

T.C.
ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2014-DR-008

AMİNOBORANLAR VE HETEROSİKLİK
BOR BİLEŞİKLERİNİN
SENTEZİ

Erkan FIRINCI

Tez Danışmanı
Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN

AYDIN

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

Kimya Anabilim Dalı Doktora Programı öğrencisi Erkan FIRINCI tarafından hazırlanan “Aminboranlar ve Heterosiklik Bor Bileşiklerinin Sentezi” başlıklı tez, 21.07.2014 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan : Prof. Dr. Levent ARTOK	İYTE
Üye : Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN	ADÜ
Üye : Prof. Dr. Ramazan GÜP	MÜ
Üye : Doç. Dr. M. Emin GÜNAY	ADÜ
Üye : Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN	ADÜ

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

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN
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.

21/07/2014

Erkan FIRINCI

ÖZET

AMİNOBORANLAR VE HETEROSİKLIK BOR BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Erkan FIRINCI

Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN

2014, 118 sayfa

Azot atomu içeren ana grup elementlerinin heterosiklik yapıları hem sahip oldukları reaktifliklerden hem de geçiş metallerine karşı potansiyel iki elektron sunan ligandlar olmalarından dolayı dikkat çekmektedir. Bu alan N-heterosiklik karbenler (NHC) tarafından domine edilmesinden dolayı ana grup elementlerinin izovalent p-bloğu karben analoglarının sentezi ve karakterizasyonu için yoğun bir çaba bulunmaktadır. Bu yönü ile N,N-şelat ligandlı bor heterosiklikleri oldukça önemli bileşiklerdir.

Bu tezde, dört ve altı üyeli karben analogu N-heterosiklik bor ligandı içeren demir komplekslerinin öncülleri olarak bir seri yeni amidinat ve β -diketiminathaloboril kompleksleri sentezlenmiştir. Dört ve altı üyeli N-heterosiklik bor ligandı içeren demir kompleksleri uygun haloborillerden halojen atomunun $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ ile uzaklaştırılması ile sentezlenmiştir. Sentezlenen kompleksler IR, MS, NMR, X-ışını kırınım ve DFT teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Bor heterosiklikleri, amidinat ve β -diketiminathaloboril kompleksleri, dört ve altı üyeli NHC bor analogları.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF AMINOBORANES AND HETEROCYCLIC BORON COMPOUNDS

Erkan FIRINCI

Ph.D. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN

2014, 118 pages

Compounds featuring main group elements within the nitrogen-containing heterocyclic framework have been attracted both as reactive entities in their own right, and as potential two electron donor ligands towards transition metals. While this field has been dominated by N-heterocyclic carbenes (NHC), there have been extensive efforts to isolate and characterize the isovalent p-block analogues of carbene. In this way, N,N-chelated ligands containing boron heterocycles are more important compounds.

In this thesis, a series of novel amidinate and β -diketiminatohaloboryl complexes were synthesized as precursor of iron complexes containing four and six membered N-heterocyclic boron analogue of carbene. The iron complexes, which containing four and six membered N-heterocyclic boron, were synthesized by the abstraction of halide from the corresponding haloboryl by $\text{Na}[\text{BAr}^{\text{F}}_4]$. The synthesized complexes were characterized by IR, MS, NMR, X-ray and DFT techniques.

Key words: Boron heterocycles, complexes of amidinate and β -diketiminatohaloboryl, boron analogues of four and six membered NHC.

ÖNSÖZ

Tez konusu seçimi ve yürütülmesi sırasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübesini paylaşan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN'ne sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmamı yürütmem için bana laboratuvarını açan, her türlü desteği veren ve bu tezin tamamlanmasında payı olan Sayın Prof. Dr. Simon ALDRIDGE'ye şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

İngiltere'de bulunduğum bir yıl boyunca laboroturda bana her konuda yardımcı olan, sosyal alanda da değerli arkadaşlığımı sunan Dr. Ian M.RIDDLESTONE'na, tezimli ilgili faydalı tartışmalar yaptığım ve tez kapsamındaki teorik hesaplamaları yapan Dr. Joshua I. BATES'e, kristal ölçümlerimin yapılıp çözümlenmesinde emekleri geçen Dr. Nicholas PHILLIPS, ve Dr. Michael J. KELLY'e, birlikte vakit geçirdiğim ALDRIDGE grubun tüm üyelerine en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübeleriyle desteklerini yanımda hissettiğim, değerli bilimsel tartışmalarla ufkumun açılmasında etkileri olan kıymetli dostlarım Yrd. Doç.Dr Emrah GİZİROĞLU ve Dr. Hakan Can SÖYLEYİCİ'ye, tezim boyunca birlikte vakit geçirdiğim değerli arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Çalışmama destek sağlayan FBE-11018 nolu projeye için Adnan Menderes Üniversitesi Rektörlüğüne ve yurtdışı çalışmalarım için burs imkanı sağlayan BİDEB-2214 Yurtdışı Doktora Araştırma Bursu'na kaynak sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Hiçbir zaman haklarını ödeyemeyeceğim, beni bugünlere getiren AİLEME, bu zorlu yolun başından sonuna kadar paha biçilmez destek, katkı ve fedakarlıklarından dolayı sevgili eşim Rukiye FIRINCI'ya en içten teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT	ix
ÖNSÖZ	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xvii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xxv
EKLER DİZİNİ.....	xxvii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
2.1. Dört, Beş ve Altı Üyeli NHC Analogu Bor Bileşikleri.	6
2.1.1. Dört Üyeli Halkalar	7
2.1.2. Beş Üyeli Halkalar	8
2.1.3. Altı Üyeli Halkalar	11
2.2. Geçiş Metali Bor Kompleksleri.....	11
2.2.1. Geçiş Metali Boril Kompleksleri	13
2.2.1.1. Amino(halo)boril Kompleksleri	14
2.2.1.2 Katyonik Borilen Kompleksleri	14
2.2.1.3. Metal Boril Komplekslerinde Kovalent Bağlanma	15
2.2.1.4. Tolman Elektronik Parametresi	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1. Deneysel Çalışmalar.....	20
3.1.1. SC(NHAr) ₂ Türevlerinin Sentezi	20
3.1.1.1. SC(NHMe) ₂ 'nin Sentezi (1a)	20

3.1.1.2. SC(NHDipp) ₂ 'nin Sentezi (1b)	20
3.1.2. ArNCNAr Türevlerinin Sentezi.....	21
3.1.2.1. MesNCNMes'in Sentezi (2a).....	21
3.1.2.2. DippNCNDipp'in Sentezi (2b)	21
3.1.3. Aril β-ketimin Türevlerinin Sentezi.....	22
3.1.3.1. Mes β-ketiminin Sentezi (3a)	22
3.1.3.2. Dipp β-ketiminin Sentezi (3b)	22
3.1.4. ⁱ Pr-5-amino-2-pentononun Sentezi (3c').....	23
3.1.5. ⁱ Pr β-ketiminin Sentezi (3c).....	23
3.1.6. [Fe(C ₅ R ₅ ¹)(CO) ₂]BX[R ² C(NR ³) ₂] Türevi Komplekslerin Sentezi.....	25
3.1.6.1. [Fe(C ₅ H ₅)(CO) ₂]BCl[(ⁱ Pr) ₂ NC(N ⁱ Pr) ₂] (4a).....	25
3.1.6.2. [Fe(C ₅ H ₅)(CO) ₂]BCl[PhC(N ⁱ Pr) ₂] (4b).....	25
3.1.6.3. [Fe(C ₅ Me ₅)(CO) ₂]BCl[PhC(N ⁱ Pr) ₂] (4c)	26
3.1.6.4. [Fe(C ₅ H ₅)(CO) ₂]BCl[MesC(N ⁱ Pr) ₂] (4d).....	26
3.1.6.5. [Fe(C ₅ Me ₅)(CO) ₂]BCl[MesC(N ⁱ Pr) ₂] (4e).....	26
3.1.6.6. [Fe(C ₅ H ₅)(CO) ₂]BBr[PhC(N ⁱ Pr) ₂] (4f)	26
3.1.6.7. [Fe(C ₅ Me ₅)(CO) ₂]BBr[PhC(N ⁱ Pr) ₂] (4g).....	26
3.1.6.8. [Fe(C ₅ Me ₅)(CO) ₂]BCl[PhC(NMes) ₂] (4h)	26
3.1.7. [Fe(C ₅ H ₅)(CO) ₂]BCl[^t BuC(NAr) ₂] Türevlerinin Sentezi	27
3.1.7.1. [Fe(C ₅ H ₅)(CO) ₂]BCl[^t BuC(NMes) ₂] (5a)	27
3.1.7.2. [Fe(C ₅ H ₅)(CO) ₂]BCl[^t BuC(NDipp) ₂] (5b).....	27
3.1.8. [Fe(C ₅ Me ₅)(CO) ₂]B[PhC(N ⁱ Pr) ₂][Bar ^F ₄]'in Sentezi (6).....	28
3.1.9. [Fe(C ₅ R ₅)(CO) ₂]BX[(NArCMe) ₂ CH] Türevlerinin Sentezi	29
3.1.9.1. [Fe(C ₅ H ₅)(CO) ₂]BCl[(NMesCMe) ₂ CH] (7a)	29
3.1.9.2. [Fe(C ₅ Me ₅)(CO) ₂]BCl[(NMesCMe) ₂ CH] (7b).....	30
3.1.9.3. [Fe(C ₅ H ₅)(CO) ₂]BBr[(NMesCMe) ₂ CH] (7c)	30

3.1.9.4. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[(\text{NDippCMe})_2\text{CH}]$ (7d).....	31
3.1.9.5. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[(\text{NDippCMe})_2\text{CH}]$ (7e).....	31
3.1.9.6. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{BBr}[(\text{NDippCMe})_2\text{CH}]$ (7f)	31
3.1.10. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[(^i\text{PrNCMe})_2\text{CH}]$ TürevlerininSentezi.....	32
3.1.10.1. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[(\text{N}^i\text{PrCMe})_2\text{CH}]$ (8a).....	32
3.1.10.2. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[(\text{N}^i\text{PrCMe})_2\text{CH}]$ (8b).....	32
3.1.11. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2]\text{B}[(\text{NMesCMe})_2\text{CH}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ TürevlerininSentezi	33
3.1.11.1. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{B}[(\text{NMesCMe})_2\text{CH}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (9a)	33
3.1.11.2. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2]\text{B}[(\text{NMesCMe})_2\text{CH}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (9b)	34
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
5. SONUÇ	91
KAYNAKLAR.....	95
EKLER.....	101
ÖZGEÇMİŞ	117

SİMGELER DİZİNİ

Ar	Aril
Ar ^f	3,5-bis(triflorometil)fenil
ⁿ BuLi	n-Bütil lityum
^t Bu	Tesiryer bütil
br	Yayvan(broad)
cal	Kalori
Cat	Katakol
Cif	Crystallographic information file
Cy	Sikloheksil
d	Dublet
dd	Dublet-dublet
DFT	Density Functional Theory
Dipp	2,6-diizopropilfenil
DME	Dimetoksietan
Et ₂ O	Dietil eter
Hal	Halojenür
Hz	Hertz
IMes	1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)imidazol-2-iliden
IR	Infrared
K	Kelvin
M	Metal
m	Multiplet
Me	Metil
Mes	2,4,6-trimetilfenil
mL	Mililitre
MHz	Megahertz
MS	Kütle Spektrometresi
NacNac	β-diketimin
NHC	N-Heterosiklik Karben
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
L	Ligand
Ph	Fenil
ppm	part per million
RT	Oda Sıcaklığı
s	Singlet

t	Triplet
TEP	Tolaman Elektronik Parametresi
THF	Tetrahidrofuran
TMS	Tetrametilsilan
ⁱ Pr	İzopropil
α	Alfa
β	Beta
σ	Sigma
δ	Delta
π	Pi
Å	Angström
J	Jiromanyetik Sabit
X	Halojen

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. NHC ve 13. grup analogları	1
Şekil 1.2. Nötral ve anyonik 13 grup N-heterosiklikleri	1
Şekil 1.3. Dört ve altı üyeli N-heterosiklik bor içeren katyonik metal komplekslerinin sentez yöntemleri.....	2
Şekil 1.4. Guadinat, amidinat ve β -diketiminatın yapısı	3
Şekil 1.5. Genel sentez yöntemi	4
Şekil 2.1. Literatürdeki 13. grup NHC analogları	6
Şekil 2.2. 13. grup N-heterosikliklerin genel yapısı.....	6
Şekil 2.3. Dört üyeli NHC ve bor analogu	7
Şekil 2.4. $[X_2B\{ArN\}_2CNR_2]$ 'nin indirgeme reaksiyonları	7
Şekil 2.5. Dört üyeli N-heterosiklik bor kompleksinin sentez yöntemleri.....	8
Şekil 2.6. Beş üyeli N-heterosiklik boril lityumun sentezi.....	9
Şekil 2.7. Boril lityum ve magnezyumun benzaldehit ile reaksiyonu	10
Şekil 2.8. Boril lityum komplekslerinden metal boril komplekslerinin sentezi.....	11
Şekil 2.9. Koordinasyon sayısına göre metal bor komplekslerinin sınıflandırılması.....	12
Şekil 2.10. Yükseltgen katılma ile geçiş metal boril komplekslerinin sentezi.....	13
Şekil 2.11. Amino(halo)boril komplekslerinin sentezi	14
Şekil 2.12. Halojen uzaklaştırılması ile katyonik borilen sentezinin genel gösterimi (E: B).....	15
Şekil 2.13. Katyonik aminoborilen komplekslerinin sentezi	15
Şekil 2.14. a,b. Metal-boril komplekslerinde kovalent bağlanma c. Borun bop p orbitalinin kompleks kararlılığına etkisi.....	16
Şekil 3.1. $SC(NHAr)_2$ türevlerinin sentezi	20

Şekil 3.2. ArNCNAr türevlerinin sentezi.....	21
Şekil 3.3. Aril β -ketimin türevlerinin sentezi	22
Şekil 3.4. ⁱ Pr-5-amino-2-pentenon'un sentezi	23
Şekil 3.5. ⁱ Pr β -ketiminin sentezi.....	24
Şekil 3.6. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5^1)(\text{CO})_2]\text{BX}[\text{R}^2\text{C}(\text{NR}^3)_2]$ türevi komplekslerin sentezi.....	25
Şekil 3.7. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[\text{tBuC}(\text{NAr})_2]$ türevi komplekslerin sentezi.....	27
Şekil 3.8. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2]\text{B}[\text{PhC}(\text{N}^i\text{Pr})_2][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ 'ın sentezi.....	28
Şekil 3.9. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2]\text{BX}[(\text{NArCMe})_2\text{CH}]$ türevlerinin sentezi.....	29
Şekil 3.10. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[(\text{N}^i\text{PrCMe})_2\text{CH}]$ türevlerinin sentezi.....	32
Şekil 3.11. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2]\text{B}[(\text{MesNCMe})_2\text{CH}][\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ türevlerinin sentezi	33
Şekil 4.1. Dört üyeli N-heterosiklik bor içeren metal kompleksinin sentezi.....	35
Şekil 4.2. $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeBCl}_2$ ve guadinat anyonu arasındaki reaksiyon.....	35
Şekil 4.3. $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeBCl}_2$ ve guadinat anyonu arasındaki reaksiyona ait ¹¹ B NMR spektrumu.....	36
Şekil 4.4. Literatürdeki bazı guadinatdihaloboranlara ait bor atomlarının kimyasal kayma değerleri	36
Şekil 4.5. $[\text{FeC}_5\text{R}^1_5(\text{CO})_2]\text{BX}[(\text{R}^3)_2\text{NC}(\text{NR}^2)_2]$ türevlerinin oluşumunu gösteren çeşitli sıcaklıklardaki ¹¹ B NMR spektrumu	37
Şekil 4.6. κ^1 ve κ^2 komplekslerin oluşum mekanizması	38
Şekil 4.7. 4a'nın ¹¹ B NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.8. 4b'nin ¹¹ B NMR spektrumu	39
Şekil 4.9. 4d'nin ¹¹ B NMR spektrumu	39
Şekil 4.10. 4e'nin ¹¹ B NMR spektrumu.....	39
Şekil 4.11. 4f'nin ¹¹ B NMR spektrumu	39
Şekil 4.12. 4g'nin ¹¹ B NMR spektrumu	39
Şekil 4.13. 4h'nin ¹¹ B NMR spektrumu	39
Şekil 4.14. 5a'nın ¹¹ B NMR spektrumu.....	40

Şekil 4.15. 5b'nin ^{11}B NMR spektrumu	40
Şekil 4.16. Demir boril kompleksi ile hacimli amidinatın reaksiyonu	40
Şekil 4.17. 4c'nin ^1H NMR spektrumu	41
Şekil 4.18. 4c'nin ^{13}C NMR spektrumu	41
Şekil 4.19. 4c'nin ^{11}B NMR spektrumu	42
Şekil 4.20. Dört koordineli bor atomu içeren demir kompleksi	42
Şekil 4.21. 4c'nin FT-IR spektrumu	43
Şekil 4.22. 4c'nin HR-MS spektrumu	43
Şekil 4.23. 4c'nin ORTEP diyagramı	44
Şekil 4.24. AlCl_3 ile klor atomunun uzaklaştırılmasıyla katyonik demir borilen kompleksinin sentezi	47
Şekil 4.25. 4c ile AlCl_3 arasındaki reaksiyonun ^{11}B NMR spektrumu	48
Şekil 4.26. 4c ile AlCl_3 arasındaki reaksiyonun ^{27}Al NMR spektrumu	48
Şekil 4.27. 6'nın ^1H NMR spektrumu	49
Şekil 4.28. 6'nın ^{13}C NMR spektrumu	50
Şekil 4.29. 6'nın ^{11}B NMR spektrumu	52
Şekil 4.30. Kays vd. (2005) tarafından sentezlenen katyonik demir borilen kompleksi	52
Şekil 4.31. 6'nın ^{19}F NMR spektrumu	53
Şekil 4.32. 6'nın FT-IR spektrumu	53
Şekil 4.33. 6'nın DFT ile optimize edilmiş ORTEP diyagramı	54
Şekil 4.34. Lewis asidi koordine demir aminoborilen kompleksi	55
Şekil 4.35. Dihaloboril kompleksleri ile β -diketiminat anyonları arasındaki reaksiyon	57
Şekil 4.36. 7a'nın ^1H NMR spektrumu	58
Şekil 4.37. 7a'nın ^{13}C NMR spektrumu	59
Şekil 4.38. 7a'nın ^{11}B NMR spektrumu	59

Şekil 4.39. 5a ve 5b'nin bor atomlarına ait kimyasal kayma değerleri	60
Şekil 4.40. 7a'nın FT-IR spektrumu	61
Şekil 4.41. 7a'nın HR-MS spektrumu	61
Şekil 4.42. 7a'nın ORTEP diyagramı	63
Şekil 4.43. 7b'nin ^1H NMR spektrumu	64
Şekil 4.44. 7b'nin ^{13}C NMR spektrumu	65
Şekil 4.45. 7b'nin ^{11}B NMR spektrumu	65
Şekil 4.46. 7b'nin FT-IR spektrumu	66
Şekil 4.47. 7b'nin HR-MS spektrumu	66
Şekil 4.48. 7b'nin ORTEP diyagramı	68
Şekil 4.49. 7d'nin ^1H NMR spektrumu	69
Şekil 4.50. 7d'nin ^{13}C NMR spektrumu	70
Şekil 4.51. 7d'nin ^{11}B NMR spektrumu	70
Şekil 4.52. 7d'nin ORTEP diyagramı	72
Şekil 4.53. 7f'nin ^1H NMR spektrumu	73
Şekil 4.54. 7f'nin ^{13}C NMR spektrumu	74
Şekil 4.55. 7f'nin ^{11}B NMR spektrumu	74
Şekil 4.56. Demir fenilbromoboril türevlerinin Fe-B bağ uzunlukları	75
Şekil 4.57. 7f'nin ORTEP diyagramı	76
Şekil 4.58. 7c'nin ^{11}B NMR spektrumu	76
Şekil 4.59. 7e'nin ^{11}B NMR spektrumu	76
Şekil 4.60. 8a'nın ^{11}B NMR spektrumu	76
Şekil 4.61. 8b'nin ^{11}B NMR spektrumu	76
Şekil 4.62. 9a'nın ^1H NMR spektrumu	77
Şekil 4.63. 9b'nin ^1H NMR spektrumu	78
Şekil 4.64. 9a'nın ^{13}C NMR spektrumu	79

Şekil 4.65. 9b'nin ^{13}C NMR spektrumu	79
Şekil 4.66. 9a'nın ^{11}B NMR spektrumu	80
Şekil 4.67. 9b'nin ^{11}B NMR spektrumu	80
Şekil 4.68. a) Klasik katyonik demir aminoborilen kompleksi b, c) Lewis bazı koordine katyonik demir aminoborilen kompleksleri.....	81
Şekil 4.69. 9a'nın ^{19}F NMR spektrumu.....	82
Şekil 4.70. 9b'nin ^{19}F NMR spektrumu	82
Şekil 4.71. 9a'nın FT-IR spektrumu	83
Şekil 4.72. 9b'nin FT-IR spektrumu.....	84
Şekil 4.73. 9a'nın HR-MS spektrumu	85
Şekil 4.74. 9b'nin HR-MS spektrumu.....	85
Şekil 4.75. NHC komplekslerindeki metal-karben bağının uzunlukları	87
Şekil 4.76. 9a'nın DFT ile optimize edilmiş ORTEP diyagramı.....	88
Şekil 4.77. 9b'nin ORTEP diyagramı.....	89
Şekil 4.78. 9b'nin DFT ile optimize edilmiş ORTEP diyagramı.....	89
Şekil 5.1. Katyonik demir karben ve boril komplekslerinde heterolitik ve homolitik bağ kopma enerji farkları	94
Şekil 5.2. Katyonik kompleksler ile güçlü bir ligand arasındaki ligand değişim reaksiyonu	94

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Bazı demir aminoboril komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları	45
Çizelge 4.2. 4c'nin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ dereceleri	46
Çizelge 4.3. Guadinatodikloroboron bileşiklerinin seçilmiş bağ uzunlukları	46
Çizelge 4.4. 4c ile 6'nın DFT ve deneysel olarak bulunan ¹¹ B NMR değerleri ..	49
Çizelge 4.5. 4c ile 6'nın seçilen karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri ..	50
Çizelge 4.6. Benzer komplekslerdeki BAr ^F ₄ 'ın ¹³ C ve ¹⁹ F NMR değerleri.....	51
Çizelge 4.7. 6'nın seçilmiş bağ uzunlukları ve dereceleri.....	56
Çizelge 4.8. Aminohaloboril komplekslerine ait kimyasal kayma değerleri	60
Çizelge 4.9. 7a'ya ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları	62
Çizelge 4.10. 7b'ye ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları.....	67
Çizelge 4.11. 7d'ye ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları	71
Çizelge 4.12. 7f'ye ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları	75
Çizelge 4.13. 9a ve 9b'nin seçilmiş bağ uzunlukları (Å)	86
Çizelge 4.14. 7b ve 9b'deki Fe-C-O bağ dereceleri	86
Çizelge 4.15. 9a ve 9b'ye ait seçilmiş bağ açıları	87
Çizelge 4.16. Literatürdeki bazı β-ketiminatboran türevlerine ait bağ uzunluğu (Å) ve açısı (°) değerleri.....	88
Çizelge 4.17. 9b'ye ait X-ışını kırınım yöntemi ve DFT* ile belirlenen bazı bağ uzunluğu (Å) ve açıları (°).....	90

Çizelge 5.1. Sentezlenen bazı komplekslerin deneysel ve teorik olarak bulunan

bor atomuna ait kimyasal kayma değerleri92

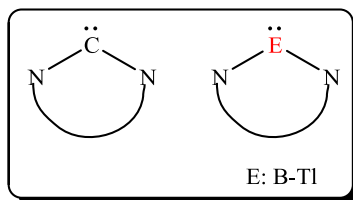
Çizelge 5.2. Seçilen komplekslere ait bağ kopma enerjileri.....93

EKLER DİZİNİ

Ek 1. 4c'nin checkCIF/PLATON raporu.....	101
Ek 2. 7a'nın checkCIF/PLATON raporu.....	102
Ek 3. 7b'nin checkCIF/PLATON raporu	103
Ek 4. 7d'nin checkCIF/PLATON raporu	104
Ek 5. 7f'nin checkCIF/PLATON raporu.....	105
Ek 6. 9a'nın checkCIF/PLATON raporu.....	106
Ek 7. 6'nın DFT çalışma dosyası.....	107
Ek 8. 9a'nın DFT çalışma dosyası	109
Ek 9. 9b'nin DFT çalışma dosyası.....	112
Ek 10. $[(C_5Me_5)(CO)_2FeC(NMesCH)_2]^+$ 'nin DFT çalışma dosyası.....	115

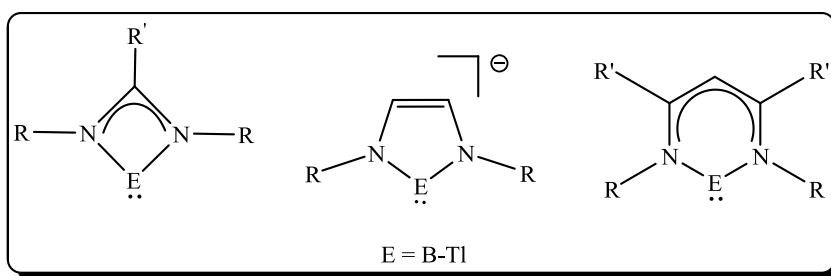
1. GİRİŞ

Azot atomu içeren ana grup elementlerinin heterosiklik bileşikleri ile ilgili araştırmalar, bu bileşiklerin reaktiflikleri ve ligand olarak özelliklerinin incelenmesi yönünde yoğunlaşmıştır. Bu alan N-heterosiklik karbenler (NHC) tarafından domine edilsede son yıllarda 13. grup heterosiklikleri ile ilgili çalışmalar da ilgi çekmeye başlamıştır (Şekil 1.1) (Asay vd., 2011).



Şekil 1.1. NHC ve 13. grup analogları

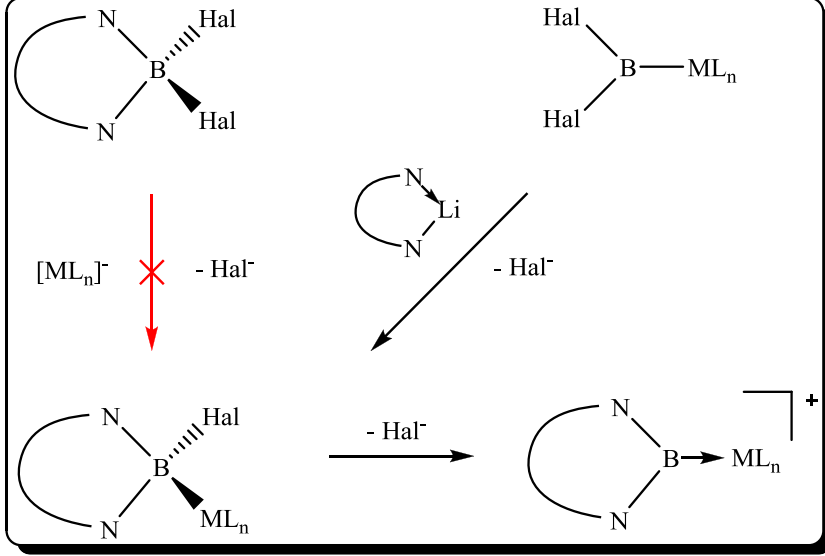
NHC analogu nötral dört üyeli galyum ve indiyum (Jones vd., 2006), altı üyeli alüminyum, galyum, indiyum ve talyum (Cui vd.,2000; Hardman vd., 2000; Hill ve Hitchcock, 2004; Cheng vd., 2005), anyonik bor ve galyum içeren beş üyeli heterosiklikler yapısal olarak karakterize edilmiştir (Segewa vd., 2006; Schmidt vd., 1999) (Şekil 1.2). Fakat dört ve altı üyeli N-heterosiklik bor bileşikleri şimdiye kadar elde edilememiştir. Bu konu ile ilgili yapılan teorik çalışmalar dört ve altı üyeli bor heterosikliklerinin singlet ve triplet halleri arasındaki enerji farkının az olmasından dolayı elde edilemediklerini göstermiştir (Reiher ve Sundermann, 2002; Chen vd., 2006; Findlater vd., 2008).



Şekil 1.2. Nötral ve anyonik 13 grup N-heterosiklikleri

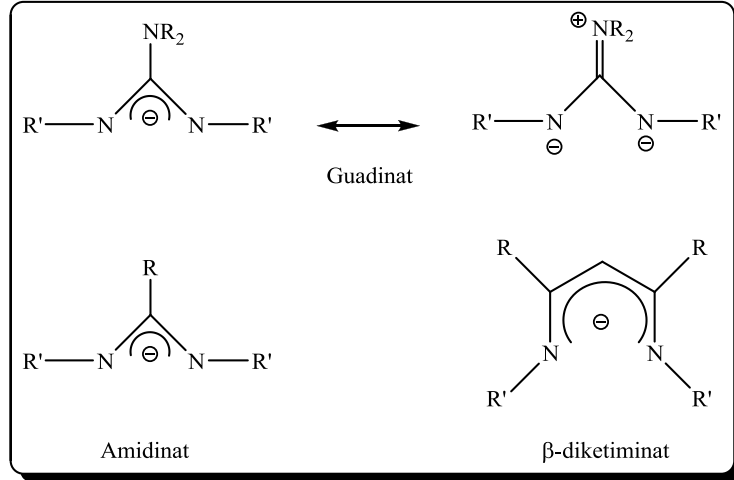
Kinetik olarak kararsız olan moleküllerin, bir geçiş metalinin koordinasyon küresi içinde tuzaklanarak izole edilmesi organometalik kimyada yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Dört ve altı üyeli N-heterosiklik bor metal komplekslerini sentezlemek için Şekil 1. 3'de görüldüğü gibi $\{RC(RN)_2\}B(Hal)_2$

ve $\{HC(MeCNR)_2\}B(Hal)_2$ 'nin tuz ayrılma reaksiyonları incelenmiş ve bu ligandların metal bor bağı oluşturmaya karşı isteksiz olduğu belirlenmiştir (Pierce vd., 2007) (Şekil 1.3.).



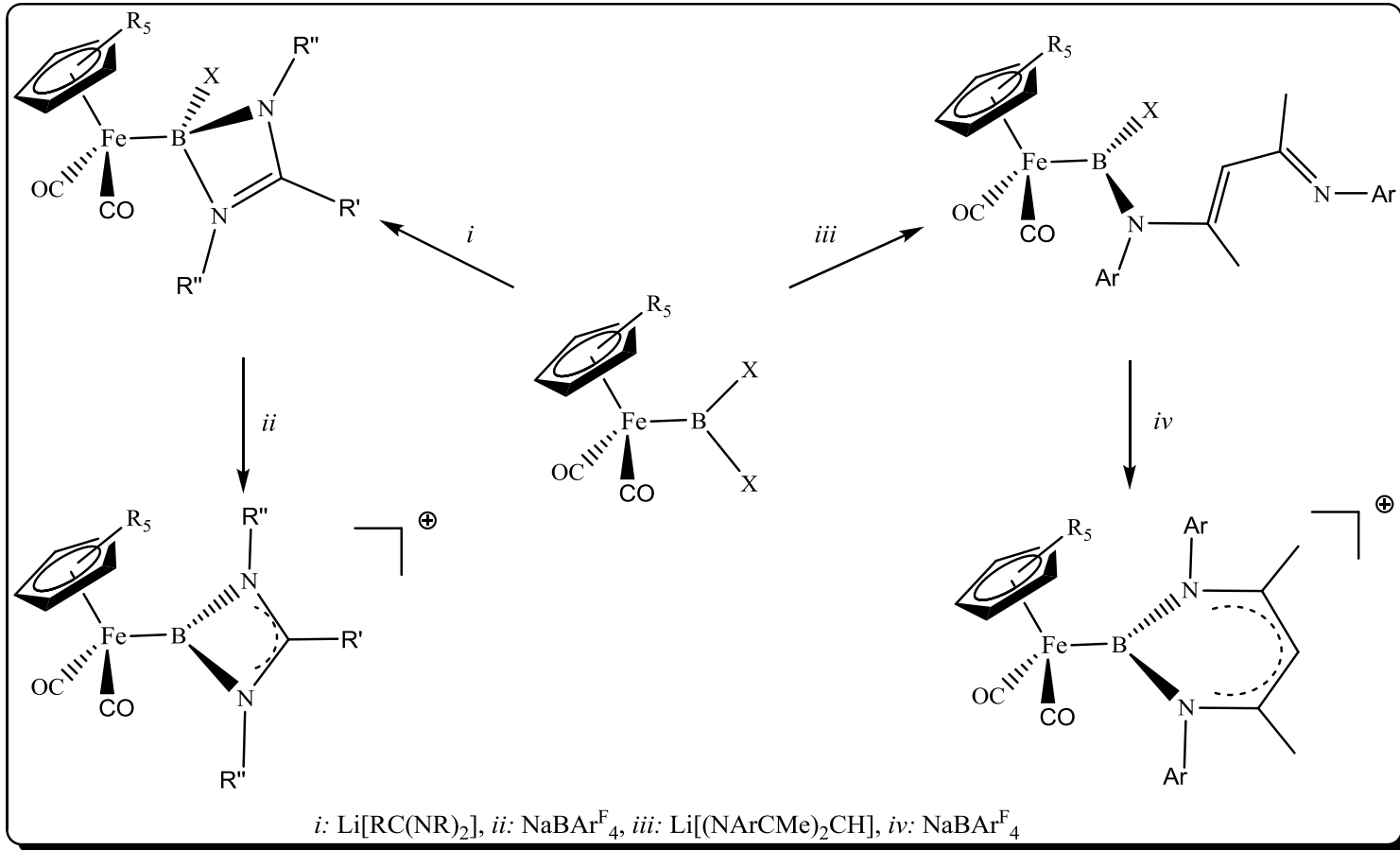
Şekil 1.3. Dört ve altı üyeli N-heterosiklik bor içeren katyonik metal komplekslerinin sentez yöntemleri

Bu nedenle hedeflenen metal bor komplekslerinin sentezi için başka yöntemler geliştirilmesi gerekmektedir. Yöntem olarak yeni bir metal bor bağı oluşturmaktansa, uygun bir metal bor kompleksinin yeniden düzenlenmesi ile hedef komplekslerin sentezlenmesi düşünülebilir (Fırıncı, vd., 2013) (Şekil 1.3). Dihalo-boril kompleksleri bor atomuna farklı sübstitüentlerin bağlanması için uygun çıkış bileşikleridir. Bu bileşiklerin N,N'-şelat ligandlar ile reaksiyonuyla yeni metal boril kompleksleri sentezlenebilir. N,N'-şelat ligandın bor atomuna bağlanması ile sterik hacmin ve σ sunucu özelliğinin artmasından dolayı oluşacak kompleksin kararlılığı artabilir. Bu tip yeni komplekslerin sentezlenmesi için amidinat, guadinat ve β -diketiminat ligandları kullanılabilir (Jones, 2010; Gonzelez-Gallardo vd., 2012, Fırıncı, vd., 2013).



Şekil 1.4. Guadinat, amidinat ve β-diketiminatın yapısı

Bu tezde, dört ve altı üyeli N-heterosiklik bor ligandı içeren demir komplekslerinin öncülleri olarak bir seri yeni amidinat ve β-diketiminathaloboril kompleksleri sentezlenmiştir. Dört ve altı üyeli N-heterosiklik bor ligandı içeren demir kompleksleri uygun haloborillerden halojen atomunun Na[Bar^F₄] ile uzaklaştırılması ile sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin yapısal aydınlatılmaları IR, MS, NMR, X-ışını kırınımspektroskopileri ve DFT kullanılarak yapılmıştır. Şekil 1.5'te çalışmada kullanılan sentez yolları özetlenerek verilmiştir.

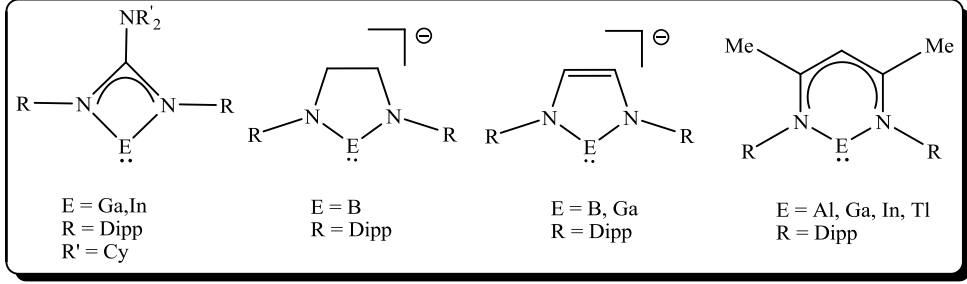


Sekil 1.5. Genel Sentez Yöntemi

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Karbenler, karbon atomunun iki bağ yaptığı, iki eşleşmemiş elektronu bulunan oldukça reaktif yapılardır (Ishida vd., 2006). Son otuz yılda organometalik kimyada yaygın olarak kullanılan (özellikle NHC'ler) geniş bir ligand sınıfıdır. Karbenleri diğer karbon içeren ligandlardan ayıran en önemli özelliği güçlü metal karbon bağının yanında mükemmel bir σ sunucusu, zayıf bir π alıcısı olmasından ileri gelmektedir (Bourissou vd., 2000). Fosfinlere göre daha kolay hazırlanmaları ve düşük toksik etkileri diğer önemli avantajlarıdır (Hann vd., 2008). Ayrıca NHC ligandı taşıyan geçiş metal kompleksleri, C-C bağ oluşum reaksiyonlarından olefin polimerizasyon reaksiyonlarına kadar geniş uygulama alanına sahip etkili katalizörlerdir (Miura, 2004; Williams vd., 2007). Bu tepkimelerde kompleksin katalitik etkinliği, karbenin elektronik ve sterik özelliklerine sıkı bir şekilde bağlıdır. Bu nedenle literatürde karben halkasının genişletilmesi ve azot atomlarına bağlı süstitüentlerin türevlendirilmesine yönelik pek çok çalışma bulunmaktadır (Despagnet-Auoub ve Grubbs, 2004). Buna paralel olarak ana grup elementlerinin karben ile izoelektronik olan türevlerinin sentezlenmesi ve özelliklerinin ilgi çekmesinden dolayı, son yıllarda 13. grup elementlerinin karben analoglarının sentezi, karakterizasyonu ve ligand davranışlarının belirlenmesine yönelik araştırmalar giderek artmaktadır.

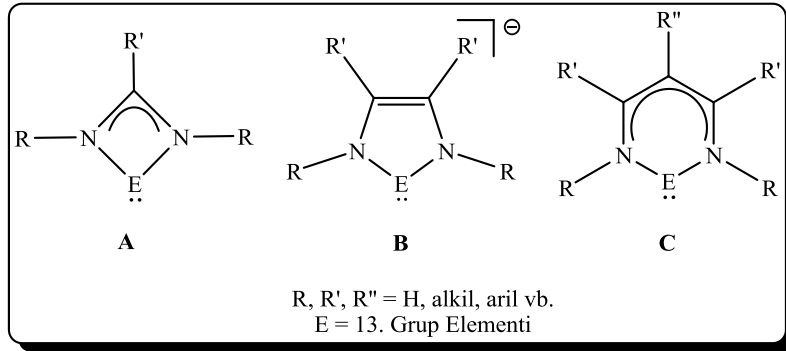
Bu alandaki çalışmalar ilk anyonik NHC analogu galil anyonun ($[Ga\{N(R)CH\}_2]^-$) sentezlenmesinden sonra hız kazanmıştır (Schmidt vd., 1999). Beş üyeli NHC analogu boril anyonu ($[B\{N(R)CH\}_2]^-$) 2006 yılında izole edilmiştir (Segewa vd., 2006). Nötral karben analogu sistemlerinin sentezlenmesi için guadinat ve amidinat ligandları dört üyeli NHC analoglarının sentezlenmesine imkân sağlamıştır. Bor atomu dışında diğer 13. grup elementlerinin altı üyeli NHC analogları β -diketiminat ligandı ($[HC(CMe_2)(NR_2)]^-$) kullanılarak sentezlenmiştir (Cui vd., 2000; Hardman vd., 2000; Hill ve Hitchcock, 2004; Cheng vd., 2005).



Şekil 2.1. Literatürdeki 13. grup NHC analogları

2. 1. Dört, Beş ve Altı Üyeli NHC Analöğü Bor Bileşikleri

13. Grup elementlerinin dört, beş ve altı üyeli N-heterosiklik bileşikleri NHC analoglarıdır. Şekil 2.2’de gösterilen **B** tipi heterosiklikler Arduengo tipi, **A** ve **C** ise dört ve altı üyeli NHC’lerin analoglarıdır (Asay vd., 2011).

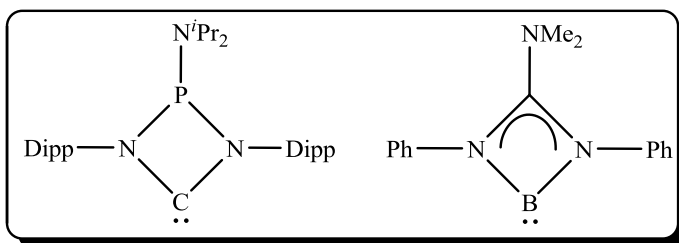


Şekil 2.2. 13. grup N-heterosikliklerin genel yapısı

Şekil 2.2’deki görülen bor heterosiklikleri üye sayılarına göre alt başlıklar halinde incelenmiştir. Literatürde, NHC’lerde de olduğu gibi beş üyeli halkalarla ilgili çok fazla çalışma bulunmasına rağmen dört ve altı üyeli halkalara yönelik daha çok teorik çalışmalar bulunmaktadır.

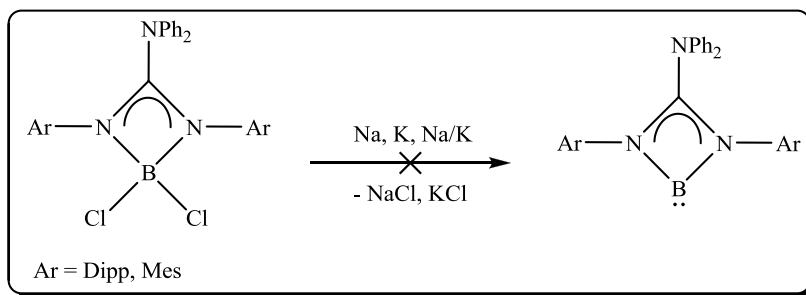
2.1.1. Dört Üyeli Halkalar

İlk dört üyeli NHC $[:C\{(DippN)_2PN^iPr_2\}]$ 2004'te (Despagnet ve Grubbs) sentezlenmesine rağmen, bor analogunun sentezlenmesine yönelik çabalar 2008'de başlamıştır. Şekil 2.3'de görülen dört üyeli N-heterosiklik boril ile yapılan teorik çalışmada singlet-triplet arasındaki enerji farkının yaklaşık 10 kcal/mol olduğu hesaplanmıştır (Findlater vd., 2008). Bu değer $[:Al\{(DippN)_2CNCy_2\}]$ için 61 kcal/mol (Jones vd., 2006) olduğu göz önünde tutulduğunda, bor atomu içeren dört üyeli halkadaki enerji farkının diğer 13 grup elementleri ile kıyaslandığında oldukça küçük olduğu belirlenmiştir. Bu hesaplamalar dört üyeli halkalı bor türevinin izole edilebilmesi için sterik koruma sağlayacak hacimli guadinat veya amidinat ligandlarının kullanılması gerektiğini ortaya koymuştur.



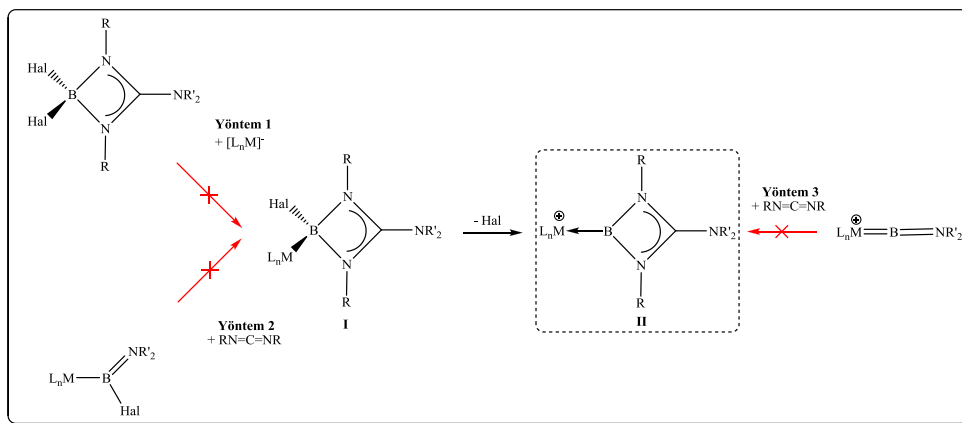
Şekil 2.3. Dört üyeli NHC ve bor analogu

$[X_2B\{ArN\}_2CNR_2]$ tipi bileşiklerin karben analogu dört üyeli bor N-heterosikliklerinin sentezlenmesi için uygun öncüller olarak düşünülmüştür. Fakat sodyum, potasyum ve sodyum-potasyum amalgamı ile yapılan indirgeme reaksiyonlarında dört üyeli bor N-heterosikliğinin oluşuma dair herhangi bir kanıt bulunamamıştır (Şekil 2.4) (Findlater vd., 2008).



Şekil 2.4. $[X_2B\{ArN\}_2CNR_2]$ 'nin indirgeme reaksiyonları

Yapılan deneysel ve teorik çalışmalar dört üyeli N-heterosiklik bor bileşiklerinin serbest olarak sentezlenmesinin zor olduğunu göstermiştir. Bu nedenle çalışmalar dört üyeli N-heterosiklik bor ligandı içeren metal komplekslerinin sentezlenmesi yönüne kaymıştır. 2007 yılındaki bir çalışmada dört üyeli N-heterosiklik boril ligandı taşıyan metal kompleksini elde etmek için değişik yöntemler denenmiş fakat hedeflenen bileşik sentezlenememiştir (Şekil 2.5) (Pierce vd., 2007).



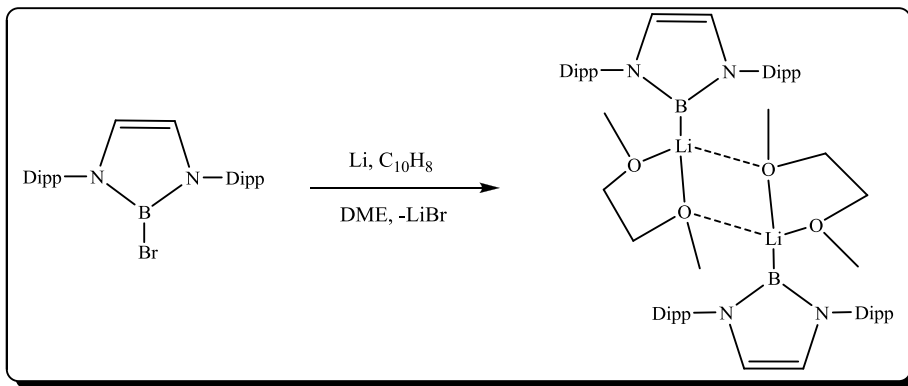
Şekil 2.5. Dört üyeli N-heterosiklik bor kompleksinin sentez yöntemleri

Yöntem 1'de görüldüğü gibi anyonik bir metal tuzu ile guadinatboranların reaksiyonuyla ya da amino(halo)boril ile karbodiimitlerin katılma tepkimesiyle (Şekil 2.5. **Yöntem 2**) halojen atomu taşıyan dört üyeli metal bor kompleksi elde edilememiştir. Ayrıca karbodiimitlerin katyonik borilen kompleksleri ile tepkimeleri incelenmiş fakat istenen kompleks yine sentezlenememiştir (Şekil 2.5. **Yöntem 3**). Bu çalışma dört üyeli N-heterosiklik bor ligandı içeren metal kompleksinin sentezi ile ilgili literatürdeki tek kaynaktır. Elde edilen sonuçlar halojen atomu taşıyan dört üyeli metal bor kompleksinin (**I**), hedeflenen katyonik kompleksin (**II**) sentezlenmesi için gerekli bir öncül olduğunu ortaya koymuştur.

2.1.2. Beş Üyeli Halkalar

Beş üyeli N-heterosiklik bor anyonunun ($:B\{N(H)C(H)\}_2$) özelliklerinin incelenmesi için yapılan teorik çalışmalar singlet-triplet enerji farkının (20.2-23.1 kcal/mol) diğer 13. grup analoglarından düşük olmasına rağmen deneysel olarak izole edilebileceğini göstermiştir (Sundermann ve Reiher, 1998). Ayrıca hesaplamalar B-N bağının polarlığına rağmen singlet elektron çiftinin bor

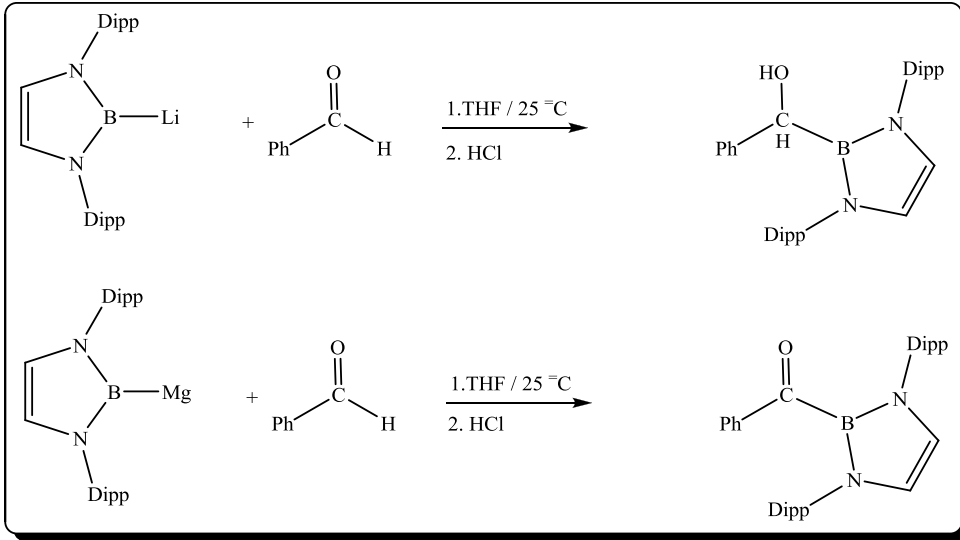
merkezli HOMO'da bulunduğunu göstermiştir. Boril anyonunun geçiş metal komplekslerinde π bağı yapma isteğinin düşük olmasına rağmen oldukça güçlü bir nükleofildir. N-, O-, N-/O- heterosiklik boril anyonlarının lityum kompleksleri $[\text{LiB}\{\text{E}(\text{R})\text{C}(\text{H})\}_2]$ (E= N, O ; N için R= H, Me, Ph vb.) model alınarak yapılan teorik çalışmada $\text{B}^{\delta-}\text{-Li}^{\delta+}$ bağının polaritesine bağlı olarak bu komplekslerin proton ilgisinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir (Jaramillo vd., 2009). Teorik hesaplamalar, halkalı boril anyonlarındaki azot atomuna bağlı süstitüentlerin hacminin büyütülmesi ile kinetik kararlılıklarının artırılabilceğini göstermiştir. 2006 yılına kadar alkali metal boril komplekslerinin bazı tepkimelerde nükleofil olarak davrandıkları belirlenmesine rağmen yapısal karakterizasyonları yapılamamıştır (Yamashita ve Nozaki, 2008). Bor reaktiflerinin kullanıldığı organik transfer tepkimelerinin çoğunda bor türevleri elektrofil olarak davranmasına karşın boril anyonlarının organik reaksiyonlarda nükleofilik özellik göstermeleri yeni sentez yöntemlerinin geliştirilmesi için oldukça önemlidir. Weber vd. (2001; 2008) diazaborol türevlerini alkali metallere indirgeyerek beş üyeli N-heterosiklik boril anyonunu izole etmek için çok sayıda çalışma yapmasına rağmen başarılı olamamışlardır. Segewa vd. (2006), Weber'in indirgeme yönteminin çok benzerini kullanarak, hacimli bir diazaborol türevini metalik lityum ile katalitik miktarda naftalin kullanarak indirgeyerek literatürdeki ilk beş üyeli N-heterosiklik boril anyonunu izole etmiştir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Beş üyeli N-heterosiklik boril lityumun sentezi

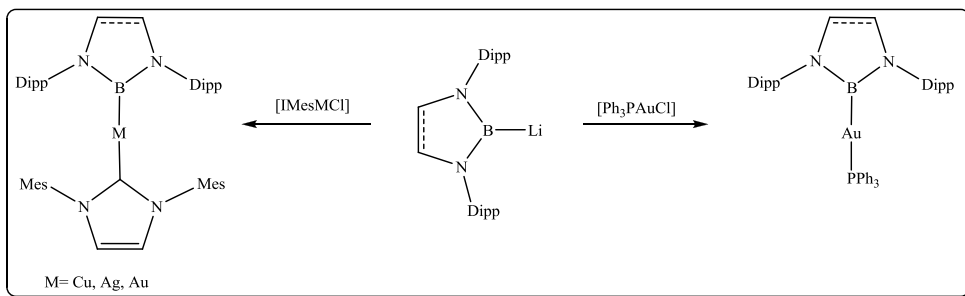
Boril lityumun metal halojenürler ile tepkimeleri izole edilemeyen metal boril komplekslerinin elde edilmesi için yeni bir sentez yönteminin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Örneğin boril magnezyum kompleksleri, magnezyum bromür ile boril anyonun reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bu kompleksler iyonik Mg-B bağına sahip

olmalarından dolayı boril Grignard reaktifleri olarak adlandırılmaktadırlar. Boril lityum kompleksinin benzaldehit gibi bir elektrofille verdiği tepkime sonucu boril sübstitüentli alkol oluşmasına rağmen boril Grignard reaktifi ile literatürdeki ilk açıl boran bileşiği oluşmuştur (Şekil 2.7) (Yamashita vd., 2007). Boril lityum kompleksleri α,β -doymamış ketonlar ile boran komplekslerine ($(\text{HB}\{\text{NDipp}\}\text{CH}_2)_2$) dönüşürken bakır ve çinko boril kompleksleri konjuge katılma ürünleri vermektedir (Kajiwara, 2008).



Şekil 2.7. Boril lityum ve magnezyumun benzaldehit ile reaksiyonu

Bu çalışmalar beş üyeli NHC analogu anyonik boril türevlerinin yeni sentez yollarının geliştirilmesi açısından büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 2.8) (Segawa vd., 2007). Nükleofilik boril lityum kompleksleri ile ilgili çalışmalar oldukça kısa bir zaman önce başlamasına rağmen organik ve anorganik sentezler için büyük bir önem taşımaktadır. Ancak termal kararlılıklarının düşük ve sterik olarak hacimli olmaları yaygın kullanılmalarını engellemektedir. Bu nedenle bor içeren yeni molekülerin sentezine yönelik çalışmalarda nükleofilik özelliği daha düşük olmasına rağmen daha kararlı olan magnezyum, bakır ve çinko boril türevleri kullanılmaktadır. Ayrıca azot atomu içermeyen karben koordine beş üyeli $\text{K}[\{(\text{H})_2\text{C}(\text{Mes})\text{N}\}_2\text{C}\rightarrow\text{BC}_4\text{Ph}_4]$ anyonun π -nükleofil olarak davrandığı belirlenmiştir. Bu yeni anyon, nükleofilik boril anyonlarının organik tepkimelerde kullanımı için yeni bir kapı aralamıştır (Braunschweig vd., 2010).



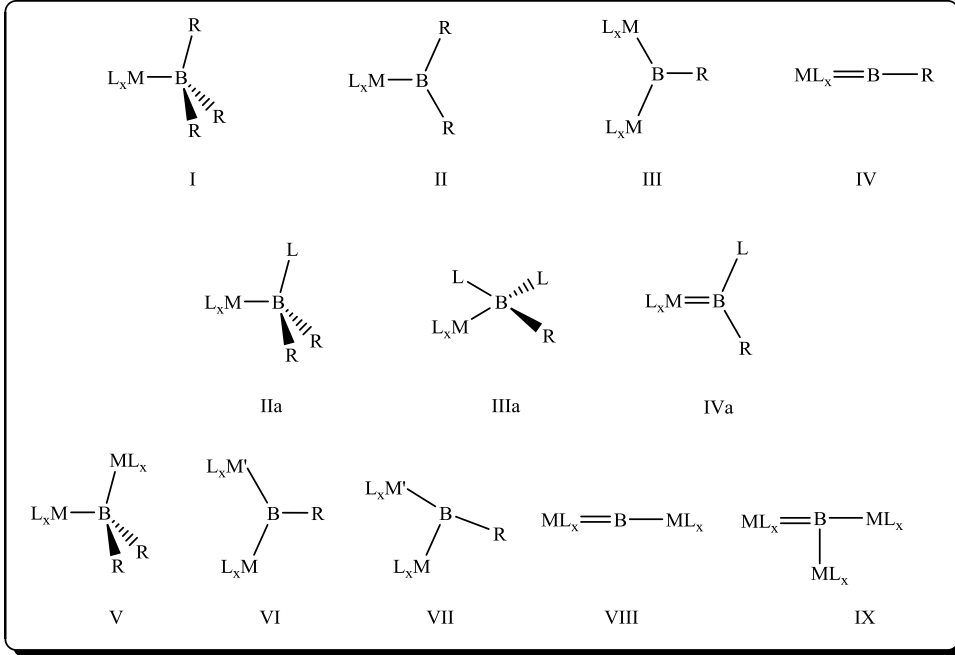
Şekil 2.8. Boril lityum komplekslerinden metal boril komplekslerinin sentezi

2.1.3. Altı Üyeli Halkalar

Altı üyeli bor içeren NHC analoglarına dair literatürde deneysel bir çalışma bulunmamaktadır. Bor içeren bu tip sistemler için yapılan teorik hesaplamalar singlet-triplet enerji farkının 3.5 kcal/mol'den daha küçük olduğunu göstermiştir (Reiher ve Sundermann, 2002; Chen vd., 2006). Bu değer altı üyeli N-heterosiklik borun oldukça reaktif olduğunu ve hızla molekül içi ya da moleküller arası reaksiyon verebileceğini göstermektedir. Bu bakımdan dört üyeli N-heterosiklik bor ligandı içeren metal kompleksinin sentezlenmesine yönelik Pierce vd. (2008) tarafından elde edilen sonuçlar göz önünde tutulduğunda altı üyeli N-heterosiklik borun da bir geçiş metaline bağlı ligand olarak izole edilmesi daha olası görünmektedir.

2.2. Geçiş Metali Bor Kompleksleri

Diğer ana grup elementlerinin geçiş metal kompleksleri ile yaptığı iki merkez iki elektronlu bağ, borun elektron eksikliğinden dolayı geçiş metalleri ile bor arasında oldukça geç karakterize edilebilmiştir. 1990 yılında iridyum boril kompleksinin yapısal olarak aydınlatılmasından sonra borun geçiş metal komplekslerine olan ilgi artmıştır (Baker vd., 1990; Knorr ve Merola, 1990). Geçiş metal bor kompleksleri bor atomunun koordinasyon sayısı ve metal ile bor arasındaki bağın sayısına göre sınıflandırılmaktadır (Şekil 2.9) (Braunschweig vd., 2006).

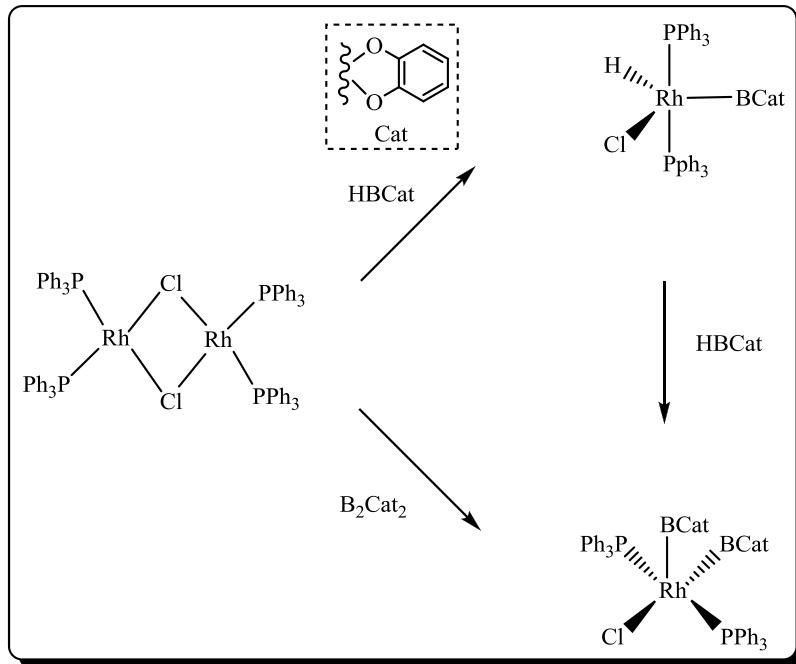


Şekil 2.9. Koordinasyon sayısına göre metal bor komplekslerinin sınıflandırılması

Şekil 2.9'da **I**'de gösterildiği gibi bor atomunun herhangi bir ana grup elementi ile üç koordinasyon yapıp metal atomuna bağlandığı kompleksler boran, **II**'de olduğu gibi metal atomuna bağlı borun iki koordinasyon yaptığı kompleksler boril, **III** gibi iki metal atomu arasında bulunan bor atomu içeren kompleksler köprü borilen, tek koordinasyon yapmış bor atomu **IV**'deki gibi tek bir metal atomu bağlı ise terminal borilen kompleksi olarak tanımlanmaktadır. **IIa**, **IIIa** ve **IVa** bir lewis bazının koordine olduğu sırasıyla boril, köprü ve terminal borilen komplekslerinin genel gösterimidir. **V** tipi kompleksler köprü konumunda bulunan boril komplekslerine örnek olarak gösterilmektedir. **VI** ve **VII** sırasıyla hetero ve yarı köprü borilen komplekslerinin genel gösterimini yansıtmaktadır. Ayrıca bor atomunun yalnızca metal atomlarına bağlı olduğu **VIII** ve **IX** tipi kompleksler de literatürde bulunmakta ve metalborilen kompleksleri olarak adlandırılmaktadır (Braunschweig vd., 2006).

2.2.1. Geçiş Metali Boril Kompleksleri

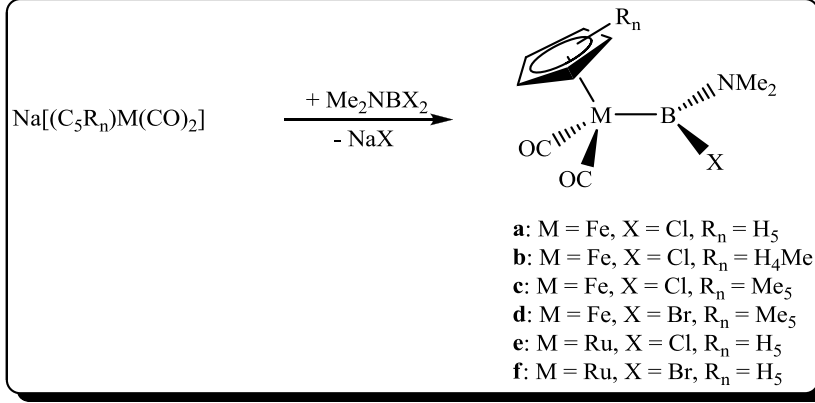
Metal boril kompleksleri karbon karbon çoklu bağlarının hidroborasyon ve diborasyonlama tepkimelerinde, ayrıca hidrokarboların seçici olarak fonksiyonlandırılmasındaki etkinliklerinden dolayı kullanışlı bileşiklerdir (Aldridge ve Coombs, 2004). Bu komplekslerin ilk kristalografik karakterizasyonları 1990'ların sonunda yapılmasına rağmen bağlanmaları, yapıları ve reaktivitelerinin daha iyi anlaşılmasına yönelik çalışmalar oldukça yenidir. Metal boril kompleksleri, B-H, B-B ve B-E (E: Ana grup elementi) bağlarının geçiş metal komplekslerine yükseltgen katılmasıyla (Şekil 2.10) ya da anyonik metal kompleksi ile halojen atomu taşıyan bor bileşikleri arasındaki tuz ayrılma reaksiyonları ile sentezlenebilir (Şekil 2.10) (Braunschweig vd., 2006). Amino(halo)boril kompleksleri yapılarındaki halojen atomunun uzaklaştırılmasıyla katyonik bor komplekslerinin hazırlanması için kullanışlı başlangıç maddeleridir. Ayrıca amin gruplarının ortaklanmamış elektronlarını borun boş p orbitaline sunarak kompleksin kararlılığı üzerinde etkiye sahip oldukları belirlenmiştir (Vidovic vd., 2009).



Şekil 2.10. Yükseltgen katılma ile geçiş metal boril komplekslerinin sentezi

2.2.1.1. Amino(halo)boril Kompleksleri

Bu tip boril kompleksleri tuz ayrılma reaksiyonları ile sentezlenmektedir. Amino(halo)boril komplekslerinin sentezlerine örnek olarak anyonik siklopentadienil demir ve rutenyum öncülerinin dimetilamino(dihalo)boranlar ile reaksiyonları gösterilebilir (Şekil 2.11) (Braunschweig vd., 1998; 1999).

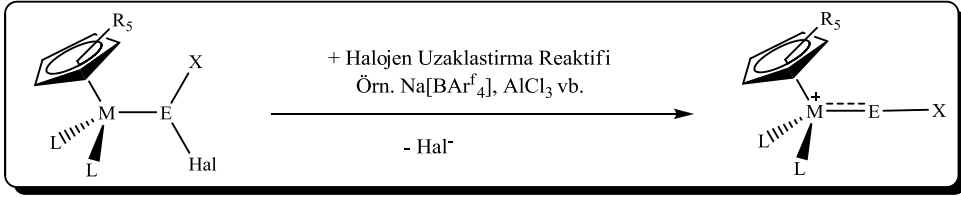


Şekil 2.11. Amino(halo)boril komplekslerinin sentezi

Şekil 2.11'deki kompleks **c**'nin molekül yapısı X-ışını kırınım yöntemi ile aydınlatılmıştır. Demir ile bor arasında zayıf bir π etkileşimi olduğu hem karbonil bağlarının düşük titreşim frekansından ($\nu = 1988, 1928 \text{ cm}^{-1}$) hem de demir bor arasındaki bağın uzunluğundan (2.027 \AA) belirlenmiştir (Braunschweig vd., 1998). Ayrıca bu bileşiklerde amin grubunun π bağı yapma eğilimi bor atomuna başka bir donör atom taşıyan süstitüent bağlanmasıyla engellenebilmektedir.

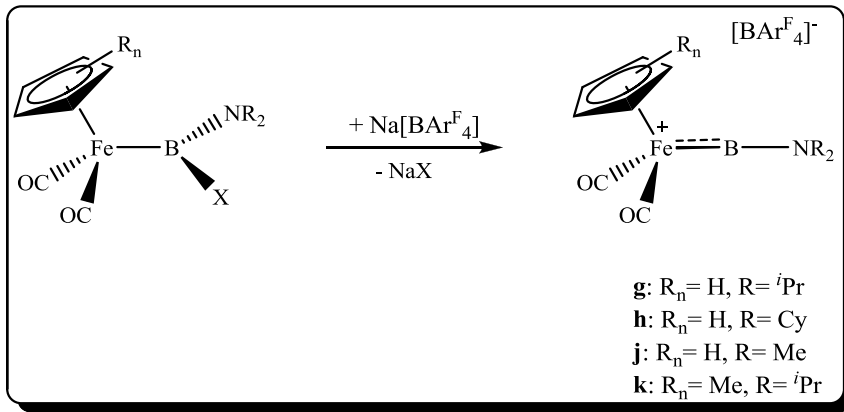
2.2.1.2. Katyonik Borilen Kompleksleri

2003 yılında katyonik borilen kompleksi $[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BMes})]^+[\text{BAR}^{\text{F}}_4]$ [$\text{Mes} = 2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$, $\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\text{-3,5}$], $\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{BMes})\text{Br}$ 'daki halojen atomunun uzaklaştırılması ile sentezlenmesi, heteroatom fonksiyonelli bu tür sistemlerin sentezlenmesi için yeni bir yöntemin ortaya çıkmasını sağlamıştır (Coombs vd., 2003).



Şekil 2.12. Halojen uzaklaştırılması ile kationik borilen sentezinin genel gösterimi (E: B)

Şekil 2.13’de gösterilen kationik aminoborilen kompleksleri aynı sentez yöntemi kullanılarak amino(halo)boril komplekslerinden halojen uzaklaştırılması ile sentezlenmiştir (Kays vd., 2005; Aldridge vd., 2006).

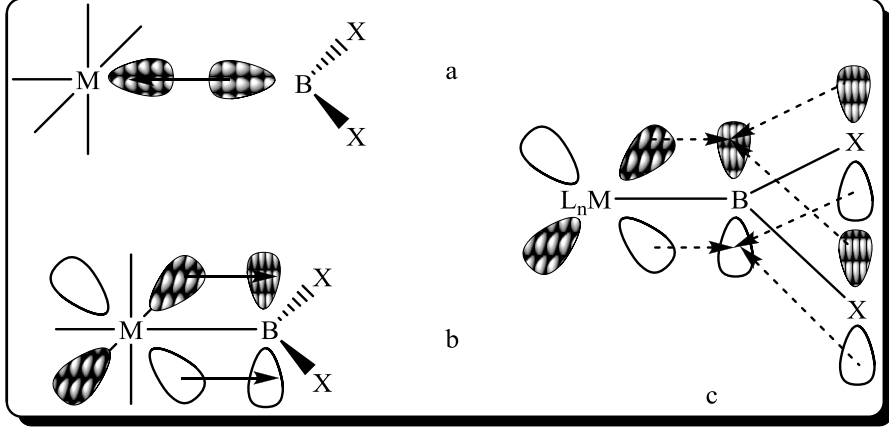


Şekil 2.13. Kationik aminoborilen komplekslerinin sentezi

2.2.1.3. Metal Boril Komplekslerinde Kovalent Bağlanma

Geçiş metalleri ile bor atomu arasında kovalent bağlanma borun ana grup elementleri ile yaptığı kovalent bağlarla oldukça benzerdir ve sp^2 hibriti yapmış bor atomu doğrudan metal atomuna bağlanır. Metal ile bor arasındaki bağın kuvvetini bor atomuna bağlı ligand doğrudan etkilemektedir. Bor ile metal atomları arasındaki σ bağı, borun dolu sp^2 hibrit orbitali ile metalin uygun simetrideki boş σ hibrit orbitalinin örtüşmesi ile meydana gelmektedir (Şekil 2.14.a). Ayrıca borun boş p orbitali ile uygun simetride olan metal bazlı sınır orbitalin etkileşmesi ile metalden bora doğru π geri bağının oluşma olasılığı da bulunmaktadır (Şekil 2.14.b). Metal ile bor atomu arasında π bağının oluşmasında bor atomuna bağlı süstitüyentinde etkisi bulunmaktadır. Bu süstitüyentlerin bağ yapmayan elektronları borun boş p orbitaline elektron verebilir.

Eğer süstitüent borun elektron eksikliğini gidermek için bu şekilde geri bağlanma yapmaz ise borun elektron eksikliği metal atomu tarafından giderilmek zorundadır. Bu doğal sinerjik etki Şekil 2.14.c’de gösterilmiştir (Irvine vd., 1998).



Şekil 2.14. a,b) Metal-boril kompleksinde kovalent bağlanma
c) Borun boş p orbitalinin kompleks kararlılığına etkisi

Metal ile bor arasında π bağının varlığı IR ve ^{11}B NMR spektroskopileri de kullanılarak test edilebilir. CO, CS, NO, ve CNR gibi π kabul eden ligandların IR titreşim frekansları metal kompleksinde bulunan diğer ligandlardan oldukça fazla etkilenmektedir. Bu etki en iyi metal polikarbonil kompleksleriyle açıklanabilir. Karbonil grubu, fosfin grubu gibi iyi σ sunucu, zayıf π alıcı bir grupla yer değiştirdiği zaman komplekste kalan diğer karbonil bileşiklerinin IR titreşim frekanslarında bir azalma meydana gelir (Reckziegel ve Bigorgne, 1965; Chalmers vd., 1967; Rivest vd., 1968). Bu etki metal atomunun kısmi negatifliğinin artmasından kaynaklanmaktadır. Boril ligandı içeren metal karbonil türevleri incelendiğinde, boril ligandlarında karbonil bağların titreşim frekanslarını etkiledikleri belirlenmiştir. Eğer boril ligandı π geri bağı yaparsa, karbonil bağının titreşim frekansını arttıracaktır. IR spektroskopisi π bağının varlığı konusunda önemli ipuçları vermesine rağmen tek başına yetersizdir. Bu nedenle IR spektroskopisinden alınan sonuçlar ^{11}B NMR spektroskopisi sonuçları ile birlikte yorumlandığında daha faydalı olabilmektedir. ^{11}B NMR spektroskopisi, bor atomunun elektronik çevresinin araştırılmasına olanak sağlamaktadır. Üçgen düzlem yapıdaki bor atomu için kimyasal kayma değeri σ bağı polarizasyonuna ve π bağı kabul etme kuvvetine bağlıdır. Ortaya çıkan kimyasal kayma bu iki etkinin ortak bir sonucudur. Bu nedenle bu iki etki birbirinden ayıramaz. Fakat π geri

bağı olduğu durumlarda bor atomu üzerindeki elektron yoğunluğunun artmasından dolayı kimyasal kayma değerini yüksek alana kaydırmaktadır. Sonuç olarak üç bağ yapmış bor atomu üzerindeki π elektronları yoğunluğu ^{11}B NMR spektroskopisi ile ölçülebilmektedir (Nöth ve Wrackmeyer, 1978). Örnek olarak R_3B , R_2BX , RBX_2 ve BX_3 'ün (X: halojen, R: Alkil ya da H) kimyasal kayma değerleri R_3B 'ten BX_3 'e doğru yüksek alana kaymaktadır (Nöth ve Wrackmeyer, 1978). Bu halojen atomunun değerlik elektronlarının borun boş p orbitali ile bağ yaptığını ve bor atomu üzerindeki elektron yoğunluğunu arttırdığını göstermektedir. Metal boril komplekslerinde bu etkiyi, donör atomların bor ile gösterdiği etki ile birebir kıyaslamak mümkün değildir. Örneğin ClBPh_2 , ClBCl_2 ve $\text{ClB}(\text{NMe}_2)_2$ bileşiklerinin bor atomları için kimyasal kayma değerleri sırasıyla 61.0, 46.5 ve 27.9 ppm'dir. Bu değerlere göre bora bağlı grupların π donör yeteneği $\text{NMe}_2 \succ \text{Cl} \succ \text{Ph}$ şeklinde sıralanabilir. Aynı bileşiklerde klor atomu yerine bora $\text{Co}(\text{CO})_4$ bağlı olursa bor atomlarındaki kimyasal kayma sırasıyla 34.2, 20.6, 26.9 ppm'dir. Kobalt boril komplekslerindeki kimyasal kayma değerlerine göre π donör yeteneği $\text{Cl} \succ \text{NMe}_2 \succ \text{Ph}$ şeklinde sıralanmaktadır. Kimyasal kayma değerlerindeki bu değişimler π donör yeteneğinin sadece bora bağlı donör atoma bağlı olmadığını, aynı zamanda metal atomu ile bor arasındaki etkileşiminde etkili olduğunu göstermektedir. Her ne kadar IR ve ^{11}B NMR spektroskopilerinden metal ile bor arasında π bağının varlığı belirlense de kesin sonuçlar için çoğu zaman X-ışını kırınım yöntemine ihtiyaç duyulmaktadır (Irvine vd., 1998).

2.2.1.4. Tolman Elektronik Parametresi

Tolman elektronik parametresi (TEP) aslında üç koordineli fosfin ligandlarının elektronik özelliklerini incelemek için geliştirilmiştir (Tolman, 1977). Fakat son yıllarda metal karbonil komplekslere koordine olan NHC'lerin elektronik özelliklerinin de TEP ile incelenebileceği gösterilmiştir (Nelson ve Nolan, 2013). Bir ligand metal karbonil kompleksine bağlandığında metal merkezindeki elektron yoğunluğu değişeceğinden dolayı karbonil gruplarına ait IR titreşim frekansı da değişecektir. Metal merkezindeki artan elektron yoğunluğu metal karbon bağı güçlendirirken metalden karbon atomuna olan π geri bağı karbon oksijen üçlü bağı zayıflatır. Eğer metal elektronca zengin değil ise π geri bağı yapma derecesi azalacağından karbon oksijen üçlü bağı güçlenir. Ligandların elektron sunabilme kabiliyetleri, karbonil gruplarının titreşim frekanslarını ne ölçüde etkilediği IR spektroskopisi izlenerek belirlenebilir. Fosfin ligandlarına ait TEP değerleri yaklaşık 60 cm^{-1} iken NHC'ler için bu değer 10 cm^{-1} civarlarına kadar

düşmektedir. Bu nedenle TEP değerlerinin belirleneceği IR spektrofotometresinin çözünürlüğü oldukça önemlidir (Nelson ve Nolan, 2013).

3. MATERYEL ve YÖNTEM

Bütün deneysel çalışmalar inert atmosferde klasik schlenk tekniğiyle veya glovebox kullanılarak yapılmıştır. Çözücüler kullanılmadan önce MBraun çözücü kurutma sistemi ile kurutulmuştur. NMR çözücüleri kullanılmadan önce moleküler elek üzerinde kurutulmuştur.

$\text{Na}[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$, $\text{Na}[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$ (Reger vd., 1977) ve $\text{Na}[\text{BAr}_4^{\text{F}}]$ ($\text{Ar}^{\text{F}} = \text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$ -3,5) (Reger vd., 2001) literatürde gösterilen yöntemlerle sentezlenmiş, çalışmada sentezi gösterilmeyen diğer kimyasallar ticari olarak satın alınmıştır.

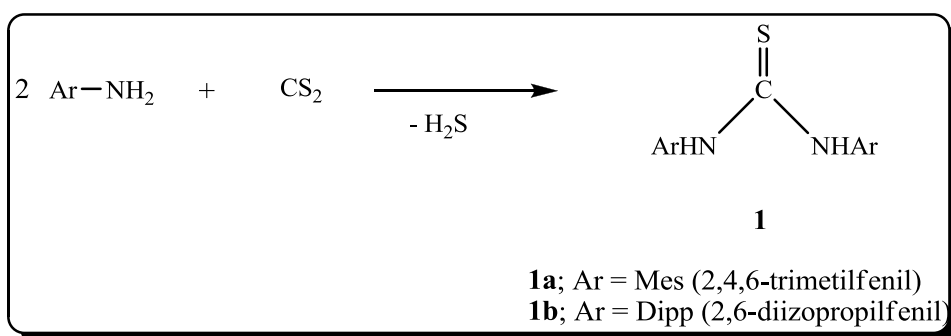
NMR spektrometresi olarak Varian Mercury VX-300, kimyasal kaymaların δ -değerleri ppm olarak ölçülmüş ve standart çözümler olarak da TMS (^{13}C ve ^1H NMR), $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (^{11}B NMR) ve CFCl_3 (^{19}F NMR) kullanılmıştır. IR spektrumları Nicolet 500 FT-IR spektrometresi ile ölçülmüştür. Bileşik **9a** ve **9b**'nin kütle spektrumları Bruker Microtof spektrometresi ile ölçülmüştür. Diğer bileşiklerin kütle spektrumları Swansea Üniversitesi İngiltere ulusal kütle spektrometre servisinde ölçülmüştür. Kristal ölçümünde Enraf Nonius Kappa CCD difraktometresi kullanılmıştır.

DFT hesaplamaları Amsterdam Density Functional (ADF) Package Software 2012 paket programı ile yapılmıştır. Hesaplamalarda Vosko-Wilk-Nusair lokal yoğunluk yaklaşımı Becke değişim (1988) ve Perdew'in (1986) kolerasyon düzeltme faktörü ile birlikte kullanılmıştır. Üçlü zeta temel seti ile birlikte polarizasyon fonksiyonları (TZP) için Slater tip (Snijder, vd.,1982) orbitaller kullanılmıştır. Bağ enerjilerinin hesaplamalarında Rosa vd. (1996) tarafından geliştirilen yöntem kullanılmıştır. ^{11}B NMR kimyasal kayma değerlerinin hesaplanmasında ADF paket programında bulunan NMR hesaplama programı kullanılmıştır. Kimyasal kayma değerlerinin hesaplanmasında referans olarak $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$ ($\delta = 0$ ppm) kullanılmıştır. Optimize edilen kompleksler ile ilgili hesaplamaların detayları ekler bölümünde verilmiştir.

3.1. Deneysel Çalışmalar

3.1.1. SC(NHAr)₂ Türevlerinin Sentezi

250 mL'lik bir balona Ar-NH₂ (110 mmol), NEt₃ (110 mmol) ve 60 mL saf su konuldu. Bu karışımın üzerine CS₂ (53 mmol) oda sıcaklığında damla damla ilave edildi ve bir saat karıştırıldı. Daha sonra çözelti 90 °C'de bir gece geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan çözelti 100 ml CH₂Cl₂ ile ekstrakte edildi. Organik faz ayrılıp MgSO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Çözelti vakum pompası yarı yarıya azaltıldıktan sonra ürün -30 °C'de kristallendirildi (Findlater vd., 2008).



Şekil 3.1. SC(NHAr)₂'nin sentezi

3.1.1.1. SC(NHMe)₂'nin Sentezi (1a)

Verim: 10.7 g, % 64.9.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ = 2.19 (s, *o*-CH₃, 12H), 2.24 (s, *p*-CH₃, 6H), 2.30 (s, *p*-CH₃, 6H), 2.39 (s, *o*-CH₃, 12H), 6.45 (s, NH, 1H), 6.85 (s, C₆H₂, 2H), 7.00 (s, C₆H₂, 2H), 8.09 (s, NH, 1H)

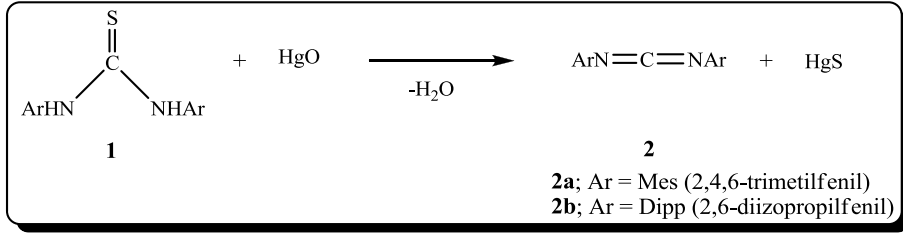
3.1.1.2. SC(NHDipp)₂'nin Sentezi (1b)

Verim: 15 g, % 71.4.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K) δ = 1.04 (d, 6.0 Hz, CHCH₃, 6H), 1.23 (d, 6.0 Hz, CHCH₃, 6H), 1.33 (d, 6.0 Hz, CHCH₃, 6H), 1.36 (d, 6.0 Hz, CHCH₃, 6H), 3.04 (sept, 6.0 Hz, CHCH₃, 2H), 3.37 (sept, 6.0 Hz, CHCH₃, 2H), 6.43 (s, NH, 1H), 7.12 (d, 9.0 Hz, C₆H₃, 4H), 7.32 (dd, 9.0 Hz, C₆H₃, 2H), 8.18 (s, NH, 1H)

3.1.2. ArNCNAr Türevlerinin Sentezi

250 mL'lik bir balona $SC(NHAr)_2$ (8 mmol), HgO (16 mmol), susuz $MgSO_4$ (19.2 mmol) ve toluen konularak bir gece geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına soğutulan çözelti süzüldü. Tüm çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. Kalan viskoz sıvı iki defa Et_2O 'de yıkanıp kurutulduktan sonra ürün açık sarı renkli katı olarak elde edildi (Findlater vd., 2008).



Şekil 3.2. ArNCNAr türevlerinin sentezi

3.1.2.1. MesNCNMes'in Sentezi (2a)

Verim: 1.48 g, % 66.7.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ = 2.25 (s, *p*- CH_3 , 6H), 2.26 (s, *o*- CH_3 , 12H), 6.85 (s, C_6H_2 , 4H).

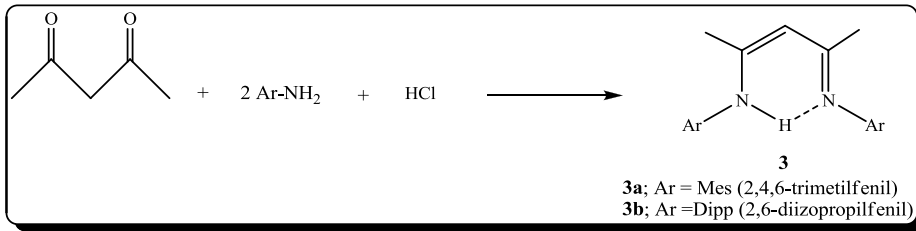
3.1.2.2. DippNCNDipp'in Sentezi (2b)

Verim: 2.07 g, % 71.4.

1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) δ = 1.38 (d, 6.0 Hz, $CHCH_3$, 24H), 3.61 (sept., 6.0 Hz, $CHCH_3$, 4H), 7.22 (d, 6.0 Hz, C_6H_3 , 4H), 7.35 (dd, 9.0 Hz, C_6H_3 , 2H).

3.1.3. Aril β -ketimin Türevlerinin Sentezi

1 L'lik bir balona Ar-NH₂ (107.7 mmol), asetilaseton (44.4 mmol) ve etanol (200 mL) konuldu. Bu karışımın üzerine derişik HCl (12 M, 7 mL, 84 mmol) ilave edildi. Daha sonra karışım üç gün geri soğutucu altında kaynatıldı ve balondaki tüm çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı hekzan (300 mL) içerisinde bir saat geri soğutucu altında kaynatıldı ve süzülerek çözeltilerden ayrıldı. Elde edilen katı, doygun sulu Na₂CO₃ çözeltilisinde çözümlenerek nötralleştirildi. Bu çözeltilinin üzerine CH₂Cl₂ (300 mL) eklendi ve süspansiyon berrak çözeltiliye dönünceye kadar karıştırıldı. Organik faz ayrılıp, MgSO₄ ile kurutulduktan sonra tüm çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı Ar-NH₂'nin aşırısını uzaklaştırmak için soğuk metanolla yıkandı ve kurutuldu (Stender vd.,2001; Webersky ve MacLauchlan, 2010).



Şekil 3.3. Aril β -ketimin türevlerinin sentezi

3.1.3.1. Mes β -ketiminin Sentezi (3a)

Verim: 7.47 g, % 50.8.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 1.70 (s, CH₃, 6 H), 2.13 (s, Mes-CH₃, 12H), 2.27 (s, CH₃, 6 H), 4.87 (s, CH, 1H), 6.87 (s, Mes-H, 6H), 12.17 (s, NH, 1H).

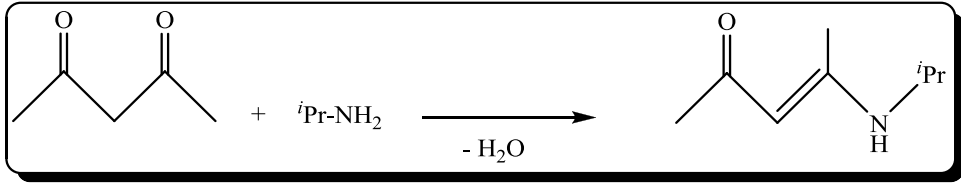
3.1.3.2. Dipp β -ketiminin Sentezi (3b)

Verim: 13.1 g, % 70.4.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 1.14 (d, 9.0 Hz, CHCH₃, 12H), 1.23 (d, 9.0 Hz, CHCH₃, 12H), 1.72 (s, CH₃, 6 H), 3.12 (sept, 6.0 Hz, CHCH₃, 4H), 4.88 (s, CH, 1H), 7.13 (m, Ph, 6H), 12.13 (s, NH, 1H).

3.1.4. ⁱPr-5-amino-2-pentenonun Sentezi (3c')

500 mL'lik bir balonda asetilaseton (0.25 mol) 100 mL CH₂Cl₂ içinde çözüldü ve 0 °C'ye soğutuldu. ⁱPr-NH₂ (0.25 mol) bu sıcaklıkta damla damla ilave edildi. Çözeltinin oda sıcaklığına ulaşmasına izin verildi. Reaksiyon sonucu oluşan su MgSO₄ ile kurutuldu. Tüm çözücü vakum ile uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan sarı viskoz madde vakum destilasyonu (60 °C, 100 mbar) ile saflaştırıldı. Ürün renksiz sıvı olarak elde edildi (Tian vd., 2006).



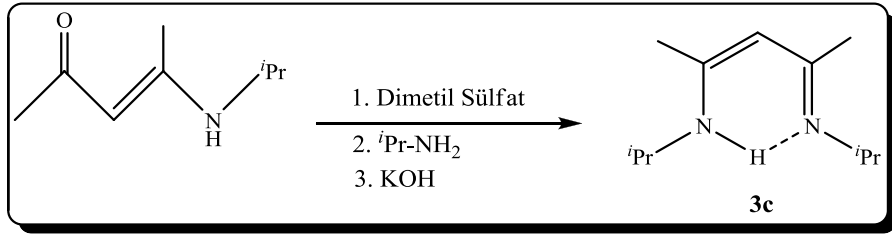
Şekil 3.4. ⁱPr-5-amino-2-pentenon'un sentezi

Verim: 22 g, % 62.9.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 1.16 (d, 6.0 Hz, CHCH₃, 6H), 1.88 (s, NCCH₃, 3H), 1.92 (s, OCCH₃, 3H), 3.65 (sept., 6.0 Hz, CHCH₃, 1H), 4.84 (s, CCH, 1H), 10.77 (s, NH, 1H).

3.1.5. ⁱPr β -ketiminin Sentezi (3c)

250 mL'lik bir balona ⁱPr-5-amino-2-pentenon (70 mmol) ve dimetil sülfat (70 mmol) konuldu. Çözelti oda sıcaklığında dört saat karıştırıldıktan sonra 0 °C'ye soğutuldu ve üzerine ⁱPr-NH₂ (2 M, 40 mL, 80 mmol) ilave edildi. Bir saat oda sıcaklığında karıştırılan çözeltideki tüm çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı iki kez pentanla yıkandı. Madde 100 mL sulu KOH (70 mmol), 70 mL pentan karışımında nötrleştirildi. Organik faz ayrıldı ve su fazı iki kez daha 70'er mL'lik pentanla ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirildi ve MgSO₄ ile kurutuldu. Tüm çözücünün vakum ile uzaklaştırılmasından sonra ürün sarı viskoz sıvı olarak elde edildi (Tian vd., 2006).

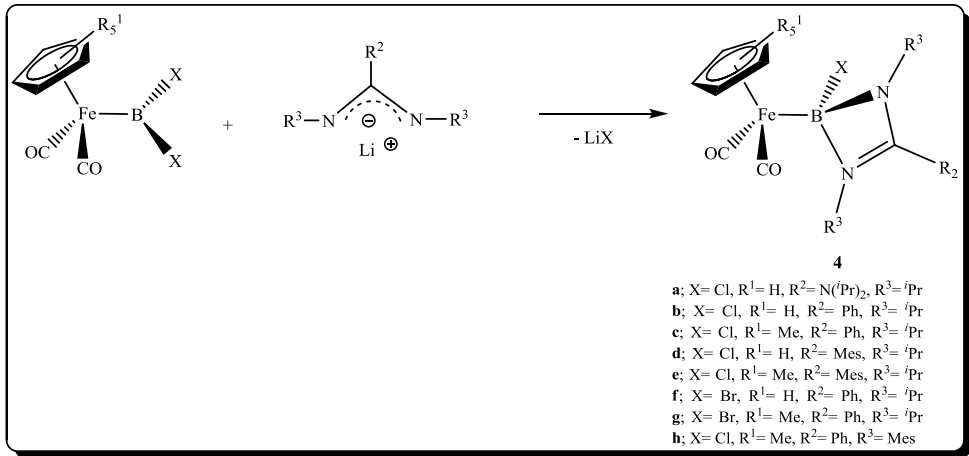
Şekil 3.5. *i*Pr β-ketiminin sentezi

Verim: 6.0 g, % 47.2.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 298 K): δ = 1.17 (d, 6.0 Hz, CHCH₃, 12H), 1.90 (s, NCCH₃, 6H), 3.65 (sept., 6.0 Hz, CHCH₃, 2H), 4.38 (s, CCH, 1H), 11.42 (s, NH, 1H).

3.1.6. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5^1)(\text{CO})_2]\text{BX}[\text{R}^2\text{C}(\text{NR}^3)_2]$ Türevi Komplekslerin Sentezi

100 mL'lik bir schlenkte $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5^1)(\text{CO})_2]$ 'nin (1 mmol) toluen (10 mL) çözeltisine $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de BX_3 (1 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında $(\text{C}_5\text{R}_5^1)(\text{CO})_2\text{FeBX}_2$ 'nin oluşması için dört saat karıştırıldı. Aynı 100 mL'lik schlenkte LiR (1 mmol) Et_2O 'daki (10 mL) çözeltisine oda sıcaklığında R^3NCNR^3 (1 mmol) eklendi ve $\text{Li}[(\text{R}^2\text{C}(\text{NR}^3)_2)]$ 'nin oluşması için iki saat karıştırıldı. $\text{Li}[(\text{R}^2\text{C}(\text{NR}^3)_2)]$ çözeltisinin bulunduğu schlenkteki çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı toluende (5 mL) çözüldü. Daha sonra $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulan $(\text{C}_5\text{R}_5^1)(\text{CO})_2\text{FeBX}_2$ çözeltisi, $\text{Li}[(\text{R}^2\text{C}(\text{NR}^3)_2)]$ çözeltisinin bulunduğu schlenke bir kanola yardımı ile aktarıldı. Çözeltinin sıcaklığı $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında tüm çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. Kalan katı madde soğuk hekzan ile ekstrakte edildi (Fırıncı, vd. 2013).



Şekil 3.6. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5^1)(\text{CO})_2]\text{BX}[\text{R}^2\text{C}(\text{NR}^3)_2]$ türevi komplekslerin sentezi

3.1.6.1. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[(^i\text{Pr})_2\text{NC}(^i\text{Pr})_2]$ (**4a**)

^{11}B NMR (96 MHz, C_6H_{14} , 298 K): $\delta = 16.0$.

3.1.6.2. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[\text{PhC}(^i\text{Pr})_2]$ (**4b**)

^{11}B NMR (96 MHz, C_6H_{14} , 298 K): $\delta = 16.5$.

3.1.6.3. [Fe(C₅Me₅)(CO)₂]BCl[PhC(N^{*i*}Pr)₂] (4c)

Ürün -30 °C’de hekzanda kristallendirildi. Verim: 130 mg, % 26.2.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 1.17 (d, 6.0 Hz, CHCH₃, 6H), 1.58 (d, 6 Hz, CHCH₃, 6H), 1.83 (s, C₅Me₅, 15H), 3.89 (sept., 6 Hz, NCH, 2H), 6.95-7.36 (m, Ph, 5H).

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 10.4 (C₅Me₅), 22.5 (CHCH₃), 24.0 (CHCH₃), 46.3 (CHCH₃), 95.2 (C₅Me₅), 127.8, 128.2, 128.9, 130.2 (Ar-C), 163.0 (NCN), 221.8 (CO).

¹¹B NMR (96MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 20.5.

IR (CH₂Cl₂, ν_{CO}/cm⁻¹): 1962, 1900.

HR-MS (EI): *m/z*: 466.1843, (C₂₄H₃₄BClFeN₂O)⁺ için hesaplanan= 466.1846 [(M-CO)⁺].

3.1.6.4. [Fe(C₅H₅)(CO)₂]BCl[MesC(N^{*i*}Pr)₂] (4d)

¹¹B NMR (96 MHz, C₆H₁₄, 298 K): δ = 20.2.

3.1.6.5. [Fe(C₅Me₅)(CO)₂]BCl[MesC(N^{*i*}Pr)₂] (4e)

¹¹B NMR (96 MHz., C₆H₁₄, 298 K): δ = 21.8.

3.1.6.6. [Fe(C₅H₅)(CO)₂]BBr[PhC(N^{*i*}Pr)₂] (4f)

¹¹B NMR (96 MHz, C₆H₁₄, 298 K): δ = 14.7.

3.1.6.7. [Fe(C₅Me₅)(CO)₂]BBr[PhC(N^{*i*}Pr)₂] (4g)

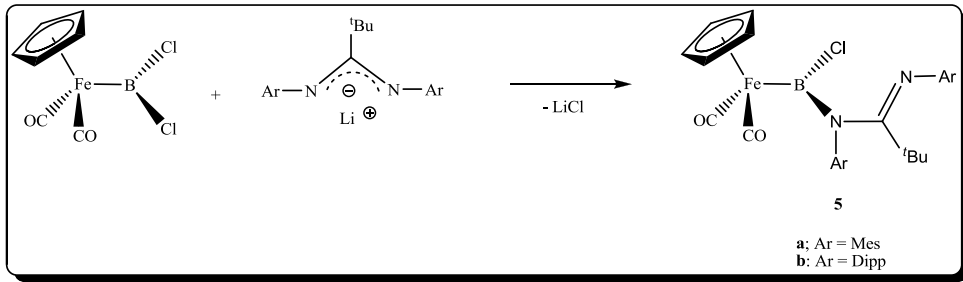
¹¹B NMR (96 MHz, C₆H₁₄, 298 K): δ = 16.4.

3.1.6.8. [Fe(C₅Me₅)(CO)₂]BCl[PhC(NMes)₂] (4h)

¹¹B NMR (96 MHz, C₆H₁₄, 298 K): δ = 28.8.

3.1.7. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[\text{}^t\text{BuC}(\text{NAr})_2]$ Türevi Komplekslerin Sentezi

100 mL'lik bir schlenkte $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ 'nin (1 mmol) toluende (10 mL) çözeltisine $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de BCl_3 (1 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeBCl}_2$ 'nin oluşması için dört saat karıştırıldı. Aynı 100 mL'lik schlenkte ArNCNAr 'ın (1 mmol) Et_2O 'daki (10 mL) çözeltisine $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de $\text{}^t\text{BuLi}$ (1 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığına ulaşan çözelti $\text{Li}[\text{}^t\text{BuC}(\text{NAr})_2]$ 'nin oluşması için iki saat karıştırıldı. $\text{Li}[\text{}^t\text{BuC}(\text{NAr})_2]$ 'nin bulunduğu schlenkteki çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. Elde edilen katı toluende (5 mL) çözüldü. Daha sonra $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutulan $(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeCl}_2$ çözeltisi, $\text{Li}[\text{}^t\text{BuC}(\text{NAr})_2]$ çözeltisinin bulunduğu schlenke bir kanola yardımı ile aktarıldı. Çözeltinin sıcaklığı $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaştığında tüm çözücü vakum ile uzaklaştırıldı. Kalan katı madde soğuk hekzan ile ekstrakte edildi.



Şekil 3.7. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[\text{}^t\text{BuC}(\text{NAr})_2]$ türevi komplekslerin sentezi

3.1.7.1. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[\text{}^t\text{BuC}(\text{NMes})_2]$ (5a)

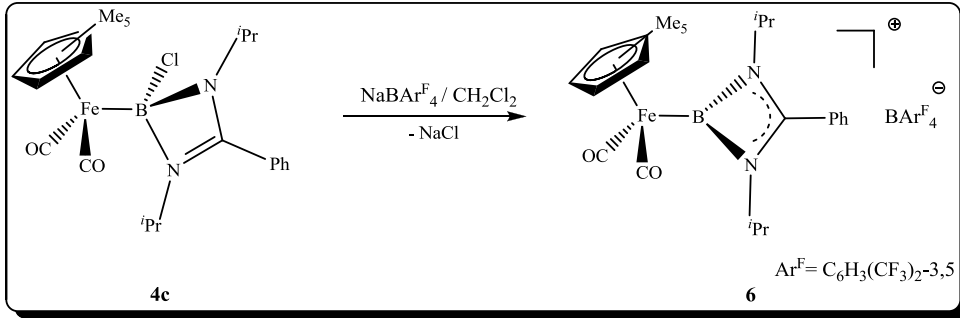
^{11}B NMR (96 MHz, C_6H_{14} , 298 K): $\delta = 60.4$ (br.).

3.1.7.2. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[\text{}^t\text{BuC}(\text{NDipp})_2]$ (5b)

^{11}B NMR (96 MHz, C_6H_{14} , 298 K): $\delta = 57.9$ (br.).

3.1.8. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2]\text{B}[\text{PhC}(\text{N}^i\text{Pr})_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]'$ 'in Sentezi (6)

100 mL'lik bir schlenkte **4c** (70 mg, 0.14 mmol) ve $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$ (115 mg, 0.13 mmol) CH_2Cl_2 'de çözüldü. Çözelti iki saat karıştırıldıktan sonra oluşan NaCl süzülerek uzaklaştırıldı. Tüm çözücü vakum ile uzaklaştırıldıktan sonra ürün kahverengi katı olarak elde edildi (Fırıncı, vd., 2013).



Şekil 3.8. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2]\text{B}[\text{PhC}(\text{N}^i\text{Pr})_2][\text{BAr}^{\text{F}}_4]'$ 'in sentezi

Verim: 58 mg, % 31.1.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 1.25 (d, 4.5 Hz, CHCH_3 , 12H), 1.98 (s, C_5Me_5 , 15H), 3.75 (sept, 4.5 Hz, CHCH_3 , 2H), 7.44-7.83 (m, Ar-H, 5H), 7.56 (s, BAr^{F}_4 p-H, 4H), 7.73 (s, BAr^{F}_4 o-H, 8H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 9.1 (C_5Me_5), 22.3 (CHCH_3), 46.9 (CHCH_3), 97.3 (C_5Me_5), 116.7 (sept., 3.8 Hz, BAr^{F}_4 p-CH), 122.7, 123.8 (q, 271.5 Hz, BAr^{F}_4 CF_3), 126.3, 128.1 (q, 27.0 Hz, BAr^{F}_4 m-CH), 129.1, 134.0 (BAr^{F}_4 o-CH), 134.6, 160.7 (q, 50.0 Hz, BAr^{F}_4 ipso-C), 190.9 (NCN), 211.8 (CO).

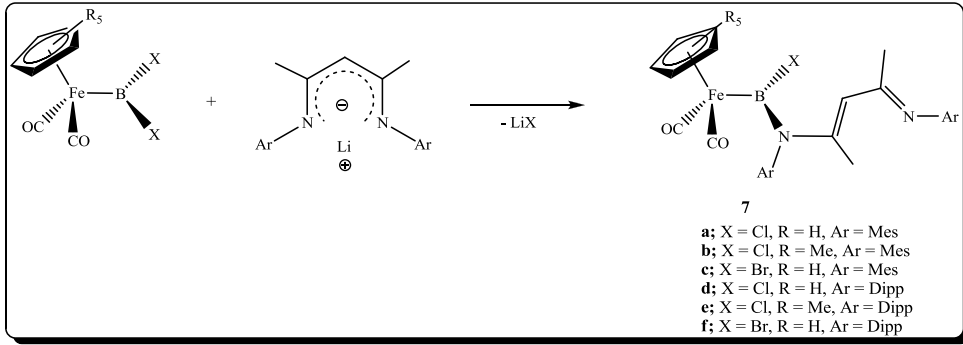
^{11}B NMR (96 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = -6.6 (BAr^{F}_4), 92.2 (br., FeB).

^{19}F NMR (282 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = - 62.89 (CF_3).

IR (CH_2Cl_2) $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$: 1997, 1940.

3.1.9. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2]\text{BX}[(\text{NArCMe})_2\text{CH}]$ Türevlerinin Sentezi

100 mL'lik schlenkte ArNacNacH 'ın (1 mmol) toluen (20 mL) çözeltisine -78°C 'de ${}^n\text{BuLi}$ (1.6 M'lık hekzan çözeltisi, 0.63 mL, 1 mmol) ilave edildi ve LiArNacNac 'ın oluşması için bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Ayrı 100 mL'lik bir schlenk içerisinde $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2]$ 'nin (1 mmol) toluen (10 mL) çözeltisine -78°C 'de BX_3 (1 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında $(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{FeBX}_2$ 'nin oluşması için dört saat karıştırıldı. -78°C 'de LiArNacNac çözeltisi, $(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{FeBX}_2$ çözeltisi üzerine bir kanola yardımı ile aktarıldı ve oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Daha sonra schlenkteki çözücünün tamamı vakum ile uzaklaştırıldı. Kalan katı madde pentan ile ekstrakte edildi (Fırıncı, vd., 2013).



Şekil 3.9. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2]\text{BX}[(\text{NArCMe})_2\text{CH}]$ türevlerinin sentezi

3.1.9.1. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[(\text{NMesCMe})_2\text{CH}]$ (7a)

Ürün -30°C 'de pentan içerisinde renksiz kristal olarak elde edildi. Verim: 120 mg, % 21.58.

${}^1\text{H}$ NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 1.66$ (s, Mes *p*- CH_3 , 3H), 2.08 (s, Mes *o*- CH_3 , 6H), 2.11 (s, CCH_3 , 3H), 2.13 (s, CCH_3 , 3H), 2.25 (s, Mes *p*- CH_3 , 3H), 2.38 (s, Mes *o*- CH_3 , 6H), 4.55 (s, C_5H_5 , 5H), 6.36 (s, CCHC , 1H), 6.82 (s, Ar-*H*, 2H), 6.88 (s, Ar-*H*, 2H).

${}^{13}\text{C}$ NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 18.5$ (CH_3), 19.6 (CH_3), 20.3 (CH_3), 20.9 (CH_3), 21.0 (CH_3), 22.7 (CH_3), 85.6 (C_5H_5), 94.4 (CCHC), 128.9, 130.0, 132.0, 133.6, 136.0, 136.2, 141.8, 142.4 (Ar-C), 150.1 (CN), 161.0 (C=N), 215.4 (CO).

^{11}B NMR (96 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 69.7$ (br.).

IR (CH_2Cl_2 , $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$): 2006, 1951.

HR-MS (EI): m/z : 528.1797, $(\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{BClFeN}_2\text{O})^+$ için hesaplanan = 528.1800 [(M-CO) $^+$].

3.1.9.2. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[(\text{NMesCMe})_2\text{CH}]$ (7b)

Ürün -30 °C'de pentan içerisinde renksiz kristal olarak elde edildi. Verim: 148 mg, % 23.61.

^1H NMR (300 MHz, C_6D_6 , 298 K) $\delta = 1.67$ (s, C_5Me_5 , 15H), 1.69 (s, Mes *p*- CH_3 , 3H) 2.09 (s, Mes *o*- CH_3 , 6H), 2.12 (s, CCH_3 , 3H), 2.24 (s, CCH_3 , 3H), 2.34 (s, Mes *p*- CH_3 , 3H), 2.44 (s, Mes *o*- CH_3 , 6H), 6.19 (s, CCHC , 1H), 6.82 (s, Ar-*H*, 2H), 6.87 (s, Ar-*H*, 2H).

^{13}C NMR (75 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 10.2$ (C_5Me_5), 18.4 (CH_3), 19.6 (CH_3), 19.8 (CH_3), 20.8 (CH_3), 21.0 (CH_3), 21.6 (CH_3), 96.6 (C_5Me_5), 125.2 (CCHC), 129.1, 129.9, 130.1, 131.5, 135.8, 136.1, 143.1, 147.8 (Ar-C), 151.4 (CN), 164.4 (C=N), 216.9 (CO).

^{11}B NMR (96 MHz, C_6D_6 , 298 K): $\delta = 73.3$ (br.).

IR (CH_2Cl_2 , $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$): 1988, 1930.

HR-MS (EI): m/z : 596.2627, $(\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{BClFeN}_2\text{O})^+$ için hesaplanan = 596.2626 [(M-CO) $^+$].

3.1.9.3. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{BBr}[(\text{NMesCMe})_2\text{CH}]$ (7c)

^{11}B NMR (96 MHz, C_5H_{12} , 298 K): $\delta = 62.0$ (br.).

3.1.9.4. [Fe(C₅H₅)(CO)₂]BCl[(NDippCMe)₂CH] (7d)

Ürün -30 °C’de pentan içerisinde renksiz kristal olarak elde edildi. Verim: 68 mg, % 10.38.

¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 1.18 (d, 6.0 Hz, CHCH₃, 12H), 1.28 (d, 6.0 Hz, CHCH₃, 6H), 1.42 (d, 6.0 Hz, CHCH₃, 6H), 1.66 (s, CCH₃, 3H), 2.06 (s, CCH₃, 3H), 2.92 (sept., 6.0 Hz, CHCH₃, 2H), 3.46 (sept., 6.0 Hz, CHCH₃, 2H), 4.51 (s, C₅H₅, 5H), 6.37 (s, CCHC, 1H), 7.10-7.15 (m, Ar-H, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 19.0 (CHCH₃), 21.7 (CHCH₃), 23.0 (CHCH₃), 23.7 (CHCH₃), 24.4 (CCH₃), 24.8 (CCH₃), 28.6 (CHCH₃), 29.1 (CHCH₃), 85.6 (C₅H₅), 123.4 (CCHC), 123.9, 124.8, 127.4, 129.5, 136.1, 141.8, 146.4, 147.2 (Ar-C), 152.1 (CN), 165.1(C=N), 215.2 (CO).

¹¹B NMR (96 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 62.9 (br.).

3.1.9.5. [Fe(C₅Me₅)(CO)₂]BCl[(NDippCMe)₂CH] (7e)

¹¹B NMR (96 MHz, C₅H₁₂, 298 K): δ = 59.1.

3.1.9.6. [Fe(C₅H₅)(CO)₂]BBr[(NDippCMe)₂CH] (7f)

Ürün -30 °C’de pentan içerisinde renksiz kristal olarak elde edildi. Verim: 47 mg, % 6.86.

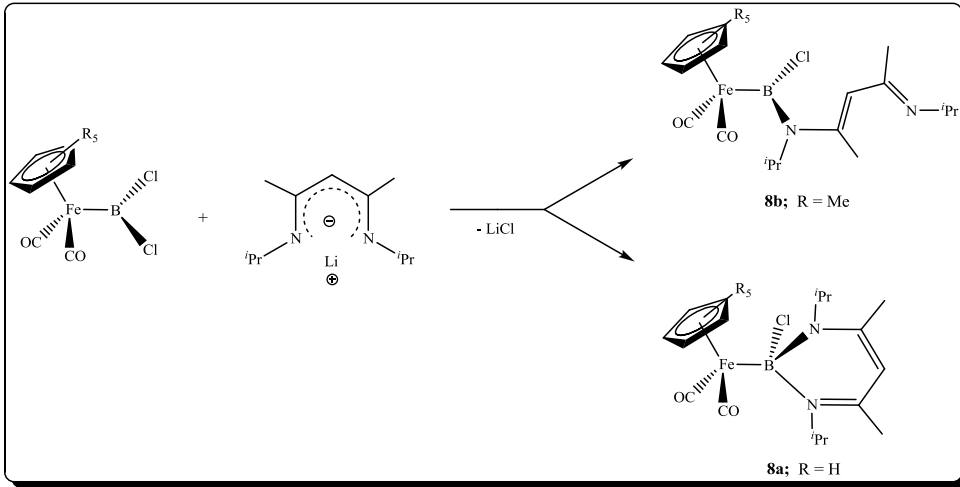
¹H NMR (300 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 1.16 (dd, 6.0 Hz, CHCH₃, 12H), 1.25 (d, 6.0 Hz, CHCH₃, 6H), 1.46 (d, 6.0 Hz, CHCH₃, 6H), 1.64 (s, CH₃, 3H), 2.06 (s, CH₃, 3H), 2.91 (sept., 6.0 Hz, CHCH₃, 2H), 3.45 (sept., 6.0 Hz, CHCH₃, 2H), 4.51 (s, C₅H₅, 5H), 6.36 (s, CCHC, 1H), 7.08-7.17 (m, Ar-H, 6H).

¹³C NMR (75 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 19.3 (CHCH₃), 21.8 (CHCH₃), 23.0 (CHCH₃), 23.7 (CHCH₃), 24.5 (CCH₃), 24.7 (CCH₃), 28.6 (CHCH₃), 29.2 (CHCH₃), 86.3 (C₅H₅), 123.4(CCHC), 124.0, 124.8, 128.2, 129.6, 136.1, 142.9, 146.3, 147.2 (Ar-C), 152.5 (CN), 165.0 (C=N), 215.2 (CO).

¹¹B NMR (96 MHz, C₆D₆, 298 K): δ = 66.8 (br.).

3.1.10. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[(\text{N}^i\text{PrCMe})_2\text{CH}]$ Türevlerinin Sentezi

100 mL'lik bir schlenk içerisinde $\text{Na}[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2]$ 'nin (1 mmol) toluen (10 mL) çözeltisine $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de BCl_3 (1 mmol) ilave edildi. Oda sıcaklığında $(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{FeBX}_2$ 'nin oluşması için dört saat karıştırıldı. Aynı 100 mL'lik schlenkte $\text{Li}^i\text{PrNaCNaC}$ 'in (1 mmol) toluen (10 mL) çözeltisi $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye soğutuldu ve $(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2\text{FeBCl}_2$ çözeltisi üzerine bir kanola ile yardımıyla aktarıldı. Çözelti bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra schlenkteki çözücünün tamamı vakum ile uzaklaştırıldı. Kalan katı madde pentan ile ekstrakte edildi.



Şekil 3.10. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[(\text{N}^i\text{PrCMe})_2\text{CH}]$ türevlerinin sentezi

3.1.10.1. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[(\text{N}^i\text{PrCMe})_2\text{CH}]$ (**8a**)

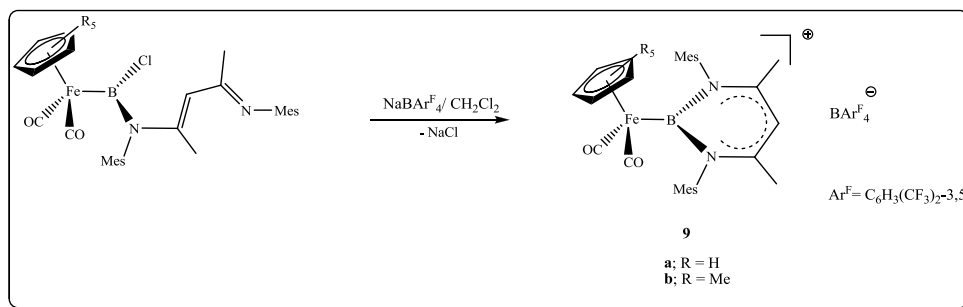
^{11}B NMR (96 MHz, C_5H_{12} , 298 K): $\delta = 23.2$.

3.1.10.2. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{CO})_2]\text{BCl}[(\text{N}^i\text{PrCMe})_2\text{CH}]$ (**8b**)

^{11}B NMR (96 MHz, C_5H_{12} , 298 K): $\delta = 56.3$ (br.).

3.1.11. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2]\text{B}[(\text{NMesCMe})_2\text{CH}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ Türevlerinin Sentezi

100 mL'lik bir schlenkte **7** (0.090 mmol) ve $\text{NaBAr}^{\text{F}}_4$ (0.083 mmol) CH_2Cl_2 'de çözüldü. Çözelti iki saat karıştırıldıktan sonra oluşan NaCl süzülerek uzaklaştırıldı. Kalan çözeltinin tamamı vakum ile uzaklaştırıldı (Fırıncı, vd., 2013).



Şekil 3.11. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{R}_5)(\text{CO})_2]\text{B}[(\text{MesNCMe})_2\text{CH}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ türevlerinin sentezi

3.1.11.1. $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]\text{B}[(\text{NMesCMe})_2\text{CH}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]$ (**9a**)

Ürün kahverengi katı olarak elde edildi. Verim: 85 mg, % 68.2.

^1H NMR (300 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 1.93 (s, Mes *p*- CH_3 , 6H), 1.96 (s, Mes *o*- CH_3 , 12H), 2.28 (s, CCH_3 , 6H), 4.43 (s, C_5H_5 , 5H), 6.69 (s, CCHC , 1H), 7.01 (s, Ar-H, 4H), 7.40 (s, BAr^{F}_4 *p*-H, 4H), 7.64 (s, BAr^{F}_4 *o*-H, 8H).

^{13}C NMR (75 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = 17.7 (Mes- CH_3), 20.0 (Mes- CH_3), 22.5 (CCH_3), 83.8 (C_5H_5), 112.2 (CCHC), 116.7 (sept., 4.5 Hz, BAr^{F}_4 *p*-CH), 123.8 (q, 271.5 Hz, BAr^{F}_4 CF_3), 128.1 (q, 30.8 Hz, BAr^{F}_4 *m*-CH), 130.0, 130.1, 132.4 (Ar-C), 134.0 (BAr^{F}_4 *o*-CH), 139.4 (Ar-CN), 160.8 (q, 50.3 Hz, BAr^{F}_4 *ipso*-C), 168.3 (CH_3CN), 211.9 (CO).

^{11}B NMR (96 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = - 6.6 (BAr^{F}_4), 62.2 (br., FeB).

^{19}F NMR (282 MHz, CD_2Cl_2 , 298 K): δ = -64.80.

IR (CH_2Cl_2 , $\nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$): 2018, 1967.

MS (EI): m/z : 521.2059, $(\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{BFeN}_2\text{O}_2)^+$ için hesaplanan= 521.2063 $[(\text{M}^+)]$.

3.1.11.2. [Fe(C₅Me₅)(CO)₂]B[(NMesCMe)₂CH][BAr^f₄] sentezi (9b)

Ürün açık turuncu renkli katı olarak elde edildi. Verim: 150 mg, % 64.7.

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 1.46 (s, C₅Me₅, 15 H), 1.90 (s, Mes *p*-CH₃, 6H), 2.04 (s, Mes *o*-CH₃, 12H), 2.37 (s, CCH₃, 6H), 6.68 (s, CCHC, 1H), 7.09 (s, Ar-H, 4H), 7.57 (s, BAr^f₄ *p*-H, 4H), 7.73 (s, BAr^f₄ *o*-H, 8H).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = 10.1 (C₅Me₅), 19.9 (Mes-CH₃), 21.0 (Mes-CH₃), 24.1 (CCH₃), 97.0 (C₅Me₅), 112.2 (CCHC), 117.8 (sept., 3.8 Hz, BAr^f₄ *p*-CH), 124.9 (q, 270.8 Hz, BAr^f₄ CF₃), 129.1(q, 31.5 Hz, BAr^f₄ *m*-CH), 130.0, 130.3, 134.2 (Ar-C), 135.1 (BAr^f₄ *o*-CH), 140.0 (Ar-CN), 162.0 (q, 50.3 Hz, BAr^f₄ *ipso*-C), 168.9 (CH₃CN), 212.6 (CO).

¹¹B NMR (96 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -6.6 (BAr^f₄), 61.0 (br., FeB).

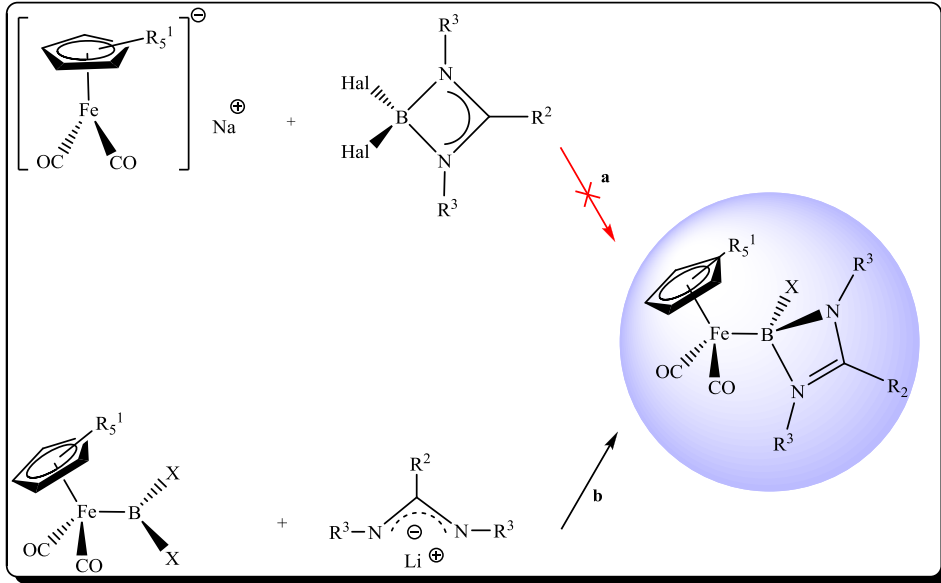
¹⁹F NMR (282 MHz, CD₂Cl₂, 298 K): δ = -62.87.

IR (CH₂Cl₂, ν_{CO}/cm⁻¹): 1994, 1942.

MS (EI): *m/z*: 591.2823, (C₃₀H₃₄BFeN₂O₂)⁺ için hesaplanan= 591.2847 [(M⁺)].

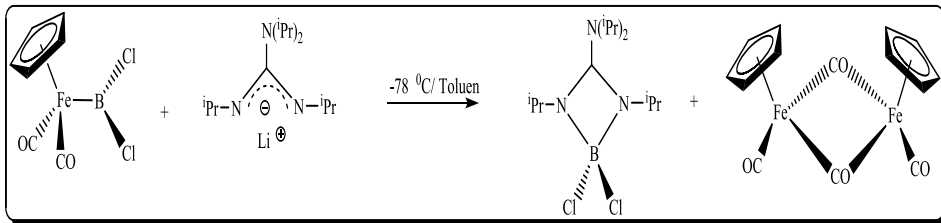
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

Metal boril kompleksleri, anyonik metal tuzları ile halojen boranlar arasındaki tuz ayrılma reaksiyonları ile elde edilmektedir (Şekil 2.12). Pierce vd. (2007) bu sentez yöntemini kullanarak dört üyeli N-heterosiklik bor içeren metal komplekslerini elde etmeyi denemiştir. Fakat yapılan çalışmaların sonunda hedeflenen bileşik sentezlenememiştir (Şekil 4.1.a).



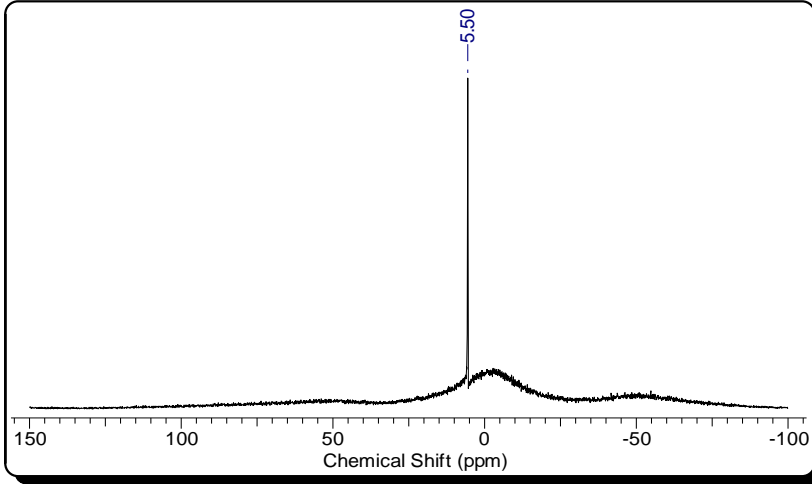
Şekil 4.1. Dört üyeli N-heterosiklik bor içeren metal kompleksinin sentezi

Tez kapsamında Pierce vd.'nin hedeflediği komplekse, dihaloboril kompleksleri ve amidinat/guadinat anyonları kullanılarak ulaşılabilecek yeni bir sentez yöntemi geliştirildi (Şekil 4.1.b). $C_5H_5(CO)_2FeBrCl_2$ ve guadinat anyonu toluen içerisinde $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de reaksiyona sokuldu (Şekil 4.2).

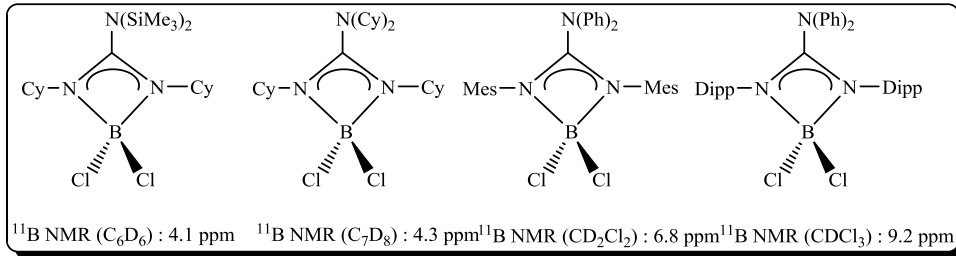


Şekil 4.2. $C_5H_5(CO)_2FeBrCl_2$ ve guadinat anyonu arasındaki reaksiyon

Bir gece oda sıcaklığında karıştırılan çözeltiden alınan ^{11}B NMR spektrumunda 5.5 ppm'de pik görülmektedir (Şekil 4.3). Bu değer hedef kompleksten daha çok Şekil 4.4'deki guadinatodihaloboran türevlerinin kimyasal kayma değerine uygundur (Findlater vd, 2008; Pierce vd., 2007).

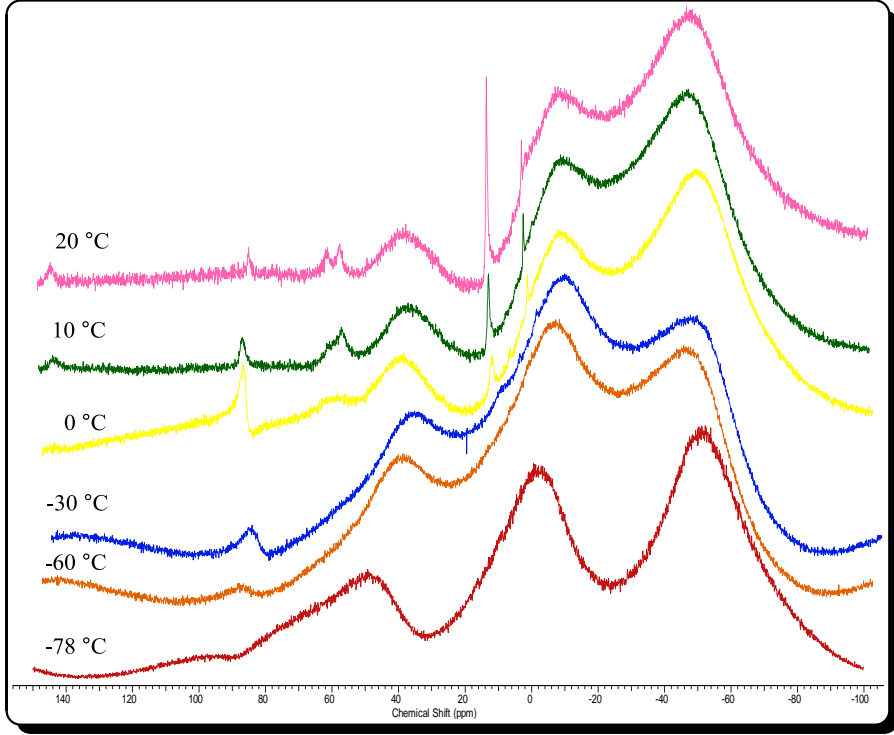


Şekil 4.3. $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeBCl}_2$ ve guadinat anyonu arasındaki reaksiyona ait ^{11}B NMR spektrumu



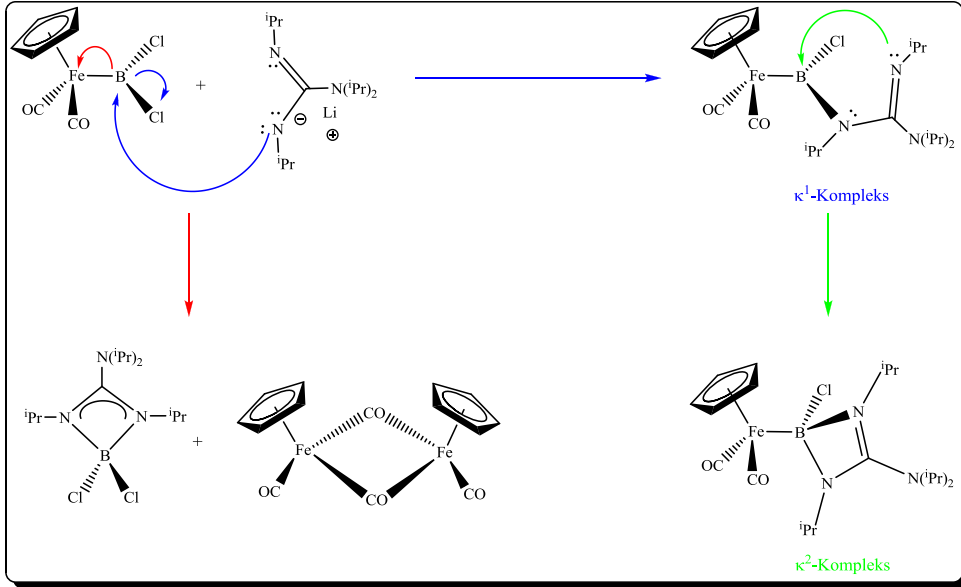
Şekil 4.4. Literatürdeki bazı guadinatodihaloboranlara ait bor atomlarının kimyasal kayma değerleri

Spektroskopik veriler reaksiyonun $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 'de başlatılıp oda sıcaklığında sonlandırıldığında enerjice uygun ürünün hedeflenen kompleks olmadığını göstermiştir. Hedeflenen kompleksin hangi sıcaklık aralığında oluştuğunu belirlemek amacıyla sıcaklık taramalı ^{11}B NMR ölçümü yapılmış ve ölçümler sonucunda hedeflenen kompleksin $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ile $0\text{ }^\circ\text{C}$ arasında oluşmaya başladığı belirlenmiştir (Şekil 4.5). Bu verilere dayanarak $[\text{FeC}_5\text{R}^1_5(\text{CO})_2]\text{BX}[(\text{R}^3)_2\text{NC}(\text{NR}^2)_2]$ tipi komplekslerin sentezi için reaksiyonun $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de sonlandırılmasına karar verilmiştir.



Şekil 4.5. $[\text{FeC}_5\text{R}^1_5(\text{CO})_2]\text{BX}[(\text{R}^3)_2\text{NC}(\text{NR}^2)_2]$ türevlerinin oluşumunu gösteren çeşitli sıcaklıklardaki ^{11}B NMR spektrumu

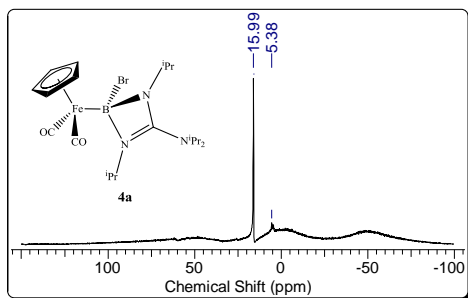
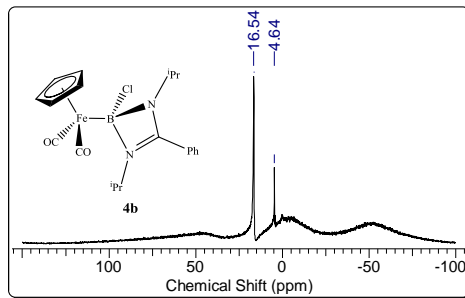
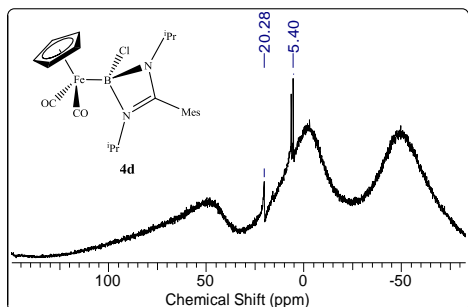
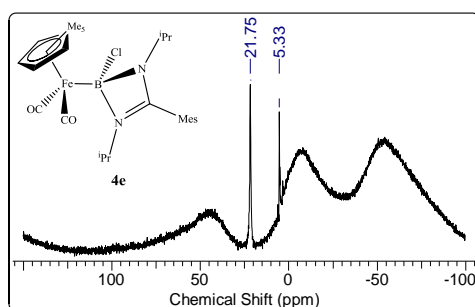
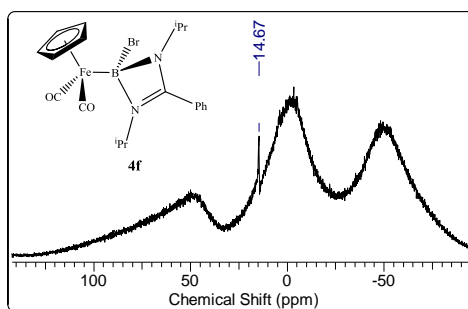
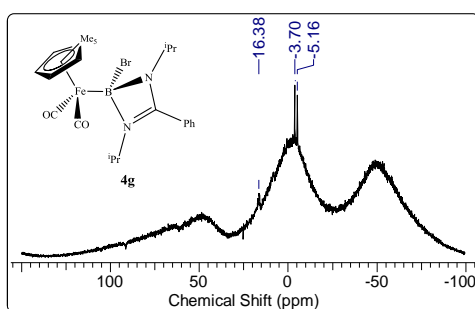
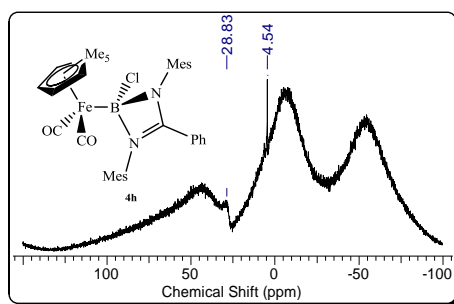
Sıcaklık taramalı ^{11}B NMR spektrumu incelendiğinde 85 ppm civarlarındaki başlangıç kompleksine $(\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeBCl}_2)$ ait pikin azalmasıyla birlikte 60 ppm'de ve 16 ppm'de yeni pikler ortaya çıkmaktadır. Bu kimyasal kayma değerleri sırasıyla ligandın bor atomuna κ^1 ve κ^2 bağlandığı durumdaki değerlerle uyumludur. Ayrıca guadinat anyonun dihaloboril kompleksine bağlanma mekanizmasının Şekil 4.6'da gösterildiği gibi anyonun bor atomuna ilk adımda κ^1 , daha sonra κ^2 olarak bağlandığı ^{11}B NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir.

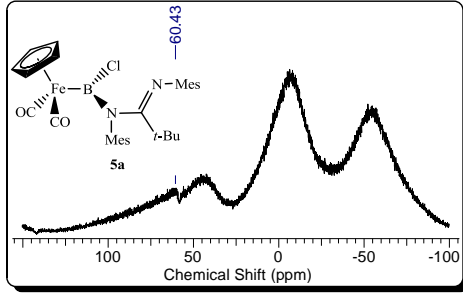
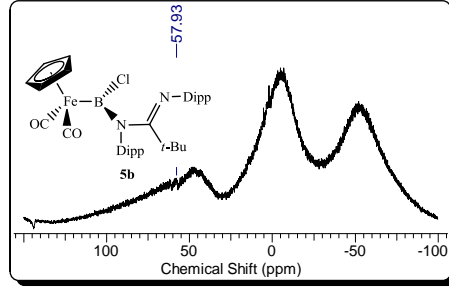


Şekil 4.6. κ^1 ve κ^2 komplekslerin oluşum mekanizması

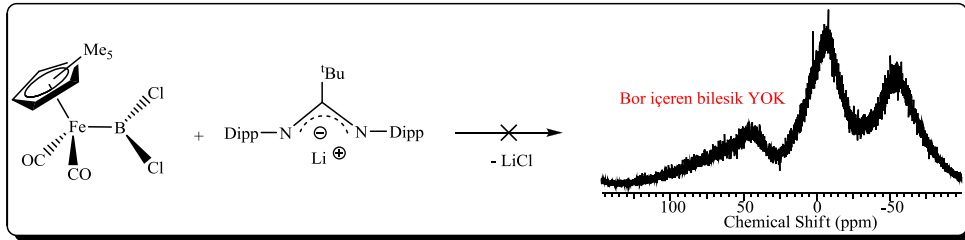
Yukarıdaki bilgiler ışığında dört üyeli boril ligandı içeren komplekslerin en üst seviyede verimle elde edilebilmeleri için deneylerde sıcaklık aralığı olarak $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ve $-30\text{ }^\circ\text{C}$ kullanılmıştır. Sıcaklık taramalı ^{11}B NMR spektrumunda guadinatdihaloboran türevlerinin $-30\text{ }^\circ\text{C}$ civarlarında oluşmaya başladığı görülmektedir. Bu nedenle yan ürün olarak guadinatodihaloboran türevlerinin oluşumunu en az seviyede tutabilmek için reaksiyon sıcaklığının $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 'yi geçmemesine dikkat edilmiştir. Buna rağmen bazı dört üyeli türevlerinin ^{11}B NMR spektrumlarında yan ürünlerin de oluştuğu görülmektedir.

Dört üyeli bor içeren demir komplekslerinin sentezine yönelik bir seri çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalarda ortak sorun demir ile bor atomu arasındaki bağın, dimerik demir kompleksi vererek kopmaya eğimli olmasından kaynaklanmaktadır (Şekil 4.6). Guadinatboran ligandı içeren **4a** ve **4b**'nin ^{11}B NMR spektrumunda 16.0 ve 16.5 ppm'de görülen pikler dört koordine bor atomlarının kimyasal kayma değerleri ile örtüşmektedir. **4a** ve **4h** kadar hemen hemen tüm komplekslerin ^{11}B NMR spektrumlarında 0 ppm yakınlarında yan ürün olarak diholamidinato veya guadintoboranların oluştuğu görülmektedir. Yan ürün oluşumu reaksiyon sıcaklığı, sübsütitüent ve metal tuzunun büyüklüğü gibi farklı parametrelere bağlıdır. Ayrıca bu parametreler amidinat türevlerinin bor atomuna tek dişli ya da çift dişli bağlanması üzerinde de etkilidir.

Şekil 4.7. **4a**'nin ^{11}B NMR spektrumuŞekil 4.8. **4b**'nin ^{11}B NMR spektrumuŞekil 4.9. **4d**'nin ^{11}B NMR spektrumuŞekil 4.10. **4e**'nin ^{11}B NMR spektrumuŞekil 4.11. **4f**'nin ^{11}B NMR spektrumuŞekil 4.12. **4g**'nin ^{11}B NMR spektrumuŞekil 4.13. **4h**'in ^{11}B NMR spektrumu

Şekil 4.14. **5a**'nın ^{11}B NMR spektrumuŞekil 4.15. **5b**'nin ^{11}B NMR spektrumu

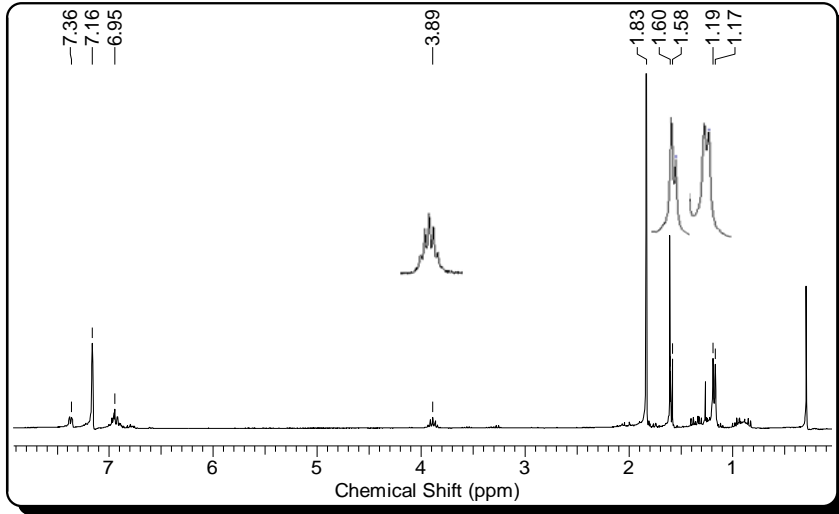
5a ve **5b**'nin ^{11}B NMR spektrumları amidinat karbonuna tersiyel bütül gibi hacimli bir grup bağlandığında sterik büyüklüğün amidinatın bor atomuna çift dişli olarak bağlanmasına izin vermediğini açıkça göstermektedir. 60 ppm civarındaki kimyasal kayma değerleri komplekslerdeki bor atomlarının üç koordine olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu değerler daha sonraki bölümlerde incelenecek olan bor atomuna tek dişli bağlanan β -diketimin komplekslerinin kimyasal kayma değerleri ile de örtüşmektedir. Sterik büyüklüğün etkisi aşağıdaki reaksiyonun incelenmesi ile daha açık olarak anlaşılmaktadır. Dikloroboril metal kompleksinin sterik hacmin artırılması ile zaten sterik hacmi büyük amidinat lityum tuzunun reaksiyonu sonrası istenen ürünlerin elde edilemediği reaksiyona ait ^{11}B NMR spektrumu ile belirlenmiştir (Şekil 4.16)



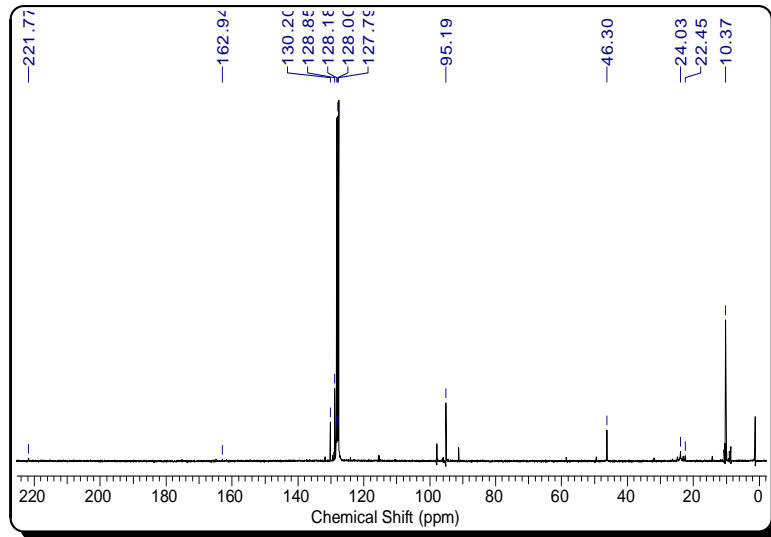
Şekil 4.16. Demir boril kompleksi ile hacimli amidinatın reaksiyonu

Kompleks **4c**'nin yapısal aydınlatılması IR, NMR, MS ve X-ışını kırınım spektroskopileri kullanılarak yapılmıştır. **4c**'deki dört üyeli N-heterosiklik boran ligandında bulunan izopropil gruplarının metil protonları 1.17 ppm ve 1.58 ppm'de dublet, izopropil grubundaki -NCH'nin ise 3.89 ppm'de septet olarak rezonansa gelmiştir. Siklopentadien halkasına bağlı metil protonları 1.83 ppm'de, fenil halkasının protonlarının ise 6.95-7.36 ppm aralığında pik vermiştir. ^{13}C NMR spektrumunda izopropil grubunun metilleri 22.5 ppm ile 24.0 ppm'de, izopropilin CH karbonları 46.3 ppm'de ve siklopentadiene bağlı metillere ise 10.4

ppm'de pik vermiştir. Ayrıca siklopentadien halkasının karbon atomları 95.2 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fenil halkasına ait karbon atomları 127-130 ppm arasında dört adet pik vermiştir. Amidinat gövdesindeki karbon atomu 163 ppm'de, demir atomuna bağlı karbonil gruplarının karbon atomları da 221.8 ppm'de rezonansa gelmiştir.

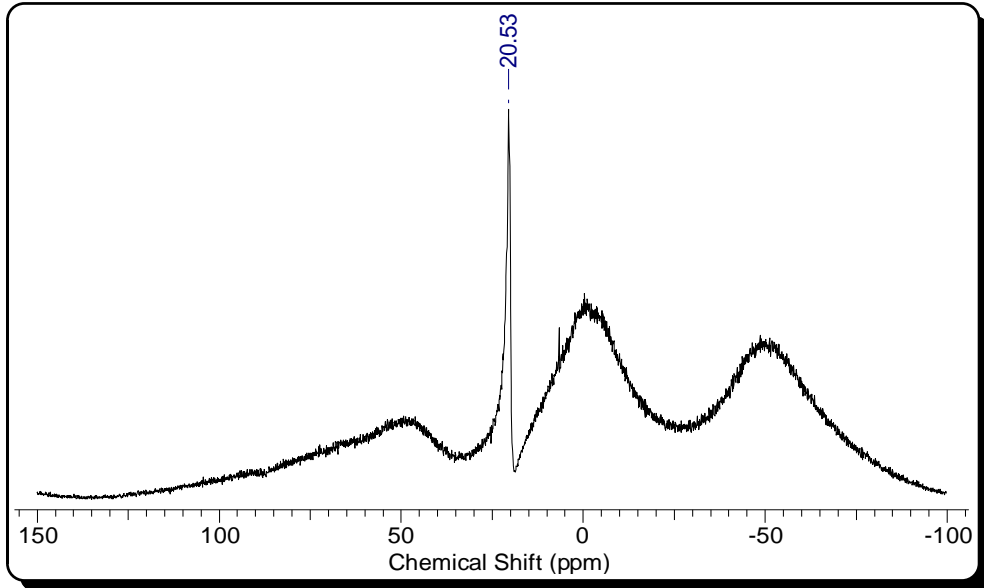


Şekil 4.17. **4c'**'nin ^1H NMR spektrumu

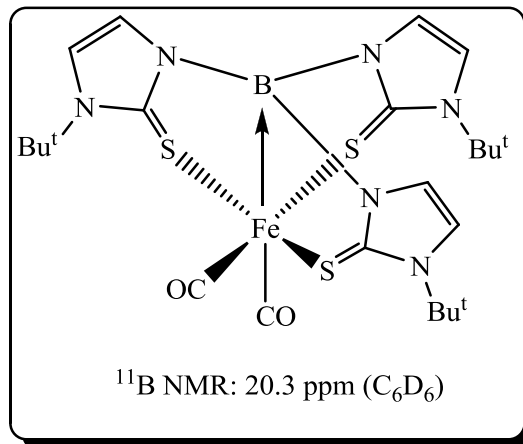


Şekil 4.18. **4c'**'nin ^{13}C NMR spektrumu

4c'deki bor atomunun 20.5 ppm'de rezonansa geldiği ^{11}B NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Şekil 4.20'de görülen demir boran kompleksindeki bor atomunun kimyasal kayma değeri 20.3 ppm'dir (Figuroa vd., 2006). Bu değer **4c**'nin sahip olduğu kimyasal kayma değerinin literetürdeki dört koordineli bor kompleksleri ile uyumlu olduğunu göstermektedir.

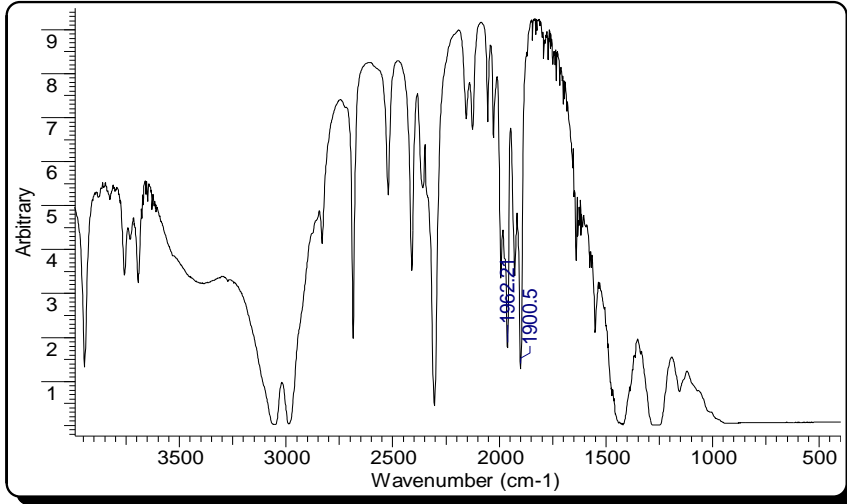


Şekil 4.19. **4c**'nin ^{11}B NMR spektrumu

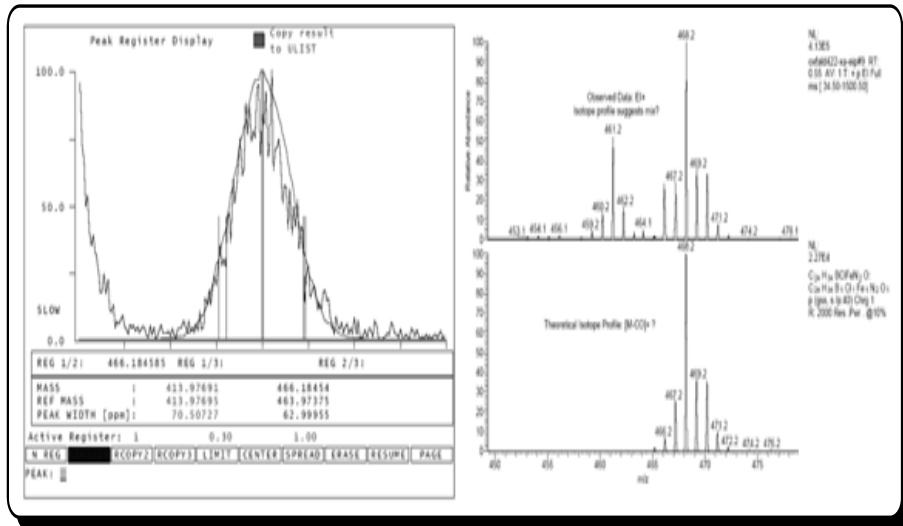


Şekil 4.20. Dört koordineli bor atomu içeren demir kompleksi

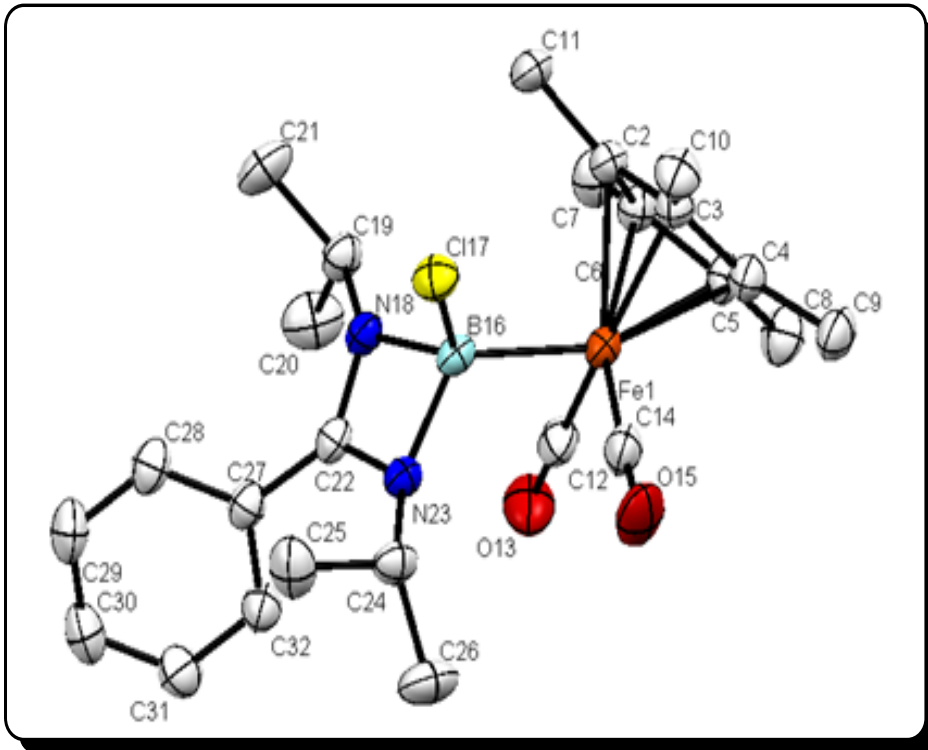
4c'nin CH_2Cl_2 içerisinde alınan FT-IR spektrumunda yapıdaki karbonil gruplarına ait gerilme pikleri 1962 ve 1900 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bileşiğe ait HR-MS spektrumundan yapıdaki bir karbonil grubunun ayrılması ile elde edilen $(\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{BCl}^{54}\text{FeN}_2\text{O})^+$ iyonu için hesaplanan teorik değere uygun olarak, 466.1843 değeri bulunmuştur.



Şekil 4.21. **4c**'nin FT-IR spektrumu



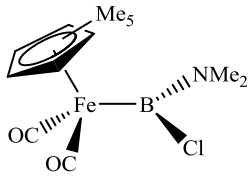
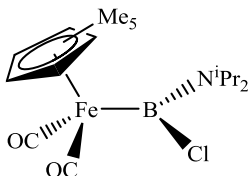
Şekil 4.22. **4c**'nin HR-MS spektrumu



Şekil 4.23. **4c**'nin ORTEP diyagramı

4c'nin kristalinin monoklinik, P21/n uzay grubunda olduğu X-ışını kırınım spektroskopisi ile belirlenmiştir. Demir atomu ile bor atomu arasındaki bağ uzunluğu 2.118 Å'dur. Çizelge 4.1'de gösterilen komplekslerdeki Fe-B uzunlukları dikkate alındığında **4c**'deki bağın uzun olduğu görülmektedir. **4c**'deki ikinci donör atomun bora bağlanmasından dolayı Fe-B bağının örnek gösterilen moleküllerden uzun olması normaldir. Örneğin Şekil 4.20'de gösterilen dört koordineli boran kompleksinde Fe-B bağının uzunluğu 2.106 Å'dur (Figuroa vd., 2006). Kompleksteki B-Cl arasındaki bağ uzunluğu 1.882 Å'dur. Bu değer aşağıda örnek gösterilen komplekslerdeki değerlerden uzun olması yine yapıdaki ikinci donör atomun bulunmasının bir etkisidir.

Çizelge 4.1. Bazı demir aminoboril komplekslerinin seçilmiş bağ uzunlukları

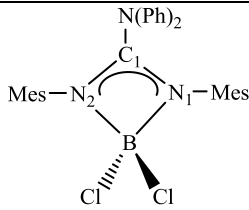
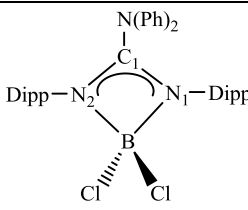
	Fe-B (Å)	B-Cl (Å)	Kaynak
	2.027	1.834	Braunschweig vd., 1998.
	2.054	1.841	Aldridge ve Kays, 2007.

4c'deki dört üyeli halkadaki B16-N23 bağının uzunluğu 1.590 Å, B16-N18 bağının uzunluğu 1.599 Å'dur. Bu değerler B-N arasında sigma bağının bulunduğunu ortaya koymaktadır (Findlater vd, 2008). C19-N18 ve C24-N24 atomları arasındaki σ bağlarının uzunlukları sırasıyla 1.470 Å ve 1.468 Å'dur. C=N bağının uzunluğu 1.200-1.290 Å arasında olduğu bilinmektedir (Findlater vd, 2008). Bu bilgiler bağ uzunlukları 1.336 Å ve 1.327 Å olan C22-N23 ve C22-N16 bağlarının σ bağlarına göre kısa, π bağlarına göre de uzun olduğunu göstermektedir. Bu bağ uzunluğu değeri N18-C22-N23 atomları arasındaki iki elektronun rezonans halinde bulunduğunu göstermektedir. Çizelge 4.2'deki seçilmiş bağ açıları incelendiğinde Fe1-B16-Cl117 ve Fe1-B16-N23 bağ açılarındaki büyük sapma kompleksteki bor atomunun bozulmuş tetrahedral geometriye sahip olduğu göstermektedir. Literatürde amidinat veya guadinat boranların geçiş metal atomuna bağlı olduğu kompleksler bulunmamasından dolayı dört üyeli N-heterosiklik ligandın bağ uzunluğu ve bağ dereceleri guadinatodihaloboranlar ile karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.3'deki değerler (Findlater vd., 2008) ile kompleksteki dört üyeli halkanın sahip olduğu değerlerin örtüştüğü görülmektedir.

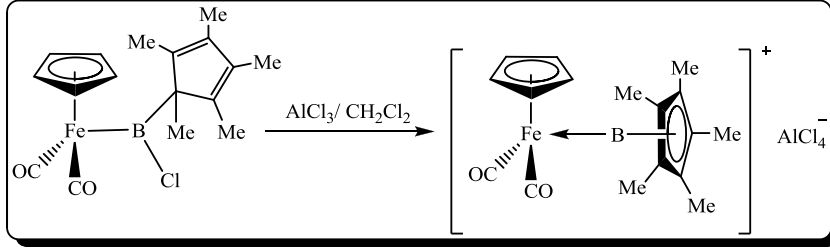
Çizelge 4.2. **4c**'nin seçilmiş bağ uzunlukları ve bağ dereceleri

	Å		°
Fe1-B16	2.118	Fe1-B16-Cl17	114.82
B16-N18	1.599	Fe1-B16-N18	119.88
B16-N23	1.590	Fe1-B16-N23	119.04
B16-Cl17	1.882	N18-B16-N23	80.81
C22-N18	1.327	N18-B16-Cl17	110.66
C22-N23	1.336	N18-C22-N23	101.84

Çizelge 4.3. Guadinatodikloroboron bileşiklerinin seçilmiş bağ uzunlukları

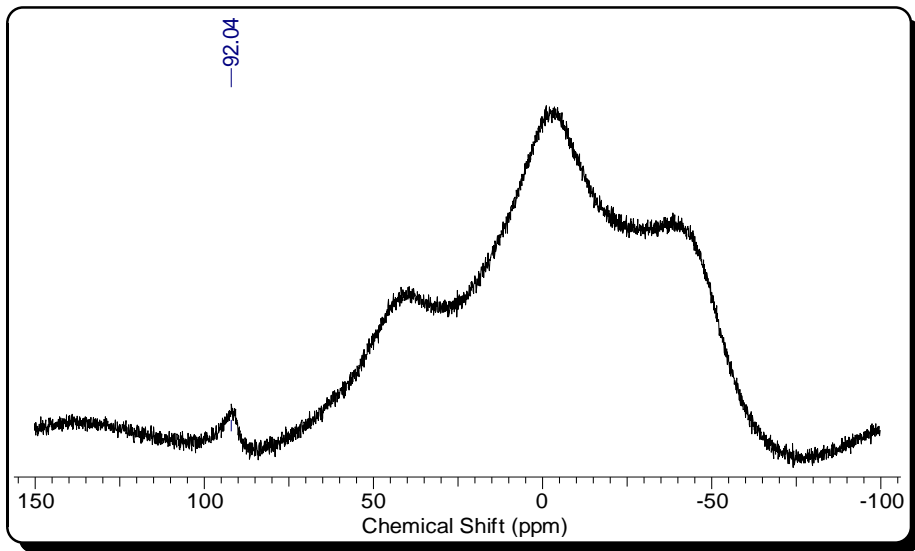
		
N1-C1 (Å)	1.346	1.346
N2-C1 (Å)	1.353	1.360
N1-B1 (Å)	1.559	1.578
N2-B1 (Å)	1.566	1.570

Dört üyeli N-heterosiklik boril ligandı içeren metal kompleksinin sentezlenmesi için **4c**'nin en uygun çıkış kompleksi olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmanın hedeflerinden biri **4c**'deki klor atomunun uygun halojenür uzaklaştırma reaktifleri ile uzaklaştırılarak katyonik aminoboril kompleksinin sentezlenmesidir. Literatürde AlCl_3 kullanılarak benzer komplekslerden halojen atomunun uzaklaştırıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Şekil 4.24) (Vidovic vd., 2006; 2009).

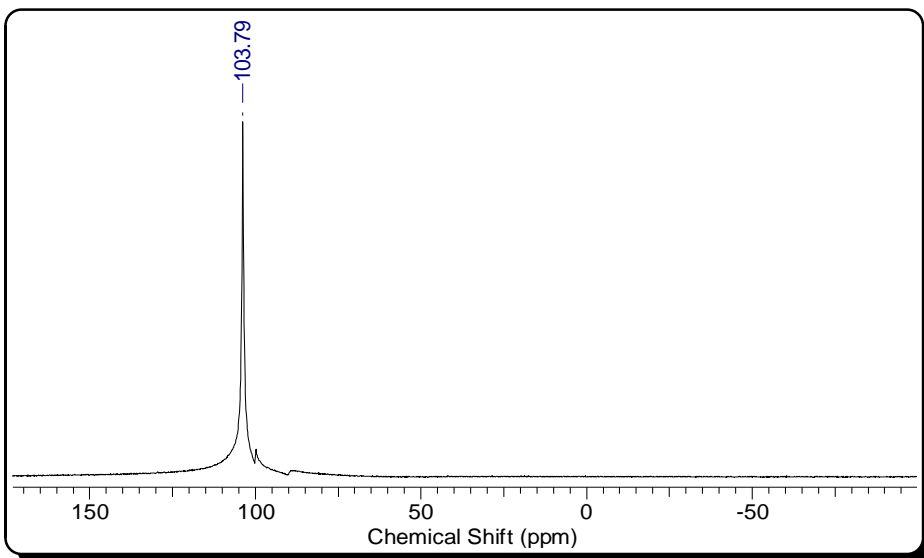


Şekil 4.24. AlCl_3 ile klor atomunun uzaklaştırılmasıyla katyonik demir borilen kompleksinin sentezi

Şekil 4.24’de gösterilen çalışmadan esinlenerek ilk olarak **4c** ile AlCl_3 arasındaki reaksiyon incelenmiştir. Reaksiyona ait ^{11}B NMR incelendiğinde 92.0 ppm’de yayvan bir pik görülmektedir (Şekil 4.25). Bu kimyasal kayma değeri başlangıç kompleksinin bor atomuna göre oldukça düşük alanda bulunmaktadır. **4c**’deki klor atomunun ayrılmasından sonra bor atomu üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasından dolayı bor atomunun kimyasal kayma değerinin önemli ölçüde düşük alan kayması hedeflenen katyonik kompleksin oluştuğunu gösteren önemli bir bulgudur. Ayrıca komplekse ait ^{27}Al NMR’ında (Şekil 4.26) görülen 103.8 ppm’deki pik Şekil 4.24’de gösterilen kompleksteki terakloroalüminat için verilen 103.4 ppm değeri ile birebir örtüşmektedir (Her iki örneğinde NMR’ları CD_2Cl_2 içinde alınmıştır). Bor atomu için bulunan kimyasal kayma değerinin tahmin edilen değerden bir miktar düşük alanda çıkmasından dolayı kompleksdeki bor atomunun kimyasal kayma değeri DFT ile hesaplanmıştır. Elde edilen verilerin doğruluğunun yüksek olması için **4c**’nin cif dosyaları programa input dosya olarak yüklenmiş ve katyonik kompleksin geometrik optimizasyonu yapılmıştır. DFT programının içinde bulunan NMR programı kullanılarak kimyasal kayma değerleri hesaplanmıştır. Kimyasal kayma değerlerinin hesaplanması için referans olarak $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ ($\delta = 0$ ppm) kullanılmıştır. Çizelge 4.4’de görüldüğü gibi hesaplanan değerler ile deneysel olarak bulunan değerler örtüşmektedir.



Şekil 4.25. **4c** ile AlCl_3 arasındaki reaksiyonun ^{11}B NMR spektrumu



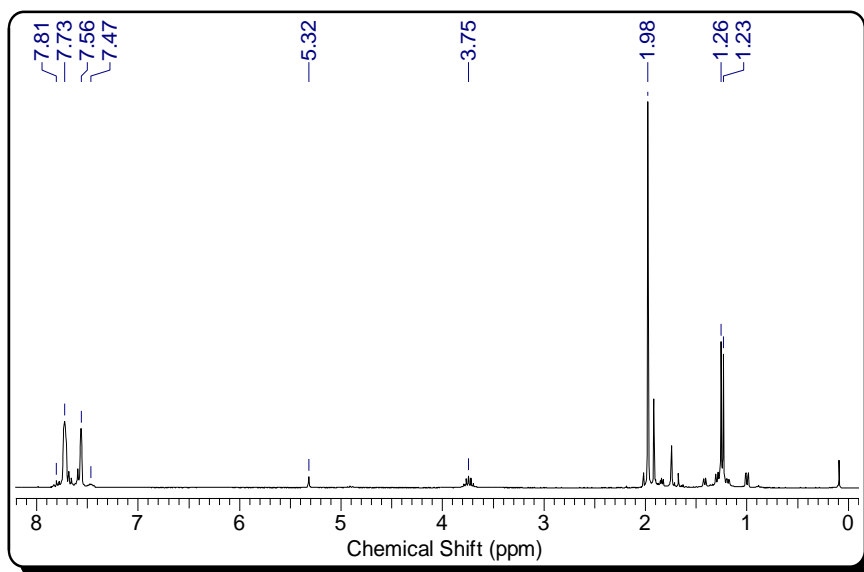
Şekil 4.26. **4c** ile AlCl_3 arasındaki reaksiyonun ^{27}Al NMR spektrumu

Karşıt anyonu AlCl_4^- olan katyonik kompleksin izole edilememesinden dolayı yine literatürde halojen uzaklaştırmada yaygın olarak kullanılan NaBAR_4^f ile aynı reaksiyon tekrarlanmıştır. Karşıt anyonu BAR_4^f gibi sterik açıdan büyötmek kristal elde edilmesi ve kompleks kararlılığını arttırabilecek önemli bir faktördür. Deneysel çalışmalar sonucunda karşıt anyonu BAR_4^f olan katyonik kompleks saf olarak izole edilmiştir.

Çizelge 4.4. **4c** ile **6**'nın DFT ve deneysel olarak bulunan ^{11}B NMR değerleri

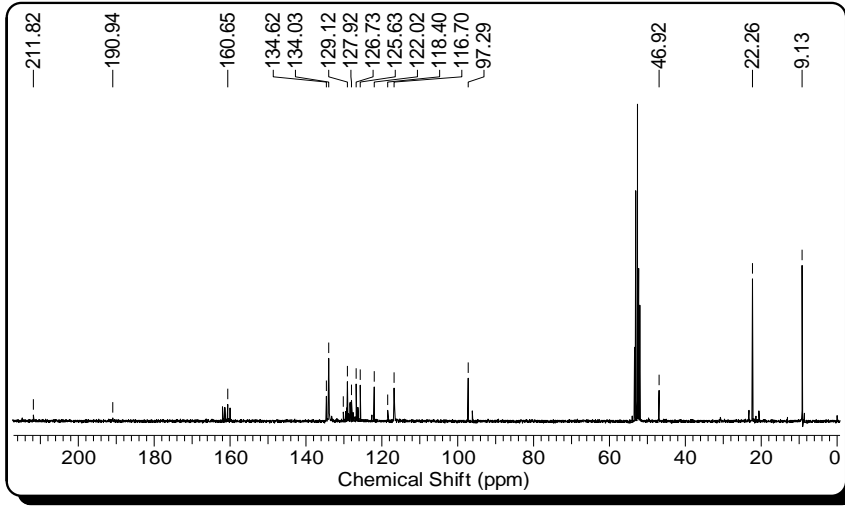
	Deneysel olarak bulunan ^{11}B NMR değeri (ppm)	DFT ile hesaplanan ^{11}B NMR değeri (ppm)
4c	20.5	22.0
6	92.2	91.3

6'nın ^1H NMR spektrumunda izopropil gruplarının metil protonları 1.25 ppm'de, CH protonları 3.75 ppm'de, fenil halkasındaki aromatik protonlar ise 7.44-7.83 ppm'de rezonansa gelmiştir. Siklopentadiene bağlı metil protonları 1.98 ppm'de pik vermiştir. BAr_4^{F} 'in aromatik halkasındaki orto ve para protonlar sırasıyla 7.73 ve 7.56 ppm'de rezonansa gelmiştir.

Şekil 4.27. **6**'nın ^1H NMR spektrumu

4c'deki bor atomuna bağlı klor atomu dört üyeli N-heterosiklik halkadaki izopropil gruplarının kimyasal çevrelerinin farklılaşmasına neden olmuştur. Bu sonuç **4c**'nin ^1H NMR spektrumunda (1.17 ppm ve 1.57 ppm) açıkça görülmektedir. Kompleks **6**'da olduğu gibi klor atomun kompleksten uzaklaşması ile dört üyeli halkada simetri olmalıdır. **6**'nın ^1H NMR spektrumunda izopropil gruplarının metil (1.25 ppm) ve metin (3.75 ppm) protonlarına ait birer pik görülmesi her iki izopropil grubunun kimyasal çevrelerinin aynı olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca ^1H NMR spektrumunda aromatik alanda BAr_4^{F} 'a ait

piklerin bulunması hedeflenen katyonik kompleksin varlığını gösteren önemli bir başka bulgudur. **6**'nın ^{13}C NMR spektrumunda izopropil gruplarının metil karbonları 22.3 ppm'de, izopropil CH karbon atomları 47.0 ppm'de rezonansa gelmiştir. Amidinat gövdesindeki CN karbonu 191 ppm'de pik vermiştir. Siklopentadien grubunun karbon atomları 97.3 ppm'de, siklopentadiene bağlı metil karbonları ise 9.1 ppm'de rezonansa gelmiştir. Fenil halkasının aromatik karbon atomları 122.7, 126.3, 129.1 ve 134.6 ppm'de pik vermiştir. Karbonil gruplarının karbon atomları 211.8 ppm'de rezonansa gelmiştir. BAr^{F_4} 'ın ipso karbon atomları 160.8 ppm'de, orto karbon atomları 134.0 ppm'de, meta karbon atomları 128.1 ppm'de, para karbon atomları 116.7 ppm'de, CF_3 karbon atomları ise 123.8 ppm'de pik vermiştir. BAr^{F_4} için bulunan bu değerler literatürdeki benzer komplekslerdeki değerlerle örtüşmektedir (Çizelge 4.6).



Şekil 4.28. **6**'nın ^{13}C NMR spektrumu

Çizelge 4.5'de **4c** ve **6**'daki bazı karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri bu bileşiklerin farklı çözüçülerde buldukları göz önünde bulundurularak karşılaştırılmıştır.

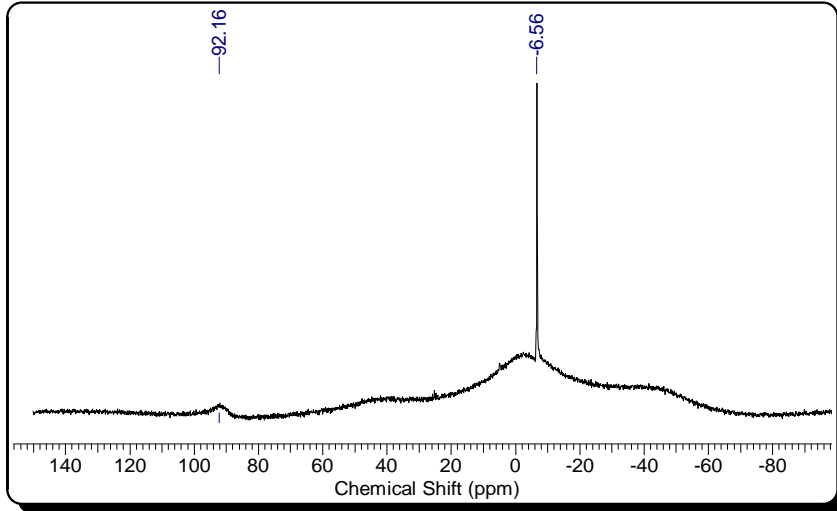
Çizelge 4.5. **4c** ile **6**'nın seçilen karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri

	NCN (ppm)	CO (ppm)	C_3Me_5 (ppm)
4c (C_6D_6)	163.0	221.8	95.2
6 (CD_2Cl_2)	190.9	211.8	97.3

Çizelge 4.6. Benzer komplekslerdeki BAr^{F}_4 'ın ^{13}C ve ^{19}F NMR değerleri

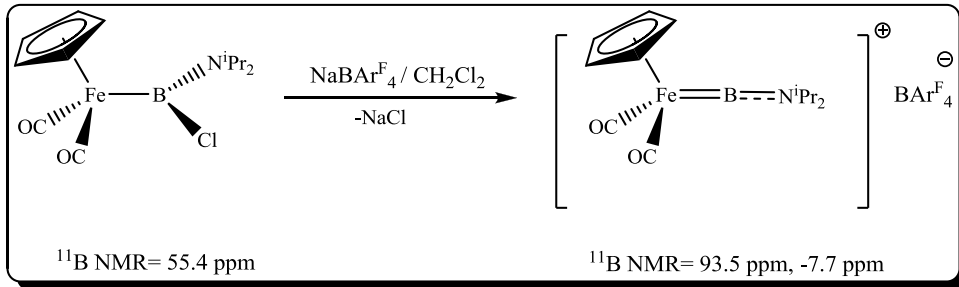
Kompleks	$[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeBN}(\text{Pr})_2]^+$	$[(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{FeBN}(\text{Cy})_2]^+$
$\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-CH-p}$ (ppm)	117.6	116.7
$\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-CF}_3$ (ppm)	124.6 (q, $j_{\text{CF}}= 272$ Hz)	123.8 (q, $j_{\text{CF}}= 272$ Hz)
$\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-CH-m}$ (ppm)	128.8 (q, $j_{\text{CF}}= 34$ Hz)	128.0 (q, $j_{\text{CF}}= 31$ Hz)
$\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-CH-o}$ (ppm)	134.8	134.0
$\text{BAr}^{\text{F}}_4\text{-C}_{\text{ipso}}$ (ppm)	161.8 (q, $j_{\text{CF}}= 49$ Hz)	161.0 (q, $j_{\text{CF}}= 50$ Hz)
^{19}F NMR (ppm)	-62.6	-62.7
Referans	Kays vd., 2005	Aldridge vd., 2006

Çizelge 4.5'de görüldüğü gibi **4c**'den klor atomunun uzaklaştırması ile dört üyeli halkadaki bor atomunun elektron eksikliği hem halkadaki atomlar hem de demir atomu tarafından giderilmiştir. Dört üyeli halkadaki elektronlar bora doğru yöneldiği için gövde karbonu üzerindeki elektron yoğunluğu azaldığından dolayı daha düşük alanda rezonansa gelmiştir. Demir atomunun elektronlarının da bor atomuna doğru yönelmesinden dolayı karbonil grupları ile geri bağlanma isteği azaldığı için karbonil karbonları üzerindeki elektron yoğunluğu artmış ve daha yüksek alanda rezonansa gelmiştir. **4c** ve **6**'nın farklı dötero çözümlerinde NMR'larının alındığı göz önüne alındığında siklopentadien karbon atomlarının rezonans yerlerinin önemli bir değişiklik göstermemesi kıyaslanan karbon atomlarındaki değişimin çözücü etkisinden kaynaklanmadığını göstermektedir. Yapıdaki üç bağlı bor atomunun 92.2 ppm'de, BAr^{F}_4 'daki dört bağlı bor atomunun da - 6.6 ppm'de pik verdiği ^{11}B NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Bu değerler DFT ile hesaplanan kimyasal kayma değerleri örtüşmektedir (Çizelge 4.4).



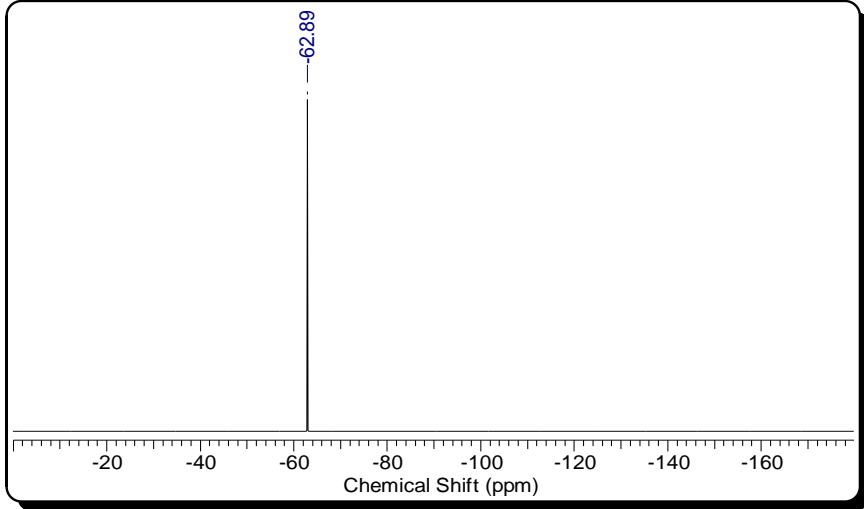
Şekil 4.29. **6**'nın ^{11}B NMR spektrumu

Genel olarak katyonik borilen komplekslerinde bor atomunun kimyasal kayma değeri öncül komplekse göre düşük alana kaymaktadır. Kays vd. (2005) tarafından sentezlenen demir borilen kompleksine ait bor atomlarının kimyasal kayma değerleri incelendiğinde katyonik komplesteki bor atomu öncül komplesteki bor atomuna göre yaklaşık 40 ppm düşük alana kaydığı görülmektedir (Şekil 4.30). Benzer fark **6** (92.1 ppm) ve **4c** (20.5 ppm) arasında da bulunmaktadır. Bor atomuna ait kimyasal kayma değerindeki bu fark klor atomunun kompleksten uzaklaştığını kanıtlamaktadır.



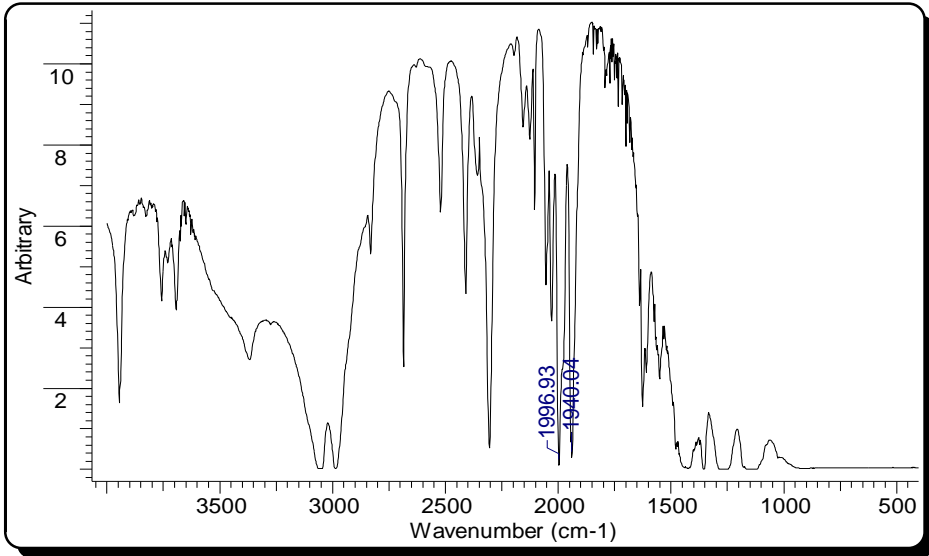
Şekil 4.30. Kays vd. (2005) tarafından sentezlenen katyonik demir borilen kompleksi

Karşıt anyon BAR_4^{\ominus} 'daki flor atomlarının -62.89 ppm'de rezonansa geldiği ^{19}F NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Bu değer literatürde karşıt anyonu BAR_4^{\ominus} olan demir borilen kompleksleri ile uyumludur (Çizelge 4.6).



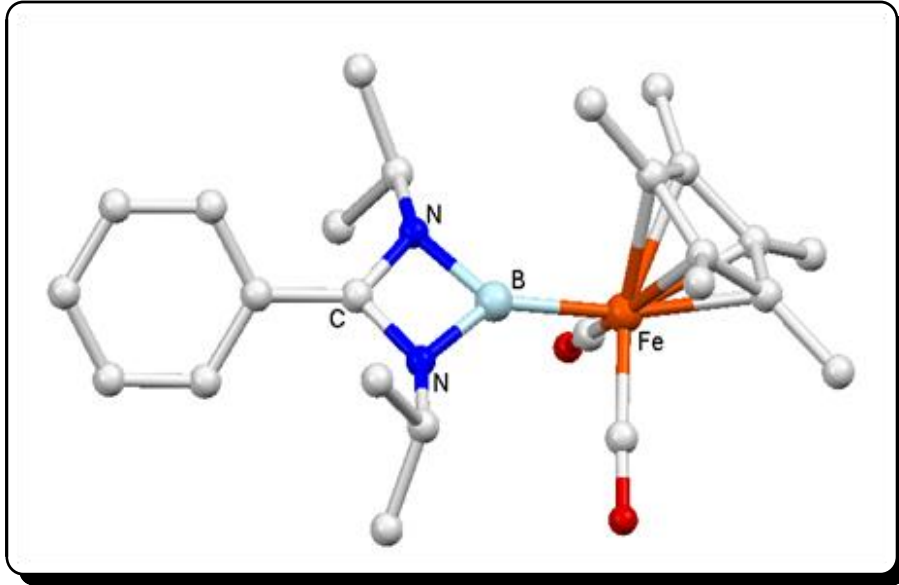
Şekil 4.31. **6**'nın ^{19}F NMR spektrumu

6'nın CH_2Cl_2 içerisinde alınan FT-IR spektrumunda yapıdaki karbonil gruplarına ait gerilme pikleri 1997 ve 1940 cm^{-1} 'de görülmektedir. Özellikle karbonil içeren demir aminokloroboril komplekslerinden katyonik borilen komplekslerine geçişlerde demir atomunun bor atomu ile geri bağlanma yapmasından dolayı karbonil bağlarının titreşim frekansları yükselmektedir.



Şekil 4.32. **6**'nın FT-IR spektrumu

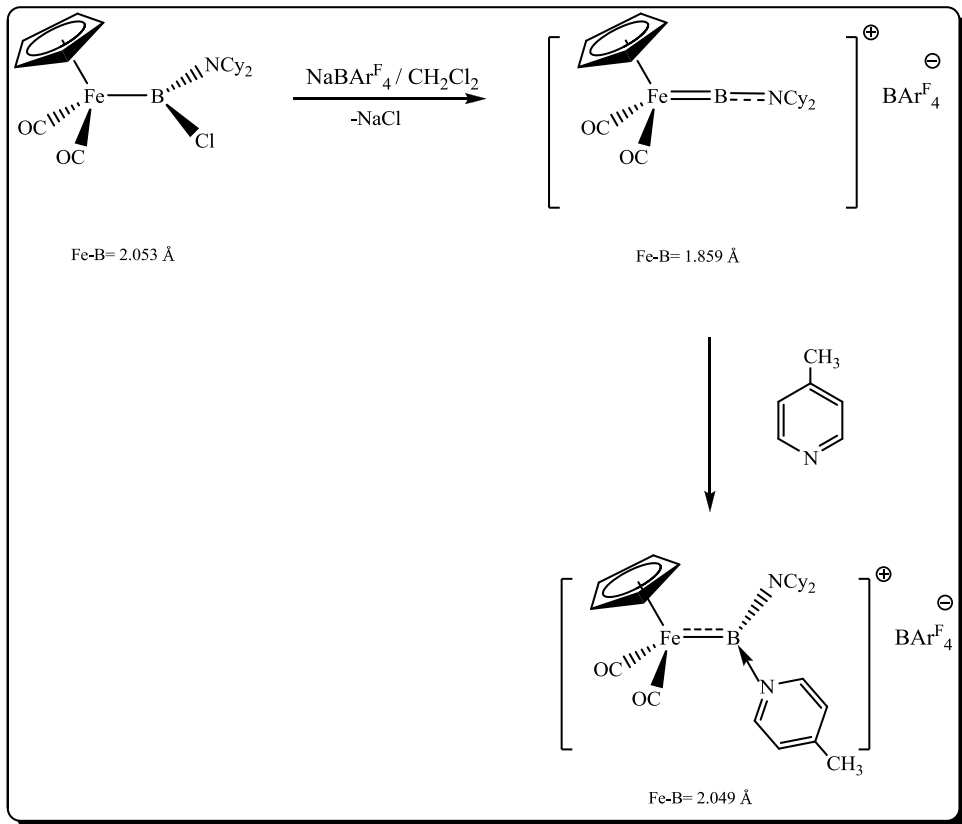
Şekil 4.30'daki öncül kompleksin karbonil gruplarına ait titreşim frekansları 2001 cm^{-1} ve 1941 cm^{-1} , kationik kompleksdeki karbonil titreşim frekansları ise 2071 cm^{-1} ve 2028 cm^{-1} 'dir (Kays vd., 2005). Karbonil titreşim frekansları arasındaki bu fark demir ile bor atomu arasındaki geri bağdan dolayı karbonil gruplarının titreşim frekanslarının değiştiğini göstermektedir. **4c**'nin karbonil titreşim frekanslarının 1962 cm^{-1} ve 1900 cm^{-1} olduğu göz önünde bulundurulduğunda, **6**'ya ait karbonil titreşim frekansı değerlerindeki bu yükselme demir ile bor atomu arasında π geri bağı olduğunu ortaya koymaktadır. Demir ile bor atomları arasındaki geri bağlanma demir merkezindeki elektron yoğunluğunu azaldığı için demir ve karbonil karbonu arasında geri bağlanma isteğini azalır, karbon ve oksijen arasındaki bağ ise güçlenir. Bu bulgu NHC komplekslerinde olduğu gibi TEP değerlerinin boril komplekslerinde de uygulanabileceğini göstermiştir. **6**'nın molekül geometrisi DFT ile optimize edilmiştir. Optimizasyon işleminin doğruluğunu artırmak için öncül kompleksin cif dosyaları programa input olarak yüklenmiş ve kompleksten klor atomu uzaklaştırılarak geometri optimize edilmiştir.



Şekil 4.33. **6**'nın DFT ile optimize edilmiş ORTEP diyagramı

Çizelge 4.7'de **6**'ya ait DFT ile hesaplanan bazı bağ uzunlukları ve açıları verilmiştir. Çizelgede ayrıca **4c**'ye ait uzunluklar da parantez içinde verilmiştir. Komplekste demir atomu ile bor atomu arasındaki bağ uzunluğu 1.940 Å 'dur. **4c** ile kıyaslandığında bağ uzunluğunun 18 pm kısaldığı görülmektedir.

Şekil 4.34'deki sikloheksil sübstitüe demir boril ve borilen komplekslerindeki Fe-B bağ uzunlukları incelendiğinde katyonik kompleksin bağ uzunluğunun öncül kompleksten yaklaşık 20 pm kısa olduğu belirlenmiştir (Aldridge vd, 2006). **6'**ya göre bu değer kısa olmasına rağmen, **6'**nın iki azot atomu taşıyan borilen kompleksi olduğunu göz önünde bulundurmak gerekmektedir. Bu yönden 4-metil-piridin koordine katyonik demir aminoborilen kompleksi ile **6'**yı kıyaslamak daha uygundur. Bağ uzunluğundan da net bir şekilde anlaşıldığı gibi piridin katyonik kompleksteki bor atomuna koordine olduğunda demir ile bor atomu arasındaki bağ uzamaktadır. Fakat **6'**da Fe-B bağ uzunluğu öncül kompleksteki bağ uzunluğundan önemli ölçüde kısadır. Demir ile bor atomu arasındaki çift bağ karbonil titreşim frekansları ile de desteklenmektedir. Bu bakımdan **4c'**deki Fe-CO bağ uzunluklarının, karbonil gruplarının demir ile geri bağ yapmasından dolayı **6'**dan kısa olması gerekmektedir. Sırasıyla **4c'** ve **6'**ya ait Fe-CO bağ uzunlukları 1.736 Å ve 1.777 Å'dur. Bu değerler **6'**da demir ile karbonil grupları arasındaki geri bağ yapma isteğinin azaldığı net bir şekilde göstermiştir.



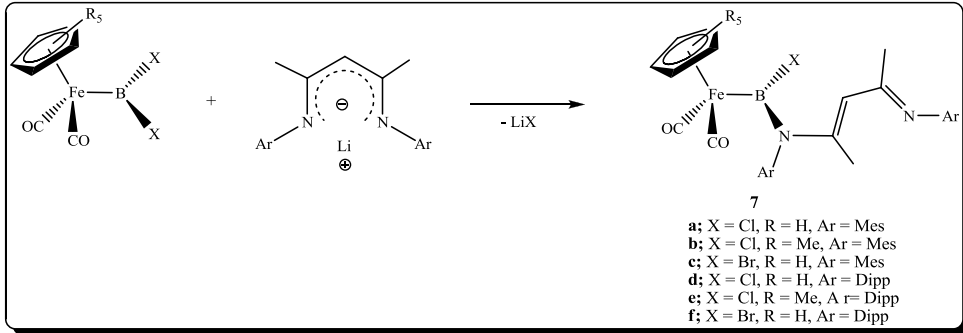
Şekil 4.34. Lewis asidi koordine demir aminoborilen kompleksi

6'daki dört üyeli halkada bulunan bor, azot ve karbon atomları arasındaki bağ uzunluklarının öncül kompleks 4c ile oldukça yakın olduğu Çizelge 4.7'deki değerlerden anlaşılmaktadır. 6'yı elde etmek için bor atomu üzerinden klor atomunun ayrılması ile bor atomu etrafındaki bağ açılarının üçgen düzlem geometriye uygun değerler alması beklenmektedir. Fakat 6'ya ait bağ açıları incelendiğinde (Çizelge 4.7) bağ açılarının 120°'den oldukça saptıkları görülmektedir. Bu sapmanın nedeni ligandlar arasındaki elektrostatik etkileşim kuvvetleridir.

Çizelge 4.7. 6'nın seçilmiş bağ uzunlukları ve dereceleri

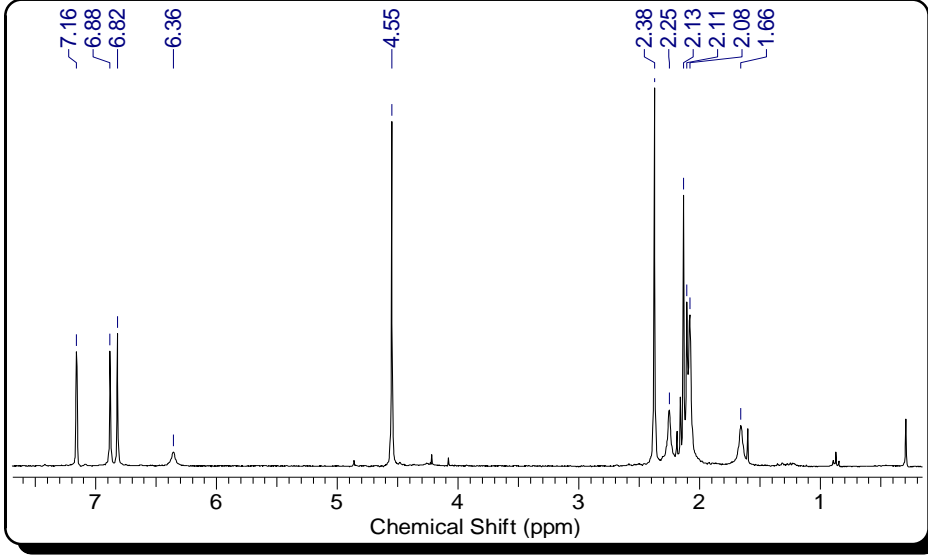
	Å		°
Fe1-B16	1.940 (2.118)	Fe1-B16-N23	137.47(119.04)
B16-N18	1.542(1.599)	Fe1-B16-N18	136.59(119.88)
B16-N23	1.531(1.590)	N18-B16-N23	85.74(80.81)
C22-N18	1.362(1.327)	N18-C22-N23	99.89(101.84)
C22-N23	1.370(1.336)	B16-N23-C22	87.51(88.72)

Tez kapsamında ele alınan bir diğer çalışmada altı üyeli NHC analogu bor bileşikleridir. Diğer 13. ve 14. grup elementlerinin altı üyeli NHC analoglarının sentezi için kullanılan β -diketiminler altı üyeli bor heterosikliklerinin sentezi içinde önemli çıkış bileşikleridir. Bu nedenle altı üyeli N-heterosiklik bor ligandı içeren metal komplekslerini sentezlemek için dihaloboril kompleksleri ile β -diketiminat anyonları arasındaki reaksiyonlar incelenmiştir.



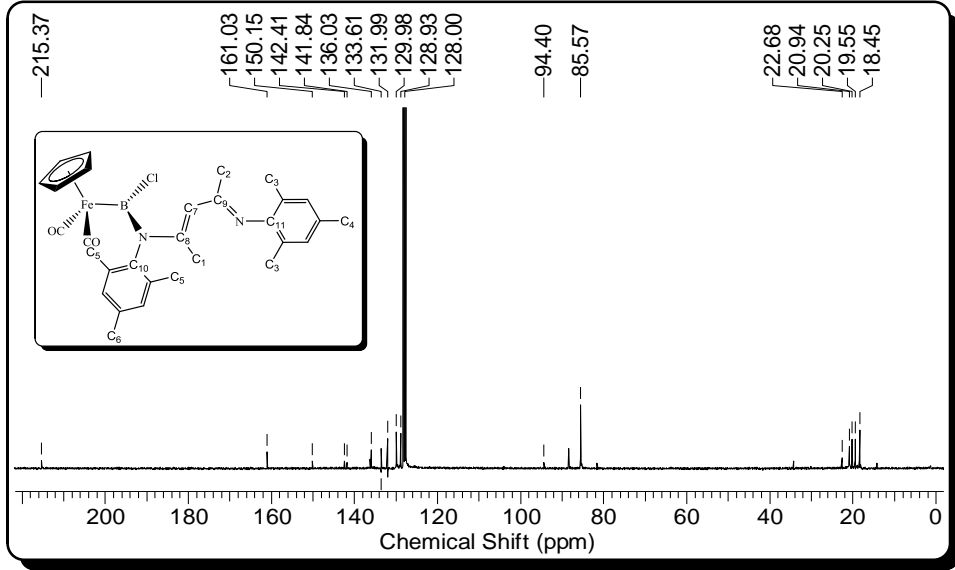
Şekil 4.35. Dihaloboril kompleksleri ile β -diketiminat anyonları arasındaki reaksiyon

7a'ya ait ^1H NMR spektrumunda mezitil halkasındaki orto metil protonları 2.08 ve 2.38 ppm'de, para metil protonları 1.66 ppm ve 2.25 ppm'de, halkadaki aromatik protonlar ise 6.82 ve 6.88 ppm'de rezonansa gelmiştir. β -diketiminat gövdesindeki metil protonları 2.11 ve 2.13 ppm'de, CH protonu da 6.36 ppm'de pik vermiştir. Siklopentadien protonları 4.55 ppm'de rezonansa gelmiştir. Özellikle mezitil halkalarına ait iki farklı aromatik proton pikinin olması ve ketiminata ait metil gruplarının da farklı kimyasal kayma değerlerine sahip olması, ligandın bor atomuna tek dişli bağlandığını göstermektedir.



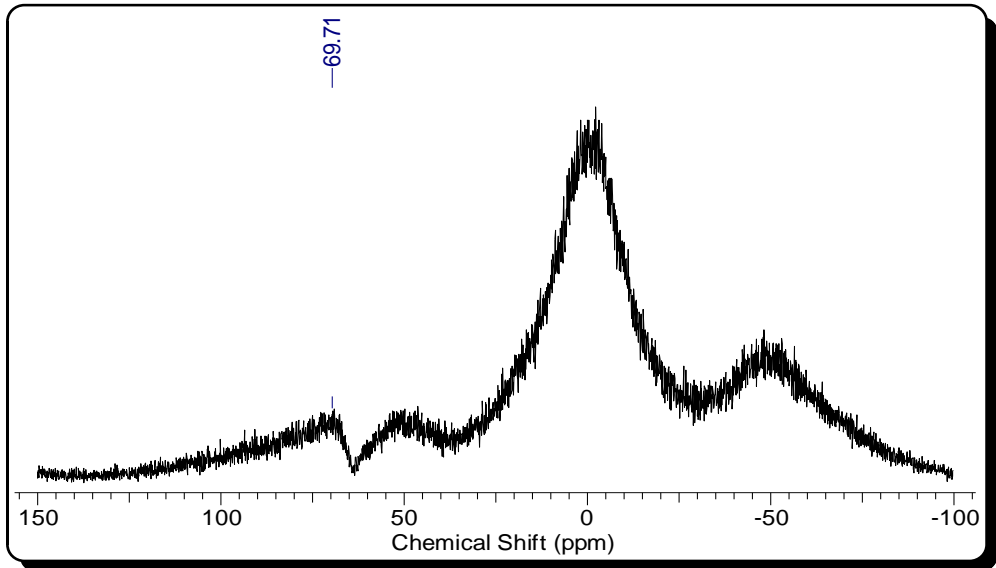
Şekil 4.36. **7a**'nın ^1H NMR spektrumu

7a'nın ^{13}C NMR spektrumunda alifatik alanda mezitil ve β -diketiminat gövdesindeki metillere ait 18.3 ppm ile 22.7 ppm aralığında görülen altı adet pik diketiminatın tek dışı bağlandığını göstermektedir. 20.3 ppm ve 20.6 ppm'deki iki adet pik β -diketiminat (C1 ve C2) gövdesindeki metil karbonlarına aittir. β -diketiminat gövdesindeki C7 ile gösterilen karbon atomu ise 94.4 ppm'de pik vermiştir. Siklopentadien halkasının karbon atomları 85.6 ppm'de rezonansa gelmiştir. Aromatik halka ve β -diketiminat gövde karbonları 128-161 ppm arasında on adet pik vermiştir. İmin azotuna bağlı aromatik halkanın ipso karbonu (C11) 142.4 ppm'de, diğer azot atomuna bağlı aromatik halkanın ipso karbon atomu (C10) ise 141.8 ppm'de rezonansa gelmiştir. Diketiminat gövdesindeki C9 ve C8 karbon atomları 160.0 ppm ve 150.1 ppm'de pik vermiştir. Yapıdaki karbonil gruplarının karbon atomları da 215.4 ppm'de rezonansa gelmiştir. Literatürdeki benzer demir komplekslerindeki siklopentadien ve karbonil gruplarının karbon atomları için verilen ^{13}C NMR kimyasal değerleri ile bulunan değerler birbiri ile uyumludur (Riddlestone vd., 2013, Niemeyer vd., 2011, Braunschweig vd., 1998).



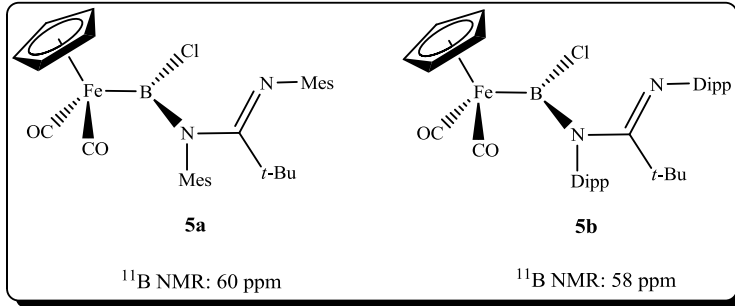
Şekil 4.37. **7a**'nın ^{13}C NMR spektrumu

Kompleksteki üç koordine bor atomunun 69.7 ppm'de pik verdiği ^{11}B NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir.



Şekil 4.38. **7a**'nın ^{11}B NMR spektrumu

Çizelge 4.8'deki demir aminokloroboril kompleksleri için verilen bor atomu kimyasal kayma değerleri ile **7a**'nın değerleri uyum göstermektedir. Ayrıca κ^1 -amidinatboril kompleksleri **5a** ve **5b**'nin bor atomları için bulunan kimyasal kayma değerleri de **7a**'nın tek dişli bağlandığını ve bor atomun üç bağ yaptığını doğrulamaktadır.

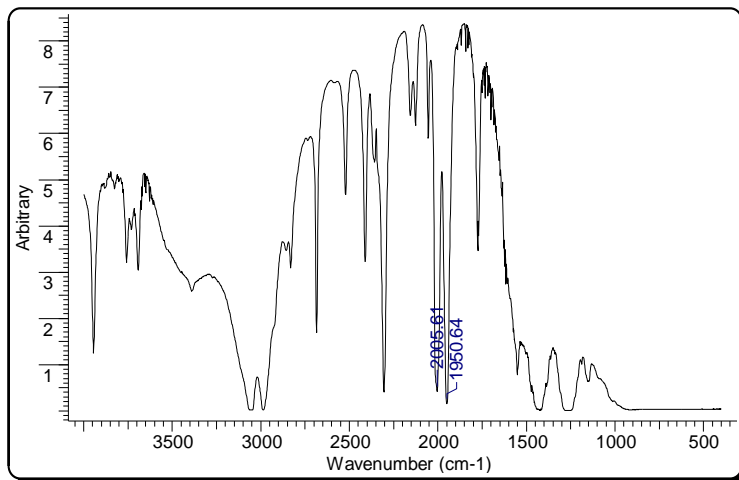


Şekil 4.39. **5a** ve **5b**'nin bor atomlarına ait kimyasal kayma değerleri

Çizelge 4.8. Aminohaloboril komplekslerine ait kimyasal kayma değerleri

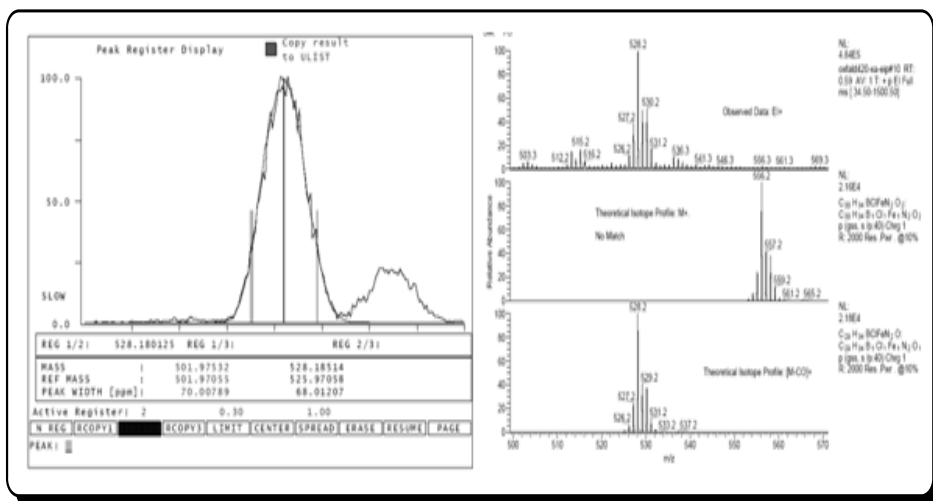
	δ_{B} (ppm)	Kaynak
	56.4	Braunschweig vd., 1998
	55.4	Coombs vd., 2005
	55.4	Aldridge vd.,2006

7a'nın CH_2Cl_2 içerisinde alınan FT-IR spektrumunda yapıdaki karbonil gruplarına ait gerilme pikleri 2006 ve 1951 cm^{-1} 'de görülmektedir. **7a**'nın karbonil titreşim frekansları literatürdeki benzer boril komplekslerine ait değerlerle uyumludur (Aldridge ve Coombs, 2004).



Şekil 4.40. **7a**'nın FT-IR spektrumu

Bileşiğe ait HR-MS spektrumundan yapıdaki bir karbonil grubunun ayrılması ile elde edilen $(C_{29}H_{34}BClFeN_2O)^+$ iyonu için hesaplanan teorik değere uygun olarak 528.1797 değeri bulunmuştur.



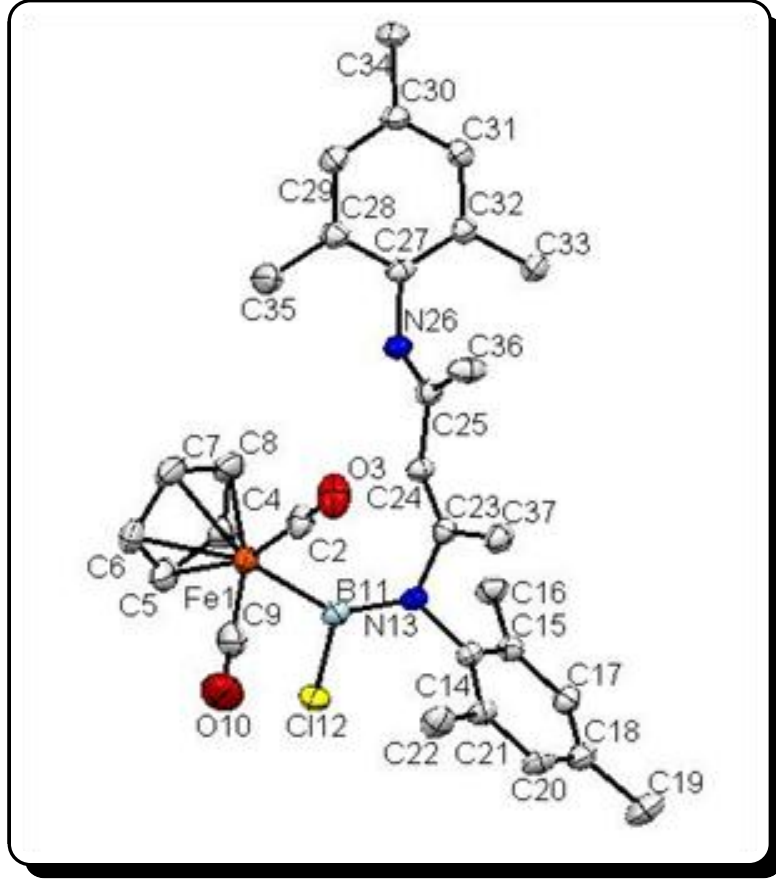
Şekil 4.41. **7a**'nın HR-MS spektrumu

7a'nın kristalinin triklinik, P-1 uzay grubunda olduğu ve diketiminat ligandının bor atomuna tek dişli bağlandığı X-ışını kırınım spektroskopisi ile belirlenmiştir. Kompleksteki Fe1-B11 ve B11-Cl12 bağlarının uzunlukları sırası ile 2.023 Å ve 1.824 Å'dur. Bu değerler literatürdeki demir aminokloroboril kompleksleri ile uyum göstermektedir (Çizelge 4.1). B11-N13 arasındaki bağın uzunluğu

1.421 Å'dur. Bu değer **4c**'deki dört üyeli halkadaki B-N bağları (**4c**; B16-N23:1.590 Å, B16-N18:1.599 Å) ile kıyaslandığında bor ile azot arasında çift bağ olduğunu göstermektedir. N13-C23 ile N26-C25 bağların uzunlukları sırasıyla 1.443 Å, 1.286 Å'dur. İki değer birbiri ile kıyaslandığında N26-C25 arasında bir çift bağ olduğu anlaşılmaktadır. Benzer şekilde C23-C24 (1.340 Å) ile C24-C25 (1.467 Å) bağların uzunlukları birbiri ile kıyaslandığında C23-C24 arasında bir çift bağ olduğu anlaşılmaktadır. Bu bağ uzunlukları β -diketimin gövdesini doğrulamaktadır. Sırası ile 1.455 Å ve 1.420 Å bağ uzunluklarına sahip olan N13-C14 ve N26-C27 bağları azot ve karbon atomları arasında sigma bağının olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.9'da verilen bağ açısı değerleri bor atomunun üçgen düzlem geometriye sahip olduğunu göstermektedir. Fe1-C2-O3 bağ açısı 179.25 °, Fe1-C9-O10 bağ açısı 177.15 °'dir. Bu değerler bağların doğrusal geometride olduğunu göstermektedir. Ayrıca Fe1-C1 (1.746 Å) ile Fe-C9'un (1.739 Å) bağ uzunluğu değerleri literatürdeki değerlerle örtüşmektedir (Aldridge ve Coombs, 2004).

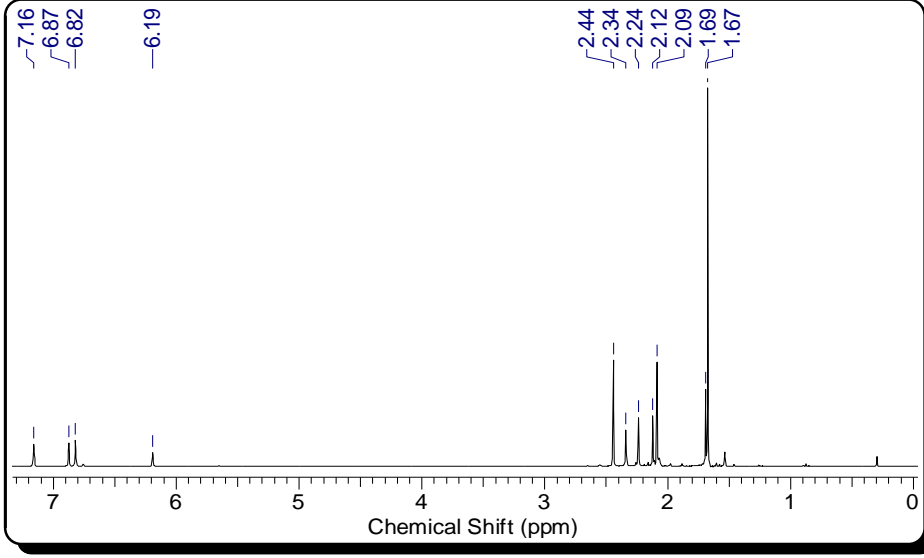
Çizelge 4.9. **7a**'ya ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

	Å		°
Fe1-B11	2.023	Fe1-B11-C112	115.29
B11-C112	1.824	Fe1-B11-N13	131.95
B11-N13	1.421	N13-B11-C112	112.69



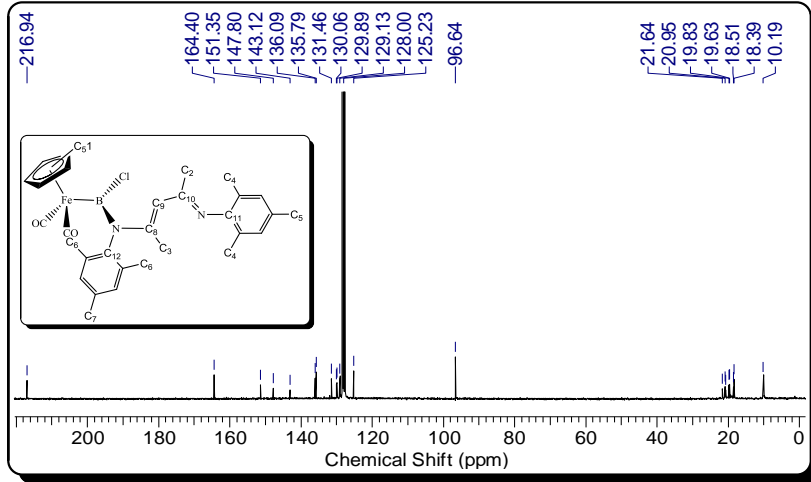
Şekil 4.42. **7a**'nın ORTEP diyagramı

7b'nin ^1H NMR spektrumunda siklopentadien halkasındaki metil protonları 1.67 ppm'de pik vermiştir. Mezitol halkasındaki orto metil protonları 2.09 ve 2.44 ppm'de, para metil protonları 1.69 ve 2.34 ppm'de, halkadaki aromatik protonlar ise 6.82 ve 6.87 ppm'de rezonansa gelmiştir. β -diketiminat gövdesindeki metil protonları 2.12 ve 2.24 ppm'de, CH protonu da 6.19 ppm'de pik vermiştir. **7a**'ya benzer şekilde diketiminin tek dişli bağlanmasından dolayı moleküldeki mezitil grupları ve β -diketiminat gövdesindeki metil grupları farklı kimyasal çevrelere sahiptir.



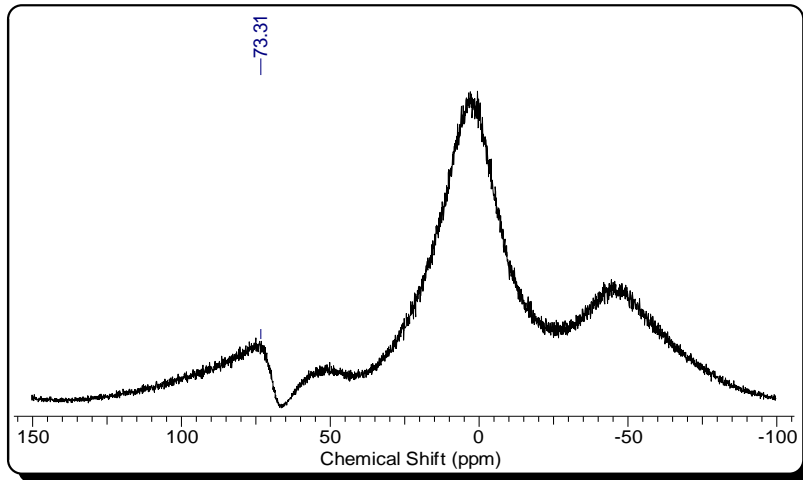
Şekil 4.43. **7b**'nin ¹H NMR spektrumu

7b'nin ¹³C NMR spektrumunda alifatik alanda mezitil ve β-diketiminat gövdesindeki metillere ait 18.4 ppm ile 21.6 ppm aralığında görülen altı adet pik diketiminatın tek dışı bağlandığını göstermektedir. 19.6 ppm ve 19.8 ppm'deki iki adet pik diketiminat (C2 ve C3) gövdesindeki metil karbonlarına aittir. Diketiminat gövdesindeki C9 ile gösterilen karbon atomu 125.2 ppm'de pik vermiştir. Siklopentadien halkasının karbon atomları 96.6 ppm'de, halkaya bağlı metil karbonları (C1) ise 10.2 ppm'de rezonansa gelmiştir. İmin azotuna bağlı aromatik halkanın ipso karbonu (C10) 147.8 ppm'de, diğer azot atomuna bağlı aromatik halkanın ipso karbon atomu (C12) ise 143.1 ppm'de rezonansa gelmiştir. Diketiminat gövdesindeki C10 ve C8 karbon atomları 164.4 ppm ve 151.4 ppm'de pik vermiştir. Yapıdaki karbonil gruplarının karbon atomları da 216.9 ppm'de rezonansa gelmiştir. Bulunan değerler **7a** için elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında bütün kimyasal kayma değerleri birbiri ile uyumludur. İki kompleks arasındaki tek fark siklopentadien halkasına bağlı metil gruplarıdır.



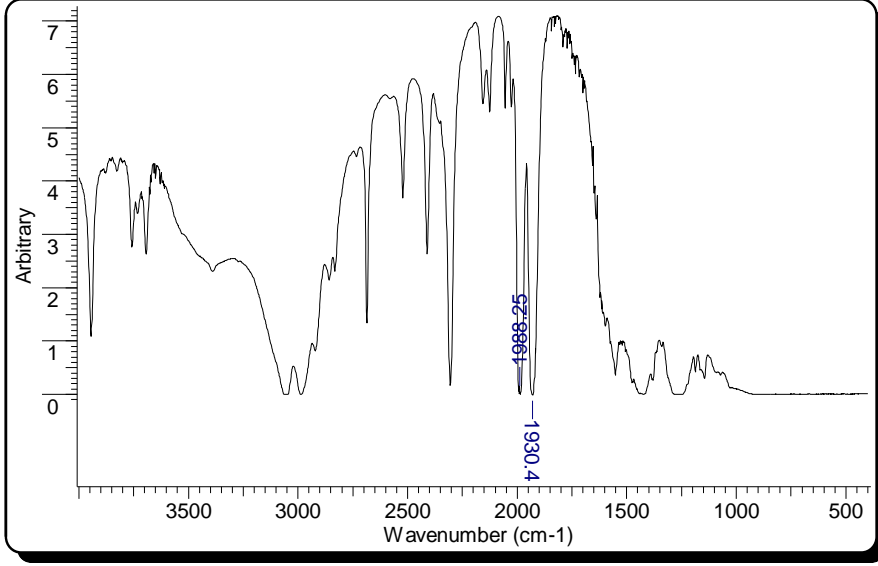
Şekil 4.44. **7b**'nin ^{13}C NMR spektrumu

Komplekse ait ^{11}B NMR spektrumunda 73.3 ppm'de görülen pik yapıdaki üç bağlı bor atomunun varlığını doğrulamaktadır. Bu değer hem literatürdeki benzer komplekslerle hem de **7a** ile uyum göstermektedir (Çizelge 4.8).



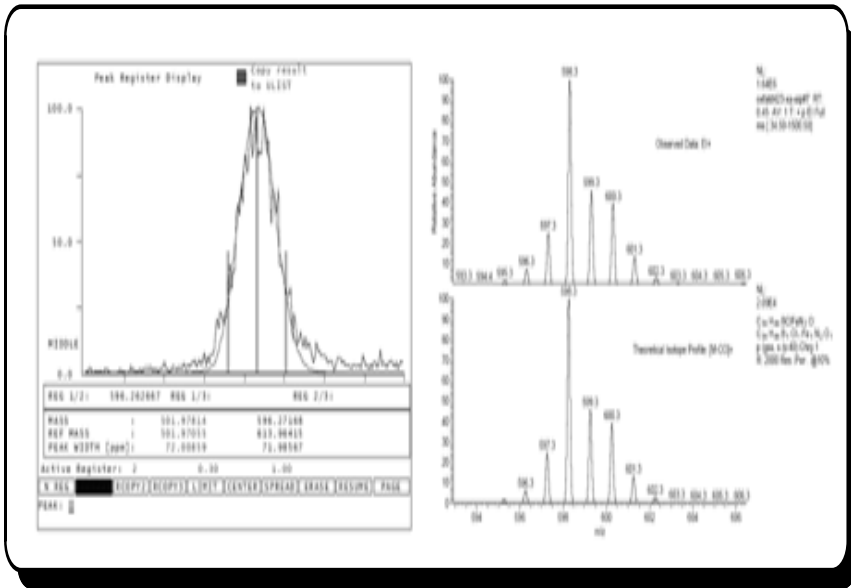
Şekil 4.45. **7b**'nin ^{11}B NMR spektrumu

Şekil 4.45'de **7b**'ye ait FT-IR spektrumu görülmektedir. Yapıdaki karbonil gruplarına ait titreşim frekansları 1988 cm^{-1} ve 1930 cm^{-1} 'de görülmektedir. **7b**'nin karbonil titreşim frekansları **7a**'dan bir miktar düşük olmasına rağmen literatürdeki pentametsiklopentadien içeren demir boril komplekslerine ait değerlerle uyumludur (Aldridge ve Coombs, 2004).



Şekil 4.46. **7b**'nin FT-IR spektrumu

Bileşiğe ait HR-MS spektrumunda yapıdaki bir karbonil grubunun ayrılması ile elde edilen $(C_{34}H_{44}ClFeN_2O)^+$ iyonu için hesaplanan teorik değere uygun olarak 596.2627 değeri bulunmuştur.

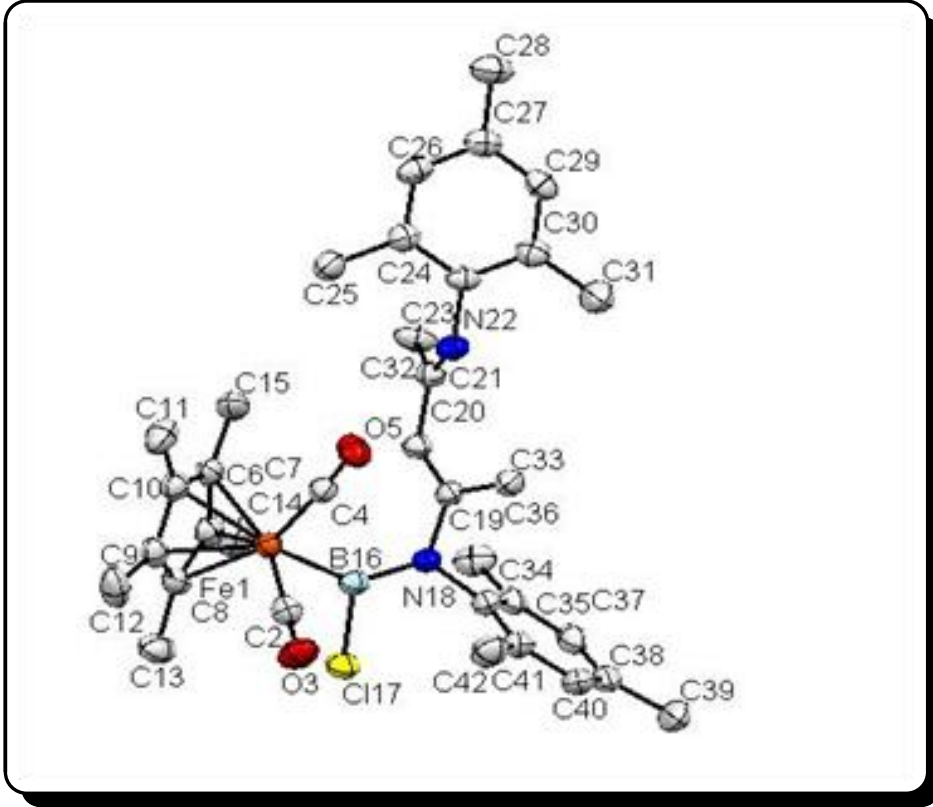


Şekil 4.47. **7b**'nin HR-MS spektrumu

7b'nin kristalinin monoklinik, P-21/n uzay grubunda olduğu ve diketiminat ligandının bor atomuna tek dişli bağlandığı X-ışını kırınım spektroskopisi ile kanıtlanmıştır. Kompleksteki Fe1-B16 ve B16-C117 bağlarının uzunlukları sırası ile 2.021 Å ve 1.848 Å'dur. Bu değerler **7a**'nın bağ uzunlukları ile uyum göstermektedir. B16-N18 arasındaki bağın uzunluğu 1.424 Å, N18-C19 ile N22-C21 bağların uzunlukları sırasıyla 1.442 Å, 1.280 Å'dur. İki değer birbiri ile kıyaslandığında N22-C21 arasında bir çift bağ olduğu anlaşılmaktadır. Benzer şekilde C19-C20 (1.341 Å) ile C20-C21 (1.479 Å) bağların uzunlukları birbiri ile kıyaslandığında C19-C20 arasında bir çift bağ olduğu anlaşılmaktadır. Bu bağ uzunlukları diketimin gövdesini doğrulamaktadır. Fe1-B16-C117, Fe1-B16-N18 ve N18-B16-C117'nin bağ açısı değerleri bor atomunun üçgen düzlem geometriye sahip olduğunu göstermektedir. Fe1-B16-N18 bağ derecesi demir atomuna bağlı karbonil grupları ile azot atomu arasındaki elektrostatik itmeden dolayı bir miktar sapma göstermektedir. Bu etkileşim ayrıca Fe1-C4-O5 (174.78°) bağının doğrusallıktan yaklaşık altı derece saptmasına neden olmaktadır. Bununla beraber Fe1-C2-O3 (179.49°) bağ derecesi, bu atomlar arasındaki bağın doğrusal olduğunu göstermektedir. Fe1-C2 ile Fe-C4'ün bağ uzunluğu. Sırası ile 1.740 Å ve 1.749 Å'dur. **7b** için bulunan bağ uzunluğu ve bağ açısı değerleri **7a** ile kıyaslandığında tüm değerlerin birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

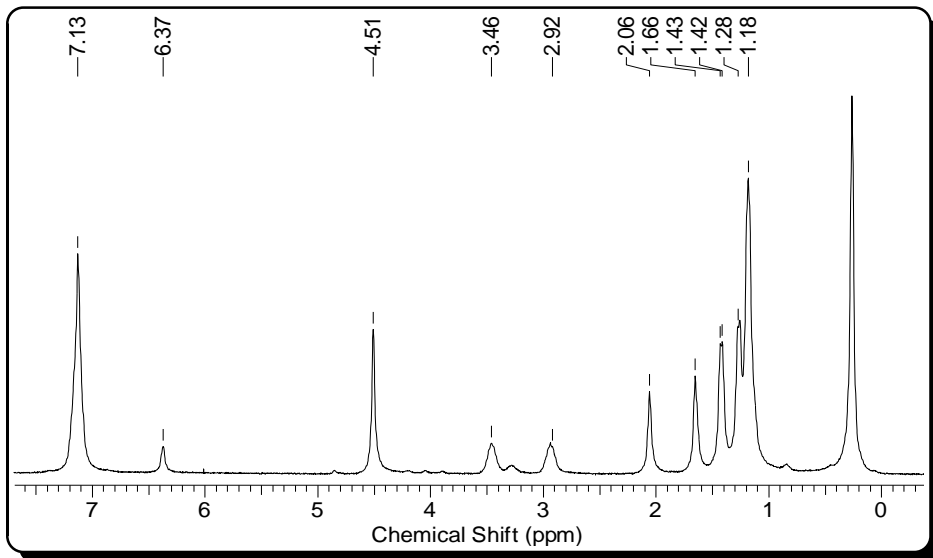
Çizelge 4.10. **7b**'ye ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

	Å		°
Fe1-B16	2.021	Fe1-B16-C117	116.26
B16-C117	1.848	Fe1-B16-N18	132.59
B16-N18	1.424	N18-B16-C117	110.81



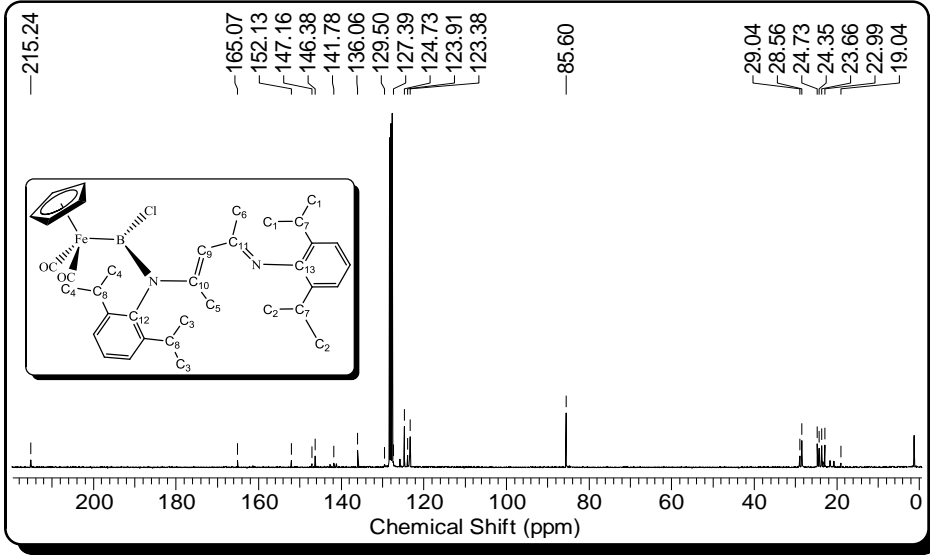
Şekil 4.48. **7b**'nin ORTEP diyagramı

7d'ye ait ^1H NMR spektrumunda yapıdaki izopropil gruplarındaki metil atomlarına ait protonlar 1.18 ppm'de 1.28 ve 1.42 ppm'de dört adet dublet, izopropil grubundaki $-\text{CH}'$ lar ise 2.92 ve 3.46 ppm'de septet olarak rezonansa geldiği belirlenmiştir. β -Diketimin gövdesine bağlı metil atomları da sırasıyla 1.66 ppm, 2.06 ppm'de, CH protonu ise 6.37 ppm'de pik vermiştir. Yapıdaki fenil gruplarındaki protonlar da 7.10-7.15 ppm civarında multipler olarak rezonansa gelmiştir. Ayrıca 4.51 ppm'de siklopentadiene ait protonlar rezonansa gelmiştir. Yapıdaki izopropil gruplarındaki ve gövdeye bağlı metil atomlarının farklı kimyasal kayma değerlerine sahip olması β -diketiminatın bor atomuna tek dışı bağlandığını göstermektedir.



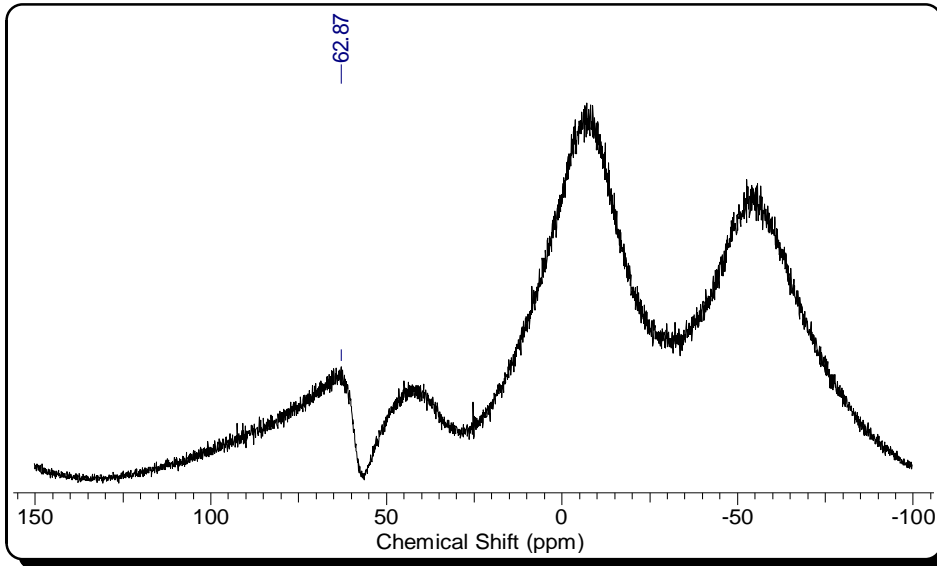
Şekil 4.49. **7d**'nin ^1H NMR spektrumu

7d'nin ^{13}C NMR spektrumunda 19.0 ppm ve 23.7 ppm arasında izopropil gruplarının metil grupları için dört adet pik, diketimin gövdesindeki metil grupları (C5 ve C6) için 24.4 ppm ve 24.7 ppm'de, izopropil gruplarının C7 ve C8 karbon atomları için ise 28.6 ppm ve 29.0 ppm'de iki adet pik vermiştir. Azot atomlarına bağlı fenil gruplarının ve diketiminat gövdesindeki metil gruplarının kimyasal çevrelerinin farklı olması, **7a** ve **7b**'de olduğu gibi ligandın bor atomuna tek dişli bağlandığını göstermektedir. Diketiminat gövdesindeki C9 ile gösterilen karbon atomu ise 123.4 ppm'de pik vermiştir. Siklopentadien halkasının karbon atomları 85.6 ppm'de rezonansa gelmiştir. İmin azotuna bağlı aromatik halkanın ipso karbonu (C12) 146.4 ppm'de, diğer azot atomuna bağlı aromatik halkanın ipso karbon atomu (C13) ise 147.2 ppm'de rezonansa gelmiştir. Diketiminat gövdesindeki C10 ve C11 karbon atomları 152.1 ppm ve 165.1 ppm'de pik vermiştir. Yapıdaki karbonil gruplarının karbon atomları da 215.2 ppm'de rezonansa gelmiştir. Bulunan değerler **7a** ve **7b** için elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında bütün kimyasal kayma değerleri birbiri ile uyumludur.



Şekil 4.50. **7d**'nin ^{13}C NMR spektrumu

Komplekse ait ^{11}B NMR spektrumunda 62.9 ppm'de görülen pik yapıdaki üç koordine bor atomunun varlığını doğrulamaktadır. Bu değer hem literatürdeki benzer komplekslerle hem de **7a** ve **7b** ile uyum göstermektedir (Çizelge 4.8).

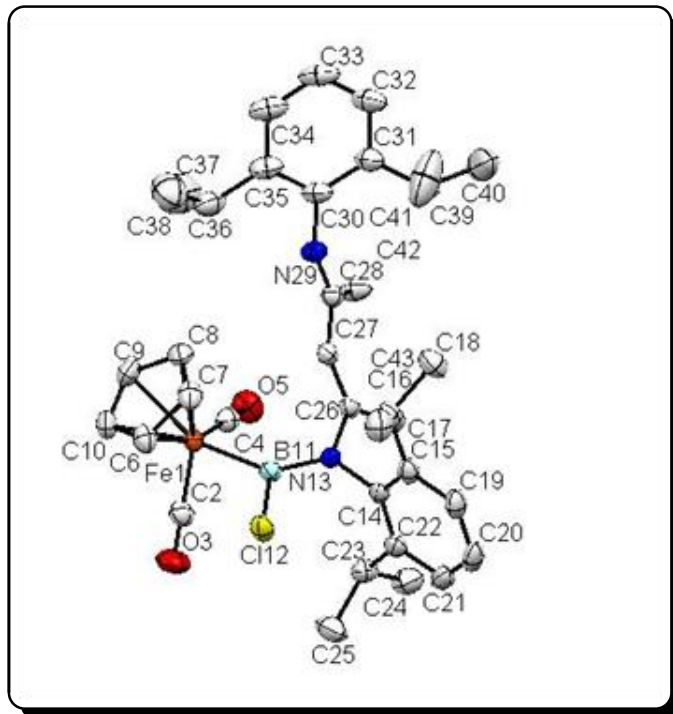


Şekil 4.51. **7d**'in ^{11}B NMR spektrumu

7d'nin kristalinin triklinik, P-1 uzay grubunda olduğu ve diketiminat ligandının bor atomuna tek dişli bağlandığı X-ışını kırınım spektroskopisi ile belirlenmiştir. Kompleksteki Fe1-B11 ve B11-Cl12 bağlarının uzunlukları sırası ile 2.019 Å ve 1.829 Å'dur. Bu değerler **7a** (2.023Å, 1.829Å) ve **7b** (2.021Å ve 1.848Å) kompleksleri ile uyum göstermektedir. Aynı şekilde 1.417 Å olan B11-N13 bağının uzunluğu **7a** ve **7b**'de olduğu gibi bor ile azot atomları arasında çift bağ olduğunu göstermektedir. N13-C26 ile N29-C28 bağların uzunlukları sırasıyla 1.442 Å, 1.283 Å'dur. İki değer birbiri ile kıyaslandığında N29-C28 arasında bir çift bağ olduğu anlaşılmaktadır. Benzer şekilde C26-C27 (1.338 Å) ile C27-C28 (1.469 Å) bağların uzunlukları birbiri ile kıyaslandığında C26-C27 arasında bir çift bağ olduğu anlaşılmaktadır. Bu bağ uzunlukları β -diketiminat gövdesini doğrulamaktadır. Çizelge 4.11'de verilen bağ açısı değerleri bor atomunun üçgen düzlem geometriye sahip olduğunu göstermektedir.

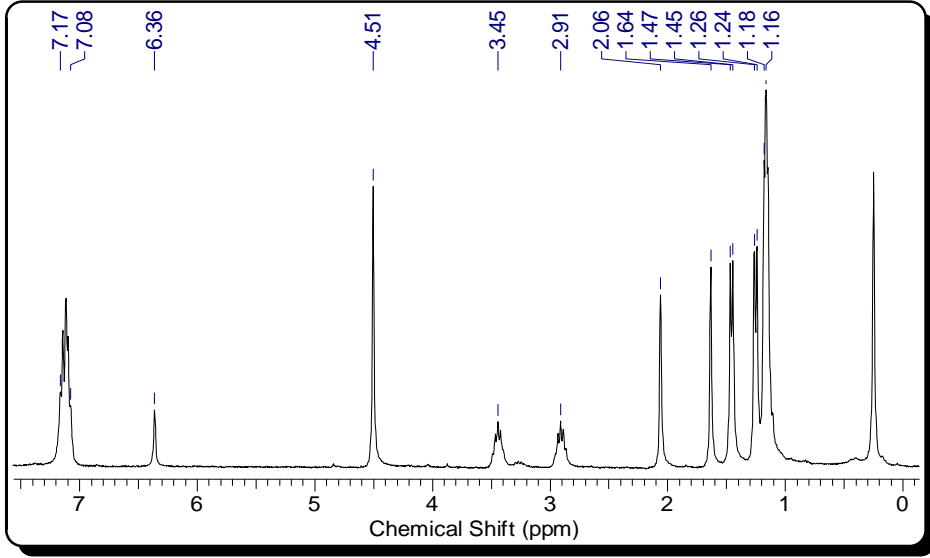
Çizelge 4.11. **7d**'ye ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

	Å		°
Fe1-B11	2.019	Fe1-B11-Cl12	115.16
B11-Cl12	1.829	Fe1-B11-N13	132.14
B11-N13	1.417	N13-B11-Cl12	112.71
N13-C26	1.442		
N29-C28	1.283		



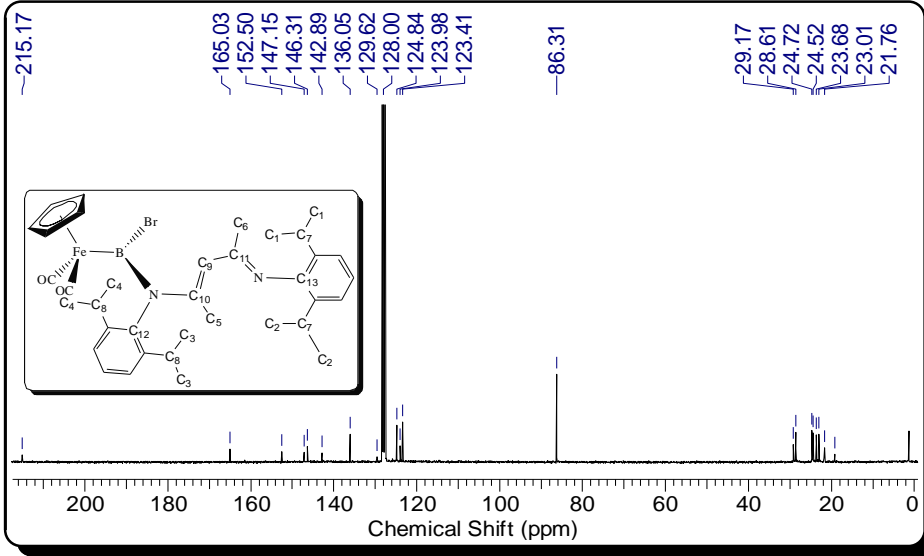
Şekil 4.52. **7d**'nin ORTEP diyagramı

7f'ye ait ^1H NMR spektrumunda izopropil gruplarındaki metil atomlarına ait protonlar 1.16, 1.25 ve 1.46 ppm'de dört adet dublet, izopropil grubundaki CH'lar ise 2.91 ve 3.45 ppm'de septet olarak rezonansa gelmiştir. β -diketiminat gövdesine bağlı metil atomları da sırasıyla 1.64 ppm, 2.06 ppm'de, CH protonu ise 6.36 ppm'de pik vermiştir. Yapıdaki aromatik protonlar da 7.08-7.17 ppm aralığında multipler olarak rezonansa gelmiştir. Ayrıca 4.51 ppm'de siklopentadiene ait protonlar rezonansa gelmiştir. Protonlara ait tüm kimyasal kayma değerleri **7d** ile örtüşmektedir.



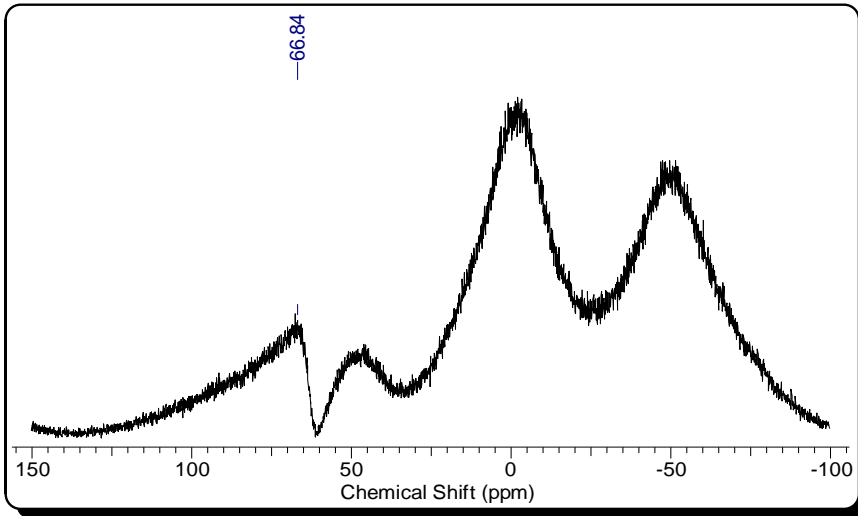
Şekil 4.53. **7f**'nin ^1H NMR spektrumu

7f'nin ^{13}C NMR spektrumunda 19.3 ppm ve 23.8 ppm arasında izopropil gruplarının metil grupları için dört adet pik, diketimin gövdesindeki metil grupları (C5 ve C6) için 24.5 ppm ve 24.7 ppm'de, izopropil gruplarının C7 ve C8 karbon atomları için ise 28.6 ppm ve 29.2 ppm'de ikişer adet pik vermiştir. Azot atomlarına bağlı fenil gruplarının ve diketiminat gövdesindeki metil gruplarının kimyasal çevrelerinin farklı olması ligandın bor atomuna tek dişli bağlandığını göstermektedir. Diketiminat gövdesindeki C9 ile gösterilen karbon atomu ise 123.4 ppm'de pik vermiştir. Siklopentadien halkasının karbon atomları 86.3 ppm'de rezonansa gelmiştir. İmin azotuna bağlı aromatik halkanın ipso karbonu (C13) 147.2 ppm'de, diğer azot atomuna bağlı aromatik halkanın ipso karbon atomu (C12) ise 146.3 ppm'de rezonansa gelmiştir. Diketiminat gövdesindeki C11 ve C10 karbon atomları 165.0 ppm ve 152.5 ppm'de pik vermiştir. Yapıdaki karbonil gruplarının karbon atomları da 215.2 ppm'de rezonansa gelmiştir. Bulunan değerler **7d** için elde edilen değerlerle karşılaştırıldığında bütün kimyasal kayma değerleri birbiri ile uyumludur.



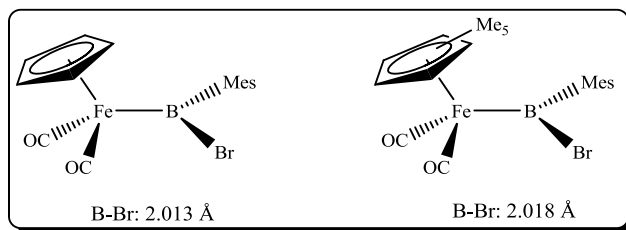
Şekil 4.54. **7f**'nin ^{13}C NMR spektrumu

Yapıdaki üç bağlı bor atomunun 66.8 ppm'de pik verdiği ^{11}B NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Elde edilen bu kimyasal kayma değeri **7d** ve literatürdeki benzer aminoboril kompleksi ile uyumludur (Çizelge 4.8).



Şekil 4.55. **7f**'nin ^{11}B NMR spektrumu

7f'nin kristalinin de **7a** ve **7d** gibi triklinik ve P-1 uzay grubunda olduğu X-ışını kırınım spektroskopisi ile belirlenmiştir. Kompleksteki Fe3-B2 bağının uzunluğu 2.016 Å'dur. Bu değerler **7a** (2.023 Å), **7b** (2.021) ve **7c**'nin (2.019Å) sahip olduğu bağ uzunluğu değerlerine oldukça yakındır. Literatürde X-ışını kırınım yöntemi ile yapısı aydınlatılmış demir aminobromoboril kompleksi olmadığı için **7f**'nin 2009 Å olan B-Br bağının uzunluğu Şekil 4.56'da gösterilen fenilbromoboril türevleri ile kıyaslanmış ve değerlerin birbiri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Comms vd., 2002; 2003).



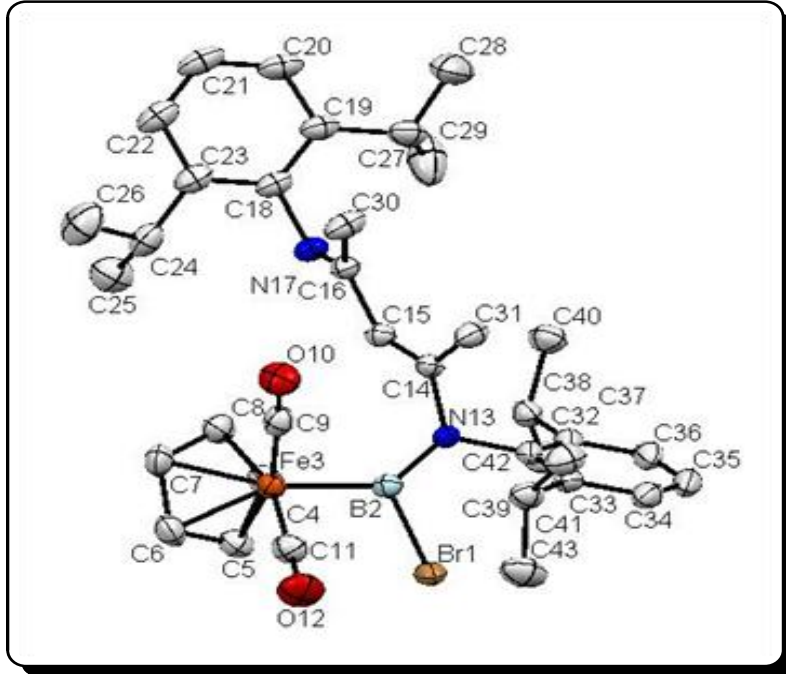
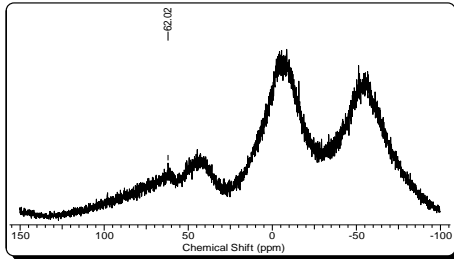
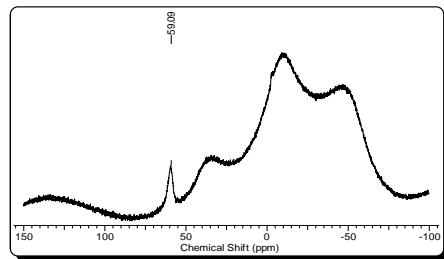
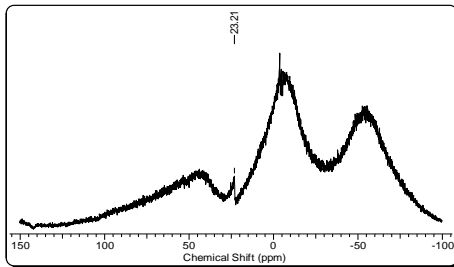
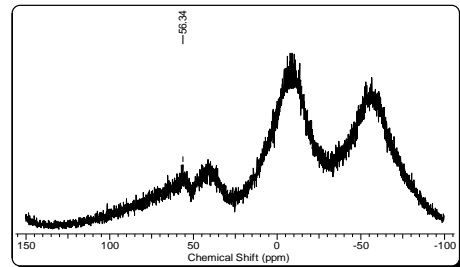
Şekil 4.56. Demir fenilbromoboril türevlerinin Fe-B bağ uzunlukları

Çizelge 4.12'de görülen ketiminat gövdesindeki atomlar arasındaki bağ uzunlukları tez kapsamında sentezlenen diğer ketiminat komplekslerindeki bağ uzunlukları ile örtüşmektedir. Aynı çizelgede verilen bağ açısı değerleri beklenildiği gibi bor atomunun üçgen düzlem geometriye sahip olduğunu göstermektedir.

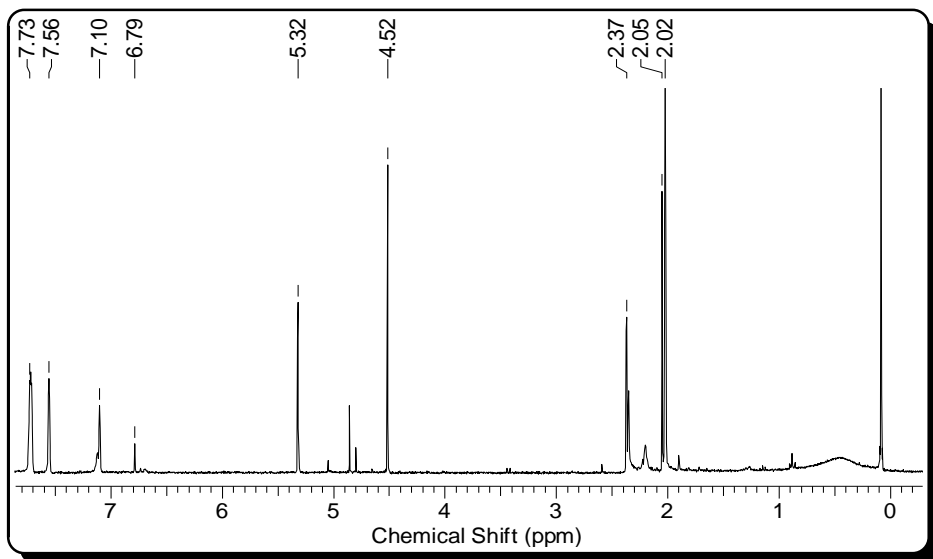
Çizelge 4.12. **7f**'ye ait seçilmiş bağ uzunlukları ve açıları

	Å		°
N13-C14	1.445	Fe3-B2-Br1	114.96
C14-C15	1.342	Fe3-B2-N13	132.69
C15-C16	1.470	N13-B2-Br1	112.35
C16-N17	1.285		

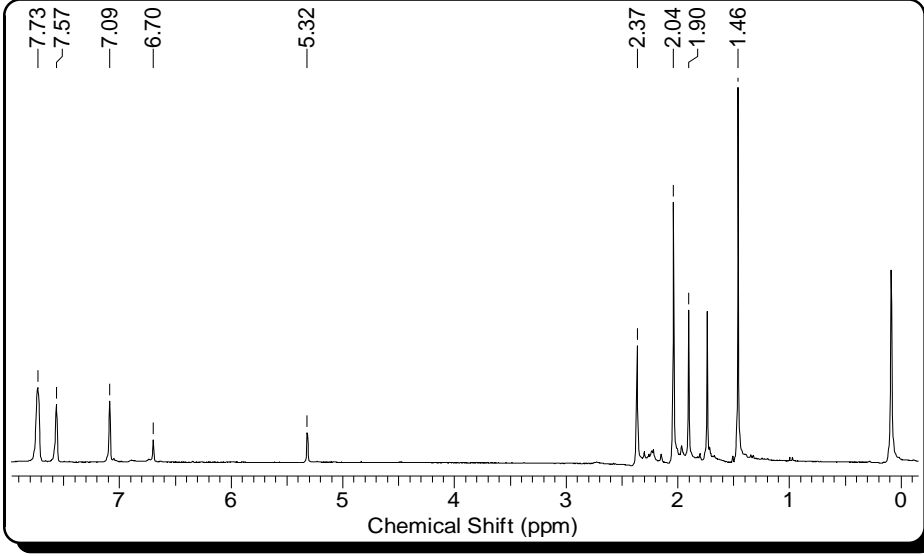
7c, **7e** ve **8b**'ye ait ^{11}B NMR spektrumlarında bor atomuna ait kimyasal kayma değerlerinden komplekslerde β -ketiminat ligandının bor atomuna tek dişli bağlandığı belirlenmiştir. **8a**'nın ^{11}B NMR spektrumunda 23.2 ppm'de görülen pik amidinatohaloboril komplekslerinde olduğu gibi β -ketiminat ligandının bor atomuna çift dişli bağlandığı göstermektedir.

Şekil 4.57. **7f**'nin ORTEP diyagramıŞekil 4.58. **7c**'nin ^{11}B NMR spektrumuŞekil 4.59. **7e**'nin ^{11}B NMR spektrumuŞekil 4.60. **8a**'nın ^{11}B NMR spektrumuŞekil 4.61. **8b**'nin ^{11}B NMR spektrumu

Tez kapsamında sentezlenen katyonik altı üyeli N-heterosiklik boril ligandı içeren komplekslerin spektroskopik bulguları birbiri ile kıyaslanarak tartışılmıştır. **9a**'nın mezitil halkasındaki orto metil protonları 2.02 ppm'de, para metil protonları 2.05 ppm'de, mezitil halkasındaki aromatik protonların ise 7.10 ppm'de rezonansa gelmiştir. **9b**'de de mezitil halkasındaki orto ve para metil protonları 2.04, 1.90 ppm'de, mezitil halkasındaki aromatik protonlar ise 7.09 ppm'de rezonansa gelmiştir. Her iki komplekste de azot atomuna bağlı mezitil gruplarının kimyasal çevrelerinin eş olması, halkanın kapanarak öncül kompleksler **7a/b**'deki asimetric düzenlenme yerine (tek dişli bağlanma) simetric bir düzenlenme olduğunu (çift dişli bağlanma) göstermiştir. Altı üyeli bor içeren halkadaki metil protonları **9a** ve **9b**'de 2.37 ppm'de, CH protonları ise sırasıyla 6.79 ppm ve 6.70 ppm'de pik vermiştir. **9a**'nın siklopentadien protonları 4.52 ppm'de rezonansa gelmiştir. İki komplekste de karşıt anyon olarak bulunan BAr^{F_4} 'ın aromatik halkasındaki orto ve para protonları sırasıyla **9a**'da 7.73 ve 7.56 ppm'de, **9b**'de 7.73 ve 7.57 ppm'de rezonansa gelmiştir. Literatürdeki siklopentadienil içeren ve karşıt anyonu BAr^{F_4} olan katyonik metal komplekslerindeki bu gruplara ait kimyasal kayma değerleri ile **9a** ve **9b**'nin değerleri örtüşmektedir (Kays vd., 2005; Aldridge vd., 2006).

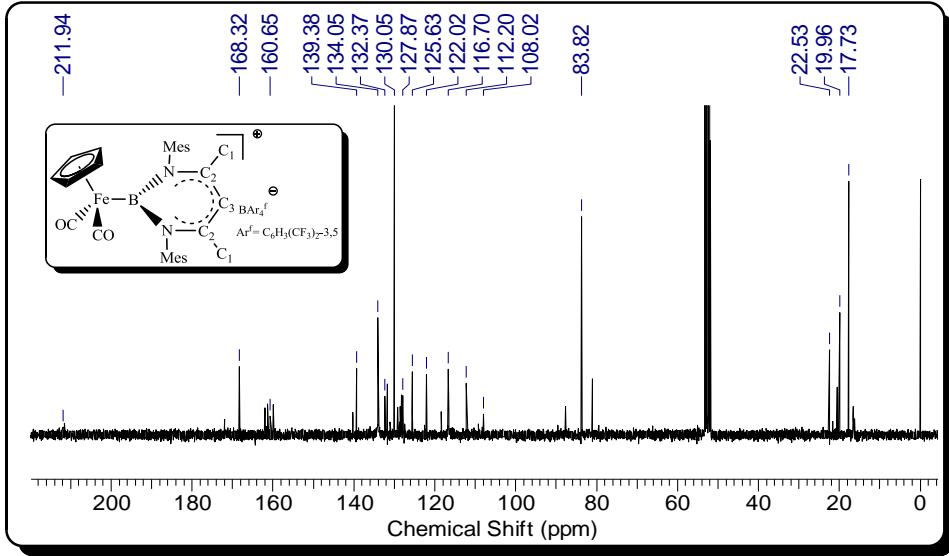
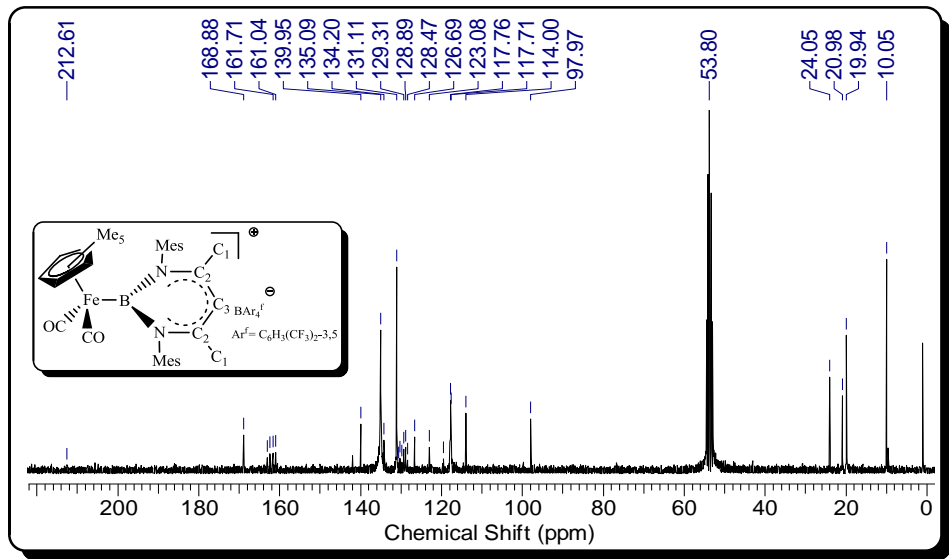


Şekil 4.62. **9a**'nın ^1H NMR spektrumu

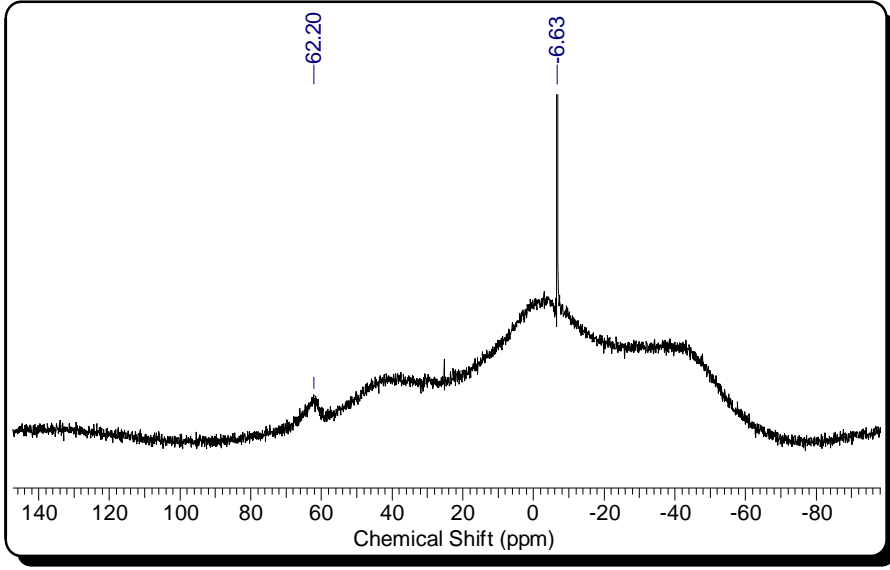


Şekil 4.63. **9b**'nin ^1H NMR spektrumu

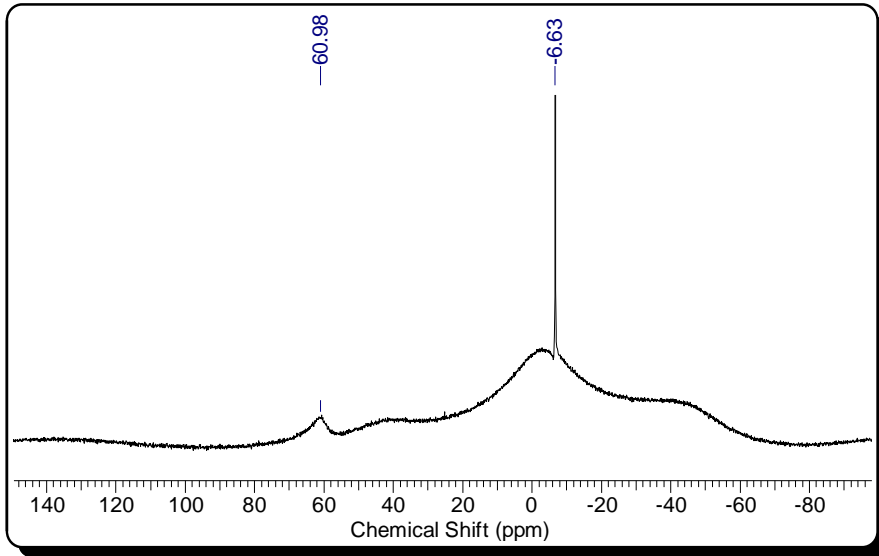
9a'nın mezitil grubunun orto ve para metil karbonları 17.7 ile 20.0 ppm'de, **9b**'nin mezitil grubunun orto ve para metil karbonları 19.9 ile 21.0 ppm'de rezonansa gelmiştir. **9b**'de ayrıca siklopentadineil halkasına bağlı metillerin karbon atomları 10.1 ppm'de pik vermiştir. Altı üyeli bor içeren halkadaki metil karbonları (C1) **9a**'da 22.5 ppm'de, **9b**'de 24.1 ppm'de, gövdedeki C3 karbonları ise sırasıyla 112.2 ppm ve 114.0 ppm'de kimyasal kayma göstermiştir. C2 karbonları ise **9a** ve **9b**'de sırasıyla 168.3 ppm, 168.9 ppm'de pik vermiştir. Siklopentadienil grubunun karbon atomları da sırasıyla 83.8 ppm ve 97.0 ppm'de rezonansa gelmiştir. **9a**'daki mezitil grubunun aromatik karbon atomları 130.0, 130.1, 132.2 ve 139.4 ppm'de, **9b**'de ise 130.0, 130.3, 134.2 ve 140.0 ppm'de pik vermiştir. İki kompleksteki karbonil gruplarının karbon atomları 211.5 ppm ve 212.6 ppm'de rezonansa gelmiştir. **9a**'da karşıt anyonu olan BAr^{F_4} 'ın ipso karbon atomları 160.8 ppm'de, orto karbon atomları 134.0 ppm'de, meta karbon atomları 128.1 ppm'de, para karbon atomları 116.7 ppm'de, CF_3 karbon atomları ise 123.8 ppm'de pik vermiştir. Benzer şekilde **9b**'de karşıt anyonun ipso karbon atomları 162.0 ppm'de, orto karbon atomları 135.1 ppm'de, meta karbon atomları 129.1 ppm'de, para karbon atomları 117.8 ppm'de, CF_3 karbon atomları ise 124.9 ppm'de pik vermiştir. BAr^{F_4} için bulunan bu değerler literatürdeki değerlerle örtüşmektedir (Kays vd., 2005; Aldridge vd., 2006).

Şekil 4.64. **9a**'nın ^{13}C NMR spektrumuŞekil 4.65. **9b**'nin ^{13}C NMR spektrumu

9a ve **9b**'deki altı üyeli halkadaki üç bağlı bor atomunları sırasıyla 62.2 ppm ve 61.0 ppm'de pik vermiştir. Ayrıca her iki katyonik kompleksin karşıt anyonunun BAr^{F}_4 olduğu - 6.6 ppm'de görülen pik ile ispatlanmıştır.



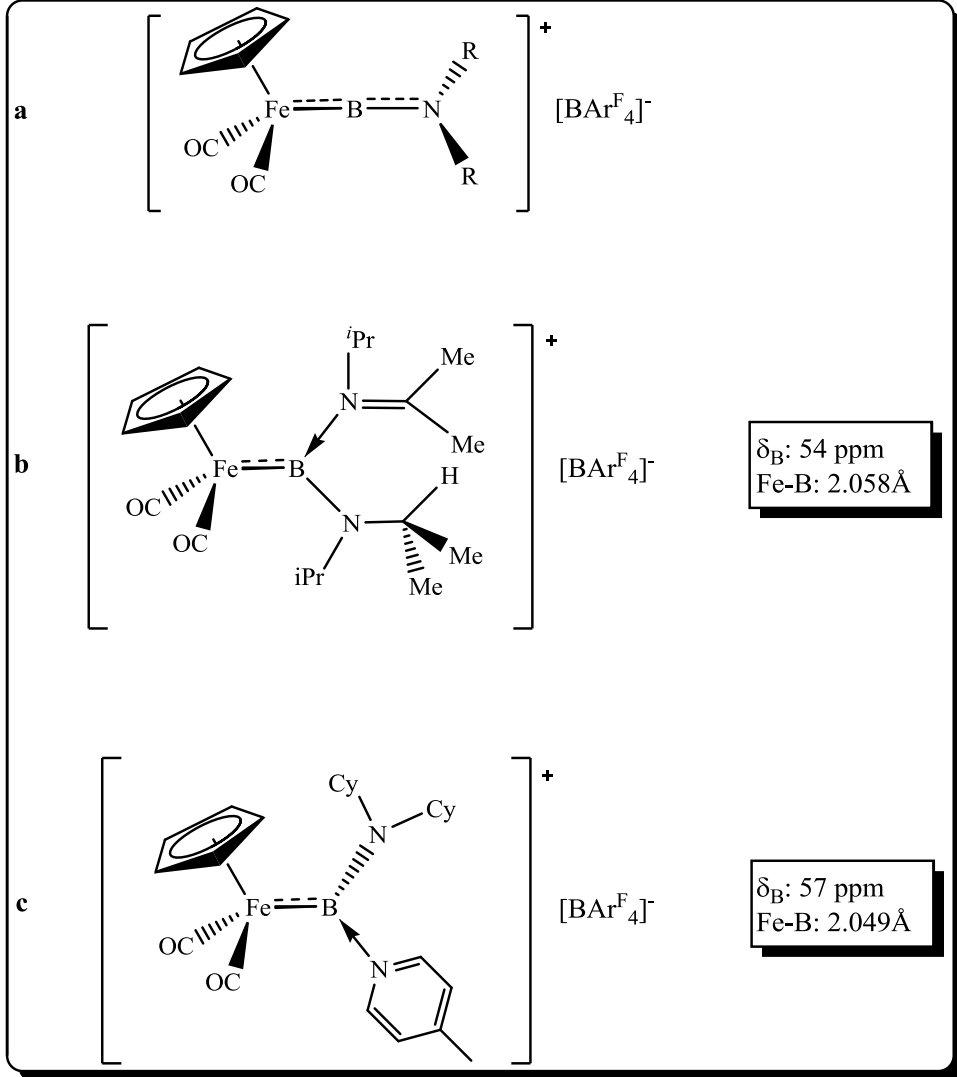
Şekil 4.66. **9a**'nın ^{11}B NMR spektrumu



Şekil 4.67. **9b**'nin ^{11}B NMR spektrumu

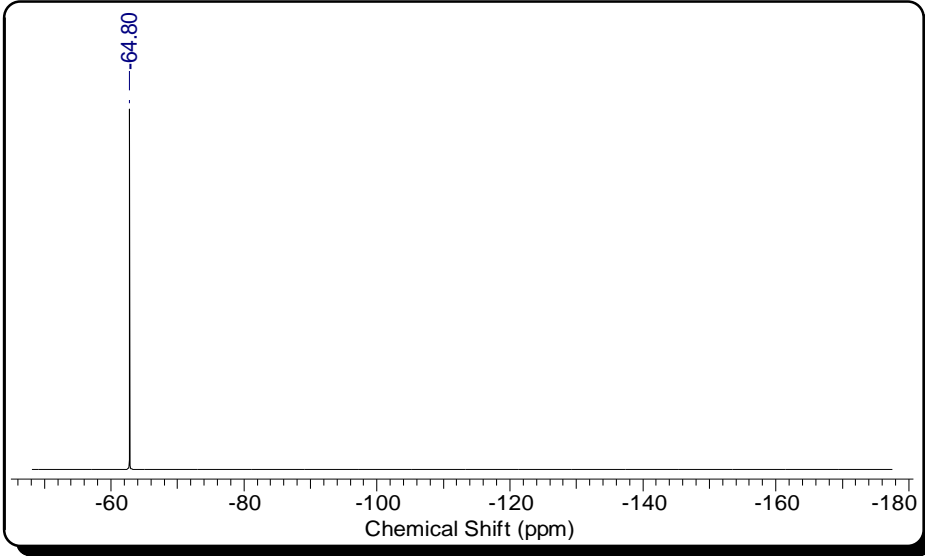
9a ve **9b** yapı olarak klasik katyonik demir aminoborilen komplekslerinden çok lewis bazı koordine (N donör) katyonik demir aminoborilen komplekslerine benzemektedir. Bu nedenle komplekslerdeki bor atomlarına ait kimyasal kayma değerlerini lewis bazı koordine aminoborilen kompleksleri ile kıyaslamak daha uygundur.

Şekil 4.68'de görülen a ve b komplekslerindeki bor atomlarına ait kimyasal kayma değerleri ile **9a** ve **9b** komplekslerine ait değerlerle örtüşmektedir (Aldridge vd., 2006; Kays vd., 2006).

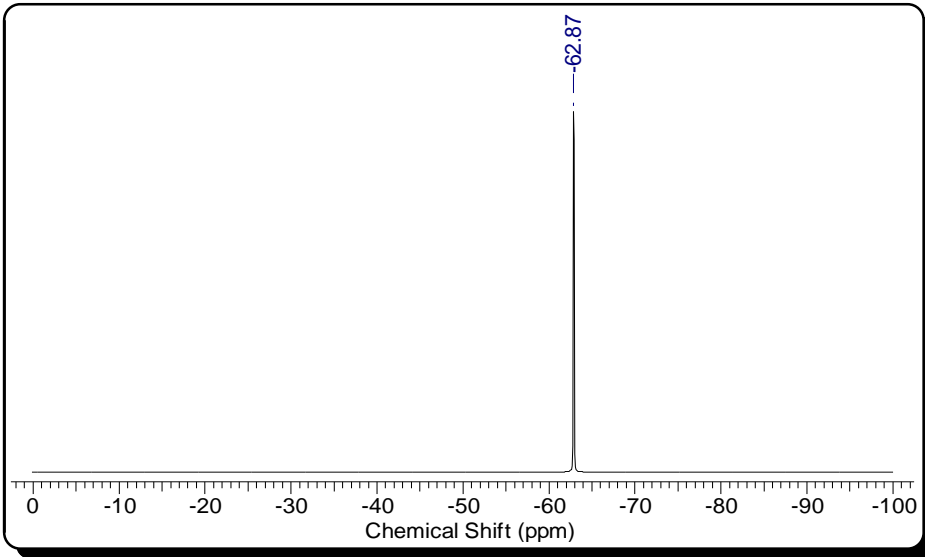


Şekil 4.68. **a**) Klasik kationik demir aminoborilen kompleksi, **b, c**) Lewis bazı koordine kationik demir aminoborilen kompleksleri

Kationik komplekslerin karşıt anyonlarının BAr^{F}_4 oluşunu gösteren önemli bir bulguda ^{19}F NMR spektroskopisi ile elde edilen değerlerdir. Şekil 4.69 ve 70'de görülen spektrumlardaki değerler literatürde BAr^{F}_4 için verilen değerlerle uyum göstermektedir (Çizelge 4.6).



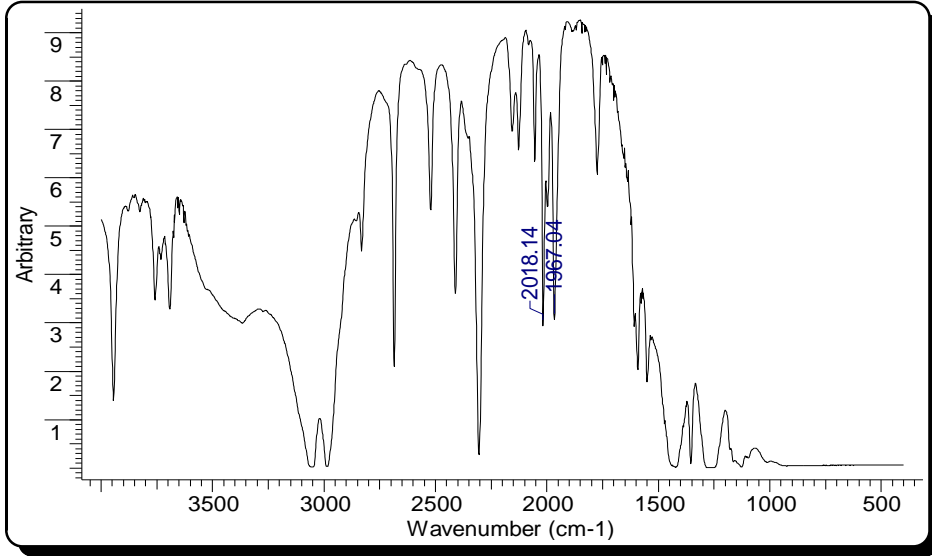
Şekil 4.69. **9a**'nın ¹⁹F NMR spektrumu



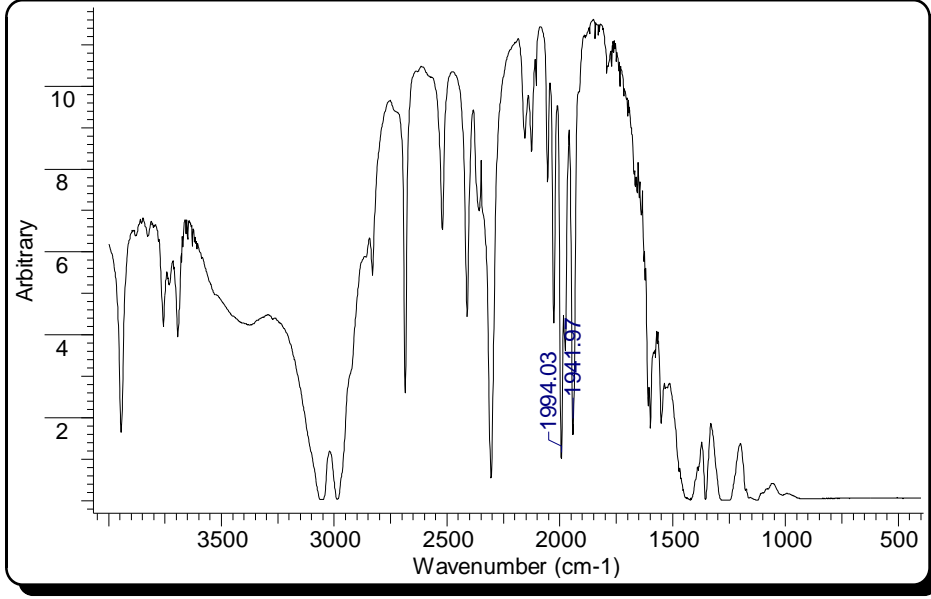
Şekil 4.70. **9b**'nin ¹⁹F NMR spektrumu

9a'nın CH₂Cl₂ içerisinde alınan FT-IR spektrumunda yapıdaki karbonil gruplarına ait gerilme pikleri 2018 ve 1967 cm⁻¹'de görülmektedir. Benzer şekilde **9b** için karbonil gruplarına ait gerilme pikleri 1994 ve 1942 cm⁻¹'de görülmektedir. Katyonik boril komplekslerinde olduğu gibi karbonil bağlarının titreşim frekanslarında demir ve bor atomu arasındaki etkileşmeden dolayı yükselme olmaktadır (**7a** ν_{CO}/cm^{-1} = 2006, 1951. **7b** ν_{CO}/cm^{-1} = 1988, 1930).

Literatürdeki benzer etkileşimlerde titreşim frekansları arasındaki fark yaklaşık $40\text{-}50\text{ cm}^{-1}$ kadar değişmektedir (Nelson ve Nolan, 2013). Altı üyeli N-heterosiklik boril komplekslerindeki bu farkın daha düşük olması sterik engel yüzünden metal ve bor atomları arasında geri bağlanma için uygun simetride bir örtüşme meydana gelmemesinden kaynaklanmaktadır. Fakat TEP değerlerinin bazı NHC'lerde 10 cm^{-1} civarlarında değişiklik göstermesi (Nelson ve Nolan, 2013) altı üyeli katyonik komplekslerde de demir ve bor arasında zayıf bir geri bağlanma olduğunu ve karbonil gruplarının bundan etkilendiğini göstermektedir.

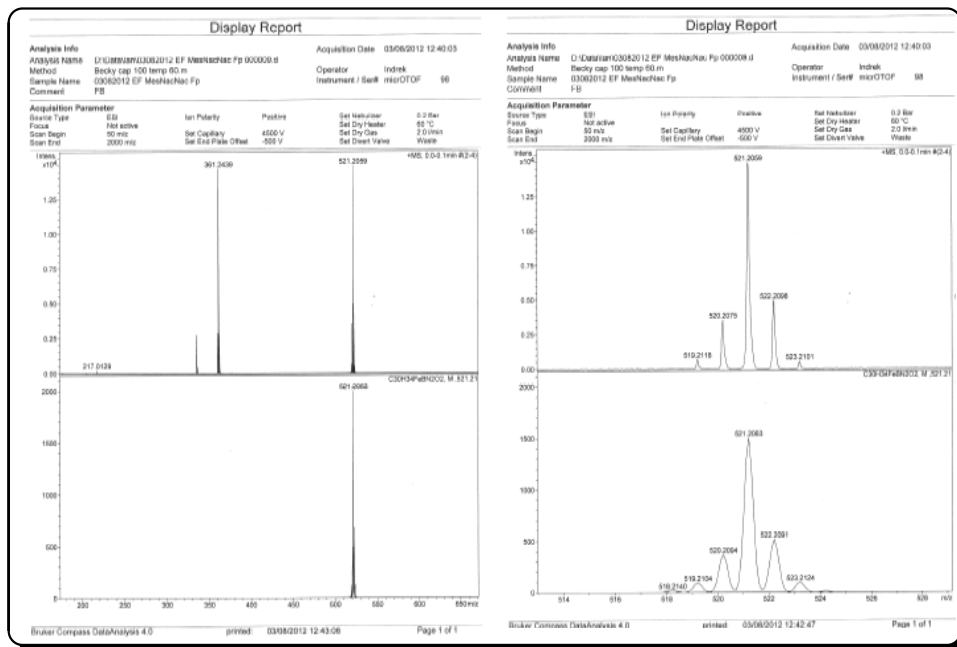


Şekil 4.71. **9a**'nın FT-IR spektrumu

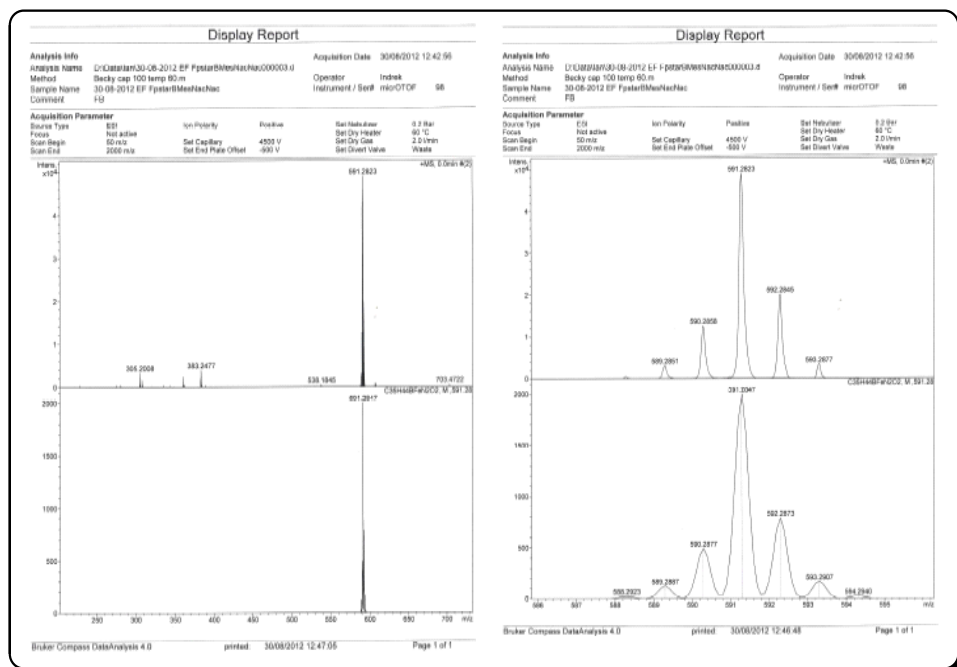


Şekil 4.72. **9b**'nin FT-IR spektrumu

Pozitif taramalı HR-MS spektroskopisi ile **9a** için 521.2059 değeri, **9b** için de 591.2823 değeri bulunmuştur. Elde edilen bu değerler karşıt anyon $\text{BAr}^{\text{F}_4^-}$ 'in uzaklaştığı $(\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{BFeN}_2\text{O}_2)^+$, $(\text{C}_{35}\text{H}_{44}\text{BFeN}_2\text{O}_2)^+$ iyonları için hesaplanan teorik değerlerle örtüştüğü Şekil 4.67 ve 68'deki spektrumlarda görülmektedir. Bu sonuç altı üyeli N-heterosiklik bor içeren halkanın katyonik demir kompleksinin koordinasyon küresi içerisinde olduğunu ve klor atomunun yapıdan uzaklaştığını desteklemektedir.



Şekil 4.73. 9a'nın HR-MS spektrumu



Şekil 4.74. 9b'nin HR-MS spektrumu

9b'nin kristalinin triklinik, P-1 uzay grubunda olduğu ve β -diketiminat ligandının bor atomuna çift dişli bağlandığı X-ışını kırınım spektroskopisi ile belirlenmiştir. **9a**'nın geometrik optimizasyonu DFT ile yapılarak bağ uzunluğu ve açıları hesaplanmıştır. **9a** ve **9b**'de Fe-B bağının uzunlukları sırasıyla 2.086, 2.112 Å'dur. Bu değerler literatürdeki katyonik lewis bazı koordine demir aminoborilen kompleksleri ile kıyaslandığında (Şekil 4.68) **9a**'nın bağ uzunluğunun normal, **9b**'nin ise uzun olduğu görülmektedir. **9b**'deki Fe-B bağının beklenenden uzun olmasının hacimli ligandlar arasındaki elektrostatik itmelerden ve altı üyeli halkadaki bağ açısından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.13. **9a** ve **9b**'nin seçilmiş bağ uzunlukları (Å)

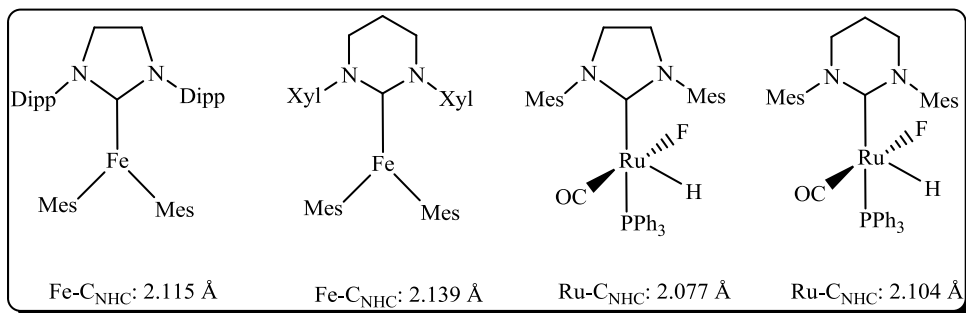
	Fe1-B2	B2-N3	B2-N16	N3-C13	C13-C14	C14-C15	C15-N16
9a	2.086	1.500	1.501	1.367	1.389	1.389	1.368
9b	2.112	1.499	1.503	1.358	1.382	1.375	1.360

Demir atomuna bağlı ligandlar arasındaki elektrostatik itme kuvvetleri en açık şekilde bileşik **7b** ve **9b**'nin Fe-C-O bağ açıları karşılaştırıldığında görülmektedir. Bileşik **9b**'de halkanın kapanması ile metale bağlı karbonil grupları ile azot atomlarına bağlı mezitil grupları arasındaki elektrostatik itmeden dolayı Fe-C-O bağı doğrusal geometriden ortalama 10° sapmıştır (Çizelge 4.14).

Çizelge 4.14. **7b** ve **9b**'deki Fe-C-O bağ dereceleri

Kompleks	7b	Kompleks	9b
Fe1-C2-O3	179.49°	Fe1-C38-O39	171.88°
Fe1-C4-O5	174.78°	Fe1-C40-O41	167.02°

Beş ve altı üyeli demir ve rutenyum NHC komplekslerinde metal atomu ile karbon karbonu arasındaki bağ uzunlukları incelenmiştir. Şekil 4.75'de görüldüğü gibi altı üyeli NHC içeren komplekslerde metal karbon bağının uzunluğu artmaktadır. Bu çalışmalarda metal karbon bağındaki uzamanın sterik hacimle ilgi olduğu belirtmiştir (Musgrave vd., 2014, Armstrong vd., 2010).



Şekil 4.75. NHC komplekslerindeki metal-karbon bağının uzunlukları

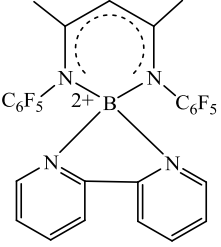
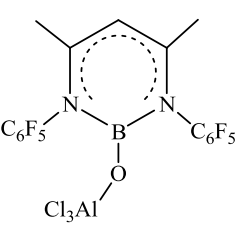
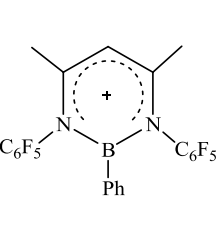
Ligand olarak altı üyeli N-heterosiklik bor içeren metal kompleksinin literatürde olmamasından dolayı bu halkaya ait bağ uzunluğu ve dereceleri yapısı aydınlatılmış β -ketiminatboranlar ile karşılaştırılmıştır. Çizelge 4.15’de seçilen üç bileşiğe ait bağ uzunluğu ve dereceleri verilmiştir (Vidovic vd., 2005; 2007; Cowley vd., 2005). **9a** ve **9b** için B-N bağlarının ortalama uzunluğu 1.500Å, C-N bağlarının uzunlukları 1.360 Å, ve C-C bağlarının uzunlukları 1.380 Å civarındadır. Bor, karbon ve azot atomları arasındaki bağ uzunluklarının tek bağdan kısa, çift bağdan uzun olması halkadaki altı elektronun delocalize olduğunu göstermektedir. Çizelge 4. 13’de **9a** ve **9b** için verilen bağ uzunluğu değerleri ile Çizelge 4.16’deki değerler birbiri ile örtüşmektedir.

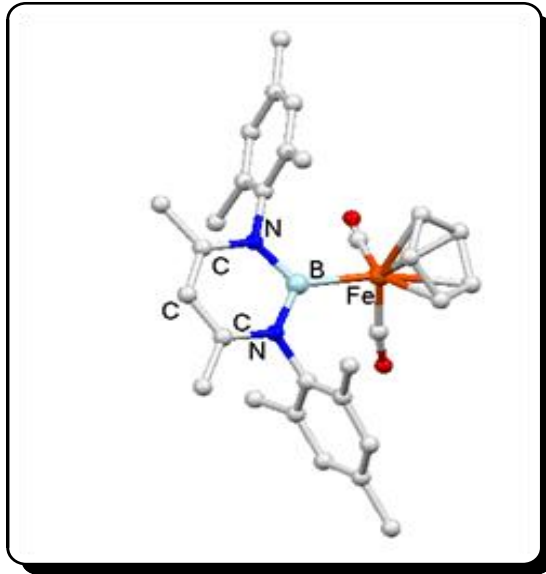
Çizelge 4.15. **9a** ve **9b**’ye ait seçilmiş bağ açıları

	Fe1-B2-N3 (°)	Fe1-B2-N16 (°)	N3-B2-N16 (°)
9a	124.52	124.32	111.00
9b	124.04	126.62	108.98

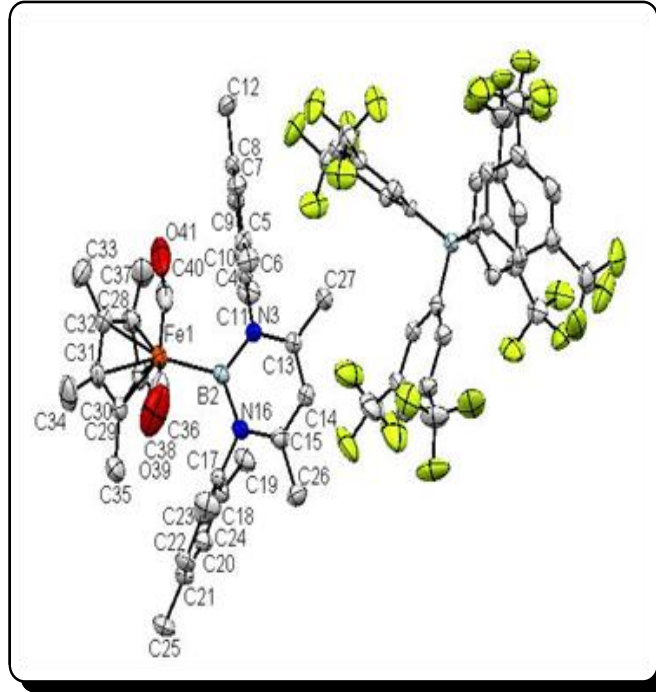
9a ve **9b**’ye ait altı üyeli halkadaki atomlar arasındaki bağ açıları (Çizelge 4.15) literatürdeki düzlemsel altı üyeli bor içeren halkalı bileşikler için tespit edilen bağ açıları ile bire bir örtüşmektedir (Çizelge 4.16). Bu değerler altı halkanın düzlemsel olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.16. Literatürdeki bazı β -ketiminatboran türevlerine ait bağ uzunluğu (\AA) ve açısı ($^\circ$) değerleri

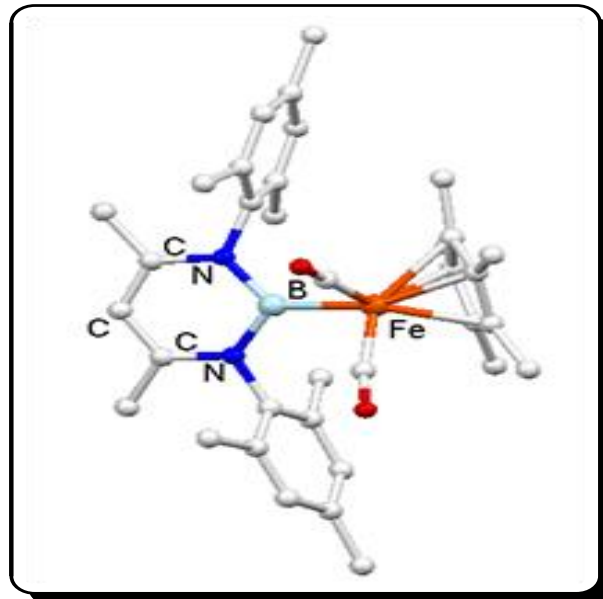
			
B-N1	1.512	1.466	1.449
B-N2	1.512	1.470	1.450
N1-C1	1.367	1.356	1.354
N2-C3	1.361	1.362	1.358
C2-C3	1.366	1.388	1.380
N1-B-N2	111.6	113.9	114.6
B-N1-C1	122.0	123.9	122.4
C3-N2-B	121.8	122.1	121.8
N1-C2-C1	120.6	119.1	118.7
C2-C3-N2	121.2	118.5	119.1



Şekil 4.76. **9a**'nın DFT ile optimize edilmiş ORTEP diyagramı



Şekil 4.77. **9b**'nin ORTEP diyagramı



Şekil 4.78. **9b**'nin DFT ile optimize edilmiş ORTEP diyagramı

9b'nin molekül geometrisi ayrıca DFT ile optimize edilmiş ve hesaplama sonucu bulunan değerlerin X-ışını kırınım yöntemi ile bulunan değerlerle oldukça yakın olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.17)

Çizelge 4.17. **9b**'ye ait X-ışını kırınım yöntemi ve DFT* ile belirlenen bazı bağ uzunluğu (Å) ve açıları (°)

	Fe1-B2	B2-N3	B2-N16	Fe1-B2-N3	Fe1-B2-N16	N3-B2-N16
9b	2.112	1.499	1.503	124.04	126.62	108.98
9b*	2.129	1.513	1.516	123.77	125.96	109.73

5. SONUÇ

Bu tez kapsamında dört, altı üyeli N-heterosiklik boran bileşiklerinin öncülleri olarak guadinato, amidinato ve β -ketiminato boran türevleri sentezlenmiştir. Bileşik **4** türevleri literatürdeki ilk dört üyeli N-heterosiklik boran metal kompleksleridir. Benzer şekilde bileşik **7** türevleri de literatürdeki ilk β -ketiminatohaloboril metal kompleksleridir. Ayrıca bileşik **7f** yapısı X-ışını kırınım spektroskopisi ile aydınlatılmış ilk aminobromoboril türevidir. Bileşik **6**, **9a** ve **9b** literatürdeki ilk dört ve altı üyeli NHC analogu boril ligandı içeren metal kompleksleridir. Yapılan deneysel çalışmalarda $(C_5H_5)(CO)_2FeBCl_2$ 'nin lityum guadinat veya amidinat ile reaksiyonunda, reaksiyon sıcaklığının oldukça önemli olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının -30 °C'nin üstüne çıkması durumunda halojen atomu taşıyan bor metal komplekslerinin bozulduğu tespit edilmiştir. Halojen atomu olarak brom atomu bulunan amidinat türevlerinin kararlılıklarının ve çeşitli çözücülerdeki çözünürlüklerinin iyi olmadığı tespit edilmiştir. Amidinat gövdesindeki azot atomlarına izopropil grupları yerine aril grupları, karbon atomuna ise tersiyer bütül grubunun bağlı olduğu bileşik **5a** ve **5b**'nin sterik etkiden dolayı tek dişli bağlamayı tercih ettikleri ^{11}B NMR spektroskopisi ile belirlenmiştir. Benzer etki altı üyeli N-heterosiklik boril öncüllerinin sentezinde de görülmektedir. Bu etkiden dolayı aril süstitüeyentli β -ketiminato türevlerinin de (**7a-f**) tek dişli bağlandığı X-ışını kırınım spektroskopisi ile de belirlenmiştir. Bileşik **7** türevlerinde de azot atomuna aril grupları yerine izopropil grupların bağlı olduğu durumda ligandın bor atomuna çift dişli bağlanması (**8b**) amidinat ve β -diketiminat ligandlarının, bor atomuna tek veya çift dişli bağlanma isteğinin ligandların sterik büyüklükleri ile bağlantılı olduğu göstermiştir.

Tüm katyonik komplekslerin yapısal aydınlatılması IR, NMR, MS spektroskopisileri ile yapılmıştır. Ayrıca **9b**'nin yapısı X-ışını kırınım spektroskopisi ile de aydınlatılmıştır. **6** ve **9a**'nın molekül geometrisinin optimizasyonu öncül moleküllerin (**4c** ve **7a**) cif dosyalarının DFT programına yüklenerek halojen atomunun uzaklaştırılması ile yapılmıştır. Yapılan hesaplamaların güvenilirliğini test etmek için deneysel olarak elde edilen ^{11}B NMR kimyasal kayma değerleri ile program ile hesaplanan değerler kıyaslanmış ve değerlerin örtüştüğü görülmüştür (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Sentezlenen bazı komplekslerin deneysel ve teorik olarak bulunan bor atomuna ait kimyasal kayma değerleri

Kompleks	Deneysel olarak bulunan δ_B (ppm)	Teorik olarak bulunan δ_B (ppm)
4c	20.5	22.0
6	92.2	91.3
7a	69.7	68.3
7b	73.3	66.3
9a	62.2	67.4
9b	61.0	65.5

Dört üyeli katyonik kompleks **6**'nın Fe-B bağının (1.940 Å), altı üyeli katyonik komplekslerdeki Fe-B bağlarından (**9a**: 2.086 Å, **9b**: 2.112 Å) kısa olması, dört üyeli halkanın hacimce küçük olmasından dolayı bor atomunun demir atomuna daha fazla yaklaşabilmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun sonucu olarak siklopentadien ile izopropil grupları arasındaki etkileşme artmış ve N-B-N arasındaki açı (**6**: 85.74°, **9a**: 111°, **9b**: 108°) küçülmüştür. Deneysel gözlemler ve elde edilen sonuçlar (¹H NMR spektroskopisi sonuçları) dört üyeli katyonik kompleksin altı üyeliye göre oldukça kararsız olduğunu göstermiştir. Altı üyeli halkada katyonik merkez mezitil gibi hacimli bir grup tarafından korunduğu için dört üyeli halkaya göre kararlı olması şaşırtıcı değildir.

6, **9a** ve **9b** için Tolman elektronik parametresi (TEP) öncül komplekslerin IR titreşim frekansları ile kıyaslanarak değerlendirilmiştir. Ortaya çıkan sonuçlar NHC'lerde olduğu gibi N-heterosiklik bor türevlerinde de metale bağlı karbonil gruplarının titreşim frekansı üzerinde etkisi olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç sentezlenen komplekslerdeki boril ligandlarının iyi σ donör gruplar olduğunu göstermektedir.

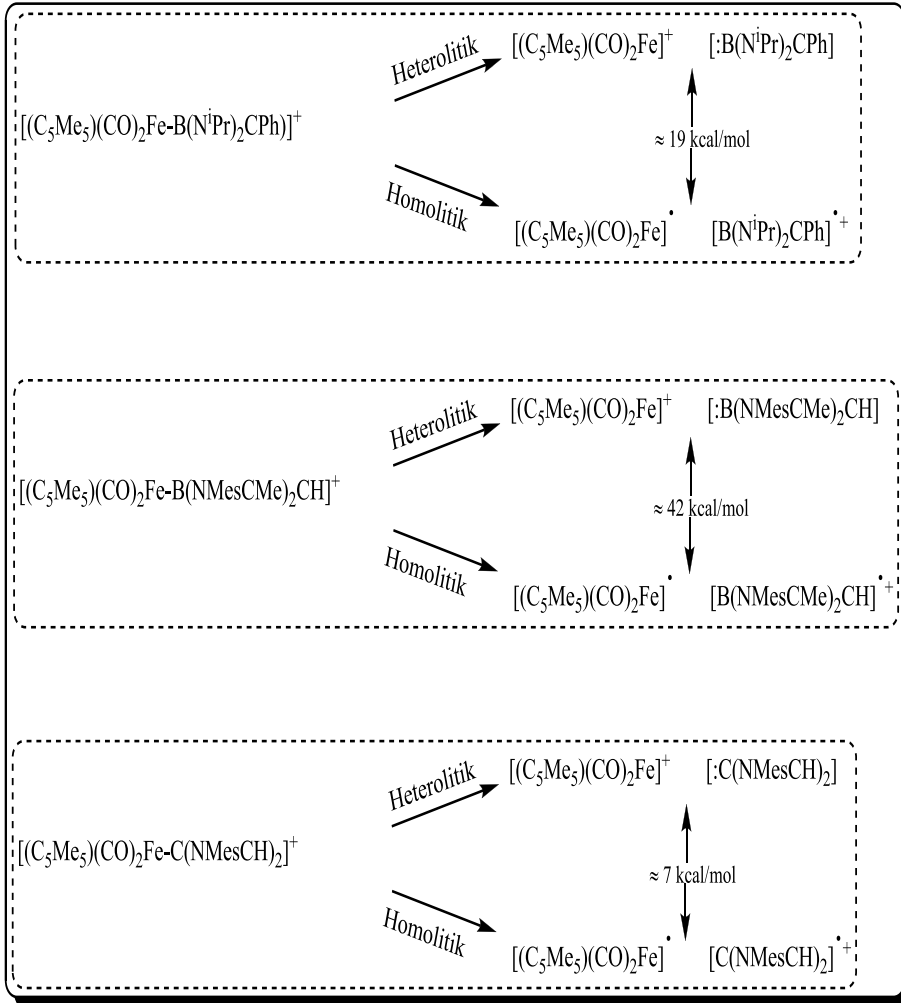
Dört ve altı üyeli N-heterosiklik boril türevlerinin serbest olarak izole edilme olasılıklarını değerlendirmek için DFT ile katyonik komplekslerdeki Fe-B bağının homolitik ve heterolitik bağ kopma enerjileri hesaplanmıştır. Hesaplama sonucunda bulunan değerlerin karben taşıyan sistemlerle kıyaslanması için [C₅H₅(CO)₂C(NMesCH)₂] kompleksinin de bağ kopma enerjileri hesaplanmıştır (Çizelge 5.2).

Çizelge 5.2. Seçilen komplekslere ait bağ kopma enerjileri

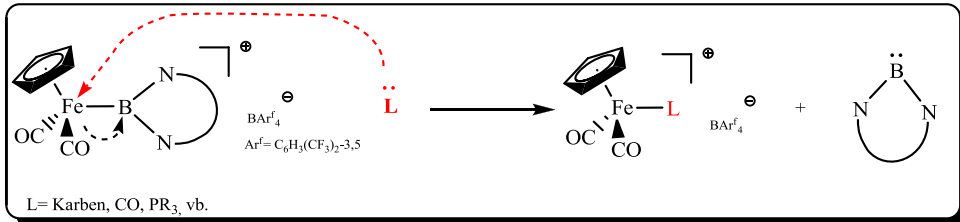
	Heterolitik bağ kopması (kcal/mol)	Homolitik bağ kopması (kcal/mol)
$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}(\text{N}^i\text{Pr})_2\text{CPh}]^+$	-103.65	-84.57
$[\text{C}_5\text{Me}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{B}(\text{NMe}_3\text{CMe})_2\text{CH}]^+$	-82.76	-44.22
$[\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeC}(\text{NMe}_3\text{CH})_2]^+$	-81.05	-73.89

Hesaplamalara göre demir karben kompleksinde homolitik ve heterolitik bağ kopma enerjileri arasındaki fark 7 kcal/mol'dür. Dört ve altı üyeli katyonik bor kompleksleri için bu enerji farkı sırasıyla 19 ve 42 kcal/mol'dür. Hesaplamalardaki en dikkat çekici nokta üç kompleks içinde enerjice en uygun durum homolitik parçalanma olmasıdır. Buna rağmen literatürde beş üyeli NHC'lerin serbest olarak izole edildikleri pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu durum karben kompleksinde bağ kopma enerjileri arasındaki farkın az olmasından dolayı heterolitik bağ kopması sonucu serbest karbenin koordinasyon küresinden ayrılabilmesi ile açıklanabilir. Katyonik bor komplekslerinin homolitik/heterolitik bağ kopma enerjileri arasındaki farkın karben türevlerinden daha fazla olması karbonun daha elektronegatif bir atom olmasının bir sonucudur. Karbon atomu bor atomundan elektronegatif olduğu için bağ elektronlarını bor atomuna kıyasla daha çok kendi üstünde tutmayı istemektedir. Sonuç olarak heterolitik bağ kopma enerjisi ile homolitik bağ kopma enerjisi arasındaki fark azalmaktadır (Çizelge 5.2'de verilen bağ kopma enerji değerlerinde daha negatif olan türevin daha az kararlı türevi göstermektedir).

Elde edilen bilgiler ışığında serbest dört ve altı üyeli N-heterosiklik bor türevleri, tez kapsamında sentezlenen katyonik boril komplekslerinin kendinden daha güçlü σ donör ligandlarla etkileştirilmesi ile elde edilabilirler (Şekil 5.2). Bu nedenle **6**, **9a** ve **9b** serbest dört ya da altı üyeli N-heterosiklik boril bileşiklerinin izole edilmeleri için potansiyele sahip komplekslerdir.



Şekil 5.1. Katyonik demir karben ve boril komplekslerinde heterolitik ve homolitik bağ kopma enerji farkları



Şekil 5.2. Katyonik kompleksler ile güçlü bir ligand arasındaki ligand değişim reaksiyonu

KAYNAKLAR

- Aldridge, S., Coombs, L. D. 2004. Transition metal boryl and borylene complexes: Substitution and abstraction chemistry. **Coordination Chemistry Reviews**, 535-559.
- Aldridge, S., Jones, C., Gans-Eichler, T., Stasch, A., Kays, D. L., Coombs, N. D., Willock, D. J. 2006. Cationic terminal borylene complexes: Structure/Bonding analysis and [4+1] cycloaddition reactivity of a BN vinylidene analogue. **Angewandte Chemie International Edition**, 45: 6118-6122.
- Aldridge, S., Kays, L. D. 2007. Chemistry of metal-boron double bonds. **Main Group Chemistry**, 5: 223-249.
- Armstrong, R., Ecott, C., Mas-Marzá, E., Page, J. M., Mahon, M. F., Whittlesey, K. M. 2010. Ring-expanded N-heterocyclic carbene complexes of ruthenium. **Organometallics**, 29: 991-997.
- Asay, M., Jones, C., Driess, M. 2011. N-heterocyclic carbene analogues with low-valent group 13 and 14 group elements: Syntheses, structures and reactivities of a new generation of multitailented ligands. **Chemical Reviews**, 111: 354-396.
- Baker, R. T., Ovenall, D. W., Calabrese, J. C., Westcott, S. A. Taylor, N. J., Williams, I. D., Marder, T. B. 1990. Boryliridium and boraethyliridium complexes $\text{fac} [\text{IrH}_2(\text{PMe}_3)_3(\text{BRR}')]]$ and $\text{fac} [\text{IrH}(\text{PMe}_3)_3(\text{eta}^2\text{-CH}_2\text{BHRR}')]]$. **Journal of the American Chemical Society**, 112: 9399-9400.
- Becke, A. D. 1988. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behaviour. **Physical Review A**, 38: 3098-3100.
- Bourissou, D., Guerret, O., Gabbai, P. F., Bertrand, G. 2000. Stable carbenes. **Chemical Reviews**, 100: 39-91.
- Braunshweig, H., Kollann, C., Englert, U. 1998. Boryl and bridging borylene iron complexes from aminodichloroboranes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 465-468.
- Braunshweig, H., Kollann, C., Klinkhammer, K. W. 1999. Boryl and bridged borylene complexes of iron and ruthenium. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 1523-1529.

- Braunshweig, H., Kollann, C., Rais, D. 2006. Transition metal complexes of boron-new insights and novel coordination modes. **Angewandte Chemie International Edition**, 46: 5254-5274.
- Braunshweig, H., Chiu, C. -W., Radacki, K., Kupfer, T. 2010. Synthesis and structure of a carbene-stabilized π -boryl anion. **Angewandte Chemie International Edition**, 49: 2041-2044.
- Chalmers, A. A., Lewis, J., Whyman, R. 1967. Low-frequency infrared spectra of some phosphine-substituted group VI metal carbonyls. **Journal of the Chemical Society A**, 1817-1820.
- Chen, C. -H., Tsai, M. -L., Su, M. -D. 2006. Theoretical study of the reactivities of neutral six-membered carbene analogues of the group 13 elements. **Organometallics**, 25: 2766-2773.
- Cheng, Y., Hitchcock, P. B., Lappert, M. F., Zhou, M. 2005. Synthesis and characterisation of the two monomeric crystalline thallium(I) β -ketiminates. **Chemical Communication**, 752-754.
- Coombs, L. D., Aldridge, S., Jones, C. 2002. Synthetic, structural and reaction chemistry of transition metal complexes containing the mesitylborylene ligand. **Dalton Transactions**, 3851-3858.
- Coombs, L. D., Aldridge, S., Jones, C., Willock, D. J. 2003. Cationic terminal borylenes by halide abstraction: Synthesis and spectroscopic and structural characterization of an Fe=B double bond. **Journal of the American Chemical Society**, 125: 6356-6357.
- Cowley, A. H., Lu, Z., Jones, H. J., Moore, A. J. 2005. Synthesis and structure of a boron cation supported by a β -diketiminato ligand. **Journal of Organometallic Chemistry**, 15: 2562-2564.
- Cui, C., Roesky, H. W., Schmidt, H., Noltemeyer, M., Hao, H., Cimpoesu, F. 2000. Synthesis and structure of a monomeric aluminum(I) compound $[\{HC(CMeNAr)_2\}Al]$ (Ar=2,6-*i*Pr₂C₆H₃): A stable aluminum analogue of a carbene. **Angewandte Chemie International Edition**, 39: 4274-4276.
- Despagnet-Ayoub, E., Grubbs, R. H., 2004. A stable four-membered N-heterocyclic carbene. **Journal of the American Chemical Society**, 126: 10198-10199.
- Fırmıçı, E., Bates, I. J., Riddlestone, M. I., Phillips, N., Aldridge, S. 2013. Coordinative trapping of the boron β -diketiminato system $[B(NMesCMe)_2CH]$ via metal-templated synthesis. **Chemical Communication**, 1509-1511.

- Figuroa, J. S., Melnick, J. G., Parkin, G. 2006. Reactivity of the metal→BX₃ dative σ-bond: 1,2-addition reactions of the Fe→BX₃ moiety of the ferraboratrane complex [κ^4 -B(mim^{Butt})₃]Fe(CO)₂. **Inorganic Chemistry**, 45: 7056-7058.
- Findlater, M., Hill, N. J., Cowley, A. H. 2008. Synthesis and structure of two new (guanidinate)boron dichlorides and their attempted conversion to boron derivatives. **Dalton Transactions**, 4419-4423.
- Gonzalez-Gallardo, S., Bollermann, T., Fischer, R. A., Murugavel, R. 2012. Cyclopentadiene based low-valent group 13 metal compounds: Ligands in coordination chemistry and link between metal rich molecules and intermetallic materials. **Chemical Reviews**, 112: 3136-3170.
- Hardman, J. N., Eichler, B., Power, P. P. 2000. Synthesis and characterization of the monomer Ga{(NDippCMe)₂CH} (Dipp = C₆H₃Prⁱ_{2-2,6}): a low valent gallium(I) carbene analogue. **Chemical Communication**, 1991-1994.
- Hill, M. S., Hitchcock, P. B., 2004. A molonuclear indium(I) carbene analogue. **Chemical Communication**, 1818-1819.
- Irvine, J. G., Lesley, M. J. G., Marder, B. T., Norman, C. N., Rice, R. C., Robins, G. E., Roper, R. W., Whittell, R. G., Wright, L. J. 1998. Transition metal-boryl compounds: Synthesis, reactivity, and structure. **Chemical Reviews**, 98: 2685-2722.
- Ishida, Y., Donnadiu, B., Bertrand, G. 2006. Stable four-π-electron, four-membered heterocyclic cations and carbenes. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, 103: 13585-13588.
- Jaramillo, P., Perez, P., Funtealba, P. 2009. On the nucleophilicity of boryllithium compounds. A theoretical study. **The Journal of Physical Chemistry A**, 113: 6812-6817.
- Jones, C., Junk, P. C., Platts, A. J., Stasch, A. 2006. Four-membered group 13 metal(I) N-heterocyclic carbene analogues: Synthesis, characterization, and theoretical studies. **Journal of the American Chemical Society**, 128: 2206-2207.
- Jones, C. 2010. Bulky guanidates for the stabilization of low oxidation state metallacycles. **Coordination Chemistry Reviews**, 1273-1289.
- Kajiwara, T., Trebayashi, T., Yamashita, M., Nozaki, K. 2008. Synthesis, structures, and reactivities of borylcopper and -zinc compounds: 1,4-silaboration of an α,β-unsaturated ketone to form a γ-siloxyallylborane. **Angewandte Chemie International Edition**, 47: 6606-6610.

- Kays, D. L., Aldridge, S., Day, J. K., Ooi, L. L. 2005. Cationic terminal borylene complexes: A synthetic and mechanistic investigation of M=B metathesis chemistry. **Angewandte Chemie International Edition**, 44: 7457-7460.
- Kays, D. L., Day, J. K., Aldridge, S., Harrington, R. W., Clegg, W. 2006. Cationic terminal borylene complexes: Interconversion of amino and alkoxy borylenes by an unprecedented Meerwein-Ponndorf hydride transfer. **Angewandte Chemie International Edition**, 47: 3513-3516.
- Knorr, J. R., Merola, J. S. 1990. Synthesis and structure of a [(1,2-phenylenedioxy)boryl]iridium hydride complex: A model system for studying catalytic hydroboration. **Organometallics**, 9: 3008-3010.
- Massey, A. G., Park, A. J. 1964. Perfluorophenyl derivatives of the elements tris(pentafluorophenyl)boron. **Journal of Organometallic Chemistry**, 2: 245-250.
- Miura, M. 2004. Rational ligand design in constructing efficient catalyst systems for Suzuki-Miyaura coupling. **Angewandte Chemie International Edition**, 43: 2201-2203.
- Musgrave, A. R., Turbervill, S. P. R., Irwin, M., Hercel, R., Goicoechea, M. J. 2014. Iron(II) complexes of ditopic carbanionic carbenes. **Dalton Transactions**, 4335-4344.
- Nelson, J. D., Nolan, P. S. 2013. Quantifying and understanding the electronic properties of *N*-heterocyclic carbenes. **Chemical Society Reviews**, 42: 6723-6753.
- Nöth, H., Wrackmeyer, B. 1978. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of boron compounds. Springer-Verlag, New York.
- Perdew, J. P., 1986. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, 33: 8822-8824.
- Pierce, G. A., Coombs, N. D., Willock, D. J., Day, J. K., Stasch, A., Aldridge, S. 2007. Insertion reactions of dicyclohexylcarbodiimide with aminoboranes, -boryls and -borylenes. **Dalton Transactions**, 4405-4412.
- Reckziegel, A., Bigorgne, M. 1965. Recherches de synthèse et de structure de dérivés du fer carbonyle. **Journal of Organometallic Chemistry**, 3: 341-354.

- Reger, D. L., Fauth, J. D., Dukes, D. M. 1977. Convenient preparation of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2]$ anion using sodium dispersion. **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry**, 7: 151-155.
- Reger, D. L., Wright, D. T., Little, A. C., Lamba, J. S. J., Smith, D. M. 2001. Control of the stereochemical impact of the lone pair in lead(II) tris(pyrazolyl)methane complexes. Improved preparation of $\text{Na}\{\text{B}[3,5\text{-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]_4\}$. **Inorganic Chemistry**, 40: 3810-3814.
- Reiher, M., Sundermann, A. 2002. Divalent $[\{\text{HC}(\text{CR}'\text{NR}'')_2\}\text{E}]$ compounds contain E(I) or E(III) (E = B, Al, Ga, In)? On the correspondence of formal oxidation numbers, lewis structures, and reactivity. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 1854-1863.
- Rivest, R., Singh, P. P., Singh, S. 1968. Low-frequency infrared spectral studies on triphenylphosphine, -arsine, and -stibine derivatives of iron and molybdenum carbonyl complexes. **Inorganic Chemistry**, 7: 1236-1238.
- Rosa, A., Ehlers, W. A., Baerends, E. J., Snijders, J. G., Velde, G. 1996. Basis set effects in density functional calculations on the metal-ligand and metal-metal bonds of $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{-CO}$ and $(\text{CO})_5\text{Mn-Mn}(\text{CO})_5$. **Journal of the Physical Chemistry**, 5690-5696.
- Schmidt, E. S., Jockisch, A., Schmidbaur, H. 1999. A carbene analogue with low-valent gallium as a heteroatom in a quasi- aromatic imidazolate anion. **Journal of the American Chemical Society**, 121: 9758-9759.
- Segewa, Y., Yamashita, M., Nozaki, K. 2006. Boryllithium: Isolation, characterization, and reactivity as a boryl anion. **Science**, 113-115.
- Segewa, Y., Yamashita, M., Nozaki, K. 2007. Boryl anion attacks transition-metal chlorides to form boryl complexes: Syntheses, spectroscopic, and structural studies on group 11 boryl metal complexes. **Angewandte Chemie International Edition**, 46: 6710-6713.
- Snijders, J. G., Vernooijs, P., Baerends, E. J. 1982. Roothaan-Hartree-Fock-Slater atomic wave functions: Single-zeta, double-zeta, and extended slater-type basis sets for ${}_{87}\text{Fr}$ - ${}_{103}\text{Lr}$. **At. Data Nucl. Data Tables**, 26: 483-509.
- Stender, M., Wright, J. R., Eichler, E. B., Prust, J., Olmstead, M. M., Roesky, W. H., Power, P. P. 2001. The synthesis and structure of lithium derivatives of the sterically encumbered β -diketiminato ligand $[\{(2,6\text{-Pr}^i_2\text{H}_3\text{C}_6)\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}\}_2\text{CH}]$ and a modified synthesis of the aminoimine precursor. **Dalton Transaction**, 3465-3469.

- Sundermann, A., Reiher, M., Schoeller, W. W. 1998. Izolectronic arduengo-type carbene analogues with the group IIIA elements boron, aluminum, gallium, and indium. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 305-310.
- Vidovic, D., Moore, A. J., Jones, H. J., Cowley, A. H. 2005. Synthesis and characterization of a coordinated oxoborane: Lewis acid stabilization of a boron-oxygen double bond. **Journal of the American Chemical Society**, 127: 4566-4567.
- Vidovic, D., Findlater, M., Reeske, G., Cowley, A. H. 2006. A single-bonded cationic terminal borylene complex. **Chemical Communication**, 3786-3787.
- Vidovic, D., Findlater, M., Cowley, A. H. 2007. A β -diketiminato supported boron dication. **Journal of the American Chemical Society**, 129: 8436-8437.
- Vidovic, D., Pierce G. A., Aldridge S. 2009. Transition metal boryl complexes: boron analogues of classical organometallic systems. **Chemical Communication**, 1157-1171.
- Weber, L., Schneider, M., Lönnecke, P. 2001. Alkali metal reduction of 2-halogeno- and 2-thiolato-2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaboroles. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, 3459-3464.
- Weber, L. 2008. Recent developments in the chemistry of 1,3,2-diazaborolines-(2,3-dihydro-1*H*-1,3,2-diazaboroles). **Coordination Chemistry Reviews**, 252: 1-31.
- Weberski, P. M., McLauchlan, C. C. 2010. X-ray characterization of $\text{Hnacnac}^{\text{R}}$ and the first vanadium β -diiminato dimer (R= mesityl). **Journal of Coordination Chemistry**, 61: 2371-2379.
- Williams, K. A., Boydston, A. J., Bielawski, C. W. 2007. Main-chain organometallic polymers: synthetic strategies, applications, and perspectives. **Chemical Society Reviews**, 36: 729-744.
- Yamashida, M., Suzuki, Y., Segava, Y. Nozaki, K. 2007. Synthesis, structure of borylmagnesium, and its reaction with benzaldehyde to form benzoylborane. **Journal of the American Chemical Society**, 129: 9570-9571.
- Yamashida, M., Nozaki, K. 2008. Recent developments of boryl anions: Boron analogues of carbanion. **Bulletin Chemical Society Japan**, 81: 1377-1389.

EKLER**Ek 1. Kompleks 4c'nin checkCIF/PLATON raporu****checkCIF/PLATON report**

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: I

Bond precision: C-C = 0.0033 Å Wavelength=0.71073

Cell: a=12.3060(1) b=15.6594(2) c=13.3532(2)
 alpha=90 beta=92.9406(6) gamma=90
 Temperature: 150 K

	Calculated	Reported
Volume	2569.84(5)	2569.83(5)
Space group	P 21/n	P 21/n
Hall group	-P 2yn	-P 2yn
Moiety formula	C25 H34 B Cl Fe N2 O2	C25 H34 B1 Cl1 Fe1 N2 O2
Sum formula	C25 H34 B Cl Fe N2 O2	C25 H34 B1 Cl1 Fe1 N2 O2
Mr	496.65	496.67
Dx,g cm-3	1.284	1.284
Z	4	4
Mu (mm-1)	0.714	0.714
F000	1048.0	1048.0
F000'	1050.28	
h,k,lmax	15,20,17	15,20,17
Nref	5906	5857
Tmin,Tmax	0.918,0.944	0.860,0.940
Tmin'	0.918	

Correction method= MULTI-SCAN

Data completeness= 0.992 Theta(max)= 27.510

R(reflections)= 0.0358(4379) wR2(reflections)= 0.1039(5857)

S = 0.919 Npar= 289

Ek 2. Kompleks 7a'nın checkCIF/PLATON raporu**checkCIF/PLATON report**

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: I

Bond precision: C-C = 0.0042 Å Wavelength=0.71073

Cell: a=8.1769(1) b=12.3383(2) c=14.2520(2)
 alpha=93.2765(7) beta=101.4844(8) gamma=94.5890(7)
 Temperature: 150 K

	Calculated	Reported
Volume	1400.63(3)	1400.63(3)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C30 H34 B Cl Fe N2 O2	C30 H34 B1 Cl1 Fe1 N2 O2
Sum formula	C30 H34 B Cl Fe N2 O2	C30 H34 B1 Cl1 Fe1 N2 O2
Mr	556.70	556.72
Dx,g cm-3	1.320	1.320
Z	2	2
Mu (mm-1)	0.663	0.663
F000	584.0	584.0
F000'	585.16	
h,k,lmax	10,16,18	10,16,18
Nref	6415	6355
Tmin,Tmax	0.853,0.911	0.860,0.910
Tmin'	0.853	

Correction method= MULTI-SCAN

Data completeness= 0.991 Theta(max)= 27.453

R(reflections)= 0.0404(4490) wR2(reflections)= 0.1088(6355)

S = 0.935 Npar= 334

Ek 3. Kompleks 7b'nin checkCIF/PLATON raporu**checkCIF/PLATON report**

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: I

Bond precision: C-C = 0.0045 Å Wavelength=0.71073

Cell: a=13.9947(2) b=16.4994(2) c=14.7643(2)
 alpha=90 beta=92.8847(6) gamma=90
 Temperature: 150 K

	Calculated	Reported
Volume	3391.17(8)	3391.17(8)
Space group	P 21/n	P 21/n
Hall group	-P 2yn	-P 2yn
Moiety formula	C35 H44 B Cl Fe N2 O2	C35 H44 B1 Cl1 Fe1 N2 O2
Sum formula	C35 H44 B Cl Fe N2 O2	C35 H44 B1 Cl1 Fe1 N2 O2
Mr	626.83	626.86
Dx,g cm ⁻³	1.228	1.228
Z	4	4
Mu (mm ⁻¹)	0.555	0.555
F000	1328.0	1328.0
F000'	1330.38	
h,k,lmax	18,21,19	18,21,19
Nref	7766	7705
Tmin,Tmax	0.801,0.895	0.840,0.890
Tmin'	0.801	

Correction method= MULTI-SCAN

Data completeness= 0.992 Theta(max)= 27.486

R(reflections)= 0.0470(5137) wR2(reflections)= 0.1314(7704)

S = 0.961 Npar= 379

Ek 4. Kompleks 7d'nin checkCIF/PLATON raporu**checkCIF/PLATON report**

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: I

Bond precision: C-C = 0.0032 Å Wavelength=1.54180

Cell: a=11.0861(3) b=11.9236(3) c=14.7554(4)
 alpha=112.704(2) beta=103.404(2) gamma=93.743(2)
 Temperature: 150 K

	Calculated	Reported
Volume	1724.08(9)	1724.09(9)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C36 H46 B Cl Fe N2 O2	C36 H46 B1 Cl1 Fe1 N2 O2
Sum formula	C36 H46 B Cl Fe N2 O2	C36 H46 B1 Cl1 Fe1 N2 O2
Mr	640.86	640.88
Dx, g cm ⁻³	1.235	1.234
Z	2	2
Mu (mm ⁻¹)	4.466	4.466
F000	680.0	680.0
F000'	680.05	
h,k,lmax	13,15,18	13,14,18
Nref	7216	7131
Tmin,Tmax	0.552,0.765	0.430,0.760
Tmin'	0.446	

Correction method= MULTI-SCAN

Data completeness= 0.988 Theta(max)= 76.432

R(reflections)= 0.0357(6542) wR2(reflections)= 0.0917(7104)

S = 0.922 Npar= 388

Ek 5. Kompleks 7f'nin checkCIF/PLATON raporu**checkCIF/PLATON report**

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: I

Bond precision: C-C = 0.0047 Å Wavelength=0.71073

Cell: a=11.1149(3) b=12.0665(3) c=14.6691(4)
 alpha=112.5778(16) beta=104.2164(14) gamma=92.5441(11)
 Temperature: 150 K

	Calculated	Reported
Volume	1739.71(8)	1739.71(8)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C36 H46 B Br Fe N2 O2	C36 H46 B1 Br1 Fe1 N2 O2
Sum formula	C36 H46 B Br Fe N2 O2	C36 H46 B1 Br1 Fe1 N2 O2
Mr	685.31	685.33
Dx,g cm ⁻³	1.308	1.308
Z	2	2
Mu (mm ⁻¹)	1.614	1.614
F000	716.0	716.0
F000'	716.33	
h,k,lmax	14,15,19	14,15,19
Nref	7992	7897
Tmin,Tmax	0.840,0.879	0.720,0.880
Tmin'	0.798	

Correction method= MULTI-SCAN

Data completeness= 0.988 Theta(max)= 27.505

R(reflections)= 0.0406(6374) wR2(reflections)= 0.0854(7897)

S = 0.929 Npar= 388

Ek 6. Kompleks 9b'nin checkCIF/PLATON raporu**checkCIF/PLATON report**

No syntax errors found. CIF dictionary Interpreting this report

Datablock: I

Bond precision: C-C = 0.0054 Å Wavelength=0.71073

Cell: a=12.1918(3) b=13.3393(4) c=17.0192(5)
 alpha=87.9149(9) beta=87.6232(9) gamma=78.9774(10)
 Temperature: 150 K

	Calculated	Reported
Volume	3323.51(15)	3323.51(15)
Space group	P -1	P -1
Hall group	-P 1	-P 1
Moiety formula	C32 H12 B F24, C35 H44 B Fe N2 O2	C32 H12 B1 F24, C35 H44 B1 Fe N2 O2
Sum formula	C67 H56 B2 F24 Fe N2 O2	C67 H56 B2 F24 Fe1 N2 O2
Mr	1454.61	1454.61
Dx, g cm ⁻³	1.454	1.454
Z	2	2
Mu (mm ⁻¹)	0.340	0.340
F000	1480.0	1480.0
F000'	1481.83	
h,k,lmax	15,20,21	15,20,21
Nref	14611	14458
Tmin,Tmax	0.934,0.934	0.880,0.930
Tmin'	0.934	

Correction method= MULTI-SCAN

Data completeness= 0.990 Theta(max)= 27.066

R(reflections)= 0.0714(10180) wR2(reflections)= 0.1827(14457)

S = 0.891 Npar= 995

Ek 7. Kompleks 6'nın DFT Çalışma Dosyası

1	Fe	8.715414024000	12.588571700000	10.319559110000
2	C	8.743630977000	12.420702400000	12.487160040000
3	C	9.674556728000	11.488414210000	11.902581880000
4	C	10.686119020000	12.250890820000	11.189839190000
5	C	10.358563630000	13.633403680000	11.303686530000
6	C	9.148856393000	13.744079130000	12.101858960000
7	C	8.561137189000	15.030828120000	12.601393370000
8	C	11.178908330000	14.782594780000	10.795493260000
9	C	11.917910880000	11.683384200000	10.547991530000
10	C	9.715604379000	10.009491680000	12.152458610000
11	C	7.677184072000	12.084104440000	13.489308840000
12	C	8.265540439000	13.962482870000	9.280814121000
13	O	7.994909813000	14.874587680000	8.610845200000
14	C	9.027228456000	11.458247220000	8.988610564000
15	O	9.278253337000	10.728174990000	8.117679131000
16	B	6.838182834000	12.099018770000	10.284985710000
17	H	3.645205846000	10.985492580000	7.814038366000
18	N	5.509178157000	12.720785230000	10.760439790000
19	C	5.103865604000	14.139289220000	10.936743630000
20	C	4.411292571000	14.727781970000	9.702668935000
21	C	4.291819402000	14.365332260000	12.216827240000
22	C	4.883929811000	11.687811360000	10.113320060000
23	N	5.970902279000	10.995956460000	9.672500353000
24	C	6.197613398000	9.560822987000	9.373519596000
25	C	5.427197812000	8.628748005000	10.313893710000
26	C	5.962077655000	9.226533841000	7.896202978000
27	C	3.458243425000	11.418264820000	9.929732207000
28	C	2.569470906000	11.531037250000	11.017904680000
29	C	1.214626651000	11.256856890000	10.840828290000
30	C	0.729333544500	10.899371070000	9.578083957000
31	C	1.604236100000	10.799888310000	8.490697230000
32	C	2.965505034000	11.042478150000	8.663498199000
33	H	8.613302319000	15.829833140000	11.851016270000
34	H	9.120081100000	15.378230890000	13.485454310000
35	H	7.514593961000	14.911812870000	12.90651520000
36	H	10.560551840000	15.657002670000	10.557879630000
37	H	11.907610440000	15.093121420000	11.561466880000
38	H	11.742843550000	14.512352130000	9.894574086000
39	H	12.274900040000	12.311884200000	9.723220808000
40	H	12.728865370000	11.619306280000	11.291097270000
41	H	11.751724530000	10.672292220000	10.156476250000
42	H	10.158866520000	9.462341761000	11.311217810000
43	H	10.330159390000	9.794588657000	13.041869250000
44	H	8.715806901000	9.598061356000	12.338353520000
45	H	6.837233251000	12.787121990000	13.447533000000
46	H	8.097987723000	12.129710700000	14.506631640000
47	H	7.280128561000	11.071620110000	13.344121820000
48	H	6.070495886000	14.648789510000	11.060155300000
49	H	4.249388301000	15.804577630000	9.851822970000
50	H	5.024321162000	14.602464520000	8.799740934000
51	H	3.429033259000	14.263749030000	9.532796825000
52	H	4.222574891000	15.442331660000	12.423013940000
53	H	4.760108633000	13.879816040000	13.083723330000
54	H	3.267105912000	13.984262270000	12.113454460000
55	H	7.272153209000	9.437222981000	9.571519919000
56	H	5.730662490000	7.589639474000	10.125148050000
57	H	5.635671178000	8.856844809000	11.368836570000
58	H	4.342175126000	8.693187804000	10.149882020000
59	H	6.355227527000	8.223363295000	7.681178292000
60	H	6.474280488000	9.940645313000	7.239083673000
61	H	4.890742575000	9.220472596000	7.653925166000
62	H	2.952219004000	11.790086100000	12.004463350000
63	H	0.534013465700	11.322019740000	11.689750570000

64 H	-0.333627632600	10.697373020000	9.441095440000
65 H	1.223529160000	10.532788430000	7.504837704000
END			
GUIBONDS			51 22 27 1.0
1 1 14 1.0			52 23 24 1.0
2 1 12 1.0			53 24 55 1.0
3 1 3 1.0			54 24 25 1.0
4 1 4 1.0			55 24 26 1.0
5 1 16 3			56 25 56 1.0
6 1 5 1.0			57 25 57 1.0
7 1 6 1.0			58 25 58 1.0
8 1 2 1.0			59 26 60 1.0
9 2 6 1.0			60 26 59 1.0
10 2 3 1.0			61 26 61 1.0
11 2 11 1.0			62 27 32 1.5
12 3 4 1.0			63 27 28 1.5
13 3 10 1.0			64 28 62 1.0
14 4 5 1.0			65 28 29 1.5
15 4 9 1.0			66 29 63 1.0
16 5 6 1.0			67 29 30 1.5
17 5 8 1.0			68 30 64 1.0
18 6 7 1.0			69 30 31 1.5
19 7 34 1.0			70 31 65 1.0
20 7 33 1.0			71 31 32 1.5
21 7 35 1.0			END
22 8 38 1.0			CHARGE 1.0
23 8 36 1.0			
24 8 37 1.0			BASIS
25 9 41 1.0			type TZP core Large
			createoutput None
26 9 40 1.0			END
27 9 39 1.0			
28 10 42 1.0			XC
29 10 44 1.0			GGA Becke Perdew
30 10 43 1.0			END
31 11 47 1.0			
32 11 45 1.0			SCANFREQ -1000 0
33 11 46 1.0			
34 12 13 2.0			AnalyticalFreq
35 14 15 2.0			END
36 16 23 1.0			
37 16 18 1.0			SAVE TAPE21 TAPE13
38 32 17 1.0			
39 18 22 1.0			FULLSCF INTEGRATION 6.0
40 18 19 1.0			
41 19 48 1.0			NOPRINT LOGFILE
42 19 21 1.0			
43 19 20 1.0			
44 20 50 1.0			Eor
45 20 49 1.0			
46 20 51 1.0			
47 21 53 1.0			
48 21 54 1.0			
49 21 52 1.0			
50 22 23 1.0			

Ek 8. Kompleks 9a'nın DFT Çalışma Dosyası

1	C	0.443550187000	14.369555770000	6.112361319000
2	C	1.569472245000	15.244266150000	6.267851250000
3	C	1.386793482000	16.366935080000	5.391716902000
4	C	0.117298393500	16.204416950000	4.716123925000
5	C	-0.469251540900	14.986409070000	5.170086857000
6	C	-1.867917587000	14.523919510000	4.882713934000
7	C	-0.543632642200	17.218961860000	3.828705730000
8	C	2.204650604000	17.620344910000	5.370695781000
9	C	2.577319132000	15.163432220000	7.374253201000
10	C	0.106238726800	13.188127020000	6.972043016000
11	C	1.708854791000	15.332833230000	2.578077579000
12	O	1.717491125000	15.842861270000	1.527055791000
13	C	0.409303770900	13.349696770000	3.288379140000
14	O	-0.418280952100	12.781329490000	2.694274573000
15	H	-2.200966516000	14.812667040000	3.878585463000
16	H	-2.557784783000	14.986802760000	5.606808465000
17	H	-1.971765386000	13.436514120000	4.974397496000
18	H	-1.222965863000	16.748897650000	3.106851919000
19	H	-1.139103095000	17.919142460000	4.436545005000
20	H	0.187395694200	17.812409000000	3.266087993000
21	H	2.160397076000	18.122128050000	4.396017397000
22	H	1.812940500000	18.328726380000	6.120334488000
23	H	3.257228655000	17.429363120000	5.609255790000
24	H	3.493395805000	15.712048260000	7.132093855000
25	H	2.149890805000	15.621751310000	8.281897245000
26	H	2.840454441000	14.130212750000	7.631679586000
27	H	-0.368298875800	12.380782450000	6.400083933000
28	H	-0.598748874100	13.492370630000	7.763587637000
29	H	0.993291369600	12.776970110000	7.466252729000
30	Fe	1.408294060000	14.5481141230000	4.123642542000
31	C	4.938012435000	15.493238950000	4.044755249000
32	C	5.463563916000	15.589541880000	5.353863774000
33	C	5.656704318000	14.371293400000	6.225528109000
34	C	5.922953116000	16.833658590000	5.799330804000
35	C	5.908130964000	17.970609210000	4.978721760000
36	C	5.438751937000	17.819846830000	3.672588943000
37	C	4.971591758000	16.593647280000	3.169707643000
38	C	4.653665106000	16.512508820000	1.694961003000
39	C	6.397881310000	19.304425780000	5.486898708000
40	C	6.959554370000	14.171954400000	2.739720079000
41	C	4.510397867000	9.881614435000	2.991789399000
42	H	-0.144630028500	9.160509518000	2.444441736000
43	H	1.016056194000	9.381085024000	6.577508098000
44	H	2.720708385000	10.792130860000	7.302773712000
45	H	3.028758829000	12.272614590000	6.356015576000
46	H	4.061224753000	10.852040700000	6.145744277000
47	H	-1.250608613000	8.342280522000	5.828698990000
48	H	-1.463246757000	7.979215081000	4.100015596000
49	H	-0.236525346400	7.120387145000	5.049265383000
50	H	6.429682152000	11.6021711260000	2.353927026000
51	H	5.882569889000	14.664042560000	7.257636878000
52	H	6.503730598000	13.762830750000	5.868109027000
53	H	5.529628428000	9.574919342000	2.733517223000
54	H	4.210851048000	9.394653960000	3.930485274000
55	H	3.826181829000	9.508585861000	2.217938470000
56	B	3.237660658000	13.507291910000	3.804073472000
57	N	3.326979982000	12.014086060000	3.576511359000
58	C	2.226519653000	11.097177640000	3.904729042000
59	C	1.445906750000	10.537612180000	2.877656841000
60	C	1.600024947000	10.910423220000	1.421180597000
61	C	-0.720604825500	8.097544128000	4.898386867000
62	C	4.444412123000	11.377639930000	3.112582486000
63	C	5.566787954000	12.117583380000	2.767352773000

```

64  C      5.659588333000      13.476136350000      3.030369214000
65  N      4.594348927000      14.142162970000      3.573152900000
END

```

```

GUIBONDS
1 71 72 1.0      42  38  59  1.0
2 71 85 1.0      43  38  61  1.0
3 72 82 1.0      44  39  62  1.0
4 72 73 1.0      45  39  64  1.0
5 73 74 1.5      46  39  63  1.0
6 73 79 1.5      47  40  67  1.0
7 74 76 1.5      48  40  65  1.0
8 74 75 1.0      49  40  66  1.0
9 75 43 1.0      50  41  68  1.0
10 75 42 1.0     51  41  70  1.0
11  75  44  1.0   52  41  69  1.0
12  76  45  1.0   53  1  2 1.0
13  76  77  1.5   54  1  5 1.0
14  77  78  1.5   55  1 10 1.0
15  78  79  1.5   56  2  3 1.0
16  79  80  1.0   57  2  9 1.0
17  80  47  1.0   58  3  4 1.0
18  80  48  1.0   59  3  8 1.0
19  80  49  1.0   60  4  5 1.0
20  81  51  1.0   61  4  7 1.0
21  81  50  1.0   62  5  6 1.0
22  81  52  1.0   63  6 16 1.0
23  82  83  1.5   64  6 17 1.0
24  82  41  1.0   65  6 15 1.0
25  83  53  1.0   66  7 18 1.0
26  85  31  1.0   67  7 19 1.0
27  31  37  1.5   68  7 20 1.0
28  31  32  1.5   69  8 22 1.0
29  32  34  1.5   70  8 21 1.0
30  32  33  1.0   71  8 23 1.0
31  33  54  1.0   72  9 25 1.0
32  33  56  1.0   73  9 26 1.0
33  33  55  1.0   74  30 11 1.0
34  34  57  1.0   75  30 13 1.0
35  34  35  1.5   76  30 71 3
36  35  36  1.5   77  30 4 1.0
37  35  39  1.0   78  30 1 1.0
38  36  58  1.0   79  30 5 1.0
39  36  37  1.5   80  30 3 1.0
40  37  38  1.0   81  30 2 1.0
41  38  60  1.0

```

END

CHARGE 1.0

BASIS
type TZP
core Large
createoutput None
END

XC
GGA Becke Perdew
END

SCANFREQ -1000 0

AnalyticalFreq
END

SAVE TAPE21 TAPE13

FULLSCF INTEGRATION 6.0

NOPRINT LOGFILE

Eor

Ek 9. Kompleks 9b'nin DFT Çalışma Dosyası

1 C	0.443550187000	14.369555770000	6.112361319000
2 C	1.569472245000	15.244266150000	6.267851250000
3 C	1.386793482000	16.366935080000	5.391716902000
4 C	0.117298393500	16.204416950000	4.716123925000
5 C	-0.469251540900	14.986409070000	5.170086857000
6 C	-1.867917587000	14.523919510000	4.882713934000
7 C	-0.543632642200	17.218961860000	3.828705730000
8 C	2.204650604000	17.620344910000	5.370695781000
9 C	2.577319132000	15.163432220000	7.374253201000
10 C	0.106238726800	13.188127020000	6.972043016000
11 C	1.708854791000	15.332833230000	2.578077579000
12 O	1.717491125000	15.842861270000	1.527055791000
13 C	0.409303770900	13.349696770000	3.288379140000
14 O	-0.418280952100	12.781329490000	2.694274573000
15 H	-2.200966516000	14.812667040000	3.878585463000
16 H	-2.557784783000	14.986802760000	5.606808465000
17 H	-1.971765386000	13.436514120000	4.974397496000
18 H	-1.222965863000	16.748897650000	3.106851919000
19 H	-1.139103095000	17.919142460000	4.436545005000
20 H	0.187395694200	17.812409000000	3.266087993000
21 H	2.160397076000	18.122128050000	4.396017397000
22 H	1.812940500000	18.328726380000	6.120334488000
23 H	3.257228655000	17.429363120000	5.609255790000
24 H	3.493395805000	15.712048260000	7.132093855000
25 H	2.149890805000	15.621751310000	8.281897245000
26 H	2.840454441000	14.130212750000	7.631679586000
27 H	-0.368298875800	12.380782450000	6.400083933000
28 H	-0.598748874100	13.492370630000	7.763587637000
29 H	0.993291369600	12.776970110000	7.466252729000
30 Fe	1.408294060000	14.548141230000	4.123642542000
31 C	4.938012435000	15.493238950000	4.044755249000
32 C	5.463563916000	15.589541880000	5.353863774000
33 C	5.656704318000	14.371293400000	6.225528109000
34 C	5.922953116000	16.833658590000	5.799330804000
35 C	5.908130964000	17.970609210000	4.978721760000
36 C	5.438751937000	17.819846830000	3.672588943000
37 C	4.971591758000	16.593647280000	3.169707643000
38 C	4.653665106000	16.512508820000	1.694961003000
39 C	6.397881310000	19.304425780000	5.486898708000
40 C	6.959554370000	14.171954400000	2.739720079000
41 C	4.510397867000	9.881614435000	2.991789399000
42 H	0.617618692700	10.961174240000	0.936860319800
43 H	2.094460144000	11.878713680000	1.281404472000
44 H	2.186489302000	10.154228870000	0.875192188900
45 H	-0.144630028500	9.160509518000	2.444441736000
46 H	1.016056194000	9.381085024000	6.577508098000
47 H	2.720708385000	10.792130860000	7.302773712000
48 H	3.028758829000	12.272614590000	6.356015576000
49 H	4.061224753000	10.852040700000	6.145744277000
50 H	-1.250608613000	8.342280522000	5.828698990000
51 H	-1.463246757000	7.979215081000	4.100015596000
52 H	-0.236525346400	7.120387145000	5.049265383000
53 H	6.429682152000	11.602171260000	2.353927026000
54 H	5.882569889000	14.664042560000	7.257636878000
55 H	6.503730598000	13.762830750000	5.868109027000
55 H	6.503730598000	13.762830750000	5.868109027000
56 H	4.776223402000	13.718163490000	6.235252347000
57 H	6.335118892000	16.907128160000	6.808943222000
58 H	5.466392762000	18.676854810000	2.994297808000
59 H	3.865511797000	17.223033130000	1.418103560000
60 H	5.544923669000	16.783367000000	1.108804033000
61 H	4.325086496000	15.518259680000	1.379146127000
62 H	6.768779898000	19.933287620000	4.667796456000

63	H	7.205467951000	19.181759790000	6.220143413000
64	H	5.586022564000	19.857571740000	5.984068564000
65	H	6.819397697000	14.976952370000	2.005361847000
66	H	7.381428870000	14.639246770000	3.640567689000
67	H	7.682195605000	13.454063340000	2.337821822000
68	H	5.529628428000	9.574919342000	2.733517223000
69	H	4.210851048000	9.394653960000	3.930485274000
70	H	3.826181829000	9.508585861000	2.217938470000
71	B	3.237660658000	13.507291910000	3.804073472000
72	N	3.326979982000	12.014086060000	3.576511359000
73	C	2.226519653000	11.097177640000	3.904729042000
74	C	1.445906750000	10.537612180000	2.877656841000
75	C	1.600024947000	10.910423220000	1.421180597000
76	C	0.483978901500	9.580424517000	3.233586412000
77	C	0.301465597800	9.152921664000	4.551068879000
78	C	1.123043414000	9.712054398000	5.541208977000
79	C	2.096711039000	10.669693390000	5.242420224000
80	C	3.022171771000	11.173794930000	6.320134880000
81	C	-0.720604825500	8.097544128000	4.898386867000
82	C	4.444412123000	11.377639930000	3.112582486000
83	C	5.566787954000	12.117583380000	2.767352773000
84	C	5.659588333000	13.476136350000	3.030369214000
85	N	4.594348927000	14.142162970000	3.573152900000

END

GUIBONDS

1 71 72 1.0	47	38	59	1.0
2 71 85 1.0	48	38	61	1.0
3 72 82 1.0	49	39	62	1.0
4 72 73 1.0	50	39	64	1.0
5 73 74 1.5	51	39	63	1.0
6 73 79 1.5	52	40	67	1.0
7 74 76 1.5	53	40	65	1.0
8 74 75 1.0	54	40	66	1.0
9 75 43 1.0	55	41	68	1.0
10 75 42 1.0	56	41	70	1.0
11 75 44 1.0	57	41	69	1.0
12 76 45 1.0	58	1	2 1.0	
13 76 77 1.5	59	1	5 1.0	
14 77 78 1.5	60	1	10 1.0	
15 77 81 1.0	61	2	3 1.0	
16 78 46 1.0	62	2	9 1.0	
17 78 79 1.5	63	3	4 1.0	
18 79 80 1.0	64	3	8 1.0	
19 80 47 1.0	65	4	5 1.0	
20 80 48 1.0	66	4	7 1.0	
21 80 49 1.0	67	5	6 1.0	
22 81 51 1.0	68	6	16 1.0	
23 81 50 1.0	69	6	17 1.0	
24 81 52 1.0	70	6	15 1.0	
25 82 83 1.5	71	7	18 1.0	
26 82 41 1.0	72	7	19 1.0	
27 83 53 1.0	73	7	20 1.0	
28 83 84 2.0	74	8	22 1.0	
29 84 85 1.0	75	8	21 1.0	
30 84 40 1.0	76	8	23 1.0	
31 85 31 1.0	77	9	25 1.0	
32 31 37 1.5	78	9	26 1.0	
33 31 32 1.5	79	9	24 1.0	
34 32 34 1.5	80	10	28 1.0	
35 32 33 1.0	81	10	29 1.0	
36 33 54 1.0	82	10	27 1.0	
37 33 56 1.0	83	11	12 2.0	
38 33 55 1.0	84	13	14 2.0	
39 34 57 1.0	85	30	11 1.0	
	86	30	13 1.0	

40	34	35	1.5
41	35	36	1.5
42	35	39	1.0
43	36	58	1.0
44	36	37	1.5
45	37	38	1.0
46	38	60	1.0

CHARGE 1.0

BASIS
type TZP
core Large
createoutput None
END

XC
GGA Becke Perdew
END

87	30	71 3
88	30	4 1.0
89	30	1 1.0
90	30	5 1.0
91	30	3 1.0
92	30	2 1.0

END

SCANFREQ -1000 0

AnalyticalFreq
END

SAVE TAPE21 TAPE13

FULLSCF
INTEGRATION 6.0

NOPRINT LOGFILE

eor

Ek 10. Kompleks $[(C_5Me_5)(CO)_2FeC(NMesCH)_2]^+$ 'nin DFT Çalışma Dosyası

1	C	0.499168718900	14.154882160000	5.993025605000
2	C	1.743267875000	14.829888240000	6.160393845000
3	C	1.646215034000	16.122872840000	5.568272824000
4	C	0.315496976200	16.257195240000	5.040187444000
5	C	-0.388335033300	15.049606460000	5.299880337000
6	H	-1.418691472000	14.840256910000	5.025135484000
7	H	-0.083961876780	17.130674200000	4.531701510000
8	H	2.426036151000	16.877385520000	5.529022463000
9	H	2.625415329000	14.424383630000	6.645179197000
10	H	0.251032030900	13.154591900000	6.335518228000
11	C	1.515169342000	15.687986640000	2.610540972000
12	O	1.498861513000	16.407691190000	1.703924756000
13	C	0.274647150300	13.510401060000	3.087733306000
14	O	-0.499766795600	12.909911570000	2.471603925000
15	C	3.018289420000	13.606201860000	3.786780869000
16	N	3.222517548000	12.247069480000	3.861570161000
17	H	3.811720288000	11.388075090000	6.376110023000
18	N	4.274841488000	14.117112880000	3.547607168000
19	C	4.565888205000	11.931762160000	3.672327134000
20	Fe	1.302375012000	14.627763020000	4.034808405000
21	C	5.223503649000	13.100883590000	3.475767047000
22	H	6.279458603000	15.595229780000	6.078051245000
23	H	4.917214084000	10.907157630000	3.693062831000
24	H	6.269941574000	13.311667650000	3.291376126000
25	C	4.658164498000	15.501226550000	3.328013078000
26	C	4.707940813000	15.978875090000	2.001435636000
27	C	5.129037882000	17.296302850000	1.799655793000
28	C	5.521624817000	18.126718020000	2.859523340000
29	C	5.505572280000	17.594790020000	4.152480043000
30	C	5.096263373000	16.278507010000	4.414080157000
31	H	5.258663194000	14.498069900000	0.529564032300
32	H	5.161787169000	17.681601290000	0.777681810700
33	H	6.762887463000	19.575206190000	1.842370844000
34	H	5.845073804000	18.212338350000	4.987913881000
35	C	2.244053636000	11.190309190000	4.056122459000
36	C	1.668015143000	10.591177560000	2.921929643000
37	C	0.778990080800	9.526784122000	3.127487244000
38	C	0.487152407900	9.034350857000	4.402718565000
39	C	1.129004579900	9.626069379000	5.501215379000
40	C	2.019518409000	10.694760390000	5.357078195000
41	H	1.200970505000	10.763567480000	0.824787791800
42	H	0.313828898600	9.061381646000	2.255584996000
43	H	-0.024768045820	7.098552984000	5.220760326000
44	H	0.951010319900	9.227033545000	6.502971314000
45	C	2.740381784000	11.238884620000	6.568331506000
46	H	2.333082239000	12.206183050000	6.892138455000
47	H	2.643107357000	10.545080180000	7.411396555000
48	C	2.014669778000	11.015017550000	1.515031251000
49	H	2.213153650000	12.090607860000	1.434322857000
50	H	2.917415110000	10.490590670000	1.164327127000
51	C	-0.471945612400	7.886175423000	4.598391570000
52	H	-1.386924623000	8.221512685000	5.109118794000
53	H	-0.765963547400	7.440343346000	3.640915177000
54	C	5.219197762000	15.735867630000	5.819132254000
55	H	4.805917791000	16.436890270000	6.556585367000
56	H	4.724901559000	14.766726330000	5.939833220000
57	C	4.383630207000	15.102759880000	0.815213739200
58	H	3.561441153000	14.405305630000	1.016634072000
59	H	4.109398760000	15.714013720000	-0.052339063500
60	C	5.967324051000	19.544673390000	2.600046379000
61	H	5.135218776000	20.154304880000	2.217975658000

```

62 H 6.345761496000 20.021921940000 3.511721658000
END

GUIBONDS
1 15 16 1.0 49 43 51 1.0
2 15 18 1.0 50 44 39 1.0
3 16 19 1.0 51 35 16 1.0
4 17 45 1.0 52 46 45 1.0
5 20 1 1.0 53 47 45 1.0
6 20 15 3 54 45 40 1.0
7 20 11 1.0 55 49 48 1.0
8 20 13 1.0 56 50 48 1.0
9 6 5 1.0 57 48 36 1.0
10 19 21 2.0 58 52 51 1.0
11 23 19 1.0 59 53 51 1.0
12 24 21 1.0 60 51 38 1.0
13 1 2 1.0 61 55 54 1.0
14 1 5 1.0 62 56 54 1.0
15 9 2 1.0 63 54 30 1.0
16 10 1 1.0 64 58 57 1.0
17 20 4 1.0 65 59 57 1.0
18 20 5 1.0 66 57 26 1.0
19 11 12 2.0 67 61 60 1.0
20 2 3 1.0 68 62 60 1.0
21 20 2 1.0 69 60 28 1.0
22 3 4 1.0 END
23 13 14 2.0 CHARGE 1.0
24 4 5 1.0 BASIS
25 22 54 1.0 type TZP
26 7 4 1.0 core Large
27 8 3 1.0 createoutput None
28 20 3 1.0 XC
29 21 18 1.0 GGA Becke Perdew
30 25 26 1.5 END
31 26 27 1.5
32 27 28 1.5
33 28 29 1.5
34 29 30 1.5
35 30 25 1.5
36 31 57 1.0
37 32 27 1.0
38 33 60 1.0
39 34 29 1.0
40 25 18 1.0
41 35 36 1.5
42 36 37 1.5
43 37 38 1.5
44 38 39 1.5
45 39 40 1.5
46 40 35 1.5
47 41 48 1.0
48 42 37 1.0

SCANFREQ -1000 0

AnalyticalFreq
END

SAVE TAPE21 TAPE13

FULLSCF
INTEGRATION 6.0

NOPRINT LOGFILE

Eor

```


ÖZ GEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Erkan FIRINCI

Doğum Yeri ve Tarihi: Eskişehir/ 02.05.1984

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Adnan Menderes Üniversitesi, FEF., Kimya Bölümü; 2002-2006

Yüksek Lisans Öğrenimi: Menderes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı; 2006-2008

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Yayınlar

-SCI

1. Firinci E., Soyleyici H.C., Giziroglu E., Temel E., Buyukgungor O., Sahin Y., Synthesis and characterization of new air stable primary amido substituted diborane(4) derivatives, *Polyhedron*, 29, 3, 1465-1468, 2010.

2. Soyleyici H.C., **Firinci E.**, Eyduran F., Akbulat F., Sahin Y., A Pratical synthesis of novel dibromoalkyl and trimethylsilylmethylaminoboranes and derivatives, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78, 1139-1142, 2011.

3. Firinci E., Bates J.I., Riddlestone I.M., Phillips N., Aldridge S., Corrdinative trapping of the boron diketiminato system [B(NMesCMe)₂CH] via metal-templated synthesis, *ChemComm.*, 49, 1509-1511, 2013.

4. Giziroglu, E., Aygun, M., Sarikurkcü, C., Kazar, D., Orhan, N., **Firinci, E.**, Soyleyici, H. C., Gokcen, C., Synthesis, characterization and antioxidant activity of new dibasic tridentate ligands: X-ray crystal structures of DMSO adducts of 1,3-dimethyl-5-acetyl-barbituric acid o-hydroxybenzoyl hydrazone copper(II) complex, *Inorganic Chemistry Communications*, 36, 199-205, 2013.

b) Bildiriler

-Ulusal

Firinci, E., Soyleyici, H. C., Giziroğlu, E., Şahin, Y. "Yüksek Reaktiviteli Bor Elektrofillerinin Sentezi" **XXI. Ulusal Kimya Kongresi**, İnönü Üniversitesi, MALATYA, 2007.

Soyleyici, H. C., **Firinci, E.**, Giziroğlu, E., Şahin, Y. "1,2-Siyano Diboran(4) Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" **XXI. Ulusal Kimya Kongresi**, İnönü Üniversitesi, MALATYA, 2007.

Firinci, E., Soyleyici H. C., Şahin, Y. "Primer Amin Sübstitüentli Diboran(4) Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" **III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi**, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, ÇANAKKALE, 2011.

Firinci, E., Aldridge S., Şahin, Y. "Dört Üyeli N-Heterosiklik Bor Demir Kompleksinin sentezi" **IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi**, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, TOKAT, 2013.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Adnan Menderes Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 2009

İLETİŞİM

E-posta Adresi: efirinci26@gmail.com.

Tarih : 21.07.2014