale gelmiştir. Boronik asidin diollerle dehidrasyonu sonucu da ester oluşumu yüksek verimle oluşturulur. Farklı özellikleri olan boronik asitler ve diol türevleri çeşitli yapılar oluşturmak amacıyla kullanılmıştır. Organobor polimer üyeleri arasında, eşsiz reaktiviteleri ve uyaranlara karşı duyarlılıklarından ötürü boronik asit içeren polimerlerin potansiyeli nedeniyle geniş uygulama alanına sahiptir. Bor ihtiva eden polimerler de yüksek termodinamik ve termal kararlılıklarından dolayı yeni malzemeler geliştirmek amacıyla kimyasal reaktifler arasında potansiyel olabilir. Bu bilgiler doğrultusunda polimerler çeşitli biyomedikal özellikleri de mevcuttur. Soylemez ve ekibi bu tip polimerlerin optik, elektronik ve duyusal uygulamalar kendi kendini düzenleyen ilaç dağıtım sistemleri ve kemik tümörlerinin tedavisi gibi iyi ifade edilmiş sentezi ve özellikleri üzerine yoğun araştırma içeren yeni boronik asit ve boronat esterlerin ilgi gören bir alan olduğunu açıklamışlardır (Söylemez ve ark., 2022).



Şekil 2.8. Önerilen boronat ester bazlı polimerler sentezi (Söylemez ve ark., 2022)

Kilic ve arkadaşları yaptıkları çalışmada transfer hidrojenasyonu (TH) ve doğrudan hidrojenasyon olmak üzere iki farklı hidrojansyon metodu olduğunu belirterek, çözücü olarak 2-propanol alkoller kullanarak karbonil sentezlerinin (ketonların) yüksek değere dönüştürülmesinde bor bieleşiklerini organo katalizör olarak test etmişlerdir. Sunulan bu çalışmada sonucunda transfer hidrojenasyon reaksiyonları birçok alanda yaygın olarak kullanıldığını ve çevre dostu olması nedeniyle yoğun ilgi görmeye devam ettiğini ifade etmişlerdir. Bu çalışmada sentezlene farklı yapıdaki üç ve dört koordinasyonlu boronat esterlerin yapılarını karakterize etmek için NMR (^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B), FT-IR, UV-Vis, floresan spektrumları, LC-MS/MS spektrometresi, erime noktası analizi ve mikroanaliz yöntemleri kullanılmıştır. Yapılan katalitik çalışmalarda farklı ketonların transfer hidrojenasyonu için daha aktif ve kararlı bir katalitik sistemin geliştirilmesi göz önünde bulundurularak, tüm katekol boronat esterleri aromatik ketonların transfer hidrojenasyonu için organokatalizör olarak test edilmiş ve bu transfer hidrojeansyon reaksiyonlarında iyi katalitik aktivite gösterdiği ortaya çıkmıştır. Özellikle, tek çekirdekli moleküllerin, karşılık gelen çift çekirdekli boronat esterleri ile karşılaştırıldığında, transfer hidrojenasyon katalitik çalışmalarında verimli bir katalitik dönüşüm sağlayabildiği kanıtlanmıştır.

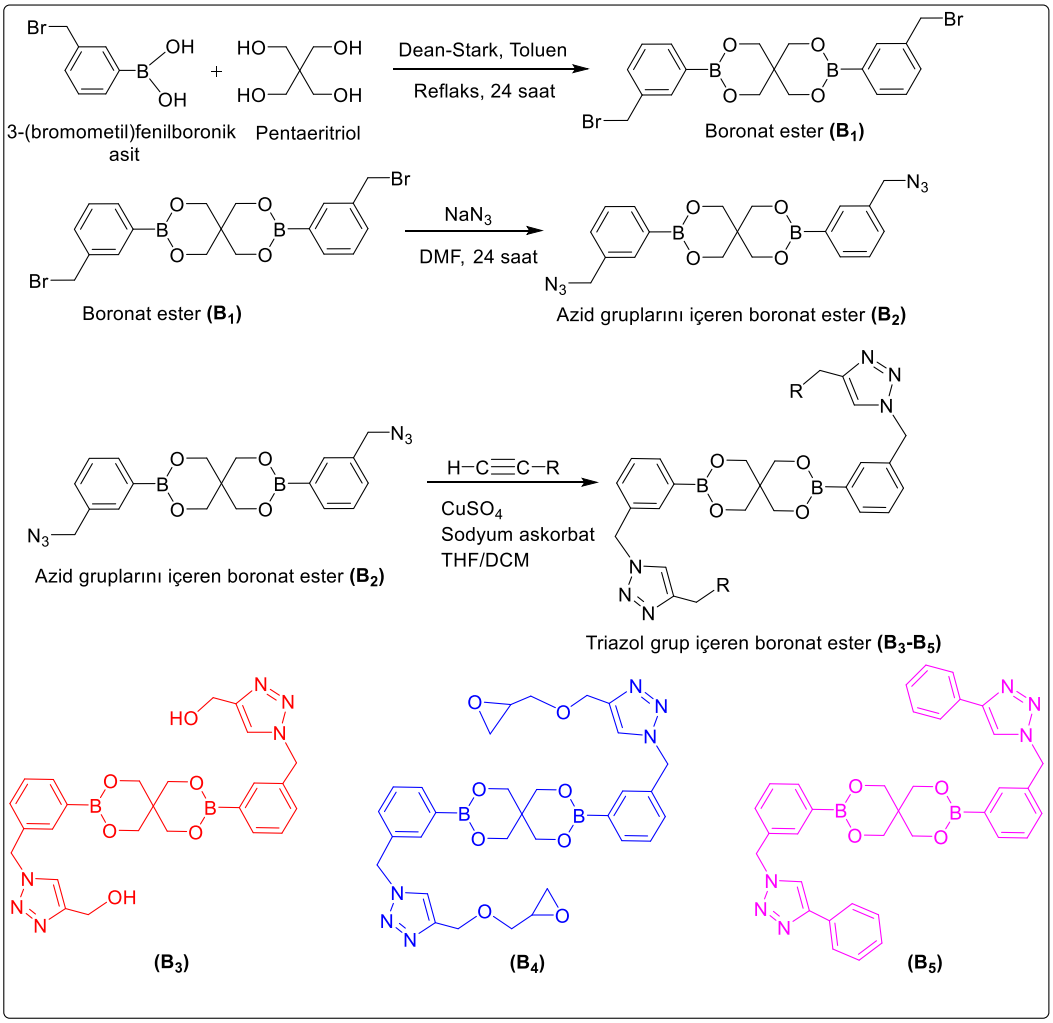
Yapılan katalitik denemelerde sentezlenen katekol boronat esterler arasında **(B4)** ve **(B4N)** en aktif katalizörler olduğu tepit edilmiş olup, uygun reaksiyon koşullarında **(B4)** bileşiğinin katalitik aktivitesi, çalışılan hidrojen transfer reaksiyonlarında genellikle *iso*-PrOH içinde **(B4N)** bileşiğinin katalitik aktivitesinden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen katekol boronat esterlerin transfer hidrojenasyon tepkimleri için uygun katalizör adaylarından biri olabileceği ve daha fazla araştırmaya değer olduğunu açıkça ifade etmişlerdir (Kilic ve ark., 2022).



Şekil 2.9. Önerilen trigonal-düzlemsel katekol boronat esterlerin (B_1-B_4) yapıları (Kilic ve ark., 2022)

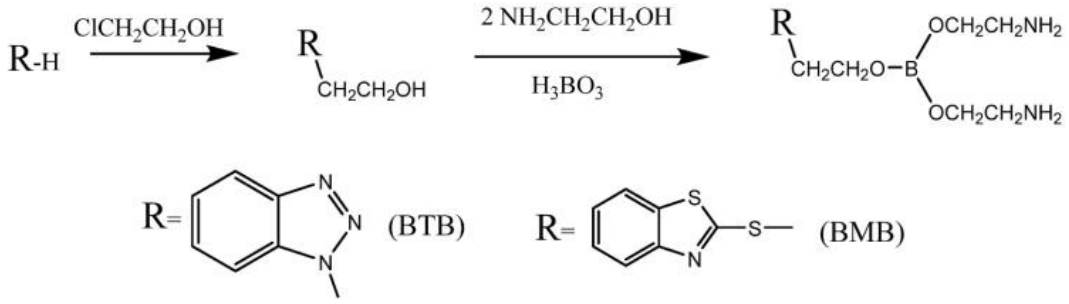
Kilic ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, biyoaktif 1, 2, 3-triazol bağlı boronat esterlerin hazırlanışı, spektral değerlendirmesi ve biyolojik çalışmalarını detaylı olarak tartışmışlardır. Sunulan bu çalışmada hedeef biyoaktif 1, 2, 3-triazol grubu bağlı boronat esterler azido-işlevselleştirilmiş boronat esterin farklı alkin molekülleri ile ılımlı koşullar altında klik kimyası yaklaşımıyla tasarlanmış ve elde edilmiştir. Hazırlanan boronat esterler **(B1-5)**, NMR (^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS/MS spektroskopisi, element analiz ve erime noktası ölçüm teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen boronat esterlerin tüm yapıları detaylı olarak karakterize edildikten sonra

yeni hazırlanan boronat esterlerin antimikrobiyal (antioksidan ve antibakteriyel) ve DNA bağlama özellikleri incelenmiştir. Biyoaktif 1, 2, 3-triazole bağlı boronat ester **(B_5)**, 200 µg/mL derişimde en yüksek radikal yakalama (%71,59 ± 1,85) ve indirgeme gücü aktivitesini (0,476 ± 0,01) gösterdiği tespit edilmiştir. Güç aktivitesini azaltma yöntemine göre ise **(B_5)** bileşiği 0,476 ± 0,014 ile en güçlü aktiviteyi sergilediği ortaya konulmuştur. Tüm boronat esterlerin **(B_{1-5})** antibakteriyel aktivitesi dört patojenik bakteri ile belirlendi. Sadece 1, 2, 3-triazole bağlı boronat esterin **(B_5)** iki bakteriye (S. aureus için 8 mm ve E. hirae için 10 mm) karşı düşük aktivite gösterdiği, diğer boronat esterlerin ise herhangi bir aktivite göstermediği gözlemlenmiştir. Ayrıca, buzağı timus DNA'sı (CT-DNA) kullanılarak yapılan elektroforez sonuçlarına göre 1, 2, 3-triazole bağlı boronat esterlerin **(B_{3-5})** DNA bağlama aktivitesine sahip olduğu ortaya konulmuştur (Kilic ve ark., 2023).



Şekil 2.10. Tüm boronat ester yapılarının **(B_{1-5})** önerilen oluşum şeması (Kilic ve ark., 2023)

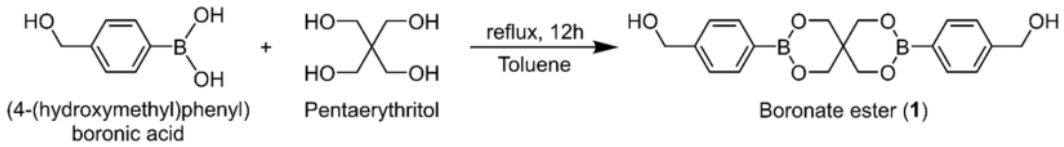
Wu ve arkadaşları tarafından biri benzotriazol (BTB) ve diğeri 2-merkaptobenzotiyazol (BMB) içeren iki boronat ester sentezlenmiş ve sentezlenen bu bileşikler mineral yağda katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Yayınlanan bu çalışmada BMB, muhtemelen BMB'deki S atomlarının B←N koordinasyonunu geliştirmek için N'ye negatif yükler sağlaması nedeniyle daha iyi hidroliz kararlılığı gösterdiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca BMB, madeni yağın PB değeri, aşınma önleyici ve sürtünme azaltıcı özelliklerini iyileştirme açısından üstün olduğunu açıklamışlardır. XPS spektrumları incelendiğinde, BTB-tribofilmde h-BN, B_2O_3 ve Fe_xO_y'nin tespit edildiğini, BMB tribofilmde ise ek $FeSO_4$, FeS ve B_2S_3'ün bulunduğunu ortaya çıkarmışlardır. BMB'deki S atomlarının olası üçlü etkileri şu şekilde özetlenebilir: B←N koordinasyonunun arttırılması; BMB'nin metal yüzey üzerinde adsorpsiyon yeteneğini geliştirmek ve tribolojik etkilere sahip tribokimyasal reaksiyon ürünlerinin üretilmesine bağlı olduğunu ifade etmişlerdir (Wu ve ark., 2022).



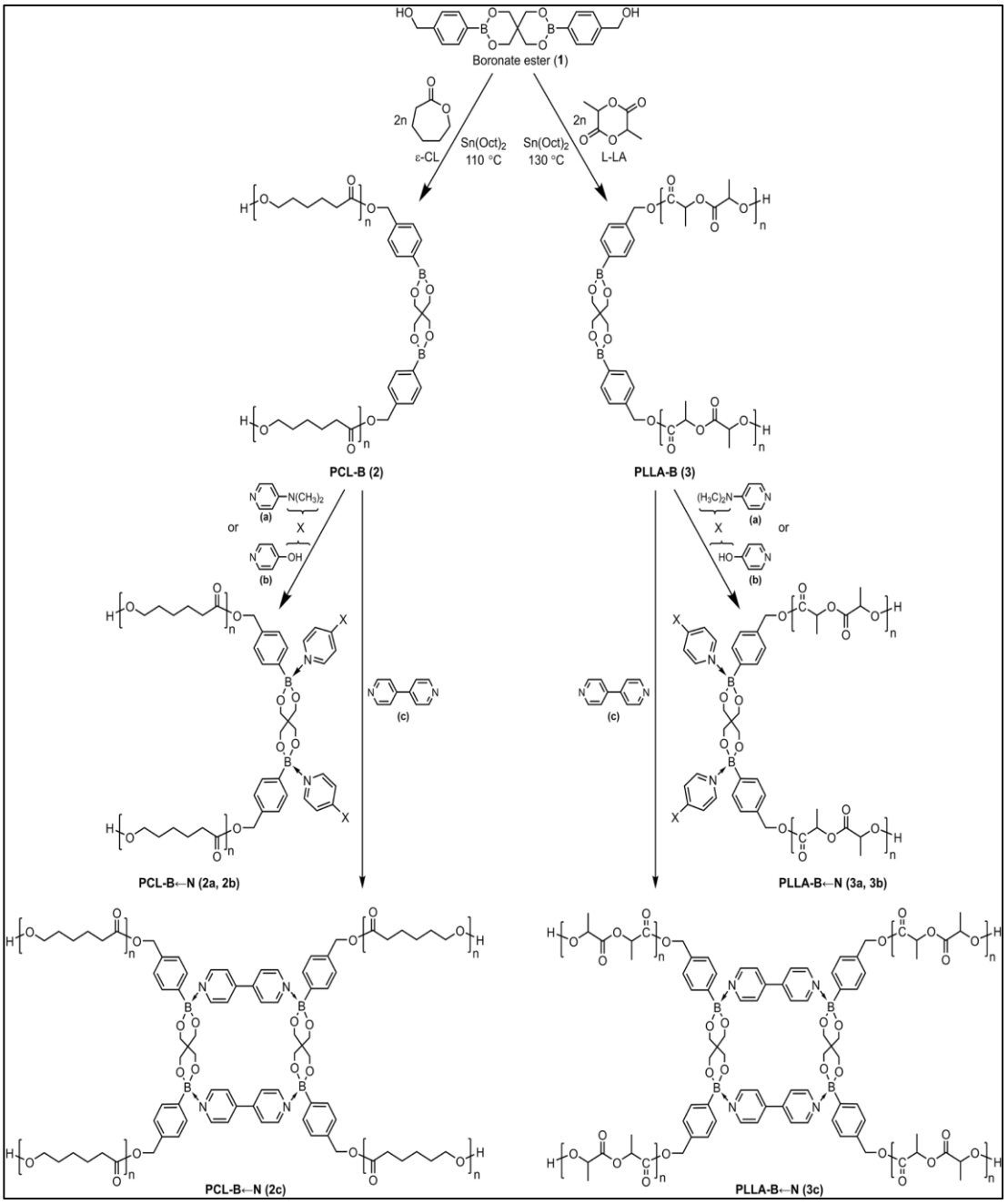
Şekil 2.11. Hedef borat esterlerin sentez mekanizması (Wu ve ark., 2021)

Söylemez ve arkadaşları bilimsel ve endüstriyel koşullar altında yeni bir boronat esterden yolla çıkarak iyi tanımlanmış yapılara sahip tri-koordineli bor temelli biyobozunur poli(ε-kaprolakton) (PCL) ve poli(L-laktid) (PLLA) polimerleri ve bunların (B←N) koordinasyon bağları içeren tetra-koordineli formları sentezlemişlerdir. İlk olarak, 4-(hidroksimetil)fenilboronik asidin pentaeritritol ile esterleştirilmesiyle iki terminal hidroksil grubuna sahip yeni bir boronat ester bileşiği **(1)** hazırlanmıştır. Daha sonra bu boronat ester bileşiği **(1)**, sırasıyla üç koordineli bor içeren poli(ε kaprolakton) (PCL-B) **(2)** ve poli(L-laktid) (PLLAB) **(3)** polimerlerini sentezlemek için ε-kaprolakton (ε-CL) ve L-laktitin (LLA) halka açma polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanıldı. Son olarak, üç N-donör ligandı, yani 4 dimetilamino piridin, 4-hidroksi piridin ve 4,4'-bipiridin reaksiyona sokularak karşılık

gelen üç koordineli bor polimerlerinden toplam altı tetra-koordineli bor içeren biyolojik olarak biyobozunabilir PCL ve PLLA polimerleri sentezlenmiştir. Bu çalışma kapsamında yeni sentezlenen bor bileşikleri, elementel ve NMR (^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B), FT-IR, UV-Vis ve LC-MS/MS spektroskopik analizlerle karakterize edilmiştir. Hedef bor polimerlerinin termal ve morfolojik davranışları TG-DTA, DTG ve SEM teknikleri ile incelenmiştir. Ayrıca, tri- ve tetra-koordinatlı bor polimerlerinin floresans özellikleri ise floresans spektroskopisi ile incelenmiştir. Bu çalışmanın temel amacı, yeni tri- ve tetra-koordineli bor içeren biyolojik olarak biyobozunabilir poli(ε-kaprolakton) ve poli(Laktid) polimerleri üretmek için sürekli bir imalat süreci kurmaktı. Bu kapsamda, boronat ester ve tri-koordineli boron temelli biyobozunur poli(ε-kaprolakton) (PCL) ve poli(Laktid) (PLLA) polimerleri, yapıları iyi tanımlanmış ve bunların (B←N) koordinasyon bağları içeren tetra koordinatlı formları sentezlendi. Daha sonra hem PCL hem de PLLA bor analogları farklı spektroskopik tekniklerle yapıları detaylı olarak karşılaştırıldı. Bu çalışma kapsamında sentezlenen tüm bor temelli biyobozunur polimerler, CH_2Cl_2 çözeltisinde neredeyse aynı yoğun floresan özellikleri sergilediği gözlemlenmiştir. PCL-B **(2)** iki aşamalı bir bozunma mekanizması gösterirken, diğer polimerler tek aşamalı bir bozunma mekanizması sergilemiştir. SEM görüntüleri, boronat esterin PCL ve PLLA matrisinde homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir.



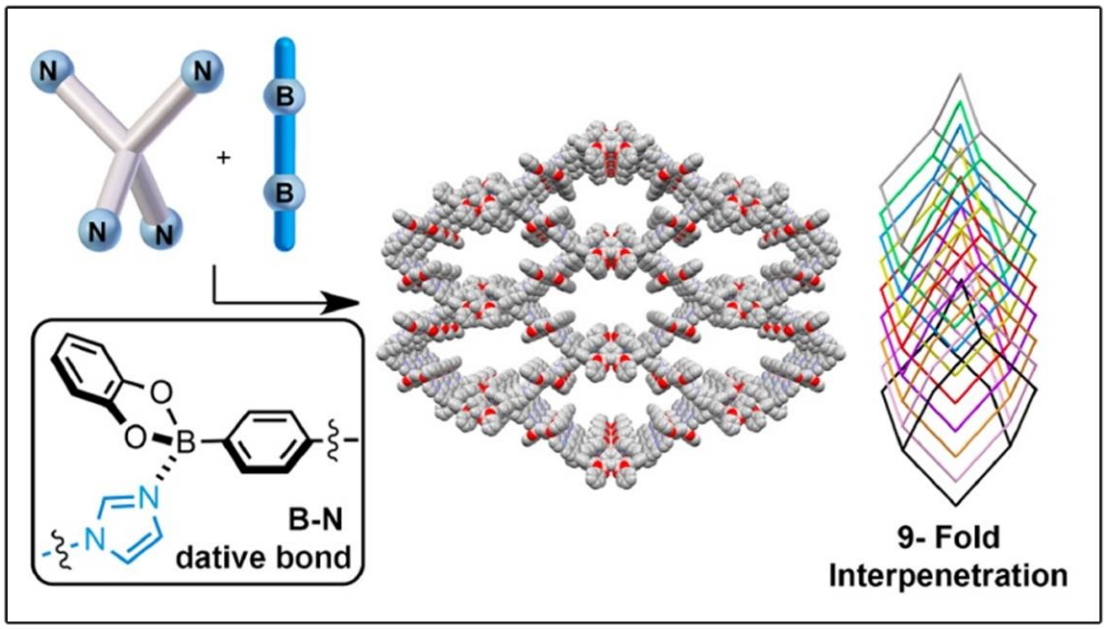
Şekil 2.12. Boronat ester **(1)** için sentetik sentez yolu (Soylemez ve ark., 2022)



Şekil 2.13. Üç koordinatlı boronat polimerleri PCL-B **(2)** ve PLLA-B **(3)** ve bunların karşılık gelen dört koordineli formları PCL-B←N **(2a,2b, 2c)** ve PLLA-B←N **(3a, 3b, 3c)** (Söylemez ve ark., 2022)

Stephens ve arkadaşları politopik N donor ligandları ve farklı poliboronik esterlerin uygun koşullardaki reaksiyonları sonucu bor-azot koordine kovalent bağ oluşturmaları sonucunda kristal ağlar elde etmişlerdir. Bu araştırmada elmasa çok yakın yapıların sentezlenmesini istediklerinden tetrahedral geometrik yapıdaki hedef bileşiklerin sentezini tercih etmişlerdir. Tetrahedral boronat esterin tercih edilmesi

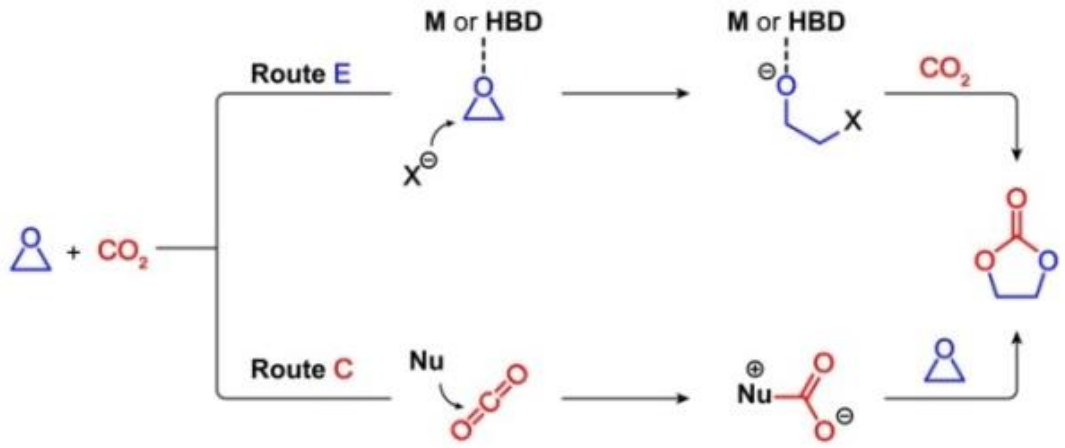
sonucunda tabaka yapısı elde edilirken, tetrahedral N donör ligandı için iki olasılık söz konusu olmuştur. Bunlardan birincisi doğrusal bir polimer ya da ikinci olarak elmas benzeri bir ağ gözlemlemişlerdir. Bor-Azot bağ yapısı (B←N) içsel esnekliğinin sık ve kuvvetli moleküller arası paketleme, iç içe geçmeyi desteklediğini ifade etmişlerdir. Amorf B←N ağlarının kolay ve ölçeklendirilebilir sentezi sayesinde kristal benzerlerine kıyasla açık ara büyük avantajlar oluşturduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca bunlara ek olarak kolay ısıtma-soğutma döngüleri yolu ile hidrolitik onarılması ihtimali de maddelerin önemli özellikleri arasında olduğu ayrıca vurgulanmıştır (Stephens ve ark., 2019).



Şekil 2.14. Poliboronik esterlerden üretilen ve B-N koordinasyon bağı içeren polimerler (Stephens ve ark., 2019)

Lu ve arkadaşları son dönemlerde yaptıkları bir çalışmada ılıman koşullar altında CO_2'nin katalitik dönüşümü için verimli iki işlevli organokatalizörlerin tasaerlanması ve bunlarının geliştirilmesi özellikle zor olduğunu ifade etmişlerdir. Bu çalışmada intramoleküler Lewis asit-baz aktif bölgelerinin sinerjistik mekanizmasından esinlenerek, seyreltik CO_2'nin epoksitlerle siklo-katılma reaksiyonu için çoklu aktif bölgeler içeren bir dizi iki işlevli çapraz bağlı epoksi reçine organokatalizörü bu amaç için rapor etmişlerdir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen organokatalizörler, çeşitli epoksitlerin ve CO_2'nin siklokatılma reaksiyonları için yüksek reaktivite ve ürün

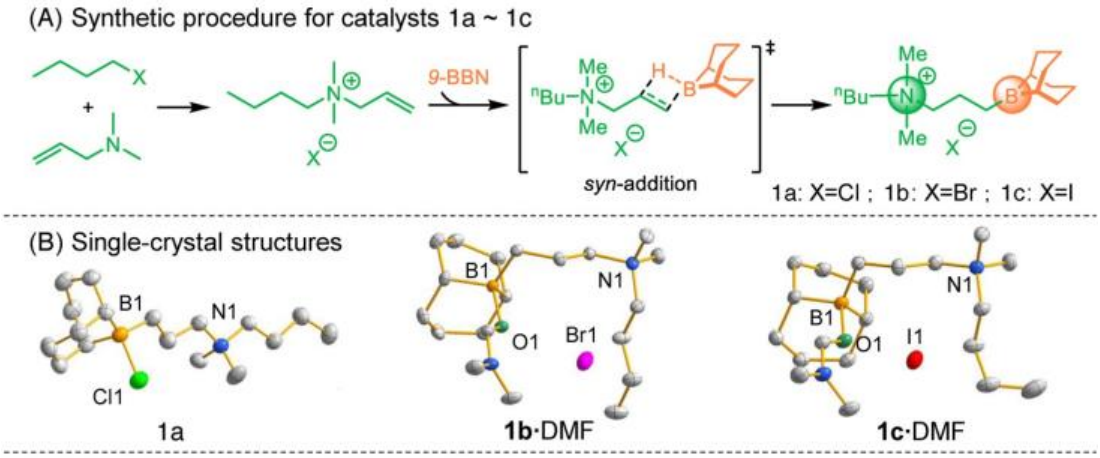
seçiciliği (10 örnek, >%99) sergilediğini ve şaşırtıcı bir şekilde herhangi yardımcı katalizörler olmadan epiklorohidrin (ECH) uygun ortam sıcaklığı ve basıncı (25 °C, 1.0 bar) altında dönüştürülebildiğini açıklamışlardır. ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, ^{19}F NMR ve in-situ IR çalışmaları, gelişmiş katalitik aktiviteden CO_2 ve epoksitlerin eş zamanlı ve verimli aktivasyonunun sorumlu olduğunu ifade etmişlerdir. Katalitik mekanizmanın tam olarak açıklanması durmunda, bu protokolun verimli ve çevre dostu metal içermeyen katalizörlerin geliştirilmesine katkıda bulunacağını açıklamışlardır (Lu ve ark., 2023).



Şekil 2.15. CO_2 ve epoksitlerin hlkalı karbonatlara dönüşmesi için farklı aktivasyon yolları (Lu ve ark., 2023)

Zhang ve arkadaşları ölçeklenebilir hazırlama, termostabilite ve geri dönüştürülebilirlik avantajları ile CO_2 ve epoksitlerin birleştirilmesi için bir dizi oldukça aktif organoboron katalizörü rapor etmişlerdir. Bu çalışma kapsamında sentezlenen metal içermeyen organokatalizörler, çok çeşitli halkalı karbonatlara (14 örnek) karşı yüksek reaktivite gösterdiğini ve 150 ^{o}C'ye kadar yüksek sıcaklıklara dayanabildiğini açıklamışlardır. % mol katalizör yüklemesi kullanan mevcut metal içermeyen katalitik sistemlerle karşılaştırıldığında, burada açıklanan katalizörün katalitik kapasitesi, yardımcı katalizörün varlığında bir maddenin varlığında üç büyüklük sırası (epoksit/kat. = 200000/1, mol oranı) artırılabildiğini açıklamışlardır. Bu özellik, metal içermeyen katalizörler ile son teknoloji metalik sistemler arasındaki boşluğu büyük ölçüde daraltığını da açıklamışlardır. Sunulan bu çalışma sonucunda kristal yapılar, yapı-performans ilişkileri, kinetik çalışmalar ve temel reaksiyon ara

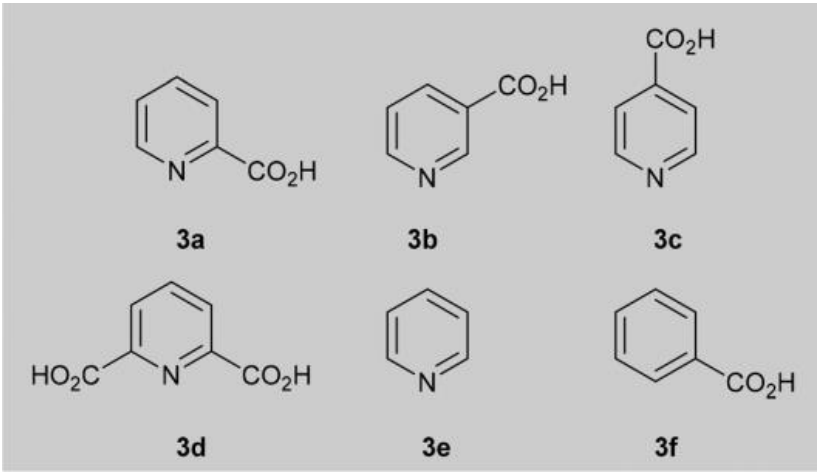
ürünleri üzerine yapılan araştırmalar temelinde molekül içi bir işbirliği mekanizması önerilmiş ve onaylanmıştır (Zhang ve ark., 2020).



Şekil 2.16. Sentezlenen organobor katalizörlerinin sentetik prosedürü ve tek kristal yapıları (Zhang ve ark., 2020)

Rostami ve arkadaşları doğal olarak oluşan 2-pikolinik asidin kullanıma hazır, toksik olmayan, ticari olarak temin edilebilen, uygun maliyetli ve sürdürülebilir bir hidrojen bağı donörü (HBD) katalizörü olduğu ve halkalı karbonatlar hazırlamak için hem terminal hem de iç epoksitlere CO_2'nin siklo-katılma için uygun bir katalizör olduğunu açıklamışlardır. 2-pikolinik asit/n-Bu4NI ikili sisteminin katalitik yeteneği, substrat olarak dâhili di-ikame edilmiş epoksitlere CO_2 eklenmesini indüklemek için kullanıldığında bu özelliğinin fark edildiğini ifade etmişlerdir. Bu katalitik sistemin CO_2'nin dâhili epoksitlere doğal kaynaklı hidrojen bağı donörü katalize siklo ilavesinin nadir bir örneği olduğunu açıklamışladır. Ayrıca, bu katalitik sistemin pratikliğini vurgulamak için 2-pikolinik asidin önemli bir reaktivite kaybı olmadan 5 defaya kadar yeniden kullanıldığı ve sadece mol olarak %1 katalizör yüklemesi ile ölçek büyütme reaksiyonunun gerçekleştirildiği katalizör yeniden kullanılabilirlik deneyi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonunda, yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları, başlık reaksiyonunda kullanılan farklı piridin karboksilik asit katalizörleri için reaksiyon engellerini sağladığını ve uygun bir hidrojen bağı verici katalizör bulmanın asidik güç ile katalitik aktivite arasındaki etkileşime bağlı olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Bununla birlikte, yeşil koşullar altında daha sterik olarak sıkışık halkalı karbonatlara erişmek için, başlık reaksiyonunda doğal kaynaklı

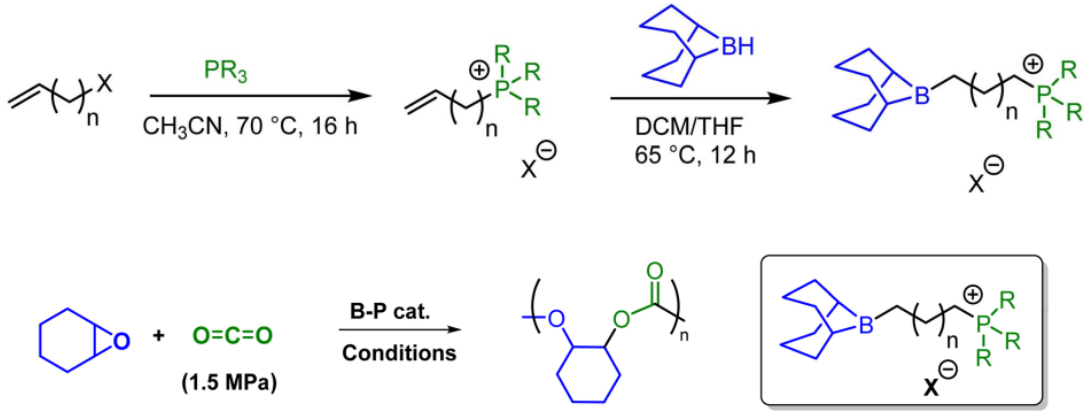
HBD'lerden yararlanmak için daha fazla araştırmaya ihtiyaç olduğunu ifade etmişlerdir (Rostami ve ark., 2022).



Şekil 2.17. Bu çalışmada halkalı organik karbonatların sentezi için kullanılan katalizörler (Rostami ve ark., 2022)

Sengoden ve arkadaşları son yıllarda, halkalı veya polimerik karbonatlar elde etmek üzere CO_2 ve epoksitlerin birleştirme reaksiyonlarını katalize etmek için yeni metal içermeyen organokatalizörlerin keşfedilmesinde yoğun araştırma faaliyetlerinin olduğunu açıklamışlardır. Bu doğrultuda, burada CO_2 ve epoksitlerin birleştirme reaksiyonlarını katalize etmek için bir dizi boron-fosfonyum organokatalizörü tasarlayıp sentezlemişlerdir. Bu organofosfonyum katalizörlerini, arka arkaya Menschutkin ve hidroborasyon reaksiyonlarını içeren iki aşamalı bir protokol izlenerek yüksek verimlerde sentezlemişlerdir. Bu organokatalizörlerin saflığı, ^{1}H, ^{13}C ve ^{31}P NMR gibi spektroskopik tekniklerle ve moleküler yapıları, tek kristal X-ışını kırınım çalışmaları ile doğrulanmıştır. Ayrıca, bu çalışmada iki işlevli organoboron-fosfonyum katalizörlerinin, analog amonyum katalizörlerine kıyasla nispeten çok daha az higroskopik olduğunu ifade etmişlerdir. Bu fosfonyum organokatalizörlerin, >%99 polimer seçiciliği ve karbonat bağları olan polikarbonatlar sağlamak için CO_2 ve sikloheksen oksit veya vinil sikloheksen oksitin kopolimerizasyonunu katalize ettiğini göstermişlerdir. Alisiklik epoksitlere kıyasla siklokatılma oluşumuna karşı daha düşük enerji bariyerine sahip olan PO gibi alifatik epoksitlerin birleştirme reaksiyonları, tercihen iyi verimlerde halkalı karbonatlar sağladığını açıklamışlardır. Buradaki organoboron-fosfonyum katalizörlerinin su gibi zincir transfer maddelerine duyarlı oldukları ve bu nedenle varlığında etkisiz hale geldikleri gösterilmiştir. Ayrıca, suyun

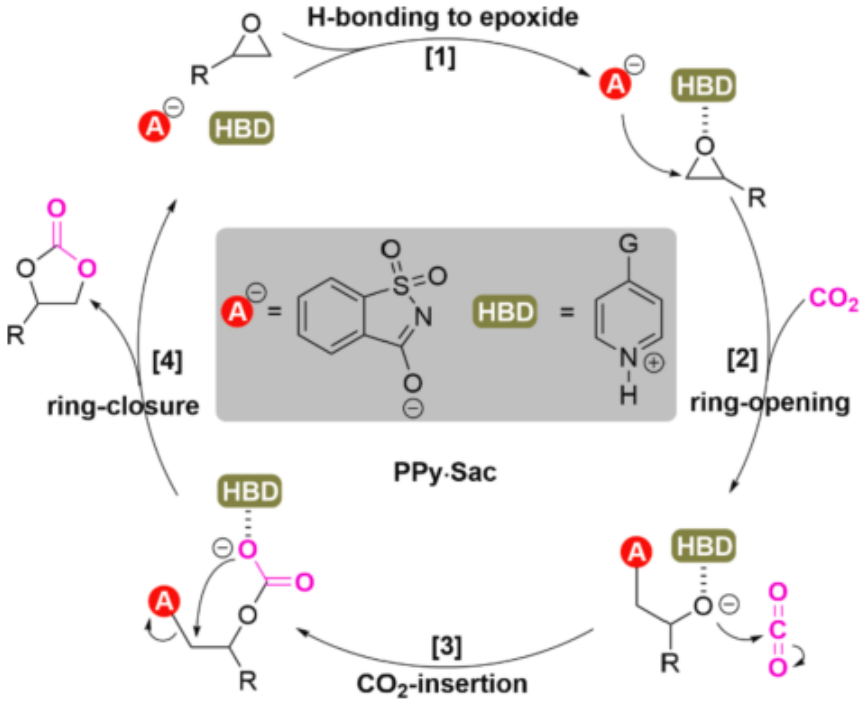
zincir transfer maddesi dioller için bir öncü olarak hizmet ettiği bu dönüşümler için metal temelli katalizörler için gözlemlenenin tam tersi olduğunu açıklamışlardır (Sengoden ve ark., 2022).



Şekil 2.18. İki işlevli organobor katalizörlerinin sentezi ve CO_2 dönüşümünde kullanımı (Sengoden ve ark., 2022)

Tong ve arkadaşları CO_2'nin epoksitlere siklo-katılma reaksiyonu, karbon dioksitin değerlendirilmesinde ticari olarak geçerli olan birkaç kimyasal işlemden biri olduğunu açıklamışlardır. Bu tür çalışmalarda üretilen halkalı karbonatların, lityum pillerin elektrolitlerinde değerli olduğunu ancak katalitik CO_2'nin epoksitlere siklokatılma reaksiyonlarında kokatalizör olarak halojenür anyonu tekel oluşturduğunu açıklamışlardır. Bu amaçla, yapılan işlemin donanım korozyonunda zararlı halojenürün, elektrolitlerdeki zararlı halojenürün ve çevresel yük olarak atık halojenürün önlenmesi için, CO_2'nin epoksitlere siklokatılma reaksiyonlarında halojensiz kataliz oldukça arzu edilir bir durum olabileceğini ifade etmişlerdir. Bu nedenle sunulan bu çalışmada halid içermeyen katalitik platformun tasarımında, PPy·Sac **(3)** ile örneklenen iyonik çift piridinyum sakarinatta gıda tatlandırıcı sakarin ve güçlü piridin bazının ikili eklentilerini organokatalizör olarak önermişlerdir. Bu çalışmada epiklorohidrinin 40 ºC, 0.1 MPa ılımlı koşullarda, %10 mol katalizör **(3)** yüklemesi ile 24 saatte CO_2'nin epoksitlere siklokatılma reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Bununla birlikte, glisidil eterler, alkil epoksitler ve stiren oksit dâhil terminal epoksitler, mükemmel verimlere (%80 ila 90'a kadar) karşılık gelen halkalı karbonatlara dönüştürülmüştür. Heksen ve stilbenin iç epoksitleri bu ılımlı koşullar altında aktif olmadığı görülmüştür. Sakarinat anyonunun hem halka açılmasını başlatmada epokside nükleofilik saldırıda hem de halka kapanmasında iyi

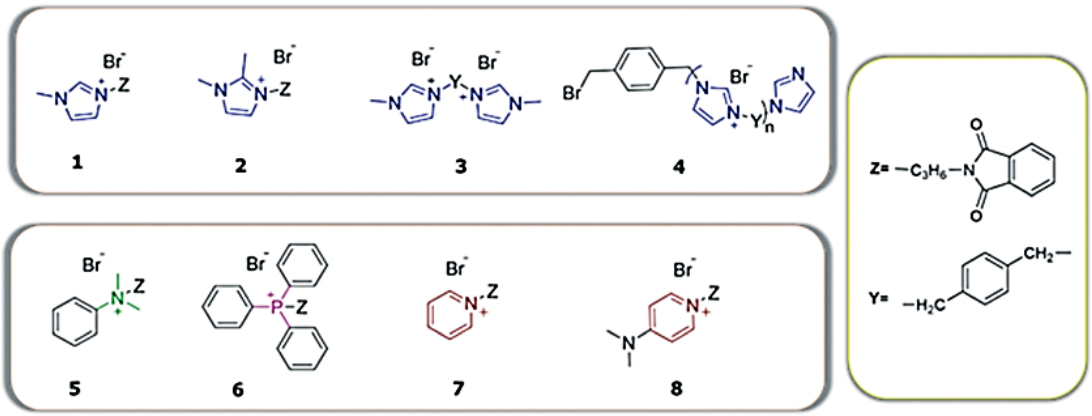
ayrılan grup olarak kokatalizdeki kilit rol oynadığı açıklanmıştır. Halojenür anyonlarının nükleofilik kataliz ve ikame reaksiyonlarındaki geniş uygulaması göz önüne alındığında, uygun nükleofilikliğe ve nükleofugaliteye sahip anyonların çeşitlilik tasarımı, pratik katalizde faydalı olacağıda belirtilmiştir (Tong ve ark., 2022).



Şekil 2.19. PPy·Sac **(3)** katalizörün yapısı ve karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüşüm mekanizmasındaki rolü (Tong ve ark., 2022)

Eftaiha ve arkadaşları CO_2 fiksasyonu, nihai olarak ticari ürünleri piyasaya sürmek amacıyla bilim adamlarının, paydaşların ve devlet kurumlarının dikkatini çeken önemli bir araştırma teması olduğunu ifade etmişlerdir. Burada, bir dizi mono-, bi-fonksiyonel ve polimerik imidazolyum temelli katalizörler sentezlenmiş ve ılımlı reaksiyon koşulları altında epoksitler ve 1 bar CO_2 kullanılarak halkalı karbonatların (CC'ler) üretimi için kullanıldığını açıklamışlardır. Ek olarak, amonyum, fosfonyum ve piridinyum olmak üzere üç onyum tuzu sentezlenmiş ve termal gravimetrik analizle (TGA) birlikte $^{1}H/^{13}C$ nükleer manyetik rezonans (NMR) ve zayıflatılmış toplam yansıma-Fourier dönüşümü kızılötesi (ATR-FTIR), yüksek çözünürlüklü kütle spektrometrisi (HRMS) ve element analizi (EA) teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Araştırılan tüm organokatalizörler, ham reaksiyondan izole edilen ve spektroskopik olarak tanımlanan neredeyse kantitatif CC dönüşümleri gösterdiğini

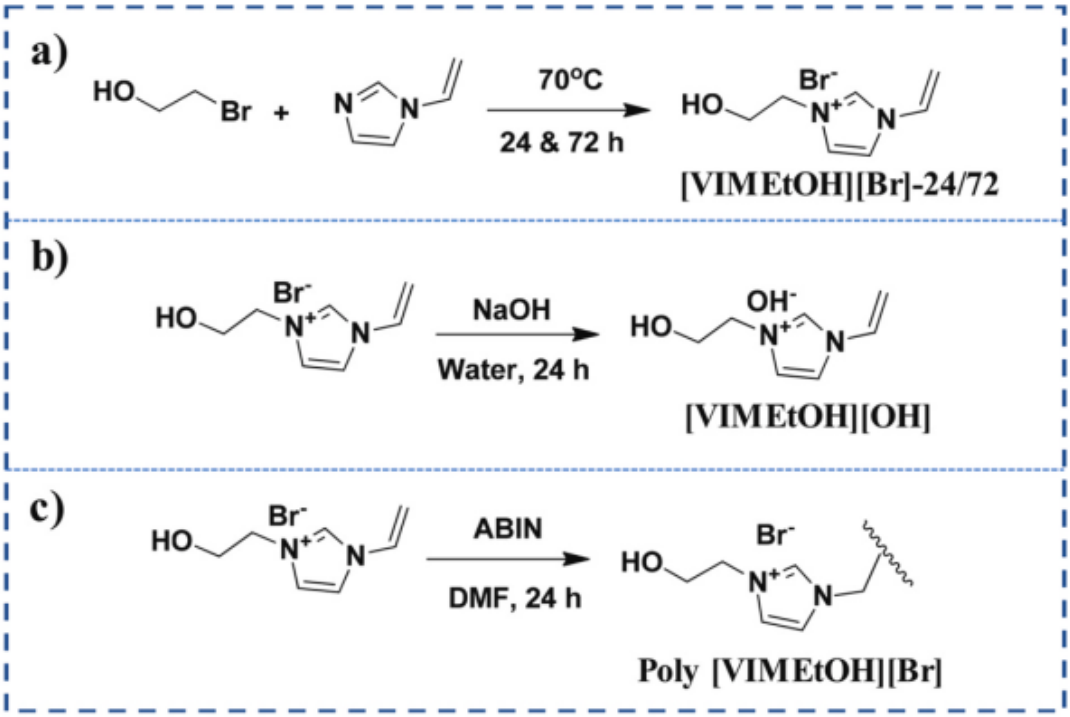
açıklamışlardır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) hesaplamaları, yukarıda bahsedilen onyum tuzlarının, onyum merkezlerinin epoksidin oksijen atomu ile elektrostatik etkileşimi ile başlayan siklokatılma reaksiyonu için aynı ayrıntılı mekanizmayı izlediğini ortaya çıkarmıştır. Diğer taraftan, imidazolyum çekirdeği durumunda bile asidik C_2 protonu, epoksit aktivasyonunda halka açma adımından daha ana bir rol oynadığını açıklamışlardır (Eftaiha ve ark., 2022).



Şekil 2.20. Bu çalışmada kullanılan birkaç organokatalizörün **(1-8)** kimyasal yapısı (Eftaiha ve ark., 2022)

Mujmule ve Kim sundukları çalışmada CO_2 seviyelerindeki son artışın çevre üzerinde kapsamlı bir etkisi olduğunu; bu nedenle, katma değerli ürünlere kimyasal CO_2 fiksasyonu için etkili bir katalizör arayışının devam ettiğini açıklamışlardır. Bu çalışma, tek kapta sentezlenmiş üç fonksiyonlu imidazolyum bromür iyonik sıvı kullanılarak solvent, metal ve katkı maddeleri olmaksızın CO_2'nin halkalı karbonatlara kimyasal olarak sabitlenmesine yönelik basit bir yaklaşım göstermektiğini açıklamışlardır. Burada sentezlenen üç fonksiyonlu imidazolyum temelli iyonik sıvının CO_2'nin halkalı karbonatlara kimyasal fiksasyonunun ve bunların fizikokimyasal özelliklerinin kapsamlı araştırılması için kullanılmıştır. [VIMEtOH][Br] iyonik sıvı durumunda, reaksiyon sisteminde zamana bağlı sentez çözünmesi sergilemiştir. Bu çalışma, [VIMEtOH][Br]-72 iyonik sıvısının reaksiyon sisteminde çözünmediğini açıklamışlardır. N-vinil (-C– –C–N), imidazolyumun asidik protonu (-C(2)-H) ve hidroksil (-OH) gibi iyonik sıvılarda fonksiyonel grupların varlığının katalitik verim üzerindeki etkisi bromür anyonu ve reaksiyon koşulları sistematik olarak araştırılmıştır. CO_2 dönüşümü için, kokatalizör, çözücü ve metal olmadan [VIMEtOH [Br]-72 katalizörüne (120 ^oC, 2 MPa, 2 saat) göre mükemmel bir

propilen karbonat seçiciliğiyle (≥%99) propilen oksidin %99,6 dönüşümü gözlenmiştir. Ayrıca, mükemmel bir epoksit substrat kapsamı gösterdiğini ve tüm reaksiyonlar, endüstriyel kullanım için potansiyel beklentiler olan gram ölçeğinde gerçekleştirildiğini açıklamışlardır (Mujmule ve Kim, 2022).

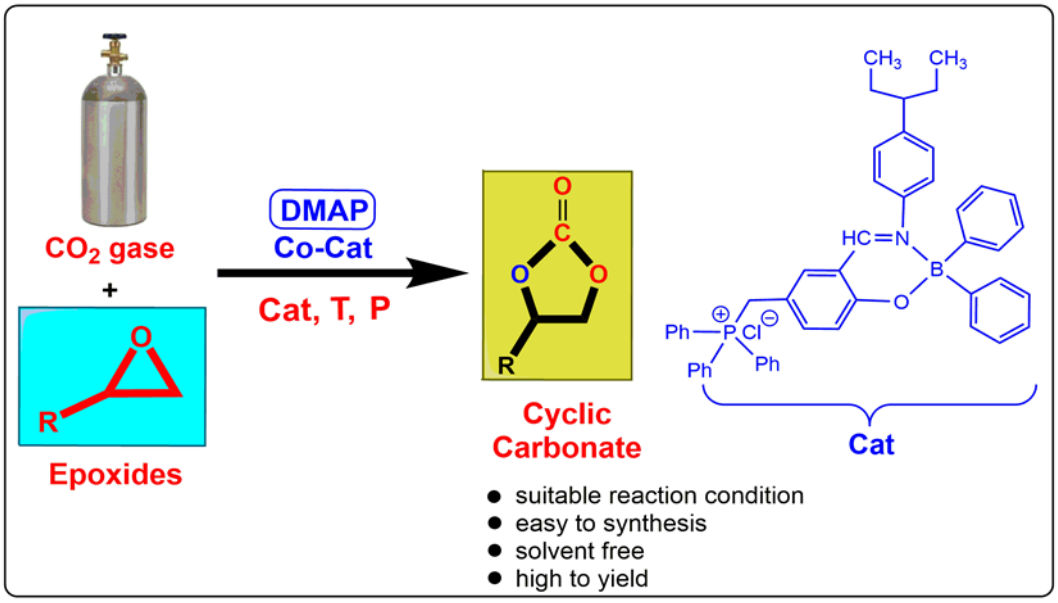


Şekil 2.21. Bu çalışmada CO_2 dönüşümü için tasarlanan imidazolyum iyonik sıvılarının sentezi (Mujmule ve Kim, 2022)

Guo ve arkadaşları sundukları derleme çalışmasında hızla gelişen organokatalizör ile katalizlenmiş halkalı karbonat sentezleri alanına odaklanmışlardır. Genel olarak, halkalı karbonatların önemini ortaya koyan karbon yakalama ve kullanımı ile ilgili çalışmalara odaklanmışlardır. Halkalı karbonat sentezi için çeşitli mekanizmalar daha sonra, her bir mekanizmanın göreli ve mutlak stereokimyasal sonuçlarına ve bunun diğer fiziksel organik kimya teknikleriyle birleştirilerek üç ana mekanik sınıf (epoksit aktivasyonu; karbondioksit aktivasyonu ve ikili aktivasyon) arasında ayrım yapmak için nasıl kullanılabileceğine odaklanılarak tartışılmıştır. Her katalizör sistemi için, etki mekanizması, incelemenin başında tanıtılan mekanizmalara atıfta bulunularak tartışmış ve ideal sıcaklık, basınç ve katalizör yüklemesi gibi temel parametreler, substrat kapsamı ve verimleri hakkındaki bilgilerle birlikte verilmiştir. Bu reaksiyondaki katalizörleri karşılaştırmak için devir sıklığı ve devir sayısı

kullanımının sınırlamalarına odaklanılmış ve yeni katalizörleri bildirirken daha geniş bir yeşil ölçüm yelpazesi kullanmasını sağlamıştır. Son olarak, biyokütleden türetilmiş epoksitlerin kullanımı, saf olmayan karbondioksit kullanımı ve laboratuvardan gerçek dünya uygulamalarına yeni ve mevcut yüksek derecede aktif katalizörler geliştirme ihtiyacı gibi gelecekteki zorluklara odaklanılması gerektiğini ifade etmişlerdir (Gao ve ark., 2021).

Kilic ve arkadaşları çalışmalarında üç nötral ve üç iyonik yapıdaki bor içeren organokatalizör sentezlemişlerdir. Yeni sentezlenen tüm salen ligandları ve bunların boron-fenil türevleri, NMR (^{1}H, ^{13}C, ^{31}P ve ^{11}B) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, TGA-DTA, LC-MS spektroskopisi elementel analiz ve erime noktası ile karakterize edilmiştir. Tam karakterizasyonun ardından, bu yeni salen ligandlarının ve bunların boron-fenil türevlerinin spektroskopik özelliklerinin incelenmesi ayrıntılı olarak yapılmıştır. Daha sonra nötral bor [$(L_{1\text{-}3})BPh_2$] ve karşılık gelen katyonik yüklü bor [$(L_{1a\text{-}3a})BPh_2$] kompleksleri katalizör olarak değerlendirilmiş ve uygun koşullar altında (1,6 MPa CO_2, 100 °C, 2 saat) halkalı karbonatlar elde etmek için CO_2 ve epoksitlerin bağlanması için organik solvent olmadan iyi katalitik aktivite gösterdiğini açıklamışlardır. Katyonik yüklü bor katalizörlerinin salen ligandlarına bağlı trifenilfosfonyum grubunun katalitik aktivite üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu açıkça görülmüştür. Araştırılan katalizörler arasında katyonik yüklü bor kompleksi [$L_{2a}BPh_2$] ve DMAP, ECHC elde etmek için CO_2 ve ECH'nin birleştirilmesi için en iyi katalitik aktiviteyi (%96.4) ve seçiciliği (%99.9) göstermiştir (Kilic ve ark., 2019).



Şekil 2.22. CO_2 dönüşümü için tasarlanan nörtal ve iyonik bor katalizörler (Kilic ve ark., 2019)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Dean-Stark sistemi, farklı hacimlerdeki reaksiyon balonları, geri soğutucu sistemleri, damlatma hunisi, ayırma hunisi, erlenmayer, kılcal borular, beherler, büretler, evaporatür.
- Sıcaklığı ayarlanabilir manyetik karıştırıcılar, farklı boyutlardaki manyetik balıklar.
- Soğutucular
- Sıcaklık ölçücü aletler -10 ile 300 ^{o}C arası ölçümlerini gösteren dijital termometre.
- Termostat, ısıtıcılı mantolar.
- Otomatik pipetler, pipet uçları.
- Erime Noktası için kılcal tüpler
- FT-IR spektroskopisi için ATR ünitesi
- UV-Vis spektroskopisi quartz küvetler.
- Reaksiyonların takibi için TLC kâğıtları
- Dijital terazi
- Karıştırıcı cam çubuklar
- Isıtıcılar
- Farklı çalışmalarda kullanılmak üzere tasarlanmış çeker ocak
- Katalitik çalışmalar için sıcaklık ve basınç ayarlanabilir reaktör

3.1.2. Kullanılan Kimyasallar

- 4-Formilfenilboronik asit
- 3,5-di-tert-bütilkatekol
- 3,5-diizopropilkatekol

- (R)-(-)-1-Sikloheksiletilamin
- (S)-3-metoksi-α-metilbenzilamin
- (R)-(+)-α-metilbenzilamin
- (R)-(+)-α-etilbenzilamin
- Formik asit
- Etanol
- Saf su
- Asetik asit
- Metanol
- Hegzan
- Kloroform
- Aseto nitril
- Kullanılan kimyasal maddelerin tamamı ticari olarak sunulan çeşitli Sigma-Merck, Aldrich ve Fluka firmalarından satın alınmıştır ve aksi bir durum belirtilmedikçe herhangi bir kimyasal işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.
- Yüksek saflıkta (%99,99) CO_2 gazı Habaş Endüstriyel ve Medikal Gazlar İstihsal Sanayi A.Ş.'den satın alınmıştır.
- İnce tabaka kromatografisi (TLC) Merck 0.2 mm silika jel 60 F254 analitik alüminyum plakalar vasıtasıyla yapıldı ve hedef noktalar UV ışığı yöntemiyle gösterildi.

3.1.3.Kullanılan Cihazlar

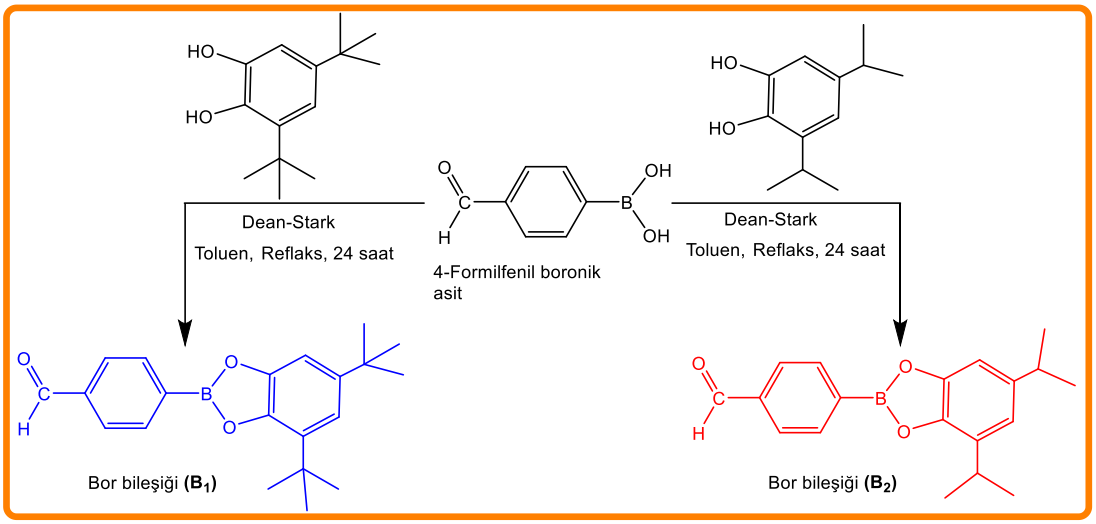
- **^{1}H NMR:** Agilent Technologies 400 MHz NMR Spektroskopisi
- **^{13}C NMR:** Agilent Technologies 100 MHz NMR Spektroskopisi
- **^{11}B NMR:** Agilent Technologies 128.4 MHz NMR Spektroskopisi
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Emler Lambda 25 UV-Vis Spektroskopisi.
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum RXI FT-IR Spektroskopisi.
- **Etüv:** Nüve F N 500, Safety Termostat.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific Melting Point Apparatus.
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO ölçüm cihazı

- **Hassas Terazi:** Sartorius BP 110 S.
- **Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS):** Shimadzu LC-MS 8040 model Kütle Spektrometresi
- **Rotary Evaporator:** BuchiRotavapor-Waterbath R-114.
- **Reaktör:** PARR 4591 25 mL paslanmaz çelik yüksek basınçlı reaktör
- **Gaz Kromatografisi:** FID dedektöründen oluşan Agilent 7820A model GC sistemi

3.2. Yöntem

3.2.1. Bor bileşiklerinin sentezi (B_1 ve B_2)

Bu çalışma kapsamında sentezlenen bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** daha önce yayınlanmış ilgili kaynaklarda verilen bazı reaksiyon koşulları ve mol oranları değiştirilerek yüksek verimlerde sentezi gerçekleştirildi (Luisier ve ark., 2016: Kilic ve ark., 2022). Bu hedef bileşiklerin sentezi için 4-Formilfenilboronik asit (10.0 mmol, 1.50 g) ile 3,5-di-tert-bütilkatekol (10.0 mmol, 2.22 g) **(B_1)** için ve 3,5-diizopropilkatekol (10.0 mmol, 1.94 g) **(B_2)** için 40 mL kuru toluen çözücüsü varlığın ve reaksiyon boyunca oluşan suyun ortamdan uzaklaştırılması için 100 mL'lik bir Dean-Stark sisteminde, sırasıyla 24 saat süreyle geri soğutucu altında gerçekleştirildi. Reaksiyonların tam olarak sonlandığını anlamak için reaksiyonların takibi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile gerçekleştirildi. Her iki reaksiyonun tamamlandığı anlaşıldıktan sonra çözücülerin fazlası rotary evaporatör ile uzaklaştırıldı. Elde edilen hedef bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** 3-4 kez n-hekzan ile yıkandı. Daha sonra bu tez çalışması kapsamında sentezlenen bor bileşiklerinin **(B_1** ve **B_2)** saf olarak olarak elde edilmesi için CH_2Cl_2/C_2H_5OH (2:3-V:V) içerisinde yeniden kristallendirildi. Elde edilen beyaz renkli kristaller en son işlemde vakumlu desikatörde kurutuldu. Daha sonra saf olarak elde edilen kristal haldeki beyaz renkli hedef bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** spektroskopik ve katalitik uygulamalarda kullanılmak üzere uygun koşullar altında saklandı.



Şekil 3.1. Bor bileşiklerinin **(B_1** ve **B_2)** sentez şeması

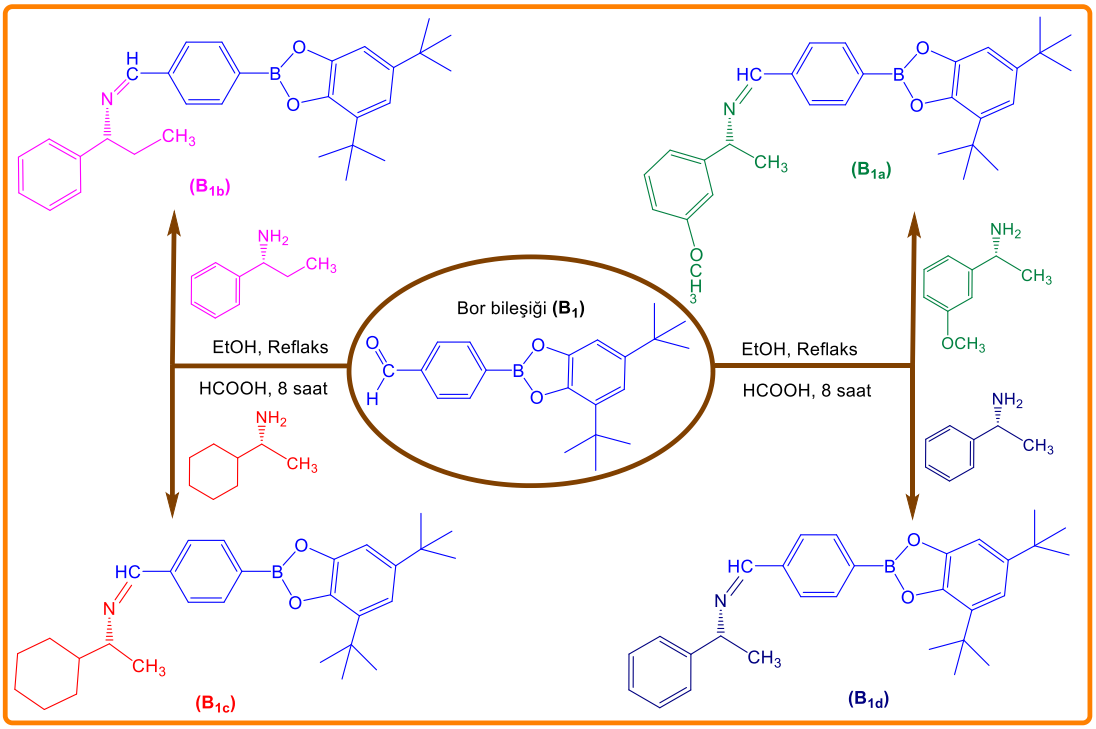
***(B_1)*:** Verim (%): 82, E.N. = 127 °C, Elementel Analizi ($C_{21}H_{15}BO_3$ için hesaplanmıştır) (M.A: 336.24 g/mol) (%): C, 75.02; H, 7.49. Bulunan: C, 74.98; H, 7.47. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3061 υ(Ar-CH), 2961-2828 υ(Alif-CH), 1710 υ(C=O), 1519-1416 υ(C=C), 1361 υ(B-O), 1099 υ(C-O) ve 1050 υ(B-C). LC-MS/MS (ESI^+ Taraması): m/z = 336.24 $[M]^+$ ve 337.25 $[M+1]^+$. ^{1}H-NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 10.09 (s, 1H, -C*H*O), 8.24 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.97 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.10 (s, 2H, Ar-C*H*), 1.49 (s, 9H, C-(CH_3)$_3$) ve 1.34 (s, 9H, C-(CH_3)$_3$). ^{13}C-NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 197.32 (*C*=O), 148.29, 146.22, 143.94, 138.61, 135.32, 129.08, 116.90, ve 107.76 (Ar-*C*H), 35.02 ve 34.48 (*C*-$(CH_3)_3$), 31.76 ve 29.81 (C-(*C*H_3)$_3$). ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 192.5 MHz, 23 °C, δ ppm): 31.90. UV-Vis (λ_{max}/(nm)): 206, 245 ve 285 (CH_3CN); 208, 223, 257 ve 286 (C_2H_5OH).

***(B_2)*:** Verim (%): 88, E.N. = 127 °C, Elementel Analizi ($C_{19}H_{21}BO_3$ için hesaplanmıştır) (M.A: 308.18 g/mol) (%): C, 74.05; H, 6.87. Bulunan: C, 74.02; H, 6.85. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3035 υ(Ar-CH), 2957-2871 υ(Alif-CH), 1709 υ(C=O), 1510-1434 υ(C=C), 1336 υ(B-O), 1186 υ(C-O) ve 1066 υ(B-C). LC-MS/MS (ESI^+ Taraması): m/z = 305.18 $[M]^+$ ve 309.18 $[M+1]^+$. ^{1}H-NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 10.09 (s, 1H, -C*H*O), 8.24 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.96 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.04 (s, 1H, Ar-C*H*), 6.86 (s, 1H, Ar-C*H*), 3.35-3.28 (m, 1H, C*H*-$(CH_3)_2$), 2.98-2.91 (m, 1H, C*H*-$(CH_3)_2$), 1.37 (d, 6H, *J* = 8.0 Hz, CH-(CH_3)$_2$) ve 1.26 (d, 6H, *J* = 8.0 Hz, CH-(CH_3)$_2$). ^{13}C-NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 192.43 (*C*=O), 148.11,

144.37, 138.60, 135.36, 133.26, 129.07, 118.87, 116.26, 110.49, ve 107.81 (Ar-*C*H), 34.32 ve 29.09 (*C*H-(CH_3)$_2$), 24.42 ve 22.54 (CH-(*C*H_3)$_2$). ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 192.5 MHz, 23 ^oC, δ ppm): 32.40. UV-Vis (λ_{max}/(nm)): 207, 249 ve 286 (CH_3CN); 208, 224, 256 ve 286 (C_2H_5OH).

3.2.2. Kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin sentezi (B_{1a-1d})

Bu tez çalışması kapsamında sentezi hedeflenen kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin sentezi **(B_{1a-1d})** sentezi için daha önceki aşamada sentezlenen bor bileşiğinden **(B_1)** (0.30 g, 0.89 mmol) alınarak 100 ml'lik reaksiyon konuldu. Daha sonra bunun üzerine 40 ml mutlak etil alkol ilave edilerek komojen bir şekilde çözünmesi sağlandı. Daha sonra ayrı ayrı hazırlanan her bir reaksiyon balonuna sırasıyla (S)-3-Metoksi-α-metilbenzilamin (0.14 g, 0.89 mmol) **(B_{1a})** için, (R)-(+)-α-Etilbenzilamin (0.12 g, 0.89 mmol) **(B_{1b})** için, (R)-(-)-1-Siklohekziletilamin (0.12 g, 0.89 mmol) **(B_{1c})** için ve (R)-(+)-α-metilbenzilamin (0.11 g, 0.89 mmol) **(B_{1d})** için reaksiyon balonlarına yavaş yavaş eklendi. Reaksiyonların daha yüksek bir verimde sonuçlanması için herbir reaksiyon balonuna katalizör olarak iki damla formik asit (HCOOH) eklendi (Kilic ve ark., 2020) ve reaksiyonlar 8 saat boyunca geri soğutucu altında sürekli karıştırılarak reaksiyona girmleri sağlandı. Reaksiyonların tam olarak sonlandığını anlamak için reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile gerçekleştirildi. Tüm reaksiyonların tamamlandığı anlaşıldıktan sonra çözücünün fazlası rotary evaporatör ile ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen hedef kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan **(B_{1a-1d})** bileşikleri 3-4 kez n-hekzan ile yıkandı. Daha sonra bu tez çalışması kapsamında sentezlenen kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan **(B_{1a-1d})** bileşikleri saf olarak olarak elde etmek için $CHCl_3$/CH_3OH (2:3-V:V) içerisinde yeniden kristallendirildi. Elde edilen farklı renklerdeki kristaller en son işlemde vakumlu desikatörde kurutuldu. Daha sonra saf olarak elde edilen kristal haldeki kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan **(B_{1a-1d})** bileşikleri spektroskopik ve katalitik uygulamalarda kullanılmak üzere uygun koşullar altında saklandı.



Şekil 3.2. Kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan **(B_{1a-1d})** bileşiklerinin sentez şeması

(B_{1a}): Verim (%): 78, E.N. = 103 °C, Elementel Analizi ($C_{30}H_{36}BNO_3$ için hesaplanmıştır) (M.A: 469.43 g/mol) (%): C, 76.76; H, 7.73; N, 2.98. Bulunan: C, 76.72; H, 7.71; N, 3.05. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3058 υ(Ar-CH), 2952-2836 υ(Alif-CH), 1656 υ(C=N), 1591-1482 υ(C=C), 1359 υ(B-O), 1070 υ(C-O) ve 1045 υ(B-C). LC-MS/MS (ESI^+ Taraması): m/z = 469.43 $[M]^+$ ve 470.44 $[M+1]^+$. ^{1}H-NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 9.81 (s, 1H, -*H*C=N), 7.40 (s, 1H, Ar-C*H*), 8.10 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.87 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.07 (s, 1H, Ar-C*H*), 7.02 (s, 1H, Ar-C*H*), 6.87 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 6.79 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 4.57-4.52 (q, 1H, C*H*-CH_3), 3.81 (s, 3H, -OC*H*$_3$), 1.60 (d, 3H, *J* = 8.0 Hz, CH-C*H*$_3$), 1.49 (s, 9H, C-(C*H*$_3$)$_3$) ve 1.34 (s, 9H, C-(C*H*$_3$)$_3$). ^{13}C-NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 159.93 (*C*=N), 148.39, 146.59, 145.81, 139.33, 134.97, 130.02, 129.42, 127.89, 119.01, 118.53, 116.57, 113.98, 112.44, 112.18 ve 107.59 (Ar-*C*H), 69.77 (*C*H-CH_3), 55.19 (O-*C*H$_3$), 34.97 ve 34.46 (*C*-$(CH_3)_3$), 31.77 ve 29.81 (C-(*C*H$_3$)$_3$) ve 24.74 (CH-*C*H$_3$). ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 192.5 MHz, 23 °C, δ ppm): 34.13. UV-Vis (λ_{max}/(nm)): 207, 257, and 281 (CH_3CN); 208, 259, ve 300 (C_2H_5OH).

(B_{1b}): Verim (%): 80, E.N. = 114 ^{o}C, Elementel Analizi ($C_{30}H_{36}BNO_2$ için hesaplanmıştır) (M.A: 453.43 g/mol) (%): C, 79.47; H, 8.00; N, 3.09. Bulunan: C, 79.44; H, 7.97; N, 3.13. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3062 ve 3031 υ(Ar-CH), 2955-2868 υ(Aliph-CH), 1654 υ(C=N), 1593-1481 υ(C=C), 1360 υ(B-O), 1069 υ(C-O) ve 1029 υ(B-C). LC-MS/MS (ESI^+ Taraması): m/z = 453.43 $[M]^+$ ve 454.43 $[M+1]^+$. ^{1}H-NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 8.38 (s, 1H, -*H*C=N), 8.10 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.87 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.44 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.39-7.30 (m, 3H, Ar-C*H*), 7.21 (s, 1H, Ar-C*H*), 7.08 (s, 1H, Ar-C*H*), 4.21 (t, 1H, *J* = 6.0 Hz, -C*H*-CH_2-CH_3), 2.01-1.94 (m, 2H, -CH-C*H*$_2$-CH_3), 1.50 (s, 9H, C-(C*H*$_3$)$_3$), 1.34 (s, 9H, C-(C*H*$_3$)$_3$) ve 0.89 (t, 3H, *J* = 8.0 Hz, -CH-CH_2-C*H*$_3$). ^{13}C-NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 159.65 (*C*=N), 148.39, 145.83, 144.17, 139.37, 134.98, 128.38, 127.90, 127.06, 126.90, 116.58, ve 107.61 (Ar-*C*H), 61.09 (*C*H-CH_2-CH_3), 34.98 ve 34.46 (*C*-$(CH_3)_3$), 31.77 ve 29.82 (C-(*C*H$_3$)$_3$), 31.54 (CH-*C*H$_2$-CH_3) ve 11.10 (CH-CH_2-*C*H$_3$). ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 192.5 MHz, 23 ^{o}C, δ ppm): 33.46. UV-Vis (λ_{max}/(nm)): 207, 259, 285, 365 ve 462 (CH_3CN); 212, 259, 382 ve 474 (C_2H_5OH).

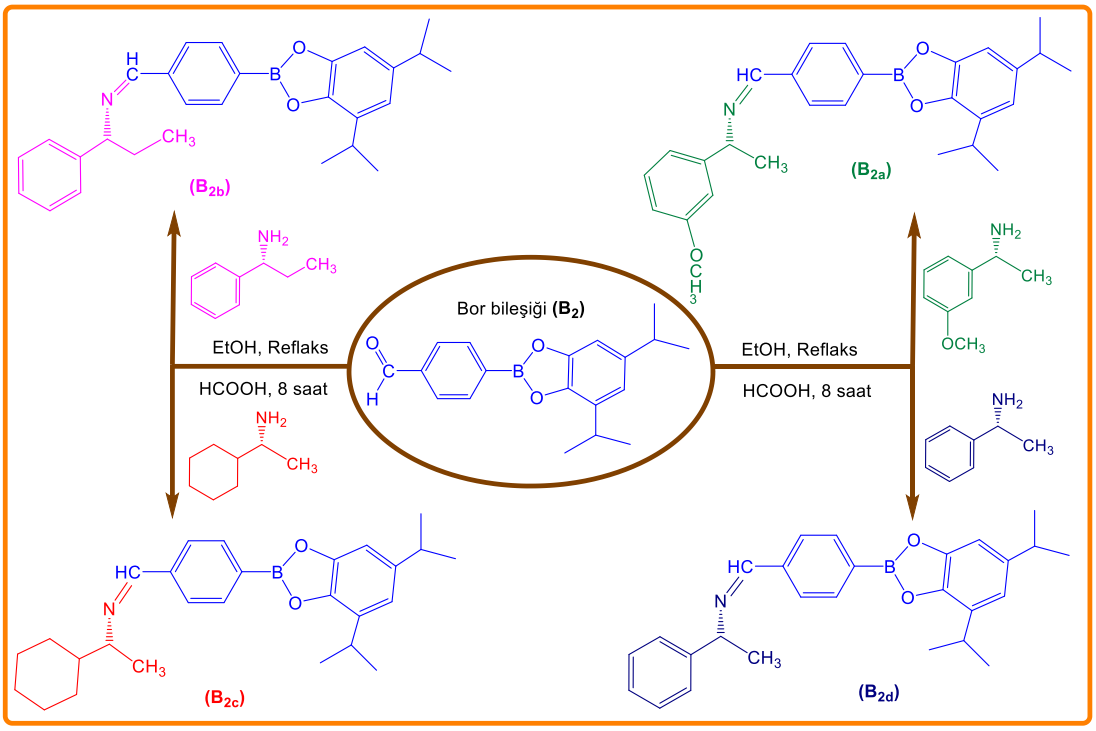
(B_{1c}): Verim (%): 81, E.N. = 95 ^{o}C, Elementel Analizi ($C_{29}H_{40}BNO_2$ için hesaplanmıştır) (M.A: 445.45 g/mol) (%): C, 78.19; H, 9.05; N, 3.14. Bulunan: C, 78.15; H, 9.02; N, 3.18. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3052 υ(Ar-CH), 2928-2855 υ(Aliph-CH), 1664 υ(C=N), 1595-1481 υ(C=C), 1361 υ(B-O), 1071 υ(C-O) ve 1030 υ(B-C). LC-MS/MS (ESI^+ Taraması): m/z = 445.45 $[M]^+$ ve 446.45 $[M+1]^+$. ^{1}H-NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 8.25 (s, 1H, -*H*C=N), 8.06 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.80 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.17 (s, 1H, Ar-C*H*), 7.04 (s, 1H, Ar-C*H*), 3.07-3.00 (m, 1H, -C*H*-CH_3), 1.73-1.63 (m, 11H, siklohekzan-C*H* ve C*H*$_2$), 1.48 (s, 9H, C-(C*H*$_3$)$_3$), 1.33 (s, 9H, C-(C*H*$_3$)$_3$) ve 1.23 (d, 3H, *J* = 8.0 Hz, -CH-C*H*$_3$). ^{13}C-NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 158.73 (*C*=N), 148.48, 145.51, 144.26, 139.22, 134.83, 132.27, 129.05, 127.70, 116.37 ve 107.45 (Ar-*C*H), 72.16 (*C*H-CH_3), 43.65 (siklohekzan-C*H*), 34.94 ve 34.44 (*C*-$(CH_3)_3$), 31.78 ve 30.00 (C-(*C*H$_3$)$_3$), 29,80, 26.55, 26.36, 26.20 ve 25.74 (siklohekzan-C*H*$_2$) ve 19.83 (CH-*C*H$_3$). ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 192.5 MHz, 23 ^{o}C, δ ppm): 33.67. UV-Vis (λ_{max}/(nm)): 209, 257, 284 ve 363 (CH_3CN); 211, 261, 286 ve 329 (C_2H_5OH).

(B_{1d}): Verim (%): 85, E.N. = 101 ^{o}C, Elementel Analizi ($C_{29}H_{34}BNO_2$ için hesaplanmıştır) (M.A: 439.41 g/mol) (%): C, 79.27; H, 7.80; N, 3.19. Bulunan: C, 79.24; H, 7.81; N, 3.21. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3048 υ(Ar-CH), 2948-2855 υ(Alif-CH), 1662 υ(C=N), 1595-1481 υ(C=C), 1360 υ(B-O), 1069 υ(C-O) ve 1032 υ(B-C). LC-MS/MS (ESI^+ Taraması): m/z = 439.41 $[M]^+$ ve 440.41 $[M+1]^+$. ^{1}H-NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 8.24 (s, 1H, -*H*C=N), 8.05 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.79 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.62-7.51 (m, 5H, Ar-C*H*), 7.15 (s, 1H, Ar-C*H*), 7.04 (s, 1H, Ar-C*H*), 3.04 (t, 1H, *J* = 6.0 Hz, C*H*-CH_3), 1.48 (s, 9H, C-(CH_3)$_3$) ve 1.33 (s, 9H, C-(CH_3)$_3$) ve 1.24 (s, 3H, CH-CH_3). ^{13}C-NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 158.84 (*C*=N), 148.52, 146.19, 145.38, 144.34, 140.40, 139.04, 134.78, 132.27, 129.04, 127.72, 126.82, 126.47, 116.30, 113.29 ve 107.48 (Ar-*C*H), 72.14 (*C*H-CH_3), 34.93 ve 34.44 (*C*-(CH_3)$_3$), 31.78 ve 29.80 (C-(*C*H_3)$_3$) ve 26.19 (CH-*C*H_3). ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 192.5 MHz, 23 ^{o}C, δ ppm): 34.09. UV-Vis (λ_{max}/(nm)): 206, 259 ve 286 (CH_3CN); 208, 262, 296 ve 381 (C_2H_5OH).

3.2.3. Kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin sentezi (B_{2a-2d})

Bu tez çalışması kapsamında sentezi hedeflenen kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin sentezi **(B_{2a-2d})** sentezi için daha önceki aşamada sentezlenen bor bileşiğinden **(B_2)** (0.27 g, 0.89 mmol) alınarak 100 ml'lik reaksiyon konuldu. Daha sonra bunun üzerine 40 ml mutlak etil alkol ilave edilerek komojen bir şekilde çözünmesi sağlandı. Daha sonra ayrı ayrı hazırlanan her bir reaksiyon balonuna sırasıyla (S)-3-Metoksi-α-metilbenzilamin (0.14 g, 0.89 mmol) **(B_{2a})** için, (R)-(+)-α-Etilbenzilamin (0.12 g, 0.89 mmol) **(B_{2b})** için, (R)-(-)-1-Siklohekziletilamin (0.12 g, 0.89 mmol) **(B_{2c})** için ve (R)-(+)-α-metilbenzilamin (0.11 g, 0.89 mmol) **(B_{2d})** için reaksiyon balonlarına yavaş yavaş eklendi. Reaksiyonların daha yüksek bir verimde sonuçlanması için herbir reaksiyon balonuna katalizör olarak iki damla formik asit (HCOOH) eklendi (Kilic ve ark., 2020) ve reaksiyonlar 8 saat boyunca geri soğutucu altında sürekli karıştırılarak reaksiyona girmeleri sağlandı. Reaksiyonların tam olarak sonlandığını anlamak için reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (TLC) ile gerçekleştirildi. Tüm reaksiyonların tamamlandığı anlaşıldıktan sonra çözücünün fazlası rotary evaporatör ile ortamdan uzaklaştırıldı. Elde edilen hedef kiral gruplar

içeren farklı dioksaborinan **(B_{2a-2d})** bileşikleri 3-4 kez n-hekzan ile yıkandı. Daha sonra bu tez çalışması kapsamında sentezlenen kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan **(B_{2a-2d})** bileşikleri saf olarak olarak elde etmek için $CHCl_3/CH_3OH$ (2:3-V:V) içerisinde yeniden kristallendirildi. Elde edilen farklı renklerdeki kristaller en son işlemde vakumlu desikatörde kurutuldu. Daha sonra saf olarak elde edilen kristal haldeki kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan **(B_{2a-2d})** bileşikleri spektroskopik ve katalitik uygulamalarda kullanılmak üzere uygun koşullar altında saklandı.



Şekil 3.3. Kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan **(B_{2a-2d})** bileşiklerinin sentez şeması

(B_{2a}): Verim (%): 79, E.N. = 106 °C, Elementel Analizi ($C_{28}H_{32}BNO_3$ için hesaplanmıştır) (M.A: 441.38 g/mol) (%): C, 76.20; H, 7.31; N, 3.17. Bulunan: C, 76.17; H, 7.28; N, 3.22. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3056 ve 3024 υ(Ar-CH), 2957-2837 υ(Alif-CH), 1660 υ(C=N), 1594-1479 υ(C=C), 1381 υ(B-O), 1175 υ(C-O) ve 1011 υ(B-C). LC-MS/MS (ESI^+ Taraması): m/z = 441.38 $[M]^+$ ve 442.38 $[M+1]^+$. ^{1}H-NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 8.40 (s, 1H, -*H*C=N), 8.09 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.86 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.71 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.27 (s, 1H, Ar-C*H*), 7.02 (s, 1H, Ar-C*H*), 6.82 (s, 1H, Ar-C*H*), 6.78 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 4.58-4.53 (q, 1H, C*H*-CH_3), 3.81 (s, 3H, -OC*H*$_3$), 3.34-3.27 (m, 1H, C*H*-$(CH_3)_2$), 2.96-2.89 (m, 1H, C*H*-$(CH_3)_2$), 1.60 (d, 3H, *J* = 8.0 Hz, CH-C*H*$_3$), 1.36 (d, 6H, *J* = 8.0 Hz, CH-

($C\underline{H}_3)_2$) ve 1.25 (s, 6H, *J* = 8.0 Hz, CH-($C\underline{H}_3)_2$). ^{13}C-NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 159.93 (<u>C</u>=N), 146.49, 143.93, 134.98, 132.99, 132.28, 129.44, 129.05, 127.89, 119.03, 118.46, 116.06, 112.47, 112.20 ve 107.60 (Ar-<u>C</u>H), 69.76 (<u>C</u>H-CH_3), 55.20 (O-<u>C</u>H_3), 34.30 ve 29.00 (<u>C</u>H-($CH_3)_2$), 24.64 (CH-<u>C</u>H_3), 24.43 ve 22.57 (CH-($\underline{C}H_3)_2$). ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 192.5 MHz, 23 ^{o}C, δ ppm): 33.65. UV-Vis (λ_{max}/(nm)): 209, 257, 281 ve 462 (CH_3CN); 210, 225, 260, 280 ve 447 (C_2H_5OH).

(B_{2b}): Verim (%): 82, E.N. = 96 ^{o}C, Elementel Analizi ($C_{28}H_{32}BNO_2$ için hesaplanmıştır) (M.A: 425.38 g/mol) (%): C, 79.06; H, 7.58; N, 3.29. Bulunan: C, 79.04; H, 7.55; N, 3.32. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3063 ve 3030 υ(Ar-CH), 2958-2867 υ(Alif-CH), 1657 υ(C=N), 1594-1479 υ(C=C), 1321 υ(B-O), 1070 υ(C-O) ve 1010 υ(B-C). LC-MS/MS (ESI^+ Taraması): m/z = 425.38 $[M]^+$ ve 426.39 $[M+1]^+$. ^{1}H-NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 8.37 (s, 1H, -<u>H</u>C=N), 8.09 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C<u>H</u>), 7.86 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C<u>H</u>), 7.44 (d, 2H, *J* = 4.0 Hz, Ar-C<u>H</u>), 7.32 (t, 3H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C<u>H</u>), 7.01 (s, 1H, Ar-C<u>H</u>), 6.83 (s, 1H, Ar-C<u>H</u>), 4.21 (t, 1H, *J* = 8.0 Hz, -C<u>H</u>-CH_2-CH_3), 3.35-3.29 (m, 1H, C<u>H</u>-($CH_3)_2$), 2.96-2.89 (m, 1H, C<u>H</u>-($CH_3)_2$), 2.01-1.94 (m, 2H, -CH-C<u>H</u>$_2$-CH_3), 1.37 (d, 6H, *J* = 8.0 Hz, CH-($C\underline{H}_3)_2$), 1.26 (s, 6H, *J* = 8.0 Hz, CH-($C\underline{H}_3)_2$) ve 0.89 (t, 3H, *J* = 6.0 Hz, -CH-CH_2-C<u>H</u>$_3$). ^{13}C-NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 159.69 (<u>C</u>=N), 148.26, 144.16, 143.90, 139.27, 135.05, 132.97, 132.26, 128.84, 128.38, 127.87, 127.07, 126.90, 118.44, ve 107.59 (Ar-<u>C</u>H), 57.69 (<u>C</u>H-CH_2-CH_3), 34.31 (CH-<u>C</u>H_2-CH_3), 31.52 ve 29.00 (<u>C</u>H-($CH_3)_2$), 24.44 ve 22.57 (CH-($\underline{C}H_3)_2$) ve 11.11 (CH-CH_2-<u>C</u>H_3). ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 192.5 MHz, 23 ^{o}C, δ ppm): 36.46. UV-Vis (λ_{max}/(nm)): 208, 258, 286, 367 ve 464 (CH_3CN); 208, 257, 284 ve 389 (C_2H_5OH).

(B_{2c}): Verim (%): 79, E.N. = 87 ^{o}C, Elementel Analizi ($C_{27}H_{36}BNO_2$ için hesaplanmıştır) (M.A: 417.40 g/mol) (%): C, 77.69; H, 8.69; N, 3.36. Bulunan: C, 77.65; H, 8.67; N, 3.42. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3062 ve 3030 υ(Ar-CH), 2957-2867 υ(Alif-CH), 1658 υ(C=N), 1595-1479 υ(C=C), 1380 υ(B-O), 1069 υ(C-O) ve 1011 υ(B-C). LC-MS/MS (ESI^+ Taraması): m/z = 417.40 $[M]^+$ ve 418.40 $[M+1]^+$. ^{1}H-NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 8.41 (s, 1H, -<u>H</u>C=N), 8.08 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C<u>H</u>), 7.88 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C<u>H</u>), 6.98 (s, 1H, Ar-C<u>H</u>), 6.81 (s, 1H, Ar-C<u>H</u>), 4.60-4.55 (q, 1H, -C<u>H</u>-CH_3), 3.34-3.27 (m, 1H, C<u>H</u>-($CH_3)_2$), 2.94-2.87 (m, 1H, C<u>H</u>-($CH_3)_2$), 1.92

(s, 1H, siklohekzan-C*H*), 1.62-1.56 (m, 10H, siklohekzan-CH_2), 1.45 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz, -CH-CH_3), 1.36 (d, 6H, *J* = 8.0 Hz, CH-(CH_3)$_2$) ve 1.33 (d, 6H, *J* = 8.0 Hz, CH-(CH_3)$_2$). ^{13}C-NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 159.43 (*C*=N), 148.27, 148.88, 143.86, 139.24, 132.94, 128.83, 128.45, 127.85, 126.90, 126.06, 118.40 ve 107.56 (Ar-*C*H), 69.85 (*C*H-CH_3), 51.29 (siklohekzan-C*H*), 34.29 ve 28.98 (*C*H-(CH_3)$_2$), 31.56, 29.67, 24.69 ve 24.44 (siklohekzan -CH_2), 22.87 ve 22.57 (CH-(*C*H_3)$_2$) ve 21.58 (CH-*C*H_3). ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 192.5 MHz, 23 ^{o}C, δ ppm): 35.06. UV-Vis (λ_{max}/(nm)): 205, 254 ve 285 (CH_3CN); 210, 258, 283 ve 325 (C_2H_5OH).

(B$_{2d}$): Verim (%): 83, E.N. = 89 ^{o}C, Elementel Analizi ($C_{27}H_{30}BNO_2$ için hesaplanmıştır) (M.A: 411.35 g/mol) (%): C, 78.84; H, 7.35; N, 3.41. Bulunan: C, 78.81; H, 7.32; N, 3.45. FT-IR (ATR, υ_{max}-cm^{-1}): 3061 ve 3031 υ(Ar-CH), 2957-2867 υ(Alif-CH), 1659 υ(C=N), 1595-1479 υ(C=C), 1372 υ(B-O), 1070 υ(C-O) ve 1015 υ(B-C). LC-MS/MS (ESI^+ Taraması): m/z = 411.35 $[M]^+$ ve 412.35 $[M+1]^+$. ^{1}H-NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 8.41 (s, 1H, -*H*C=N), 8.07 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.85 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.43 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 7.34 (t, 3H, *J* = 8.0 Hz, Ar-C*H*), 6.97 (s, 1H, Ar-C*H*), 6.81 (s, 1H, Ar-C*H*), 4.60-4.55 (q, 1H, C*H*-CH_3), 3.34-3.27 (m, 1H, C*H*-(CH_3)$_2$), 2.95-2.89 (m, 1H, C*H*-(CH_3)$_2$), 1.61 (d, 3H, *J* = 8.0 Hz, CH-CH_3), 1.36 (d, 6H, *J* = 8.0 Hz, CH-(CH_3)$_2$) ve 1.25 (s, 6H, *J* = 8.0 Hz, CH-(CH_3)$_2$). ^{13}C-NMR (100 MHz; $CDCl_3$): δ (ppm) 159.51 (*C*=N), 148.31, 144.85, 134.89, 128.92, 128.45, 128.25, 127.86, 129.92, 126.65, 126.16, 118.33, ve 107.53 (Ar-*C*H), 69.83 (*C*H-CH_3), 34.29 ve 28.97 (*C*H-(CH_3)$_2$), 24.65 (CH-*C*H_3), 24.44 ve 22.57 (CH-(*C*H_3)$_2$). ^{11}B NMR ($CDCl_3$, 192.5 MHz, 23 ^{o}C, δ ppm): 32.89. UV-Vis (λ_{max}/(nm)): 205, 256, ve 283 (CH_3CN); 206, 256, ve 286 (C_2H_5OH).

3.2.4. CO_2 siklo-katılma reaksiyonları için genel yöntem

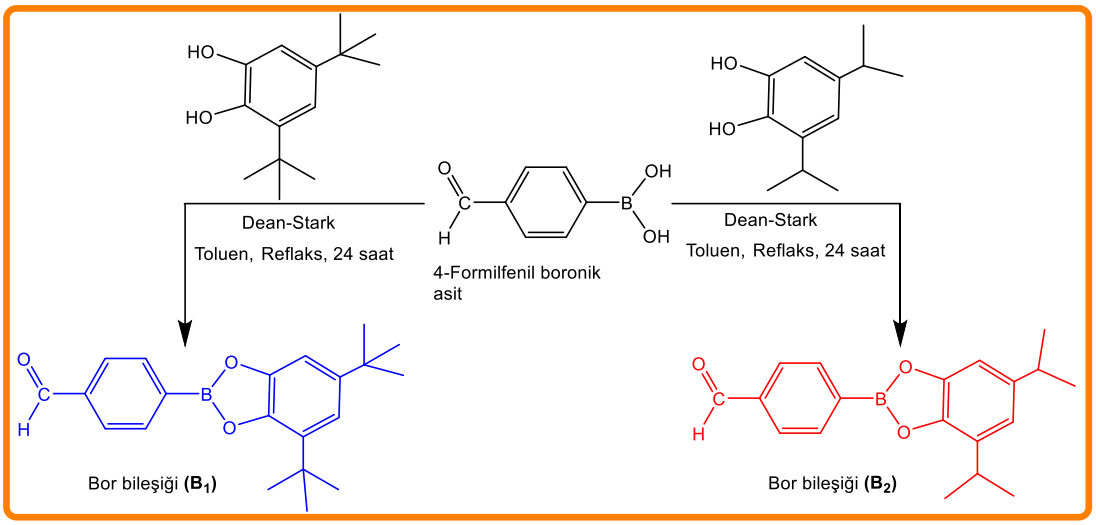
Uygun şartlar altında farklı epoksitler ile CO_2 gazının reaksiyonu sonucu üretilen organik halkalı karbonatlar için genel yöntem aşağıda ayrıntılı bir şekilde verilmiştir. Burada yapılan katalitik denemelerde, model başlangıç substratı epiklorohidrin (4.5 x 10^{-2} mol) ve uygun miktarda etilen glikol dibütil eter (GC analizi için iç standart olarak) Lewis bazına (9.0 x 10^{-5} mol) eklendi. Daha sonra kiral bor katalizörleri (4.5 x

10^{-5} mol), bir CO_2 balonu (1.6 MPa) ile bağlanan otoklav reaktörleri için 25 mL'lik bir cam girişe yerleştirildi. Reaksiyon sisteminin atmosferi, sistemin dengelenmesi için 2 dakika süreyle belirli bir CO_2 basıncı altına yerleştirildi ve daha sonra otoklav, istenen basınca kadar CO_2 gazı ile dolduruldu. Reaksiyon karışımı, istenen sıcaklığa ısıtıldı ve istenen basınçta tutuldu. Reaksiyon süresi sonunda reaktör buz-su banyosu ile oda sıcaklığına soğutuldu, yavaşça havası alındı ve daha sonra CO_2 basıncı serbest bırakıldı. Son aşamada elde edilen karışım, verimi ve seçiciliği hesaplamak için Gaz Kromatografisi (GC) veya ^1H NMR ile analiz edildi. Tüm CO_2 dönüşüm reaksiyonları üç kez tekrarlanarak gerçekleştirildi.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

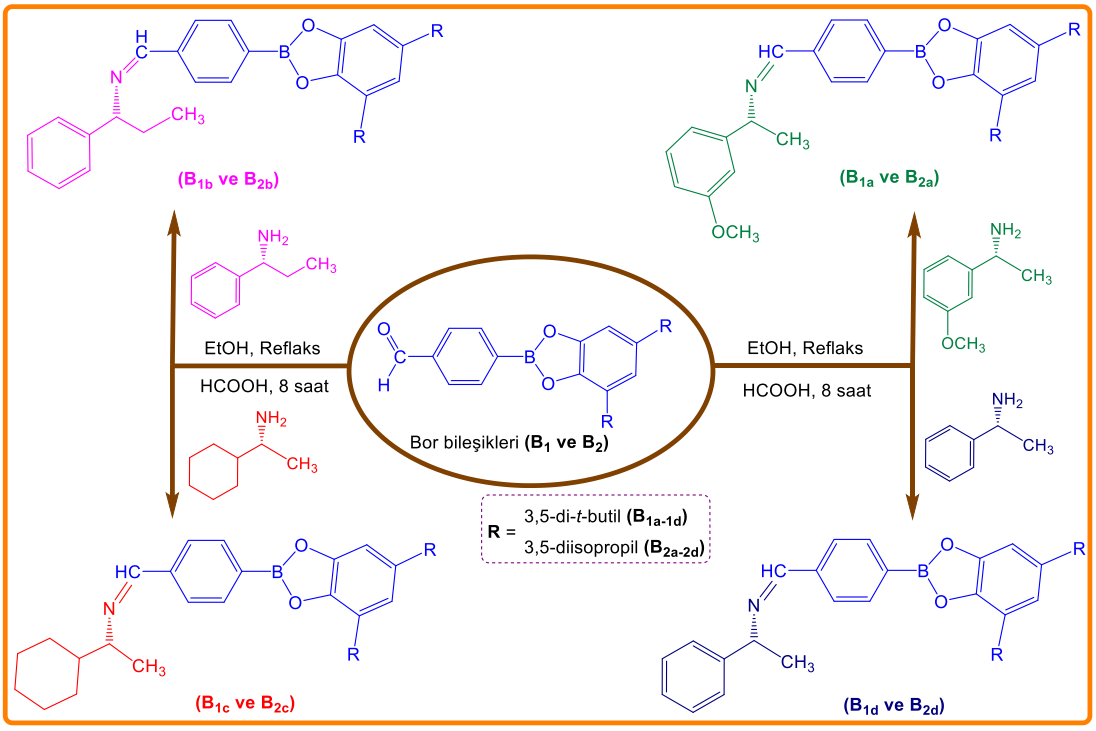
4.1. Kiral bor bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu

Bu tez çalışması kapsamında hazırlanması hedeflenen bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile bunların türevleri olan kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** sentezi Şekil 4.1. ve 4.2. 'de gösterilen reaksiyon mekanizmaları izlenerek %81-85 aralığında yüksek verimlerde elde edilmiştir. Manyetik bir karıştırma düzeneği ile hazırlanmış 100 mL'lik yuvarlak dipli bir reaksiyon balonuna önce 4-Formilfenilboronik asit eklendi. Daha sonra bor bileşiği **(B_1)** için 3,5-di-tert-bütilkatekol ve bor bileşiği **(B_2)** için 3,5-diizopropilkatekolun kuru toluen içinde çözünmüş çözeltileri yavaş yavaş eklendi. Hedef bor bileşiklerinin **(B_1** ve **B_2)** sentez reaksiyonları bir esterleşme reaksiyonu olup (Şekil 4.1), bu reaksiyonlar 24 saat geri soğutucu altında kuru tolüen içerisinde yapılmış olup, reaksiyonlar boyunca oluşan suyu uzaklaştırmak için Dean-Stark tuzağı tercih edildi. Dean-Stark tuzağının kullanılmasının bir diğer gerekçeside reaksiyon bazı şartlarda altın geri dönüşümü engellemek ve hedeflenen trigonal düzlemsel geometrili ve sp^2 hibritleşmesine sahip bileşikler elde etmektir. Sonuç olarak sentezi gerçekleşen bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** için tepkime yönteminin ayrıntılı bir şekilde gösterimi aşağıda Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Bor bileşiklerinin **(B_1** ve **B_2)** sentezini gösteren şematik diyagram

Yeni kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** bileşikleri daha önceki basamakta sentezlenen bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile (S)-3-Metoksi-α-metilbenzilamin, (R)-(+)-α-Etilbenzilamin, (R)-(-)-1-Siklohekziletilamin ve (R)-(+)-α-metilbenzilamin gibi farklı primer aminler arasındaki doğrudan reaksiyon yoluyla sentezlendi. Çözücü olarak sıcak mutlak etanol kullanılmış olup ve katalizör olarak da iki damla formik asit eklenip, tüm reaksiyonlar sırasıyla 8 saat geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Tüm kimyasal reaksiyon, TLC tekniği ile izlendi ve kimyasal saflaştırmadan sonra %81-85 aralığında verimle elde edildi (Şekil 4. 2). Bu çalışma kapsamında sentezlenen bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** yapı aydınlatmaları, NMR (^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC MS/MS spektrometrisi, element analizi ve erime noktası ölçüm teknikleri gibi tekniklerle doğrulanmıştır. Hedef bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** X-ışını tek kristal yapıları farklı teknikler ve çözücülerde elde edilmemiş olsa da, diğer deneysel ve spektroskopik bulgular bor içeren bor bileşiklerinin başarılı bir şekilde sentezlendiklerini ve önerilen moleküler formüllerle oldukça tutarlı olduklarını göstermektedir. Hedef bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** yaygın polar organik çözücülerde iyi çözündüğü ve tüm bileşiklerin kristal formlarının hava ve neme karşı oldukça kararlı olduğu görüldü. Hedef bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** yapıları değişik deneysel ve spektroskopik yöntemlerle ayrıntılı bir şekilde karakterize edildikten sonra, CO_2 ve epoksitlerin siklo-katılma reaksiyonları sonucu halkalı karbonatların sentez reaksiyonlarında katalitik etkinlikleri test edildi. Uygun koşullar altında iyi katalitik aktiflik gösterebilen metal barındırmayan organokatalizörler elde edildi. Yapılan katalitik çalışmalar atmosferik basın ve farklı reaktör şartlarında iki aşamada gerçekleştirildi. Katalitik çalışmanın ilk bölümünde altlık olarak stiren oksit (SO) ve heksen oksit (EPH) kullanılarak CO_2'nin epoksitlere siklokatılma reaksiyonu için bor temelli Lewis asidinin performansının taranması gerçekleştirilmiştir. Atmosferik basınç koşullarında hedeflenen yüksek katalitik dönüşümler elde edilmediğinden dolayı katalitik çalışmanın ikinci aşaması reaktör kullanılarak farklı şartlar altında gerçekleştirildi.



Şekil: 4.2. Kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** sentezini gösteren şematik diyagram

4.2. Spektroskopik Çalışmalar

Hedef bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** sentezlendiğini ortaya koymak için ilk olarak infrared (FT-IR) spektroskopisi tekniği kullanıldı (Materyal ve Yöntem ile Ek Şekil 1.1-1.10). FT-IR spektroskopisine göre sentezlenen bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** oluşumunu kanıtlamak için en karakteristik eğilme ve gerilme titreşimleri, boronik asit ve katekol gruplarına ait serbest (OH) gruplarına ait piklerin kaybolması ve 1321-1380 ve 1010-1066 cm^{-1} arasında υ(B-O) ve υ(B-C) bağlarına ait yeni karakteristik piklerinin varlığı ile anlaşılmıştır (Kilic ve ark., 2020; Ketuly ve Hadi 2010; Yuan ve ark., 2016). Sentezlenen tüm bileşiklerin **(B_1** ve **B_{1a-1d}** ile **B_2** ve **B_{2a-2d})** FT-IR spektrumları incelendiğinde υ(C-O) bağına karşılık gelen eğilme titreşimlerinin ise 1069-1186 cm^{-1} aralığında yeni bir keskin gerilme titreşimleri gözlemlendi. Beklendiği gibi kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** kızılötesi spektrumlarında υ(B-O), υ(C-O) ve υ(B-C) bağlarının pikleri benzerlik gösterse de boron merkezlerinin hibridizasyon tipi veya geometrisinin yanı sıra komşu

sübstitüentlerin elektronik etkisi ve sterik engel durumu nedeniyle çalışmanın ilk aşamasında sentezlenen bor bileşikler **(B_1** ve **B_2)** ile karşılaştırıldığında çok azda olsa farklı frekanslara kaydığı tespit edilmiştir (Zhao ve ark., 2023). Kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** FT-IR spektral analizler sonucunda imin υ(-HC=N) gruplarına ait keskin karekteristik gerilme titreşimlerinin ise 1654-1664 cm^{-1} aralığında gözlemlenmiştir (Sahoo ve ark., 2020: Kilic ve ark., 2019). İncelenen bütün FT-IR sonuçları gözönüne alındığında, diğer aromatik ve alifatik gerilme ve eğilme titreşim frekanslarının da hedeflenen tüm bor bileşiklerinin başarılı bir şekilde sentezlendiğini ve elde edilen kızılötesi sonuçlarının öne sürülen kimyasal formül ve şekillerle uyumlu olduğunu göstermektedir (bkz. deneysel bölüm ve Ek Şekil 1.1-1.10).

Sentezlenen bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ve kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** kimyasal yapılarını doğrulamak için tüm bileşiklerin elektronik spektrumları (UV-Vis) 200-1100 nm aralığında CH_3CN ve C_2H_5OH çözücüleri içerisinde yaklaşık olarak 5.5 x 10^{-6} M derişimlerde incelenmiştir. Materyal ve Yöntem bölümü ve Ek Şekil 2.1-2.4'de verildiği gibi, CH_3CN çözücüsü içerisinde alınan bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ve kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerine **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** ait absorpsiyon bandlarının 206 ile 464 nm aralığında çıkmıştır. Buna karşılık C_2H_5OH çözücüsünde ise bu absorpsiyon bandlarının 208 ile 474 nm aralığında ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Gözlemlenen bu elektronik geçişlerin sırasıyla azometin (HC=N) gruplarına ait π→π* geçişi, (C=N), (B-O) ve (C-O) gruplarının ortaklanmamış elektronlarından kaynaklı n→π* geçişi veya π den boş B p-orbital geçişi kaynaklı geçişler olabileceği düşünülmüştür (Cheng ve ark., 2013: Soylemez ve ark., 2022).

Bu tez çalışması kapsamında sentezlenen bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** ^1H, ^{13}C ve ^{11}B NMR spektrumları oda koşullarında $CDCl_3$ çözücüsünde referans madde olarak TMS veya $BF_3.Et_2O$ kullanılarak elde edildi. Elde edilen NMR spektral sonuçlar Materyal ve Metod ve Ek Şekil 3.1-3.20'de verilmiştir. Elde edilen ^1H NMR spektral bulgularına göre, bor bileşiklerinin **(B_1** ve **B_2)** ^1H NMR spektrumları yaklaşık 10.09 ppm'de aldehit

grubunun (*H*C=O) protonuna ait karekteristik bir kimyasal kayma gözlendi. Beklenildiği gibi kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** ^{1}H NMR spektrumlarında ise -*H*C=O grubunun protonlarına ait karakteristik herhangi bir kimyasal kayma gözlemlenmemiştir. Diğer taraftan kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşikleri **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** için 8.41-8.24 ppm aralığında ortaya çıkan yeni ayırt edici proton sinyalleri, konjuge omurgalarda azometin (*H*C=N) gruplarına karşılık gelmektedir. Elde edilen bu NMR sonucuna göre ilk aşamada sentezlenen bor bileşiklerindeki **(B_1** ve **B_2)** aldehit gruplarının (-HC=O) kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerindeki **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** azometin (*H*C=N) gruplarına dönüştüğünü kanıtlamaktadır (Nazır ve ark., 2020; Kilic ve ark., 2018). Aromatik halka protonlarına ait kimyasal kaymalar ise sentezlenen bor bileşiklerinin kimyasal olarak benzer bor merkezi nedeniyle benzer karakteristik kimyasal kaymalar göstermiş olup, bu kimyasal kaymalara ait pikler 6.78-8.24 ppm aralığında ortaya çıkmıştır (Soylemez ve ark., 2022; Kilic ve ark., 2019). Ayrıca, 3,5-*tert*-bütil (C-(C*H*$_3$)$_3$) ve diizopropil (CH-(C*H*$_3$)$_2$) protonlarına karşılık gelen iki ana pik 1.50-1.23 pm'de singlet ve 1.37-1.25 ppm'de dublet olarak kuvvetli alan bölgesinde ardışık olarak olarak tespit edildi. Bu tez çalışmasının ilk aşamasında sentezlenen bor bileşiklerinin **(B_1** ve **B_2)** ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde, 197.32 ve 192.43 ppm'de karbonil grubuna (C=O) ait karbon sinyallerin varlığı tespit edildi. Ancak, kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerindeki **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** spektrumlarında ise beklenildiği gibi karbonil grubu (C=O) hiçbir sinyali bulunamadı. Buna karşılık, kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** ^{13}C NMR spektrumlarında azometin (H*C*=N) gruplarına ait karbon sinyallerinin 159.93-158.73 ppm aralığında yeni karakteristik kimyasal kaymalar olarak tespit edildi. Bu karbon sinyallerine göre aldehit gruplarının (-H*C*=O) sırasıyla azometin (H*C*=N) gruplarına dönüştüğünü ortaya koymaktadır. Ayrıca, tüm kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** sırasıyla 148.52-107.45 ppm aralığında karakteristik aromatik karbon sinyallerina ait piklerin ortaya çıktığı ve bu elde edilen 13C NMR spektral sonuçları da sentezi gerçekleştirilen dioksaborinan bileşiklerinin oluşumunu doğrulamıştır (Zhan ve ark., 2016; Kilic ve Soylemez, 2022; Sanchez-Portillo ve ark., 2021). Bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** oluşumuna ilişkin diğer bir kanıt ise, 3,5-*tert*-butil (C-

($\underline{C}H_3)_3$) and 3,5-diizopropil (CH-($\underline{C}H_3)_2$) gruplarına ait karbon sinyallerinin 35.02-28.80 ve 24.44-22.54 ppm aralığında ortaya çıkmasıdır. Ek olarak, diğer fonksiyonel gruplara karşılık gelen ve farklı kimyasal kaymalara sahip ^{1}H ve ^{13}C NMR sonuçları da bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** oluşumunu doğrulamaktadır (Ek Şekil 3.1-3.20). Başarılı bir şekilde sentezlenen bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** yapılarını karakterize etmek için ^{11}B NMR analizleri de yapılmıştır. Başarılı bir şekilde sentezlenen bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** kimyasal yapılarını ve geometrilerini doğrulamak için $CDCl_3$ çözücüsünde ve oda sıcaklığında ^{11}B NMR spektral tekniği kullanılarak kaydedildi. Analizler sonucu elde edilen ^{11}B NMR spektral verileri sırasıyla Materyal ve Metot bölümü ile Ek Şekil 3.10-3.20'de verilmiştir. Sentezlenen bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** ^{11}B NMR spektrumları 36.46-31.90 ppm arasındaki karakteristik tek bir geniş kimyasal sinyali göstermiştir. Hedef bor bileşiklerinin bor merkezinin kimyasal olarak benzer özellikleri nedeniyle tek bir kimyasal kaymanın gözlemlendiği ve bunun sonucu olarak tüm bor bileşiklerinin üçgen düzlemsel geometride olduğu söylenebilir (Kilic ve ark., 2022; Sahoo ve ark., 2020).

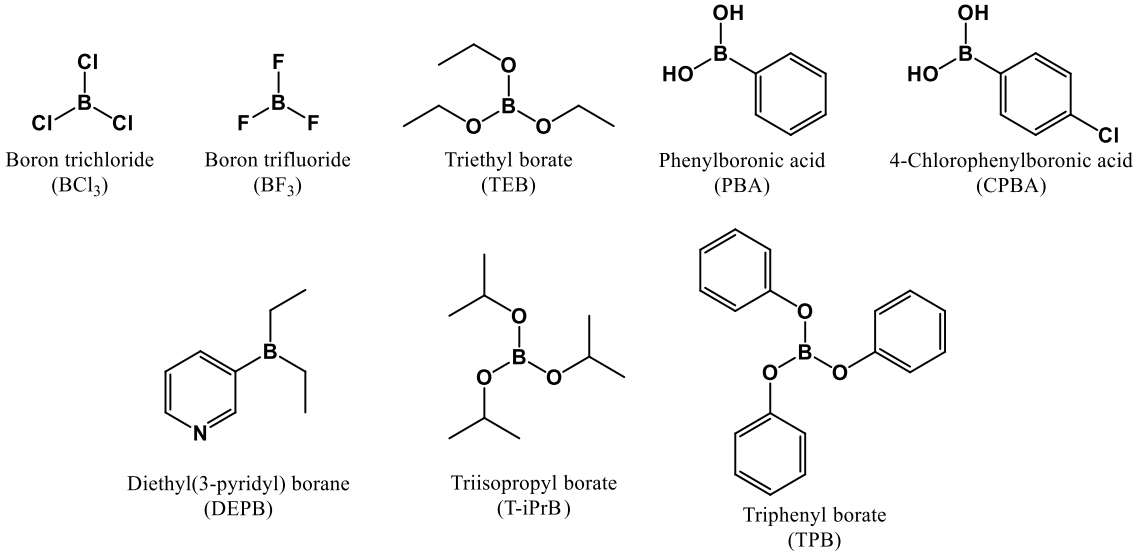
LC-MS/MS spektrometrisi bu tez çalışması kapsamında sentezlenen bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** kimyasal yapılarını daha iyi anlamak için kullanılan bir diğer tekniktir. Burada hedef bor moleküllerin tanımlanması ve yapı aydınlatması için LC-MS/MS tekniği pozitif ESI-MS modu kullanılarak metanol çözücüsünde gerçekleştirildi. LC-MS/MS tekniği kullanılarak toplanan kütle verileri analiz ettikten sonra, kaydedilen LC MS/MS verilerine karşılık gelen m/z değerleri hedef bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** oluşumunu desteklemektedir (Ek Şekil 4.1-4.10). Molekül iyon piklerine ait tespit edilen görüntüleme tepe noktaları sırasıyla *m/z* = 336.24 ve 337.25 amu **(B_1)** için, *m/z* = 308.18 ve 309.18 amu **(B_2)** için, *m/z* = 469.43 ve 470.44 amu **(B_{1a})** için, *m/z* = 453.43 ve 454.43 amu **(B_{1b})** için, *m/z* = 445.45 ve 446.45 amu **(B_{1c})** için, *m/z* = 439.41 ve

440.41 amu **(B_{1d})** için, *m/z* = 441.38 ve 442.38 amu **(B_{2a})** için, *m/z* = 425.38 ve 426.39 amu **(B_{2b})** için, *m/z* = 417.40 ve 418.40 amu **(B_{2c})** için ve *m/z* = 411.35 ve 412.35 amu **(B_{2d})** için ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Doğal bor atomunun iki izotopu olduğundan, bu tepe noktalarının konumu ve izotopik dağılım şekilleri hedef bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** için $[M]^+$ ve $[M+1]^+$ moleküller iyon fragmanlarına karşılık geldiği söylenebilir (Kilic ve Soylemez 2022; Kilic ve ark., 2019). Ayrıca, hesaplanan LC-MS/MS iyon parçalanma şekillerinin m/z değerleri deneysel değerlerle iyi bir uyum içinde olduğu tespit edilmiştir.

4.3. Değişken Koşullar Altında CO_2'nin Halkalı Karbonatlara Dönüştürülmesi

4.3.1. Atmosfer basıncı altında yapılan katalitik çalışmalar

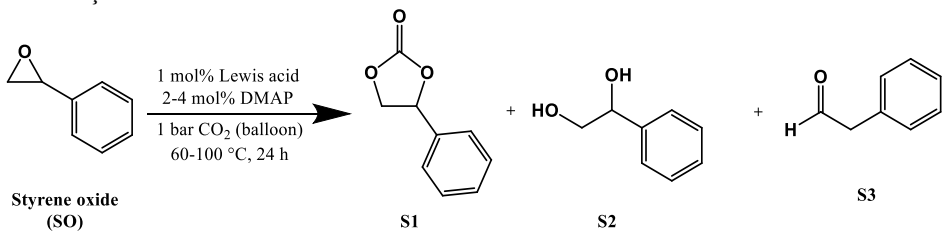
Yapılan katalitik çalışmanın ilk bölümünde altlık olarak stiren oksit (SO) ve heksen oksit (EPH) kullanılarak CO_2'nin epoksitlere siklokatılma reaksiyonu için bor temelli Lewis asidinin performansının taranması gerçekleştirilmiştir. Reaksiyona uygulanan ticari Lewis asitleri Şekil 4.3'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Bu çalışmada CO_2'nin epoksitlere siklo-katılma reaksiyonu için kullanılan ticari Lewis asitleri

Reaksiyon sıcaklığı ilk olarak 60 °C'de atmosferik basınç altında gerçekleştirildi ve sadece %2 stiren oksit dönüşümü elde edildi (Tablo 1, giriş 1). Bu nedenle, CO_2'nin halkalı karbonata dönüşümü için katalitik performansın artması beklenerek sıcaklık 80 °C'ye yükseltildi. Stiren oksit ile katalitik performansın sonuçları Tablo 4.1'de gösterilmektedir. Ayrıca, Tablo 4.2'de gösterildiği gibi, katalitik inceleme çalışmaları başka bir terminal epoksit substratı olan heksen oksit için de incelenmiştir. Heksen oksit için yapılan katalitik reaksiyonlar stiren oksit ile aynı koşulda araştırıldı. 60 ve 80 °C'de heksen oksit, DMAP'li Lewis asidinin %76'lık bir dönüşüme yol açması nedeniyle BCl_3'ün mevcudiyeti dışında halkalı karbonata zorlukla dönüştürüldüğü görüldü (Tablo 2, giriş 1-5). Bu nedenle, sıcaklık 100 °C'ye yükseltildiğinde daha iyi bir dönüşüm tespitedildi ve özellikle BCl_3 katalizör olarak kullanıldığında epoksit dönüşümünde güçlü bir artışa (% 97) yol açtığı tespit edildi.

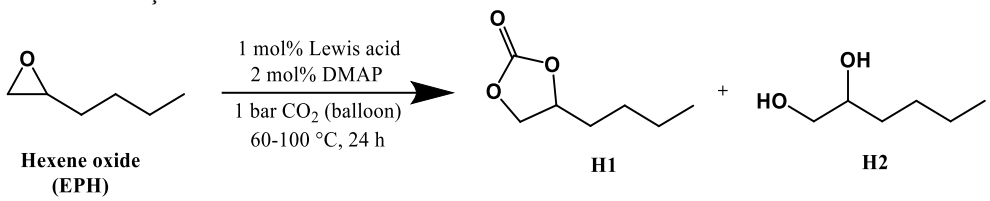
Çizelge 4.1. 4-dimetil aminopiridin (DMAP) varlığında CO_2'nin stiren okside dönüşüm reaksiyonu sonuçları



Giriş	Lewis asit	Sıcaklık (°C)	SO'nun dönüşümü (%)	Seçicilik (%)		
				S1	S2	S3
1	T-iPrB	60	2	50	-	50
2[a]	T-iPrB	80	-	-	-	-
2[b]	-	80	18	50	24	26
3	T-iPrB	80	17	67	-	33
4[c]	T-iPrB	80	28	49	11	40
5[c]	T-iPrB (2 mol%)	80	24	43	11	46
6	TPB	80	11	52	-	48
7	TEB	80	8	51	-	49
8	PBA	80	5	>99	-	-
9	BF_3	80	13	52	-	48
10	BCl_3	80	72	>99	-	-
11	CPBA	80	5	>99	-	-
12[b]	-	100	55	76	16	8
13	T-iPrB	100	46	82	18	-
14	TPB	100	47	79	21	-
15	TEB	100	45	82	18	-
16	PBA	100	43	74	23	3
17	BF_3	100	56	75	19	6
18	BCl_3	100	96	95	-	5
19	CPBA	100	47	77	20	3
20	DEPB	100	66	84	16	-

Reaksiyon koşulları: [a]reaksiyonda DMAP yokluğu. [b]Reaksiyon, Lewis asidi olmadan gerçekleştirildi. [c]4 mol% DMAP.

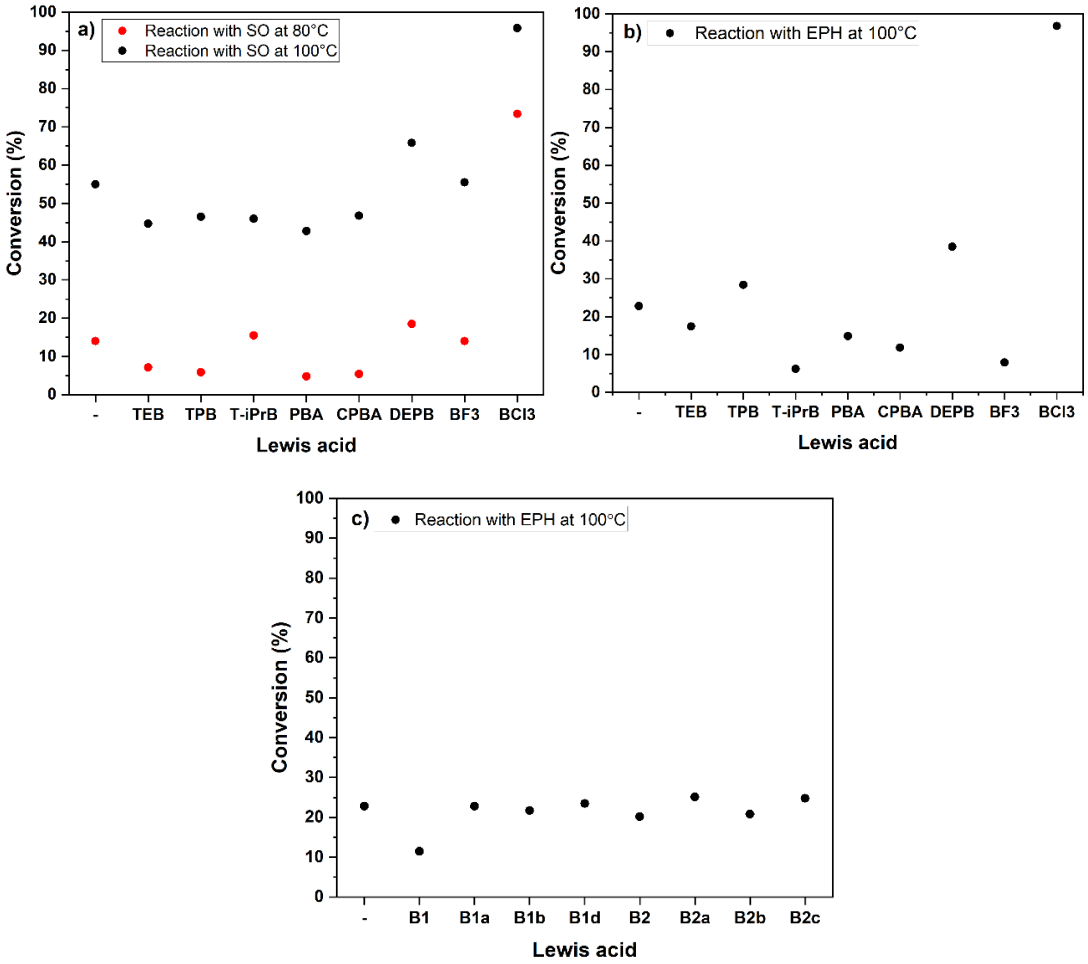
Çizelge 4.2. 4-dimetil aminopiridin (DMAP) varlığında CO_2'nin heksen oksite dönüşüm reaksiyonu sonuçları



Giriş	Lewis asit	Sıcaklık (°C)	EPH'nin dönüşümü (%)	Seçicilik (%)	
				H1	H2
1	TEB	60	-	-	-
2	TEB	80	1	>99	-
3	T-iPrB	80	-	-	-
4	BF_3	80	-	-	-
5[a]	BCl_3	80	-	-	-
6	BCl_3	80	76	>99	-
7[b]	-	80	-	-	-
8[b]	-	100	23	68	32
9	T-iPrB	100	6	>99	-
10	BF_3	100	8	>99	-
11	BCl_3	100	97	>99	-
12	DEPB	100	39	81	19
13	TEB	100	17	54	46
14	TPB	100	28	66	34
15	PBA	100	15	>99	-
16	CPBA	100	12	>99	-
17[c]	-	100	7	>99	-
18[d]	T-iPrB	100	19	>99	-
19[d]	DEPB	100	38	>99	-
20	**(B_1)**	100	12	>99	-
21	**(B_{1a})**	100	23	>99	-
22	**(B_{1b})**	100	22	72	28
23	**(B_{1d})**	100	24	>99	-
24	**(B_2)**	100	20	75	25
25	**(B_{2a})**	100	25	76	24
26	**(B_{2b})**	100	21	79	21
27	**(B_{2c})**	100	25	73	27
28	**(B_{2d})**	100	21	73	27

Reaksiyon koşulları: [a]reaksiyonda DMAP yokluğu. [b]Reaksiyon, Lewis asidi olmadan gerçekleştirildi. [c]FPB, DMAP yerine bir nükleofil olarak kullanıldı. [d]4 mol% DMAP.

Uygun bir şekilde karşılaştırma yapabilmek için, Lewis asitleri ile dönüşüm Şekil 4. 4'de gösterildiği gibi tanımlanan koşullarda (%1 mol Lewis asidi, %2 mol DMAP, 1 bar CO_2, 24 saat) incelenmiştir. Ancak, reaksiyon sıcaklığı stiren oksit ve heksen oksit substratlar için 80 ve 100 °C'de olarak verilmiştir.



Şekil 4. 4. Çeşitli Lewis asitleri ile CO_2'nin siklo-katılma reaksiyonundan epoksitlere dönüşüm arasındaki çizimler; a) stiren oksit, b) heksen oksit ve c) heksen oksitli Lewis asidi olarak bor bileşikleri

Bu çalışma kapsamında sentezlenen bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinin **($B_{1a\text{-}1d}$** ve **$B_{2a\text{-}2d}$)** için (% 1 mol), DMAP (%2 mol) varlığında 1-heksen oksit dönüşümü (%20-25) istatistik hata aralığında tek başına DMAP'ninkinden (% 23) daha yüksek olmadığı tespit edildi. Bununla birlikte, kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşiklerinden **(B_{1a})** ve **(B_{1d})** bileşikleri, halkalı karbonat için tamamen seçicidir ve bu nedenle daha yüksek CO_2 basıncı altında kullanım için ilginç bileşiklerdir. DEPB+DMAP (% 1 mol/% 2 mol) çifti, atmosferik

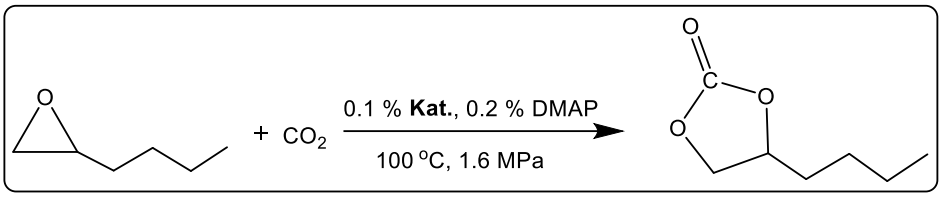
basınç altında % 66 stiren oksit dönüşümü (% 84 seçicilik) ile potansiyel olarak ilginç bir halojenürsüz katalizördür. Ayrıca, DEPB tek başına katalizör olarak kullanıldığında yüksek seçiciliğe sahip orta düzeyde 1-heksen oksit dönüşümü sağladığı (bu bileşik için DMAP gerekli olmayabilir) tespit edilmiştir.

4.3.2. Farklı reaktör koşulları altında yapılan katalitik çalışmalar

Günümüzde uygun şartlar altında CO_2'nin epoksitlerle birleşmesi sonucu beş üyeli organik halkalı karbonatların elde edilmesi için çeşitli homojen veya heterojen katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte metal temelli katalizörlerin maliyet sorunu ve çevreye verdiği ciddi problemlerden dolayı yumuşak koşullar altında CO_2 dönüşümü için organokatalizör arayışı başlamıştır. Günümüzde bu amaç için birçok organokatalizör herhangi bir çözücü sistemi olmadan kullanılmaktadır. Ayrıca, yeşil ve sürdürülebilir kimya açısından metal/halojen içermeyen bor temelli organokatalizörlerin tasarımı ve kullanımı yeni çalışılan katalizörlerin başında gelmektedir. Yine de bor merkezli organokatalizörler metal temelli mevcut katalitik sistemlerle karşılaştırıldığında CO_2 atmosfer basıncında ve düşük sıcaklıklarda katalitik performansın iyileştirmeleri gerekmektedir. Bu tez çalışmaları kapsamında sentezlenen bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ile kiral gruplar içeren farklı dioksaborinan bileşikleri **(B_{1a-1d}** ve **B_{2a-2d})** arasında en aktif katalizör olarak dioksaborinan **(B_{1a}** ve **B_{1d})** bileşikleri olduğu tespit edildi. Daha sonra atmosferik basınç koşullarında iyi katalitik dönüşüm göstermediği ortaya çıkan dioksaborinan **(B_{1a}** ve **B_{1d})** bileşikleri farklı şartlar altında CO_2'nin epoksitlerle siklo-eklenmesi için bir katalizör olarak değerlendirildi. Katma değeri yüksek halkalı karbonatlar elde etmek için en uygun reaksiyon koşullarını araştırmak amacıyla, bu reaksiyonda model substrat olarak stiren oksit ve heksen oksit seçildi. Bu çalışmalar için katalizör ($4.5x10^{-5}$ mol); EPH ($4.5x10^{-2}$ mol); DMAP ($9x10^{-5}$ mol); 1,6 MPa CO_2 gazı ve 100 ºC koşulları şeçildi. Atmosferik basınç altında yapılan katalitik sonuçlara bakıldığında stiren oksit ve heksen oksit arasında en iyi dönüşüm heksen oksitte görüldüğü için reaktör koşullarında da epoksit olarak heksen oksit tercih edilmiştir. Tablo 4.3'de de görüldüğü üzere iki tane potansiyel en aktif dioksaborinan **(B_{1a}** ve **B_{1d})** katalizörün karbon dioksitin katalitik dönüşümüne etkisi aynı reaksiyon şartlarında kıyaslanarak,

en aktif katalizörün dioksaborinan **(B_{1d})** olduğu tespit edildi. Herhangi bir çözücü kullanmadan yapılan katalitik çalışmalarda iki saat sonundaki katalitik dönüşümler düşük olmasına rağmen, 24 saat sonunda katalitik verimin %79.5 olduğu ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4. 3. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşüm reaksiyonunda dioksaborinan **(B_{1a}** ve **B_{1d})** katalitik etkisi



Giriş	Katalizör	Süre (saat)	Verim (%)	Seçicilik (%)
1	**(B_{1a})**	2	10.5	96.6
2	**(B_{1d})**	2	22.9	99.6
3	**(B_{1a})**	24	75.2	97.6
4	**(B_{1d})**	24	79.5	97.8

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

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

21 yüzyılın sonlarına doğru dünyamızın karşı karşıya olduğu en büyük problemlerden biri de, en büyük sera gazlarından biri olan karbon dioksitin (CO_2) atmosferdeki derişiminin sürekli artışı ve bunun sonucunda son yıllarda küresel ısınma ve iklim değişikliği endüstriyel genişleme ve insan nüfusunun büyümesi açısından bir dizi çevresel sorunu ortaya çıkarmaktadır. Bununla birlikte gezegenimizde meydana gelen küresel ısınma ve iklim değişikliği problemlerinden dolayı tüm insanlığı ciddi bir şekilde etkileyen problmelerin başında geniş tarım alanlarındaki kuraklık ve çölleşme, farklı mevsimlerdeki hava koşullarında meydana gelen dengesizlikler, tüm yerleşim yerlerinde tayfun, fırtına ve hortumlar sonucu oluşan su baskınları ve meteorolojik olaylardaki ciddi artışlar gelmektedir. Diğer taraftan meydana gelen bu problemlerin üstesinden gelmek için farklı önlemler alınmasına yönelik ilk olarak Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi'ne (UNFCCC) üye olan tüm ülkeler, sanayi devrimi öncesi dönemlerde olduğı gibi küresel ortalama sıcaklık artışını 2 ^oC'nin altına düşürmeyi kabul ettiler. Diğer taraftan, Avrupa Birliği, 11 Aralık 1997 tarihinde imzalanan Kyoto Protokolü kapsamında 2008-2012 yılları arasında amaçlanan ortalama sıcaklık artışı hedeflerine ulaştıktan sonra, sera gazı emisyon azaltma hedefi olarak 1990 yıllarındaki seviyelerinin altındaki bir orana 2020 yılına kadar ulaşılması tüm üye ülkeler tarafından benimsedi. Bununla birlikte hedeflenen amaçlara ulaşılmasından sonra Kyoto Protokolü 2020 yılında sona ermiştir. Kyoto Protokolünün sona ermesinden sonra küresel ısınma ve iklim değişikliği problemlerinin çözümüne yönelik 12 Aralık 2015 tarihinde Fransa'nın Paris kentinde 21. Taraflar Konferansı'nda (COP21) 2020 yılından sonra geçerli olacak olan Paris Anlaşması imzalanmıştır. İmzalanan Paris Anlaşmasına göre küresel ısınma ve iklim değişikliği problemlerinin üstesinden gelmek için hedeflenen ortalama sıcaklık artışı sanayi devrimi öncesi dönemde olduğu gibi 2 ^oC (3.6 ^oF) artış seviyesi ile sınırlı tutmaktır ve hatta bunu 1.5 ^oC seviyesine çekmek için ciddi olarak çalışmanın gerektiği açıkça vurgulanmıştır. Ancak, son zamanlarda dünyadaki birçok ülke küresel ısınma ve iklim değişikliğinin temel nedeni olan CO_2 emisyonlarında hedeflenen artış olan 2 ^oC ile sabit tutmak veya bunun altına çekmek için ciddi uğraşlar vermesine rağmen

henüz istenilen başarının sağlanmadığı görülmektedir. Küresel ısınma ve iklim değişikliği ortaya çıkardığı problemlerin üstesinden gelmek için anlaşmalara imza atan tüm ülkelerin sorumluluklarını yerine getirmesi oldukça önemli olduğu bir gerçektir. Daha da önemlisi gezegenimizi en çok kirleten sanayileşmiş ve gelişmiş ülkelerin bu konuda daha fazla destek sunmaları ve sorumluluk almaları oldukça önemlidir. Ancak bu şekilde bazı şeyleri tersine çevirmeyi başarabiliriz.

Bütün gezegeni ciddi olarak tehdit etmeye başlayan küresel ısınma ve iklim değişikliğinin getirdiği değişimler sonucu ülkemizde de gerekli tedbirler alınmadığı taktirde su kaynaklarının zayıflaması, orman yangınları, kuraklık ve çölleşme problemleri ve buna bağlı ekolojik bozulmalar gibi öngörülen olumsuz yönlerden etkilenmesi beklenen ülkeler arasında yer alacağı tahmin edilmektedir. Bu bağlamda son dönemlerde ülkemiz de gerekli tedbirleri almak için iklim bakanlığını kurmuştur.

Sürdürülebilir kalkınmayı geliştirmek, ekosistemleri korumak ve net sıfır karbon izi hedeflerine ulaşmak ve atmosfere CO_2 salınımını azaltmak için fosil yakıt temelli malzemelerden uzaklaşmaya yönelik artan bir küresel itici güç var. Son zamanlarda CO_2'yi yakalamak, depolamak ve kullanmak için yöntem geliştirme akademik ve endüstriyel araştırmalarda büyük ilgi görmüştür. Bu sorunun üstesinden gelmek için, net sıfır karbon ayak izi hedeflerine ulaşmak için akademik ve endüstriyel alanlarda CO_2'nin tutulması, depolanması ve kullanılması için yeni yöntemler geliştirmek esastır. Bu bağlamda bilim insanları uygun koşullarda CO_2'yi aktive etmek ve onu değerli ince kimyasallara dönüştürmek için kapsamlı araştırmalar yapmaktadırlar. Bu amaç için bilinen en iyi yöntemlerden biri, CO_2'yi bir C1 hammaddesi (karbon monoksit ve fosgen gibi) olarak aktive etmek ve onu çevresel ve endüstriyel açıdan değerli kimyasallar olarak beş üyeli organik halkalı karbonatlara dönüştürmektir. Ayrıca, CO_2 ve epoksitlerden halkalı karbonatların oluşumu, %100 atom ekonomik süreci nedeniyle de pratik bir yöntemdir. Önemli polarite, yüksek kaynama noktası, büyük endüstriyel önem ve çevre dostu olma gibi benzersiz özellikleri nedeniyle, CO_2 ve epoksitlerden sentezlenen organik halkalı karbonatlar, yakıt katkı maddeleri, karbamat sentezi, polar aprotik çözücüler, lityum-iyon piller için elektrolitler, halka açma polimerizasyonu yoluyla polikarbonat sentezi için başlangıç malzemeleri,

farmasötik olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, yüksek termodinamik kararlılığı ($\Delta G° = -394$ kJ/mol) ve kinetik olarak inert özellikleri nedeniyle CO_2'nin reaksiyona girme meyilli oldukça zayıftır. Yukarıda belirtilen zorlukların üstesinden gelmek için ve organik halkalı karbonatları sentezlemek üzere CO_2 ve epoksitlerin bağlanması için birçok farklı yeni metal temelli homojen veya heterojen katalizörler, hem akademi hem de endüstriyel topluluklardan büyük ilgi görmüştür. Ancak son dönemlerde metal içerikli katalizörlerin maliyeti ve çevre üzerinde oluşturduğu negatif etkilerde dolayı metal tememli katalizörlerle yarışacak organokatalizörlere yönelik arayışlar başlamıştır. Bu bağlamda bu tez çalışmasında organokatalizör adayı olarak herhangi ciddi bir yan etkisi olmayan bor içeren bileşikler esas alınmıştır.

Bu tez çalışmasında ticarileşen ve katma değeri yüksek kimyasallar olarak bilinen organik halkalı karbonatların yeşil ve sürdürülebilir bir katalizör varlığında CO_2 ve epoksitlerden üretimi için bir dizi yeni bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ve farklı kiral grup içeren dioksaborinan bileşikler **($B_{1a\text{-}1d}$** ve **$B_{2a\text{-}2d}$)** içeren sentezlendi. Daha sonra başarılı bir şekilde sentezlenen bu bileşiklerin yapılarını karaterize için NMR (^1H, ^{13}C ve ^{11}B) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi, LC-MS/MS spektrometresi, elemental analiz ve erime noktası ölçüm teknikleri kullanıldı. Yapıları detaylı olarak karakterize edilen bor bileşikleri **(B_1** ve **B_2)** ve farklı kiral grup içeren dioksaborinan bileşikleri **($B_{1a\text{-}1d}$** ve **$B_{2a\text{-}2d}$)** uygun koşullar altında CO_2'nin çeşitli epoksitlere siklo-katılma yoluyla halkalı organik karbonatların sentezi için metal içermeyen organokatalitler olarak test edildi. Yapılan katalitik çalışmalarda baz olarak 4-dimetil aminopiridin (DMAP) varlığında atmosferik ve farklı basınç altında hedef bor beleşikleri organokatalizör olarak etkinlikleri farklı parametrlere göre incelendi. Yapılan katalik çalışmanın ilk bölümünde bor temelli Lewis asidinin CO_2'nin epoksitlere siklo-katılma reaksiyonundaki performansı, substrat olarak stiren oksit (SO) ve heksen oksit (EPH) kullanılarak atmosferik koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Atmosfer koşullarında istenilen katalitik dönüşümler sağlanamadığından, katalik çalışmalar farklı koşullar altında sıcaklık ve basınç ayarlı bir reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan bu tez çalışmasında organokatalizör konusunda genç bir araştırmacının yetişmesine olanak sağlamıştır. Ayrıca bu alanda daha sonra hazırlanacak olan yeni çalışmalara ve projelere öncülük edeceği söyleyebilir. Her ne kadar bu tez kapsamında sentezlenen bor temelli organokatalizör (dioksoborinanlar) CO_2 ve farklı epoksitlerin siklo-katılma reaksiyonları sonucu elde edilen ve birçok uygulama alanında kullanılan beş üyeli organik halkalı karbonatların üretilmesinde istenilen katalitik aktivite göstermese de, bunların farklı türevlerinin gelecekte yapılacak katalitik çalışmalarda aktig olarak kullanılabileceğini düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

ALASSMY, Y., POUR, Z., and PESCARMONA, P., 2020. Efficient and Easily Reusable Metal-Free Heterogeneous Catalyst Beads for the Conversion of CO_2 into Cyclic Carbonates in the Presence of Water as Hydrogen-Bond Donor. ACS Sustainable Chem. Eng, (8): 7993-8003.

ALHAFEZ, A., AYTAR, E., and KILIC. A., 2022. Enhancing catalytic strategy for cyclic carbonates synthesized from CO_2 and epoxides by using cobaloxime-based double complex salts as catalysts, J. CO_2 Util. (63): 102129.

"BORON" Britannica encyclopedia. Archived from the original on 4 August 2020. Retrieved 4 August 2020.

CEYLAN, Ü., YALCIN, S., KILIC, A., AYTAR, E., and AYGUN, M., 2021. Design, spectroscopy, quantum chemical study and Hirshfeld analysis of single crystal ferrocene-based boronate ester, Journal of Molecular Structure. (1243): 130767.

CHEN, J., LALANCETTE, R., and JAKLE, F., 2013. Synthesis and Lewis acid properties of a ferrocene-based planar-chiral borenium cation, Chem. Commun, (49): 4893-4895.

CHENG, J., WEI, K., MA, X., ZHOU, X., and XIANG, H., 2013. Synthesis and Photophysical Properties of Colorful Salen-Type Schiff Bases, J. Phys, Chem. C (117): 16552-16563.

DELAPLANE, R. G., DAHLBORG, U., GRANELI, B., FISCHER, P., and LUNDSTRÖM, T., 1988. A neutron diffraction study of amorphous boron, Journal of Non-Crystalline Solids. 104(2-3): 249-252.

DELAPLANE, R. G., DAHLBORG, U., HOWELLS, W. S., and LUNDSTRÖM, T., 1988. A neutron diffraction study of amorphous boron using a pulsed source, Journal of Non-Crystalline Solids. 106(1-3): 66-69.

EFTAIHA, A., QAROUSH, A., HASAN, A., HELAL, W., and AL-QAISI, F., 2022. CO_2 fixation into cyclic carbonates catalyzed by single-site aprotic organocatalysts, React. Chem. Eng. (7): 1807-1817.

FANG, G., WANG, H., BIAN, SUN, J., LIU, A., FANG, H., LIU, B., YAO, Q., and WU, Z., 2018. Recent development of boronic acid-based fluorescent sensors, RSC Adv. (8): 29400.

FARFÁN-GARCÍA, E., KILIC, A., GARCÍA-MACHORRO, J., CUEVAS-GALINDO, M., RUBIO-VELAZQUEZ, B., GARCÍA-CORONEL, I., ESTEVEZ-FREGOSO, E., TRUJILLO-FERRARA, J., and SORIANO-URSÚA, M., 2023. Antimicrobial (viral, bacterial, fungal, and parasitic) mechanisms of action of boron-containing compounds. Viral, Parasitic, Bacterial, and Fungal Infections (Antimicrobial, Host Defense, and Therapeutic Strategies). Academic Press is an imprint of Elsevier, London, United Kingdom, Chapter 58, 733-754.

GOGGINS, S., ROSEVERE, E., BELLINI, C., ALLEN, J., MARSH, B., MAHON M., and FROST, C., 2014. Silyl-protected dioxaborinanes: application in the Suzuki cross-coupling reaction, Org. Biomol. Chem, (12): 47-52.

GONZÁLEZ-FLORES, V., LEÓN-NEGRETE, A., MORALES-CUETO, R., SÁNCHEZ-PORTILLO, P., and BARBA. V., 2023. Heterocyclic

boronates as colorimetric and chemical sensors for dialkyltin derivatives. Journal of Molecular Structure, (1285): 135515.

GUO, L., LAMB K., and NORTH, M., 2021. Recent developments in organocatalyzed transformations of epoxides and carbon dioxide into cyclic carbonates. Green Chem, (23): 77-118.

HOBBS, D. Z., REDMON, D. E., KLEESPIES, E. K., MCCAWLEY, F. X., SULLIVAN, G. V., HEINEN, H. J. and MILLER, W. C., 1964. Metallurgical Studies of Rhodonite Ores, Silverton District, Colorado (In Three Parts), Melting, quenching, and acid leaching of concentrates and electrolytic recovery of manganese from solution, US Department of the Interior, Bureau of Mines. (3): 6441-6460.

HOLLEMAN, A. F., WIBERG, E., and WIBERG, N., 1985. Chromium: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, in German. 91-100.

KEY, J. A. (14 September 2014). "Violations of the Octet Rule". Introductory Chemistry. Archived from the original on 17 May 2019. Retrieved 14 August 2019.

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

KIATKITTIPONG, K., SHUKRI, M., KIATKITTIPONG, W., LIM, J., SHOW, P., KEE LAM, M., and ASSABUMRUNGRAT, S., 2020. Green Pathway in Utilizing CO_2 via Cycloaddition Reaction with Epoxide-A Mini Review. Processes. (8): 548.

KILIC, A., and SOYLEMEZ, R., 2022. A new boronic acid and boronate esters containing polymer groups: Synthesis and investigation of their spectroscopic properties, BORON. 7(3): 487-492.

KILIC, A., DURGUN, M., DURAP, F., and AYDEMIR, M., 2019. The chiral boronate-catalyzed asymmetric transfer hydrogenation of various aromatic ketones to high-value alcohols: Preparation and spectroscopic studies. J. Organomet, Chem. (890): 1-12.

KILIC, A., ERSAYAN BALCI, T., ARSLAN, N., AYDEMIR, M., DURAP, F., OKUMUŞ, V., and TEKIN, R., 2020. Synthesis of cis-1,2-diol-type chiral ligands and their dioxaborinane derivatives: Application for the asymmetric transfer hydrogenation of various ketones and biological evaluation, Appl. Organomet. Chem. (34): e5835.

KILIC, A., KAYA, I., OZASLAN, I., AYDEMIR, M., and DURAP, F., 2018. Catechol-type ligand containing new modular design dioxaborinane compounds: Use in the transfer hydrogenation of various ketones, Catal, Commun. (111): 42-46.

KILIC, A., SAVCI, A., ALAN, Y., and BEYAZSAKAL, L., 2020. The synthesis of novel boronate esters and N-Heterocyclic carbine (NHC)-stabilized boronate esters: Spectroscopy, antimicrobial and antioxidant studies, J. Organomet. Chem. (917): 121268.

KILIC, A., SOYLEMEZ, R., and OKUMUS, V., 2022. Design, spectroscopic properties and effects of novel catechol spiroborates derived from Schiff bases in the antioxidant, antibacterial and DNA binding activity, J. Organomet. Chem. (960): 122228.

KILIC, A., YASAR, E., and AYTAR, E., 2019. Neutral boron [$(L_{1\text{-}3})BPh_2$] and cationic charged boron [$(L_{1a\text{-}3a})BPh_2$] complexes for chemical CO_2

conversion to obtain cyclic carbonates under ambient conditions, Sustainable Energy & Fuels. 3(4): 1066-1077.

KILIC, A., ALCAY, F., AYDEMIR, M., DURGUN, M., KELES, A., and BAYSAL, A., 2015. Synthesis, spectroscopic and catalytic properties of some new boron hybrid molecule derivatives by BF_2 and BPh_2 chelation, Spectrochima Acta, Part A. (42): 62-72.

KILIC, A., ALSHHAB, A., and OKUMUS, V., 2023. Preparation and spectroscopic properties of bioactive 1, 2, 3-triazole-linked boronate esters for use in antioxidant, antimicrobial, and DNA binding studies, Journal of Organometallic Chemistry. (993): 122707.

KILIC, A., AYTAR, E., and BEYAZSAKAL, L., 2021. A Novel Dopamine-Based Boronate Esters with the Organic Base as Highly Efficient, Stable, and Green Catalysts for the Conversion of CO_2 with Epoxides to Cyclic Carbonates. Energy Technol, (9): 2100478.

KILIC, A., BEYAZSAKAL, L., FINDIK, B., INCEBAY, H., 2020. Synthesis and electrochemical investigation of chiral amine bis(phenolate)-boron complexes: In vitro antibacterial activity screening of boron compounds, Inorg, Chim. Acta. (510): 119777.

KILIC, A., KARATAS, M., BEYAZSAKAL, L., and OKUMUS, V., 2022. Preparation and spectral studies of boronate ester modified magnetite iron nanoparticles (Fe_3O_4@APTES-B) as a new type of biological agents, J. Mol. Liquids. (361): 119602.

KILIC, A., KOYUNCU, I., DURGUN, M., OZASLAN, I., KAYA, I., and GÖNEL, A., 2018. Synthesis and Characterization of the Hemi-Salen Ligands and Their Triboron Complexes: Spectroscopy and Examination of Anticancer Properties, Chem. Biochem. 15: e1700428.

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

KILIC, A., PATLAK, B., AYDEMIR, M., and DURAP, F., 2022. Preparation of catechol boronate esters enabled by N→B dative bond as efficient, stable, and green catalysts for the transfer hydrogenation of various ketones, Inorg, Chim, Acta. (534): 120812.

KILIC, A., SAVCI, A., ALAN, Y., and BIRSEN, H., 2021. Synthesis and spectroscopic properties of 4,4′-bipyridine linker bioactive macrocycle boronate esters: photophysical properties and antimicrobial with antioxidant studies, J. Organomet, Chem. (941): 121807.

KILIC, A., SOBAY, B., AYTAR, E., and SOYLEMEZ, R., 2020. Synthesis and effective catalytic performance in cycloaddition reactions with CO_2 of boronate esters versus N-heterocyclic carbene (NHC)-stabilized boronate esters. Sustainable Energy & Fuels, (4): 5682-5696.

LAUBENGAYER, A. W., HURD, D. T., NEWKIRK, A. E., and HOARD, J. L., 1943. Boron. I. Preparation and properties of pure crystalline boron, Journal of the American Chemical Society 65(10): 1924-1931.

LU, C., ZHANG, Y., ZHU, X., YANG, G., and WU, G., 2023. Simultaneous Activation of Carbon Dioxide and Epoxides to Produce Cyclic Carbonates

by Cross-linked Epoxy Resin Organocatalysts, ChemCatChem. e202300360 (doi.org/10.1002/cctc.202300360).

LU, C., ZHANG, Y., ZHU, X., YANG, G., and WU, G., 2023. Simultaneous Activation of Carbon Dioxide and Epoxides to Produce Cyclic Carbonates by Cross-linked Epoxy Resin Organocatalysts. ChemCatChem, e202300360.

LUISIER, N., SCOPELLITIA, R., and SEVERIN, K., 2016. Supramolecular gels based on boronate esters and imidazolyl donors, Soft Matter. (12): 588-593.

MUJMULE, R., and KIM, H., 2022. Efficient imidazolium ionic liquid as a tri-functional robust catalyst for chemical fixation of CO_2 into cyclic carbonates, Journal of Environmental Management. (314): 115045.

NAVEEN, K., JI, H., KIM, T., KIM, D., and CHO, D., 2021. C_3-symmetric zinc complexes as sustainable catalysts for transforming carbon dioxide into mono- and multi-cyclic carbonates. Applied Catalysis B: Environmental, (280): 119395.

NAZIR, U., AKHTER, Z., JANJUA, N., ASGHAR, M., KANWAL, S., BUTT, T., SANI, A., LIAQAT, F., HUSSAIN, R., and SHAH, F., 2020. Biferrocenyl Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for an aluminium alloy in HCl solution: a combined experimental and theoretical study, RSC Adv. (10): 7585-7599.

OGANOV, A. R., CHEN, J., GATTI, C., MA, Y., MA, Y., GLASS, C. W. and SOLOZHENKO, V. L., 2009. Ionic high-pressure form of elemental boron, Nature. 457(7231): 863-867.

PARKS, D., and PIERS, W., 1996. Tris(pentafluorophenyl)boron Catalyzed Hydrosilation of Aromatic Aldehydes, Ketones, and Esters, J. Am. Chem. Soc, (118): 9440-9441.

POPOV, I., and BOLDYREV, A., 2015. Classical and multicenter bonding in boron: two faces of boron, in: D. Hnyk, M. McKee (Eds.), Boron: The Fifth Element, Springer International Publishing. Cham, pp. 116.

ROSTAMI, A., EBRAHIMI, A., AL-JASSASI, M., MIRZAEI, S., and AL-HARRASI, A., 2022. 2-Picolinic acid as a naturally occurring hydrogen bond donor for the preparation of cyclic carbonates from terminal/internal epoxides and CO_2, Green Chem (224): 9069-9083.

SAHOO, S., SAIKAT, M., PODDAR, P., and DHARA, D., 2020. Cationic cross-linked polymers containing labile disulfide and boronic ester linkages for effective triple responsive DNA release, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. (191): 110988.

SANCHEZ-PORTILLO, P., HERNANDEZ-SIRIO, A., GODOY-ALCANTAR, C., LACROIX, P., AGARWAL, V., SANTILLAN, R., and BARBA, V., 2021. Colorimetric metal ion(II) Sensors Based on imine boronic esters functionalized with pyridine, Dyes and Pigments. (186): 108991.

SENGODEN, M., BHAT, G., and DARENSBOURG, D., 2022. Bifunctional organoboron-phosphonium catalysts for coupling reactions of CO_2 and epoxides, RSC Adv. (12): 32440-32447.

SHAIKH, R., PORNPRAPROM, S., and D'ELIA, V., 2018. Catalytic Strategies for the Cycloaddition of Pure, Diluted and Waste CO_2 to Epoxides under Ambient Conditions. ACS Catal, (81): 419-450.

SHENDE, V., SINGH, P., and BHANAGE, B., 2018. Recent trends in organocatalyzed asymmetric reduction of prochiral ketones, Catal. Sci. Technol, (8): 955-969.

SOYLEMEZ, R., UYAR, Z., DEGIRMENCI, M., and KILIC, A., 2022. N→B stabilized and simplified synthesis for multi-functional boron-containing biodegradable poly (ε-caprolactone) and poly (L-lactide) polymers, Materials Today Communications. (32): 103886.

STEPHENS, A. J., SCOPELLITI, R., TIRANI, F. F., SOLARI, E., and SEVERIN, K., 2019. Crystalline polymers based on dative boron-nitrogen bonds and the quest for porosity. ACS Materials Letters, 1(1): 3-7.

TONG, H., QU, Y., LI, Z., HE, J., ZOU, X., ZHOU, Y., DUAN, T., LIU, B., SUN, J., and GUO, K., 2022. Halide-free pyridinium saccharinate binary organocatalyst for the cycloaddition of CO_2 into epoxides, Chemical Engineering Journal. (444): 135478.

TRIVEDI, R., REDDY, E. R., KUMAR, C. K., SRİDHAR, B., KUMAR, K. P., and RAO, M. S., 2011. Efficient synthesis, structural characterization and anti-microbial activity of chiral aryl boronate esters of 1, 2-O-isopropylidene-α-d-xylofuranose, Bioorganic & medicinal chemistry letters. 21(13): 3890-3893.

VAN SETTEN M. J., UIJTTEWAAL M. A., DE WIJS G. A., and DE GROOT R. A., 2007. Thermodynamic stability of boron: The role of defects and zero point motion, J. Am. Chem. Soc. (129): 2458-2465.

WIDOM, M. and MIHALKOVIČ, M., 2008. Symmetry-broken crystal structure of elemental boron at low temperature, Physical Review B. 77(6): 064113.

WU, Y., VAN DER HEIDE, E., and HE, Z., 2022. Effect of sulfur on the hydrolytic stability and tribological properties of N-containing borate ester, Wear. (504-505): 204433.

YUAN, P., CAI, C., TANG, J., QIN, Y., JIN, M., FU, Y., LI, Z., and MA, X., 2016. Anion Acceptors Dioxaborinane Contained in Solid State Polymer Electrolyte: Preparation, Characterization, and DFT Calculations Adv. Funct. Mater. (26): 5930-5939.

ZHAN, Y., XU, Y., YANG, P., ZHANG, H., LI, Y., and LIU, J., 2016. Carbazole-based salicylaldimine difluoroboron complex with crystallization-induced emission enhancement and reversible piezofluorochromism characteristics, Tetraheron Lett. (57): 5385-5389.

ZHANG, Y., YANG, G., XIE, R., YANG, L., LI, B., and WU, G., 2020. Scalable, Durable, and Recyclable Metal-Free Catalysts for Highly Efficient Conversion of CO_2 to Cyclic Carbonates, Angew. Chem. Int. Ed. (59): 23291-23298.

ZHAO, Z., LI, C., and ZUO, J., 2023. Dynamic polymeric materials based on reversible B-O bonds with dative boron-nitrogen coordination, SmartMat. e1187.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fatma ASLANLI
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi: Eyyübiye/ŞANLIURFA-01.01.1992
Telefon : 0538 561 23 43
Faks :
e-mail :ftm0967@icloud.com

EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise:	Kız Lisesi – Şanlıurfa	2010
Üniversite:	Harran Üni.- Şanlıurfa	2014
Yüksek Lisans:	Harran Üniversitesi-Şanlıurfa	2023

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER

İngilizce

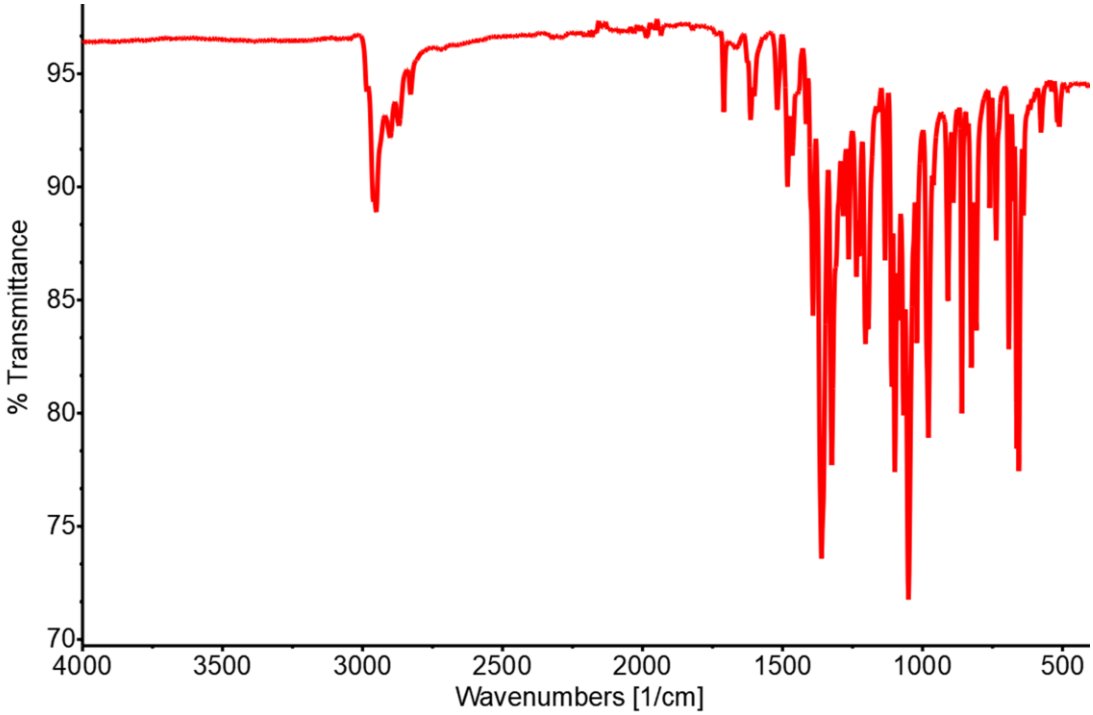
BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

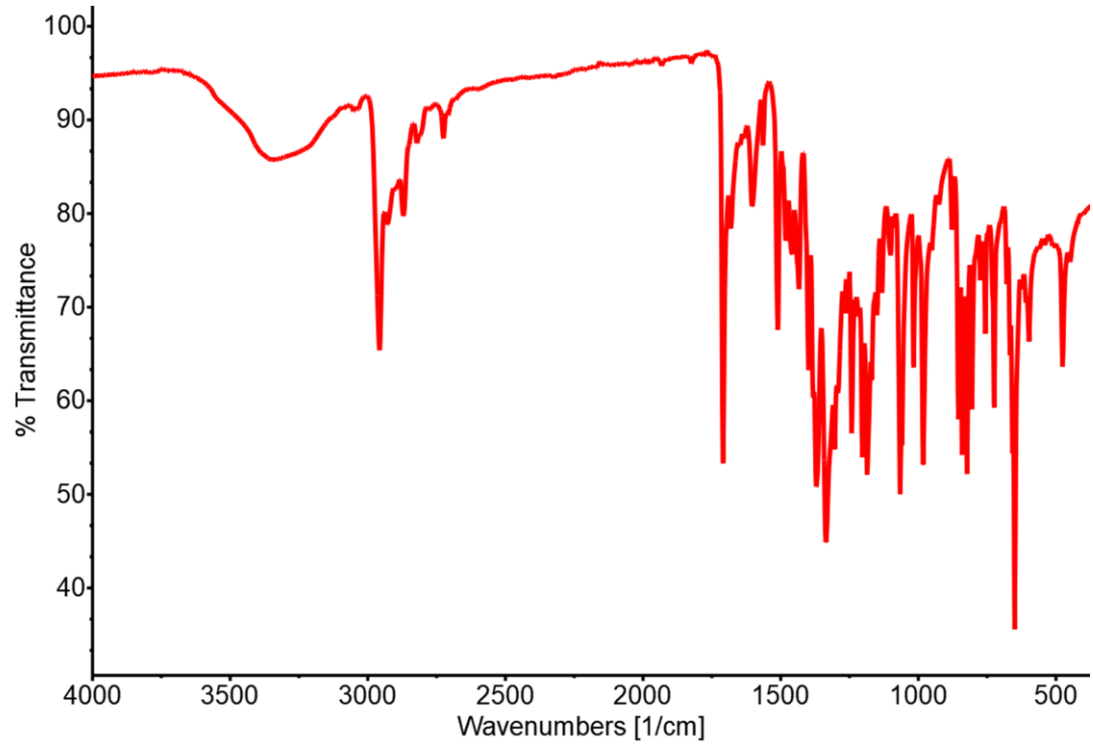
1) F. ASLANLI and A. KILIC, THE PREPARATION AND SPECTROSCOPIC STUDIES OF THE NOVEL DIOXABORINANE COMPOUNDS CONTAINING CHIRAL GROUPS. 10. INTERNATIONAL GAP SUMMIT SCIENTIFIC RESEARCH CONGRESS. March 17-18, 2023, pp 384-391, Sanliurfa, Turkiye.
2) Ahmet KILIC, Fatma ASLANLI, Emine AYTAR, A green and sustainable route for production of organic cyclic carbonates from CO_2 by metal-free chiral boron compounds as organocatalyts (incelemede).

EKLER

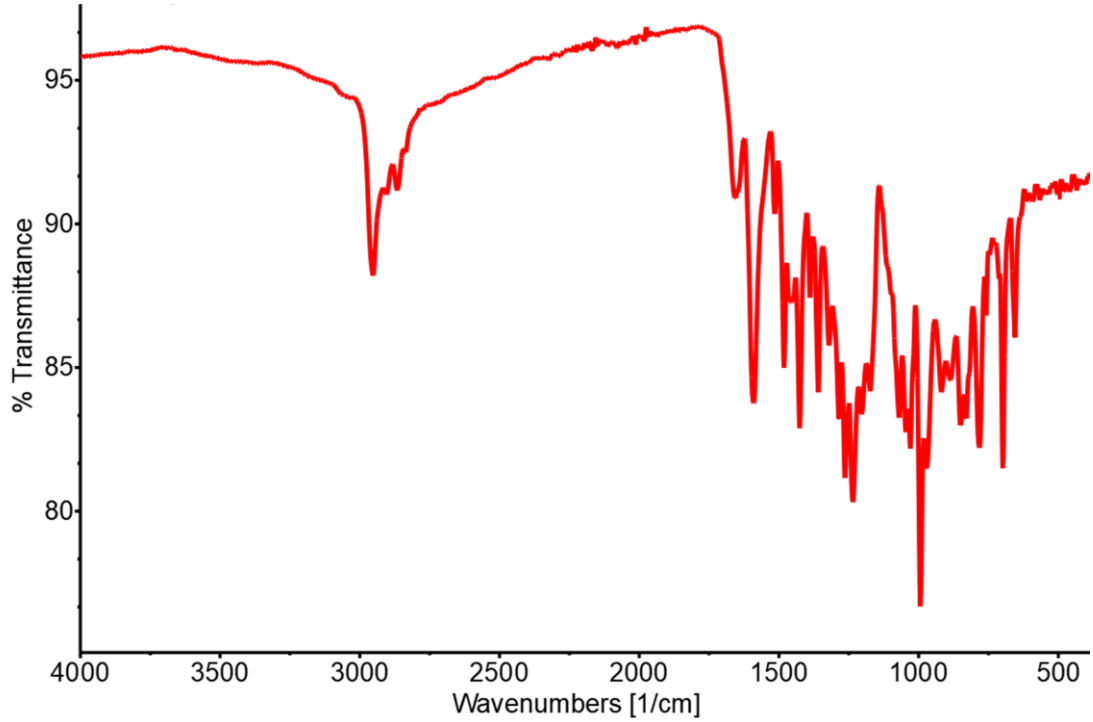
EK 1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları



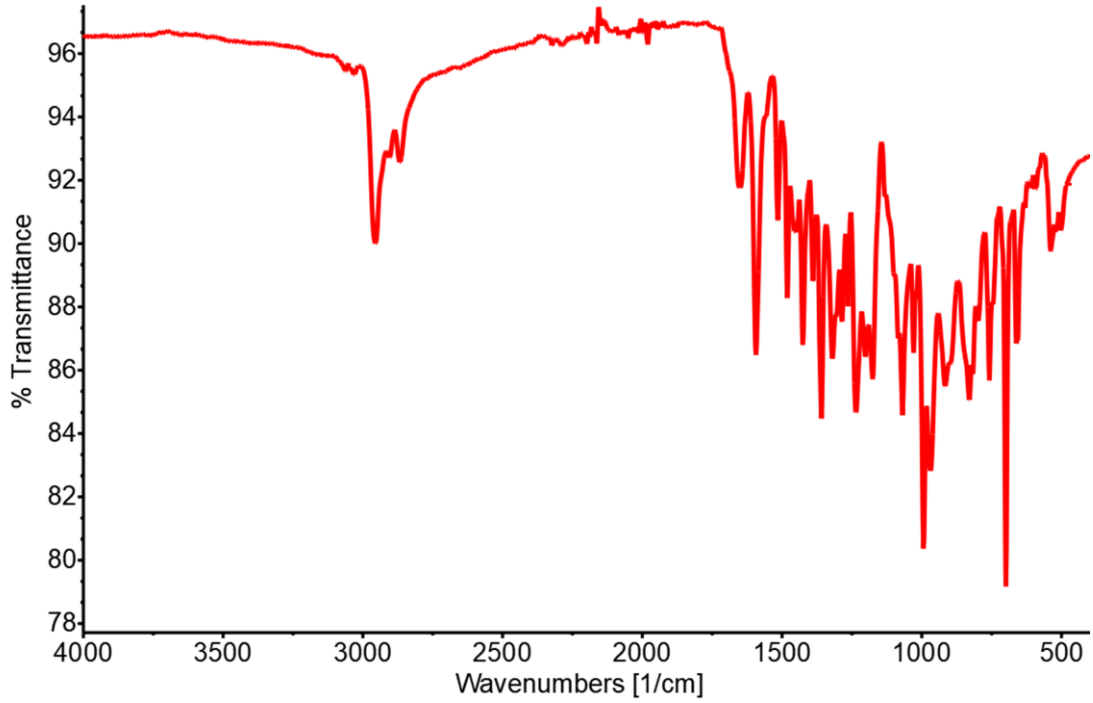
Ek Şekil 1.1. Bor **(B_1)** bileşiğinin FT-IR spektrumu



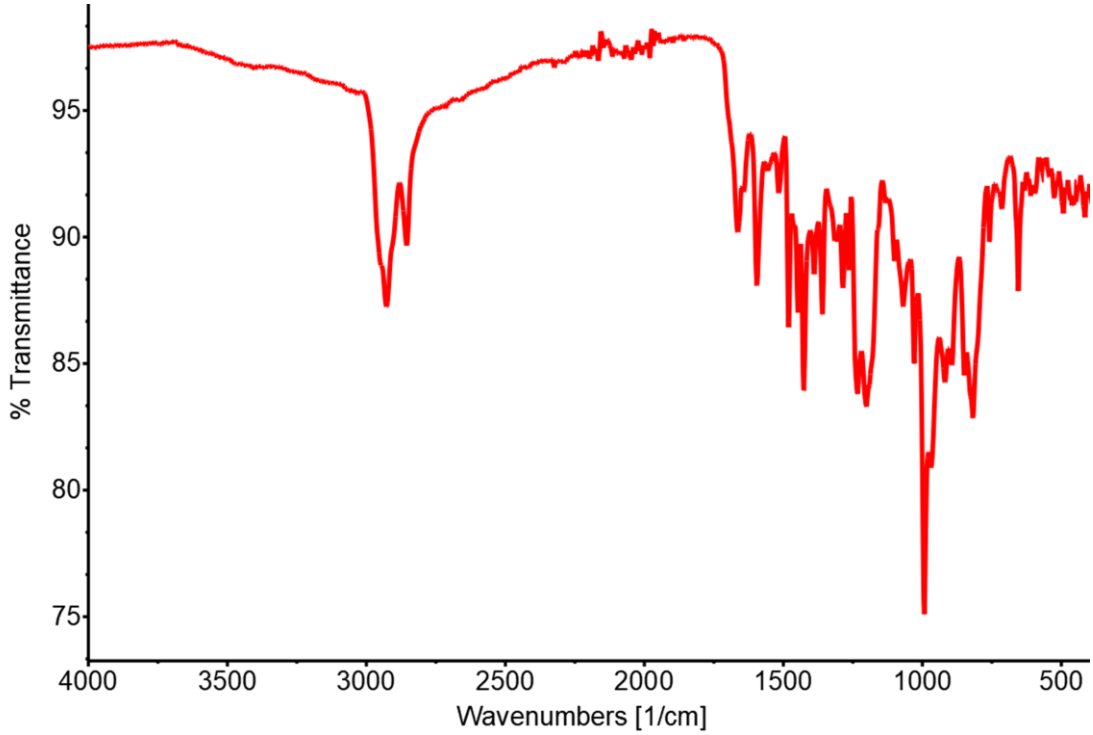
Ek Şekil 1.2. Bor **(B_2)** bileşiğinin FT-IR spektrumu



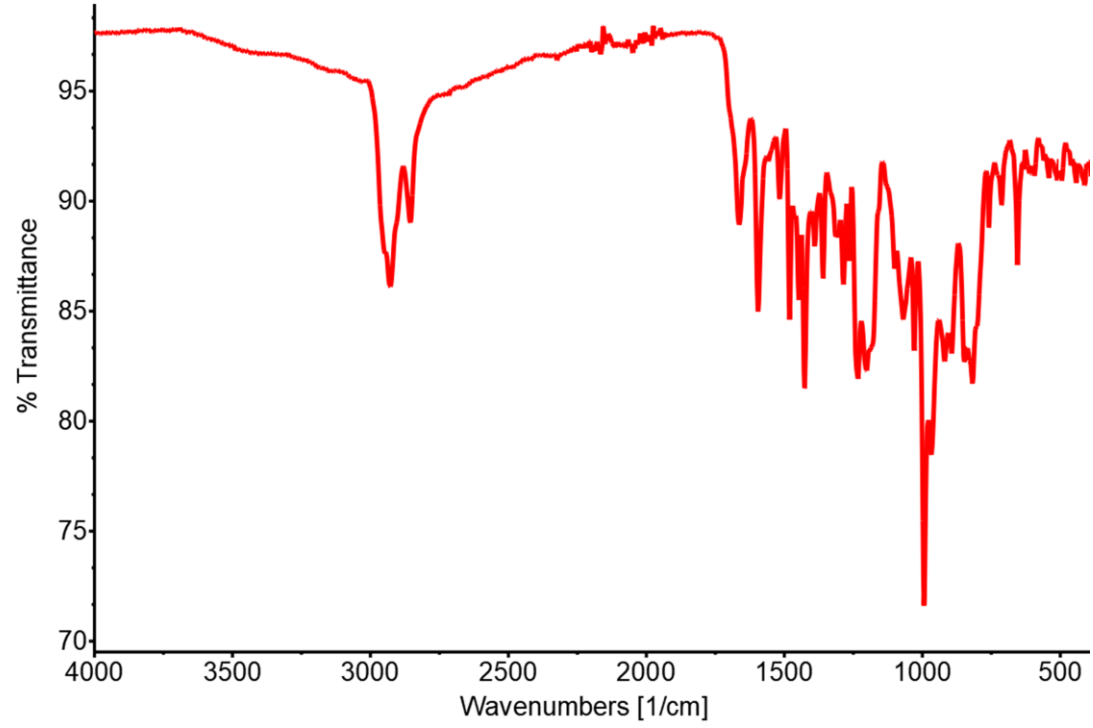
Ek Şekil 1.3. Bor **(B_{1a})** bileşiğinin FT-IR spektrumu



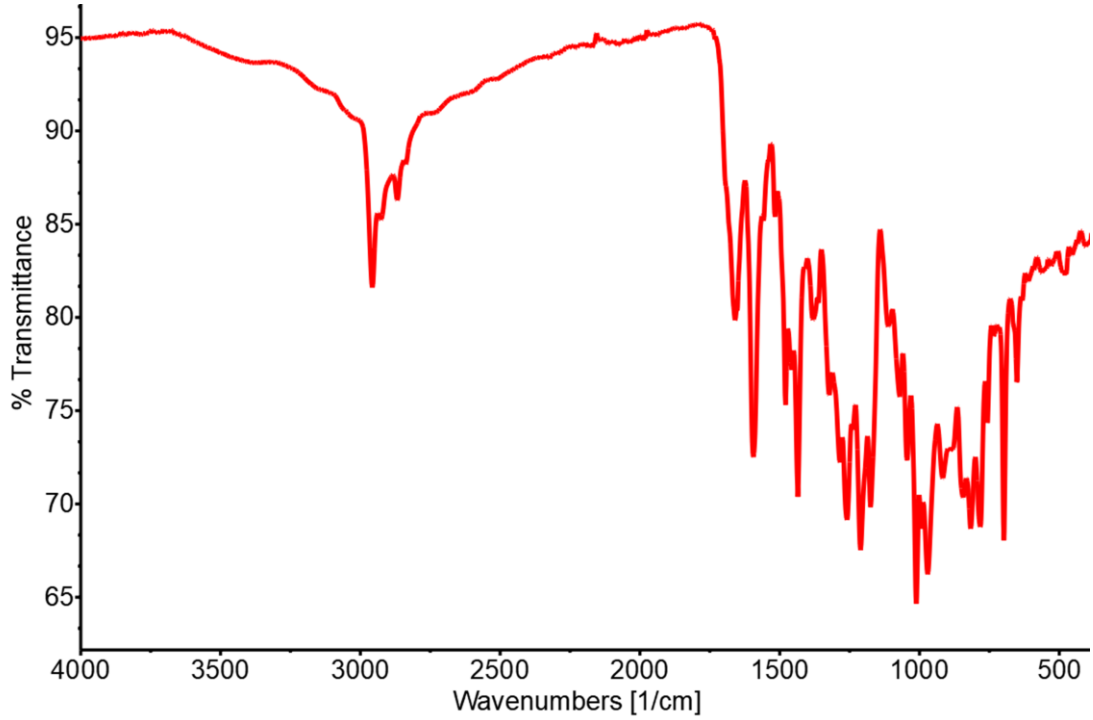
Ek Şekil 1.4. Bor **(B_{1b})** bileşiğinin FT-IR spektrumu



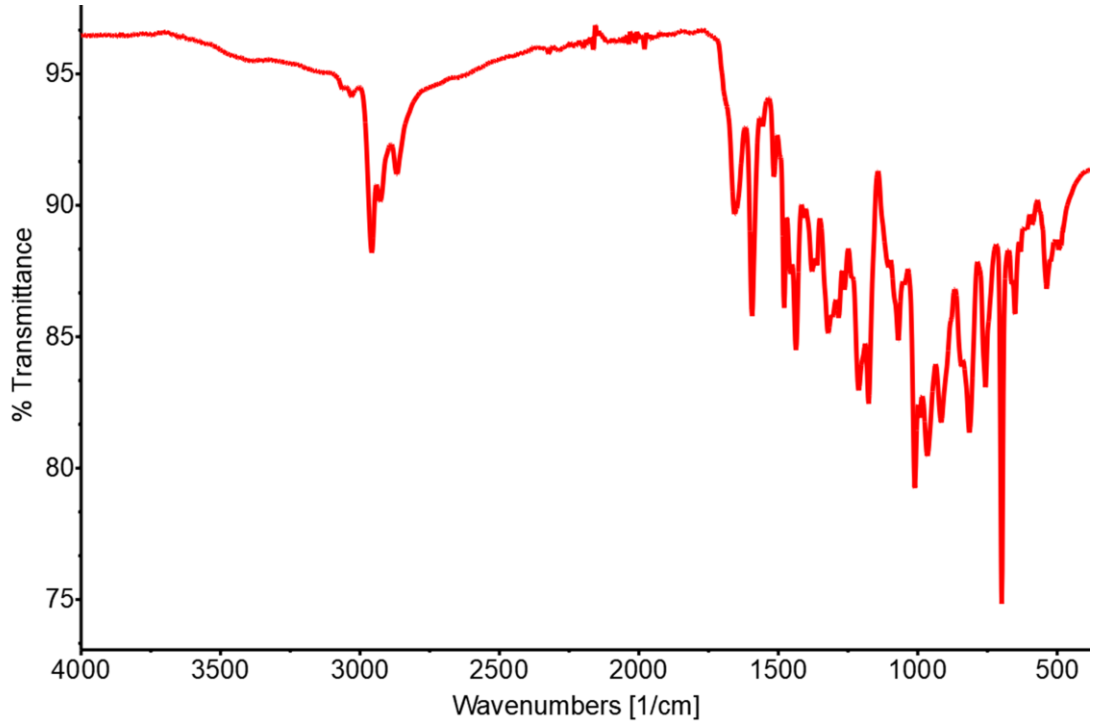
Ek Şekil 1.5. Bor **(B_{1c})** bileşiğinin FT-IR spektrumu



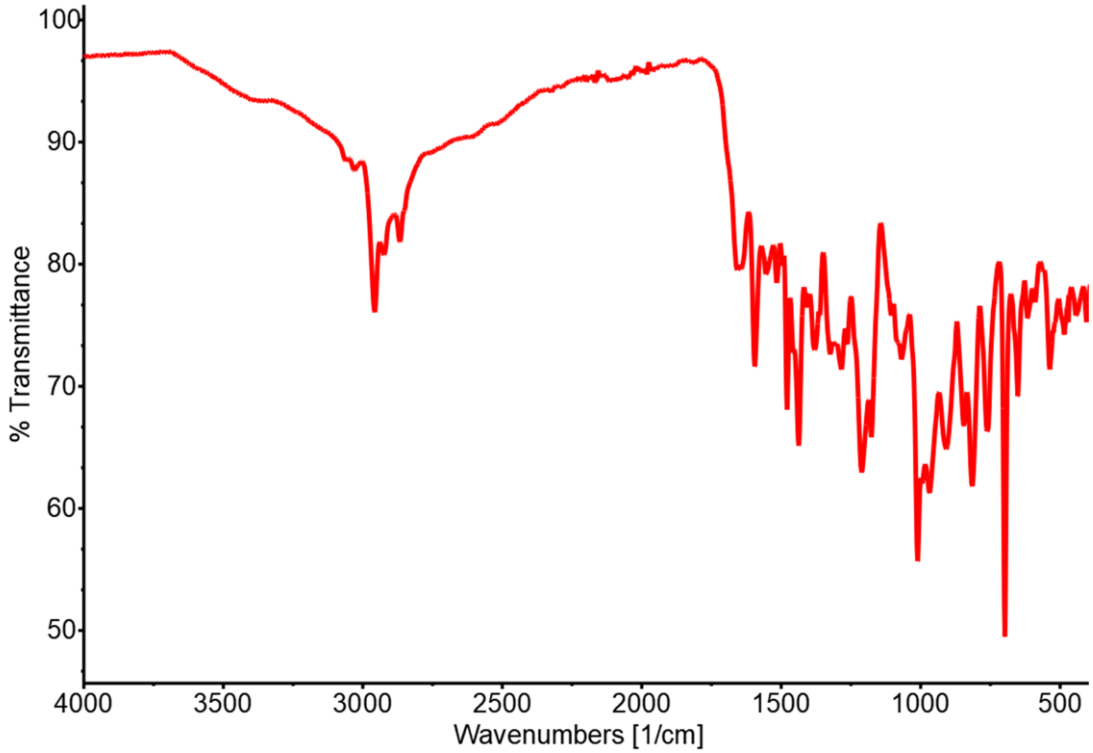
Ek Şekil 1.6. Bor **(B_{1d})** bileşiğinin FT-IR spektrumu



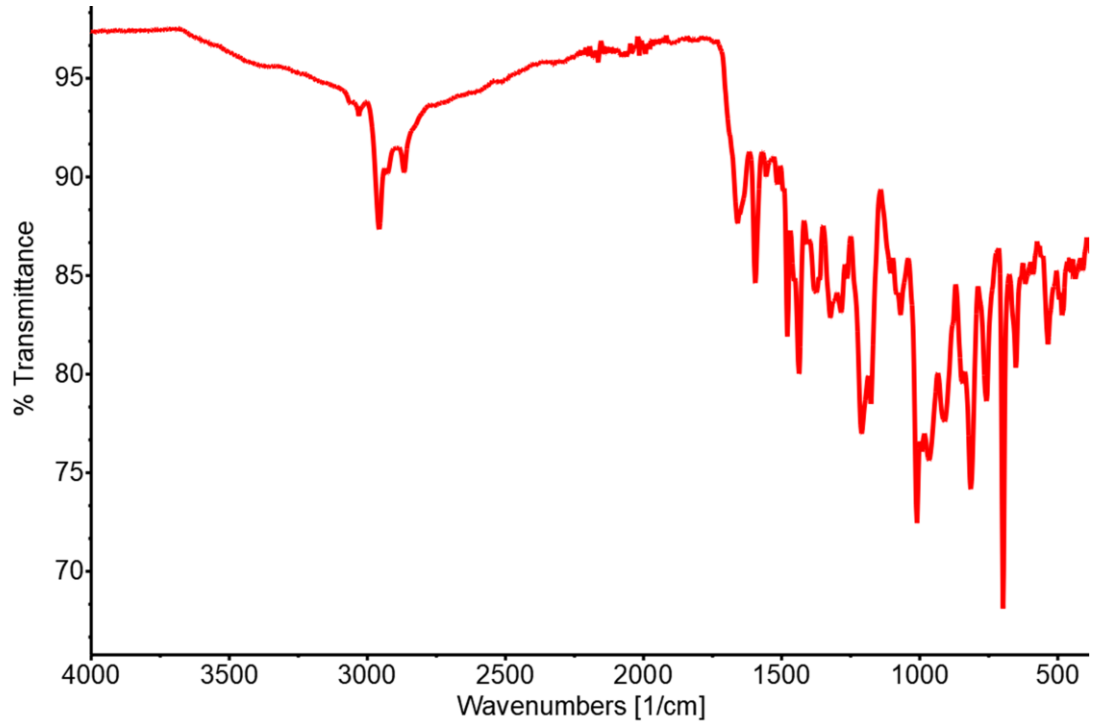
Ek Şekil 1.7. Bor **(B_{2a})** bileşiğinin FT-IR spektrumu



Ek Şekil 1.8. Bor **(B_{2b})** bileşiğinin FT-IR spektrumu

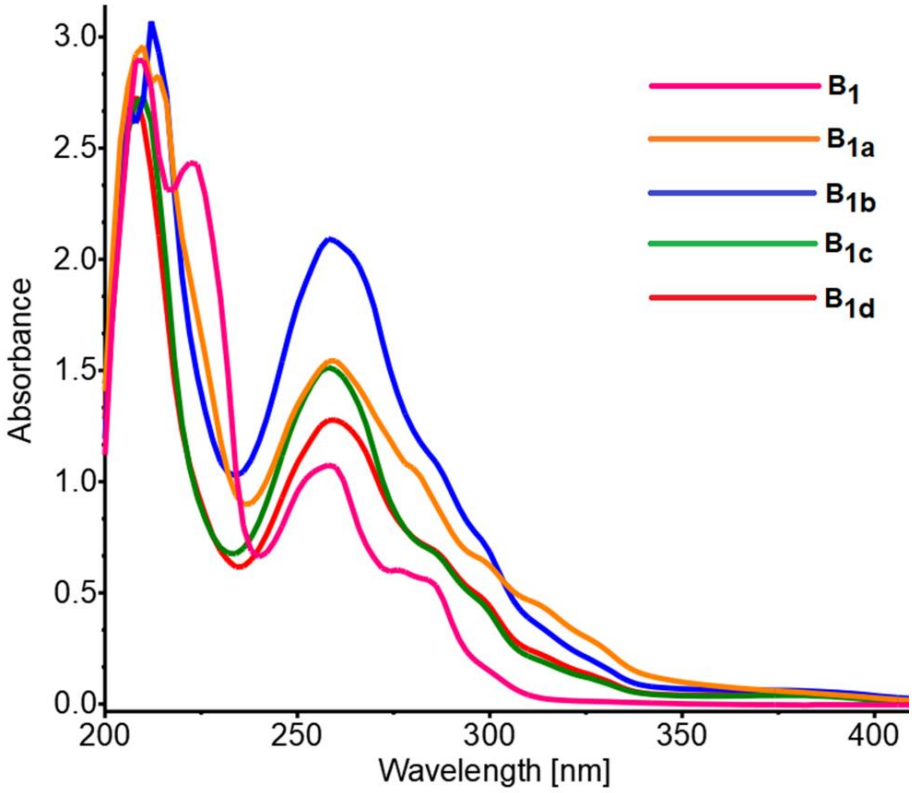


Ek Şekil 1.9. Bor **(B_{2c})** bileşiğinin FT-IR spektrumu

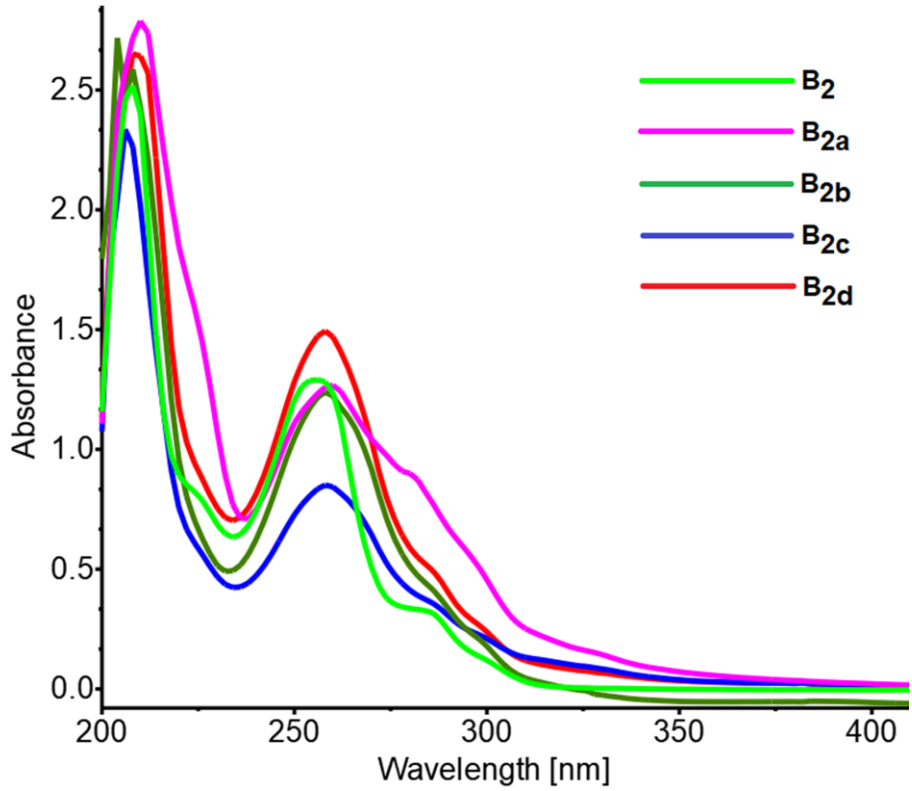


Ek Şekil 1.10. Bor **(B_{2d})** bileşiğinin FT-IR spektrumu

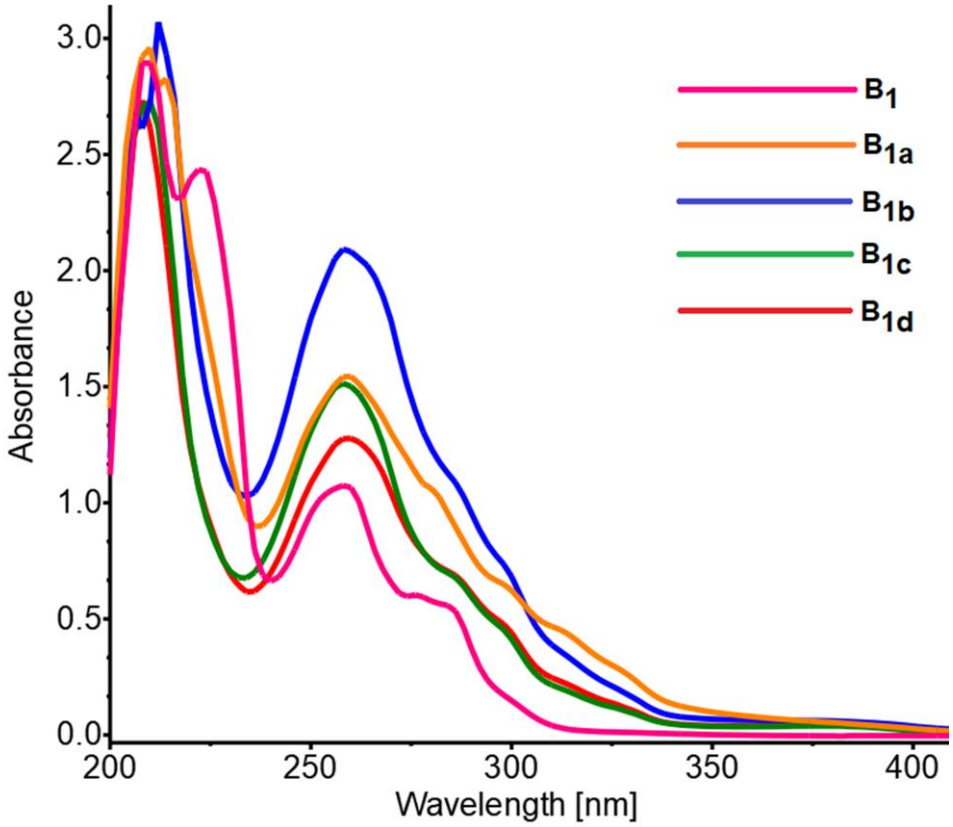
EK 2 Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları



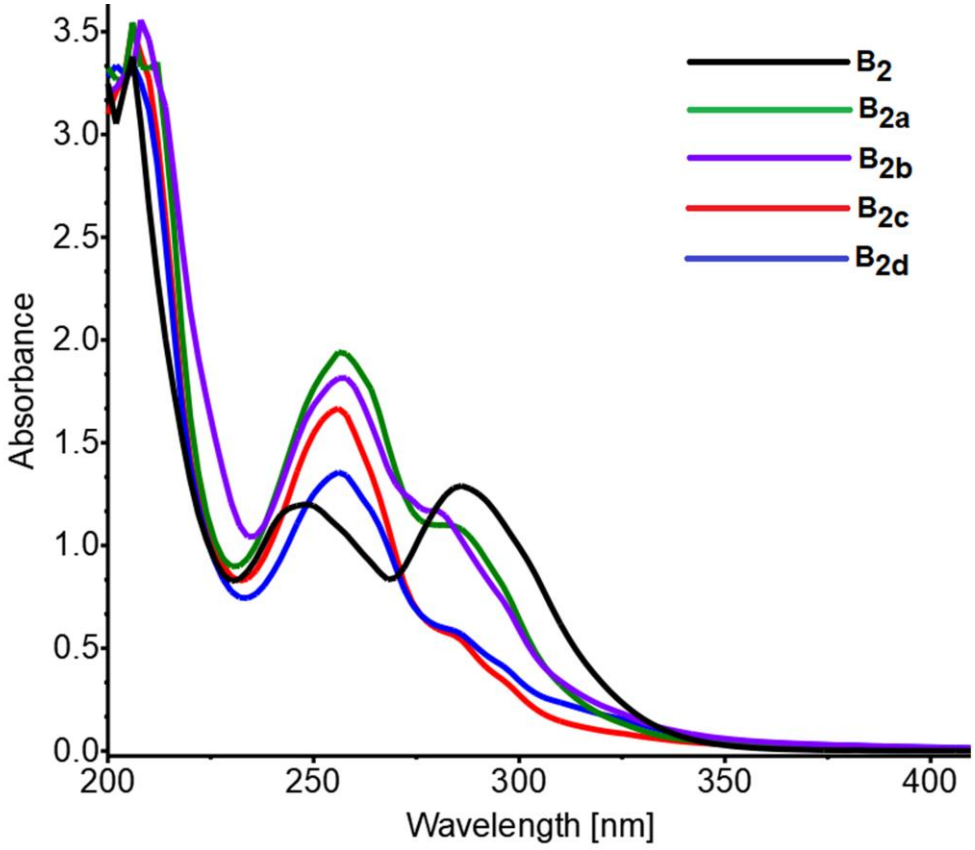
Ek Şekil 2.1. **(B_1-B_{1d})** bileşiklerinin C_2H_5OH içerisinde alınan UV-Vis spektrumları



Ek Şekil 2.2. **(B_2-B_{2d})** bileşiklerinin C_2H_5OH içerisinde alınan UV-Vis spektrumları

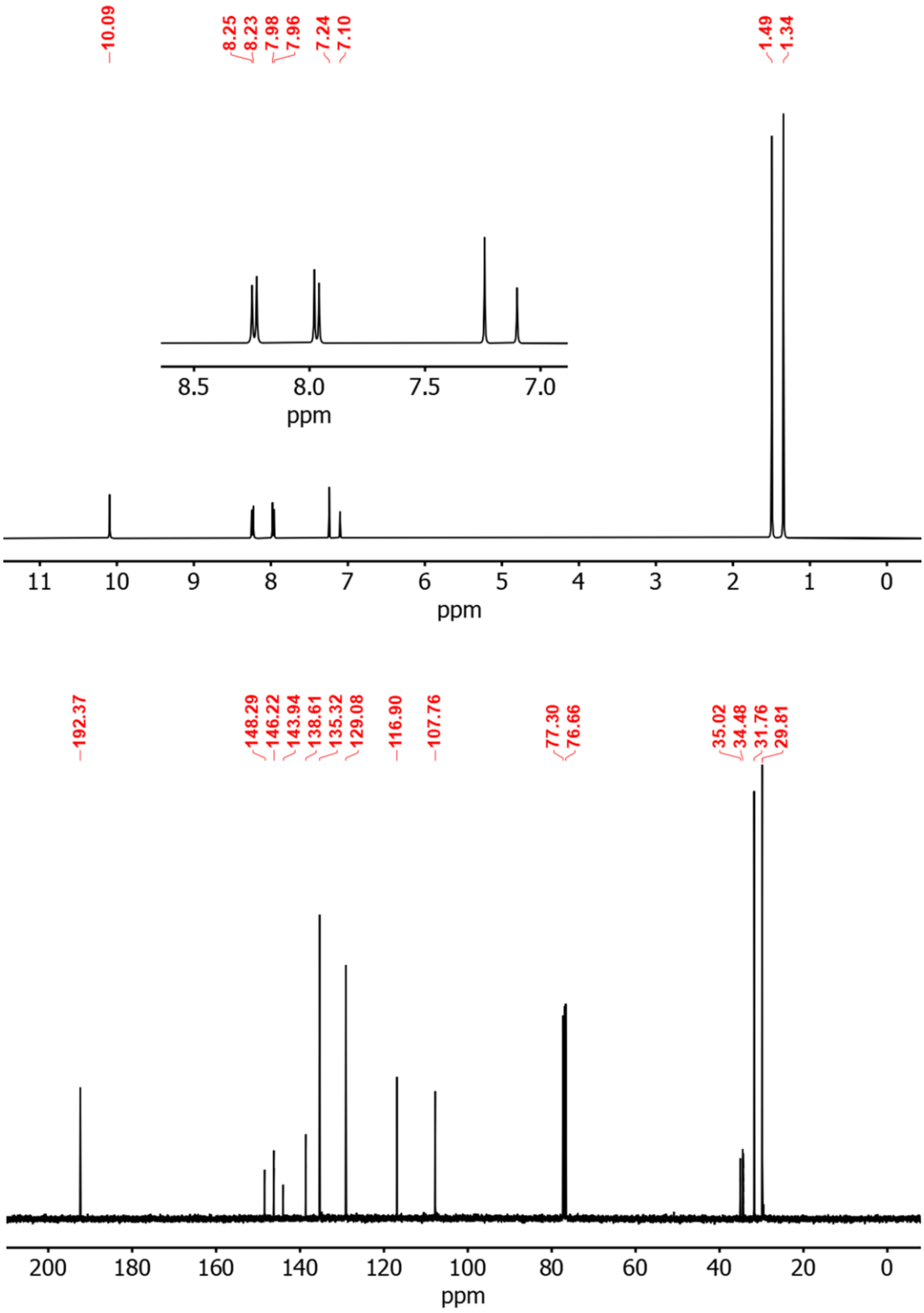


Ek Şekil 2.3. **(B_1-B_{1d})** bileşiklerinin CH_3CN içerisinde alınan UV-Vis spektrumları

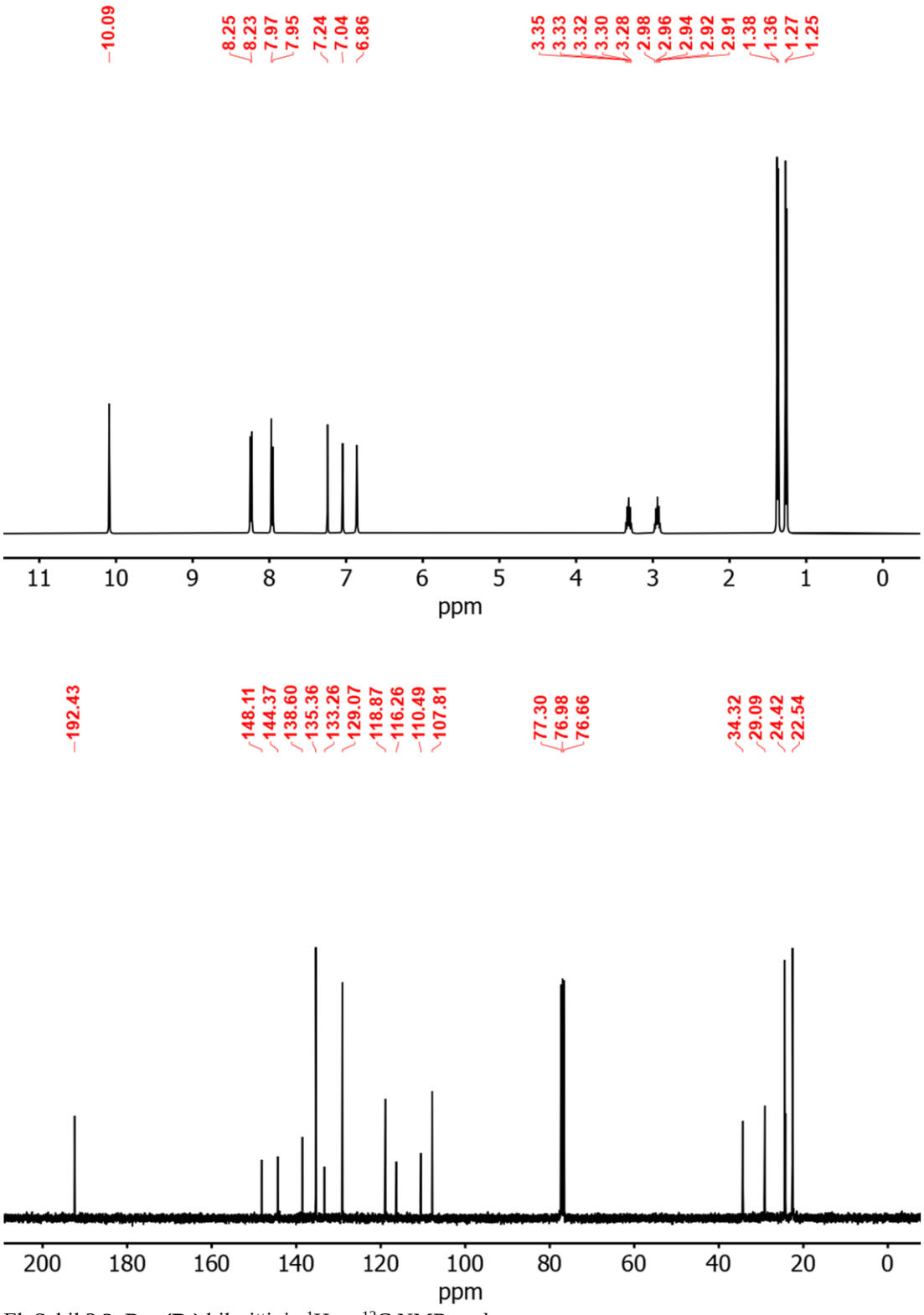


Ek Şekil 2.4. **(B_2-B_{2d})** bileşiklerinin CH_3CN içerisinde alınan UV-Vis spektrumları

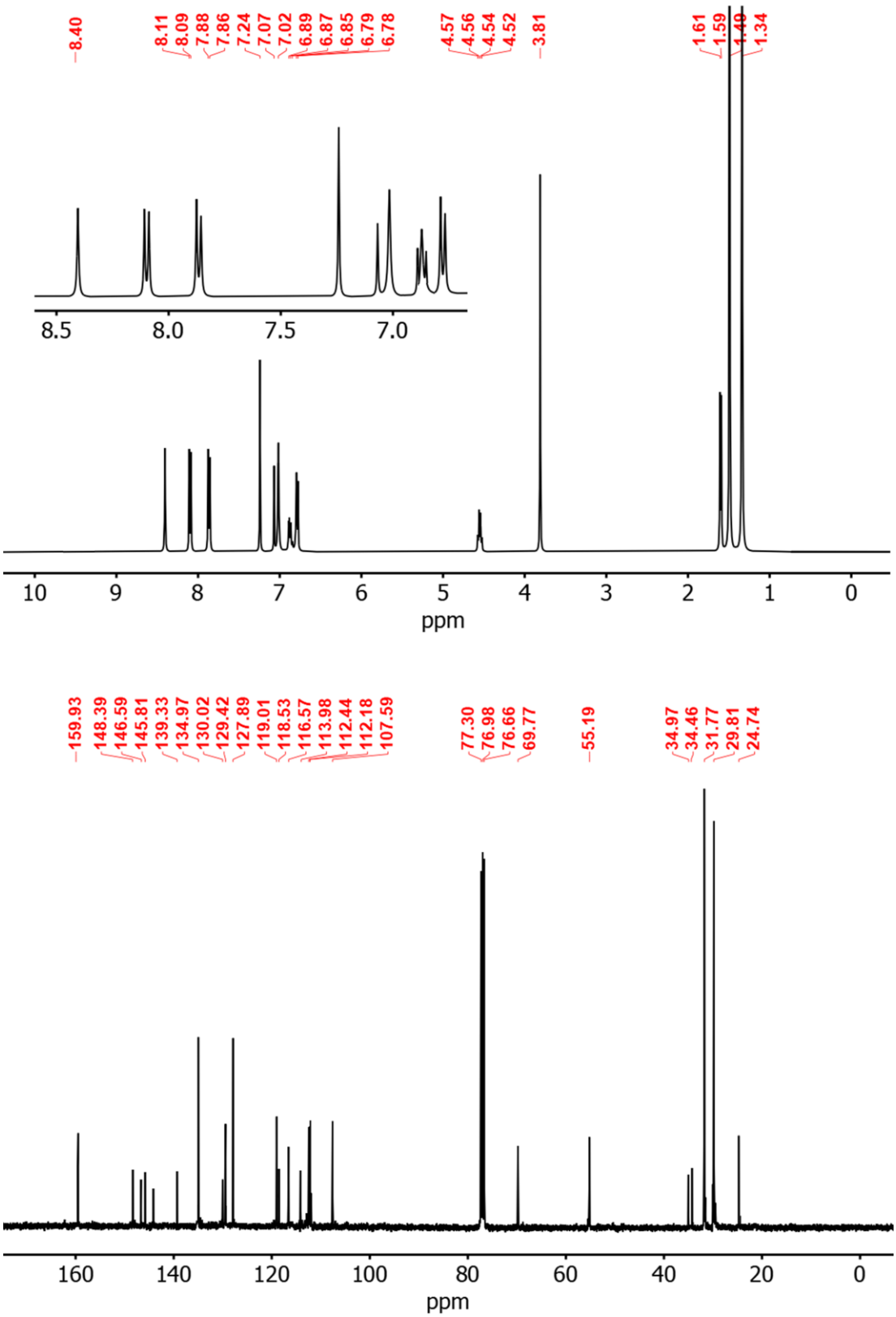
EK 3 Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H, ^{13}C ve ^{11}B NMR Spektrumları



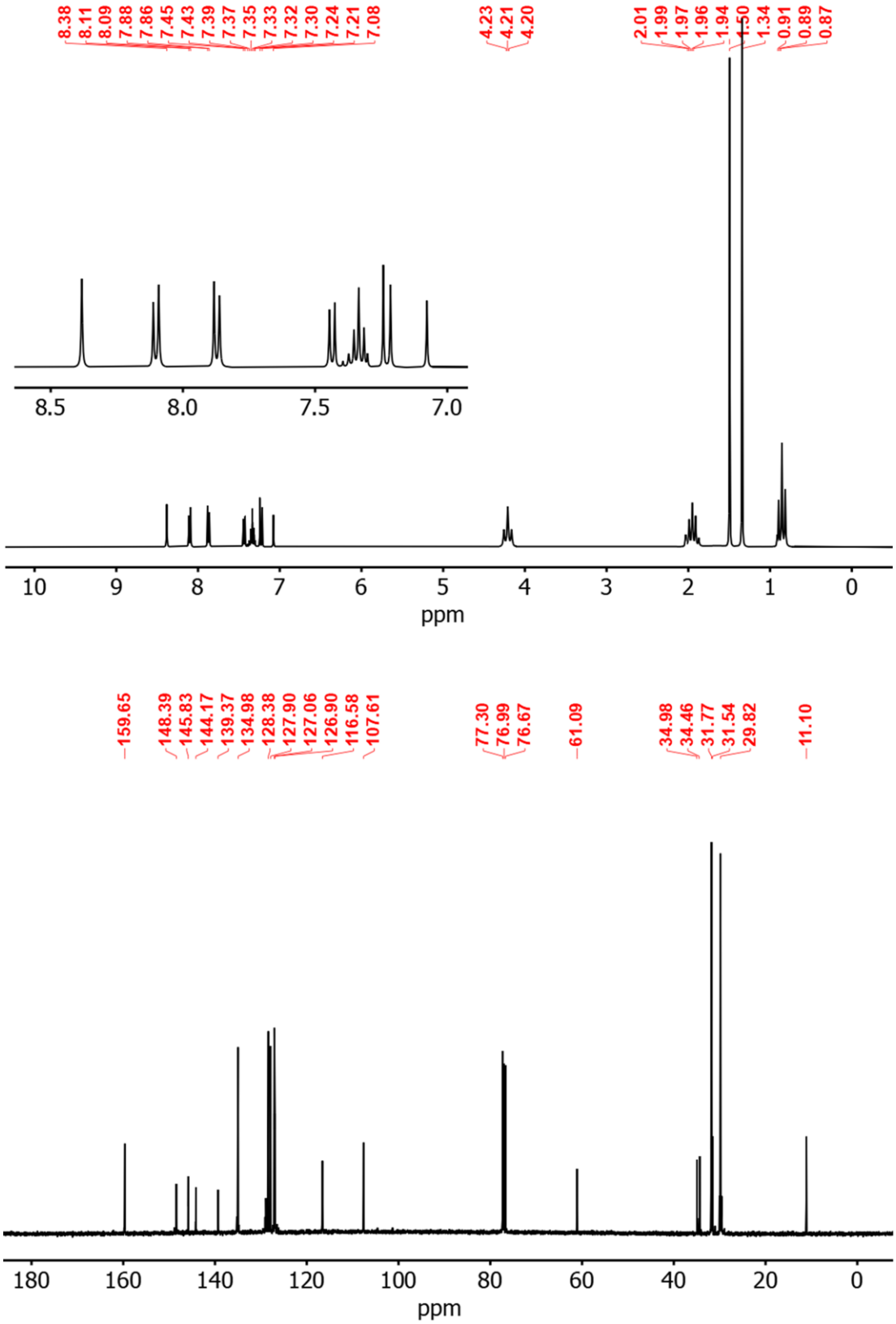
Ek Şekil 3.1. Bor **(B_1)** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



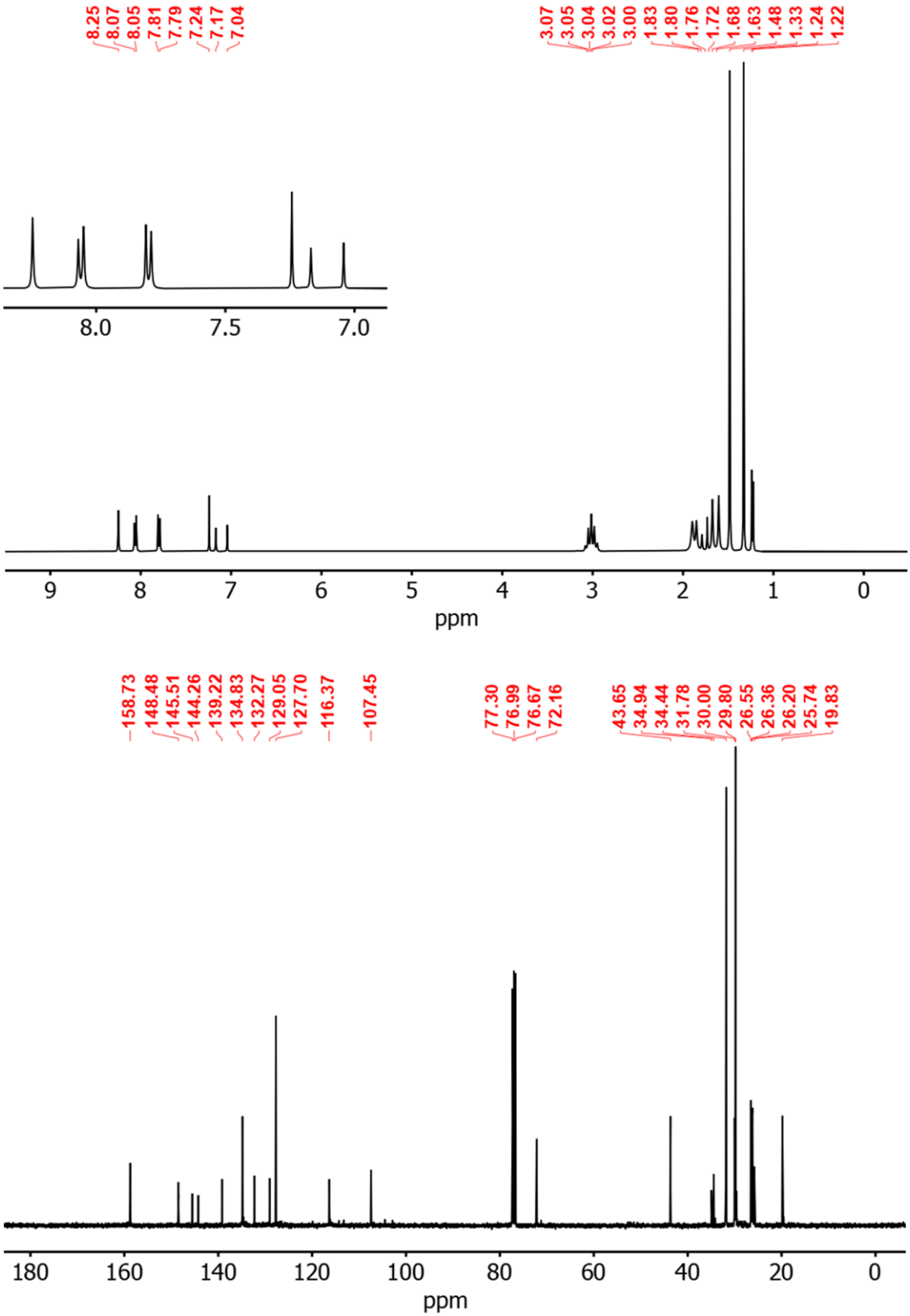
Ek Şekil 3.2. Bor **(B_2)** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



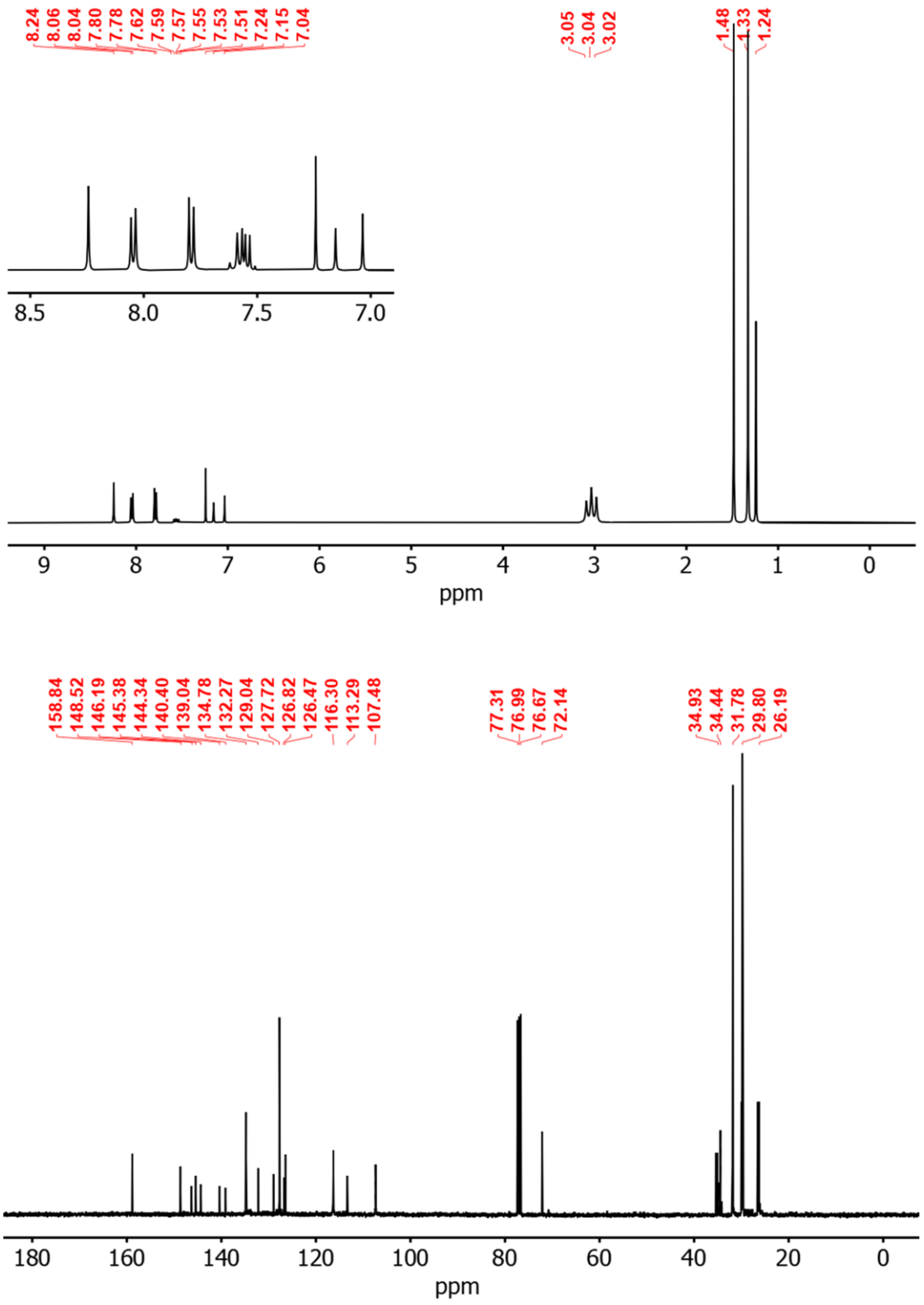
Ek Şekil 3.3. Bor **(B_{1a})** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



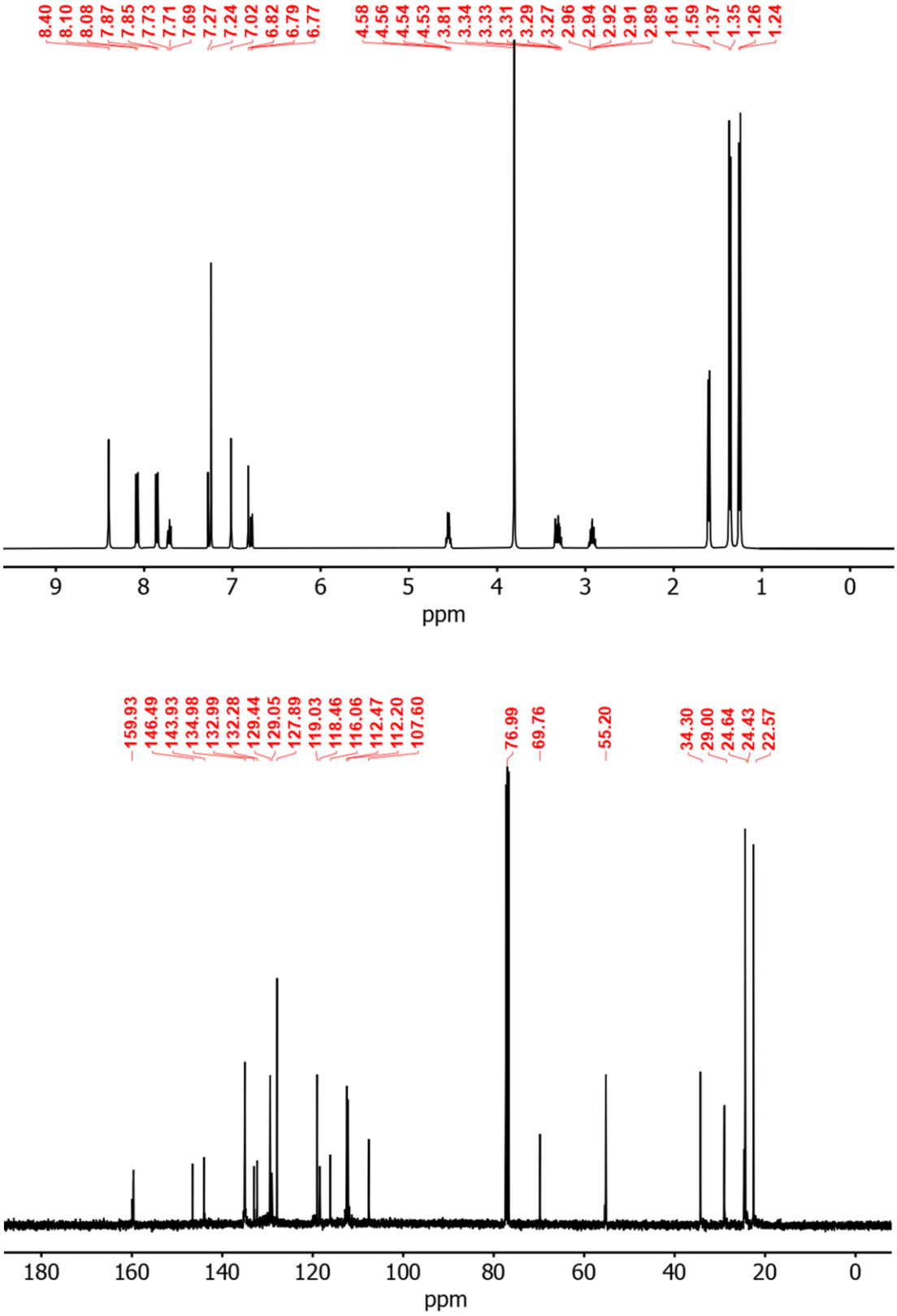
Ek Şekil 3.4. Bor **(B_{1b})** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



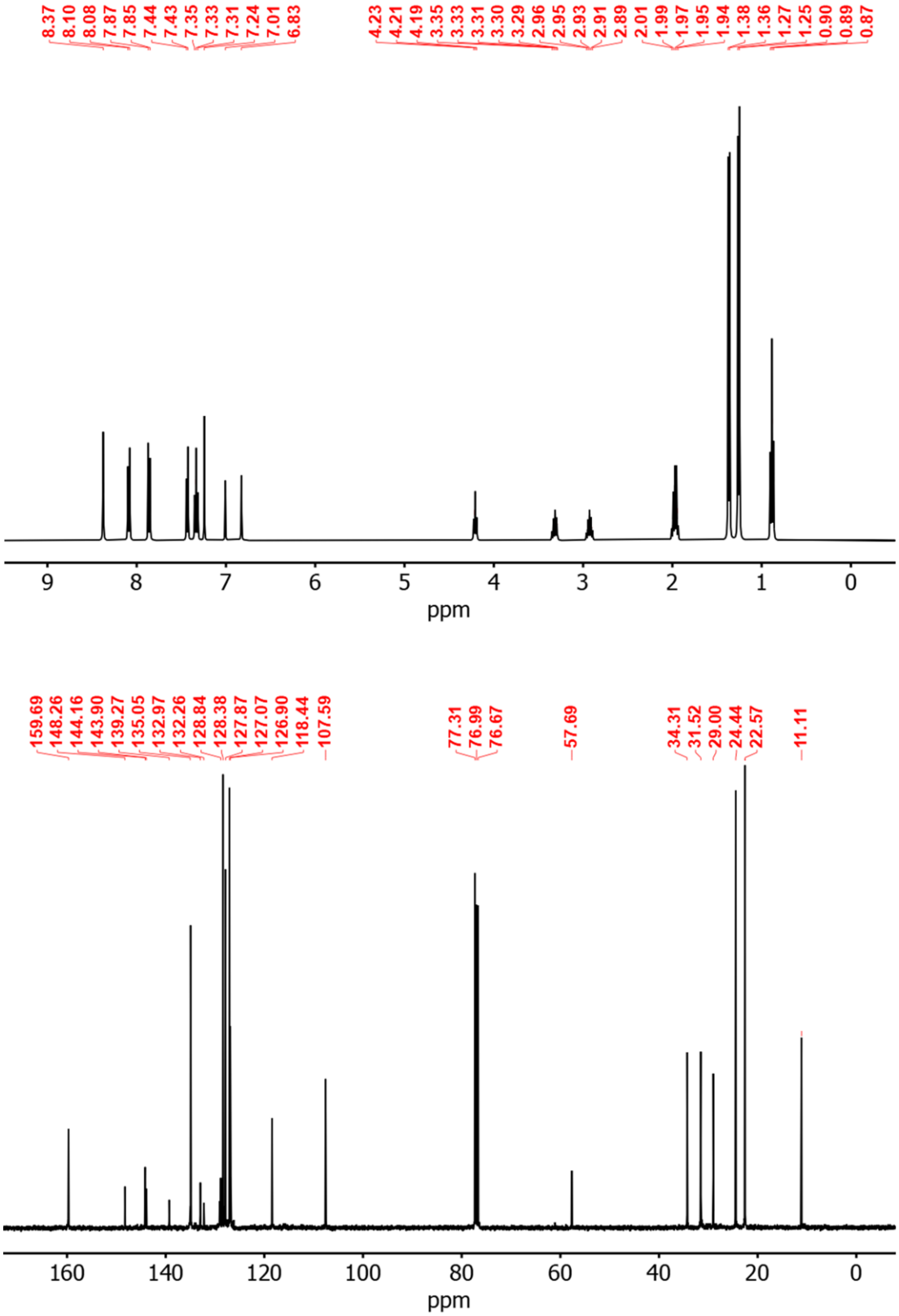
Ek Şekil 3.5. Bor **(B_{1c})** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



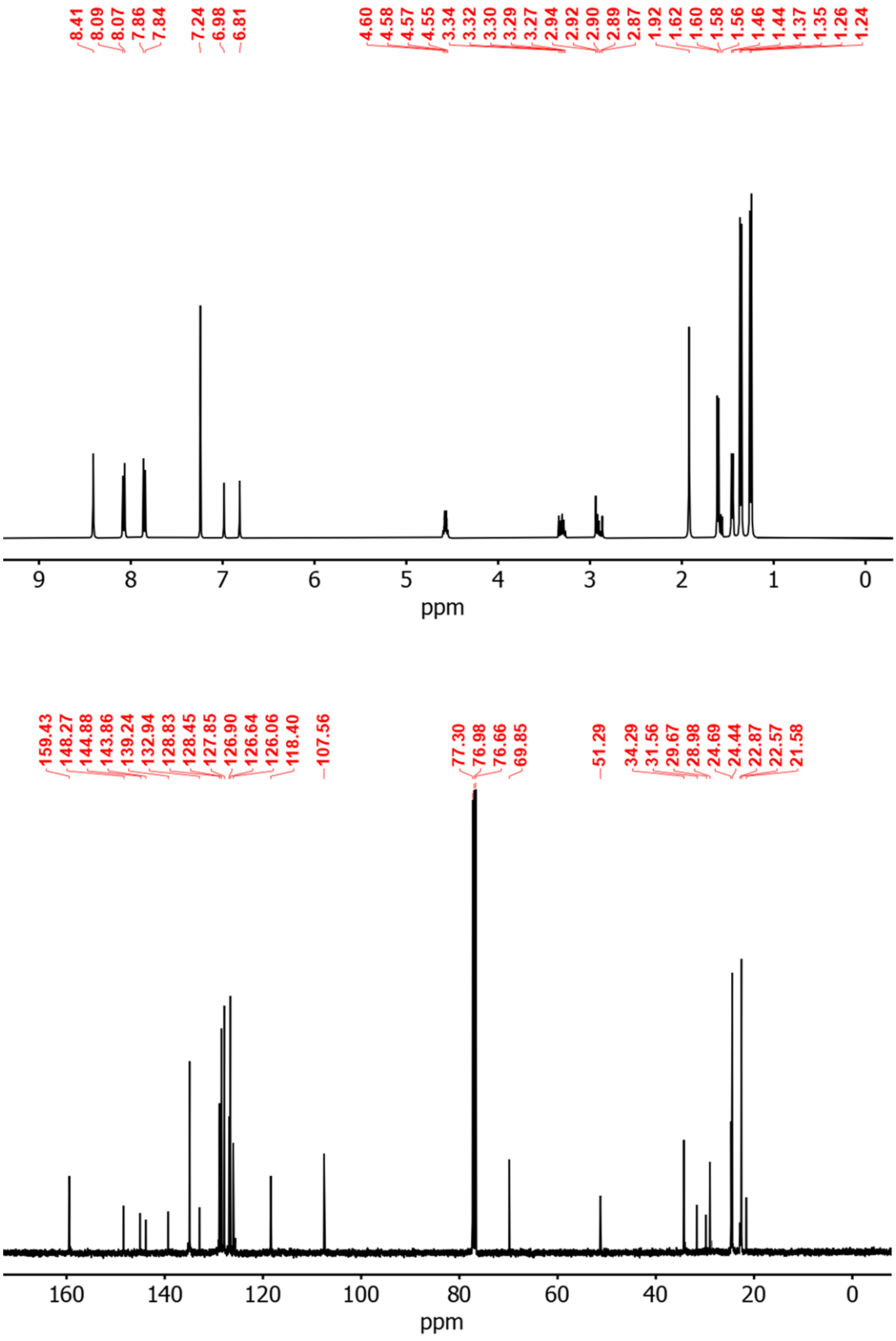
Ek Şekil 3.6. Bor **(B_{1d})** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



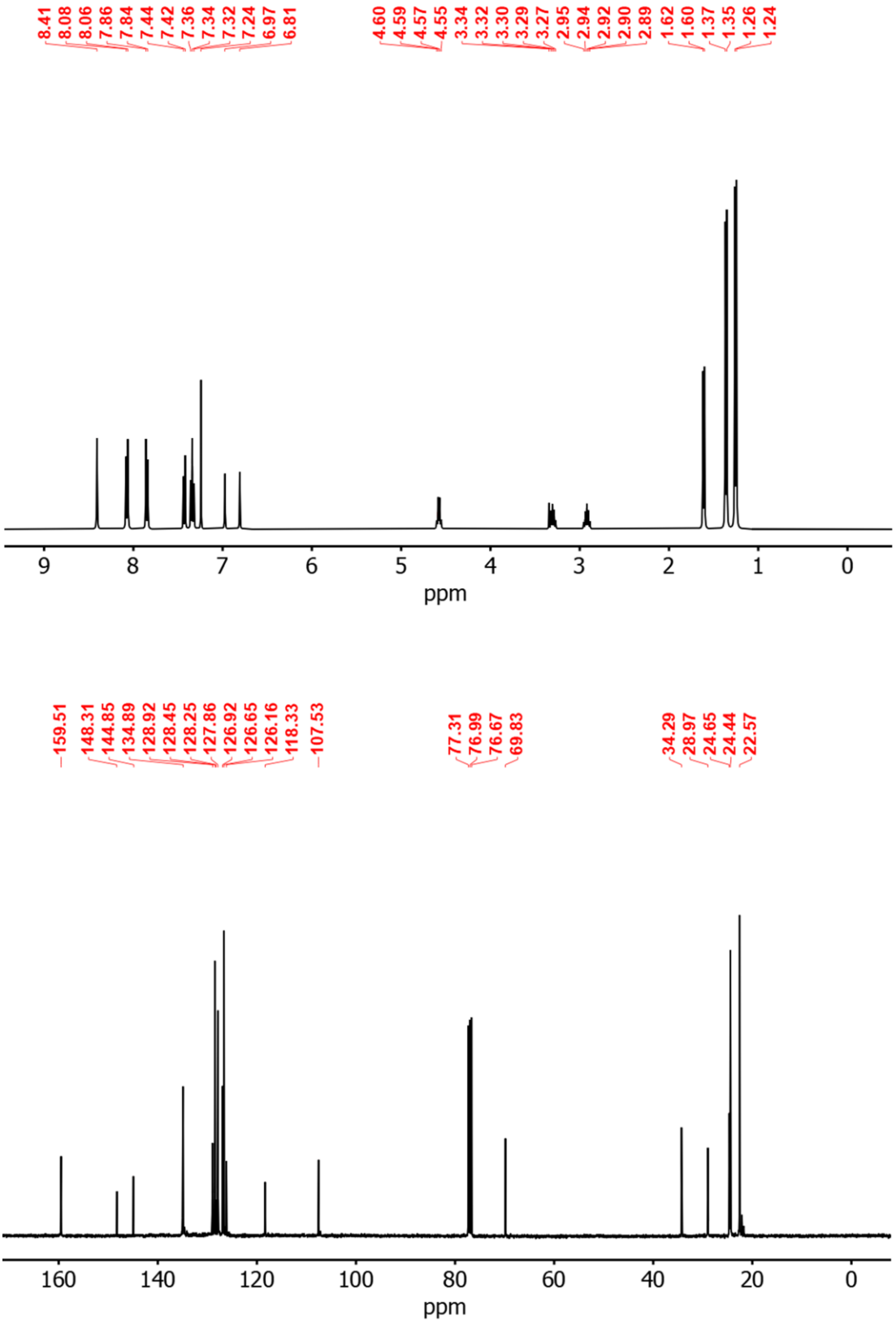
Ek Şekil 3.7. Bor **(B_{2a})** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



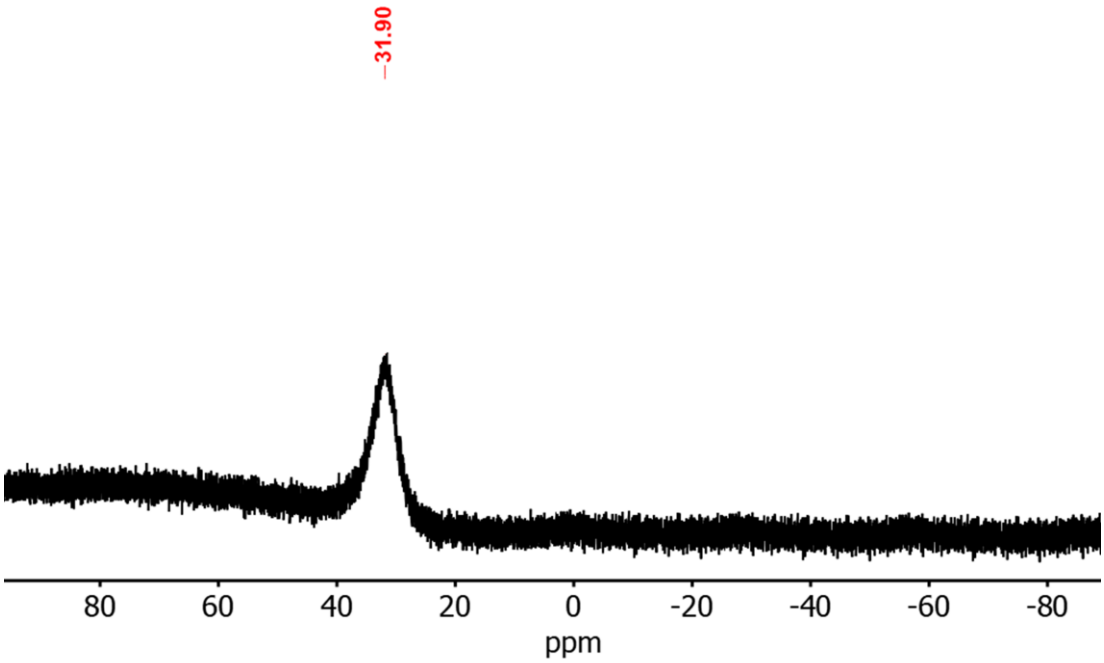
Ek Şekil 3.8. Bor **(B_{2b})** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



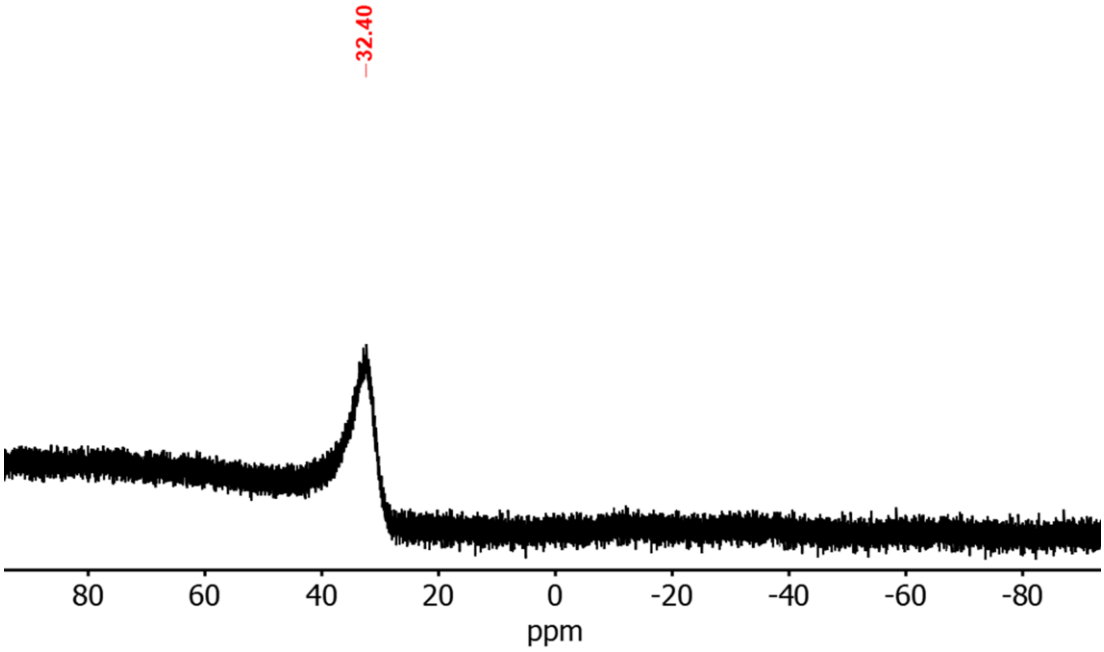
Ek Şekil 3.9. Bor **(B_{2c})** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



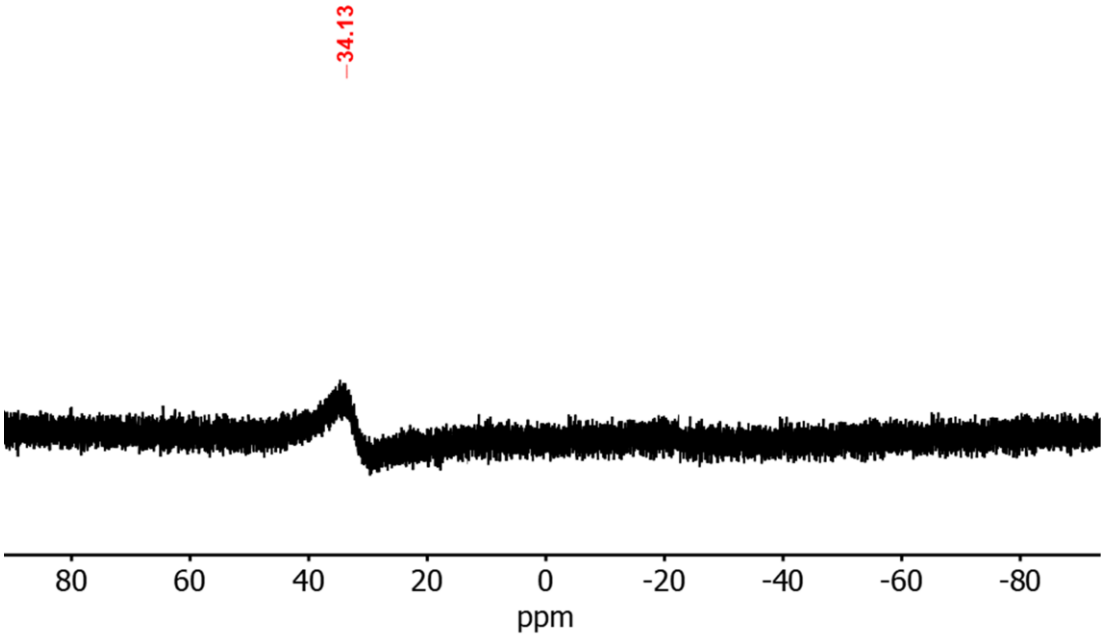
Ek Şekil 3.10. Bor **(B_{2d})** bileşiğinin ^{1}H ve ^{13}C NMR spektrumu



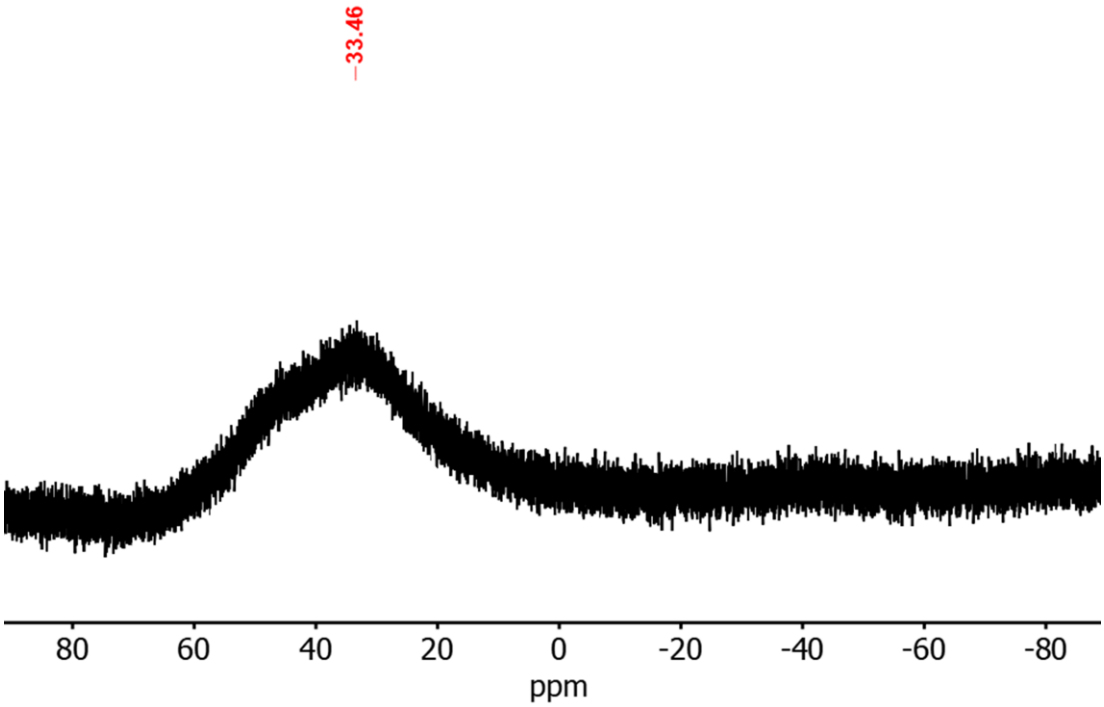
Ek Şekil 3.11. Bor **(B_1)** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu



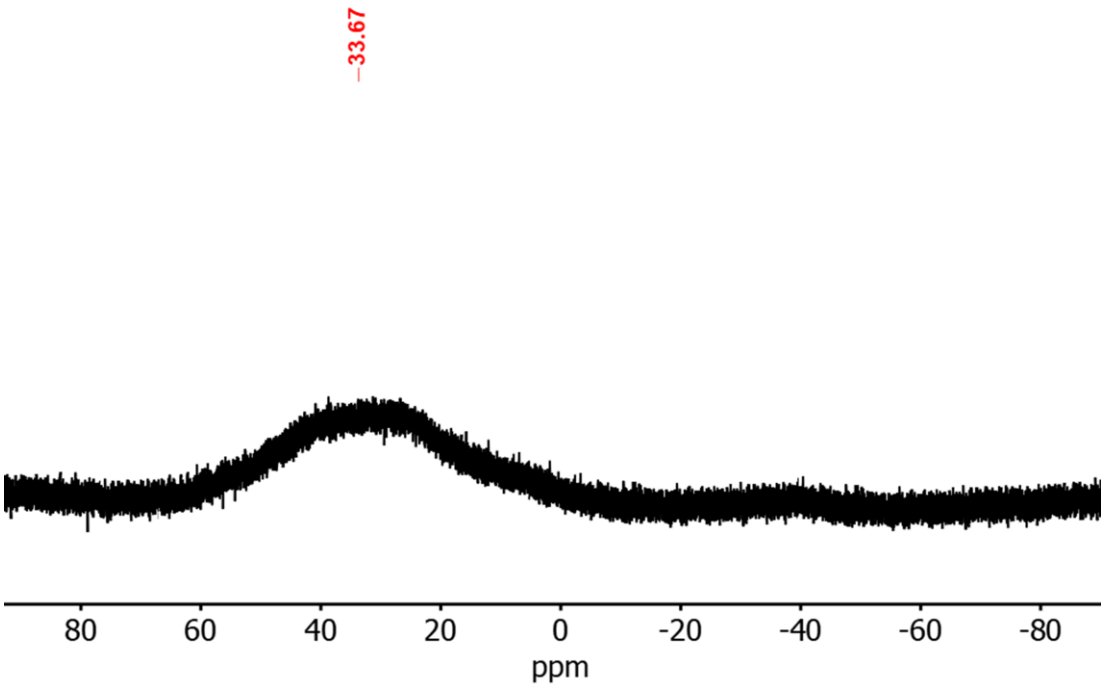
Ek Şekil 3.12. Bor **(B_2)** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu



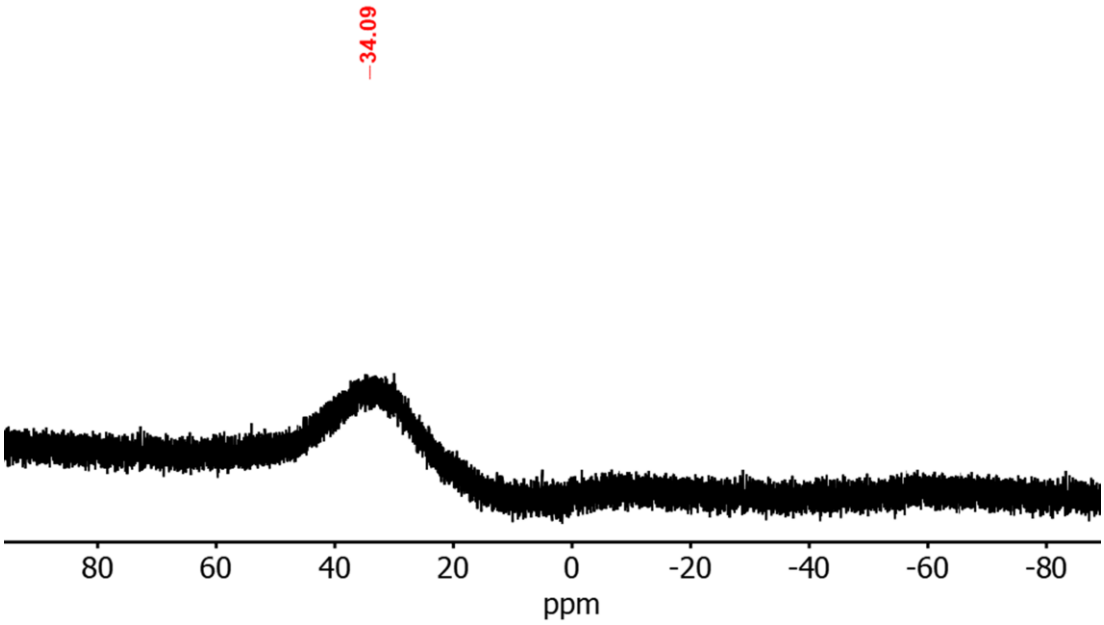
Ek Şekil 3.13. Bor **(B_{1a})** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu



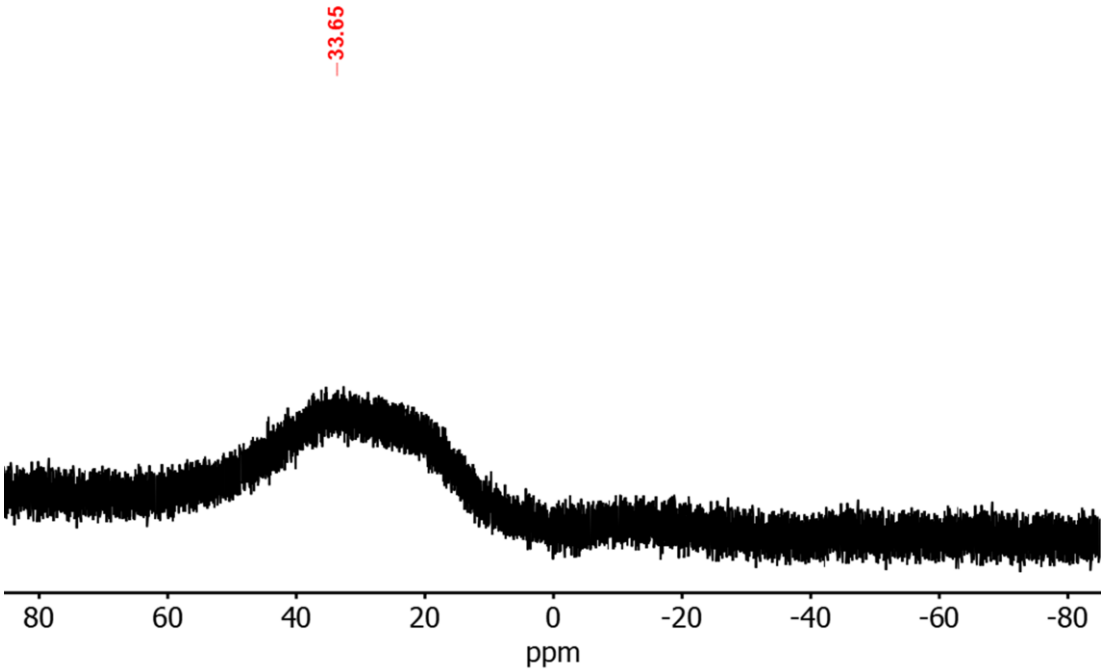
Ek Şekil 3.14. Bor **(B_{1b})** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu



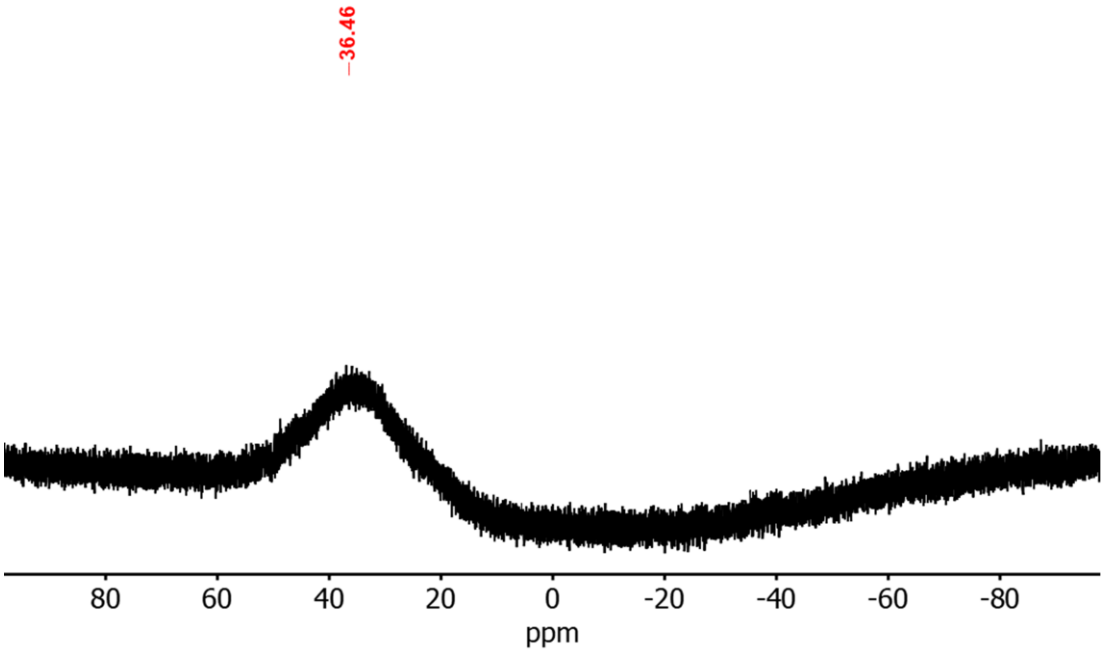
Ek Şekil 3.15. Bor **(B_{1c})** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu



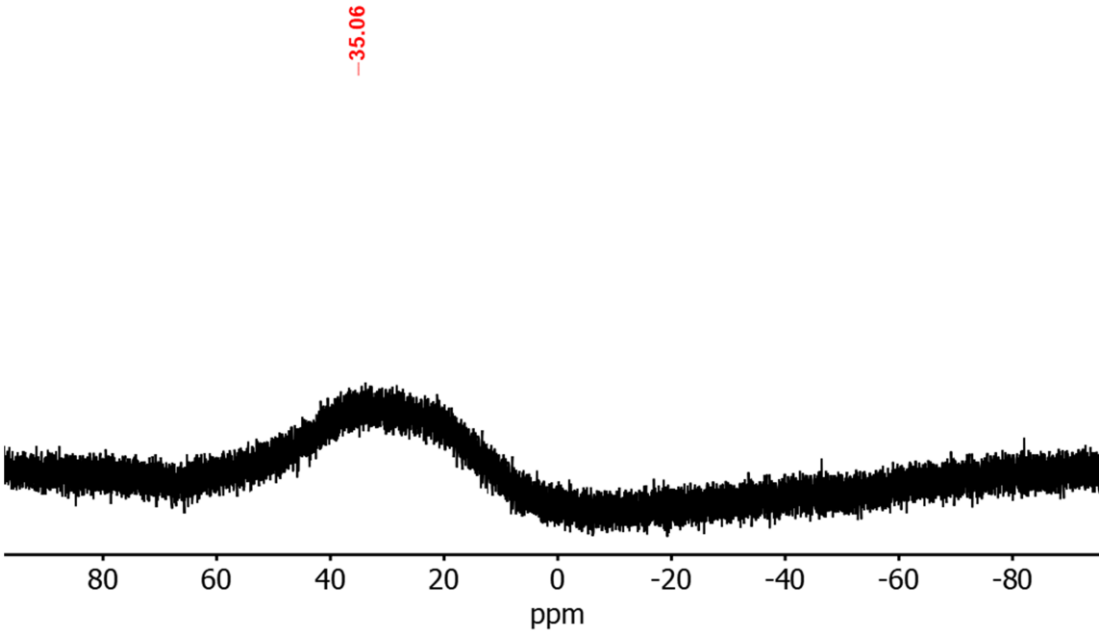
Ek Şekil 3.16. Bor **(B_{1d})** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu



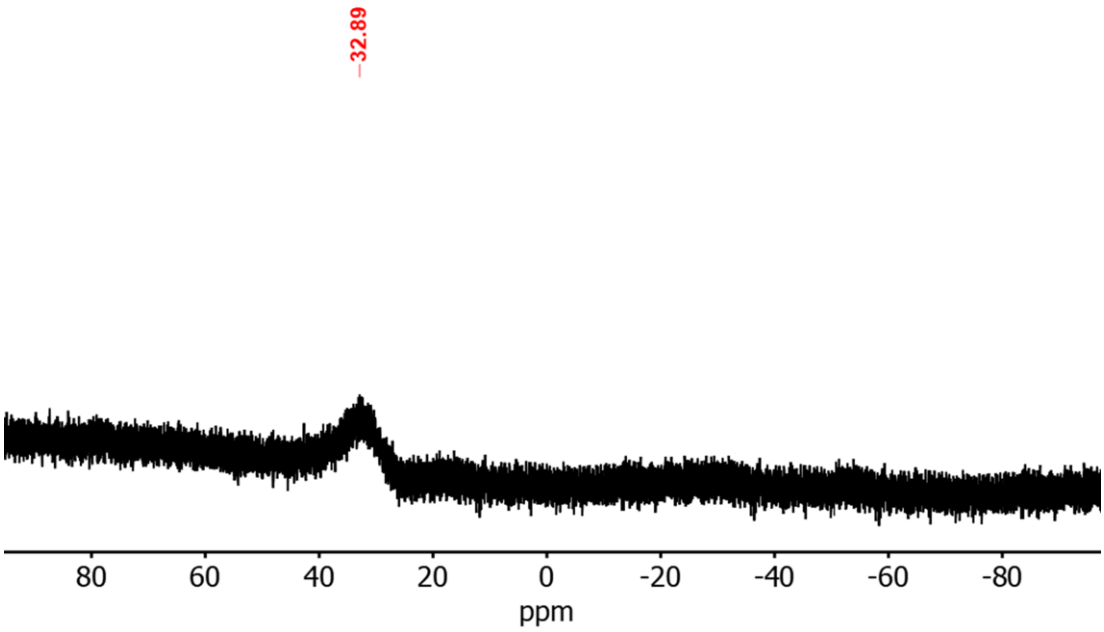
Ek Şekil 3.17. Bor **(B_{2a})** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu



Ek Şekil 3.18. Bor **(B_{2b})** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu

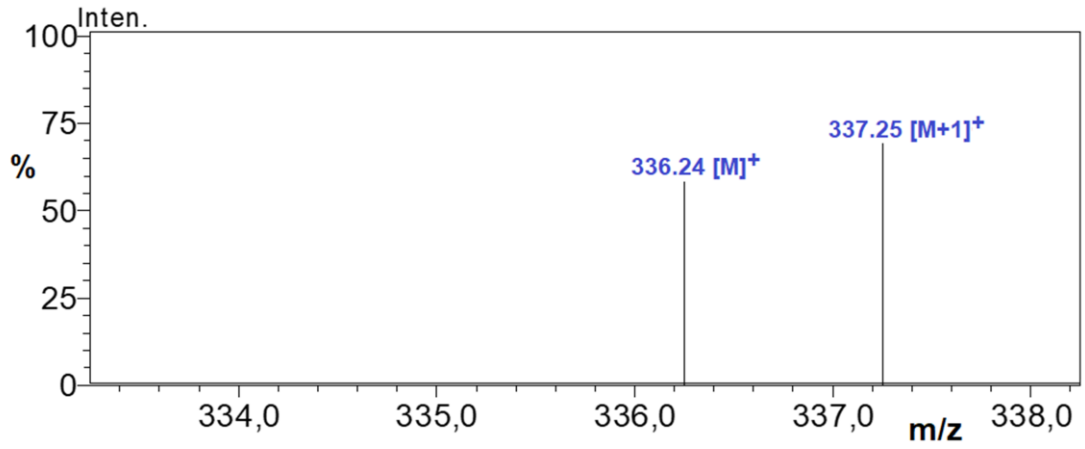


Ek Şekil 3.19. Bor **(B_{2c})** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu

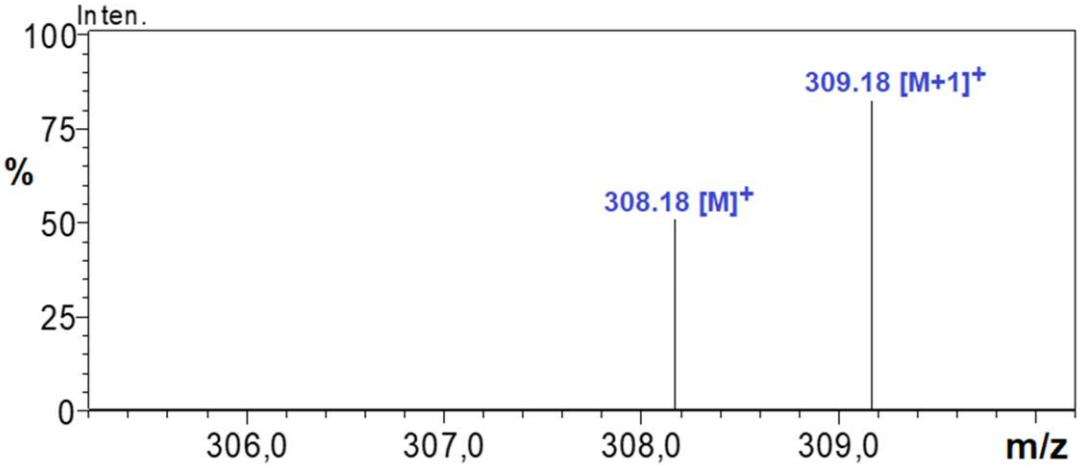


Ek Şekil 3.20. Bor **(B_{2d})** bileşiğinin ^{11}B NMR spektrumu

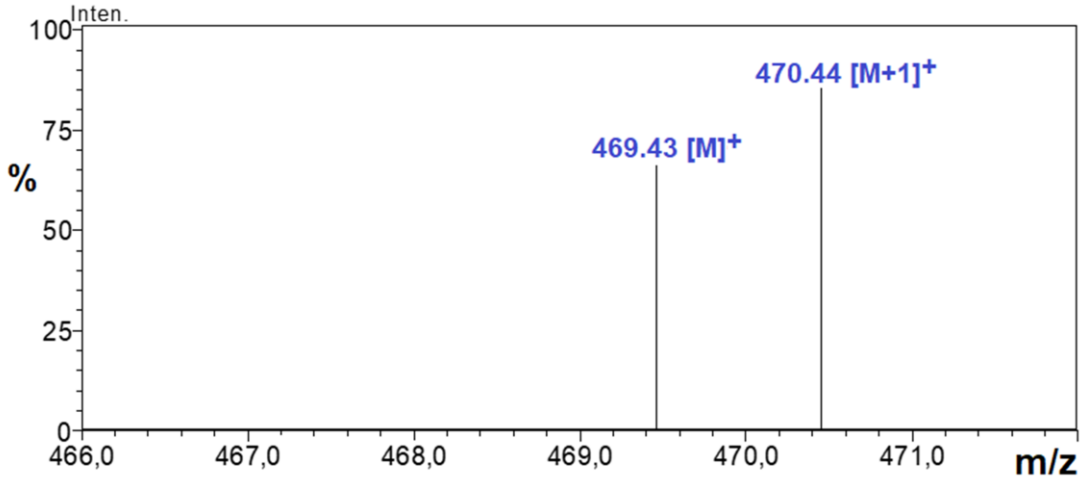
EK 4 Sentezlenen Bileşiklerin LC-MS/MS Spektrumları



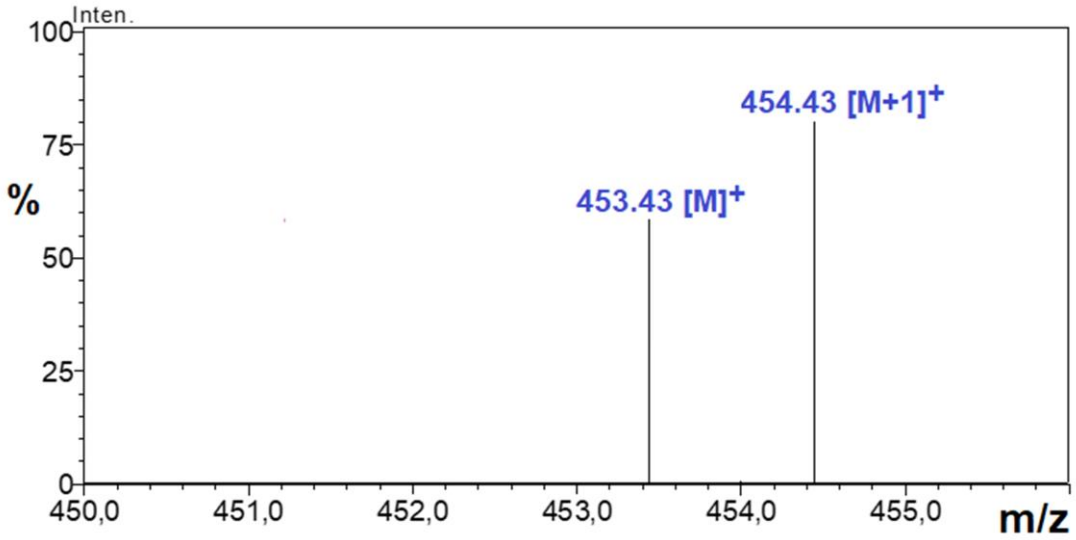
Ek Şekil 4.1. Bor **(B_1)** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu



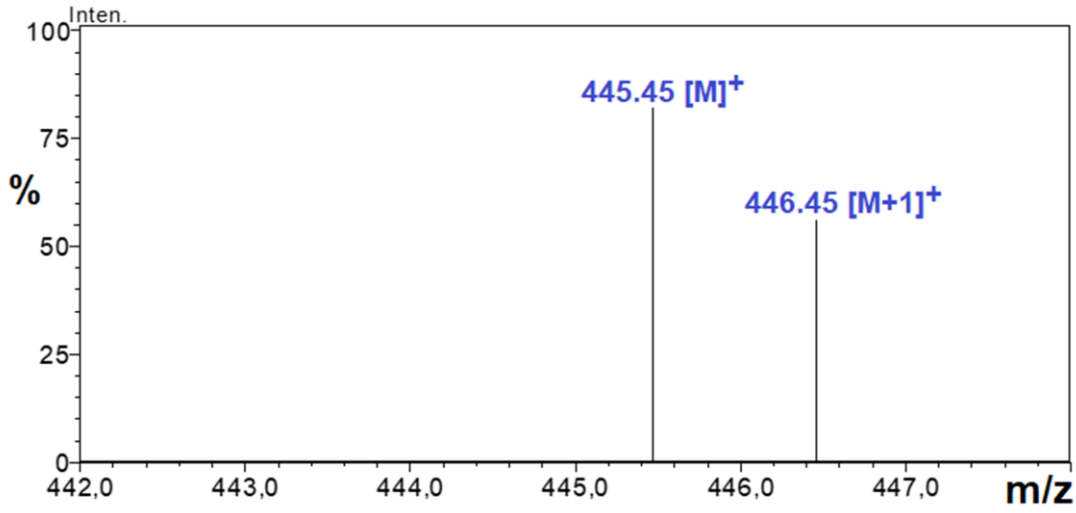
Ek Şekil 4.2. Bor **(B_2)** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu



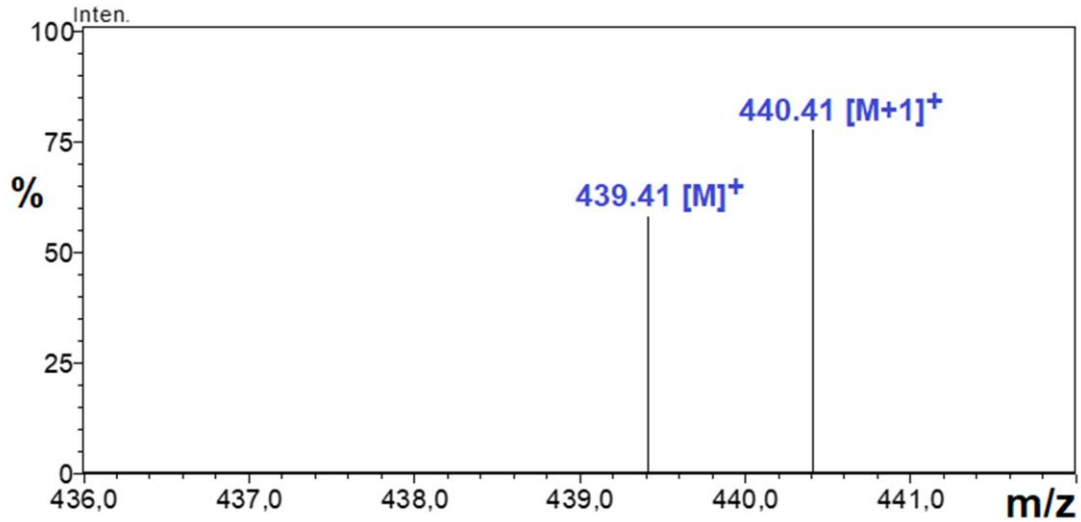
Ek Şekil 4.3. Bor **(B_{1a})** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu



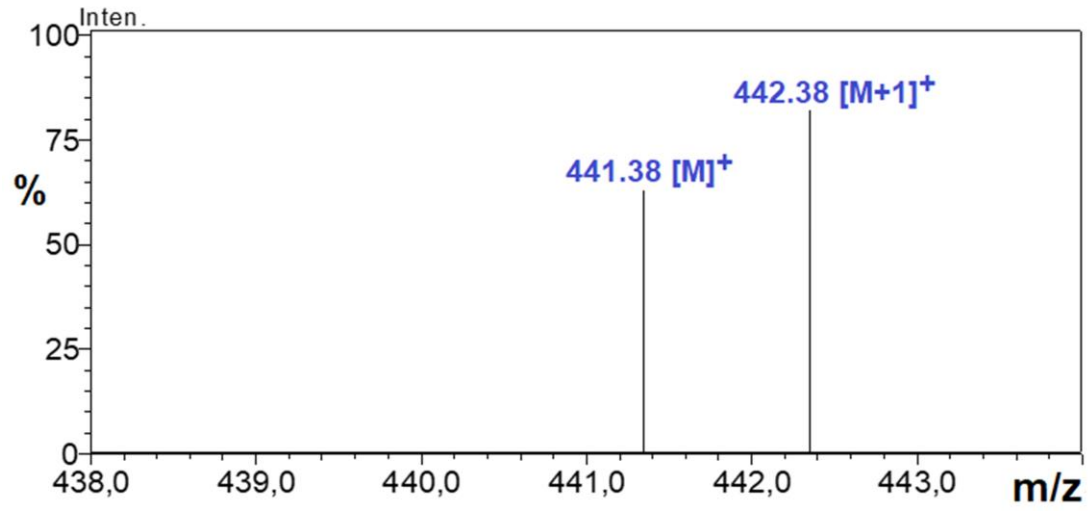
Ek Şekil 4.4. Bor **(B_{1b})** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu



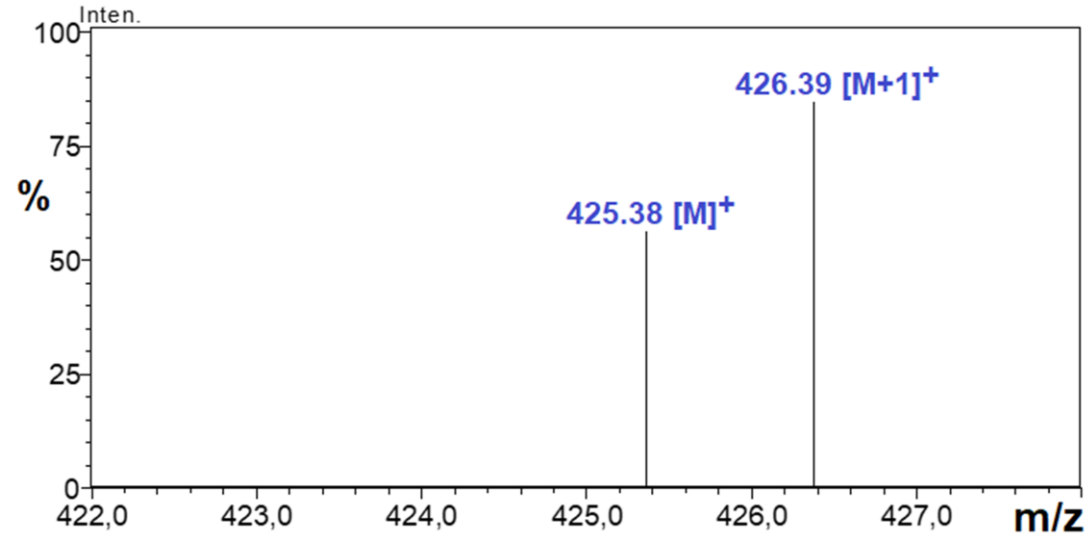
Ek Şekil 4.5. Bor **(B_{1c})** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu



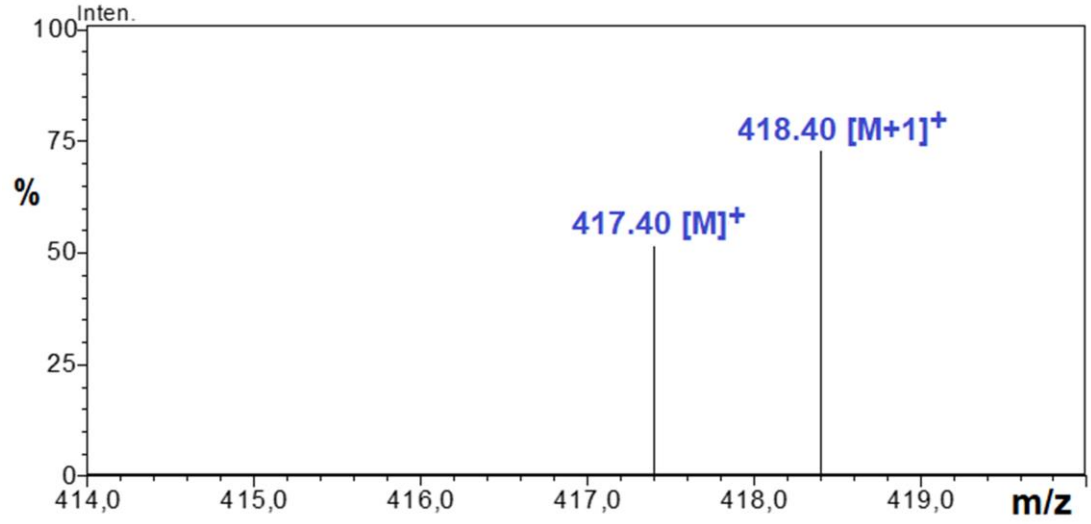
Ek Şekil 4.6. Bor **(B_{1d})** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu



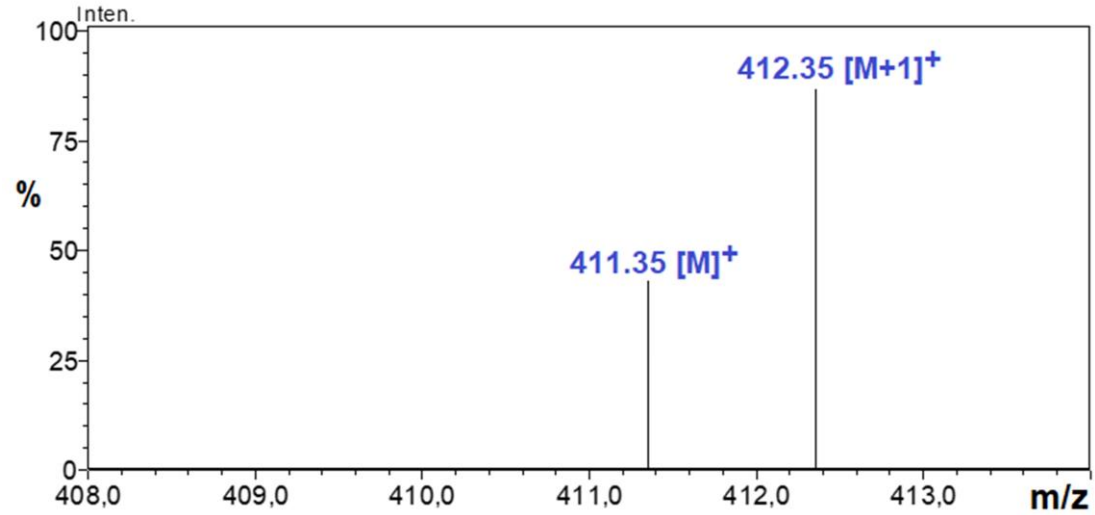
Ek Şekil 4.7. Bor **(B_{2a})** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu



Ek Şekil 4.8. Bor **(B_{2b})** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu



Ek Şekil 4.9. Bor **(B_{2c})** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu



Ek Şekil 4.10. Bor **(B_{2d})** bileşiğinin LC-MS/MS spektrumu