

**T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2016-YL-018**

**YENİ 1,3- DİAZA- 2,4,5- TRİBOROLİN
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Ceren ŞEN

**Tez Danışmanı:
Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN**

AYDIN- 2016

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Ceren ŞEN tarafından hazırlanan "Yeni 1,3- Diaza- 2,4,5- triborolin Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" başlıklı tez, 12/02/16 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan: Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN	Adnan Menderes Üni.	
Üye: Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN	Dokuz Eylül Üni.	
Üye: Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU	Adnan Menderes Üni.	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans Tezi, Enstitü Yönetim KurulununSayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Aydın ÜNAY
Enstitü Müdürü

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

...../...../2016

Ceren ŞEN

ÖZET

YENİ 1, 3- DİAZA- 2, 4, 5- TRIBOROLİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ceren ŞEN

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilin Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN

2016, 55 sayfa

Borolinler, bor atomu içeren halkalı bileşiklerdir. Bu çalışmada kullanacağımız borolin türevleri, siklopentadienil halkası ile izoelektronik olup bu iki yapı aromatikdir. Tez kapsamında literatürde daha önce çalışılmamış 1,3- diaza- 2,4,5-triborolin türevlerinin sentezi ve spektroskopik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Organobor bileşiklerin sentezi havaya ve neme kapalı ortamda Schlenk tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Koruyucu gaz olarak argon gazı kullanılmıştır. Cam malzemeler kullanılmadan önce yüksek vakum sistemi ile (sıvı azot soğutmalı) vakum pompasına bağlanıp balonlardaki hava ve nem ısıtılarak uzaklaştırılmıştır. Soğuduktan sonra argon gazı ile doldurularak kullanılmıştır. Tez kapsamında beş üyeli heterohalkalı bor bileşikleri ve türevleri ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Diazatriborolidin- dianyon, borolidin, siklopentadien

ABSTRACT**SYNTHESIS OF NEW 1, 3- DIAZA- 2, 4, 5- TRIBOROLINE
DERIVATIVES AND CHARACTERIZATION**

Ceren ŞEN

Master Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Yüksel Şahin

2016, 55 pages

Borolines contain boron rings. Boroline derivate is isoelectronic with siclopentane ring and it is aromatic each other. Synthesis of 1, 3- diaza- 2, 4, 5- triborol derivatives previously not studied in the literature and the spectroscopic characterization was performed. The synthesis of organoboron compounds was conducted in airless and moisture freeatmosphere. All experimental works were performed by using Schlenk techniques under argon atmosphere. Five- membered heterocycle boron compounds and derivatives have been studied in the thesis.

Key Words: Diazatriborolidine- dianion, borolidine, siclopentadiene

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca, akademik bilgi, birikim ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmalarını yapabilmem adına gerekli olan bilgi birikimini ve beceriyi kazandıran ayrıca bana bu çalışmayı vererek kendimi geliştirmeye yönelik de birkaç adım ileride olmamı sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN'e teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Her türlü konuda bilgisini, fikirlerini, yardımını esirgemeyen ve desteğini hep hissettiğim değerli hocam Dr. Hakan Can SÖYLEYİCİ'ye, laboratuvar çalışmalarım da tecrübe kazanmama yardım eden, desteğini hissettiğim değerli hocam Dr. Erkan FIRINCI'ya, bilgisini ve fikirlerini esirgemeyen Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU'na teşekkür ederim. Tez sürecim boyunca yanımda olan, hocam olmasından önce bir "abla" olan her konuda desteğini hissettiren sevgili hocam Dr. Rukiye GÜMÜŞADA FIRINCI'ya teşekkür ederim.

Spektroskopik yapı analizleri için her tür yardım ve kolaylığı sağlayan İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'ne ve yardımseverliğinden, ilgisinden ve desteğinden dolayı Arş. Gör. Fırat ZİYANAK'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı yürütebilmem için öncelikle 112T888 No'lu Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projesi ile destek sağlayan TÜBİTAK'a ve FEF15007 nolu araştırma projeme kaynak sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi BAP'a çok teşekkür ederim.

Her konuda yanımda olan sevgili arkadaşım Buse PEHLİVAN'a, laboratuvar çalışmalarım da bana yardımda bulunan değerli arkadaşım Erkan UYSAL'a teşekkür ederim.

Bugüne kadar hep arkamda olan, eğitim hayatım boyunca hiç bir desteği eksik etmeyen en değerli varlıklarım annem ve babam Esmâ ve Orhan ŞEN'e ve her zaman bana inanan diğer aile bireylerine özellikle anneanneme sonsuz teşekkürler.

Ceren ŞEN

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ.....	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xix
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xxiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xxvii
1 . GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	2
2.1. Bor Elementinin Özellikleri.....	2
2.2. Bor Elementinin Kristal Yapısı.....	3
2.3. Siklopentadien Halkası Analogu Borolin Halkası.....	3
2.4. Siklopentadien Analogu BN İçeren Beş Üyeli Halkalar.....	4
2.4.1. Tek BN İçeren Halkalı Bileşikler.....	5
2.4.2. İki BN İçeren Halkalı Bileşikler.....	5
2.4.3. Monosiklik Pirazol Analogu.....	7
2.5. Borazinler.....	8
2.6. Borazin Yapısı ve Özellikleri.....	9
2.6.1. Borazin Sentezi.....	9
2.6.1.1. Stock ve Pohland Sentezi.....	9
2.6.1.2. Brown – Laubengayer Sentezi.....	10
2.7. Diazaborol Bileşiklerinin Sentezi.....	10

2.8. Borolan Sentez Yöntemleri	12
2.9. Polimerizasyon Katalizörleri	13
2.10. Heteroatom İçeren Beş Üyeli Halkalı Metal Kompleksleri	14
2.11. Borillityum sentezi	15
2.12. 4. Grup Geçiş Metal Boril Kompleksleri Sentezi ve Bor Metal Bağlı Özellikleri	17
2.13. Borillityum ile Borilmetal Kompleksleri	18
2.14. 1,2,4- Triaza-3,5-diborol Sentezi ve Metal Tuzları	18
2.15. Siklopentadien Analogu: 1,2-Diaza-3,5-diboril Halkası Sentezi	19
2.16. 1,2-Diaza-3,5-diborolyl Halkası Ferrosen ve Ruthenosen Kompleksi Sentezi	20
2.17. Borilmagnezyum Türleri ve Sentez Yöntemleri	21
2.18. Ferrosen Sentezi	23
3. MATERYAL VE YÖNTEM	26
3.1. Kullanılan Kimyasallar	26
3.2. Teknik Cihazlar	26
3.3. Deneysel Çalışmalar	27
3.3.1. 1,3-Diphenyl-2,4,5-trisdimethylamino-1,3-diaza- 2,4,5-triborolidin Sentezi.	27
3.3.2. 1,3-Diphenyl-2-dimethylamino-4,5-diduryl-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin. Sentezi	27
3.3.3. 2-Kloro-1,3-diphenyl-4,5-diduryl-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin Sentezi	28
3.3.4. 2,4,5-Trisdimethylamino-1,3-dimesityl-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin Sentezi..	29
3.3.5. 2-Kloro-4,5-bisdimethylamino-1,3-dimesityl-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin Sentezi.....	31
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	32

4.1. 1,3- Diphenyl-2,4,5-trisdimethylamino-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin NMR Spektrumunun Aydınlatılması.....	32
4.2. 1,3-Diphenyl-2-dimethylamino-4,5-diduryl-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin NMR Spektrumunun Aydınlatılması.....	37
4.3. 2-Kloro-1,3-diphenyl-4,5-diduryl-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin NMR Spektrumunun Aydınlatılması.....	39
4.4. 2,4,5-Trisdimethylamino-1,3-dimesityl-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin NMR Spektrumunun Aydınlatılması.....	42
4.5. 2-Kloro-4,5-bisdimethylamino-1,3-dimesityl-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin NMR Spektrumunun Aydınlatılması	45
5. SONUÇ	51
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	55

SİMGELER DİZİNİ

δ : Delta

π : Pi

A : Angstrom

KISALTMALAR DİZİNİ

Bzl	: Benzil
D	: Dublet
Dur	: Duril
e.n	: Erime noktası
Et	: Etil
Et ₂ O	: Dietileter
Hz	: Hertz
i-	: İpso
<i>i</i> -Pr	: İzopropil
<i>J</i>	: Jiromanyetik sabit
m	: Multiplet
m-	: Meta
mL	: Mililitre
Me	: Metil
MeOH	: Metil alkol
Mes	: Mezitil
MesLi	: Mezitillityum
n-BuLi	: n-Bütillityum
NMe ₂	: Dimetil amin
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
o-	: Orto
OEt	: Etoksi
OMe	: Metoksi
p-	: Para

xx

Ph	: Fenil
q	: Quartet
quint	: Quintet
RT	: Oda sıcaklığı
s	: Singlet
t	: Triplet
t-Bu	: Tersiyerbütil
t-BuLi	: Tersiyerbütillityum
THF	: Tetrahidrofur
TMS	: Tetrametilsilan
X	: Halojen
z	: Septet

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Siklopentadienil analogu borolin halkası.....	3
Şekil 2.2. Siklopentadienil ve azaborolil anyonları	4
Şekil 2.3. BN Bağı içeren heterohalka.....	4
Şekil 2.4. BN Bağı içeren heterohalkanın metal kompleksi	5
Şekil 2.5. İki BN Bağı içeren heterohalkalar	5
Şekil 2.6. İki BN Bağı içeren heterohalkalarının oluşturduğu metal kompleksi	6
Şekil 2.7. B ₂ N ₂ N-heterosiklik karben bileşiği	7
Şekil 2.8. Pirazol analogu.....	7
Şekil 2.9. N-fenil heterosiklik halka	8
Şekil 2.10. Pirazol analogu kompleksi	8
Şekil 2.11. Diazaborolyum kompleksi	10
Şekil 2.12. Diazaborolyum tuzu indirgenmesi.....	10
Şekil 2.13. Tuz eliminasyon yöntemi	11
Şekil 2.14. Borolanın katalitik hidrojenlenmesi	11
Şekil 2.15. Borillityum eldesi	11
Şekil 2.16. Borillityumun gümüş ve altın kompleksleri	12
Şekil 2.17. Borolanların sentezi.....	13
Şekil 2.18. IV. Grup metal kompleksleri	13
Şekil 2.19. (Me ₂ N)(RHN)B-B(NHR)(NMe ₂) türevlerinin sentezi.....	14
Şekil 2.20. Diboran köprülü titanyum ve zirkonyum diamid komplekslerinin sentezi	15
Şekil 2.21. Borillityum sentezi	16
Şekil 2.22. Diizopropilli bileşiklere referans	16
Şekil 2.23. Borillityumdan borilitanyum ve borilhafniyum sentezi.....	17
Şekil 2.24. Geçiş metal kompleksi	17

Şekil 2.25. Anyonik galyum.....	18
Şekil 2.26. Mezitil-boril metal kompleksleri ve PPh ₃ boril altın(I) kompleksleri ..	18
Şekil 2.27. 1,2,4-triaza-3,5-diborol sentezi ve metal tuzları	19
Şekil 2.28. 1,2-diaza-3,5-diboril halkası sentezi.....	20
Şekil 2.29. 1,2-diaza-3,5-diborolyl ferrosen ve ruthenosen kompleksleri.....	21
Şekil 2.30. Bromoborandan borillityum eldesi	22
Şekil 2.31. Borilmagnezyum türlerinin sentezi.....	23
Şekil 2.32. Ferrosen eldesi	24
Şekil 2.33. Halka kapatma tepkime denemeleri.....	24
Şekil 2.34. Heteroatomlu beş üyeli halka	25
Şekil 3.1. Bileşik 2'nin sentezi	27
Şekil 3.2. Bileşik 5'in sentezi	28
Şekil 3.3. Bileşik 6'nın sentezi	29
Şekil 3.4. Bileşik 8'in sentezi	30
Şekil 3.5. Bileşik 10'un sentezi	30
Şekil 3.6. Bileşik 11'in sentezi	31
Şekil 4.1. Bileşik 2'nin molekül yapısı.....	32
Şekil 4.2. Bileşik 2'nin ¹ H-NMR spektrumu	33
Şekil 4.3. Bileşik 2'nin ¹³ C-NMR spektrumu	33
Şekil 4.4. Bileşik 2'nin ¹¹ B-NMR spektrumu	34
Şekil 4.5. Bileşik 2'nin ORTEP diagramı.....	35
Şekil 4.6. Bileşik 5'in molekül yapısı.....	37
Şekil 4.7. Bileşik 5'in ¹ H-NMR spektrumu	37
Şekil 4.8. Bileşik 5'in ¹³ C-NMR spektrumu	38
Şekil 4.9. Bileşik 5'in ¹¹ B-NMR spektrumu	39
Şekil 4.10. Bileşik 6'nın molekül yapısı.....	39

Şekil 4.11. Bileşik 6'nın ^1H -NMR spektrumu	40
Şekil 4.12. Bileşik 6'nın ^{13}C -NMR spektrumu	41
Şekil 4.13. Bileşik 6'nın ^{11}B -NMR spektrumu	42
Şekil 4.14. Bileşik 10'un molekül yapısı.....	42
Şekil 4.15. Bileşik 10'un ^1H -NMR spektrumu	43
Şekil 4.16. Bileşik 10'un ^{13}C -NMR spektrumu	44
Şekil 4.17. Bileşik 10'un ^{11}B -NMR spektrumu	45
Şekil 4.18. Bileşik 11'in molekül yapısı.....	45
Şekil 4.19. Bileşik 11'in ^1H -NMR spektrumu	46
Şekil 4.20. Bileşik 11'in ^{13}C -NMR spektrumu	47
Şekil 4.21. Bileşik 11'in ^{11}B -NMR spektrumu	48
Şekil 4.22. Bileşik 11'in ORTEP diagramı.....	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Bor elementinin iyonlaşma enerjileri.....	2
Çizelge 4.1. Bileşik 2 için kristolografik veriler.....	36
Çizelge 4.2. Bileşik 11 için kristolografik veriler.....	50

1. GİRİŞ

Bor kimyası Stock ve Nassenz tarafından yapılan çalışmalar ile başlamıştır. Organo monoboran ve diboran kimyası 1960 yılından bu yana çalışılmaya devam etmiştir fakat gereken boşluklar doldurulabilmiş değildir. Bunun sebebi ise bor bileşiklerin sentezi sırasında yüksek güvenlik, teknik imkanları gerektirmesinin yanı sıra elde edilen bileşiklerin çoğunlukla havaya stabil olmayışıdır.

Bileşiklerdeki bor atomunun boş p orbitali, bileşikleri elektrofilik ataklara açık kılmaktadır ve havanın nemi ile tepkimeye girerek farklı bileşiklere dönüşmektedir. Bu nedenle atmosfere kapalı çalışmalar yapmak, moleküldeki bor atomuna ait boş p orbitalinin molekül içi elektronca donör atomlarla doyurulmasını sağlamak sentez yolu olarak seçilmiştir.

Bu tez kapsamında sentezlenen 1,3-diaza-2,4,5-triborolidin-dianyon ve türevlerinin siklopentadienil anyonuna alternatif olması bu alanda özellikle kompleks kimyasında ve değişik alanlarda araştırmalar için kişiler ile işbirliği yaparak bilimsel araştırmalara büyük katkı sağlayacaktır.

Tez kapsamında önerilen maddelerin tamamı literatürde örneği bulunmayan türlerdir. Bu nedenle literatüre pek çok yeni borolin türevi bileşikler kazandırılacaktır.

Tüm sentezler inert atmosferde kinetik kontrollü olarak organolityum bileşikleri ile klorlu diboran türleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşikler NMR ve XRD teknikleri kullanılarak karakterize edilmiştir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Bor Elementinin Özellikleri

Bor atomunun kelime kökeni olarak Arapçadan gelmektedir. Elementel bor 1808 yılında Fransız Kimyacı Gay-Lussac ile Baron Louis Thenard ve bağımsız olarak İngiliz kimyacı Sir Humphry Davy tarafından bulunmuştur. Bor atomunun iki izotopu vardır. Bunlardan birinin kütle numarası 10 iken diğerinin 11' dir. Çok sert ve ısıya dayanıklıdır. Doğada hiçbir zaman serbest hâlde bulunmaz. Bor atomunu saf olarak elde etmek zordur. % 95- 98 safsızlıkta bor, borik asidin magnezyum ile indirgenmesinden amorf halde elde edilebilir ve safsızlığı baz ve asit ile yıkanarak filtre edilir. Elde edilen bor, oksit ve bor bulunduran bileşikleri içerir ve küçük kristaller halinde koyu kahve renklidir. Bor, tungsten yüzeyinde bor oksidin hidrolizi ile elde edilir. Doğada yaklaşık 230 çeşit bor minerali olduğu bilinmektedir. Metallerle ametaller arası yarıiletken özelliğe sahip bir elementtir. Bu elementin yoğunluğu $2,34 \text{ g/cm}^3$ dir. 2100 ile 2200 °C arasında eriyen ve bu erimiş kütle soğutulduğunda sert ve kırılğan bir ürünün elde edilir. Metallerin aksine oda sıcaklığında zayıf bir iletken olmasına rağmen sıcaklık arttırıldığında iletkenliği artmaktadır. $n=2$ yörüngesinde elektronları olması sebebiyle çekirdeğe elektronlar oldukça yakındır. Bu nedenle bor elementinin elektronlarının koparılması zordur ve iyonlaşma enerjisi yüksektir. Bor atomunun I. iyonlaşma enerjisi çok yüksek olduğundan bor elementi katyon oluşturamaz.

Çizelge 2.1. Bor elementinin iyonlaşma enerjileri.

I. İyonlaşma enerjisi	799kj/ mol
II. İyonlaşma enerjisi	2431kj/ mol
III. İyonlaşma enerjisi	3659kj / mol
IV. İyonlaşma enerjisi	25025kj/ mol

Kristal bağlarındaki kovalent bağlardan dolayı erime noktası yüksek bir elementtir. Bor, seramikte, borosilikat camlarda, temizle ile beyazlatma endüstrisinde, tarımda, yanmayı önleyici (geciktirici) maddeler, otomobil hava yastıkları, antifriz, enerji üretimi ile ısı depolamada, füze ve uçuş yakıtlarında kullanılmaktadır.

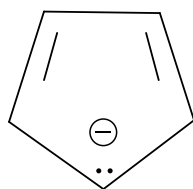
Bor atomları elektronca zengin bağlarla ürün oluşturabilmesine karşın literatürde karbon içeren bağlar çoğunluktadır. B-B bağı içeren moleküllerin sentezi ve stabilitesi, bor atomunun boş p orbitallerinin nüklefillerin hedefi olduğu için oldukça zordur. Beş ve altı üyeli heterosiklik bileşiklerin donör- akseptör (B-N) ilişkisine literatürlere rastlanmaktadır. Azot atomu ortaklanmamış elektron çiftini bor atomunun boş p orbitaline sunması sonucu koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda B-N bağı içeren molekülün kararlılığının her iki atoma ait süstitüentlere bağlı olduğu ortaya konmuştur.

2.2. Bor Elementinin Kristal Yapısı

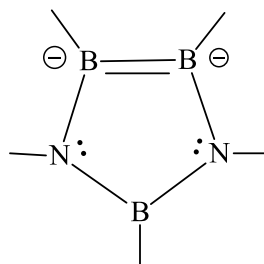
Bor elementinin dış yörüngesinde üç elektron bulunur ve üç bağ yapabilmektedir. Bor kristalinin birim hücresinde 12 bor atomu yer almaktadır. 12 bor atomu içeren birimlerin birbirine farklı bağlanması sonucu üç farklı kristal yapı (alfa-rombohedral, tetragonal, beta-rombohedral) meydana gelir.

2.3. Siklopentadienil Halkası Analöğü Borolin Halkası

Borolinler, bor atomu içeren halkalı bileşiklerdir. Tez kapsamında kullanacağımız borolin türevleri ile siklopentadienil halkası izoelektronik olup bu iki yapı aromatikdir. Hazırlanan bu tez kapsamında heteroatom taşıyan borolin halkası türevlerinin sentezi ile ilgili çalışmalar yapılmıştır.



Siklopentadienil



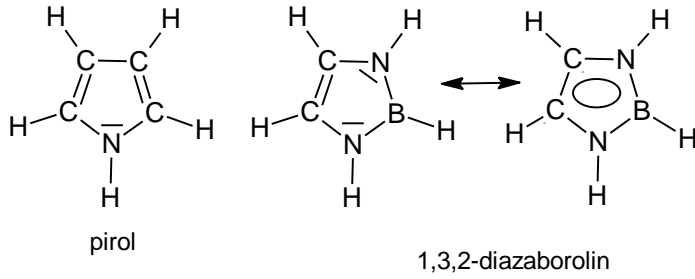
borolin

Şekil 2.1. Siklopentadienil analöğuborolin halkası.

Siklopentadienil anyonu metallosenlerin ve diğer bazı geçiş metal komplekslerinin sentezinde çok önemli ligand olarak kullanılmaktadır. Diaminotriborasiklopentandianyon ($B_3N_2^{-2}$) ve türevleri de siklopentadienil

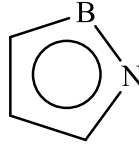
anyonu ($C_5H_5^-$) ile izoelektroniktir. Siklopentadienil anyonunun geçiş metalleriyle pek çok kompleks oluşturduğu bilinmektedir. Katalitik aktivite ve biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir.

Siklopentadienil anyonu ile izoelektronik olan beş üyeli azot ve bor atomu içeren bileşikler arasında en çok çalışma yapılan gruplardan biri nötral 1,3,2-diazaborol bileşikleridir. Bileşikler pirol molekülü ile izoelektronik ve aromatikler. Bunun sebebi ise 6π elektrondur. Literatürde azaborol halkalarının, metal komplekslerinin sentezinde, alkali amit ve alkoksitlerin eldesinde kullanıldığına dair çalışmalar bulunmaktadır.



şekil 2.2. Siklopentadienil ve azaborolil anyonları.

2.4. Siklopentadien Analou BN İçeren Beş yeli Heterohalkalar

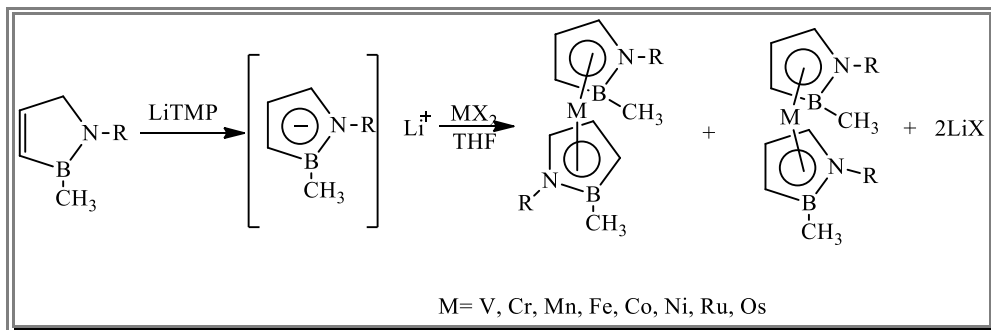


şekil 2.3. B-N bağı içeren heterohalka

Literatürde B-N bağı içeren birçok çalışmaya rastlamak mümkündür. Bu bileşikler de siklopentadienil anyonuna alternatiftir.

2.4.1. Tek BN İçeren Halkalı Bileşikler

B-N bağı içeren siklopentadienil anyonu 1,2-azaboril ilk kez 1980' lerde çalışılmıştır. Çalışmalarda doymamış B-N bağı içeren beş üyeli halkanın LiTMP ile deprotonlanması üzerinden yürütülmüştür. Oluşturulan kompleksler, elektronca zengin metaller (Co ve Ni gibi) ile meso ve rac diastereomerler vermiştir.



Şekil 2.4. B-N bağı içeren halkanın metal kompleksi

2.4.2. İki BN İçeren Halkalı Bileşikler

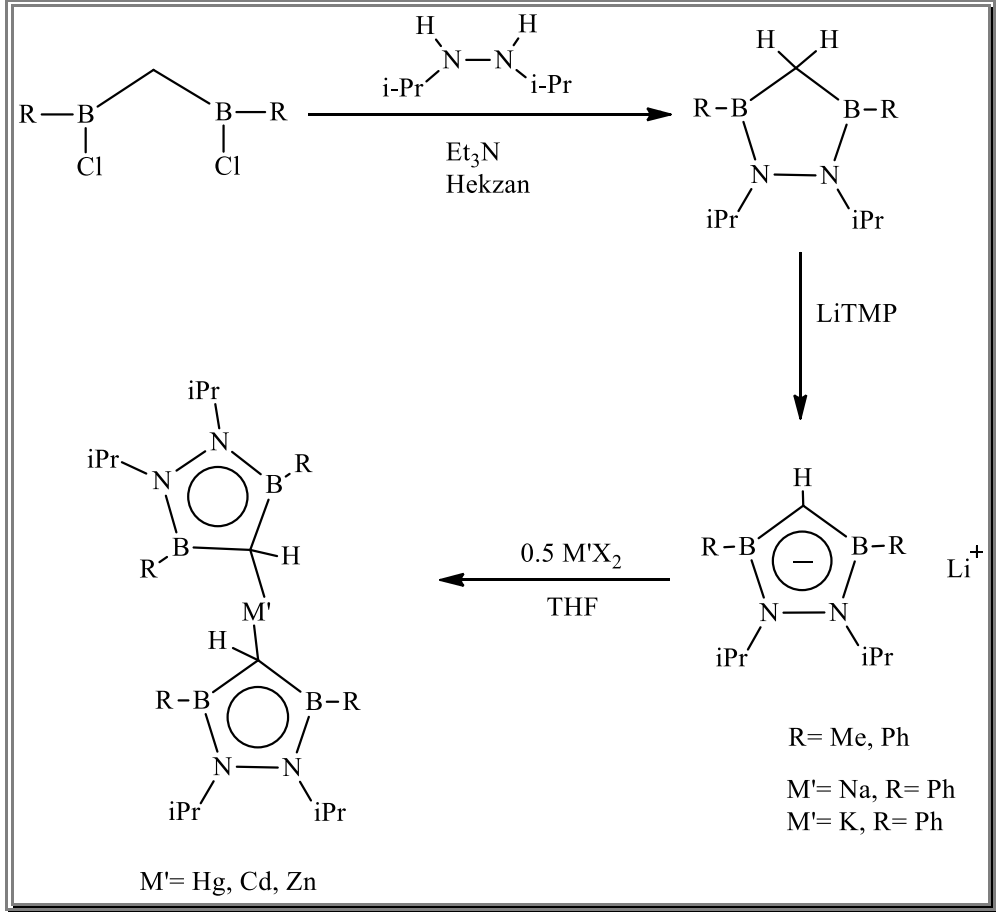
İki B-N bağı içeren heterosiklik siklopentadien analogu ilk kez Roesler ve arkadaşları tarafından tespit edilmiştir.



Şekil 2.5. İki B-N bağı içeren heterohalkalar

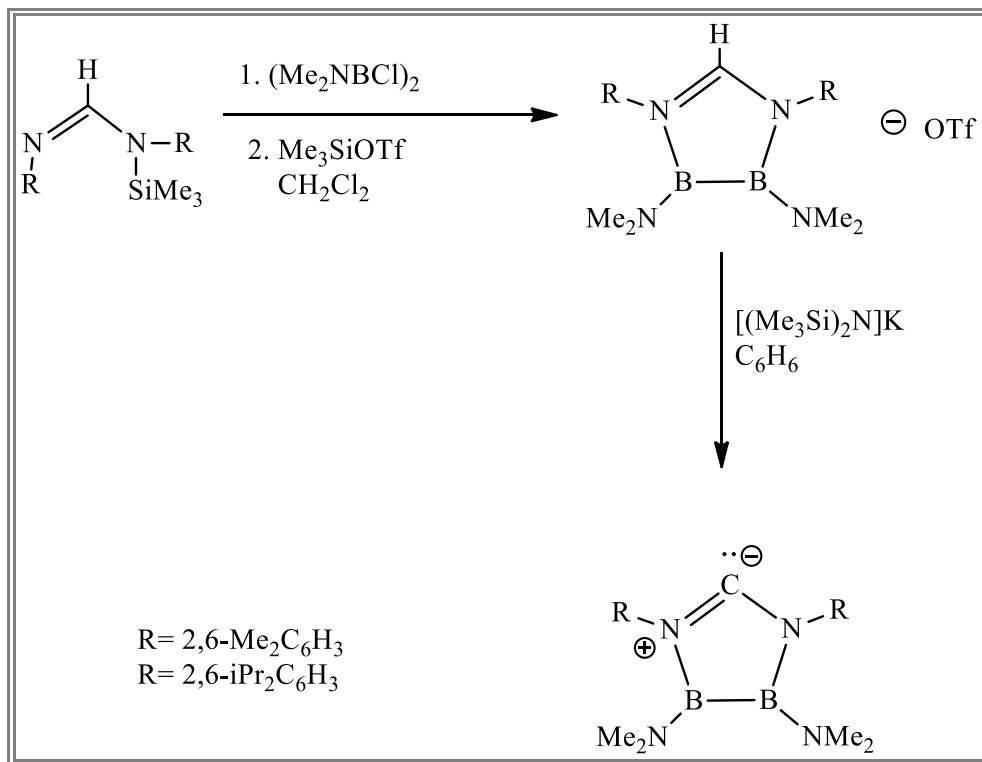
İki BN bağı içeren heteroatomlu halkanın oluşturduğu kompleksler literatürde mevcuttur. Kompleks oluşumu için gereken bileşik, $\text{MeCH}(\text{RBCl})_2$ ile diisopropilhidrazinin birbiriyle bağ yapması sonucu oluşmuştur. Oluşan bileşik uygun alkali metal bazı ile deprotonlanmıştır. Tüm alkali metal tuzlarının sandviç kompleksinin katı durumda mevcut olduğu gözlemlenmiştir. Oluşan bileşik siklopentadien analogunun tersidir. Bu heterosiklik bileşiğin π ligandları siklopentadienden daha fakirdir. Endosiklik B-C ve B-N bağları uzunlukları, diğer

B-N içeren heterosiklik bileşiklerle karşılaştırılabilir. Reaksiyonda oluşan anyon, 12. grup metal halojenleriyle tepkimesi sonucu sandviç kompleks oluşturmuştur.



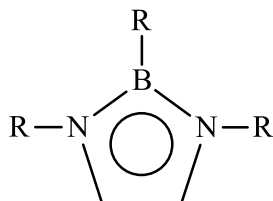
Şekil 2.6. İki B-N bağı içeren heterohalkaların oluşturduğu metal kompleksler

Roesler ve arkadaşları tarafından B_2N_2 , N-heterosiklik karben rapor edilmiştir. B_2N_2 , N-heterosiklik karben biçimsel olarak siklopentadien ile izoelektronik iken özellikle bor atomuna dimetilamino grupları bağlıyken aromatik olmadığı tespit edilmiştir.



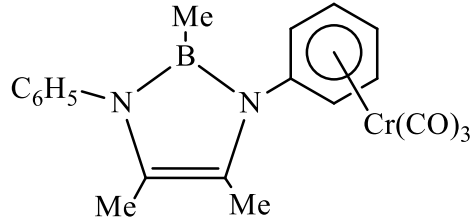
Şekil 2.7. B_2N_2 , N-heterosiklik karben bileşiği

2.4.3. Monosiklik Pirazol Analoğu



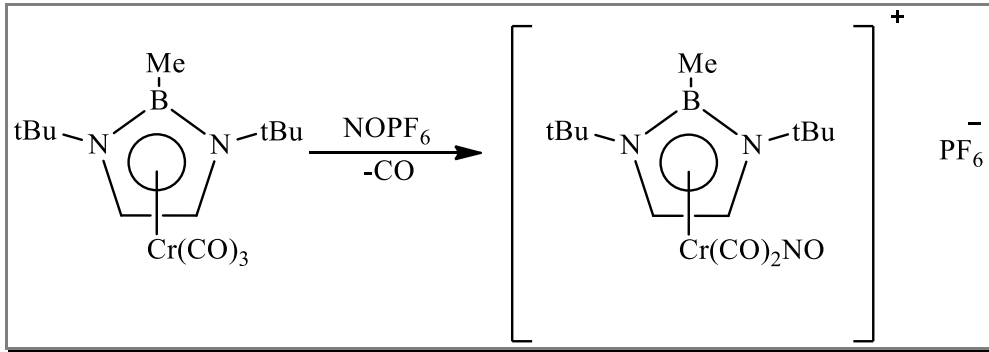
Şekil 2.8. Pirazol analoğu

İlk pirazol analoğu $\text{Cr}(\text{CO})_3$ ile kompleksi 1977 yılında Schmid tarafından ortaya konmuştur. Çalışmalarında N- fenil heterosiklik, fenil kompleks türevleri oluşturulmuştur.



Şekil 2.9. N- fenil heterosiklik halka

Fenil olmadan farklı gruplarla bağlı beş koordinasyonlu bileşiğin NOPF_6 ile muamelesi sonucu katyonik nitrozil kompleks oluşturmuştur.



Şekil 2.10. Pirazol analogu kompleksi

2.5. Borazinler

Borazin, bor atomunun azot ile yaptığı halkalı bileşiklerdir. Organik kimyanın önemli halka sistemi benzenin inorganik kimyada iki önemli analogu bulunmaktadır. Bunlar “inorganik benzen” olarak da adlandırılan borazin ve trimerik fosfazendir. Borazinlerle ilgili ilk çalışmalar, 1926’ da Alfred Stock tarafından gerçekleştirilmiştir. Stock, boranlar, silanlar ve buna benzer ametallik bileşikler ile ilk çalışmalar yapmıştır. Hava ve neme hassas bileşiklerin elde edilmesi için gereken vakum tekniklerini kullanarak, diboran ile amonyağı ısıtıp borazini sentezlemiştir. Niberg ve Bolz, Stock’ un gerçekleştirdiği reaksiyonda, sıcaklığın borazinin verimini artırdığını keşfedilmiştir. Reaksiyon süresinin verime etkisi direkt olarak görülmemektedir. Fakat katılan ürünün hidrojen çekmesinden dolayı reaksiyonun hızını ürünler yönüne kaydırmaktadır. Niberg ve Bolz reaksiyon şartlarına bakılarak $\text{H}_2\text{B-NH}_2$ (Borazin reaksiyonunda ara ürün)’ nin belirli bir miktarının $(\text{BH-NH})_x$ olarak polimerleştiğini tespit etmişlerdir.

Borazin oluşum tepkimesinde diboran ve amonyağın yüksek sıcaklıkta ısıtılırken basıncın etkisinin üzerinde durulmamıştır. Reaksiyonu 1 atm' de gerçekleştirilmiştir. Schleseniger ve arkadaşları yaptıkları deneylerde basıncın artması ile verimin de arttığını tespit etmişlerdir. Amonyagın fazlasının ise verimi düşürdüğü anlaşılmıştır. Sonraki çalışmalar diboranın ve amonyağın 1 atm' de 250 °C civarlarında 1:2 mol oranında hızlıca ısıtılmasıyla yaklaşık % 50 verimle borazin elde edilmiştir.

2.6. Borazinin Yapısı ve Özellikleri

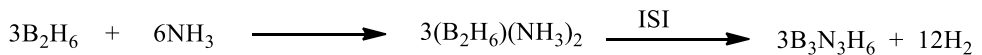
Borazin, elementel analiz ve spektroskopik yöntemlerle tayin edilebilen molekül formülü $B_3N_3H_6$ olan renksiz bir sıvıdır. Azotun serbest elektron çifti B-N bağında ortaklaşa kullanılarak azot atomlarında bir pozitif yük, bor atomlarında ise formal negatif yük meydana gelmektedir. Halka üzerinde delokalize π elektron yoğunluğu vardır. Bor ve azot atomlarının elektronegatiflik farkı nedeniyle borazindeki π elektron bulutu azot atomu üzerinde daha yoğun olduğu bilinmektedir. Bu kısmi lokalizasyon halkadaki π bağını zayıflatır ve elektropozitif sübstitüentlerin azot atomuna, elektronegatif sübstitüentlerin ise bor atomuna saldırdığı görülmektedir.

2.6.1. Borazin Sentezi

Borazin sentezi için kondenzasyon reaksiyonu bor hidrürün elde edilmesinde zor durumlar yaratmasından dolayı başlangıçta pek fazla tercih edilmemiştir. Başka uygun hazırlama teknikleri geliştirilmeye çalışılmıştır. Metal hidroboratlar borhidrür kaynağı olarak kullanılırken daha sonraları NH_3 yerine NH_4Cl (amonyumklorür) kullanılmıştır. Reaksiyon ortamı olarak ise susuz eter çözeltisi kullanılmıştır.

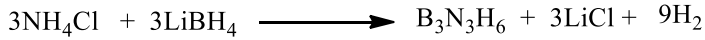
2.6.1.1. Stock ve Pohland Sentezi

Stock tarafından diboranın amonyak ile ısıtılmasıyla sentezledi.



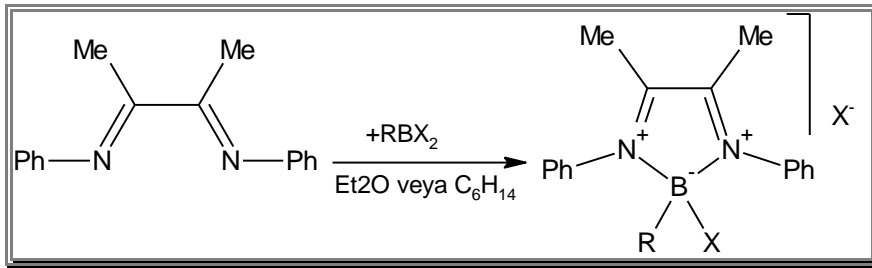
2.6.1.2. Brown - Laubengayer Sentezi

NH_4Cl , BCl_3 ile klorbenzende reaksiyona sokulmakta ve B-trikloroborazin elde edilmektedir. Daha sonra ise LiBH_4 veya NaBH_4 ile kolaylıkla indirgenerek borazin elde edilmektedir.

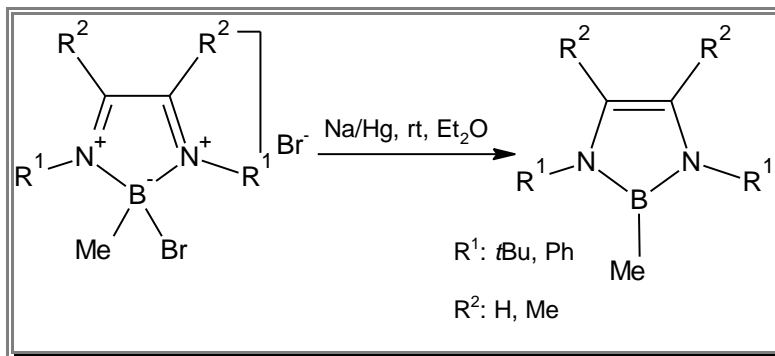


2.7. Diazaborol Bileşiklerinin Sentezleri

Literatürde Birden fazla yöntemle sentezlenebildiğini gördüğümüz diazaborol bileşikleri, diazaborolyum tuzlarının indirgenmesi ile elde edilir.

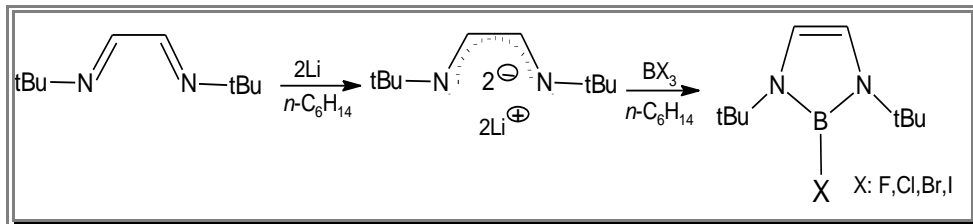


Şekil 2.11. Diazaborolyum tuzu eldesi.



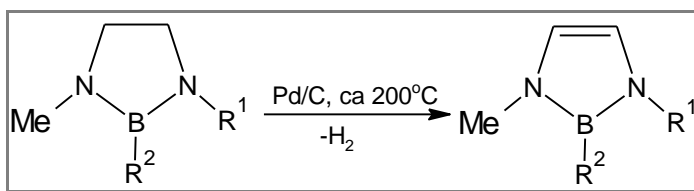
Şekil 2.12. Diazaborolyum tuzu indirgenmesi.

Diazaborol bileşiklerindeki diğer yöntem ise metalik lityumla etilendiamin türevi bir bileşiğin indirgenmesinin devamında üzerine halojenürboranların ekivalent miktarda ilave edilmesidir.



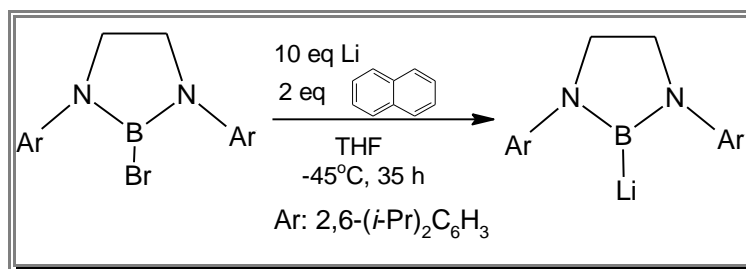
Şekil 2.13. Tuz eliminasyon yöntemi

Borolan türevlerinin katalitik hidrojenlenmesi yöntemi ile de diazaborol bileşiklerindeki sentezlenebilir ve bu yöntem diğer yöntemlere göre en az tercih edilen yöntemdir.

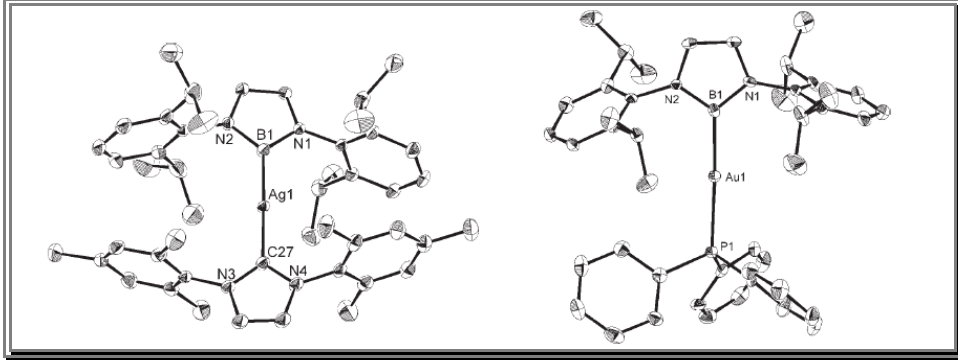


Şekil 2.14. Borolanın katalitik hidrojenlenmesi.

Diğer bir literatüre göre ve tez kapsamına en yakın beş üyeli N-hetero halkalı karben analogu olan boril lityum molekülünün sentezi dikkat çekmektedir.



Şekil 2.15. Boril lityum eldesi.

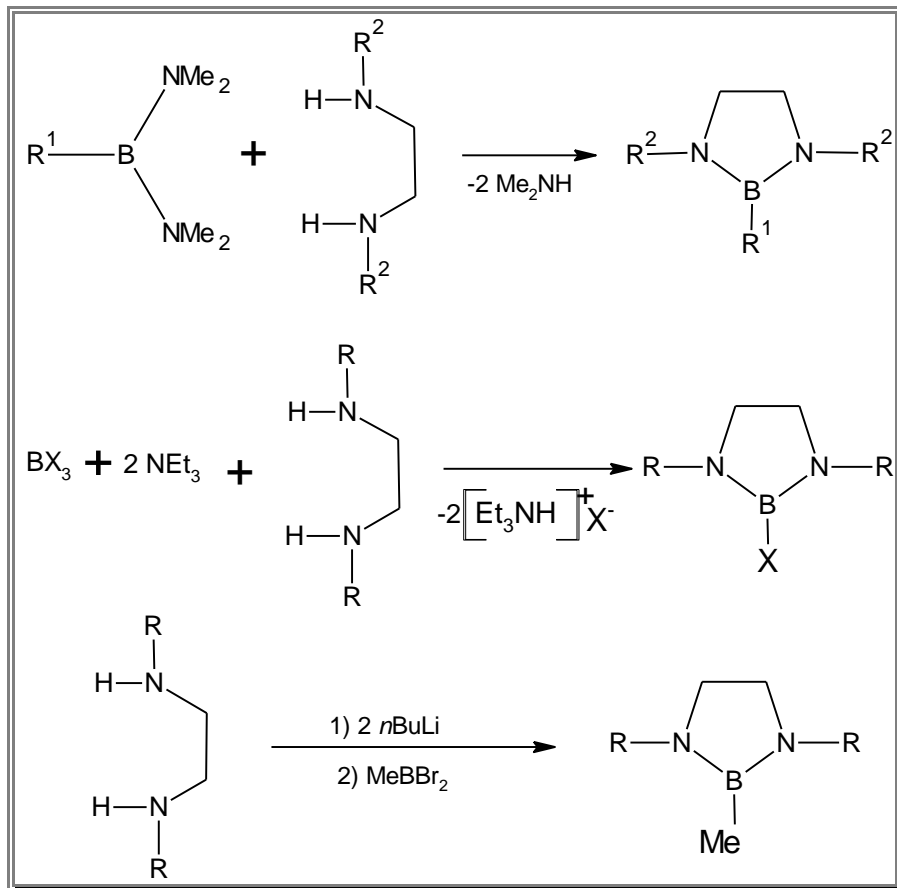


Şekil 2.16. Boril lityumun gümüş ve altın kompleksleri.

Bu çalışmalarda bor atomunun nükleofil olarak da davranabildiği ve karben- metal kompleksleri benzeri bir boril- metal kompleksleri yaptığı görülmüştür. 4π elektronu taşırlar ve katalitik hidrojenleme yolu ile borollerin sentezinde kullanılırlar.

2.8. Boralan Sentez Yöntemleri

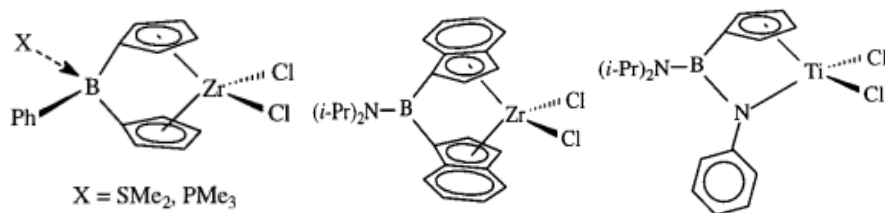
Boralanlar üç yöntemle sentezlenebilirler. Bunlar transaminasyon, dehidrohalojenasyon ve siklokondenzasyon yöntemleridir.



Şekil 2.17. Boralanların sentezi.

2.9. Polimerizasyon Katalizörleri

Bisiklik yapılı aril ve amin içeren kompleksler olefin polimerizasyon katalizörü olarak etkindir. Katalitik verimliliği sikloptenile oranla oldukça düşüktür.

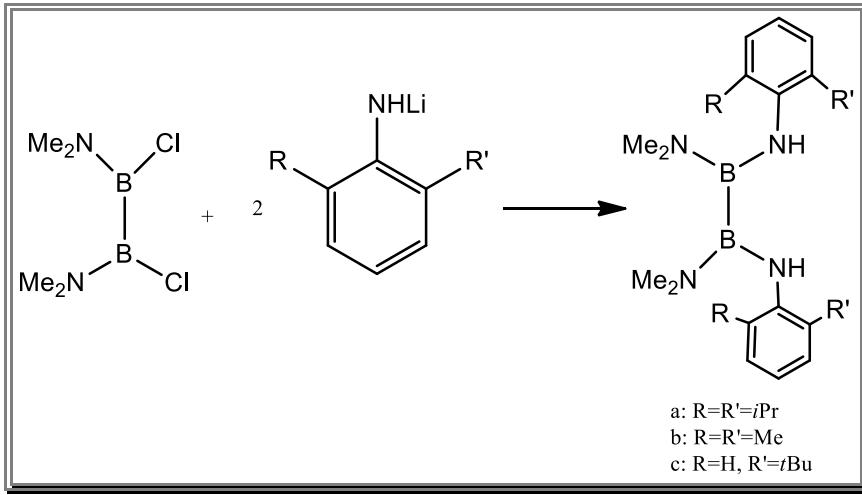


Şekil 2.18. 4. grup metal kompleksleri

Diboran köprülü amido ligandlar içeren 4. grup metal kompleksleri karakterize edilmiştir. Bu komplekslerin uygun aktivatör ile birlikte aktif katalizör oldukları kanıtlanmıştır.

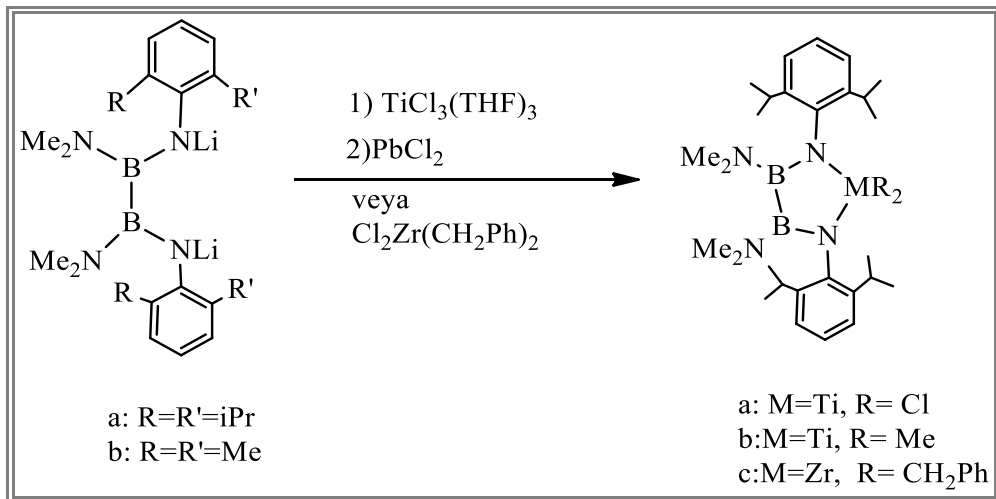
2.10. Heteroatom İçeren Beş Üyeli Halkalı Metal Kompleks Sentezi

Patton ve arkadaşları çeşitli $(Me_2N)(RHN)B-B(NHR)(NMe_2)$ türevleri üzerine çalışmışlardır. $(Me_2N)(RHN)B-B(NHR)(NMe_2)$ türevleri, $Cl(Me_2N)B-B(NMe_2)Cl$ ile lityumfenilamidlerin tepkimesi ile elde edilmiştir.



Şekil 2.19. $(Me_2N)(RHN)B-B(NHR)(NMe_2)$ türevlerinin sentezi

Bis-1,2-dimetilamino-1,2-diklorboran bileşiği iki ekivalent lityumanilit ile tepkimesi sonucu oluşan bileşik iki ekivalent n-BuLi ile deprotonlanarak üzerine $TiCl_3(THF)_3$ ve $PbCl_2$ verilmesi sonucunda kompleksin sentezi tamamlanmıştır.

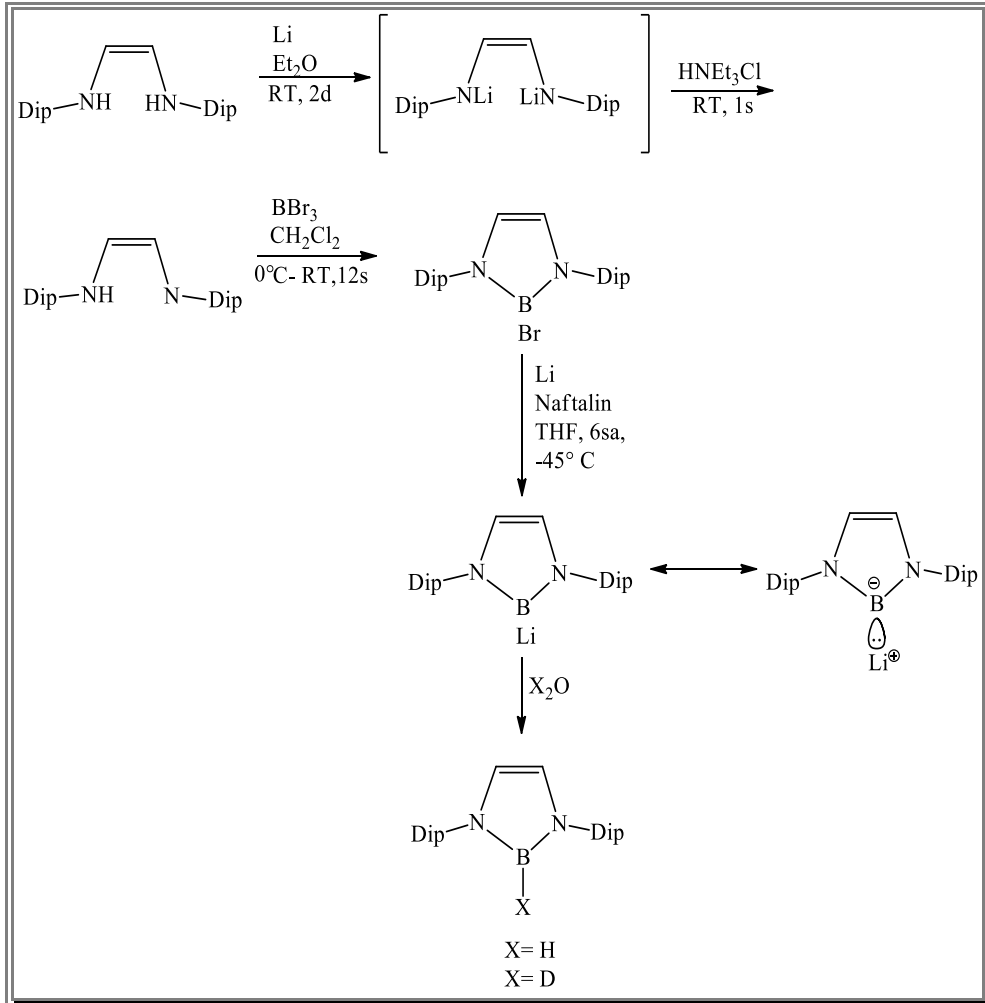


Şekil.2.20. Diboran köprülü titanyum ve zirkonyum diamid komplekslerinin sentezi.

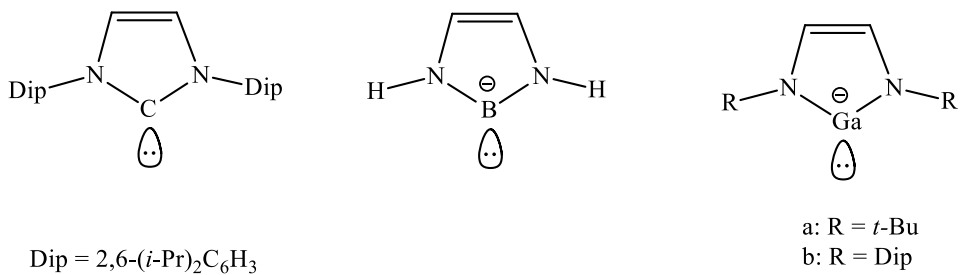
Bor köprülü amid bazlı komplekslerin yapı ilişkilerini inceleyen çalışmalar halen devam etmektedir.

2.11. Borillityum Sentezi

Deneyisel çalışmalar, reaktif ara maddeler olarak anyonik organobor bileşikleri alkali metal tuzlarının bulunduğu ileri sürülmüştür fakat çalışmaların hiçbiri boril anyonunu spektroskopik olarak açıklamaya yetmemiştir. Sonraki çalışmalarda ise boril anyonu ile karbon arasındaki izoelektronik ilişki ışığında, stabil heterosiklik karbon izoelektronliği diaminoborillityum sentezlenmiştir (Şekil 2.21). N-heterosiklik borilanyon, iki nitrojen atomu içeren beş üyeli bir halka yapısı ile aromatik stabilizasyonu gerçekleştirmek için öngörülmüştür. Azot içeren beş üyeli aynı türden halka anyonik galyum izolasyonuna da yol açmıştır (Şekil 2.22). Büyük 2,6-diizopropilfenil grupları, diboran için dimerize gelen boril radikal ara ürünleri önlemek için azot atomu üzerine sunulmuştur. Bromoboran, lityum ile deprotonlanarak borillityuma indirgenmiştir. Su ile reaksiyonu sonucu hidroboran oluşmuştur.

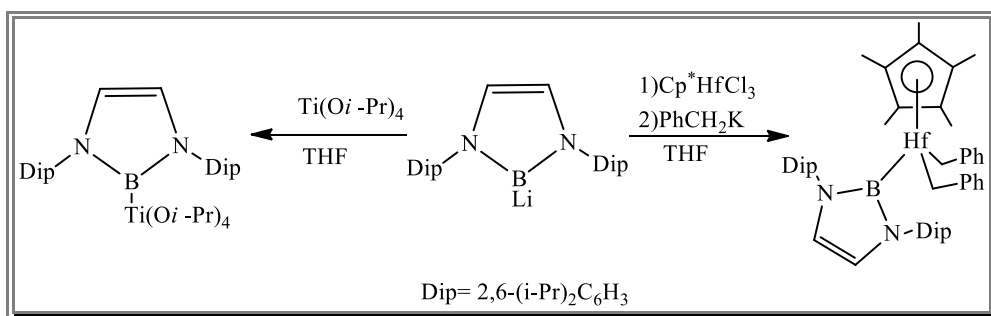


Şekil 2.21. Borillityum sentezi.

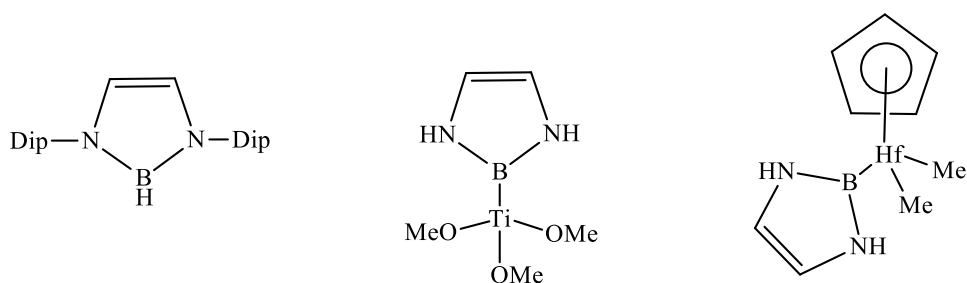
Şekil 2.22. Dip = 2,6-(*i*-Pr)₂C₆H₃ referans bileşikler

2.12. 4. Grup Geçiş Metal Boril Kompleksleri Sentezi ve Bor Metal Bağı Özellikleri

Hidrokarbonların C- H bağına doğru reaktif olan metal bor sigma bağına sahip geçiş metali komplekslerinin donör özelliği kanıtlanmıştır. Sentezleri için üç klasik yöntem önerilmiştir. Bunlardan ilki haloboranlar ile anyonik kompleks reaksiyonları, diğer yöntemlerden biri ise düşük değerli metal komplekslerine B-X oksidatif katılma (X= B, H, halojen), son olarak ise sigma bağına metal alkiler, hidritler ve bor içeren reaktiflerle alkoksilerdir. Bu yöntemler 4. grup boril komplekslerinin sentezi için geçerli değildir çünkü anyonik 4. grup metal kompleksleri ve düşük değerli 4. grup metal kompleksleri geçerli ön madde değildir. Borillityum kullanılarak 11 grubu geçiş metalleri (Ti, Hf) merkezlerine boril ligandın nükleofilik olarak bağlanması ile kompleksler elde edilmiştir.



Şekil 2.23. Borillityumdan boriltityum ve borilhafniyum sentezi

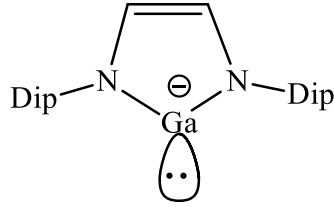


Şekil 2.24. Geçiş metal kompleksleri

Boriltityum ve borilhafniyum kompleksleri polimerizasyon katalizörü olarak kullanılabilir (Şekil. 2.24).

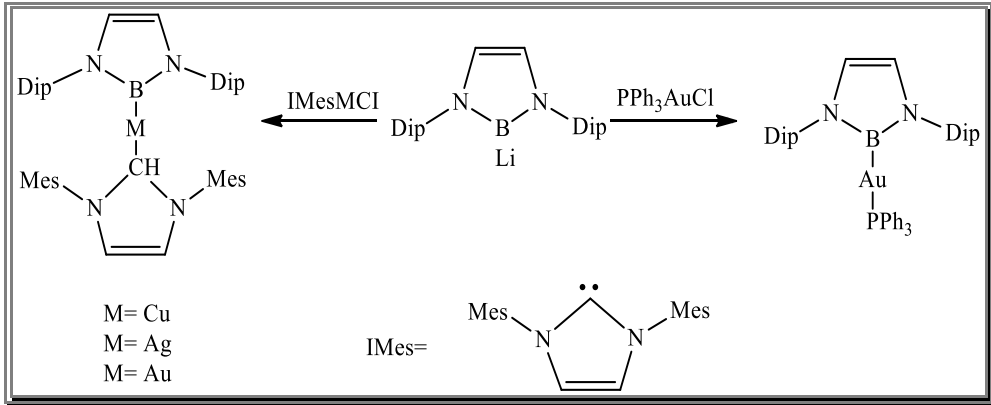
2.13. Borillityum ile Borilmetal Kompleksleri

Boril metal kompleksleri için boril ligandın trans etkisi üzerine sistematik çalışmayla yeni bir sentez metodu ortaya çıkmaktadır. Birçok geçiş metali kompleksi, geçiş metali merkezi üzerine anyonik galyum türlerin nükleofilik yaklaşmasıyla sentezlenmiştir.



Şekil 2.25. Anyonik galyum

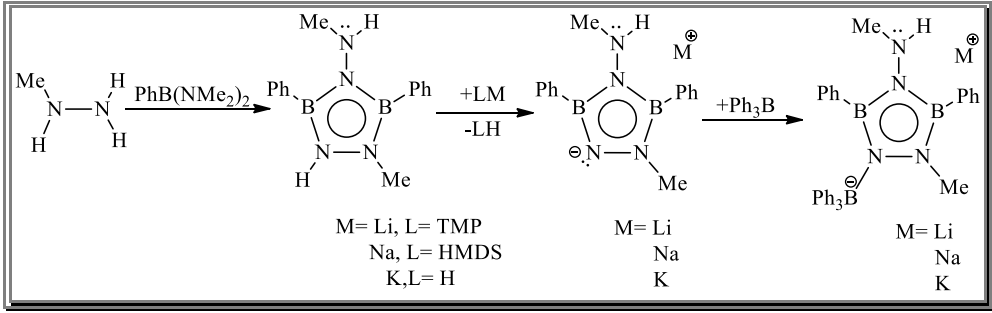
Boril anyon kullanılarak da boril ligandın nükleofilik girişi üzerinde çalışılmıştır. THF varlığında Mes veya PPh_3 ligandına bağlı 11 grubu metal kloritleri, eşit miktarda beş üyeli halka ile tepkimesi sonucu Mes-boril metal kompleksleri ve PPh_3 -boril altın(I) kompleksleri sentezlenmiştir.



Şekil 2.26. Mes-boril metal kompleksleri ve PPh_3 -boril altın(I) kompleksleri

2.14. 1,2,4-Triaza-3,5-diborol Sentezi ve Metal Tuzları

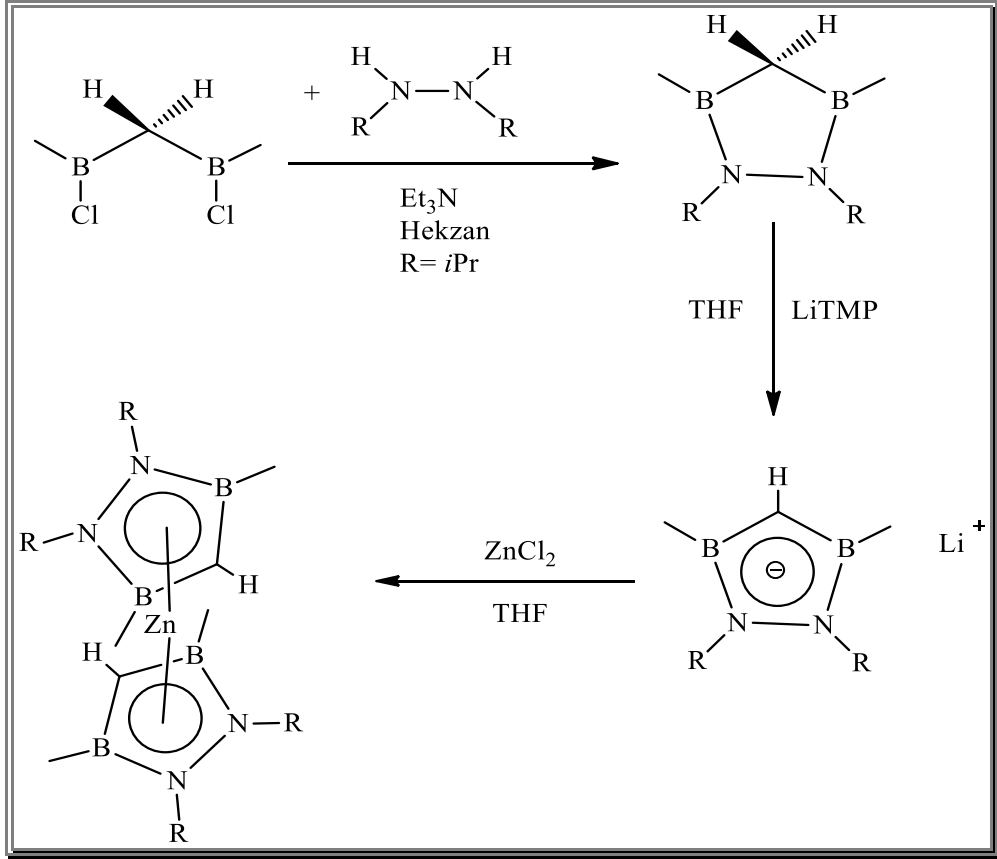
Bis(dimetilamino)fenilboranın N-metilhidrazinle tepkimesinden 1,2,4-triaza-3,5-diborol verdiği kanıtlanmıştır. 1,2,4-triaza-3,5-diborol bileşiğinin deprotonlanması sonucu çeşitli metalleme bileşiklerinin THF içinde etkileşimiyle alkali metal tuzları elde edilmiştir.



Şekil 2.27. 1,2,4-triaza-3,5-diborol sentezi ve metal tuzları.

2.15. Siklopentadienil Analogu: 1,2-Diaza-3,5-Diboril Halkası (η^3 -çinko) Sentezi

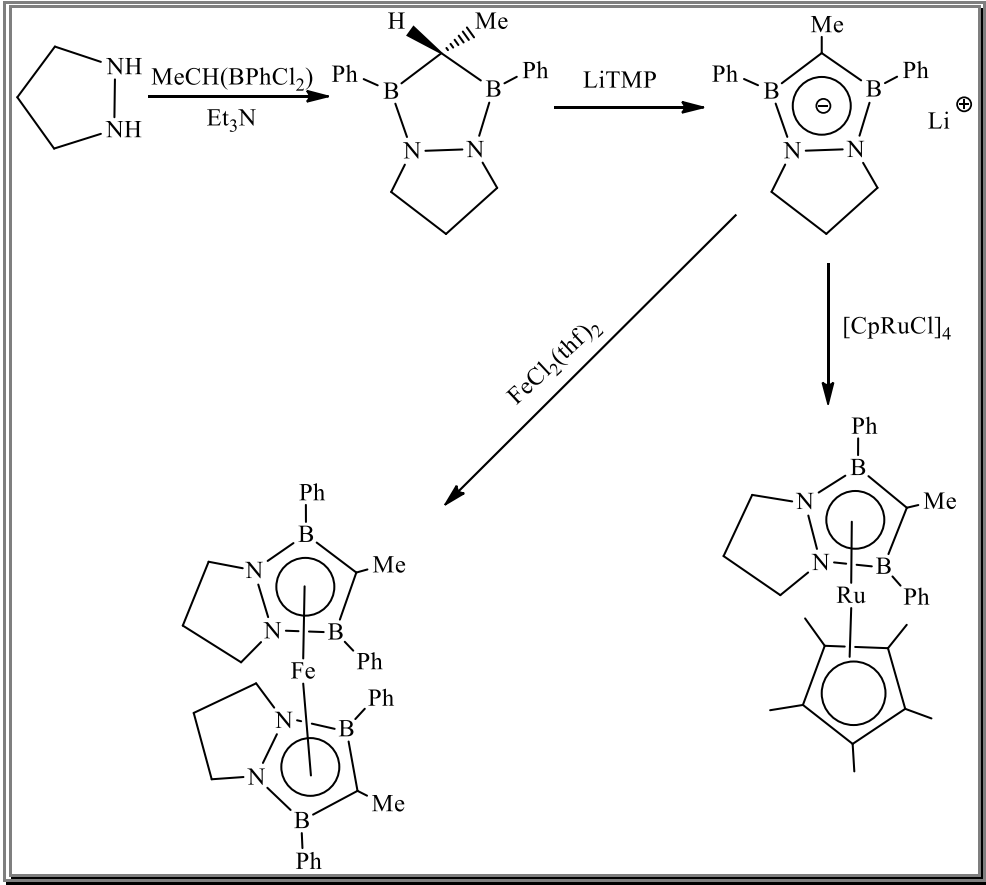
Bu sentezde beş üyeli halka, lityum 2,2,6,6-tetrametilpiperidin kullanarak deprotonlaması ile lityum tuzu formunda bir ürüne dönüşmüştür. THF içinde çözünebilen fakat hidrokarbonlar içerisinde çözünemeyen havaya duyarlı bir tuz oluşmuştur. Oluşan bu bileşik, THF varlığında çinko klorid ile yer değiştirme reaksiyonu sonucu çinko sandviç yapısı elde edilmiştir.



Şekil 2.28. 1,2-Diaza-3,5-diboril Halkası (η³-çinko) sentezi.

2.16. 1,2-Diaza-3,5-diboril Halkası- Ferrosen ve Ruthenosen Kompleksleri Sentezi

Ruthenyum ve demir sandwich kompleksleri, siklopentadienil analogu $[\text{CB}_2\text{N}_2]^-$ iskeleti ile elde edilmiştir. Büyük metal iyonlar ile (örn; Ru), $[\text{CB}_2\text{N}_2]^-$ ligandı kombinasyonu, elektronca oldukça zengin olduğu belirtilmiştir.



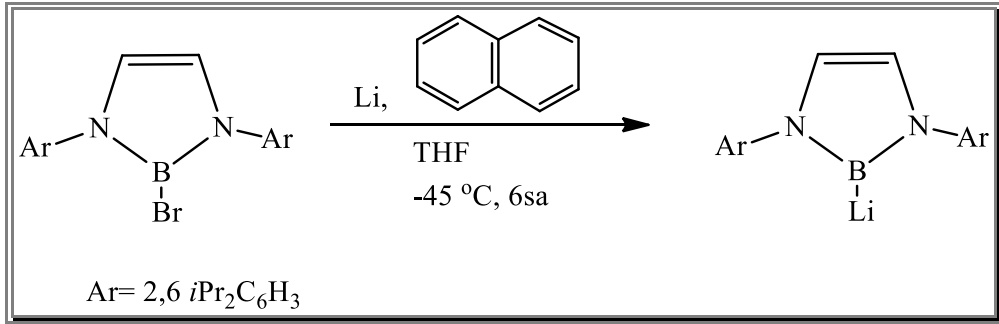
Şekil 2.29. 1,2-Diaza-3,5-diborolyl Halkası -Ferrosen ve Ruthenosen kompleksleri.

Halka iskeletinde üçten fazla heteroelement içeren beş üyeli siklopentadienil için bulunan tüm sandviç kompleksleri azot grubu türevleridir. CB_2N_2 iskeletleri ile kullanılan ligandların ilk geçiş metali sandviç bileşikleri olduğu ve heterosiklik halkanın beş koordinasyonlu olduğu bilinmektedir. Heterosiklik siklopentadienil yapıları, organik kimya ve katalizinde ana bileşiğin sıra dışı koordinatif özellikleri ve çok sayıda uygulama alanı olması ile bu yapıların araştırılmasını harekete geçirmiştir.

2.17. Borilmagnezyum Türleri ve Sentez Yöntemleri

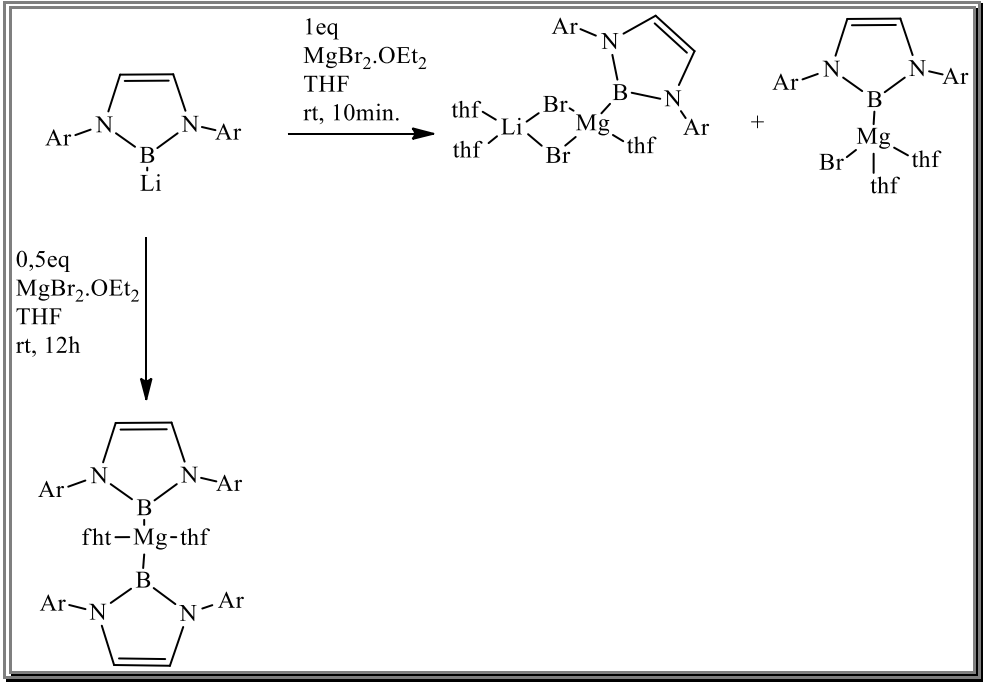
Bor atomu elektrofilik olmasına karşın nükleofilik rol oynayabilen boril metal türleri vardır. Boril metal türler hakkında literatür çalışmaları olmasına rağmen bor nükleofillerin uygulama alanı hala sınırlıdır.

Grignard reaktifi RMgX , organik kimya için 1900 lerden bu yana oldukça önemli bir reaktiftir. Sentetik kimya açısından bakıldığında grignard reaktifleri, yüksek polarize karbon magnezyum bağının karbaniyon eşdeğerleri olarak kabul edilir. Bununla ilgili olan borilmagnezyuma ise değinilmemiştir. Literatürde, bromoboran indirgenmesiyle borillityum elde edilmiştir. Anyonik bor nükleofiller arasında, bor magnezyum tek bağı içeren tek örnektir.



Şekil 2.30. Bromoborandan Borillityum Eldesi.

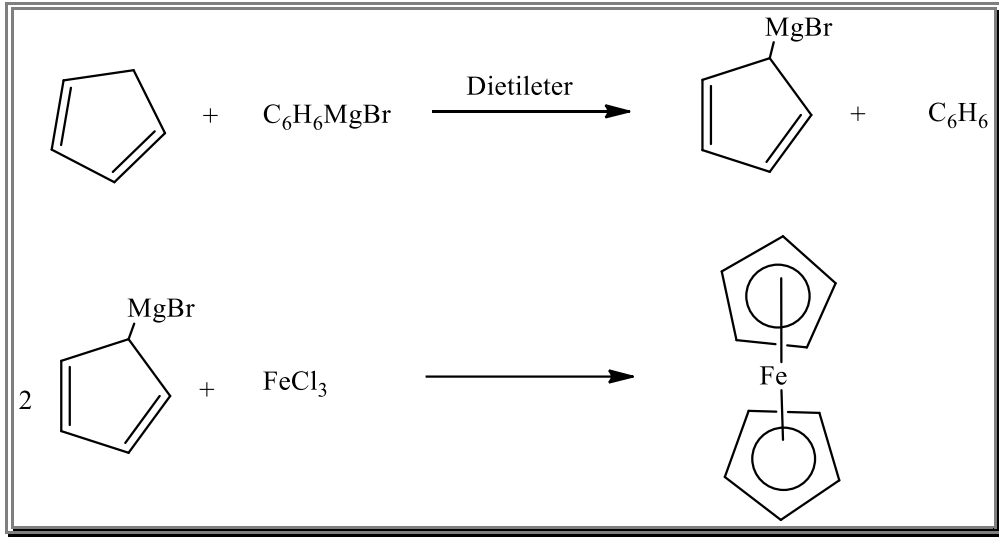
Borilmagnezyum, borillityumun 1 eq veya 0,5 eq $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$ ile THF varlığında, oda koşullarında transmetalasyonu ile elde edilmiştir. 1 eq $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$ THF içinde, oda koşullarında, borillityum ile tepkimesi sonucu iki ayrı bileşik oluşmuştur. 0,5 eq $\text{MgBr}_2 \cdot \text{OEt}_2$ ile tepkimesinden ise bis(boril)magnezyum türleri oluşmuştur.



Şekil 2.31. Borilmagnezyum Türlerinin Sentezi.

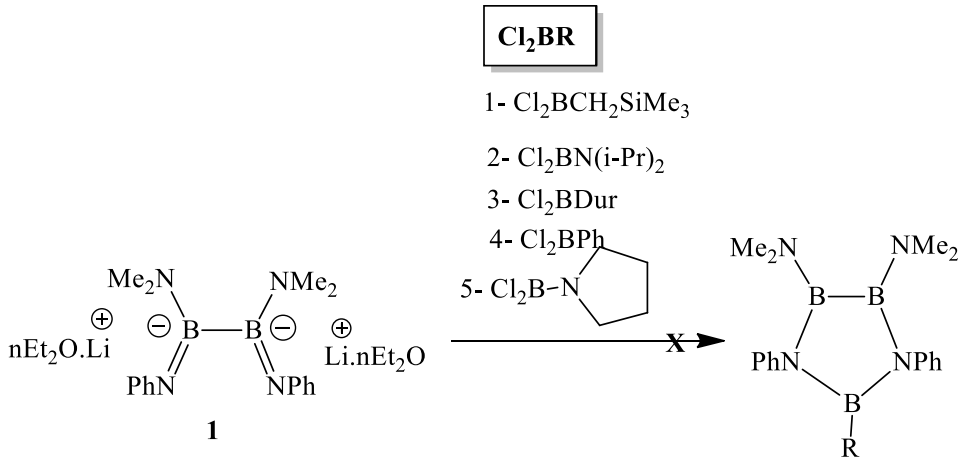
2.18. Ferrosen Sentezi

Siklopentadien, fenil magnezyum bromür ile grignard siklopentadien vermek üzere tepkimeye girer. Bu reaksiyon sonucu oluşan siklopentadien grignard bileşiği, demir klorür ile tepkimeye girerek ferroseni oluştururlar.



Şekil 2.32. Ferrosen Eldesi.

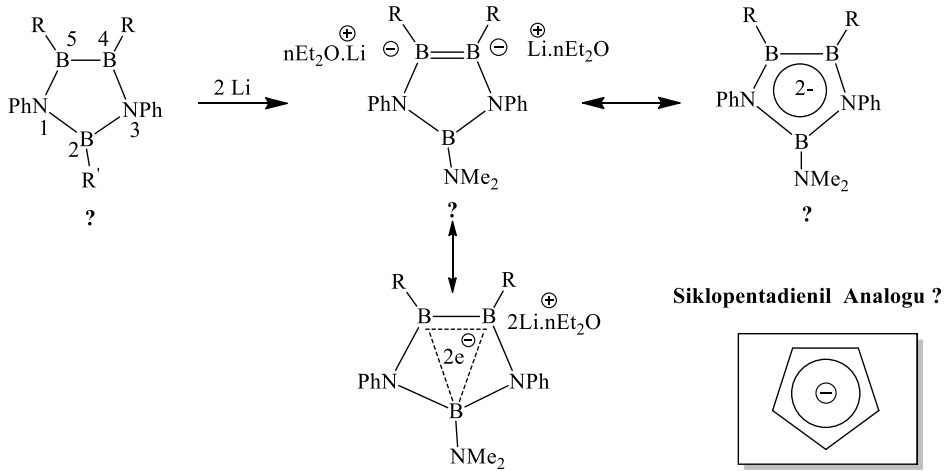
Tez kapsamında literatür incelendiğinde dianyon **1**, dihalojen içeren bor elektrofilleriyle tepkimeye sokularak halka kapanmasını gerçekleştirmeye çalışılmıştır. Dianyon **1** havaya ve neme çok hassas olması nedeniyle izole edilmeden uygun bor elektrofilleri (Cl₂BR) kullanılarak diazaborolidin beşli halka türevleri sentezlemeye çalışılmıştır fakat olumlu sonuç alınamamıştır.



Şekil 2.33. Halka kapatma tepkime denemeleri

Tez kapsamında siklopentadienil (C₅H₅⁻) analogu 1,3,2,4,5-diazatriborolidin-dianyon (diazatriborasiklopentan amaçlarımızdan biri bor -dianyon) (B₃N₂⁻²) ve

türevlerinin sentezlerini gerçekleştirmektedir. Siklopendienil anyonu geçiş metalleriyle kompleks oluşturduğu bilinmektedir ve gerek katalitik aktivite gerekse anti biyolojik aktivite bakımından oldukça önemlidir. Bu komplekslerden bazıları endüstriyel öneme sahiptir. Bu nedenle, bor içerikli siklopendienil ($C_5H_5^-$) analoğu olan 1,3-diaza-2,4,5-triborolidin-dianyonun sentezini gerçekleştirme hedeflenmiştir.



Şekil 2.34. Heteroatomlu beş üyeli halka.

Beş üyeli heterohalkalı bor bileşikleri kararlılıkları nedeniyle üzerinde çalışma yapılan bir konudur. Tez kapsamında daha önce literatürde bulunmayan beş üyeli halkalar sentezlenmiştir. Sentezler inert atmosferde, kinetik ve termodinmik kontrollü olarak gerçekleştirilmiş, sentezlenen bileşikler NMR ve X-ray teknikleri kullanılarak yine inert atmosfer altında karakterize edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan pentan, hekzan, dietil eter, dötero kloroform, toluen, etanol, diklormetan, metanol, tetrahidrofuran, döterobenzen, bortriklorür, dimetilamin, metalik lityum, metalik sodyum, metalik potasyum, dimetilamin, anilin, 2,6-diizopropilanilin, 2,6-dimetilanilin, 2,4,6-trimetilanilin, n-butillityum, duren Merck, Fluka ve Sigma-Aldrich firmalarından satın alınmıştır. Çözücülerin tamamı kullanılmadan önce standart prosedüre göre kurutulmuş ve argon atmosferinde saklanmıştır. Bor kaynağı olarak bortriklorür gazı kullanılmıştır.

3.2. Teknik ve Cihazlar

Bütün deneysel çalışmalar Schlenk tekniği ile argon atmosferi altında yapılmıştır. Kullanılan cam malzemeler kullanılmadan önce yüksek vakumda kurutulmuş ve argon ile yıkanmıştır. Tüm çözücüler uygun reaktifler kullanılarak kurutulmuştur. $B_2(NMe_2)_4$ (Brotherton et.al., 1960), $B-Cl(NMe_2)B-B(NMe_2)Cl$ (Nöth ve Meiste, 1962), $B_2(Cl)_2(Dur)_2$ bileşikler literatürde belirtilen yöntemlerle sentezlenmiştir.

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda 400 MHz NMR spektrometresi (Varian 400 Ultrashield) kullanılmıştır, kimyasal kaymaların (δ -) değerleri ppm olarak ölçüldü ve standart çözeltiler olarak da 1H , ^{13}C için TMS, ^{11}B -NMR ölçümleri içinde $BF_3 \cdot Et_2O$ kullanılmıştır. Kristalin erime noktası belirlenmesi azot-balonjosi içinde atmosfere kapalı basınç ayarlayıcıya bağlı olarak belirlenmiştir.

X-ışını ölçümleri Xcalibur Eos diffraktometre cihazında yapılmıştır.

3.3. Deneysel Çalışmalar

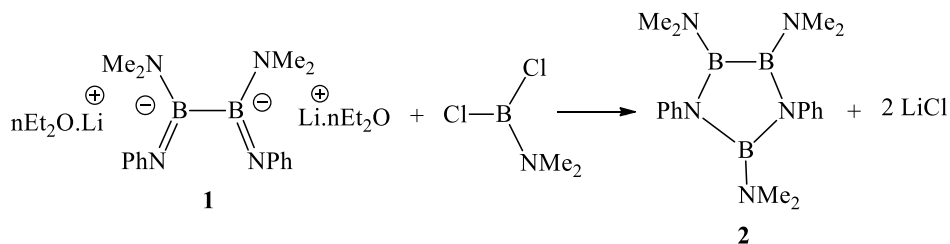
3.3.1. 1,3-Difenil-2,4,5-trisdimetilamino-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin Sentezi

0 °C de 50 mL pentan içerisinde 1,55 g (0,006 mol) (HPhN)(Me₂N)B-B(NPhH)(NMe₂) 7,5 mL (0,012 mol) n-BuLi (1.6M'lık n-bütillityumun hekzan çöz.) ile deprotonlanarak oda koşullarında yaklaşık 24 saat karıştırıldı. Oluşan imidodiboran anyonuna **1** havaya ve neme karşı çok duyarlı olduğundan izole edilmeden -35 °C soğutulup üzerine 0.75 g (0,006 mol) Cl₂BNMe₂ 10 mL pentan içerisinde damlalar halinde verilerek oda sıcaklığına ulaşmaya bırakıldı. Oda sıcaklığında bütün uçucular vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra, katı kısma yaklaşık 50 mL pentan verilerek ortaya çıkan tuz ve diğer kalıntılar kapalı filtre (umkehrfilter) ile uzaklaştırıldı. Çözücü vakumda azaltılarak -30 °C de kristallenmeye bırakıldı. Yaklaşık üç gün sonra ilk kristallenmede 0.70 g diazodiborolidin saf olarak beyaz olarak elde edildi. Geri kalan kısım ise tekrar kristallenme için bırakıldı. Verim: 1,24 g, %80, en: 130°C (bozunuyor).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ= 1.92 (s, 6H, NMe₂), 2.48 (geniş bant, 12H, (NMe₂)), 7.09 (d, 4H, Ph), 7.22 (m, 6H, Ph).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT): δ=39.5 (4C, CB), 123.4 (2C, *p*-C, Ph), 128.1 (4C, *m*-C, Ph), 129.3 (4C, *o*-C, Ph), 149.0 (2C, *i*-C, Ph).

¹¹B-NMR (128 MHz, CDCl₃, RT): δ= 30, 36.

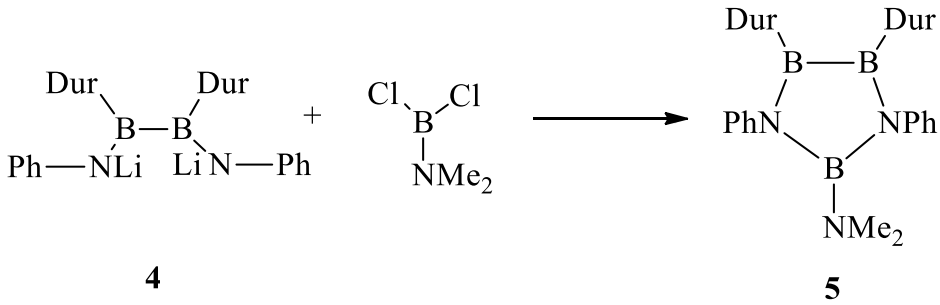


Şekil 3.1. Bileşik **2**' nin sentezi.

3.3.2. 1,3-Difenil-2-dimetilamino-4,5-diduril-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin Sentezi

100 mL' lik musluklu bir balona 1,2-bis(fenilamino)-1,2-bis(diduril)diboran (2.94 g, 0.0062 mol) pentanda çözülerek alındı. Damlatıcıya 1.6M' lık n-bütillityumun

hekzan çözeltisi (7.78 mL, 0.012 mol) konuldu. Buz banyosunda balon içerisindeki çözeltiliye n-bütillityum damla damla ilave edilerek bir gün karıştırmaya bırakılarak deprotonlama gerçekleştirildi (Fırıncı, 2008). Elde edilen anyon izole edilmeden üzerine (1/1) oranda -78 °C 'de damlatıcı yardımıyla dimetilaminodiklorboran (0,78 g, 0,0062 mol) ilave edildi. Gaz sayacı takılarak bir gün karıştırdı. Oluşan ürün pentanda kristallendirildi. Verim: 1.63 g, %55; en: 198 °C, yüksek sıcaklıklarda bozunuyor.



Şekil 3.2. Bileşik 5' in sentezi.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ= 2.04 (s, 12H, *m*-Me, Dur), 2.06 (s, 12H, *o*-Me, Dur), 2,31 (s, 6H, NMe₂), 6.64 (s, 2H, *p*-H, Dur), 6.96 (d, J_H = 8 Hz, 4H, *o*-H, Ph), 6.98 (t, J_H = 8 Hz, 4H, *m*-H, Ph), 7.13 (t, J_H = 8 Hz, 4H, *p*-H, Ph).

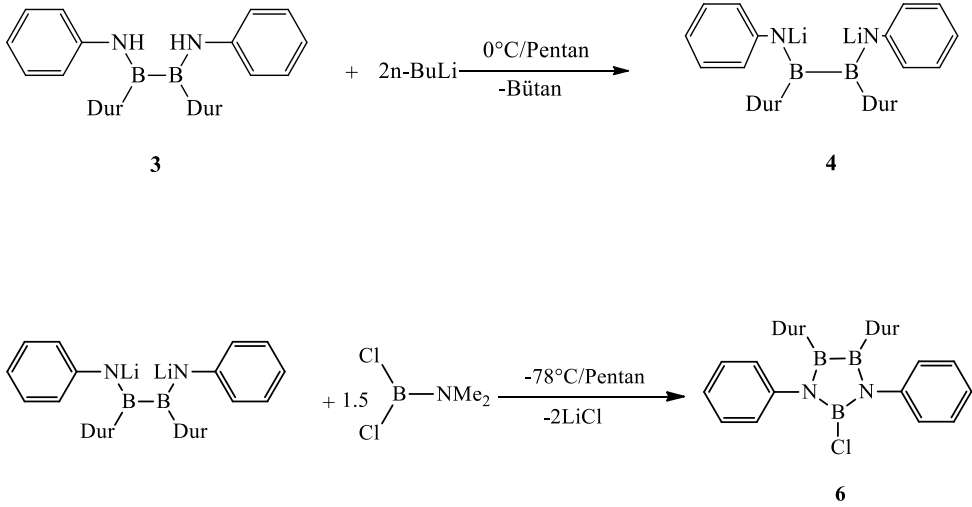
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT): δ=19.1 (4C, *m*-Me), 19.9 (4C, *o*-Me), 40,6 (2C,NMe₂),123.7 (2C, *p*-C, Dur), 126.0 (2C, *p*-C, Ph), 127.9 (4C, *m*-C, Ph), 129.5 (4C, *m*-C, Dur), 131.9 (4C, *o*-C, Ph), 132.5 (4C, *o*-C, Dur), 141.2 (geniş, 2C, *i*-C, Dur), 146.7 (2C, *i*-C, Ph).

¹¹B-NMR (128 MHz, CDCl₃, RT): δ= 30, 58

3.3.3. 2-Kloro-1,3-difenil-4,5-diduril-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin Sentezi

100 mL'lik musluklu bir balona 1,2-bis (fenilamino)-1,2-bis (diduril) diboran (2.94 g, 0.0062 mol) pentanda çözülerek alındı. Damlatıcıya 1.6 M' lık n-bütillityumun hekzan çözeltisi (7.78 mL, 0.012 mol) konuldu. Buz banyosunda balon içerisindeki çözeltiliye n-bütillityum damla damla verilip bir gün karıştırmaya bırakılarak deprotonlama gerçekleştirildi. Elde edilen anyon izole edilmeden üzerine -78 °C 'de damlatıcı yardımıyla 1:1 oranda dimetilaminodiklorboran (1.1695 g, 0.0093 mol) ilave edildi. Gaz sayacı takılarak bir gün karıştırdı.

Oluşan ürün pentanda kristallendirildi. Verim: 1.85 g, %57; en: 200 °C (bozunuyor).



Şekil 3.3. Bileşik 6' nın sentezi.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ= 1.82 (s, 12H, *m*-Me, Dur), 1.98 (s, 12H, *o*-Me, Dur), 6.62 (s, 2H, *p*-H, Dur), 6.73 (d, *J*_H = 8 Hz, 4H, *o*-H, Ph), 7.08 (t, *J*_H = 8 Hz, 4H, *m*-H, Ph), 7.18 (t, *J*_H = 8 Hz, 4H, *p*-H, Ph).

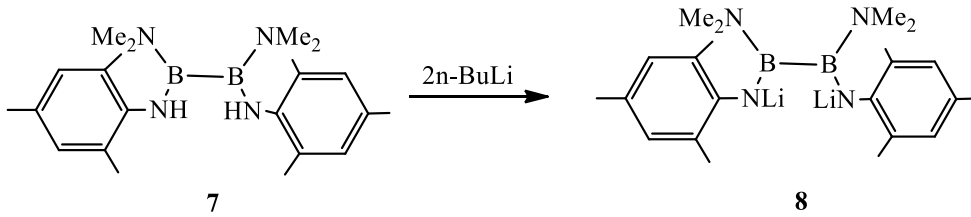
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT): δ=19.1 (4C, *m*-C, Me, Dur), 19.8 (4C, *o*-C, Me, Dur), 124.5 (2C, *p*-C, Dur), 125.5 (2C, *p*-C, Ph), 128.3 (4C, *m*-C, Ph), 130.2 (4C, *m*-C, Dur), 132.2 (4C, *o*-C, Ph), 132.8 (4C, *o*-C, Dur), 141.1 (breit, 2C, *i*-C, Dur), 143.2 (2C, *i*-C, Ph).

¹¹B-NMR (128 MHz, CDCl₃, RT): δ= 31, 57.

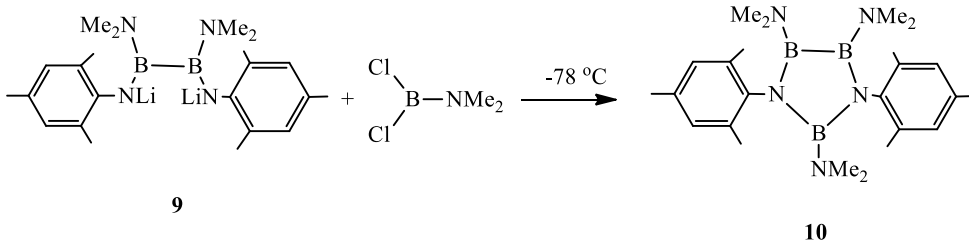
3.3.4. 2,4,5-Trisdimetilamino-1,3-dimesitil-1,3-diaza-2,4,5 triborolidin Sentezi

2,4,6-trimetilanilin 1,18 g. (0,01 mol) alındı ve pentan/dietileter (1/1) karışımında çözüldü. Çözelti buz banyosuna alındı. Damlatıcıya 1.6M' lık hegzan çözeltisindeki n-BuLi (10 mL, 0.016 mol) (5 mL) alınarak damla damla eklendi ve bir gece karıştırılarak reaksiyona girmesi sağlandı. Elde edilen lityum(2,4,6-trimetilfenil)amid çözeltisi 0 °C' ye soğutuldu. Damlatıcıya (Me₂N)ClB-BCl(NMe₂) 2:1 oranda yaklaşık 0.8 g (0.05 mol) alındı. 0 °C de lityum(2,4,6-

trimetilfenil)amid çözeltisinin üzerine damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon sonucu oluşan LiCl tuzunu uzaklaştırmak için balondaki tüm çözelti vakum altında çektilir. Balonda kalan madde pentanla yıkandı ve filtreden süzülerek LiCl uzaklaştırılır (Fırıncı, 2008). Oluşan bileşiğin 1 gramına (0.264 mol) 1:2 oranında 3.3 mL n-BuLi verilerek buz banyosunda bir gece deprotonlanmaya bırakıldı. Balona elde edilen 1,2-bis(2,4,6-trimetilfenilamino)-1,2-bis(dimetilamino)diborandan 0.75 g (0.006 mol) alındı. Damlatıcıya hekzan çözeltisinde Cl₂B(NMe₂) konularak 1:1 oranında -78 °C de damla damla verildi. Bir gece karışmaya bırakılarak bileşik **10** elde edildi. Verim: 0.90 g, verim %76.



Şekil 3.4. Bileşik **8**' in sentezi.



Şekil 3.5. Bileşik **10**' un sentezi.

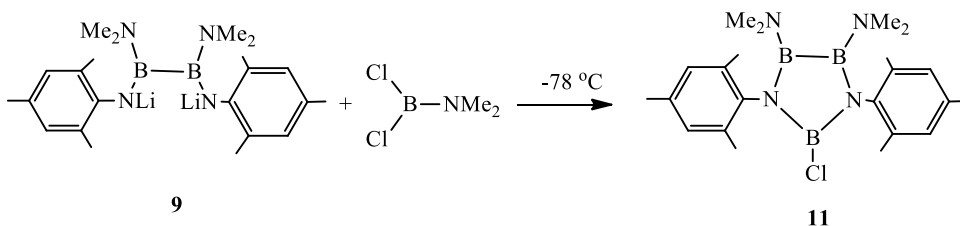
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ=1.80 (s, 6H, NMe₂), 2.14 (s, 12H, *o*-Me, Mes), 2.24 (s, 6H, *p*-Me, Mes), 2.42 (breit, 12H, NMe₂), 6.78 (s, 4H, *m*-H, Mes).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT): δ=19.0 (4C, *o*-Me, Mes), 20.9 (2C, *p*-Me, Mes), 38.3 (6C, NMe₂), 128.0 (4C, *m*-C, Mes), 132.6 (4C, *o*-C, Mes), 134.7 (2C, *p*-C, Mes), 144.6 (2C, *i*-C, Mes).

¹¹B-NMR (128 MHz, CDCl₃, RT): δ= 36 (B), 30 (2B).

3.3.5. 2-Kloro-4,5-bisdimetilamino-1,3-dimesitil-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin Sentezi

2,4,6-trimetilaniilin 1,18 g. (0,01 mol) alındı ve pentan/dietileter (1/1) karışımında çözüldü. Çözelti buz banyosunda soğutuldu. Üzerine damlatıcıya alınan 1.6M'lık hegzan çözeltisindeki n-BuLi (10 mL, 0.016 mol) (5 mL) damla damla eklenerek bir gece karıştırıldı. Elde edilen lityum(2,4,6-trimetilfenil)amid çözeltisi 0 °C'ye soğutuldu. Damlatıcıya (Me₂N)CIB-BCI(NMe₂) 2:1 oranda yaklaşık 0.8 g. (0.05 mol) alındı. 0 °C'de lityum(2,4,6-trimetilfenil)amid çözeltisinin üzerine damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon sonucu oluşan LiCl tuzunu uzaklaştırmak için balondaki tüm çözelti vakum altında çektilir. Balonda kalan madde pentanla yıkandı ve filtreden süzülerek LiCl uzaklaştırılır (Fırıncı, 2008). Oluşan bileşiğin 1 gramına (0.264 mol) 1:2 oranında 3.3 mL n-BuLi verilerek buz banyosunda bir gece deprotonlanmaya bırakıldı. Balona elde edilen 1,2-bis(2,4,6-trimetilfenilamino)-1,2-bis(dimetilamino)diboran, 0.75 g. (0.006 mol) alındı. Damlatıcıya hegzan çözeltisinde Cl₂B(NMe₂) konularak 1:1 oranında -78 °C'de damla damla verildi. Bir gece karışmaya bırakılarak bileşik **11** elde edildi. Verim: 0.65 g, %55.



Şekil 3.6. Bileşik **11**'in sentezi.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, RT): δ= 2.14 (geniş, 24H, *o*-Me, Mes ve NMe₂), 2.26 (s, 6H, *p*-Me, Mes), 6.85 (s, 4H, *m*-H, Mes).

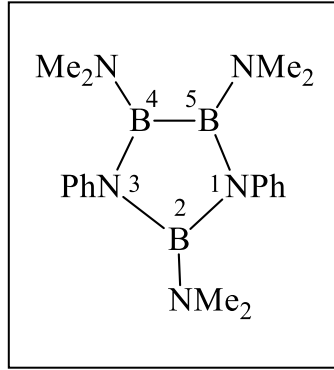
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, RT): δ=18.9 (4C, *o*-Me, Mes), 20.9 (2C, *p*-Me, Mes), 37.8, 44.3 (herbiri 2C, NMe₂), 128.2 (4C, *m*-C, Mes), 133.8 (4C, *o*-C, Mes), 134.3 (4C, *p*-C, Mes), 141.6 (2C, *i*-C, Mes).

¹¹B-NMR (128 MHz, CDCl₃, RT): δ= 36.

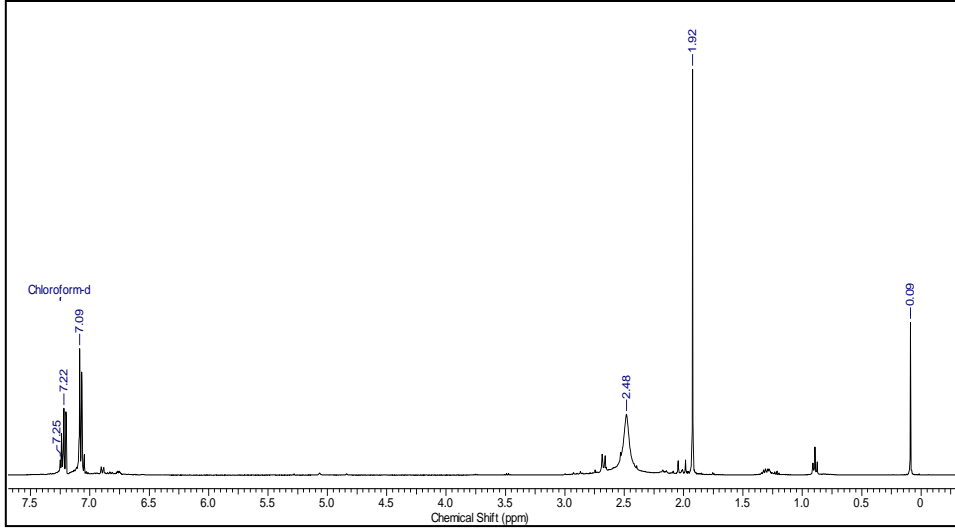
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Tez kapsamında, 1,3-Difenil-2,4,5-trisdimetilamino-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin **2**, 2-Kloro-1,3-difenil-4,5-diduril-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin **6**, 1,3-Difenil-2-dimetilamino-4,5-diduril-1,3-diaza-2,4,5-triborolidinin **5**, 2-Kloro-4,5-bisdimetilamino-1,3-dimesitil-1,3-diaza-2,4,5-triborolidinin **11**, 2,4,5-Trisdimetilamino-1,3-dimesitil-1,3-diaza-2,4,5-triborolidinin **10** olmak üzere beş yeni bor bileşiğinin sentezi gerçekleştirilerek tez hedefleri önemli ölçüde yerine getirilmiştir.

4.1. 1,3-Difenil-2,4,5-trisdimetilamino-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin Yapısının Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu.

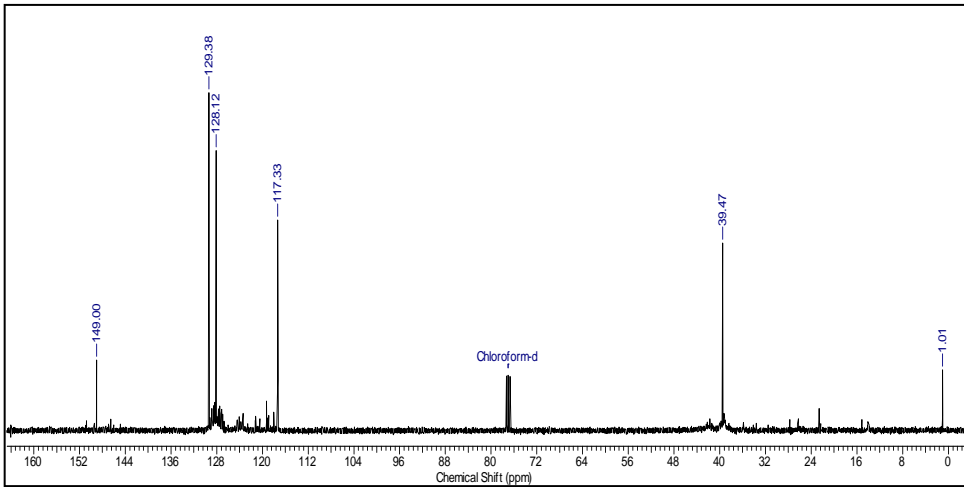


Şekil 4.1. Bileşik 2'nin molekül yapısı



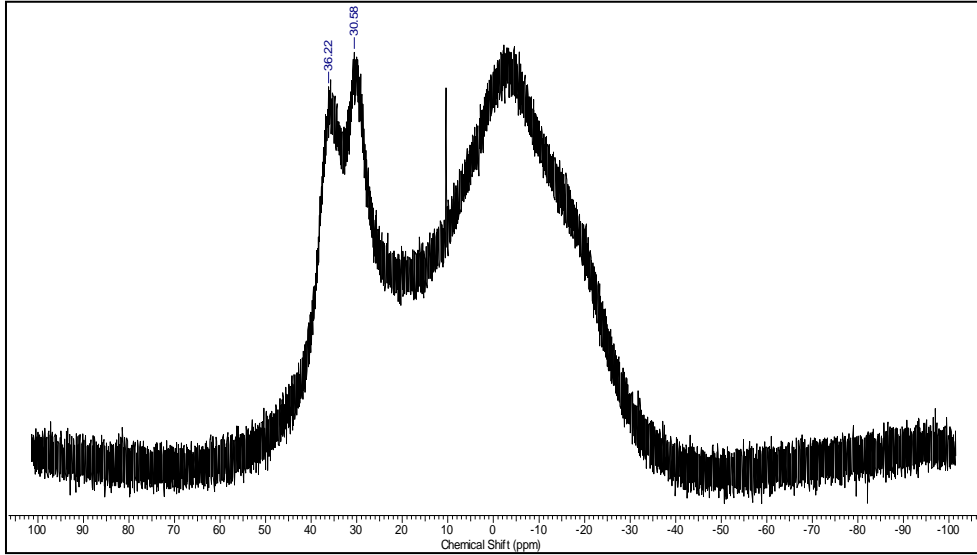
Şekil 4.2. Bileşik 2' nin ^1H -NMR-Spektrumu (400 MHz) CDCl_3 içinde, oda koşullarında.

Bileşik 2' nin ^1H - NMR spektrumunda, 1.92 ppm de iki numaralı bor atomuna bağlı dimetilamin gruplarına ait altı metil protonları singlet, 2.48 ppm de dört ve beş numaralı bor atomlarına bağlı dimetil amin gruplarına ait oniki metil protonu molekül simetrisinden dolayı geniş bant şeklinde pik vermiştir. 7.09 ppm de fenil halkasının orto konumlarına ait dört proton dublete ayrılmıştır. 7.22 ppm de fenil halkasına ait altı protonun multipler verdiği görülmüştür.



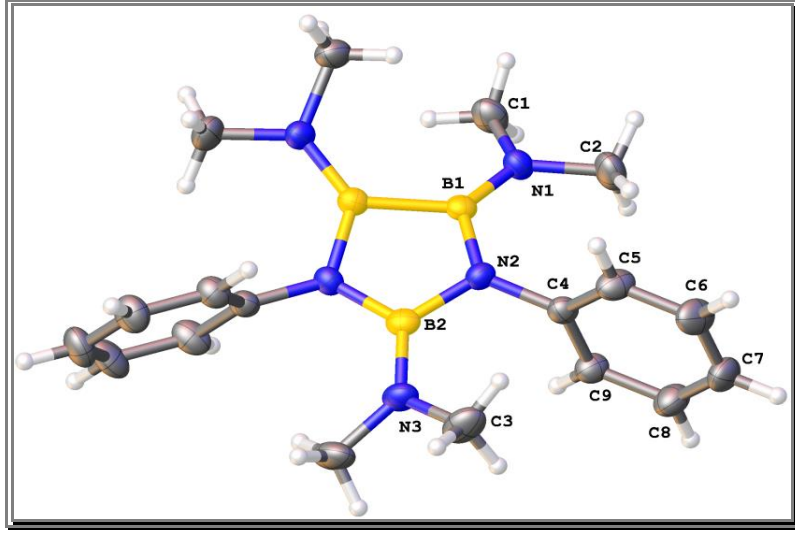
Şekil 4.3. Bileşik 2' nin ^{13}C -NMR-Spektrumu (100.58 MHz) CDCl_3 içinde, oda koşullarında.

Bileşik 2'nin ^{13}C -NMR spektrumunda, alifatik alanda 39.5 ppm de iki numaralı bor atomuna bağlı dimetilamin gruplarına ait dört karbon atomu pik vermiştir. 117.3 ppm de fenil grubunun para konumunda bulunan iki karbon atomu, 128.1 ppm de fenil grubunun meta konumundaki dört karbon atomu, 129.3 ppm de fenil grubunun orto konumundaki dört karbon atomu ve 149.0 ppm de fenilin ipso karbon atomu rezonansa gelmiştir.



Şekil 4.4. Bileşik 2' nin ^{11}B -NMR-Spektrumu (128.32 MHz) CDCl_3 içinde, oda koşullarında.

Bileşik 2' ye ait ^{11}B -NMR spektrumunda yapıdaki simetriden dolayı iki bor piki görülmektedir. Yapının birbiri ile simetrik iki bor atomuna sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda iki pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. 30 ppm değeri iki numaralı bor atomuna aittir. 36 ppm deki pik simetrik bor atomlarına aittir.



Şekil 4.5. Bileşik 2'nin ORTEP diyagramı.

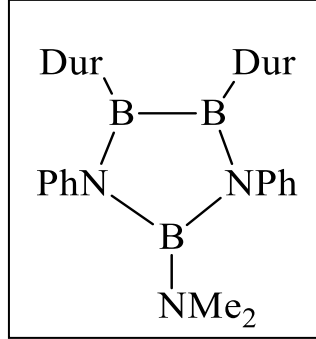
Bileşik 2'nin kristal yapısı incelendiğinde N1-B1 bağ uzunluğu 1.407Å, B1-N2 bağ uzunluğu 1.456 Å, N2-C4 bağ uzunluğu 1.4319 Å, N2-B2 bağ uzunluğu 1.4653 Å, B2-N3 bağ uzunluğu 1.418 Å belirlenmiştir.

Molekül simetrikdir. Bileşiğin spesifik bağ açlarına bakılacak olursa N1-B1-N2 açısı 126.88°, B1-N2-B2 açısı 109.33°, N2-B2-N3 açısı ise 124.31° dir.

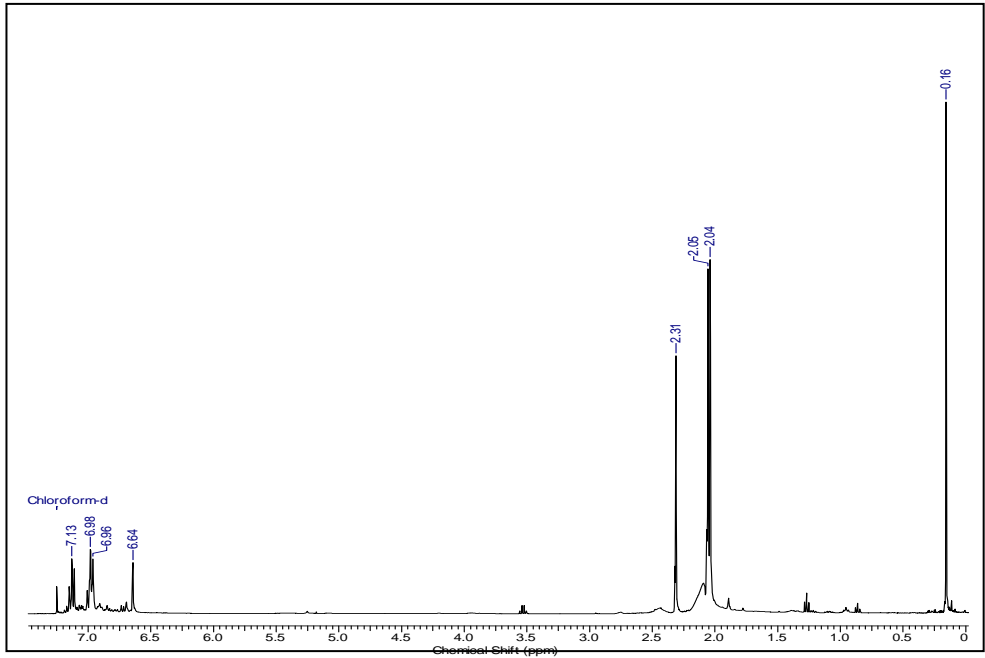
Çizelge 4.1. Bileşik 2 için kristolografik veriler.

Kapalı formül	C18 H28 B3 N5
Molekül ağırlığı	346.88
Sıcaklık/ K	293(2)
Kristal sistem	Monoclinic , C2/c
a/Å	10.590(1)
b/Å	16.6670(19)
c/Å	11.2495(13)
α /°	90
β /°	94.036(10)
γ /°	90
Volume/Å ³	1980.7(4)
Z' / Z	0.5 / 4
Crystal size/mm ³	0.2217 x 0.2992 x 0.5918
Radiation	Mo Ka
R _{int} :	%2.85
R [F2 > 2σ(F2)], ωR(F2), S	0.0497, 0.1287, 1.027
No. of reflections , parameters	2266, 122
$\Delta\rho_{\min}$, $\Delta\rho_{\max}$ (e Å ⁻³)	0.281, -0.181
Absorption coefficient μ (mm ⁻¹)	0.069
Diffractometer	Xcalibur, Eos
Absorption correction	Analytical (CrysAlis PRO;Agilent, 2014)
T _{min} , T _{max}	0.976, 0.985

4.2. 1,3-Difenil-2-dimetilamino-4,5-diduril-1,3-diaza-2,4,5-triborolidinin Yapısının Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu.



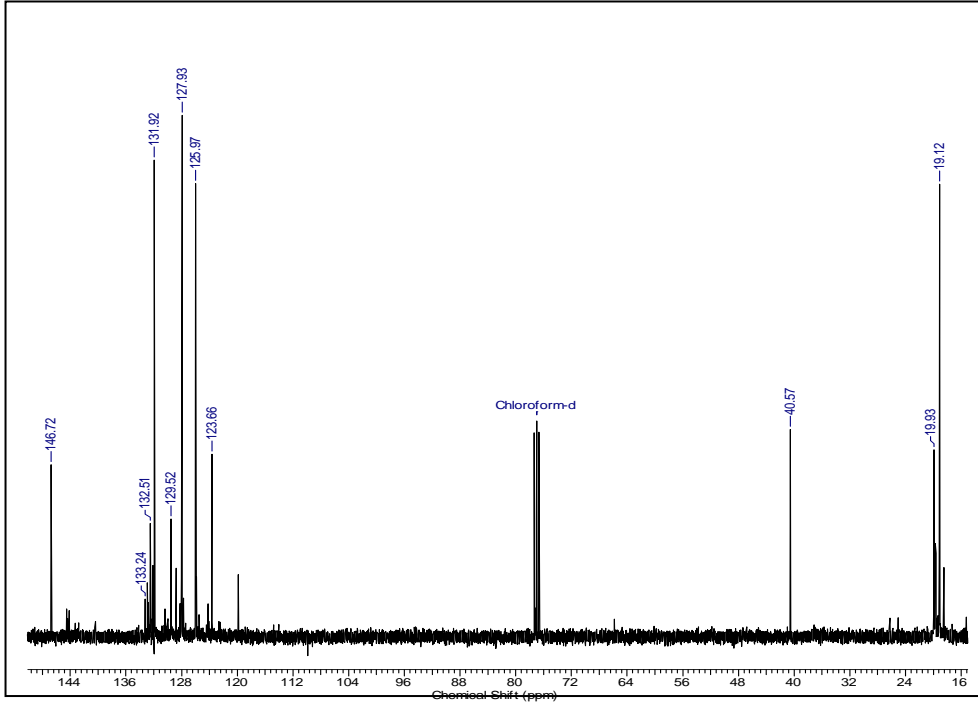
Şekil 4.6. Bileşik 5' in molekül yapısı.



Şekil 4.7. Bileşik 5' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

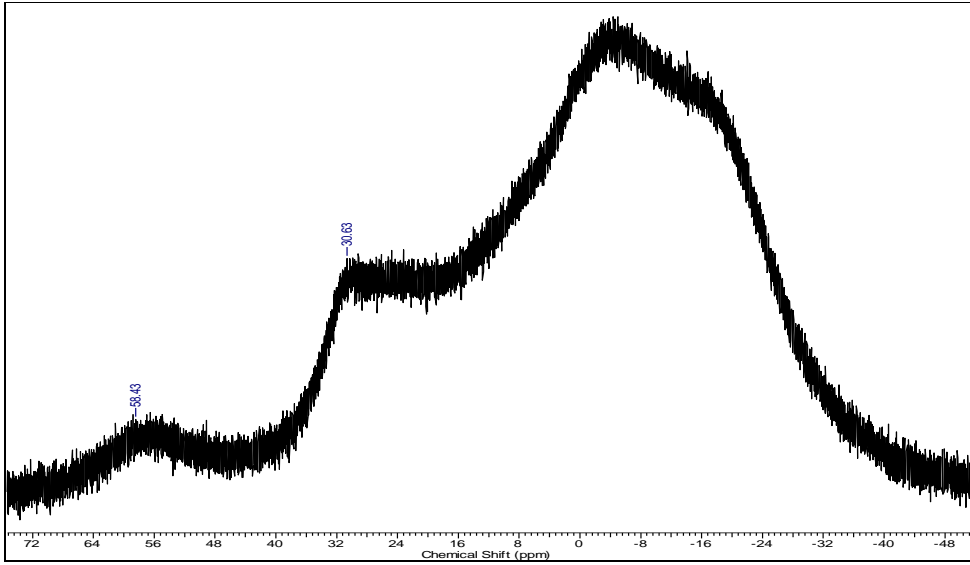
Bileşik 5' in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda, 2.04 ppm de bor atomuna bağlı duril gruplarının meta konumuna ait on iki metil protonları singlet, 2.06 ppm de duril gruplarının orto konumundaki ait oniki metil protonları singlet, 2.31 ppm de bor

atomlarına bağılı dimetil amin grubuna ait oniki metil protonu singlet, 6.64 ppm de duril gruplarına ait para konumundaki protonun singlet verdiği görülmüştür. 6.69 ppm de fenil grubunun orto konumundaki protonu dublet verirken, 6.98 ppm de fenil grubunun meta protonları triplet, 7.13 ppm de fenil grubunun para konumundaki protonlar ise triplet vermiştir.



Şekil 4.8. Bileşik 5' in ¹³C-NMR-Spektrumu.

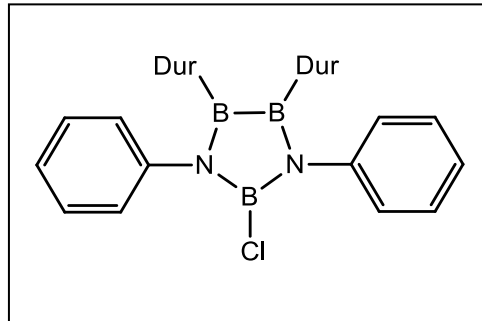
Bileşik 5' in ¹³C-NMR spektrumunda, alifatik alanda 19.1 ppm de duril grubuna ait dört meta konumundaki metil karbonları, 19.9 ppm de duril grubunun orto konumundaki dört metil karbon atomları, 40.6 ppm de dimetilamin gruplarına ait iki karbon atomları görülmektedir. 123.7 ppm de duril grubunun para iki karbon atomu, 126.0 ppm de fenil atomunun para iki karbon atomu, 127.9 ppm de fenilin meta konumundaki dört karbon atomu, 129.5 ppm de durile ait meta konumundaki dört karbon atomu rezonansa gelmiştir. 131.9 ppm de fenil grubunun orto konumundaki dört karbon atomuna ait pik, 132.5 ppm de duril atomuna ait orto konumundaki dört karbon piki, 137.5 ppm de duril halkasının ipso konumundaki iki karbon atomu ve 146.7 ppm de ise fenil halkasına ait ipso konumundaki iki karbon atomu pik vermiştir.



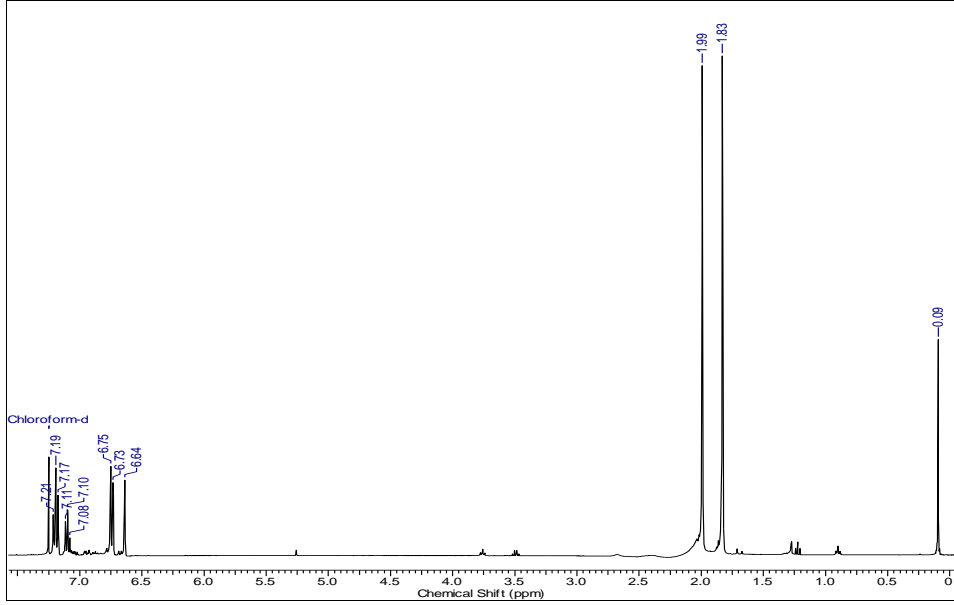
Şekil 4.9. Bileşik 5' in ^{11}B -NMR spektrumu

Bileşik 5' e ait ^{11}B -NMR spektrumunda yapıdaki simetriden dolayı iki bor pik görülmektedir. Yapının birbiri ile simetrik iki bor atomuna sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda iki pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. 30 ppm değeri iki numaralı bor atomuna aittir. 58 ppm deki pik ise simetrik bor atomlarına aittir.

4.3. 2-Kloro-1,3-diphenyl-4,5-diduryl-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin Yapısının Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu.

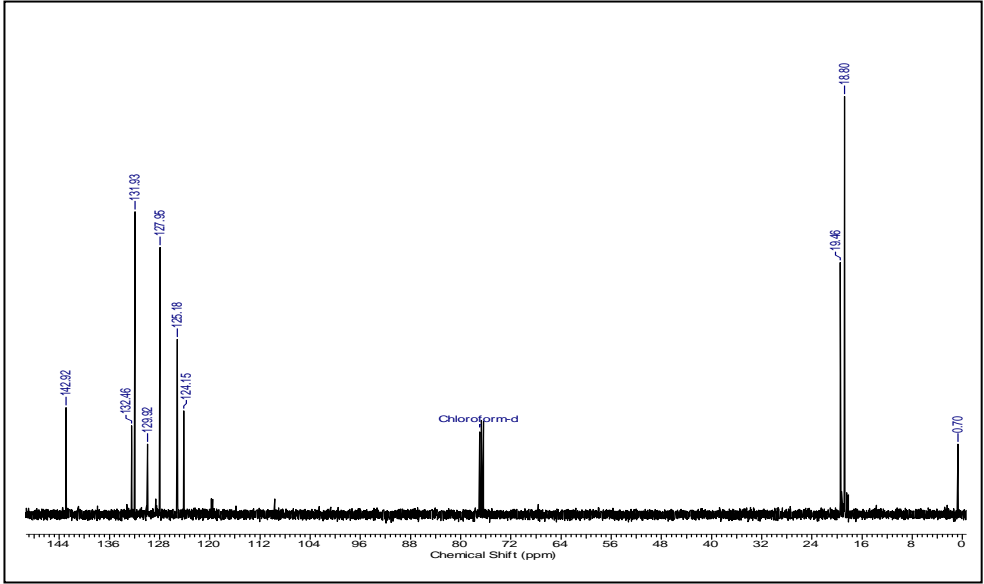


Şekil 4.10. Bileşik 6' nın molekül yapısı



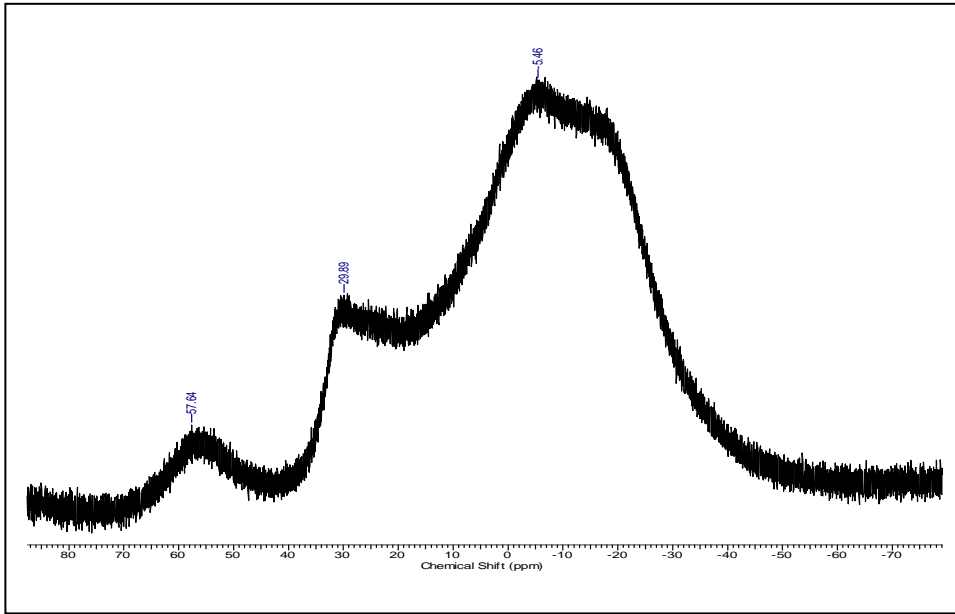
Şekil 4.11. Bileşik 6' nin CDCl₃ içerisinde ¹H- NMR spekrumu.

Bileşik 6' nin ¹H-NMR spekrumunda, 1.83 ppm de bor atomuna bağlı duril gruplarına ait oniki meta konumundaki metil protonları singlet, 1.99 ppm de bor atomuna bağlı duril gruplarına ait on iki, orto konumundaki metil protonları singlet, 6.64 ppm de duril gruplarına ait para konumundaki protonu singlet verdiği görülmüştür. 6.73 ppm de fenil grubunun orto konumundaki protonu dublet verirken, 7.08 ppm de fenil grubunun meta protonları triplet, 7.18 ppm de fenil grubunun para konumundaki protonlar ise triplet vermiştir.



Şekil 4.12. Bileşik 6' nın ^{13}C -NMR-Spektrumu.

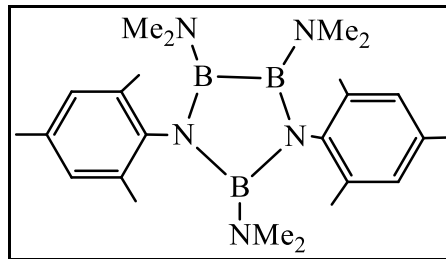
Bileşik 6' nın ^{13}C -NMR spektrumunda, alifatik alanda 18.8 ppm de duril grubuna ait dört meta konumundaki metil karbonları, 19.4 ppm de duril grubunun orto konumundaki dört metil karbon atomları görünmektedir. 124.5 ppm de duril grubunun para iki karbon atomu, 125.5 ppm de fenil atomunun para iki karbon atomu, 128.3 ppm de fenilin meta konumundaki dört karbon atomu, 130.5 ppm de durile ait meta konumundaki dört karbon atomu görülmektedir. 132.2 ppm de fenil grubunun orto konumundaki dört karbon atomuna ait pik, 132.8 ppm de duril atomuna ait orto konumundaki dört karbon piki, 141.2 ppm de duril halkasının ipso konumundaki iki karbon atomu ve 143.2 ppm de ise fenil halkasına ait ipso konumundaki iki karbon atomu rezonansa gelmiştir.



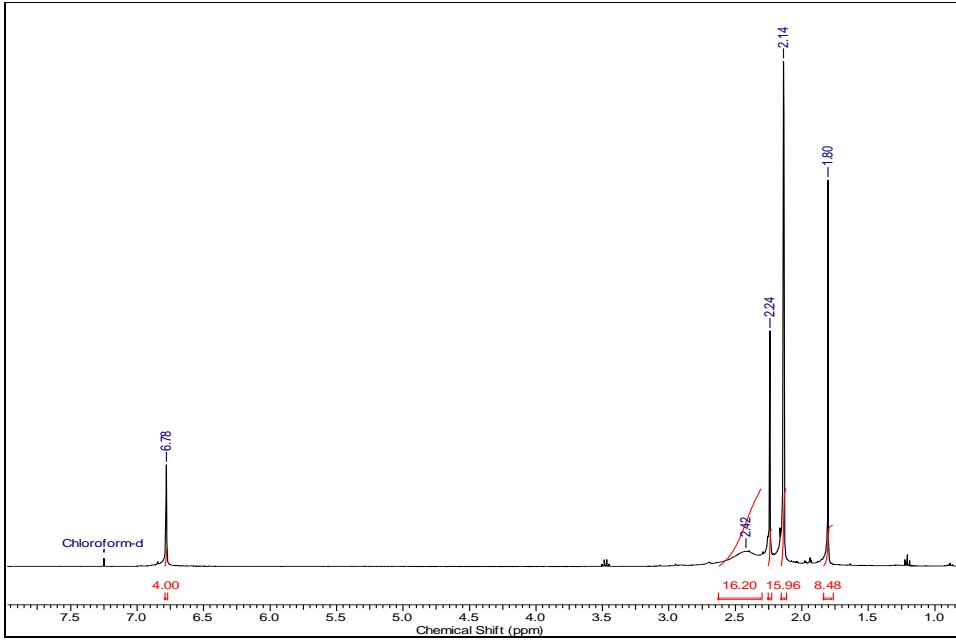
Şekil 4.13. Bileşik 6' nin ^{11}B -NMR spektrumu

Bileşik 6' ya ait ^{11}B -NMR spektrumunda yapıdaki simetriden dolayı iki bor piki görülmektedir. Yapının birbiri ile simetrik iki bor atomuna sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda iki pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. 31 ppm deki pik iki numaralı bor atomuna aittir. 57 ppm piki ise simetrik bor atomlarına aittir.

4.4. 2,4,5-Trisdimetilamino-1,3-dimesitil-1,3-diaza-2,4,5-triborolidinin Yapısının Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu.

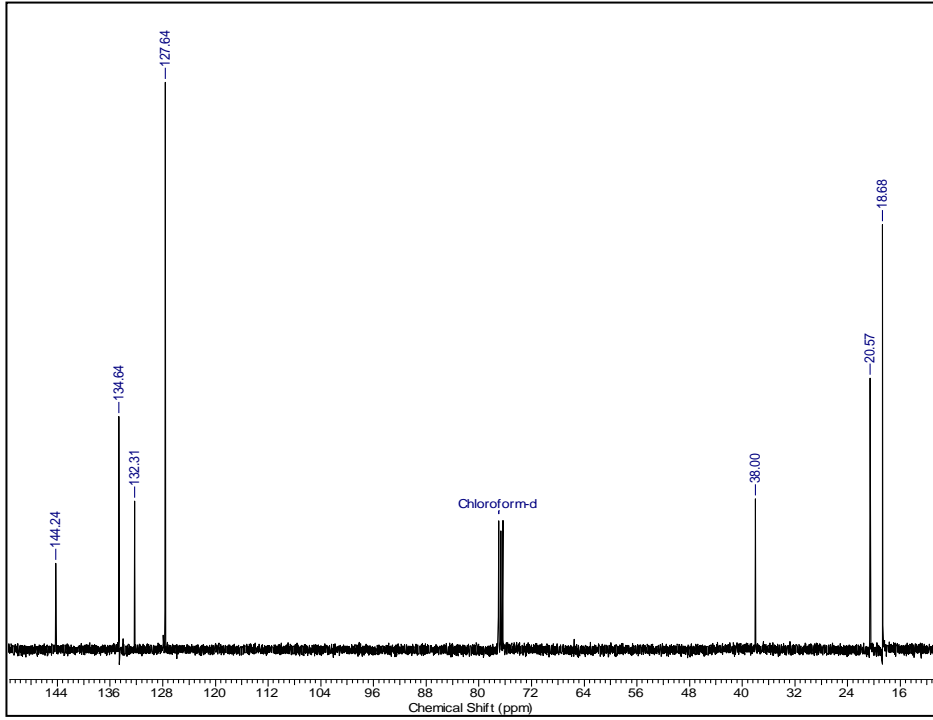


Şekil 4.14. Bileşik 10' un yapısı



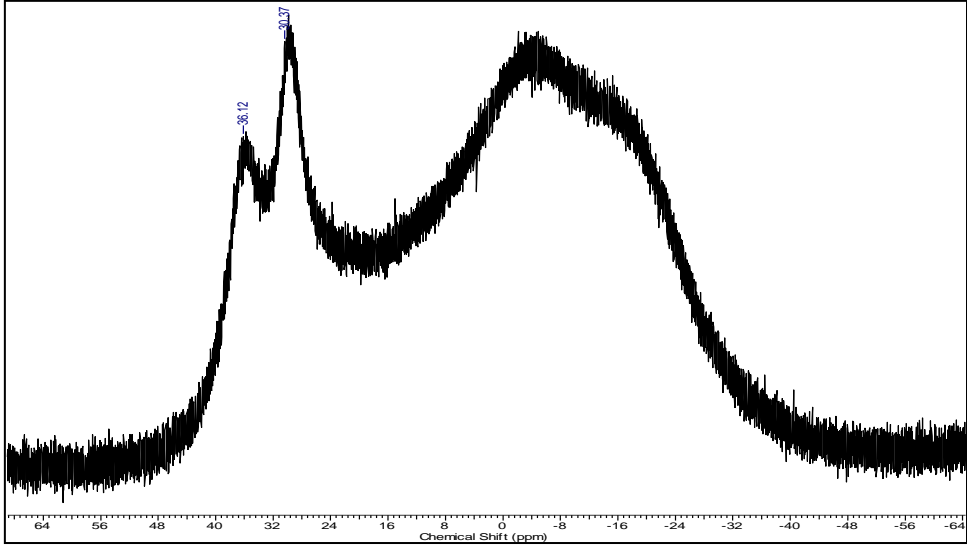
Şekil 4.15. Bileşik 10' un ¹H-NMR Spektrumu

Bileşik **10**' un ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde ve molekülün simetrik olduğu göz önünde bulundurulduğunda, 2.24 ppm de mesitil gruplarına ait para konumundaki altı metil protonu, 2.14 ppm de mesitil halkasının orto konumundaki metil protonlarının piki olduğu görülmektedir. Bor atomuna bağlı dimetilamin grubu protonları 1.80 ppm de, bileşikteki simetrik dimetilamin grupları ise 2.42 ppm de rezonansa gelmiştir. Mesitil grubunun meta konumundaki protonlar 6.78 ppm de görülmektedir.



Şekil 4.16. Bileşik 10' un ^{13}C -NMR Spektrumu, CDCl_3 içinde.

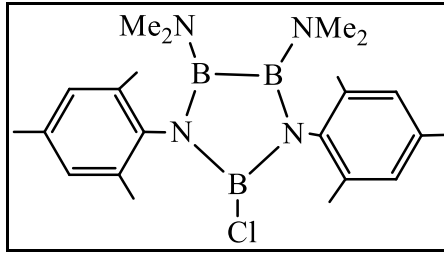
Bileşik 10' un ^{13}C -NMR spektrumunda yapıda yedi farklı karbon atomu olduğu görülmektedir. Alifatik alandaki 19.0 ppm ve 20.9 ppm mesitil grubuna ait orto ve para konumundaki karbonlarının pikidir. 38.3 ppm de dimetilamin gruplarına ait altı karbon atomu görünmektedir. Mesitil grubunun orto, meta, para ve ipso konumundaki dört farklı karbon sırasıyla 132.6, 128.0, 134.7, 144.6 ppm de rezonansa gelmektedir.



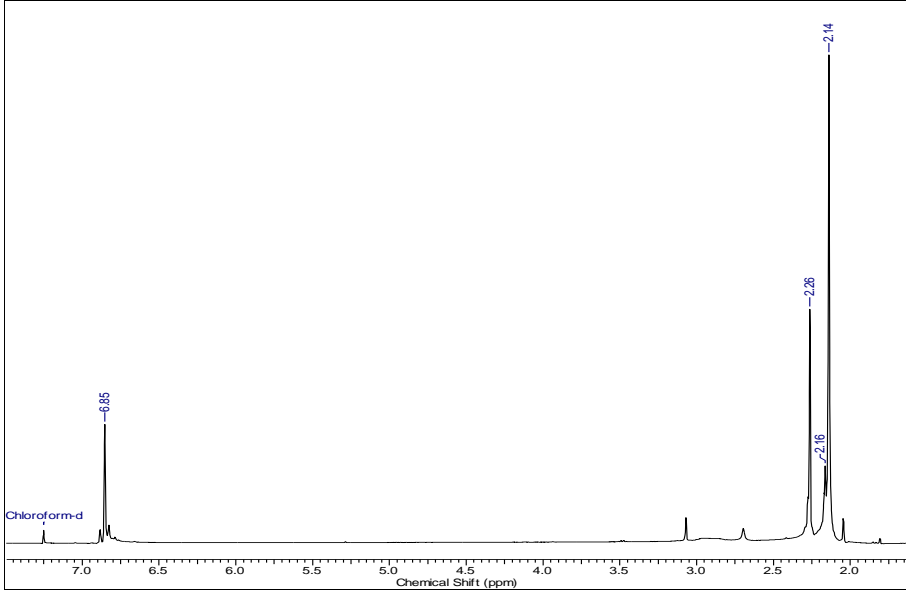
Şekil 4.17. Bileşik 10' un ^{11}B -NMR Spektrumu

Bileşik 10' a ait ^{11}B -NMR spektrumunda yapıdaki simetriden dolayı iki bor piki görülmektedir. Yapının birbiri ile simetrik iki bor atomuna sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda iki pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. 30 ppm piki iki numaralı bor atomuna aittir. 36 ppm deki pik ise simetrik bor atomlarına aittir.

4.5. 2-Kloro-4,5-bisdimetilamino-1,3-dimesitil-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin Yapısının Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu.

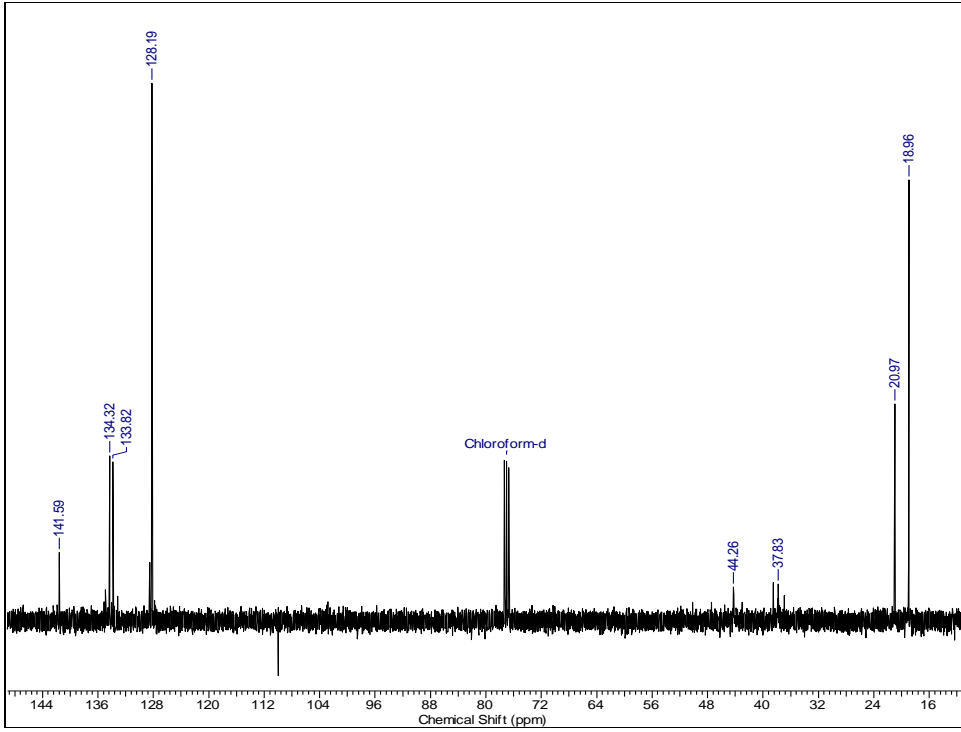


Şekil 4.18. Bileşik 11' in yapısı



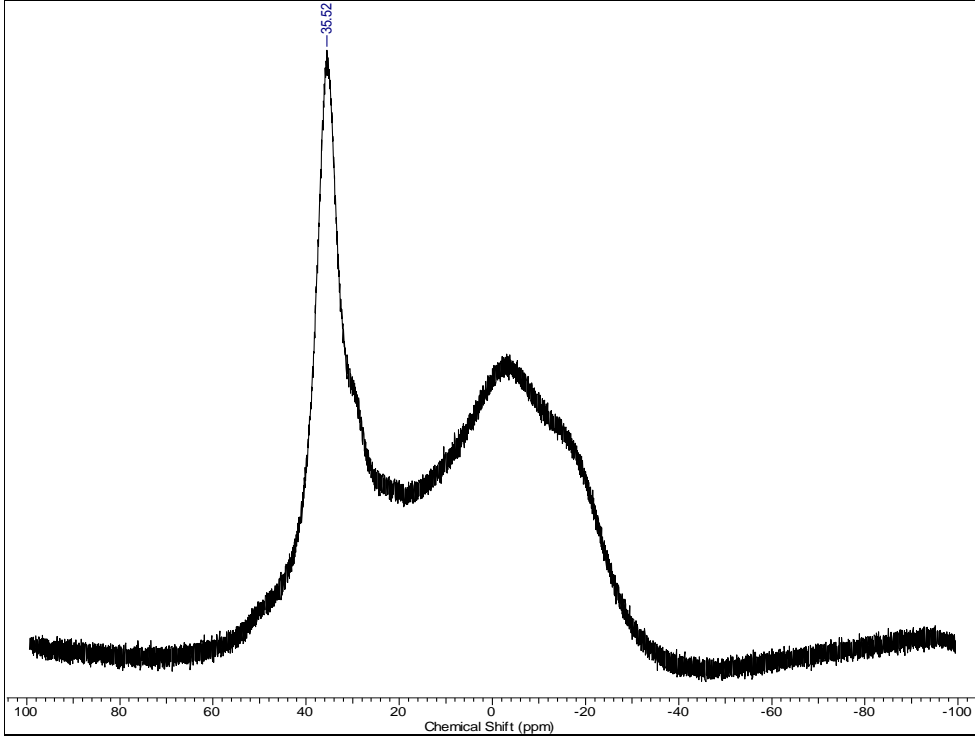
Şekil 4.19. Bileşik **11'** in ¹H- NMR spektrumu (400 MHz) CDCl₃ içinde, oda koşullarında.

Bileşik **11'** in ¹H-NMR spektrumunda, 2.26 ppm de mesitil gruplarına ait para konumundaki altı metil protonları singlet, 2.13 ppm de mesitil gruplarına ait oniki tane orto konumundaki metil protonları singlet, 2.16 ppm de bor atomlarına bağlı dimetilamin grubuna ait on iki metil protonu ve 6.85 ppm de mesitil gruplarına ait meta konumundaki dört protonun singlet verdiği görülmüştür.



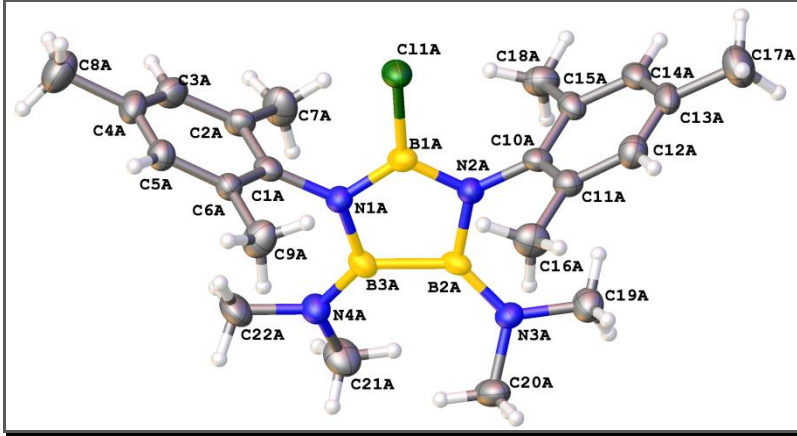
Şekil 4.20. Bileşik **11'** in CDCl_3 içinde ^{13}C -NMR spektrumu, oda koşullarında.

Bileşik **11'**in ^{13}C -NMR spektrumunda, alifatik alanda 18.9 ppm de mesitil grubuna ait orto konumundaki dört metil karbonları, 20.9 ppm de mesitil grubunun para konumundaki iki metil karbon atomları, 37.8, 44.8 ppm de dimetilamin gruplarına ait iki karbon atomu görünmektedir. 128.2 ppm de mesitil grubunun meta konumundaki dört karbon atomu, 133.8 ppm de mesitil grubunun orto konumundaki dört karbon atomunu, 134.3 ppm de mesitil grubunun para konumundaki dört karbon atomu ve 141.6 ppm de ise mesitile ait ipso iki karbon atomu rezonansa gelmiştir.



Şekil 4.21. Bileşik **11'** in ^{11}B -NMR Spektrumu.

Bileşik **11'** e ait ^{11}B -NMR spektrumunda yapıdaki simetriden dolayı tek bor piki görülmektedir. 36 ppm piki ise simetrik bor atomlarına aittir.



Şekil 4.22. Bileşik 11' in ORTEP diyagramı.

Bileşik **11'** in kristal yapısı incelendiğinde bağ uzunlukları görünmektedir. Bileşiğin spesifik bağlarına bakmak gerekirse, B1A-C11A bağ uzunluğu 1.792 Å, B1A-N2A bağ uzunluğu 1.423 Å, B1A-N1A bağ uzunluğu 1.415 Å, N2A-B2A bağ uzunluğu 1.474 Å, N1A-B3A bağ uzunluğu 1.472 Å olduğu belirlenmiştir. Bileşiğin spesifik bağ açılarını bakılacak olursa, N1A-B1A-N2A açısı 117.4, Cl1A-B1A-N2A açısı 121.4, Cl1A-B1A-N1A açısı 121.2, N2A-B2A-N3A açısı 124.1, N2A-B2A-B3A açısı 102.5, N1A-B3A-N4A açısı 124.1, N1A-B3A-B2A açısı 103.9 derece olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.2. Bileşik 11 için kristolografik veriler.

Kapalı formül	$C_{22}H_{34}B_3ClN_4$
Molekül ağırlığı	422.47
Sıcaklık/ K	140.29(10)
Kristal sistem	triklinik
Uzay grubu	P-1
$a/\text{Å}$	15.9288(16)
$b/\text{Å}$	17.5013(19)
$c/\text{Å}$	19.948(2)
$\alpha/^\circ$	105.166(9)
$\beta/^\circ$	111.489(10)
$\gamma/^\circ$	90.190(9)
Volume/ Å^3	4963.8(10)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{g/cm}^3$	1.1304
μ/mm^{-1}	0.169
F(000)	1809.7
Crystal size/ mm^3	$0.6 \times 0.484 \times 0.177$
Radiation	Mo $K\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)
Index ranges	$-19 \leq h \leq 16$, $-21 \leq k \leq 21$, $-13 \leq l \leq 24$
Reflections collected	28332
Independent reflections	20049 [$R_{\text{int}} = 0.0812$
R_{sigma}	0.1702]
Data/restraints/parameters	20049/0/1120
Goodness-of-fit on F^2	1.140
Largest diff. peak/hole	$e \text{ Å}^{-3}$ 1.86/-1.10

5. SONUÇ

Tez çalışması ile literatürde daha önce karşılaşılmamış olan ‘Yeni 1,3-diaza-2,4,5-triborolidin’ türevleri sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin oksijen ve neme karşı çok hassas olmalarından dolayı tüm deneysel çalışmalar kuru argon atmosferi altında Schlenk tekniği kullanılarak yapılmıştır. Yeni bileşiklerin karakterizasyonu ^1H , ^{13}C ve ^{11}B Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) ile yapılmıştır.

Tez kapsamında, 1,3-Difenil-2,4,5-trisdimetilamino-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin **2**, 2-Kloro-1,3-difenil-4,5-diduril-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin **6**, 1,3-Difenil-2-dimetilamino-4,5-diduril-1,3-diaza-2,4,5-triborolidinin **5**, 2-Kloro-4,5-bisdimetilamino-1,3-dimesitil-1,3-diaza-2,4,5-triborolidinin **11**, 2,4,5-Trisdimetilamino-1,3-dimesitil-1,3-diaza-2,4,5-triborolidinin **10** olmak üzere beş yeni bor bileşiğinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen 1,3-Diaza-2,4,5-triborolidin gövdesindeki azot ve bor atomuna farklı gruplar bağlayarak yeni bileşikler elde edilmiştir. Bunlardan ilki 1,3-Difenil-2,4,5-trisdimetilamino-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin **2**’ dir. 2,4,5-trisdimetilamino-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin’ nin sentezi gerçekleştirilmiş ve ^1H , ^{13}C ve ^{11}B - NMR spektrumları alınarak yapı aydınlatılmıştır.

1,3-Difenil-2-dimetilamino-4,5-diduril-1,3-diaza-2,4,5-triborolidinin **5** sentezlenerek ^1H , ^{13}C ve ^{11}B - NMR spektrumları ile karakterizasyonu yapılmıştır.

2-Kloro-1,3-difenil-4,5-diduril-1,3-diaza-2,4,5-triborolidin **6** bileşiği için bor atomuna bağlı, sterik engel oluşturan gruplar seçilerek klor atomunun bu bor atomlarına bağlanması engellenmiştir. Bileşiğin yapısı ^1H , ^{13}C ve ^{11}B - NMR spektrumları ile belirlenmiştir.

Siklopadienil anyonunun geçiş metalleriyle kompleks oluşturduğu, endüstriyel öneme sahip olduğu, katalitik aktivite ve anti biyolojik aktivite bakımından oldukça önemli olduğu düşüncesiyle elde edilen bileşiklerin siklopentadienil anyonuna alternatif olabileceği düşünülmüştür. Bu nedenle, bor içerikli siklopentadienil (C_5H_5^-) analogu olan 1,3-diaza-2,4,5-triborolidin-dianyonun sentezi endüstriyel anlamda bir boşluğu dolduracağı düşünülmektedir. Bu kapsamda hedeflenen dianyon için 2-Kloro-1,3-difenil-4,5-diduril-1,3-diaza-2,4,5-

triborolidin halkasının **6** argon atmosferi altında lityum ile indirgemesi denenmiştir. İndirgemedede bir mavi renk gözlenmiş fakat ^{11}B -NMR alımına fırsat bırakmadan zaman içerisinde kayıp olmuştur, bu da bileşiğin çok hassas olduğunu göstermektedir.

2,4,5-Trisdimetilamino-1,3-dimesitil-1,3-diaza-2,4,5-triborolidinin **10**, 2-Kloro-4,5-bisdimetilamino-1,3-dimesitil-1,3-diaza-2,4,5-triborolidinin **11** bileşiklerinin yapı tayini de ^1H , ^{13}C ve ^{11}B - NMR spektrumları ile gerçekleştirilmiştir.

Bileşik **2** ve bileşik **11**' in kristal yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle açıklanmıştır. Elde edilen tüm bileşikler oda koşullarında bozunmakla birlikte 0°C ' nin altında ölçülmüştür.

KAYNAKLAR

- Mairi, F.H., Xiaochen, X., Stephen, M.M., Nicholas, C.N., Christopher, A.R. 2011. New polycyclic borazine species. **Chem. Commun.**, 47: 3748–3750.
- Niedenzu, K., Beyer, H., Dawson, J.W. 1962. Boron-nitrogen compounds. VI. Amino-phenylboranes. **Inorganic Chemistry**, 1: 738-742.
- Nöth, H., Tinhof, W., Wrackmeyer, B. 1974. Nuclear magnetic resonance studies on boron compounds, VI. ^{14}N - and ^{11}B -N.M.R. studies on silylamines and silylaminoboranes. **Chemische Berichte**, 107: 518-528.
- Nöth, H., Abeler, G. 1968. Derivatedes 1,3,2,4,5-Diazatriborols. **Chem. Ber.**, 101: 969-980.
- Patton, J. T., Feng, S.G., Abboud, K.A. 2001. Chelating Diamide Group IV Metal Olefin Polymerization Catalysts. **Organometallics**, 20: 3399-3405.
- Paetzold, P., Stormanns, B. 1991. Reaktionen der Azadiboriridine: Clusterbildung und Ringerweiterung. **Chem. Ber.**, 124: 2435-2441.
- Parvez, M., Roesler, R. 2007. Alkali-Metal Sandwich Complexes of a 1,2-Diaza-3,5-diborolylyl Ligand. **Organometallics**, 26: 1750-1756.
- Roland, R., Ly H.V., Forster, D.T., Maley, D., Parveza, M. 2005. μ - η^3 : η^4 -Lithiocene and η^3 : η^3 -zincocene incorporating 1,2-diaza-3,5-diborolylyl, a cyclopentadienyl analog. **Chem. Commun.**, 35: 4468-4470.
- Roland, R., Ly, H.V., Moilanen, J., Tuononen, H.M., Masood, P. 2011. More electron rich than cyclopentadienyl: 1,2-diaza-3,5-diborolylyl as a ligand in ferrocene and ruthenocene analogs. **Chem. Commun.**, 47: 8391-8393.
- Segawa, Y., Yamashita, M., Nozaki, K. 2006. Boryllithium: Isolation, characterization, and reactivity as a boryl anion. **Science**, 314: 113-115.

- Segawa, Y., Yamashita, M., Nozaki, K. 2007. Boryl Anion attacks transition-metal chlorides to form boryl complexes: syntheses, spectroscopic, and structural studies on group 11 borylmethyl complexes. **Angewandte Chemie International Edition**, 46: 6710-6713.
- Schmid, G. 1985. BN-perturbed metallocenes. **Comments on Inorganic Chemistry**, 4: 17-32.
- Tomomi, T., Takashi, K., Makoto, Y., Kyoko, N. 2009. Group-4 Transition-Metal Boryl Complexes: Syntheses, Structures, Boron-Metal Bonding Properties, and Application as a Polymerization Catalyst. **J. Am. Chem. Soc.**, 131: 14162–14163.
- Weber, W., Dawson, J.W., Niedenzu, K. 1966. Boron-nitrogen compounds. XXV. Substituted 1,3,2-diazaboracycloalkanes. **Inorganic Chemistry**, 5: 726-728.
- Weber, L., Dobbert, E., Stamm, H.G., Neumann, B., Boese, R., Blaser, D. 1997. Reaction of 1,3-dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidenes with 2-bromo-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles. **Chemische Berichte**, 130: 705-710.
- Weber, L., Schmid, G. 1974. 1,3-diphenyl-2,4,5-trimethyl-1,3,2-diazaboroline. **Angewandte Chemie International Edition**, 13: 467.
- Weber, L. 2001. The chemistry of 1,3,2-diazaborolines (2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles). **Coordination Chemistry Reviews**, 215: 39–77.
- Yamashita, M., Suzuki, Y., Segawa, Y., Nozaki, K. 2007. Synthesis, Structure of Borylmagnesium, and Its Reaction with Benzaldehyde to Form Benzoylborane. **J. Am. Chem. Soc.**, 129: 9570-9571.
- Yamashita, M., Nozaki, K. 2008. Boryllithium: A novel boron nucleophile and its application in the synthesis of borylmethyl complexes. **N. Pure and Applied Chemistry**, 80: 1187–1194.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ceren ŞEN

Doğum Yeri ve Tarihi : Söke- 18.04.1989

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Trakya Üniversitesi, FEF, Kimya Bölümü 2008-2012

Pedagojik Formasyon :Trakya Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, 2010-2012

Yüksek LisansÖğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi, FEF, Kimya Bölümü, 2013-2016

YabancıDiller : İngilizce

İLETİŞİM

E-Posta Adresi : cerenn_senn@hotmail.com

Tarih : 12/02/2016