

**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**  
**2014-DR-002**

**HETEROSİKLİK GRUPLAR İÇEREN MONOBORAN VE  
DİBORANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Hakan Can SÖYLEYİCİ**

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

**AYDIN**



**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE**  
**AYDIN**

Kimya Anabilim Dalı Doktora Programı öğrencisi Hakan Can Söyleyici tarafından hazırlanan "Heterosiklik Gruplar İçeren Monoboran ve Diboranların Sentezi ve Karakterizasyonu " başlıklı tez, 24/01/2014 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan: Prof. Dr. Emin ERDEM	Pamukkale Üni.	
Üye : Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN	Adnan Menderes Üni.	
Üye : Doç. Dr. Metin Ak	Pamukkale Üni.	
Üye :Doç. Dr. M. Emin GÜNAY	Adnan Menderes Üni	
Üye :Yrd. Doç. Dr. Fatih EYDURAN	Adnan Menderes Üni	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu doktora tezi, Enstitü Yönetim Kurulunun .....Sayılı kararıyla .....tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cengiz ÖZARSLAN  
Enstitü Müdürü



**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.

24/01/2014

Hakan Can SÖYLEYİCİ



## ÖZET

# HETEROSİKLİK GRUPLAR İÇEREN MONOBORAN VE DİBORANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hakan Can SÖYLEYİCİ

Doktora, Kimya Anabilim Dalı  
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN  
2013, 145 sayfa

Diboran (4) bileşikleri uzun zamandan beri üzerinde pek çok çalışma yapılmış bir konudur. Bununla beraber hala güncelliğini yitirmemiş yeni alanlarda araştırılmaya devam edilmektedir. Beş üyeli heterohalkalı bor bileşikleri sahip oldukları kararlılıktan dolayı üzerinde pek çok çalışma yapılan bir konudur. Ancak bu alanda altı üyeli gövdeler konusunda çalışmalar oldukça sınırlıdır. Tez kapsamında özellikle bu türlerin üzerinde çalışmalar yapılmış ve başarılı sonuçlar alınmıştır. Bor bileşiklerinde transaminasyon reaksiyonları uzun süredir bilinen reaksiyonlar olsa da yüksek verimli ve tek ürünle sonuçlanan çalışmalara rastlanmamaktadır. Tez kapsamında transaminasyon reaksiyonları sonucu yüksek verimli ve tek tip ürün veren diboran (4) bileşikleri elde edilmiştir.

Sonuç olarak hazırlanan tezdört ana başlık altında çalışılmış, diboranların beş üyeli heterohalkalı gruplar taşıyan türleri, sikloheksan türevi diazaborinanlar, sikloheksan türevi diazadiborinan türevleri ve bisiklik yapıları diboran bileşikleriyle ilgili çalışmalar yapılmıştır. Tez kapsamında sentezlenen bu grupların çoğuliteratürde örneği bulunmayan veya çok yakın zamanda literatüre girmiş yeni türlerdir. Sentezler sonucu bor kimyası alanında dört farklı türde on dört yeni bileşik literatüre kazandırılmıştır. Yapılan tüm sentezler inert atmosferde, kinetik ve termodinamik kontrollü olarak gerçekleştirilmiş, sentezlenen bileşikler NMR ve X-ışınları teknikleri kullanılarak yine inert atmosfer altında karakterize edilmiştir.

**Anahtar sözcükler:** Diboran (4), heterohalkalı kimyası, Transaminasyon, diazaborinan, diazadiborinan, diazaborol





**ABSTRACT**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE  
HETEROCYCLIC MONOBORANE AND DIBORANE  
COMPOUNDS**

Hakan Can SÖYLEYİCİ

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry  
Supervisor: Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN  
2014, 145 pages

The diborane (4) compounds are subjects that have been working in many studies for a long time. Nevertheless, its currently investigating in new areas that have retained actuality. Five-membered heterocyclic boron compounds are a subject that have many studies due to their stability. However, studies about six-membered structure is quite limited in this area. Within the scope of this thesis, especially this type of compounds have been studied and carried out with successful results. Boron compounds known for a long time in the transamination reaction, though there are no studies with single product and high yield. Within the scope of this thesis highly efficient and one type diborane (4) compounds were obtained as a result of transamination reactions.

In conclusion, the thesis has been studied under four main headings; types of diboranes containing five-membered heterocyclic groups, cyclohexane derivative diazaborinanes, cyclohexane derivative diazadiborinanes and diborane compound with bicyclic structures are studied. Most of these groups which are synthesized within the scope of this thesis are new species with no sample or very recently entered in the literature. As a result of the synthesis fourteen novel compounds with four different types have been provided literature in the field of boron chemistry. All the synthesis were performed in inert atmosphere with the kinetic-thermodynamic controlled reactions. Synthesized compounds were characterized by NMR, IR, MS and X-Ray techniques in inert atmosphere.

**Keywords:** Diborane (4), heterocyclic chemistry, transamination, diazaborinane, diazadiborinane, diazaborol



## ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince ihtiyaç duyduğum tüm teknik altyapıyı sağlayan ve sunan, çalışmalarını yapabilmem adına gerekli olan bilgi birikimini ve beceriyi kazandıran danışman hocam, Sayın Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN'e en şükranlarımı sunarım.

Sahip oldukları bilgi ve deneyimi benimle paylaşarak çalışmalarına yön vermem konusunda desteğini esirgemeyen dostlarım Yrd. Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU ve Arş. Gör. Erkan FIRINCI'ya, deneysel çalışmalarına bizzat katkı sağlayan, hoşgörü ve desteklerini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Sultan UYANIK'a ve Banu BURSALI'ya, tezin yazım aşamasında yardımını esirgemeyen ve benim kadar yorulan, on dört senelik yol arkadaşım, sevgili dostum Dr. Mert SOYSAL'a,

Spektroskopik yapı analizleri için her tür yardım ve kolaylığı sağlayan Sayın Yrd. Doç. Dr. Muhittin AYGÜN, Sayın Yrd. Doç. Dr. Aytaç Gürhan GÖKÇE, değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Fırat ZİYANAK ve Arş. Gör. Melih KUŞ'a,

Çalışmama destek sağlayan, FEF-12013 nolu proje için Adnan Menderes Üniversitesi Rektörlüğüne, bursiyeri olarak çalıştığım 112T888 nolu proje için TÜBİTAK'a ve araştırmacısı olarak çalıştığım 2011-Ç-311nolu proje için BOREN'e,

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve emeklerinin karşılığını asla ödeyemeyeceğim aileme,

Sabrı, desteği ve hoşgörüsü için sevgili eşim Sevil SÖYLEYİCİ'ye, teşekkürü bir borç bilirim.

Hakan Can SÖYLEYİCİ



*Annem'e...*



## İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI .....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ .....	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xxi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xxvii
EKLER DİZİNİ.....	xxix
1. GİRİŞ .....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	4
2.1. Heteroaril Gruplar İçeren Bor Bileşikleri.....	4
2.2. Heterohalkalı Monoboran Bileşikleri.....	11
2.2.1. Heterohalkalı Nötral Bor Bileşiklerinde Adlandırma.....	11
2.2.2. Azot Atomu İçeren Heterohalkalı Bor Bileşikleri.....	13
2.3. Heterohalkalı Diborinan (4) Bileşikleri.....	21
2.4. Bisiklik Yapılı Diboran (4) Bileşikleri.....	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	30
3.1. Kullanılan Kimyasallar .....	30
3.2. Teknik ve Cihazlar .....	30
3.3. Heteroaril Gruplar Taşıyan Diboran Bileşiklerinin Sentezi .....	31
3.3.1. 1,2-Bis (N-pirol)-1,2-didurildiboran (4) sentezi 1.....	31
3.3.2. 1,2-Bis (N-pirolidin)-1,2-didurildiboran (4)'ın Sentezi 2 .....	32
3.3.3. 1,2-Bis (2-N-metilpirolil)-1,2-bisdimetilaminodiboran (4)'ın sentezi 3 ..	33
3.3.4. 1,2-1,2-Bis (2-N-metilindolil)-1,2-bisdimetilaminodiboran (4)'ın sentezi 4 .....	34
3.4. Diazaborinan Bileşiklerinin Sentezi.....	35
3.4.1. 1,3-diamino Propan Türevlerinin Sentezi .....	35
3.4.2. N,N' - bis (2,6-dimetilfenil)- 3-bromo-1,3,2-diazaborinan'ın sentezi 5 ... .....	38
3.4.3. N,N' - bis (2,4,6-trimetilfenil)- 3-bromo-1,3,2-diazaborinan'ın sentezi 6 . .....	39

3.4.4. N,N'- bis (2,6-diizopropilfenil)- 3-bromo-1,3,2-diazaborinan 'ın sentezi 7	40
3.4.5. N,N'-bis (2,4,6-trimetilfenil)-3-dimetilamino-1,3,2-diazaborinan'ın sentezi 8.....	41
3.4.6. N,N'-bisbenzil- 3-bromo-1,3,2-diazaborinan 'ın sentezi 9 .....	42
3.5. Diazadiborinan (4) Bileşiklerinin Sentezi .....	43
3.5.1. N,N'-bis (2,4,6-trimetilfenil)-1,4,2,3-diazadiborinan'ın sentezi 10 .....	43
3.5.2. N,N'-bis (2,6-diizopropilfenil)-1,4,2,3-diazadiborinan'ın sentezi 11 .....	44
3.5.3.N,N'-Bis(2,4-dimetilfenil)-1,4,2,3-diazadiborinan'ın sentezi 12 .....	45
3.5.4.N,N'-Bisbenzil-1,4,2,3-diazadiborinan'ın sentezi 13 .....	46
3.6. Bisiklik yapılı tetraaminodiboranların sentezi .....	47
3.6.1. 1,1',3,3'-tetrakisbenzil-2,2'-bi-1,3,2-diazaborol 'un sentezi 14.....	47
3.6.2. 1,4,6,9-tetrakis(2,4-dimetilfenil)-2,3-bi-1,4,3,2-diazaboriran'ın sentezi 15.....	48
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
4.1. Heteroaril Gruplar Taşıyan Diboran Bileşikleri .....	49
4.1.1. 1,2-Bis (N-pirol)-1,2-didurildiboran (4) 1 .....	50
4.1.2. 1,2-Bis (N-pirolidin)-1,2-didurildiboran 2 .....	59
4.1.3. 1,2-Bis (2-N-metilpirolil)-1,2-bisdimetilaminodiboran (4) 3 .....	63
4.1.4. 1,2-Bis (2-N-metilindolil)-1,2-bisdimetilaminodiboran (4) 4 .....	66
4.2. Diazaborinan Bileşiklerinin Sentezi .....	70
4.2.1. N,N'-Bis (2,6-dimetilfenil)-3-bromo-1,3,2-diazaborinan 5 .....	71
4.2.2. N,N'-Bis (2,4,6-trimetilfenil)- 3-bromo-1,3,2-diazaborinan 6 .....	74
4.2.3. N,N'-Bis (2,6-diizopropilfenil)- 3-bromo-1,3,2-diazaborinan 7 .....	81
4.2.4. N,N'-Bis (2,4,6-trimetilfenil)- 3-dimetilamino-1,3,2-diazaborinan 8 .....	85
4.2.5. N,N'-Bis (benzil)-3-bromo-1,3,2-diazaborinan 9.....	92
4.3. Diazadiborinan (4) bileşiklerinin sentezi.....	96
4.3.1. N,N'-Bis (2,4,6-trimetilfenil)-1,4,2,3-diazadiborinan 10 .....	97
4.3.2. N,N'-Bis (2,6-diizopropilfenil)-1,4,2,3-diazadiborinan 11 .....	104
4.3.3. N,N'-Bis (2,4-dimetilfenil)-1,4,2,3-diazadiborinan 12 .....	112
4.3.4.N,N'-Bisbenzil-1,4,2,3-diazadiborinan 13 .....	115
4.4. Transaminasyon Yöntemi ile Tetraaminodiboran (4) Sentezi .....	119
4.4.1. 1,1',3,3'-tetrabenzil-2,2'-bi-1,3,2-diazaborol 14.....	119
4.4.2. 1,4,6,9-tetrakis(2,4-dimetilfenil)-2,3-bi-1,4,3,2-diazaboriran 15 .....	126



5. SONUÇLAR .....	129
KAYNAKLAR .....	133
EKLER.....	139
ÖZGEÇMİŞ .....	145



## SİMGELER DİZİNİ

n-BuLi	n-Bütillityum
TMEDA	N,N,N',N',Tetrametiletilediamin
NMe <sub>2</sub>	Dimetilamin
NEt <sub>2</sub>	Dietylamin
NiPr <sub>2</sub>	Diizopropilamin
NMe	Metilamin
HF	Hidrojen florür
Et	Etil
Me	Metil
iPr	İzopropil
Mes	Mezitol
Dur	Duril
Dipp	Diizopropilfenil
Et <sub>2</sub> O	Etil alkol
THF	Tetrahidrofuran
D	Döteryum
eq	Ekivalent
Et <sub>3</sub> N	trietilamin
TCNQ	Tetrasiyanoquinometan
en	Erime noktası
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
o-	Orto
m-	Meta
p-	Para
i-	İpso
s	Singlet
d	Dublet
t	Triplet
q	Quartet
quint	Quintet
z	septet
m	Multiplet
ind	İndol
Pir	Pirol



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Diarilaminoboranların Eldesi .....	4
Şekil 2.2. Diarilaminoboranların bromlanması.....	5
Şekil 2.3. Tetraboraporfirojen türevlerinin sentezi .....	5
Şekil 2.4. Diboraporfirojen türevlerinin sentezi .....	6
Şekil 2.5. 355 nm UV ışığı altında bis borolil türevleri.....	7
Şekil 2.6. 355 nm UV ışığı altında trisborolil türevleri .....	7
Şekil 2.7. Katyonik arilboranın sentezi.....	8
Şekil 2.8. Floroboratın sentezi .....	8
Şekil 2.9. Aril Boranda flor ilavesi ile gözlenen renk değişimi.....	8
Şekil 2.10.. Trisprolilboranın sentezi.....	9
Şekil 2.11. Trisprolilboran polimeri .....	9
Şekil 2.12. Diarildiaminodiboran (4) sentezi .....	10
Şekil 2.13. Diarildiaminodiboran (4) sentezi .....	10
Şekil 2.14. Benzen ve borazen moleküllerinde elektron delokalizasyonu.....	13
Şekil 2.15. Siklopentadienid ve azaborolid anyonları .....	13
Şekil 2.16. Azaborolid metal kompleksleri .....	14
Şekil 2.17. Siklopentadienid ve azaborolid anyonları .....	14
Şekil 2.18. Diazaborolyum tuzu eldesi .....	15
Şekil 2.19. Diazaborolyum tuzu indirgenmesi.....	15
Şekil 2.20. Tuz eliminasyon yöntemi .....	15
Şekil 2.21. Boralanın katalitik hidrojenlenmesi.....	16
Şekil 2.22. Boril lityum eldesi .....	16
Şekil 2.23. Boril lityumun gümüş ve altın kompleksleri .....	16
Şekil 2.24. Boralanların sentezi .....	17
Şekil 2.25. Borinan eldesi (Wang).....	18
Şekil 2.26. Borinan eldesi (Shaw) .....	18
Şekil 2.27. Borinan eldesi (Carey).....	19
Şekil 2.28. Borinin eldesi (Someya) .....	19
Şekil 2.29. Borinin eldesi (Jiménez-Pérez).....	20
Şekil 2.30. Dehidrohalojenasyonla diazaborinan eldesi yöntemi .....	20
Şekil 2.31. Ditiyo ve diokso diborinan sentezi .....	21
Şekil 2.32. Başarısız diazadiborinan sentezi denemesi.....	22
Şekil 2.33. Diazadiborinan sentezi ve molekül içi amin göçü .....	22
Şekil 2.34. Diazadiborinan sentezi için olası reaksiyon şeması.....	23

Şekil 2.35. (a)2,2-biboralan ve (b)bisiklikdiborinan yapıları .....	24
Şekil 2.36. (a)2,2-biboralan ve (b)bisiklikdiborinan yapıları .....	24
Şekil 2.37. Pinakolün transsüstitüsyon reaksiyonu .....	25
Şekil 2.38. 1,1'-bi-2,5,1-dioxoborolün kristal yapısı .....	25
Şekil 2.39. 1,2-Dimercaptobenzenin transsüstitüsyon reaksiyonu .....	26
Şekil 2.40. 1,1'-bi-2,5,1-ditiyoborolün kristal yapısı .....	26
Şekil 2.41. Asimetrik biboroller .....	26
Şekil 2.42. Tip (B) bisiklikdiborinan yapılı ürün .....	27
Şekil 2.43. Tip (A) 2,2'-biborol yapılı ürün .....	27
Şekil 2.44. Tip (A) 2,2'-biboririn yapılı ürün .....	28
Şekil 2.45. Kalaylı biboririn türevi .....	28
Şekil2.46. Biboririn gövdesine ait kristal yapısı.....	29
Şekil2.47. Polisiklik borazin bileşiği.....	29
Şekil 3.1. Bileşik 1'in sentezi.....	31
Şekil 3.2. Bileşik 2'nin sentezi.....	32
Şekil 3.3. Bileşik 3'ün sentezi.....	33
Şekil 3.4. Bileşik 4'ün sentezi.....	34
Şekil 3.5. N,N'-bis(2,6-dimetilfenil)-1,3-diaminopropan sentezi .....	35
Şekil 3.6. N,N'-bis(2,4,6-trimetilfenil)-1,3-diaminopropanın sentezi .....	36
Şekil 3.7. N,N'-bis(2,6-diizopropilfenil)-1,3-diaminopropan sentezi .....	37
Şekil 3.8. Bileşik 5'in sentezi.....	38
Şekil 3.9. Bileşik 6'nin sentezi.....	39
Şekil 3.10. Bileşik 7'nin sentezi.....	40
Şekil 3.11. Bileşik 8'in sentezi.....	41
Şekil 3.12. Bileşik 9'un sentezi.....	42
Şekil 3.13. Bileşik 10'un sentezi.....	43
Şekil 3.14. Bileşik 11'in sentezi.....	44
Şekil 3.15. Bileşik 12'nin sentezi.....	45
Şekil 3.16. Bileşik 13'ün sentezi.....	46
Şekil 3.17. Bileşik 14'ün sentezi.....	47
Şekil 3.18. Bileşik 15'in sentezi.....	48
Şekil 4.1. Bileşik 1'in molekül yapısı .....	50
Şekil 4.2. Bileşik 1'in oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içerisindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ....	50
Şekil 4.3. 1,2-didürlil, 1,2-diklor, diboran(4)'in oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içerisindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	51
Şekil 4.4. Bileşik 1'in oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içerisindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ....	52

Şekil 4.5. Bileşik 1'in oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{13}C$ -NMR spektrumu...	53
Şekil 4.6. Bileşik 1'in oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{13}C$ -NMR spektrumu...	54
Şekil 4.7. Bileşik 1'in oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{11}B$ -NMR spektrumu...	54
Şekil 4.8. Bileşik 1'in ORTEP diyagramı.....	55
Şekil 4.9. Bileşik 1'e ait sadeleştirilmiş bağ uzunlukları diyagramı.....	56
Şekil 4.10. Bileşik 1'e ait sadeleştirilmiş bağ açıları diyagramı .....	57
Şekil 4.11. Bileşik 1'e ait sadeleştirilmiş torsiyon açıları diyagramı.....	58
Şekil 4.12. Duril ve pirol gruplarına ait düzlemler.....	58
Şekil 4.13. Bileşik 2'nin molekül yapısı.....	59
Şekil 4.14. Bileşik 2'nin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^1H$ -NMR spektrumu.	59
Şekil 4.15. Bileşik 2'nin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^1H$ -NMR spektrumu.	60
Şekil 4.16. Bileşik 2'nin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{13}C$ -NMR spektrumu	61
Şekil 4.17. Bileşik 2'nin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{13}C$ -NMR spektrumu	62
Şekil 4.18. Bileşik 2'nin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{11}B$ -NMR spektrumu	62
Şekil 4.19. Bileşik 3'ün molekül yapısı .....	63
Şekil 4.20. Bileşik 3'ün oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^1H$ -NMR spektrumu .	63
Şekil 4.21. Bileşik 3'ün oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^1H$ -NMR spektrumu .	64
Şekil 4.22. Bileşik 3'ün oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{13}C$ -NMR spektrumu	64
Şekil 4.23. Bileşik 3'ün oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{11}B$ -NMR spektrumu	65
Şekil 4.24. Bileşik 4'ün yapısı .....	66
Şekil 4.25. Bileşik 4'ün oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^1H$ -NMR spektrumu .	66
Şekil 4.26. 1-metil indolün oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki NMR spektrumları .....	67
Şekil 4.27. Bileşik 4'ün oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{13}C$ -NMR spektrumu	68
Şekil 4.28. Bileşik 4'ün oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{11}B$ -NMR spektrumu	69
Şekil 4.29. Diazaborinan türevleri.....	70
Şekil 4.30. Bileşik 5'in molekül yapısı.....	71
Şekil 4.31 Bileşik 5'in oda sıcaklığında $C_6D_6$ içerisindeki $^1H$ -NMR spektrumu .....	71
Şekil 4.32. Bileşik 5'in oda sıcaklığında $C_6D_6$ içerisindeki $^1H$ -NMR spektrumu ....	72
Şekil 4.33 Bileşik 5'in oda sıcaklığında $C_6D_6$ içerisindeki $^{13}C$ -NMR spektrumu ....	72
Şekil 4.34. Bileşik 5'in oda sıcaklığında $C_6D_6$ içerisindeki $^{11}B$ -NMR spektrumu ...	73
Şekil 4.35. Bileşik 6'nın yapısı.....	74
Şekil 4.36. Bileşik 6'nın oda sıcaklığında $C_6D_6$ içerisindeki $^1H$ -NMR spektrumu ..	74
Şekil 4.37. Bileşik 6'nın oda sıcaklığında $C_6D_6$ içerisindeki $^{13}C$ -NMR spektrumu .	75
Şekil 4.38. Bileşik 6'nın oda sıcaklığında $C_6D_6$ içerisindeki $^{11}B$ -NMR spektrumu .	76
Şekil 4.39. Bileşik 6'nın ORTEP diyagramı.....	77

Şekil 4.40. Bileşik 6'ya ait sadeleştirilmiş bağ uzunlukları diyagramı .....	78
Şekil 4.41. Bileşik 6'ya ait sadeleştirilmiş bağ açıları diyagramı .....	78
Şekil 4.42. Bileşik 6'ya ait torsiyon açıları .....	79
Şekil 4.43. Bileşik 6'da diborinan gövdesi ve sübstitüent gruplara ait düzlemler ....	80
Şekil 4.44. Bileşik 7'in yapısı .....	81
Şekil 4.45. Bileşik 7'nin oda sıcaklığında C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> içerisindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu...	81
Şekil 4.46. Bileşik 7'nin oda sıcaklığında C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> içerisindeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu..	82
Şekil 4.47. Bileşik 7'nin oda sıcaklığında C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> içerisindeki HMQC-NMR spektrumu .....	83
Şekil 4.48. Bileşik 5'nin oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içerisindeki <sup>11</sup> B-NMR spektrumu	84
Şekil 4.49. Bileşik 8'in yapısı .....	85
Şekil 4.50. Bileşik 8'in oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içerisindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ..	85
Şekil 4.51. Bileşik 8'in oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içerisindeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .	86
Şekil 4.52. Bileşik 8'in oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içerisindeki <sup>11</sup> B-NMR spektrumu .	87
Şekil 4.53. Bileşik 8'in ORTEP diyagramı .....	88
Şekil 4.54. Bileşik 8'e ait sadeleştirilmiş bağ uzunlukları diyagramı .....	89
Şekil 4.55. Bileşik 8'e ait sadeleştirilmiş bağ açıları diyagramı .....	89
Şekil 4.56. Bileşik 8'e ait torsiyon açıları .....	90
Şekil 4.57. Bileşik 8'de torsiyon kaynaklı oluşan üç atomluk düzlemlerden bazıları .....	91
Şekil 4.58. Bileşik 9'un yapısı .....	92
Şekil 4.59. Bileşik 9'un oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içerisindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .	92
Şekil 4.60. Bileşik 9'un oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içerisindeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu	93
Şekil 4.61. Bileşik 9'un oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içerisindeki <sup>11</sup> B-NMR spektrumu	94
Şekil 4.62. Diazadiborinan türevleri.....	96
Şekil 4.63. Diazadiborinanda molekül içi amin göçü.....	96
Şekil 4.64. Bileşik 10'un yapısı .....	97
Şekil 4.65. Bileşik 10'un oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içerisindeki <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	97
Şekil 4.66. Bileşik 10'un oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içerisindeki <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	98
Şekil 4.67. Bileşik 10'un oda sıcaklığında CDCl <sub>3</sub> içerisindeki <sup>11</sup> B-NMR spektrumu .....	99
Şekil 4.68. Bileşik 10'un ORTEP diyagramı .....	100
Şekil 4.69. Bileşik 10'a ait sadeleştirilmiş bağ uzunlukları diyagramı .....	101
Şekil 4.70. Bileşik 10'a ait sadeleştirilmiş bağ açıları diyagramı .....	101
Şekil 4.71. Bileşik 10'a ait torsiyon açıları .....	103



Şekil 4.72. Bileşik 10'da torsiyon kaynaklı üç atomluk düzlemlerden bazıları...	103
Şekil 4.73. Bileşik 11'in yapısı .....	104
Şekil 4.74. Bileşik 11'in oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^1H$ -NMR spektrumu .....	104
Şekil 4.75. Bileşik 11'in oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{13}C$ -NMR spektrumu .....	106
Şekil 4.76. Bileşik 11'in oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{11}B$ -NMR spektrumu .....	107
Şekil 4.77. Bileşik 11'in ORTEP diyagramı.....	108
Şekil 4.78. Bileşik 11'e ait sadeleştirilmiş bağ uzunlukları diyagramı.....	109
Şekil 4.79. Bileşik 11'e ait sadeleştirilmiş bağ açıları diyagramı.....	109
Şekil 4.80. Bileşik 11'e ait torsiyon açıları.....	110
Şekil 4.81. Bileşik 11'de torsiyon kaynaklı oluşan düzlemlerden üçü .....	111
Şekil 4.82. Bileşik 12'nin yapısı .....	112
Şekil 4.83. Bileşik 12'nin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^1H$ -NMR spektrumu .....	112
Şekil 4.84. Bileşik 12'nin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{13}C$ -NMR spektrumu .....	113
Şekil 4.85. Bileşik 12'nin oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{11}B$ -NMR spektrumu .....	114
Şekil 4.86. Bileşik 13'ün yapısı .....	115
Şekil 4.87. Bileşik 13'ün oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^1H$ -NMR spektrumu .....	115
Şekil 4.88. Bileşik 13'ün oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{13}C$ -NMR spektrumu .....	117
Şekil 4.89. Bileşik 13'ün oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{11}B$ -NMR spektrumu .....	118
Şekil 4.90. Bileşik 14'ün yapısı .....	119
Şekil 4.91. Bileşik 14'ün oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^1H$ -NMR spektrumu .....	119
Şekil 4.92. Bileşik 14'ün oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{13}C$ -NMR spektrumu .....	120
Şekil 4.93. Bileşik 14'ün oda sıcaklığında $CDCl_3$ içerisindeki $^{11}B$ -NMR spektrumu .....	121
Şekil 4.94. Bileşik 14'ün ORTEP diyagramı.....	122
Şekil 4.95. Bileşik 14'e ait sadeleştirilmiş bağ uzunlukları diyagramı.....	123

Şekil 4.96. Bileşik 14'e ait sadeleştirilmiş bağ açıları diyagramı .....	123
Şekil 4.97. Bileşik 14'e ait torsiyon açıları .....	125
Şekil 4.98. Bileşik 14'de torsiyon kaynaklı oluşan düzlemlerden ikisi .....	125
Şekil 4.99. Bileşik 15'in yapısı .....	126
Şekil 4.100. Bileşik 15'in oda sıcaklığında $\text{CDCl}_3$ içerisindeki $^1\text{H}$ -NMR spektrumu .....	126
Şekil 4.101. Bileşik 15'in oda sıcaklığında $\text{CDCl}_3$ içerisindeki $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu .....	127
Şekil 4.102. Bileşik 15'in oda sıcaklığında $\text{CDCl}_3$ içerisindeki $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu .....	128

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

Çizelge 2.1 Heterohalkalı boranların adlandırılması .....	11
Çizelge 4.1 $\text{BF}_3\text{OEt}_2$ 'ye göre göreceli $^{11}\text{B}$ -NMR kayma değerleri.....	95



**EKLERLER DİZİNİ**

EK 1	.....	135
EK 2	.....	136
EK 3	.....	137
EK 4	.....	138
EK 5	.....	139
EK 6	.....	140



## 1. GİRİŞ

Organomonoboran ve diboran kimyası 1960 yılında ilk türlerin sentezi ile başlayıp günümüze kadar çalışmaların devam ettiği bir konudur. Bu çalışmalar uzun süredir devam etmesine rağmen yinede konuyla ilgili pek çok boşluk henüz doldurulabilmiş değildir. Bunun temel sebeplerinden biri ve en önemlisi bileşiklerin sentezi sırasında, klasik sentez kimyasına göre çok daha yüksek teknik ve güvenlik imkanları gerektiren, elde edilen bileşiklerin genellikle stabil olmadığı ve bileşiklerin karakterizasyonunun yine teknik açıdan yüksek yeterliliğe sahip cihazlar gerektiren bir konu olmasıdır.

Sentezlenen bileşiklerdeki bor atomunun sahip olduğu boş p orbitali yapıların elektrofilik ataklara çok açık olmasına ve havanın nemi ile bile reaksiyona girerek farklı bileşiklere dönüşmesine sebep olmaktadır. Bu sebeple stabil ürünler elde etmek için hem atmosfere kapalı çalışmalar yapmak hemde mümkün olduğunca moleküldeki bor atomununun ait boş p orbitalinin molekül içi elektronca donör atomlarla doyurulmasını sağlamak temel sentez koşulu olarak seçilmelidir.

Hazırlanan bu tez kapsamında yapılan planlamalarda öncelikler bu yöntemle belirlenmiş ve konu ile ilgili literatürdeki boşlukların doldurulmasına çalışılmıştır. Konu kapsamında dört ana başlık belirlenmiş ve bu başlıklar seçilirken ya literatüre daha önce kaydedilmemiş molekül gövdelerinin sentezi amaçlanmış ya da mevcut ve sınırlı çalışmalar içeren gövdelerin stabil hale getirilmesi konusuna odaklanılmıştır.

Belirlenen temel hedefler doğrultusunda seçilen ilk başlık heteroaril grupları içeren stabil yapılı diboranların sentezidir. Heteroaril gruplar içeren monoboranların sentezine dair çalışmalar literatürde mevcuttur ve sentezlenen bileşikler kararlı yapıdadır. Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen heteroaril sübstitüye diboranlara ait çalışmalar ise şimdiye kadar yapılmamıştır. Bu bileşiklerin sentezinin gerçekleşmesi ile bu bileşiklerin çıkış bileşiği olarak kullanıldığı makrosiklik yapılı diboran bileşiklerinin sentezinin önü açılmıştır. Ayrıca bu bileşiklerin tez kapsamında olmayan ancak ilerleyen dönemlerde sentezi planlanan diboran içeren iletken polimerlerin çıkış bileşikleri olarak kullanılması da planlanmaktadır. Tiyofen gruplarının kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle polimerleştirilmesi literatürde pek çok örneği bulunan bir çalışma şeklidir.

Özellikle tiyofen grupları içeren diboranların sentezinin gerçekleştirilmiş olması bu yöndeki çalışmalar açısından oldukça umut verici olmuştur.

Tez kapsamında sentezlenen ikinci grup bileşikler altı üyeli diazaborinan bileşikleridir. Bu yapılar şimdiye kadar üzerine pek çok çalışmanın yapıldığı beş üyeli diazaborollerin altı üyeli örnekleridir ve bor atomu üzerinde reaktif halojen atomu içeren diazaborinan bileşiklerinin örnekleri literatürde oldukça sınırlıdır. Bu grupta sentezlemiş olduğumuz bileşiklerin bor atomuna bağlı brom atomları içermesi ve yapının kararlılık göstermesi uygulamaya dönük çalışmalar açısından son derece önemli bir durumdur. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin X-ışınları analizinin yapılabildiği olması ve üç boyutlu yapılarına dair fiziksel verilerin ortaya konması literatürdeki eksikliği doldurması açısından son derece önemli bir sonuçtur.

Çalışmanın üçüncü kısmını diazadiborinan bileşikleri oluşturmaktadır. Sentezlenen aromatik ve alifatik grup süstitüye bu seri bileşikler literatürdeki benzerlerinin aksine ilk kez kararlılık gösteren bileşiklerdir. Bu kararlılık serbest diazadiborinan yapısının ilk kez X-ışınları yöntemi ile analiz edilmesini sağlamıştır. Ayrıca sentezlenen türlerdeki farklı aromatik ve alifatik grupların gövde üzerine etkisi incelenmiş ve gövdeye yapısal anlamda kattıkları farklılıklar ortaya konmuştur. Ayrıca bor atomu üzerindeki amin gruplarının halojenlerle süstitüsyon reaksiyonları verme eğilimleri, bu bileşikleri tetraboranların sentezi için potansiyel çıkış bileşikleri haline getirmekte ve sonrasında yapılacak çalışmalar için yol açıcı nitelikte kılmaktadır.

Tez çalışmasının son kısmını diboran bileşiklerinin transaminasyon reaksiyonları sonucu elde edilen tetraaminodiboran gövdeli bisiklik diazadiborinan ve biborol bileşikleri oluşturmaktadır. Bu reaksiyon türüne ait şimdiye kadar pek çok çalışma yapılmıştır. Yapılan tüm çalışmalarda en büyük problem reaksiyon sonucu birden çok ürünün karışım halinde ortaya çıkması ve ürünlerin ayırt edilmesinde ki güçluktur. Sentezlemiş olduğumuz bileşiklerde bu problem süstitüyent türlerinin hacimli gruplar seçilmesi ile aşılmıştır. Seçilen süstitüyentin hacmine bağlı olarak ürünün hangi türde oluşacağına dair bir öngörü oluşturulmuştur.

Dört grupta da sentezlenen tüm yapılar kendi türünde önemli örnekler olup sahip oldukları kararlılık sayesinde ait oldukları konuda devamlılık taşıyacak bileşiklerdir. Yine sahip oldukları bu kararlılık bileşiklerin polimer kimyası, boyar



madde kimyası, makrosiklik kimya, koordinasyon kimyası gibi alanlarda yeni çalışmalarda kullanılabilmeleri açısından avantaj sağlamaktadır. Hatta bu bileşiklerden diazaborinan türleri gibi bazılarının sahip oldukları kararlılık o kadar yüksektir ki bu bileşikler biyoloji, tıp ve ileri sanayi ürünlerine ait uygulamalı çalışmalarda kullanılmalarına olanak tanımaktadır. Bileşiklere ait elde edilen veriler ilk kez elde edilmeleri açısından bor kimyası alanında kimi eksikleri doldurmakta ve sonrasında yapılacak çalışmalara yön verecek niteliktedir.

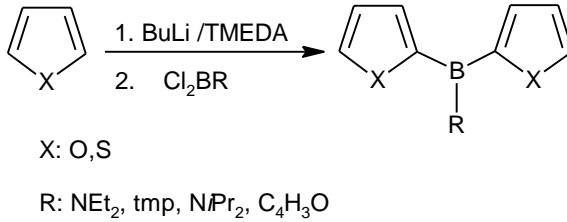
## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1. Heteroaril Gruplar İçeren Bor Bileşikleri

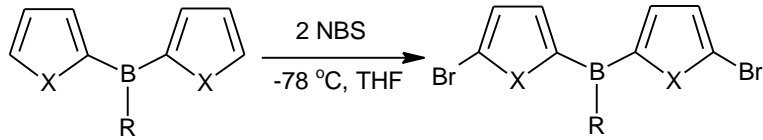
Organobor bileşiklerinin üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda bor atomuna farklı aromatik ve alifatik grupların süstitüsüyonu ile ilgili denemeler yapılmıştır. Ancak literatür çalışmaları arasında 5 üyeli heteroaril gruplar üzerine yapılan çalışmaların sınırlı olduğu görülmüştür. Özellikle monoboranların heterohalkalı bileşikler ile reaksiyonlarının gerçekleştirildiği ve sentezlenen bu bileşikler üzerinden çeşitli reaksiyonlar gerçekleştirildiği görülürken, diboran bileşikleri üzerine çalışmaların sınırlı olduğu görülmektedir. Diboranlarla yapılan çalışmalarda ise dikkat çeken durum sentezlenen bileşiklerde süstitüsüyonun heteroatomlar üzerinden yürütüldüğü, halkadaki karbon atomları üzerinden denendiğidir.

Monoboran bileşik grubunda yapılan çalışmalar en çok Siebert ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiş (Köhler vd., 2002) ve çalışmalardan elde edilen monoboran türevleri makrosiklik yapıların sentezinde çıkış bileşiği olarak kullanılmıştır.

Çalışmalarda seçilen heteroaril gruplar beş üyeli heterohalkalı yapılardır. Tiyofen, furan, N-metil pirol bileşiklerinin anyonik yapıları aminodihalojenürboranlarla reaksiyona sokularak diarilaminoboranlar sentezlenmişve bu bileşikler çeşitli reaksiyonlarla türevlendirilmiştir.



Şekil 2.1. Diarilaminoboranların Eldesi.

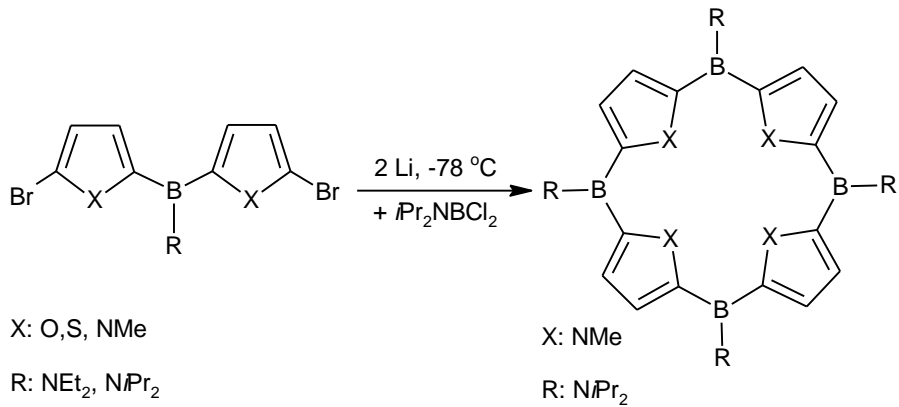


X: O,S, NMe

R: NEt<sub>2</sub>, N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>

Şekil 2.2. Diarilaminoboranların bromlanması.

NBS kullanılarak bromlanan diarilaminoboranlar aktif lityumla etkileştirilmiş ve halojenür boranlarla reaksiyonları sonucunda porfirin türevi bor içereni, tetraboraporfirojen sentezi gerçekleştirilmiştir (Köhler vd., 2002).



X: O,S, NMe

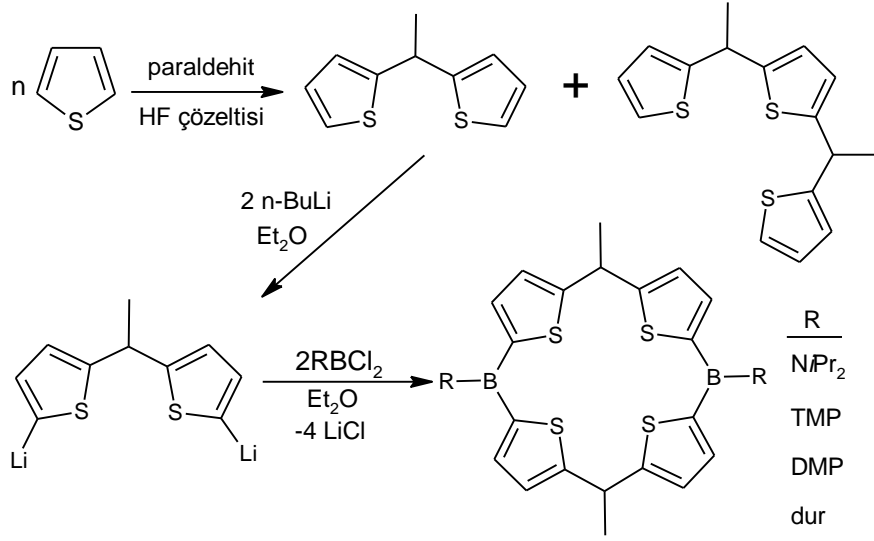
R: NEt<sub>2</sub>, N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>

X: NMe

R: N<sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>

Şekil 2.3. Tetraboraporfirojen türevlerinin sentezi.

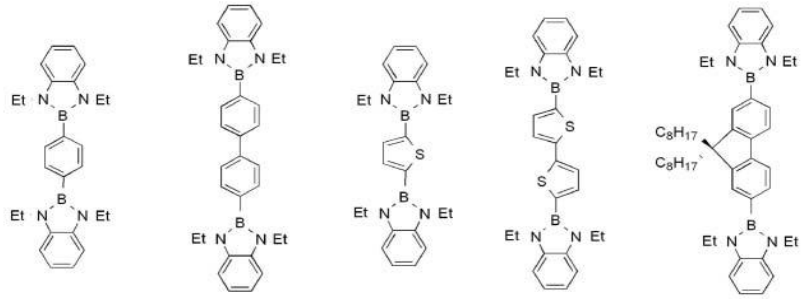
Aynı çalışma grubu tarafından yapılan bir başka çalışmada ise heteroaril yapıların farklı türevleri bor bileşikleriyle reaksiyona sokularak diboraporfirojen türevleri ilk kez sentezlenmiştir (Eckert vd., 2002).



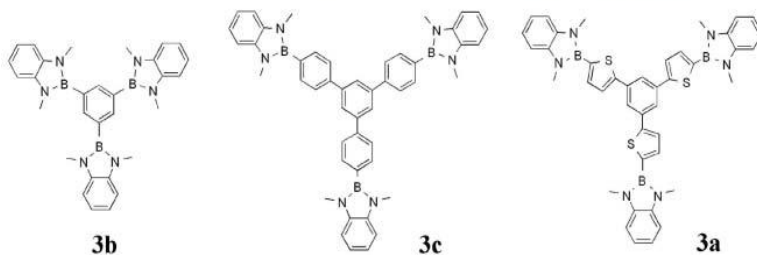
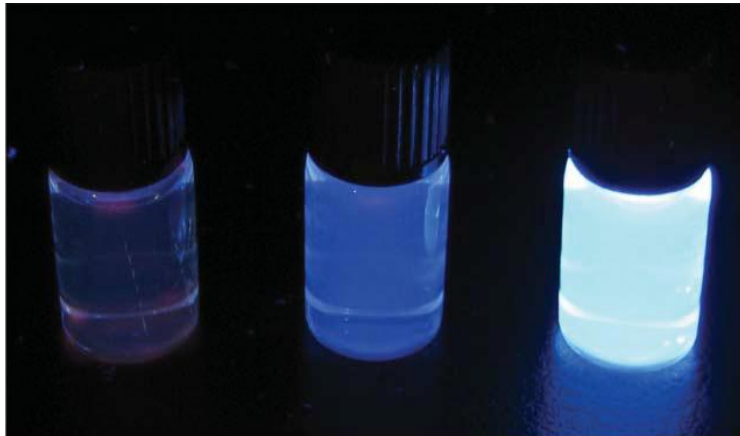
Şekil 2.4. Diboraporfirojen türevlerinin sentezi.

Heteroaril gruplar taşıyan diboran bileşiklerinin uygulamaya yönelik çalışmalarında borohalojenürler heteroarillityum tuzları ile reaksiyona sokularak fosforesans özellik gösteren bor bileşikleri sentezlenmiş ve bu bileşiklerin fotofiziksel özelliklerini incelenmiştir. Çalışma sonucunda tiyofen içeren bisborolil bileşiklerinin önemli ölçüde fosforesans özellik taşıdığı kanıtlanmıştır (Weber vd., 2009) (Şekil 2.4).

Yine aynı çalışmada trisborolil bileşiklerinin tiyofen gruplarına bağlandığında şiddetli fosforesans özellik gösterdiği ispatlanmıştır (Şekil 2.5).

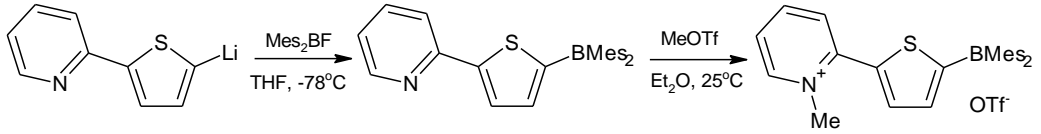


Şekil 2.5. 355 nm UV ışığı altında bis borolil türevleri.

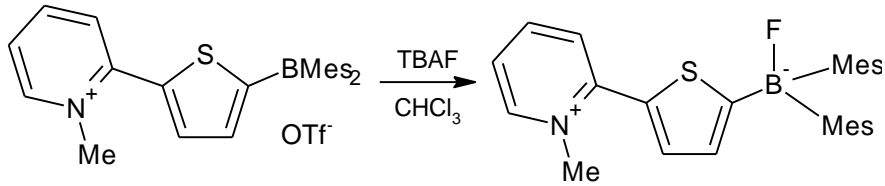


Şekil 2.6. 355 nm UV ışığı altında trisborolil türevleri.

Heteroaril süstitüye bor bileşikleri üzerine Gabbai grubunca yapılan çalışmalar arilboranların florür anyonu sensörü olarak da kullanılabileceğini kanıtlamıştır (Wade vd., 2009). Bunun için önce arilboran türevi sentezlenmiş ve bu bileşik metil triflorometansülfonatla reaksiyona sokularak kationik bor türüne dönüştürülmüştür. Elde edilen bu kationik yapı diklormetanda çözüldüğünde renksiz bir çözelti elde edilmiş ve bu çözeltiye ilave edilen  $6 \times 10^{-5}$  M tetrabütülamonyum florür (TBAF) ile pembe renkli zwitteriyonik floroborata dönüştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 2.7. Kationik arilboranın sentezi.



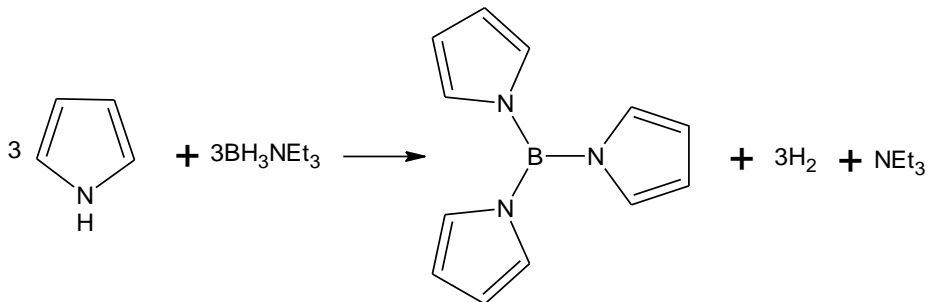
Şekil 2.8. Floroboratin sentezi.



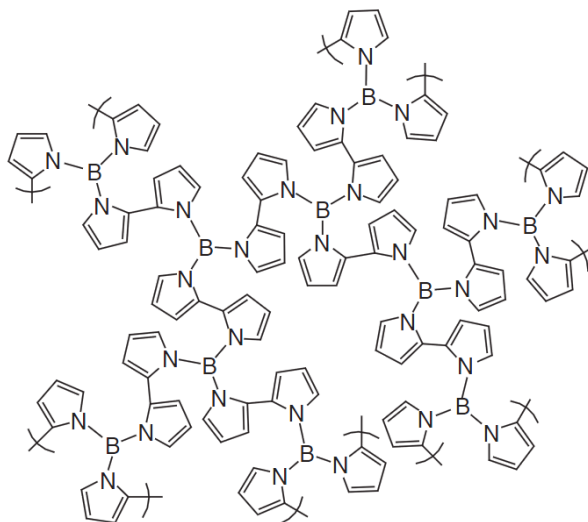
Şekil 2.9. Aril boranda flor ilavesi ile gözlenen renk değişimi.

Heteroarilboran türlerinin monomer olarak kullanıldığı elektropolimerizasyon çalışmaları yapılmış (Fabre, 2001), elde edilen sonuçlar doğrultusunda bu bileşiklerin iletkenlik özelliğine de sahip olduğunu ispatlanmıştır. Pirotil lityumun bortriklorür ile reaksiyonsonucu elde edilen trispiroliilboran 1.1

Vpotansiyeluygulandığında düzlemsel olarak polimerleşmiş ve iletkenlik özelliği göstermiştir (Douglade vd., 2002).

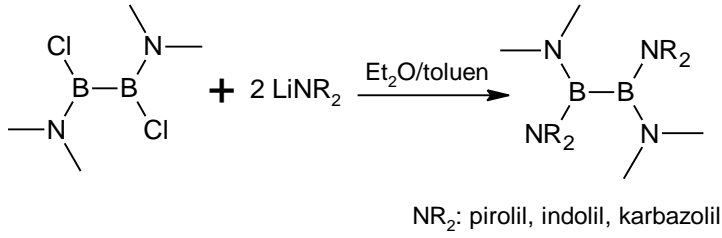


Şekil 2.10. Trispyrrolylboranın sentezi.



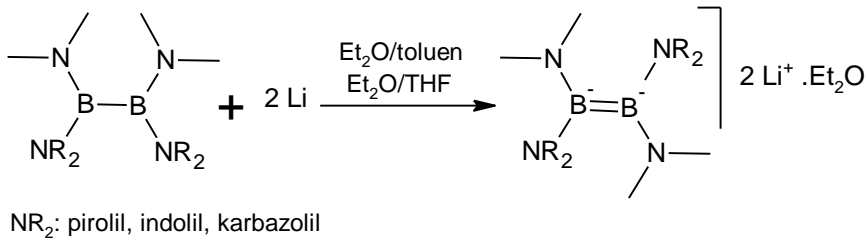
Şekil 2.11. Trispyrrolylboran polimeri.

Diboranlara ait heteroaril süstitüye bileşikler literatürde oldukça azdır. Bu bileşikler genellikle pirol türevi gruplar taşır ve bağlanma azot atomu üzerinden gerçekleşir. Elde edilen bileşikler kararlı moleküllerdir ve anyonik yapıli diboran bileşiklerinin sentezinde çıkış bileşiği olarak kullanılırlar (Nöth vd., 1999).



Şekil 2.12. Diarildiaminodiboran(4) sentezi.

Mevcut bileşiklerin lityum metali ile indirgenmesi ile ilk kez anyonik tetraaminodiboran yapılarında bor atomları arası  $\pi$  bağı varlığı X-ray tekniğine dayalı olarak ispatlanmıştır.



Şekil

2.13. Diarildiaminodiboran(4) sentezi.

Tüm bu çalışmalar ışığında heteroaril grupların karbonatomu üzerinden bor atomuna bağlı olduğu diboran(4) yapılarının literatürde mevcut olmadığı anlaşılmıştır. Bu tespitten yola çıkarak tez kapsamında tiyofen, furan ve N-metil pirol bileşiklerinin lityum tuzları ile dihalojenürdianinodiboranların reaksiyonlarının incelenmesine karar verilmiştir.











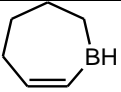
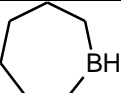
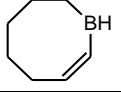
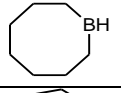
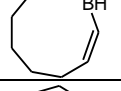
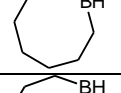
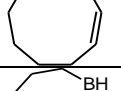

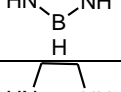
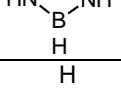
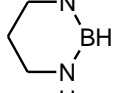
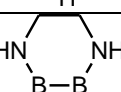
## 2.2. Heterohalkalı Monoboran Bileşikleri

### 2.2.1. Heterohalkalı Nötral Bor Bileşiklerinde Adlandırma

En az bir tane nötral bor atomu içeren halkalı bileşikler, heterohalkalı boranlar olarak adlandırılır. Adlandırmada halkayı oluşturan atom sayısı ve halkadaki bor atomu sayısı göz önünde bulundurulur. Üç üyeli yapıdan başlayarak daha fazla sayıda atom içeren halkalara ait adlandırma bor kelimesinin sonuna gelen halkadaki atom sayısını belirtir ek ile yapılır. Bu ek yapıda  $\pi$  bağı olup olmamasına göre farklılık gösterir. Halkadaki bor atomu sayısı iki ve daha fazla ise molekülün adının önüne bor atomu sayısının Latince karşılığı eklenir. Halkadaki diğer atomlar alfabetik sıraya göre numaralandırılarak halka adının önüne sayıları Latince belirtilerek eklenir. Bu kurallardan yola çıkarak halkalara dair adlandırma örnekleri çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Heterohalkalı boranların adlandırılması.

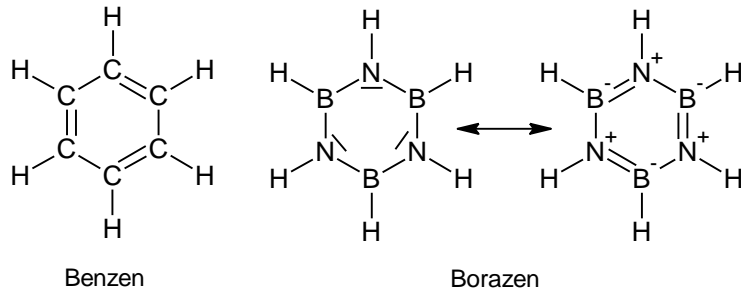
Halkadaki Atom Sayısı	Doymuşluk	Son Eki	Yapı	Adlandırma
3	Doymamış	-iren		Boriren
	Doymuş	-iran		Boriran
4	Doymamış	-et		2-Boret
	Doymuş	-etan		Boretan
5	Doymamış	-ol		2-Borol
	Doymuş	-olan		Borolan
6	Doymamış	-inin		2-Borinin
	Doymuş	-inan		Borinan

7	Doymamış	-epin		2-Borepin
	Doymuş	-epan		Borepan
8	Doymamış	-osin		2-Borosin
	Doymuş	-osan		Borasan
9	Doymamış	-onin		2-Boronin
	Doymuş	-onan		Boronan
10	Doymamış	-esin		2-Boresin
	Doymuş	-esan		Boresan
5	Doymamış	-ol		1,3,2-diazaborol
	Doymuş	-alan		1,3,2-diazaboralan
6	Doymuş	-inan		1,3,2-diazaborinan
6	Doymuş	-inan		1,4,2,3-diazadiborinan

## 2.2.2. Azot Atomu İçeren Heterohalkalı Bor Bileşikleri

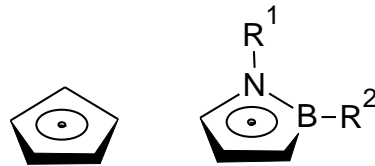
### 2.2.2.1. Beş üyeli yapılar

Azot ve bor atomunu bir arada bulandıran heterohalkalı yapılar bor bileşikleri arasında önemli bir yer tutar. Bunun temel nedeni bor ve azot atomlarına ait  $2p_z$  orbitalleri arasındaki  $\pi$  etkileşimidir. Azot atomunda bulunan ortaklaşmamış elektron çifti ve bor atomu üzerinde bulunan boş p orbitali arasında oluşan bu bağ iki karbon atomu arasında oluşan  $\pi$  bağının aksine polar karakterlidir. Buna en net örnek benzen ve borazen molekülleridir.

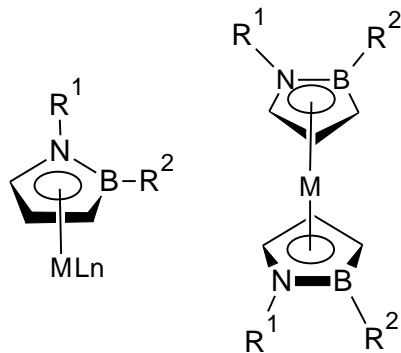


Şekil 2.14. Benzen ve borazen moleküllerinde elektron delokalizasyonu.

1,2-Azaboril gövdesinin üzerine yapılan çalışmalar bu tip moleküllerin siklopentadiene izoelektronik olduğunu, yarım ve tam sandviç formunda metal kompleksleri oluşturabildiğini gösterdi (Schmid vd., 1985).

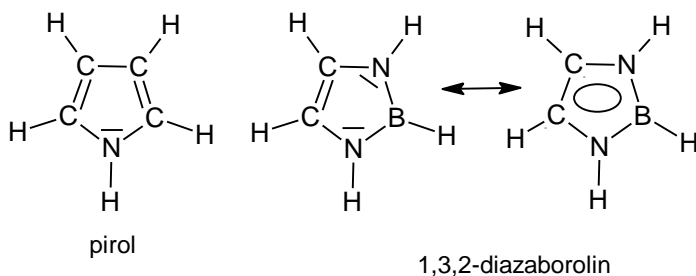


Şekil 2.15. Siklopentadienil ve azaborolil anyonları.



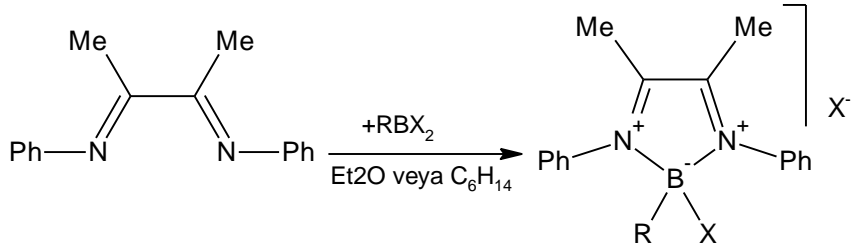
Şekil 2.16. Azaborolil metal kompleksleri.

Beş üyeli azot ve bor atomu içeren siklopentadienil anyonuna izoelektronik olan yapılar içerisinde en çok çalışılan gruplardan biri nötral 1,3,2-diazaborol bileşikleridir (Meriam ve Nidenzu, 1973) (Weber ve Schmid, 1974). Bu bileşikler gövdede bulunan  $6\pi$  elektronu ile pirol molekülü ile izoelektronik ve aromatiklerdir. Bu özelliklerinden faydalanarak azaborol halkalarının, metal komplekslerinin sentezinde (Schmid ve Schulze, 1977,1981, 1990), alkali amit ve alkoksitlerin eldesinde (Schmid vd., 1991) kullanıldığına dair çalışmalar literatürde bulunmaktadır.

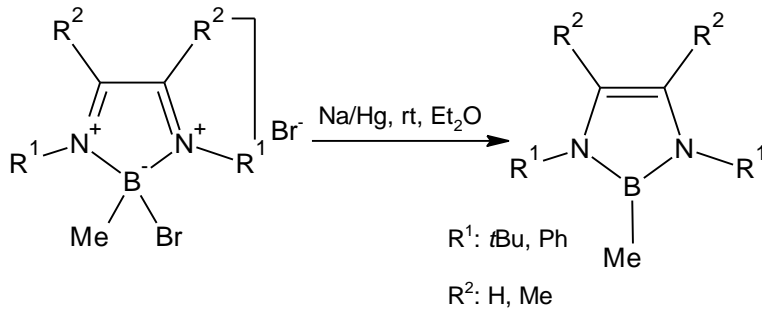


Şekil 2.17. Siklopentadienil ve azaborolil anyonları.

Diazaborol bileşikleri bir kaç farklı yöntemle elde edilirler. Bunlardan en çok kullanılan yöntem diazaborolyum tuzlarının indirgenmesi yöntemidir (Weber vd., 1998).

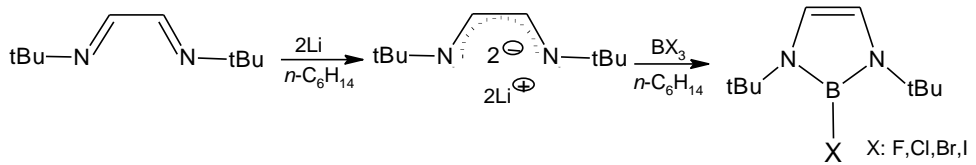


Şekil 2.18. Diazaborolyum tuzu eldesi.



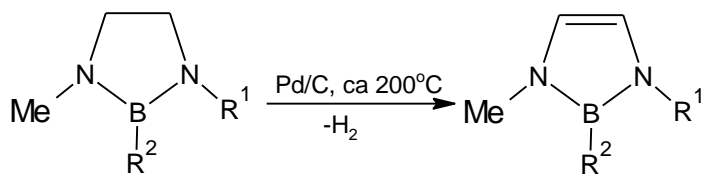
Şekil 2.19. Diazaborolyum tuzu indirgenmesi.

Diğer bir yöntem etilendiamin türevi bir bileşiğin metalik lityumla indirgenmesi ve üzerine halojenürboranların ekivalent miktarda ilave edilmesidir (Weber vd., 2000).



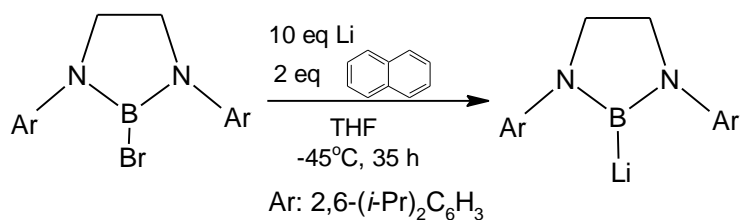
Şekil 2.20. Tuz eliminasyon yöntemi.

Üçüncü ve daha az kullanılan yöntem ise borolan türevlerinin katalitik hidrojenlenmesi yöntemidir.



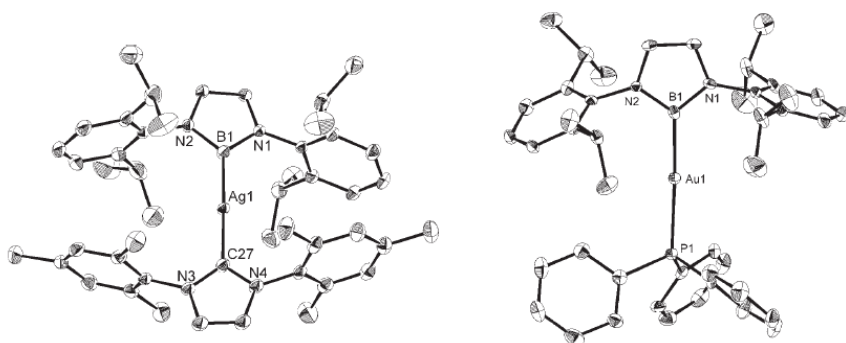
Şekil 2.21. Boralanın katalitik hidrojenlenmesi.

İlk sentezinden bu yana pek çok çalışma yapılan diazaborol yapılarına dair son zamanlarda literatüre kaydedilen en önemli çalışma ise beş üyeli N-heterohalkalı karben analogu olan boril lityum molekülünün sentezidir (Segawa vd., 2006).



Şekil 2.22. Boril lityum eldesi.

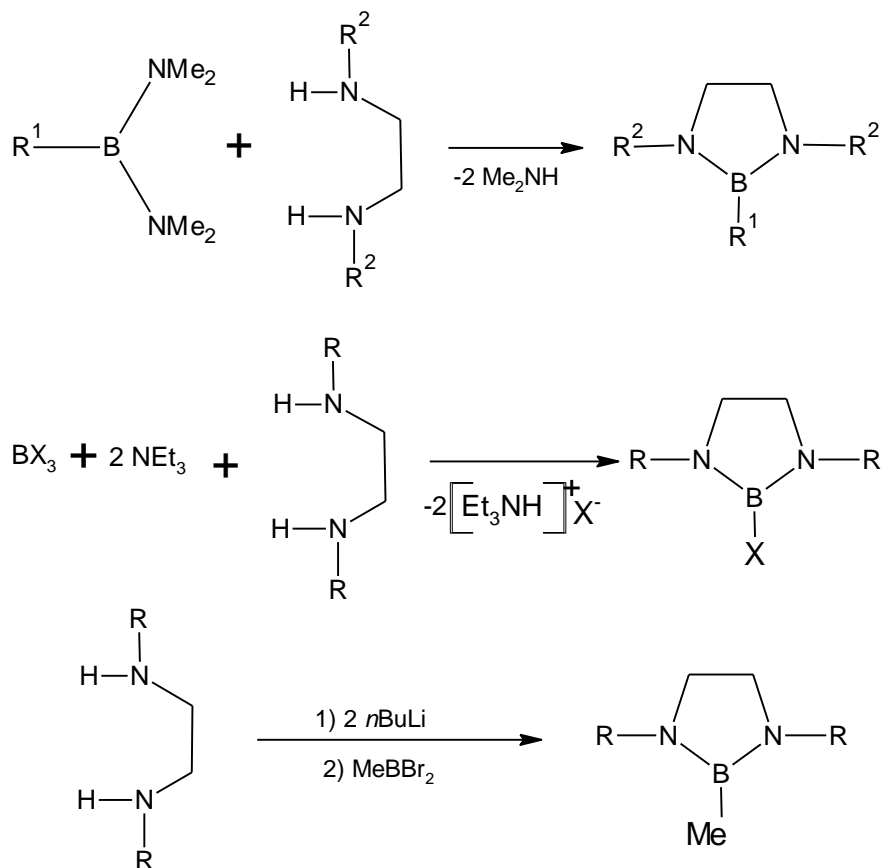
Bu sentezle birlikte ilk kez bor atomunun nükleofil olarak da davranabildiği ve karben-metal kompleksleri benzeri boril-metal kompleksleri yaptığı ortaya konmuştur (Segawa vd., 2006).



Şekil 2.23. Boril lityumun gümüş ve altın kompleksleri.

Boralan bileşikleride en az borol bileşikleri kadar literatürde yer tutan bir gruptur. Boralanlar boroller gibi  $6\pi$  elektronu değil  $4\pi$  elektronu taşıyalar da katalitik hidrojenleme yolu ile borollerin sentezinde kullanılan bileşiklerdir.

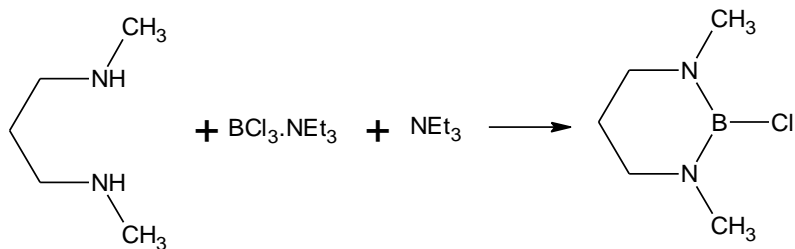
Boralanlar transaminasyon (Niedenzu vd., 1962), dehidrohalojenasyon (Weber vd., 1966) ve siklokondenzasyon (Nöth vd., 1974) yöntemleri ile sentezlenirler.



Şekil 2.24. Boralanların sentezi.

### 2.2.2.2. 1,3,2-diazaborinan bileşikleri

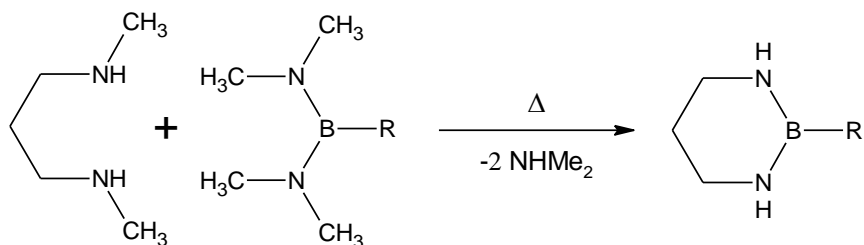
Altı üyeli monoboran halkaları literatürde beş üyeli türler kadar sıklıkla karşılaşılan yapılar değildir. Bunun temel nedenlerinden biri borinan halkalarının yalnız  $4\pi$  elektron taşıması ve aromatiklik sağlamıyor olması olabilir. Her ne kadar aromatikliği sağlamıyor olsada borinan yapıları da en az boralanlar kadar reaktif ve uygulamaya açık yapılardır. İlk borinan sentezi Wang tarafından boralanlarla birlikte dehidrohalojenasyon yöntemi kullanılarak yapılmıştır (Wang vd., 1970).



Şekil 2.25. Borinan eldesi (Wang).

Ancak bu çalışmada hem verim hemde bileşiklerin stabilitesi çok düşüktür. Yapının varlığı ise sadece  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopisi ile yapılmış kristal yapısı ise bilinmemektedir.

Literatürde bu çalışmayı takip eden bir diğer çalışma ise Shaw tarafından yapılan çalışmadır (Shaw ve Neilson, 1994).

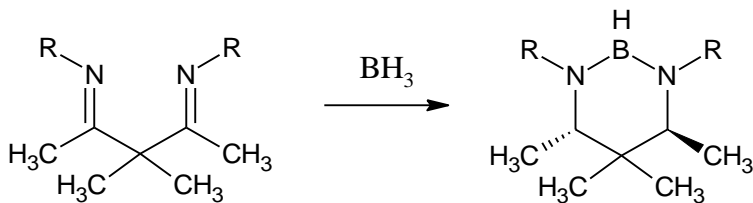


Şekil 2.26. Borinan eldesi (Shaw).

Çalışmada yöntem olarak transaminasyon yöntemi seçilmiş, aril-alkil diaminoboranlar, 1,3-diaminopropan bileşikleri ile reaksiyona sokularak bor atomu üzerine aril ve alkil gruplarının süstitüye olduğu reaktif olmayan bir seri 1,3,2-diazaborinan bileşiği sentezlenmiştir. Bu çalışmada yapı NMR spktroskopisi ile tam olarak aydınlatılsa da yine kristal hale dair hiçbir veri elde edilememiştir.

Diazaborinan gövdesine ait en yakın tarihli çalışma ise Carey tarafından yapılan çalışmadır (Carey vd., 2003). Bu çalışmada 1,5-diiminopentana boran katılması yapılarak borinan gövdesi elde edilmiştir ve kristal yapısı ortaya konmuştur. Temel amacın diastereoselektif aminlerin sentezi olan çalışmada yapının kararlılığı diizopropil gruplarından dolayı Shaw'a ait çalışmaya kıyasla daha fazla olup ızalasyonu sağlanmış ancak bu kararlılık reaktiviteninde düşmesine sebep olmuştur.

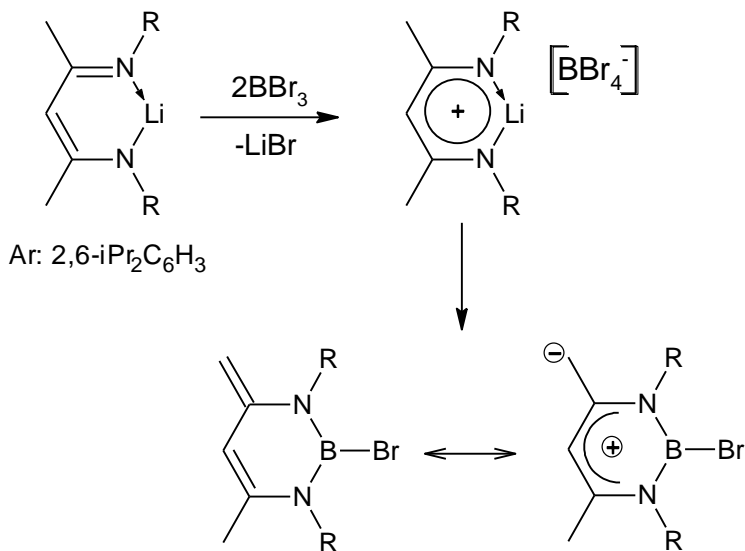




Şekil 2.27. Borinan eldesi (Carey).

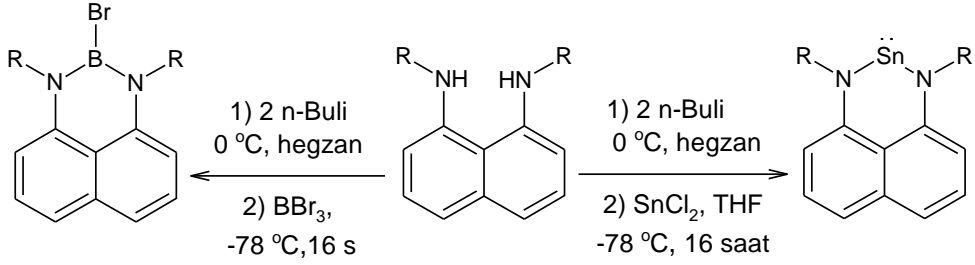
Diazaborinan gövdesine ait çalışmaların tamamı incelendiğinde aromatik hacimli gruplar taşıyan diaminopropan gövdelerine ait çalışmaların henüz literatüre yeterince girmediği kaydedilmiştir. Borinan gövdesi ve bu gövdeden elde edilecek boril anyonuna dair teorik çalışmalar gövdenin sentezlenebilir olduğu yönündedir (Chen vd., 2006).

Diamin yerine diiminopentan türevleri kullanılarak 1,3,2-diazaborinin gövdesinin sentezlendiği yakın zamanda literatüre geçmiştir (Someya vd., 2011).



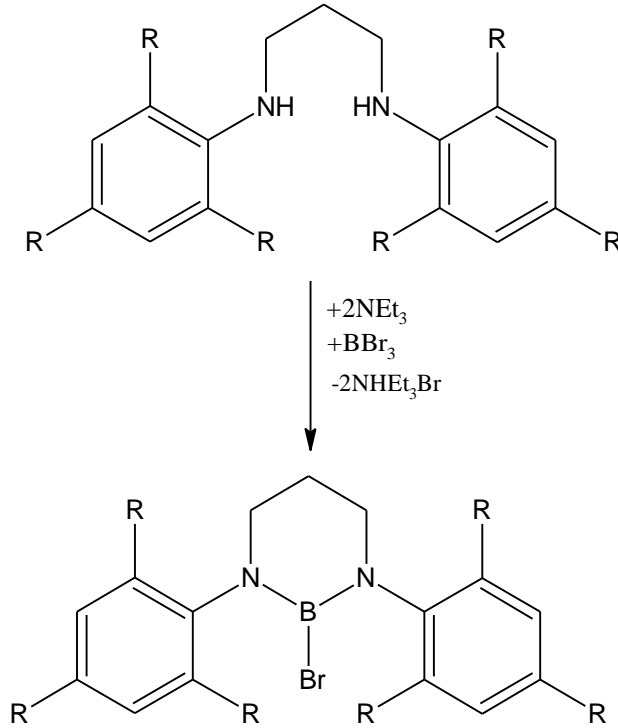
Şekil 2.28. Borinin eldesi (Someya).

Bir başka borinin gövdeside 1,8-diaminonaftalin bileşiği kullanarak kalaylı türevi ile birlikte Jiménez-Pérez tarafından sentezlenmiştir (Jiménez-Pérez vd., 2008).



Şekil 2.29. Borinin eldesi (Jiménez-Pérez).

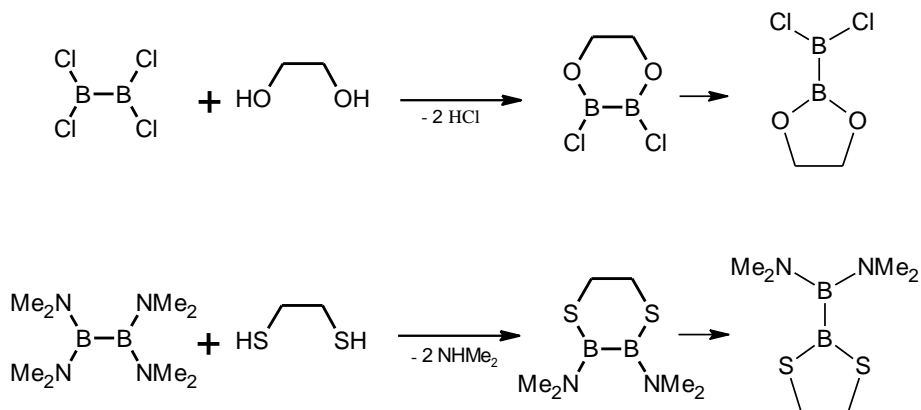
Literatür bilgilerinin bir araya getirilmesi ile hacimli gruplar içeren 2-bromo,1,3,2-diazaborinan gövdesinin, diaminopropan bileşiklerinin trihalojenür boranlarla dehidrohalojenasyon reaksiyonuna sokulması sonucu elde edilebileceğini göstermektedir.



Şekil 2.30. Dehidrohalojenasyonla diazaborinan eldesi yöntemi.

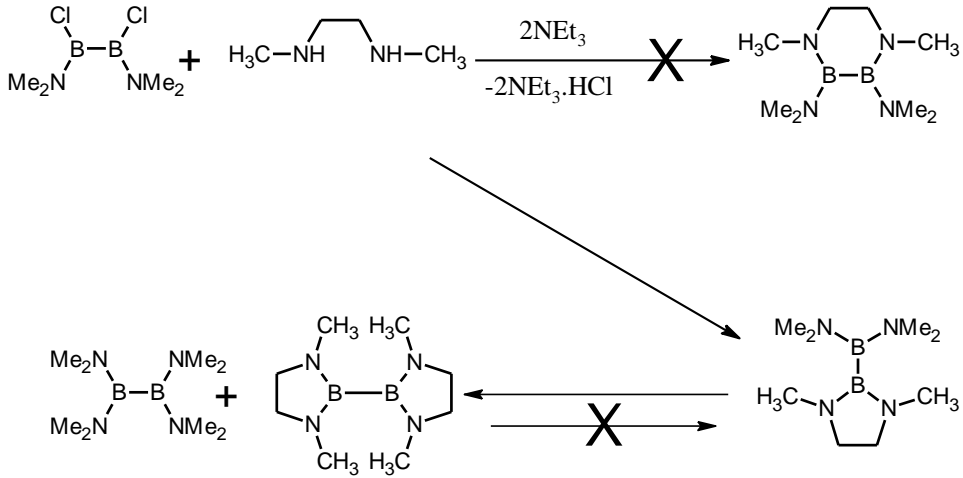
### 2.3. Heterohalkalı Diborinan(4) Bileşikleri

Literatürde pek çok heterohalkalı borol ve borolan olmasına karşın diborinan türleri yok denecek kadar azdır. Oksijen ve kükürt atomlarının halkada bulunması durumunda diborinan halkaları stabil halde izole edilmiş ancak bir süre sonra dönüşerek ditiyoborol ve dioksoborola dönüştüğü gözlenmiştir (Welch ve Shore, 1968).



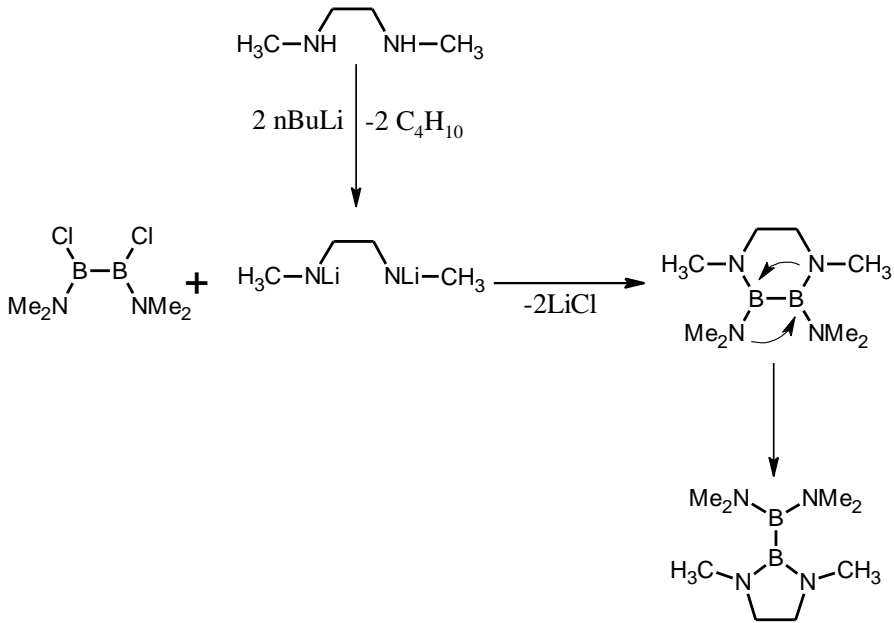
Şekil 2.31. Ditiyo ve diokso diborinan sentezi.

Sentezlenen ilk diazadiborinan gövdesi ile ilgili çalışmada bunu doğrular yöndedir (Loderer vd., 1994). Diazadiborinan gövdesini sentezlemeyi amaçlayarak yapılan bu çalışmada 1,2-dihalojenür, 1,2-dimetilaminodiboran(4) bileşiği, N,N'-dimetiletildiamin ile trietilamin varlığında dehidro-halojenasyon reaksiyonuna sokulmuş ancak reaksiyon sonrasında elde edilen ürünün molekül içi amin göçü ile borol halkasına dönüştüğü görülmüştür. Hatta bu molekülün bir süre sonra moleküller arası transaminasyonla tersinmez olarak biborol ve tetrakisdimetilaminodiborana dönüştüğü NMR ile tespit edilmiştir.



Şekil 2.32. Başarısız diazadiborinan sentezi denemesi.

Dehidrohalojenasyon yöntemi ile gerçekleştirilemeyen sentez bu defa tuz eliminasyonu yöntemi ile denenmiş ve borinan gövdesi elde edilmiştir. Ancak elde edilen borinan bileşiğinin çözücü içerisinde bir süre sonra (2 saat) ilk reaksiyonda olduğu gibi molekül içi amin göçü ile borol yapısına dönüştüğü NMR ölçümü ile kanıtlanmıştır.

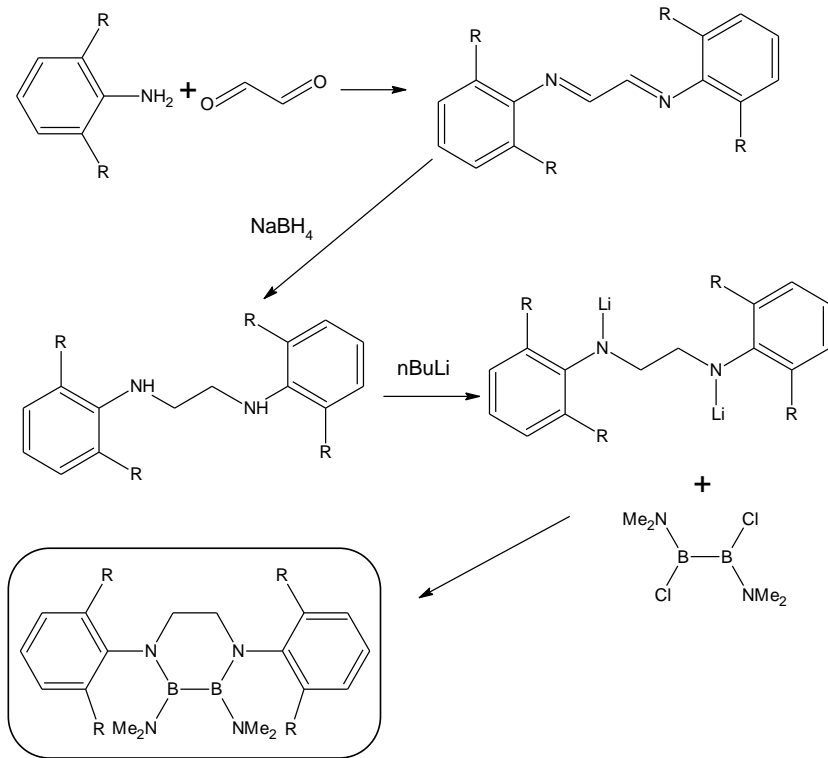


Şekil 2.33. Diazadiborinan sentezi ve molekül içi amin göçü.

Yukarıdaki çalışmalar dışında serbest diborinan gövdesine ait çalışmaya rastlanılmamıştır.

Çalışmadaki etilendiamin bileşiğinde metil grupları yerine borinan eldesinde olduğu gibi daha hacimli gruplar seçilmesi halinde halka kararlılığının artacağını düşünmek çok da yanlış değildir.

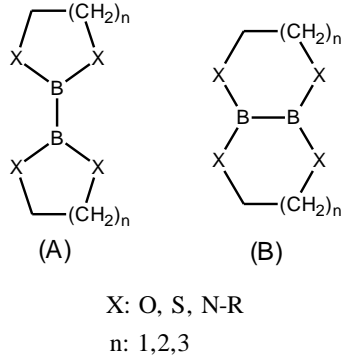
Bu amaçla doymamışlık içermeyen serbest karbenlerin de sentezinde çıkış bileşiği olarak kullanılan hacimli sübstitüentlere sahip etilendiamin türevleri diborinan halkaları içinde kullanılabilir. Tez kapsamında serbest diborinan eldesi için kullanılacak sentez şeması aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.34. Diazadiborinan sentezi için olası reaksiyon şeması.

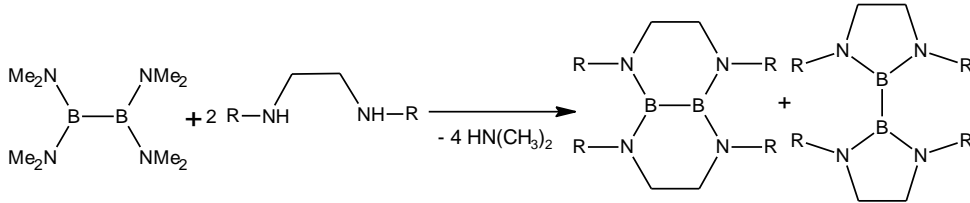
## 2.4. Bisiklik Yapılı Diboran(4) Bileşikleri

Tetraaminodiboran bileşiklerinin transsüstitüsyon reaksiyonları ile elde edilen bisiklik yapıları diboran bileşikleri 1960'lı yıllardan bu yana bilinmekte ve çalışılmaktadır (English vd., 1960), (Brown vd., 1962) (Brubakear ve Shore, 1969). Tetraaminodiboranın  $\alpha$  ve  $\beta$  diaminler, dioller ve tiyollerle reaksiyonu sonucu 2,2 ve 1,2 bağlı bisiklikdiboran ve biboralan-biborinan yapıları karışım halinde elde edilmiştir (Welch ve Shore, 1968).



Şekil 2.35. (a)2,2-biboralan ve (b)bisiklikdiborinan yapıları.

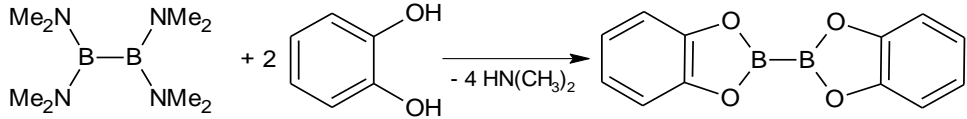
Tetrakisdimetilaminodiboran termik reaksiyonlarında yan ürün olarak dimetilamin gazı çıkartıyor ve bu gazın ortamı terk edip saflaştırma problemi yaratmıyor olmasından dolayı bu tip reaksiyonlarda en çok kullanılan tetraaminodiboran(4) bileşiğidir. Reaksiyonlar genellikle 100 °C'ın üzerinde kaynama noktasına sahip polar karakterli çözücüler içerisinde gerçekleştirmektedir, ve oluşan ürün karışımı çözünürlük farkına dayalı olarak saflaştırma gerçekleştirilmektedir.



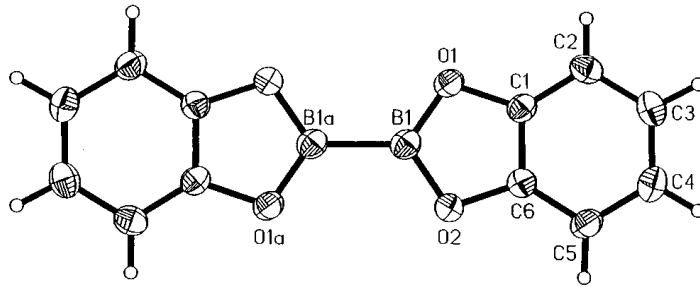
Şekil 2.36. (a)2,2-biboralan ve (b)bisiklikdiborinan yapıları.

Oluşan ürünlerin karakterizasyonunda en büyük zorluk her iki bileşik formunda MS, elementel analiz,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{11}\text{B}$ -NMR değerlerinin aynı olmasıdır. Yani izole edilen bileşiğin hangi yapıda olduğunu anlamak için bileşiğin mutlaka kristallenmesi ve X-Ray analizinin yapılabilmesi gerekmektedir.

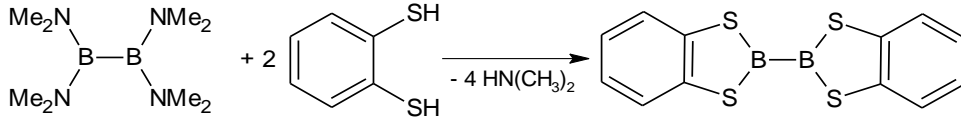
Aromatik diol ve ditiyoller kullanılarak yapılan çalışmalar reaksiyonun yüksek oranda 2,2'-biborol tipinde ürünler verdiği gösterilmiştir (Cregg vd., 1998).



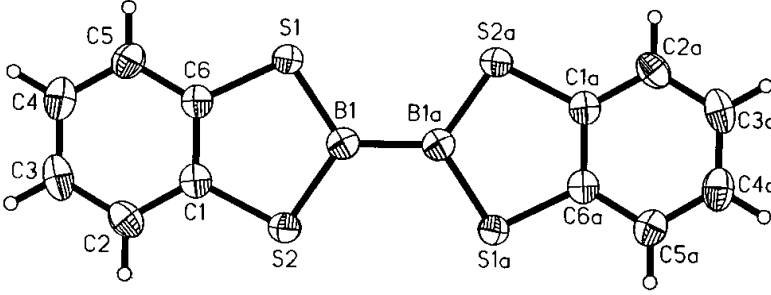
Şekil 2.37. Pinakolün transsüstitüsyon reaksiyonu.



Şekil 2.38. 1,1'-bi-2,5,1-dioxoborolün kristal yapısı.

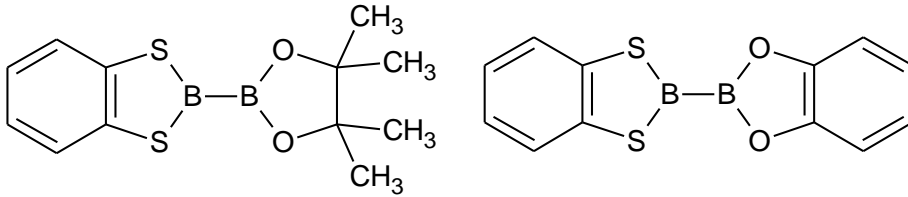


Şekil 2.39. 1,2-Dimerkaptobenzenin transsüstitüsyon reaksiyonu.



Şekil 2.40. 1,1'-bi-2,5,1-ditiyoborolün kristal yapısı.

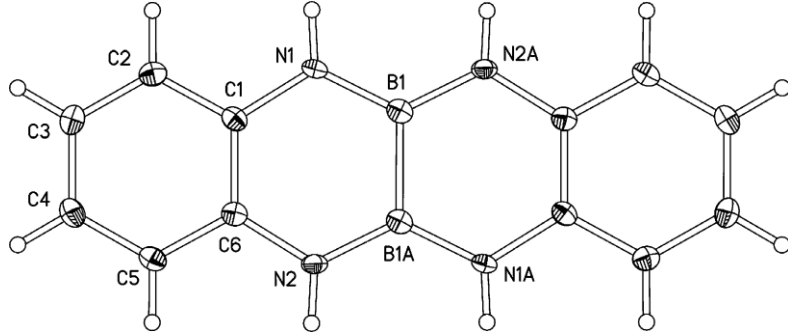
Bisiklik yapıların asimetrik türlerinde transsüstitüsyon reaksiyonu kullanılmadan sentezlenmiştir (Lesley vd., 2000).



Şekil 2.41. Asimetrik biboroller.

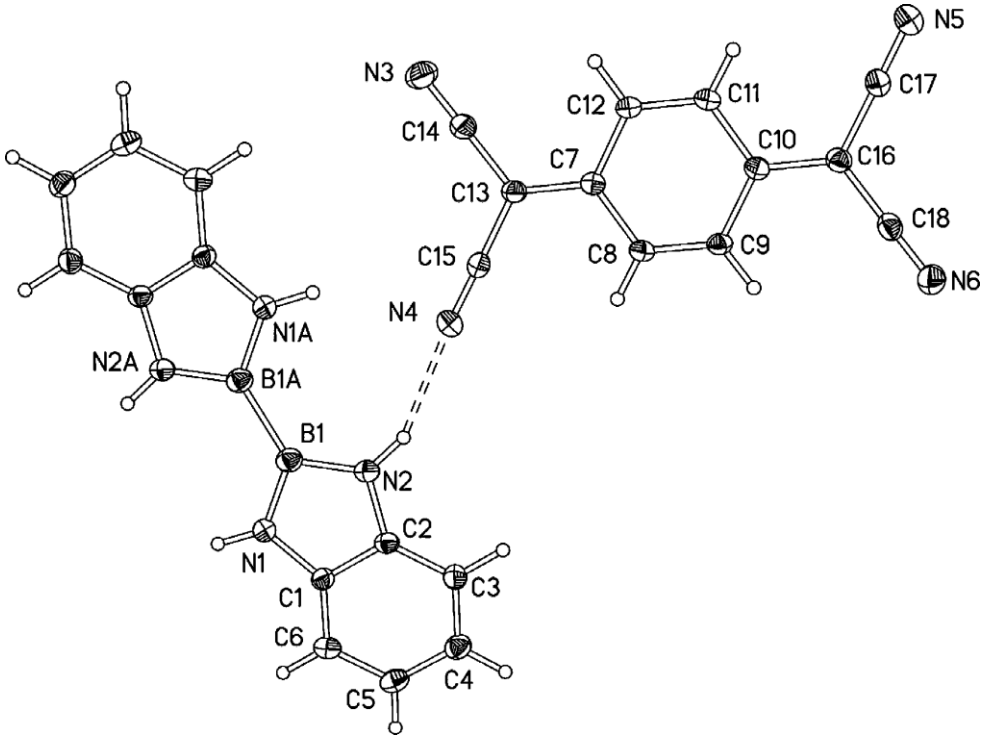
1,2-Diaminobenzenin tetrakisdimetilaminodiboran ile transaminasyon reaksiyonu sonucu elde edilen her iki izomerinde yapısı ilk kez X-ışınları ile karakterize edilmiştir (Alibadi vd., 2009). Her iki ürüne dair farklı sıcaklık ve çözücülerde denemeler yapılmış ve çözücünün etkisine bağlı olarak ürünlerdeki karışım oranlarının değiştiği tespit edilmiştir. B tipi yapısında olan bisiklikborinin gövdesi iyi çözünürlük göstermiş ve rahatlıkla kristal elde edilebilmiştir.





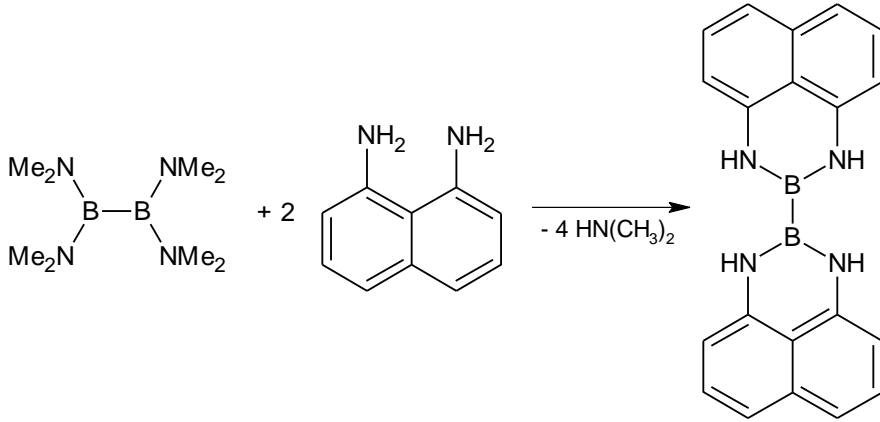
Şekil 2.42. B tipi bisiklikdiborinan yapılı bileşik.

2,2'-bivorol yapılı ürün ise çözünürlüğü düşük olduğu için asetonitril içinde çözülerek ancak tetrasiyanokinodimetan (TCNQ) ilavesi ile kristallendirilebilmiştir.



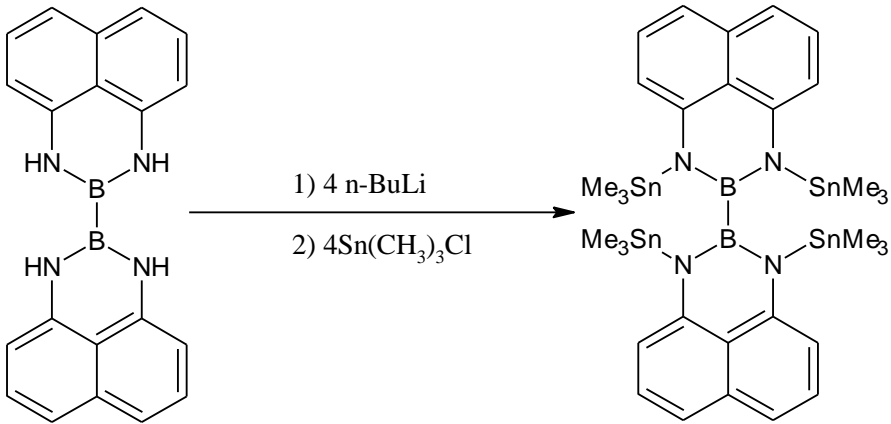
Şekil 2.43. A tipi 2,2'-bivorol yapılı bileşik.

Konuyla ilgili literatüre en son kaydedilen çalışma 1,8-diaminonaftalinin tetrakisdimetilaminodiboran ile reaksiyona sokulması sonucu 2,2'-bi-(1,3,2-boririn) yapılı polisiklik bileşiktir.  $\beta$ -diamin yapılı aromatik çıkış maddesinden dolayı reaksiyon tek ürüne gitmiş ve (B) yapısında bisiklik yapı oluşmamıştır (Xie vd., 2012).

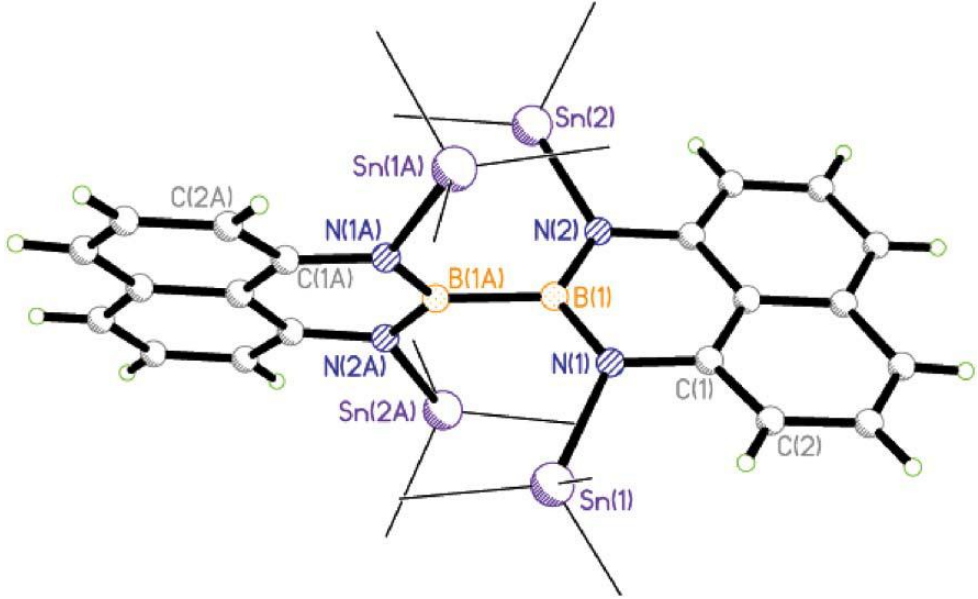


Şekil 2.44. A tipi 2,2'-biberin yapılı ürün.

Elde edilen madde kristallendirilememiş ve çözünürlüğü arttırmak amacı ile trimetilkalay grupları yapıya takılmış ve gövdenin kristal yapısı aydınlatılmıştır.

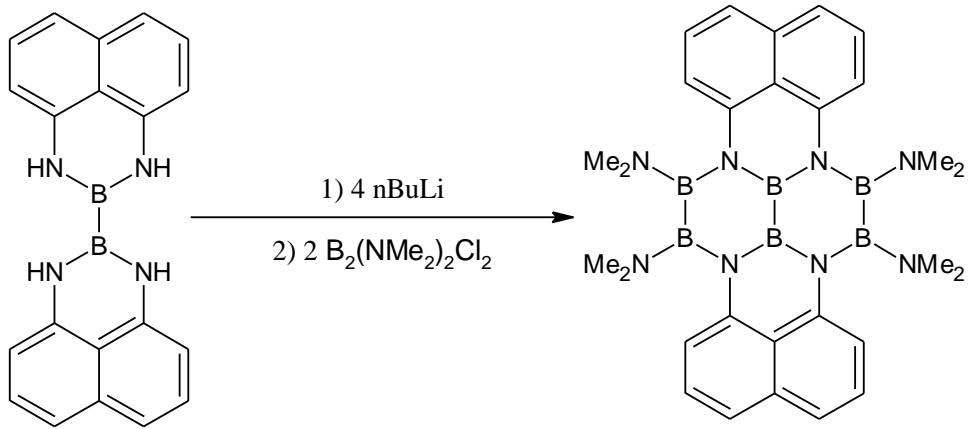


Şekil 2.45. Kalaylı biberin türevi.



Şekil 2.46. Biboririn gövdesine ait kristal yapısı.

Aynı bileşik bir başka çalışmada diklorbisdimetilaminodiboran(4) ile reaksiyona sokularak polisiklik borazin bileşiklerinin sentezinde çıkış maddesi olarak kullanılmıştır (Xie vd., 2011).



Şekil 2.47. Polisiklik borazin bileşiği.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneyleerde kullanılan pentan, hekzan, dietil eter, toluen, etanol, diklormetan, metanol, tetrahidrofuran, dötero kloroform, döterobenzen, bortriklorür, bortribromür, dimetilamin, trietilamin, metalik lityum, metalik sodyum, metalik potasyum, sodyumborhidrür, lityumaliminyumhidrür, dimetilamin, 2,6-diizopropilanilin, 2,4-dimetilanilin, 2,6-dimetilanilin, 2,4,6-trimetilanilin, glioksal, n-butillityum, pirol, N-trimetilsililprolidin, N-metilpirol, N-metilindol, 1,3-dibrompropan Merck, Fluka ve Sigma-Aldrich firmalarından satın alınmıştır. Çözücülerin tamamı kullanılmadan önce standart prosedüre göre kurutulmuş ve argon atmosferinde saklanmıştır. Kullanılan  $\alpha$ -diamin bileşikleri literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Türkmen ve Çetinkaya, 2006).

#### 3.2. Teknik ve Cihazlar

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

Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonunda 400 MHz NMR spektrometresi (Varian 400 Ultrashield) kullanılmıştır, kimyasal kaymaların ( $\delta$ -) değerleri ppm olarak ölçüldü ve standart çözeltiler olarak da  $^1H$ ,  $^{13}C$  için TMS,  $^{11}B$ -NMR ölçümleri içinde  $BF_3 \cdot Et_2O$  kullanılmıştır.

X-ışını ölçümleri Xcalibur Eos diffraktometre cihazında yapılmıştır.

### 3.3. Heteroaril Gruplar Taşıyan Diboran Bileşiklerinin Sentezi

#### 3.3.1. 1,2-Bis(N-pirol)-1,2-didurildiboran(4) sentezi 1

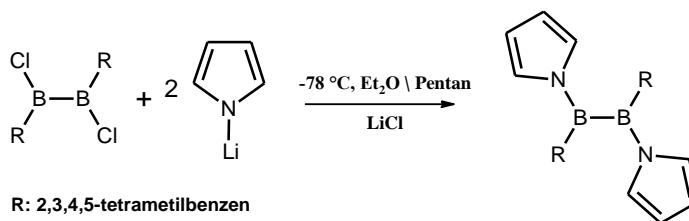
100 mL'lik musluklu bir balona argon atmosferi altında pirol (0.536 g, 8 mmol) ve 30 mL dietileter konuldu. Oda sıcaklığında n-BuLi'nin 1.6 M'lık hekzan çözeltisi (5 mL, 8 mmol) enjektör ile damla damla ilave edildi. N-lityumpirolid oluşması için bir gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan N-lityumpirolid  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu. 1,2-Bis(diklor)-1,2-didurildiboran (1.43 g, 4 mmol) 20 mL pentandaki çözeltisi bu sıcaklıkta damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Vakumda tüm uçucular çekirildikten sonra kalan katıya 30 mL pentan eklendi ve süzüldü. Süzüntü hacmi yarıya düşürülerek  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kristallendirildi. Beyaz renkli kristaller elde edildi.

Verim: % 91, en: 145-148  $^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 1.58$  (s, 12H, m- $\text{CH}_3$ ), 2.00 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ), 6.41 (s, 2H, Pr), 6.53 (s, 2H, Pr), 6.81 (s, 2H, Pr), 6.78 (s, 2H, Ar), 7.25 (s, 2H, Pr)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 18.8$  (4C, m- $\text{CH}_3$ ), 19.1 (4C, o- $\text{CH}_3$ ), 114.68, 115.4 (4C, pir-C-3, C-4), 127.31, 127.4 (4C, pir-C-2, -C-5), 130.8 (2C, p-dur), 132.8 (4C, m-dur), 133.4 (4C, o-dur)

$^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 59.2$



Şekil 3.1. Bileşik 1'in Sentezi.

### 3.3.2. 1,2-Bis(N-pirolidin)-1,2-didurildiboran(4) Sentezi 2

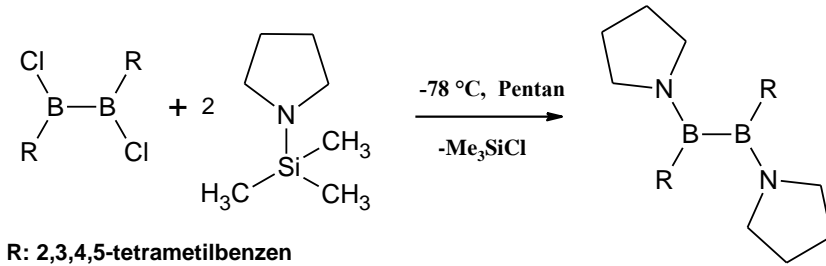
100 mL'lik musluklu bir balona argon atmosferi altında N-trimetilsililpirolidin (1,43 g, 10 mmol), ve 30 mL pentan konuldu ve  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu. 1,2-Bis(diklor)-1,2-didurildiboran (1,79 g, 5 mmol) 20 mL pentandaki çözeltisi bu sıcaklıkta damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığına getirilerek bir gece karıştırıldı. Vakumda uçucular çekirildi. Beyaz renkli amorf katı elde edildi.

Verim: % 80 en:  $135\text{-}137\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 1.79$  (s, 12H, m- $\text{CH}_3$ ), 1.88-2.00 (m, 8H, Prid  $\text{C}_{3\text{-}4}$ ) 2.19 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ), 3.15–3.76 (2 m, 8H, Prid  $\text{C}_{2\text{-}5}$ ), 6.84 (s, 2H, Dur-H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 17.4$  (4C, m- $\text{CH}_3$ ), 19.3 (4C, o- $\text{CH}_3$ ), 24.9, 26.3 (4C, Prid-C-3,-C-4), 48.9, 51.9 (4C, pyr-C-2,-C-5), 128.6 (2C, p-dur), 131.6 (4C, m-dur), 132.8 (4C, p-dur), 146.8 (2C, i-C, Dur)

$^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 49.5$



Şekil 3.2. Bileşik 2'nin sentezi.

### 3.3.3. 1,2-Bis (2-N-metilpirolil)-1,2-bisdimetilaminodiboran (4) Sentezi 3

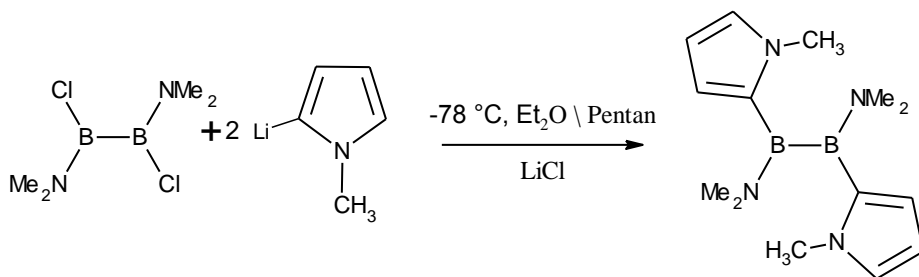
100 mL'lik musluklu bir balona argon atmosferi altında N-metil pirol (0.65 g, 8 mmol) ve 30 mL dietileter konuldu. Balon  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu, n-BuLi'nin 1.6 M'lık hekzan çözeltisi (5 mL, 8 mmol) damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. 2-N-metilpirolil lityumun oluşması için oda sıcaklığına kadar karıştırıldı. Oluşan anyon  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu. 1,2-bis(diklor)-1,2-bisdimetilamino diboranın (0,72 g, 4 mmol) 20 mL pentandaki çözeltisi bu sıcaklıkta damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığına getirilerek bir gece karıştırıldı. Vakumda tüm uçucular çekirildikten sonra kalan kısma 30 mL pentan ilave edildi ve süzöldü. Süzöntü hacmi yarıya düşürülerek  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  de kristallendirmeye bırakıldı. Oluşan kristaller çözücünden ayırdı ancak oda sıcaklığında eriyerek viskoz sıvıya dönüştü. Viskoz sıvıdan NMR alındı.

Verim: %75

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 3.22(\text{s}, 6\text{ H}, -\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ ,  $3.19(\text{s}, 6\text{ H}, -\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ ,  $3.70(\text{s}, 6\text{ H}, \text{N-CH}_3)$ ,  $6.32-6.85(\text{m}, 6\text{ H}, \text{Ar-H})$ ,

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 35.6, (2\text{C}, \text{N-CH}_3)$ ,  $41.0, 44.9 (4\text{C}, -\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ ,  $107.5, 115.5, 124.4(6\text{C Pir-C})$

$^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 55.6$



Şekil 3.3. Bileşik 3'ün sentezi.

### 3.3.4. 1,2-Bis (2-N-metilindolil)-1,2-bisdimetilaminodiboran (4) Sentezi 4

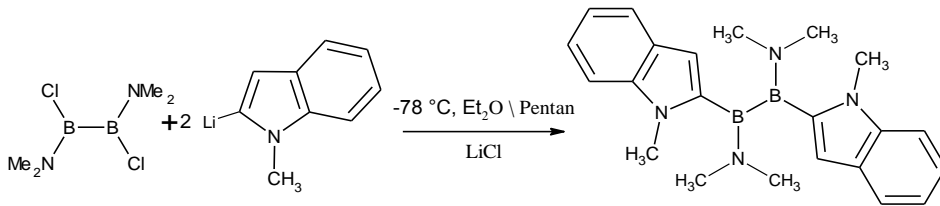
100 mL'lik musluklu bir balona argon atmosferi altında N-metil indol (1.05 g, 8 mmol) ve 30 mL dietileter konuldu. Balon  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu, n-BuLi'nin 1.6 M'lık hekzan çözeltisi (5 mL, 8 mmol) damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. 2-N-metilprolil lityumun oluşması için oda sıcaklığına kadar karıştırıldı. 2-N-metilprolil lityum tekrar  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutuldu. 1,2-bis(diklor)-1,2-bisdimetilamino diboran (0,72 g, 4 mmol) 20 mL pentandaki çözeltisi bu sıcaklıkta damlatma hunisi ile damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığına getirilerek bir gece karıştırıldı. Vakumda tüm uçucular çektirildikten sonra kalan kısma 30 mL pentan ilave edildi ve süzldü. Süzntü hacmi yarıya düşürülerek  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  de kristallendirmeye bırakıldı. Oluşan kristaller çözücünden ayrıldı ancak oda sıcaklığında eriyerek viskoz sıvıya dönüştü. Viskoz sıvıdan NMR alındı.

Verim: %85

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 3.10(\text{s}, 6\text{ H}, -\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ ,  $3.44(\text{s}, 6\text{ H}, -\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ ,  $3.75(\text{s}, 6\text{H}, \text{N-CH}_3)$ ,  $6.63(\text{s}, 2\text{H}, \text{Ar-H})$ ,  $7.38(\text{t}, 2\text{H}, \text{Ar-H})$ ,  $7.46(\text{t}, 2\text{H}, \text{Ar-H})$ ,  $7.53(\text{d}, 2\text{H}, \text{Ar-H})$ ,  $7.88(\text{d}, 2\text{H}, \text{Ar-H})$

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 32.1, (2\text{C}, \text{N-CH}_3)$ ,  $41.1, 44.2 (4\text{C}, -\text{N}(\text{CH}_3)_2)$ ,  $105.1, 108.8, 118.6, 119.9, 120.3, 129.3, 136.7 (14\text{C}, \text{ind.}, \text{Ar-C})$

$^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 46.8$



Şekil 3.4. Bileşik 4'ün sentezi.



### 3.4. Diazaborinan Bileşiklerinin Sentezi

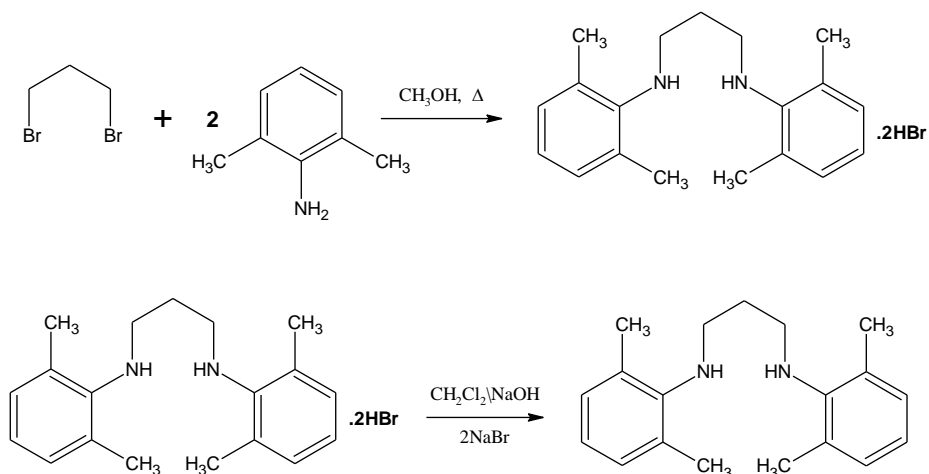
#### 3.4.1. 1,3-Diamino Propan Türevlerinin Sentezi

Bileşikler mevcut literatürdeki yöntem modifiye edilerek sentezlenmiştir (Carrey vd., 2003).

##### 3.4.1.1. N,N'- Bis (2,6-dimetilfenil)-1,3-diaminopropan sentezi

100 mL bir balonda 2,6-dimetilanilin (6,06g, 50 mmol) ve 1,3-dibromopropan (5,05 g, 25 mmol) karıştırılarak üzerine 50 mL metanol ilave edildi. Geri soğutucu altında bir gece kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve içinde az miktarda metanol kalana kadar vakum altında çözücüsü azaltıldı. Karışıma 30 mL eter ilave edildi. Beyaz renkli katı çöktü ve süzülerek izole edildi. Katı madde 50 mL diklormetan içine alındı ve 100 mL %10'luk NaOH ilavesi ile nötrleştirildi. Karışım ayırma hunisine alındı ve organik faz ayrıldı. Organik faz üç kez doygun tuzlu su ile yıkandı. Diklormetan ve diğer uçucular vakum altında 60 derecede uzaklaştırıldı (yaklaşık 4 saat). Beyaz toz katı halinde 6,5 g ürün elde edildi.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 1.89$  (quint, 2 H, C- $\text{CH}_2$ -C), 2.29 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ), 3.11 (t, 4H, N- $\text{CH}_2$ -C), 6.83 (t, 2H, p-ArH), 6.99 (d, 4H, m-ArH)

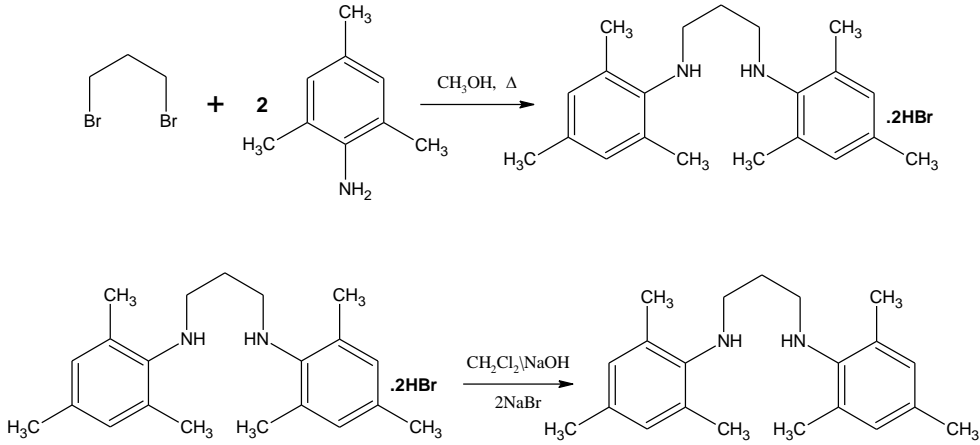


Şekil 3.5. N,N'- Bis (2,6-dimetilfenil)-1,3-diaminopropan sentezi.

### 3.4.1.2. N,N'-bis (2,4,6-trimetilfenil)-1,3-diaminopropan sentezi

250 mL bir balonda 2,4,6-trimetilanilin (13,4 g, 99 mmol) ve 1,3-dibromopropan (10 g, 49,5 mmol) karıştırılarak üzerine 50 mL metanol ilave edildi. Geri soğutucu altında bir gece kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve içinde az miktarda metanol kalana kadar vakum altında çözücüsü azaltıldı. Karışıma 30 mL eter ilave edildi. Sarı renkli katı çöktü ve süzülerek izole edildi. Katı madde 50 mL diklormetan içine alındı ve 100 mL %20'lik NaOH ilavesi ile nötrleştirildi. Karışım ayırma hunisine alındı ve organik faz ayrıldı. Organik faz 3 kez doygun tuzlu su ile yıkandı. Diklormetan ve diğer uçucular vakum altında 60 derecede uzaklaştırıldı (yaklaşık 12 saat). Sarı viskoz sıvı halde 12 g madde elde edildi.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 2.28$  (quint, 2 H, C- $\text{CH}_2$ -C), 2.50 (s, 6H, p- $\text{CH}_3$ ), 2.54 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ), 3.23 (b, 2H, -NH-), 3.32 (t, 4H, N- $\text{CH}_2$ -C), 7.09 (s, 4H, m-ArH)

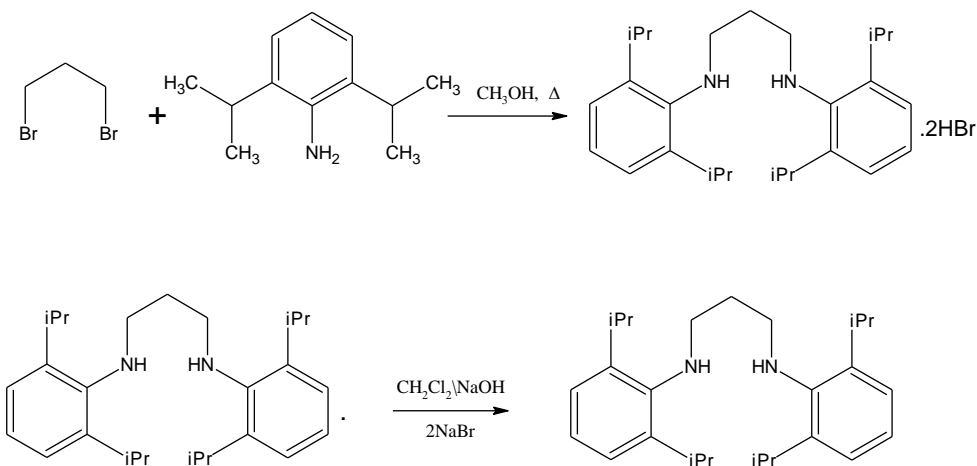


Şekil 3.6. N,N'- Bis (2,4,6-trimetilfenil)-1,3-diaminopropan'ın sentezi.

### 3.4.1.3. N,N'- Bis (2,6-diizopropilfenil)-1,3-diaminopropan sentezi

250 mL bir balonda 2,6-diizopropilanilin (13,4 g, 99 mmol) ve 1,3-dibromopropan (10 g, 49,5 mmol) karıştırılarak üzerine 50 mL metanol ilave edildi. Geri soğutucu altında bir gece kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve içinde az miktarda metanol kalana kadar vakum altında çözücüsü azaltıldı. Karışıma 30 mL eter ilave edildi. Sarı renkli katı çöktü ve süzülerek izole edildi. Katı madde 50 mL diklormetan içine alındı ve 100 mL %20'lik NaOH ilavesi ile nötrleştirildi. Karışım ayırma hunisine alındı ve organik faz ayrıldı. Organik faz üç kez doygun tuzlu su ile yıkandı. Diklormetan ve diğer uçucular vakum altında 60 derecede uzaklaştırıldı (yaklaşık 2 gün). Sarı viskoz sıvı halde 11 g madde elde edildi.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 1.18$  (s, 12H, iPr- $\text{CH}_3$ ), 2.88 (quint, 2 H, C- $\text{CH}_2$ -C), 2.92 (t, 4H, N- $\text{CH}_2$ -C), 3.23-3.28 (m, 4H, iPr-CH-), 7.03-7.15 (m, 6H, ArH)



Şekil 3.7. N,N'- bis (2,6-diizopropilfenil)-1,3-diaminopropan sentezi.

### 3.4.2. N,N'- Bis (2,6-dimetilfenil)- 3-bromo-1,3,2-diazaborinan Sentezi5

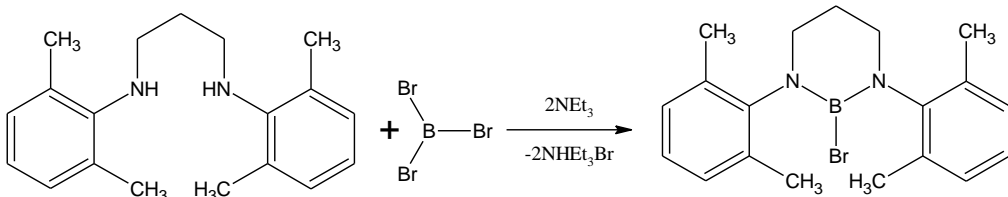
500 mL bir balonda 150 mL hekzan,  $BBr_3$  (1 M, 10 mL, 10 mmol) ve trietilamin (2,02 g, 20 mmol) buz banyosu içerisinde karıştırıldı. Oda sıcaklığına ulaşıldıktan sonra 1 saat daha karıştırma işlemine devam edildi. Oluşan  $BBr_3 \cdot NEt_3$  kompleksi üzerine (hekzanda çöken beyaz katı), N,N'-bis(2,6-dimetilfenil)-1,3-diaminopropanın (2,83g, 10 mmol) 50 mL hekzan içindeki çözeltisi damlatıcı ile ilave edildi. Geri soğutucu altında bir gece kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve argon altında süzülerek oluşan trietilamonyumbromür tuzu uzaklaştırıldı. Hacim vakum altında ısıtılarak 100 mL kalana kadar azaltıldı ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Bir gece bekletildi ve ertesi gün oluşan renksiz kristaller vakum altında süzülerek izole edildi.

Verim: %85 en: 125 °C

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ );  $\delta$  = 1.71 (quint, 2 H, C- $CH_2$ -C), 2.29 (s, 12H, o- $CH_3$ ), 2.87 (t, 4H, N- $CH_2$ -C), 7.02 (m, 6H, ArH)

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ );  $\delta$  = 18.0 (4C, o- $CH_3$ ), 27.00 (C- $CH_2$ -C), 47.5 (2C, N- $CH_2$ -C), 125.8, 128.0, 135.7 (10C, o,m,p, Ar), 145.6 (2C, N-C Ar)

$^{11}B$  ( $CDCl_3$ );  $\delta$  = 24.6



Şekil 3.8. Bileşik 5'in sentezi.

### 3.4.3. N,N'- Bis (2,4,6-trimetilfenil)- 3-bromo-1,3,2-diazaborinan Sentezi 6

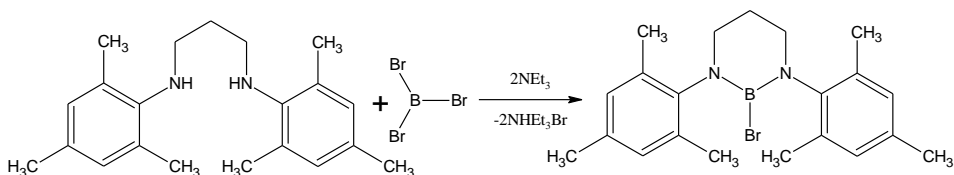
250 mL bir balonda 100 mL hekzan,  $\text{BBr}_3$  (1 M, 3,22 mL, 3,22 mmol) ve trietilamin (0,65 g, 6,44 mmol) buz banyosu içerisinde karıştırıldı. Oda sıcaklığına ulaştıktan sonra 1 saat daha karıştırma işlemine devam edildi. Oluşan  $\text{BBr}_3 \cdot \text{NEt}_3$  kompleksi üzerine (hekzanda çöken beyaz katı), N,N'-bis(2,4,6-trimetilfenil)-1,3-diaminopropanın (1 g, 3.22 mmol) 20 mL hekzan içindeki çözeltisi damlatıcı ile ilave edildi. Geri soğutucu altında bir gece kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve argon altında süzülerek oluşan trietilamonyumbromür tuzu uzaklaştırıldı. Vakum altında ısıtılarak hacim 30 mL kalana kadar azaltıldı ve oda  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kristallenmeye bırakıldı. Bir gece bekletildi ve ertesi gün oluşan kristaller vakum altında süzülerek izole edildi.

Verim: % 90 en:  $130\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ );  $\delta = 1.76$  (quint, 2 H, C- $\text{CH}_2$ -C), 2.15 (s, 6H, p- $\text{CH}_3$ ), 2.30 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ), 2.93 (t, 4H, N- $\text{CH}_2$ -C), 6.84 (s, 4H, m-ArH)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ );  $\delta = 18.3$  (2C, p- $\text{CH}_3$ ), 21.0 (4C, o- $\text{CH}_3$ ), 27.1 (C- $\text{CH}_2$ -C), 48.1 (2C, N- $\text{CH}_2$ -C), 129.5, 135.3, 135.6 (10C, o,m,p, Ar), 143.8 (2C, N-C, Ar)

$^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 24.6$



Şekil 3.9. Bileşik 6'nın sentezi.

### 3.4.4. N,N'-Bis (2,6-diizopropilfenil)-3-bromo-1,3,2-diazaborinan Sentezi 7

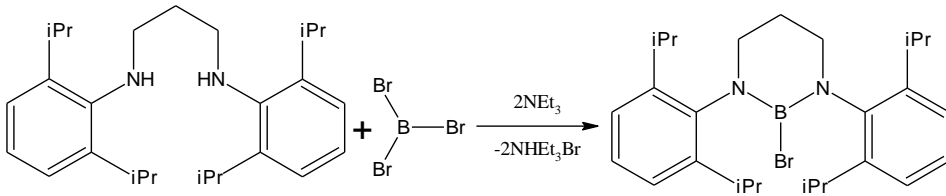
250 mL bir balonda 150 mL hekzan,  $BBr_3$  (1 M, 7.1 mL, 7.1 mmol) ve trietilamin (1,43 g, 14,2 mmol) buz banyosu içerisinde karıştırıldı. Oda sıcaklığına ulaştıktan sonra 1 saat daha karıştırma işlemine devam edildi. Oluşan  $BBr_3 \cdot NEt_3$  kompleksi üzerine (hekzanda çöken beyaz katı), N,N'-bis(2,6-diizopropil)-1,3-diaminopropanın (2,8 g, 14,2 mmol) 20 mL hekzan içindeki çözeltisi damlatıcı ile ilave edildi. Geri soğutucu altında bir gece kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve argon altında süzülerek oluşan trietilamonyumbromür tuzu uzaklaştırıldı. Hacim vakum altında ısıtılarak 30 mL kalana kadar azaltıldı, 5 mL eter ilave edildi ve oda sıcaklığında kristallenmeye bırakıldı. Bir gece bekletildi ve ertesi gün oluşan kristaller vakum altında süzülerek izole edildi.

Verim: % 65, en: 128 °C

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ );  $\delta$  = 1.12 (quint, 2H, C- $CH_2$ -C), 1.21 (s, 24H, iPr- $CH_3$ ), 3.26 (t, 4H C- $CH_2$ -C), 3.72 (z, 4H, iPr-CH), 7.14 (m, 6H, ArH)

$^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ );  $\delta$  = 24.2 (8C, iPr- $CH_3$ ), 34.4 (2C, N- $CH_2$ -C), 28.5 (C- $CH_2$ -C), 65.8 (4C, iPr-CH), 123.5, 126.2, 137.0 (10C, o,m,p, Ar), 146.7 (2C, N-C, Ar)

$^{11}B$  ( $CDCl_3$ );  $\delta$  = 23.1



Şekil 3.10. Bileşik 7'nin Sentezi.

### 3.4.5. N, N'-Bis (2,4,6-trimetilfenil)- 3-dimetilamino-1,3,2-diazaborinan'ın sentezi 8

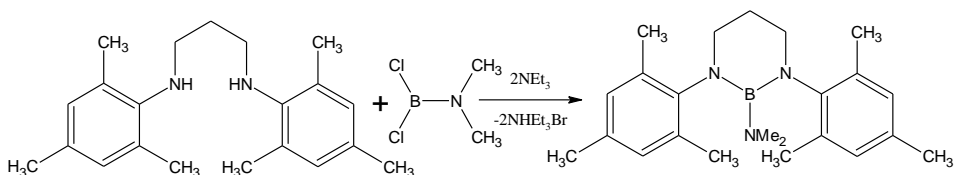
250 mL bir balonda 150 mL hekzan,  $\text{Me}_2\text{NBCl}_2$  (1 g, 7,4 mmol) ve trietilamin (1,5 g, 14,8 mmol) buz banyosu içerisinde karıştırıldı. Oda sıcaklığına ulaştıktan sonra yaklaşık bir saat daha karıştırma işlemine devam edildi. Oluşan  $\text{Me}_2\text{NBCl}_2\cdot\text{NEt}_3$  kompleksi üzerine (hekzanda çöken beyaz katı), N,N'-bis(2,4,6-trimetilfenil)-1,3-diaminopropanın (2,1 g, 7.4 mmol) 20 mL hekzan içindeki çözeltisi damlatıcı ile ilave edildi. Geri soğutucu altında bir gece kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve argon altında süzülerek oluşan trietilamonyumklorür tuzu uzaklaştırıldı. Hacim vakum altında ısıtılarak 30 mL kalana kadar azaltıldı ve eter ilave edilerek  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  'de bir gece bekletildi ve ertesi gün oluşan kristaller argon altında süzülerek izole edildi.

Verim: % , en:  $145\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 1.93$  (s, 6H,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) 2.13 (quint, 2 H, C- $\text{CH}_2$ -C), 2.39 (s, 6H, p- $\text{CH}_3$ ), 2.42 (s, 12H, o- $\text{CH}_3$ ), 3.30 (t, 4H, N- $\text{CH}_2$ -C), 7.00 (s, 4H, m-ArH)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 18.4$  (2C, p- $\text{CH}_3$ ), 20.6 (4C, o- $\text{CH}_3$ ), 28.2 (C- $\text{CH}_2$ -C), 37.9 (2C, N- $\text{CH}_2$ -C), 49.8 (2C,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ), 128.9, 132.9, 135.0 (10C, o,m,p, -Ar), 145.8 (2C, N-C, Ar)

$^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 24.0$



Şekil 3.11. Bileşik 8'in sentezi.

### 3.4.6. N,N'-Bisbenzil- 3-bromo-1,3,2-diazaborinan Sentezi 9

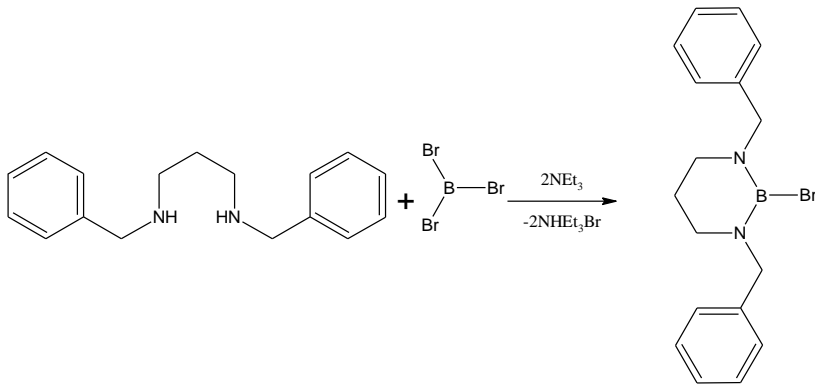
250 mL bir balonda 150 mL hekzan,  $\text{BBr}_3$  (1M, 6,5 mL, 6,3 mmol) ve trietilamin (1,27 g, 12,6 mmol) buz banyosu içerisinde karıştırıldı. Oda sıcaklığına ulaştıktan sonra bir saat daha karıştırma işlemine devam edildi. Oluşan  $\text{BBr}_3 \cdot \text{NEt}_3$  kompleksi üzerine (hekzanda çöken beyaz katı), N,N'-bis(benzil)-1,3-diaminopropanın (1,6 g, 6.3 mmol) 20 mL hekzan içindeki çözeltisi damlatıcı ile ilave edildi. Geri soğutucu altında yaklaşık iki saat kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve argon altında süzülerek oluşan trietilamonyumklorür tuzu uzaklaştırıldı. Tüm uçucular çekirildi, 30 mL pentan ve 5 mL eter ilave edilerek çözüldü,  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 'de bir gece bekletildi ve ertesi gün oluşan kristaller argon altında süzülerek izole edildi.

Verim: %70 en:  $115\text{ }^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 1.89$  (quint, 2 H, C- $\text{CH}_2$ -C), 2.98 (t, 4H, N- $\text{CH}_2$ -C), 4.51 (s, 4H, N- $\text{CH}_2$ -Ar) 7.41 (m, 10H, m-ArH)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 29.8$  (C- $\text{CH}_2$ -C), 47.7 (2C, N- $\text{CH}_2$ -C), 53.8 (2C, N- $\text{CH}_2$ -Ar), 126.6, 127.8, 128.1 (10C, o,m,p, Ar), 140.2 (2C, N-C, -Ar)

$^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 25.3$



Şekil 3.12. Bileşik 9'un sentezi.



### 3.5. Diazadiborinan (4) Bileşiklerinin Sentezi

#### 3.5.1. N,N'-bis (2,4,6-trimetilfenil)-1,4,2,3-diazadiborinan Sentezi 10

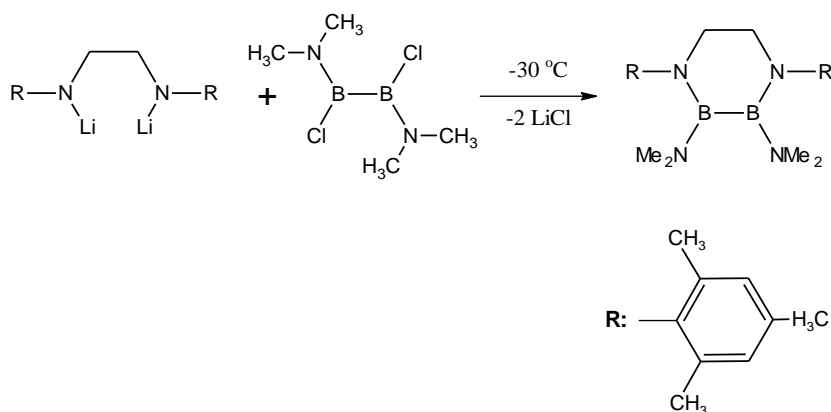
100 mL'lik musluklu bir balona N,N'-2,4,6-dimetilfeniletildiamin (1.79 g, 0.0061 mol) alındı ve 20 mL eterde çözüldü. Damlatıcıya 1.6 M'lık n-bütillityum'un hekzan içindeki çözeltisi (7.6 mL, 0.0122 mol) konuldu. -30 °C sıcaklıkta balon içerisindeki çözeltiye n-bütillityum damla damla ilave edilerek deprotonlama gerçekleştirildi. Deprotonlama sonrası çözelti bir gece karıştırıldı. Elde edilen dilityumdiamit çözeltisi -30 °C'ye soğutuldu. Damlatıcıya (Me<sub>2</sub>N)ClB-BCl(NMe<sub>2</sub>) (1.1 g, 0.061 mol) alındı ve damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Oluşan lityum klorürü uzaklaştırmak için tüm çözücü vakumla çektilirdi. Balonda kalan katı hekzanda çözüldü ve filtre ile süzülerek lityum klorür uzaklaştırıldı. Ürün hekzanda kristallendirildi.

Verim: %80, en: 140 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>); δ = 2.24 (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>), 2.41 (br, 12H, -NMe<sub>2</sub>), 3.17 (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>-C), 6.88 (s, 4H, m-ArH)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>); δ = 19.0 (4C, o-CH<sub>3</sub>), 20.8 (2C, p-CH<sub>3</sub>), 40.7 (4C, b, -NMe<sub>2</sub>), 55.2 (2C, N-CH<sub>2</sub>-C), 128.6, 133.6, 135.1 (10C, o,m,p, Ar), 147.4 (2C, N-C, Ar)

<sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>); δ = 33.7



Şekil 3.13. Bileşik 10'un Sentezi.

### 3.5.2. N,N'-Bis (2,6-diizopropilfenil)-1,4,2,3-diazadiborinan Sentezi11

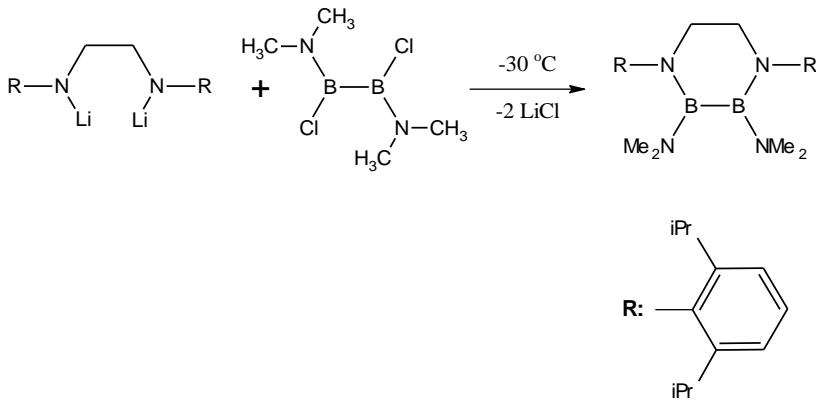
100 mL'lik musluklu bir balona N,N'-diizopropilfeniletilediamin (1.9 g, 0.0061 mol) alındı ve eterde çözüldü. Damlatıcıya 1.6 M'lık n-bütillityum hekzan çözeltisi (7.6 mL, 0.0122 mol) konuldu. -30 °C sıcaklıkta balon içerisindeki çözeltiye n-bütillityum damla damla ilave edilerek deprotonlama gerçekleştirildi. Deprotonlama sonrası çözelti bir gece karıştırıldı. Elde edilen dilityumdiamit çözeltisi -30 °C'ye soğutuldu. Damlatıcıya (Me<sub>2</sub>N)ClB-BCl(NMe<sub>2</sub>) (1.1 g, 0.0061 mol) alındı ve bu sıcaklıkta dilityumdiamit çözeltisinin üzerine damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Oluşan lityum klorürü uzaklaştırmak için tüm çözücü vakumla çektiirildi. Balonda kalan madde hekzanla yıkandı ve filtre ile süzülerek lityum klorür uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün hekzanda kristallendirildi.

Verim: % 60, en: 140 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>); δ = 1.21-1.24 (d, 24H, iPr-CH<sub>3</sub>), 2.42 (b, 12H, -NMe<sub>2</sub>), 3.16-3.18 (br, d, 4H, N-CH<sub>2</sub>-C), 3.43 (m, 4H, iPr-CH-), 7.12-7.18 (m, 6H, ArH)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>); δ = 23.8, 25.2 (8C, iPr-CH<sub>3</sub>), 28.6 (4C, iPr-CH-), 41.2 (4C, -NMe<sub>2</sub>), 56.8 (2C, N-CH<sub>2</sub>-C), 123.6, 125.5, 145.8 (10C, o,m,p, Ar), 147.3 (2C, N-C, Ar)

<sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>); δ = 32.9



Şekil 3.14. Bileşik 11'in sentezi.

### 3.5.3. N,N'-Bis (2,4-dimetilfenil)-1,4,2,3-diazadiborinan sentezi<sup>12</sup>

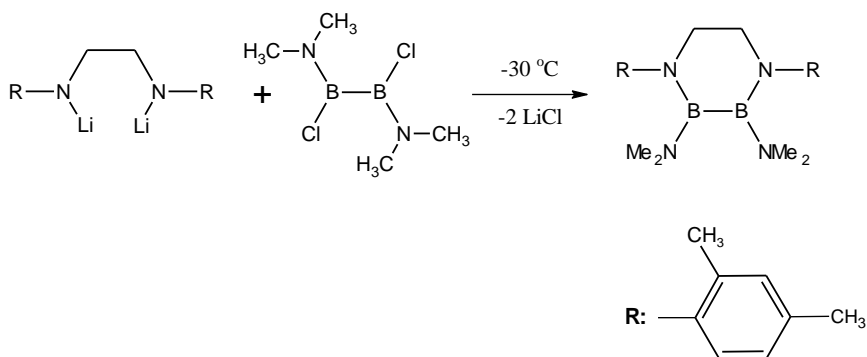
100 mL'lik musluklu bir balona N,N'-2,4-dimetilfeniletilediamin (1.35 g, 0.005 mol) alındı ve eterde çözüldü. Damlatma hunisine 1.6 M'lık n-bütillityum hekzan çözeltisi (6,25 mL, 0.01 mol) konuldu. -30 °C sıcaklıkta balon içerisindeki çözeltiye n-bütillityum damla damla ilave edilerek deprotonlama gerçekleştirildi. Deprotonlama sonrası çözelti bir gece karıştırıldı. Elde edilen dilyumdiamit çözeltisi -30 °C'ye soğutuldu. Damlatma hunisine (Me<sub>2</sub>N)ClB-BCl(NMe<sub>2</sub>) (0,9 g, 0.005 mol) alındı ve bu sıcaklıkta dilyumdiamit çözeltisinin üzerine damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Oluşan lityum klorürü uzaklaştırmak için tüm çözücü vakumla çektilirdi. Kalan katıya hekzan ilave edildi ve filtre ile süzülerek lityum klorür uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün hekzanda kristallendirildi.

Verim: % 82, en: 135 °C

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>); δ = 2.18 (s, 6H, o-CH<sub>3</sub>), 2.29 (s, 6H, p-CH<sub>3</sub>), 2.46 (b, 12H, -NMe<sub>2</sub>) 3.45, (br, 4H, N-CH<sub>2</sub>-C), 6.94 - 7.00 (m, 6H, ArH)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>); δ = 18.9 (2C, p-CH<sub>3</sub>), 20.8 (2C, o-CH<sub>3</sub>), 43.5 (4C, -NMe<sub>2</sub>), 56.9 (2C, N-CH<sub>2</sub>-C), 127.1, 128.2, 131.1, 133.0 ve 134.1 (10C, Ar - C), 148.5 (2C, N-C, Ar)

<sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>) ;δ = 34.44



Şekil 3.15. Bileşik **12**'nin sentezi.

### 3.5.4. N,N'-Bisbenzil-1,4,2,3-diazadiborinan sentezi13

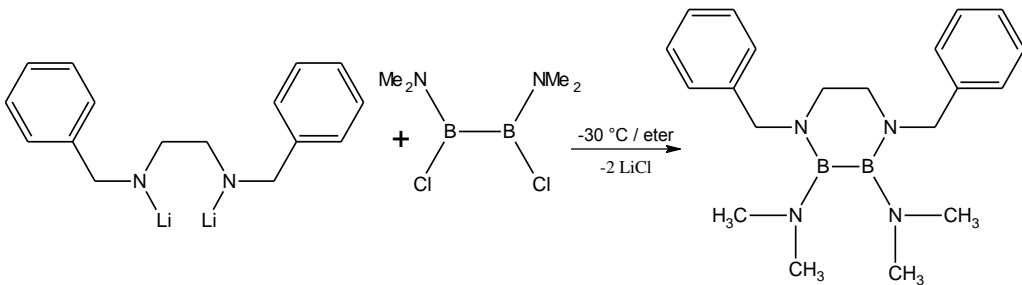
100 mL' lik musluklu bir balona N,N'- dibenziletildiamin (2,68 g, 10 mmol) alındı ve eterde çözüldü. Damlatma hunisine 1.6 M'lık n-bütillityum hekzan çözeltisi (12,5 mL, 20 mmol) konuldu. -30 °C sıcaklıkta balon içerisindeki çözeltiye n-bütillityum damla damla ilave edilerek deprotonlama gerçekleştirildi. Deprotonlama sonrası çözelti bir gece karıştırıldı. Elde edilen dilityumdiamit çözeltisi -30 °C'ye soğutuldu. Damlatıcıya (Me<sub>2</sub>N)ClB-BCl(NMe<sub>2</sub>) (1.8 g, 10 mmol) alındı ve bu sıcaklıkta dilityumdiamit çözeltisinin üzerine damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Oluşan lityum klorürü uzaklaştırmak için tüm çözücü vakumla çektilirdi. Balonda kalan madde hekzanla yıkandı ve filtre ile süzülerek lityum klorür uzaklaştırıldı. Visköz beyaz sıvı ürün elde edildi.

Verim: % 95

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>); δ = 2.68 (s, 12H, -NMe<sub>2</sub>) 2.97, (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>-C), 4.06, (s, 4H, N-CH<sub>2</sub>-Ar), 7.09 - 7.17 (m, 10H, ArH)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>); δ = 41.65(4C, -NMe<sub>2</sub>), 49.10 (2C, N-CH<sub>2</sub>-Ar), 52.69 (2C, N-CH<sub>2</sub>-Ar) 126.22, 127.60, 128.02, 141.51 (12C, Ar)

<sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>); δ = 37.00



Şekil 3.16. Bileşik 13'ün Sentezi.

### 3.6. Bisiklik Yapılı Tetraaminodiboranların Sentezi

#### 3.6.1.1,1',3,3'-tetrakisbenzil-2,2'-bi-1,3,2-diazaborol 'un Sentezi 14

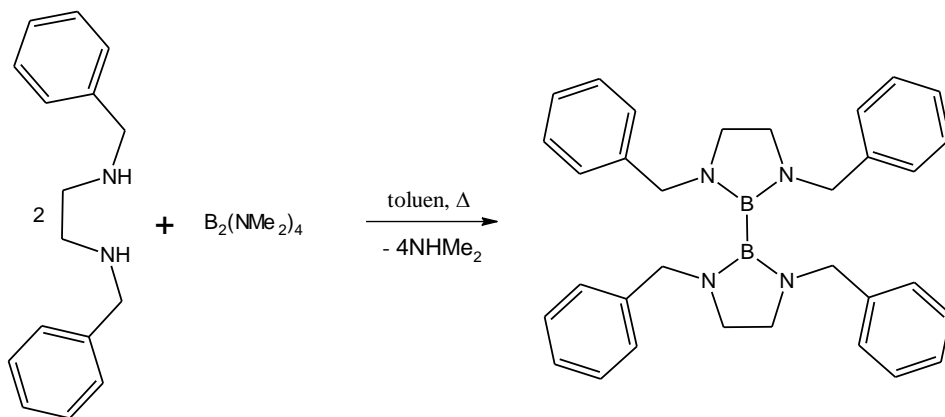
100 mL'lik bir balona tetrakisdimetilaminodiboran(4) (0,5 g, 2,5 mmol) ve N,N'-dibenziletilediamin (1,22 g, 10 mmol) alınıp üzerine 20 mL toluen ilave edildi. 2 gün yağ banyosunda refluks edildikten sonra çözücüsü ve tüm uçucular çekirildi. Kalan beyaz katıya 30 mL hekzan verildi çözünmeyen kısım filtre ile süzüldü ve çözelti oda sıcaklığında kristale bırakıldı. Renksiz parlak kristaller izole edildi.

Verim: % 80 en: 165 °C

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 3.04$ , (s, 8H, N- $\text{CH}_2$ -C), 4.26, (s, 8H, N- $\text{CH}_2$ -Ar), 7.21 (m, 20H, ArH)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 49.2$  (4C, N- $\text{CH}_2$ -Ar), 52.8 (4C, N- $\text{CH}_2$ -Ar) 126.4, 127.5, 128.2, 142.0 (12C, Ar)

$^{11}\text{B}$  ( $\text{CDCl}_3$ );  $\delta = 34.9$



Şekil 3.17. Bileşik 14'ün Sentezi.

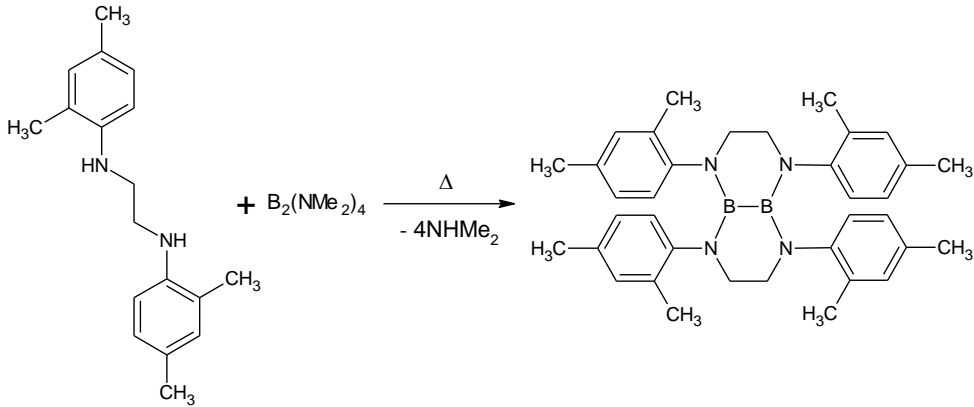
### 3.6.2.1,4,6,9-tetrakis (2,4-dimetilfenil)-2,3-bi-1,4,3,2-diazaboriran Sentezi 15

100 mL'lik bir balona tetrakisdimetilaminodiboran(4) (0,67 g, 3,75 mmol) ve N,N'-2,4-dimetilfeniletilediamin (2 g, 7,5 mmol) alınıp dimetilamin gazı çıkışı bitene kadar 7 gün yağ banyosunda 170 °C'de ısıtıldı. Başlangıçta eriyen etilediamin türevi ve diboran karışımı sarı renkli sıvıyken reaksiyon sonunda balonda beyaz katı oluştuğu görüldü. Oluşan katının üzerine 50 mL hekzan verilir karıştırıldı ve süzülerek artan çıkış maddesi ve hekzanda çözünen diğer safsızlıklar ortamdaki uzaklaştırıldı. Kalan beyaz katı (1.5 g) vakum altında kurutuldu, 10 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde çözülerek -30 °C'de kristallendirildi. Verim: % 80 en: 210°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>); δ = 1.93, (s, 12H, o-CH<sub>3</sub>), 2.37 (s, 12H, p-CH<sub>3</sub>), 3.45, (s, 8H, N-CH<sub>2</sub>-C), 6.78-6.89 (m, 12H, ArH)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>); δ = 18.06 (4C, o-CH<sub>3</sub>), 20.82 (4C, p-CH<sub>3</sub>), 52.30 (4C, N-CH<sub>2</sub>-C), 126.63, 127.02, 131.08, 133.31, 134.19 (10C, Ar), 143.20(2C, N-C, Ar)

<sup>11</sup>B (CDCl<sub>3</sub>); δ = 34.17



Şekil 3.18. Bileşik 15'in Sentezi.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

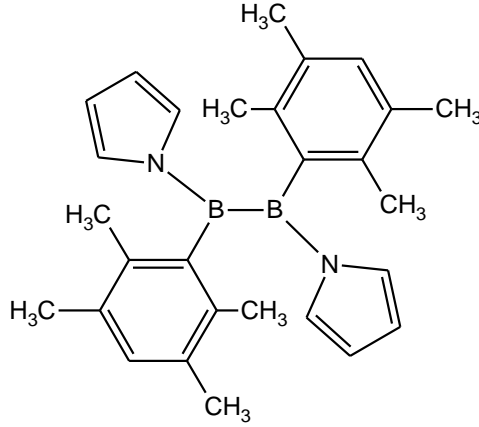
Tez kapsamında elde edilen deneysel veriler gruplandırıldığında bileşikler 4 ana gruba ayrılmaktadır.

### 4.1. Heteroaril Gruplar Taşıyan Diboran Bileşikleri

Bu gruplardan ilki beş üyeli heteroaril bileşik bağlı diboranlar grubudur. Bu grupla ilgili olarak yapılan denemeler ve alınan sonuçlar, yapıda bulunan heteroarillerin azot içermesi ve azot üzerinden bağlanması ile kararlı yapıda diboran(4) yapılarının izole edilebildiği yönündedir. Heteroatomun kükürt ve oksijen olması durumunda ise aynı reaksiyonlar farklı sonuçlara giderek izole edilemeyen kararsız bileşiklere dönüşmektedir.

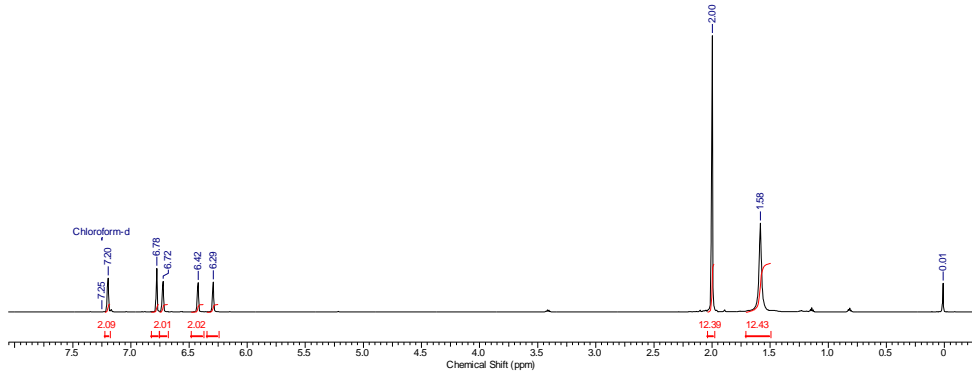
İzole edilen yapıların her biri NMR spektroskopisi ve stabil kristal elde edilen yapılarda X-ışınları kırınımı spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Ayrıca izole edilmeyen yapılara dair verilerde yine bu alt başlıklarda tartışılmıştır.

#### 4.1.1. 1,2-Bis (N-pirol)-1,2-didurildiboran(4) 1



Şekil 4.1. Bileşik 1'in molekül yapısı.

##### 4.1.1.1. Bileşik 1' in $^1\text{H}$ NMR spektrumu

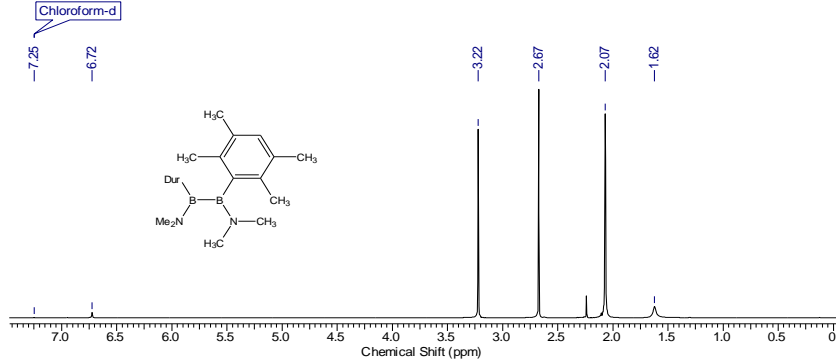


Şekil 4.2. Bileşik 1 'in oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 1'e ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda duril gruplarına ait metil protonlarının alifatik alanda ve farklı kimyasal çevrelere sahip oldukları için iki ayrı pik vermesi beklenmektedir. Beklendiği şekilde spektrumda 1.58 ppm ve 2.00 ppm'de eş pik alanına ait iki singlet görülmektedir. Her iki pik de oniki protonluk alana sahiptir ve yapıdaki toplam yirmidört hidrojen atomuna eşdeğer alanı karşılamaktadır. Bu piklerden 1.58 ppm'de olan pikin diğer metil grubu pikine göre daha yayvan olması sahip olduğu kimyasal çevredeki rotasyon engelinden kaynaklanmaktadır.

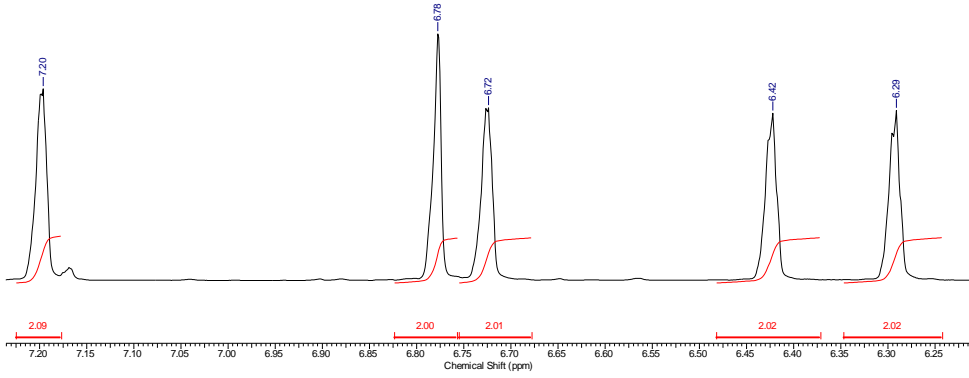


Bor atomuna bağılı karbona komşu olan orto grupları pirol grupları ile daha yakındır ve bu da rotasyonu engellemektedir. Benzer bir durum bu bileşik için çıkış bileşiği olarak kullanılan 1,2-didurildimetilaminodiboran(4) bileşiğindedir. Şekil 4.3'de görüldüğü gibi 1.62 ve 2.07 ppm'de gelen pikler eşdeğer alana sahip olmasına rağmen 1.62 ppm'de ki orto gruplarına ait pik oldukça yayvandır.



Şekil 4.3. 1,2-Diduril, 1,2-diklor, diboran(4)'ın oda sıcaklığında CDCl<sub>3</sub> içerisindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

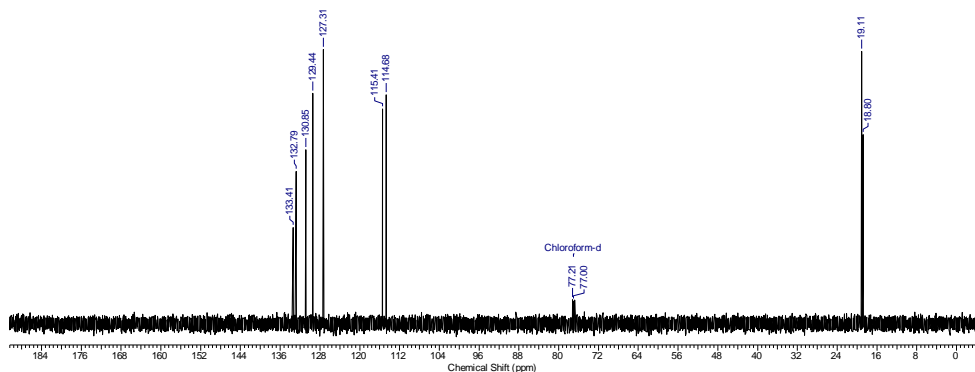
Yapı spektroskopik olarak incelendiğinde yapıya ait pirol protonları ve duril gruplarında bulunan aromatik protonların toplamı olarak on hidrojen atomuna karşılık gelen pik alanı ve biri duril grubuna ait singlet ve ikisi pirol grubuna ait dubletin dubleti olmak üzere üç pik beklenmektedir. Mevcut spektrum incelendiğinde pirol gruplarında bulunan sekiz hidrojene ait pikler 6.29, 6.42, 6.72 ve 7.20 ppm'de dört singlet halinde görülmektedir. Duril gruplarında bulunan iki hidrojene ait pik ise yine singlet olarak 6.78 ppm'de ve pirole ait piklere kıyasla daha keskin bir şekilde görülmektedir.



Şekil 4.4. Bileşik **1**'in oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

Beklenenin aksine fazladan çıkan iki pik yapıdaki rotasyon engeline bağlı olarak pirol grubundaki her bir protonun farklı kimyasal çevreye sahip olması ve bu sebeple her bir protonun kendisine ait bir pik vermesinden kaynaklanmaktadır. Mevcut durum literatürdeki benzer örneklerle kıyaslandığında bunun mümkün olduğu görülmektedir. Benzer bir çalışmada diborana bağlı duril grupları yerine mezitil grupları bulunduğu pirol pikleri 6.41, 6.53, 6.81 ve 7.25 ppm' de 4 adet olacak şekilde görülmektedir (Hommer vd, 1998).

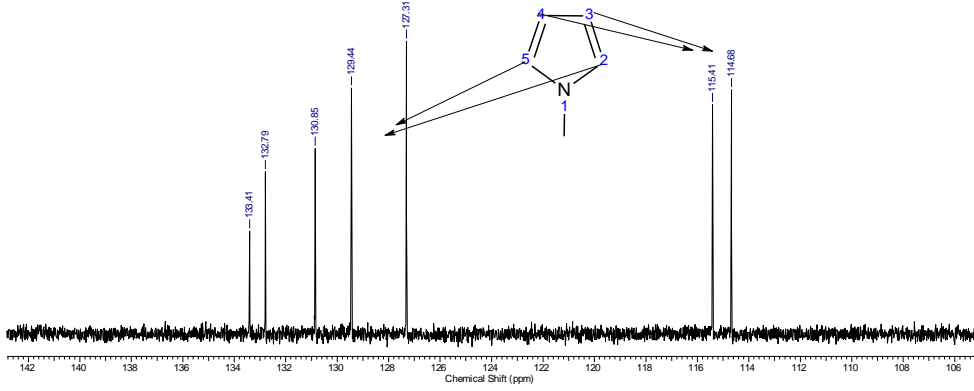
#### 4.1.1.2. Bileşik 1' in $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu



Şekil 4.5. Bileşik 1'in oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

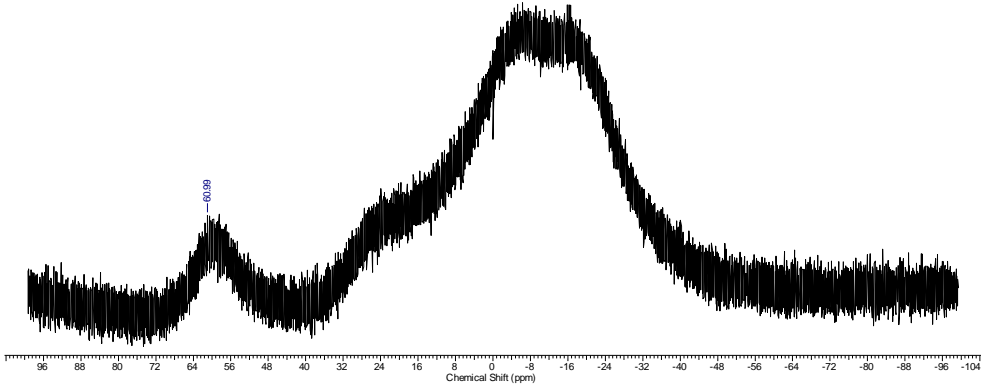
Bileşik 1'e ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda yine duril gruplarına ait metil protonlarının alifatik alanda ve farklı kimyasal çevrelere sahip oldukları için iki ayrı pik vermesi beklenmektedir. Beklendiği şekilde spektrumda 18.80 ppm ve 19.11 ppm'de iki pik görülmektedir.

Spektrumda yapının simetrik olmasından dolayı aromatik alanda toplam altı farklı pik beklenmektedir. Hatta bor atomuna bağlı karbon atomlarının  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında gözlenemediği göz önünde bulundurulduğunda iki pik pirol grubuna üç pik ise duril grubuna ait olmak üzere toplam beş pik görülmesi gerekir. Ancak spektrum incelendiğinde bu sayının olduğu görülür. Fazladan iki pik  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda olduğu gibi rotasyon engeline bağlı olarak her bir pirolik karbonun kendine ait bir pik vermesinden kaynaklanmaktadır. Duril grupları yerine mezitil gruplarının kullanıldığı aynı çalışma ile kıyaslandığında (Hommer vd, 1998) benzer şekilde aynı etkinin bu yapıda da görüldüğü anlaşılmaktadır. 114.68 ve 115.41 ppm' de gelen piklerin 3 ve 4 numaralı karbon atomlarına, 127.31 ve 127.44 ppm' de gelen piklerin ise azot atomuna komşu 2 ve 5 numaralı karbon atomlarına ait olduğu öngörülebilir. 130.85, 132.79 ve 133.41 ppm'de gelen üç pik duril yapısındaki p-, m- ve o- gruplarına aittir. Bor atomuna bağlı ipso karbon atomu ise spektrumda görülmemektedir.



Şekil 4.6. Bileşik **1**'in oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

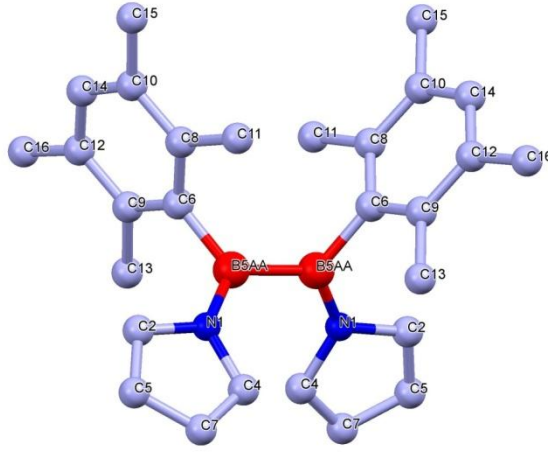
#### 4.1.1.3. Bileşik **1**'in $^{11}\text{B}$ NMR spektrumu



Şekil 4.7. Bileşik **1**'in oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.

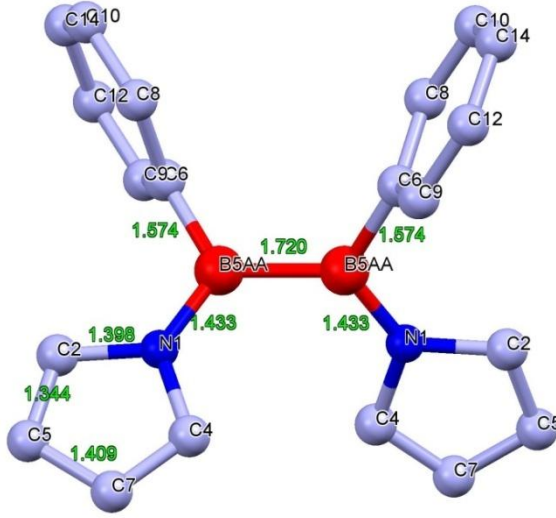
Bileşik **1**'e ait  $^{11}\text{B}$  NMR spektrumunda 60.99 ppmde tek bir pik görülür. Yapının simetrik ve diborandaki bor atomlarının çevrelerinin eşdeğer olduğu göz önünde bulundurulduğunda tek pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. Pikin sahip olduğu 60.99 ppm değeri ise aromatik grup sübtitüve aminodiboranlar için olması gereken bir değerdir (Fırıncı vd, 2010).

#### 4.1.1.4. Bileşik 1 'in X Ray Analizi



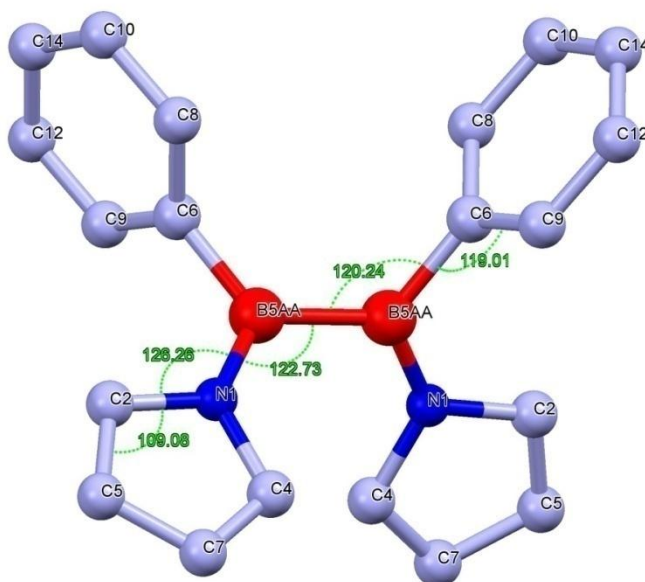
Şekil 4.8. Bileşik 1 'in ORTEP diyagramı.

Yapı tek kristal X ışınları kırınım yöntemi ile karakterize edilmiş ve ORTEP diyagramında süstitüentlerin katı halde cis pozisyonunda bağlandıkları görülmüştür. Molekülün şekli NMR verilerini desteklemektedir. Yapı simetrik olduğu için B-B bağının her iki tarafında kalan simetrik atomlar aynı kodlarla tanımlanmıştır.



Şekil 4.9. Bileşik 1'e ait sadeleştirilmiş bağ uzunlukları diyagramı.

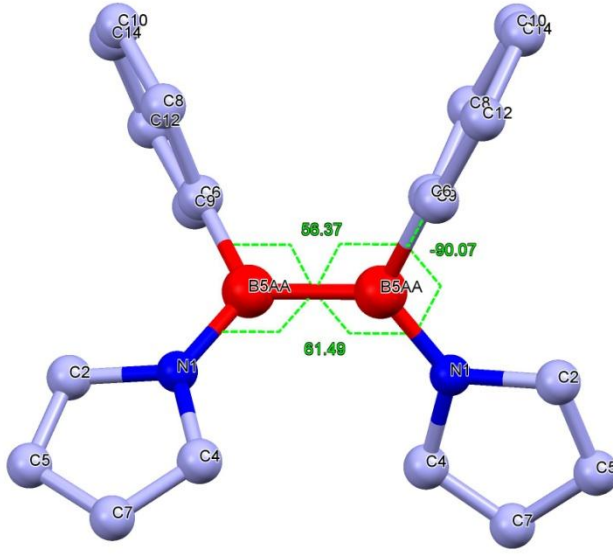
Bileşik 1'e ait bağ uzunlukları Şekil 4.9'da gösterilmiştir. Bileşiğe ait temel gövdeyi oluşturan bor atomları (**B5AA-B5AA**) arasındaki bağ uzunluğu 1.72 Å'dur. Bu değer literatürdeki benzer gövdelerle uyum göstermektedir (1.709 Å, Hommer vd., 1998) (1.750 Å, Fußstetter vd., 1976) (1.731 Å, Braunschweig vd., 2010). Piriolil azot atomu ve bor atomu arasındaki bağ uzunluğu (**N1-B5AA**) 1.433 Å'dur. Bu değer benzer yapıdaki gövdelerle uyum göstermektedir (1.434 Å, 1.438 Å, Hommer vd., 1998) (1.410 Å, Braunschweig vd., 2010). Duril grubunun ipso karbon atomu ve bor atomu (**C6-B5AA**) arası uzaklık 1.574 Å'dur. Yine bu uzunlukta aynı literatürlerdeki B-C bağ uzunluğu ile uyum göstermektedir (1.576 Å, 1.578 Å, Hommer vd., 1998) (1.594 Å, Braunschweig vd., 2010).



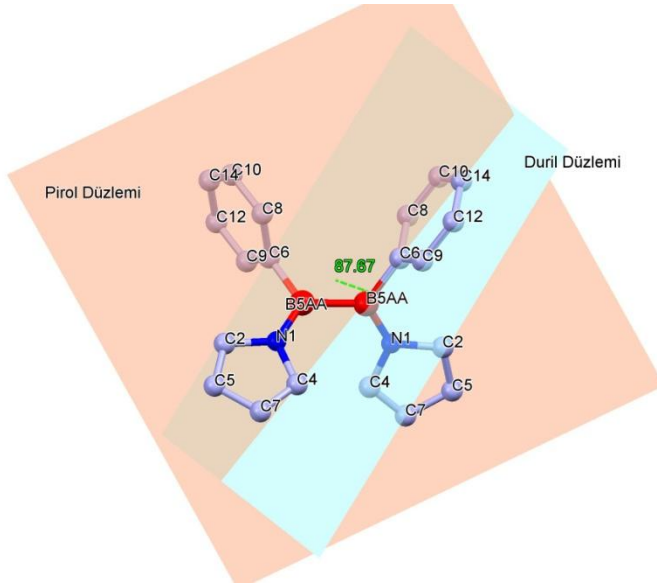
Şekil 4.10. Bileşik 1'e ait sadeleştirilmiş bağ açıları diyagramı.

Moleküldeki bor atomlarının diğer atomlarla yaptığı bağ açıları (**N2-B5AA-B5AA**122.73°, **C6-B5AA-B5AA** 120.24°, **C6-B5AA-N1** 116.98°) ortalama 120°'dir. Bu durum Bor atomunun  $sp^2$  türünde hibritleşme yaptığını gösterir. Aynı durum azot atomları içinde geçerlidir (**C2-N1-B5AA**126.26°, **C4-N1-B5AA** 128.17°, **C2-N1-C4** 105.54°) ve hibritleşmesi  $sp^2$ 'dir. Duril gruplarına ait aromatik karbon atomlarında yine ortalama 120° ile bağlanmıştır ve klasik fenil halkasındaki  $sp^2 + \pi$  hibritleşmesi göstermektedir.

Şekil 4.10'da bileşiğe ait torsiyon açıları görülmektedir. Bu açılardan faydalanarak diboran gövdesindeki süstitüentlerin birbiri ile yaptığı açıları söylemek mümkündür. Bu değerlere göre duril grupları arasındaki torsiyon açısı (**C6-B5AA-B5AA-C6** 56.37°) yaklaşık 60°'dir. Bu da her iki duril molekülünün birbiri ile 60° açı yaptığını gösterir. Aynı durum pirol grupları içinde geçerlidir. Pirollar arası torsiyon açısında (**N1-B5AA-B5AA-N1** 61.49°) yine yaklaşık 60°'dir. Aynı bor atomuna ait pirol ve duril grupları için torsiyon açısı (**N1-B5AA-C6-C9**90.07°) ise yaklaşık 87.87°'dir. Bu durum bize Duril ve pirol gruplarının yüzeylerinin birbirine dik durduğu sonucunu verir. Şekil 4.11'de bu durum görsel olarak gözlenebilmektedir.



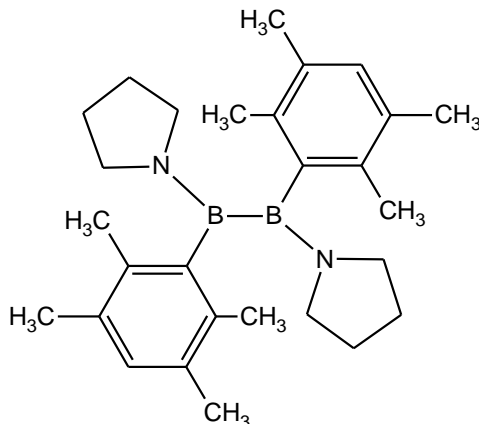
Şekil 4.11. Bileşik 1'e ait sadeleştirilmiş torsiyon açıları diyagramı.



Şekil 4.12. Duril ve piröl gruplarına ait düzlemler.

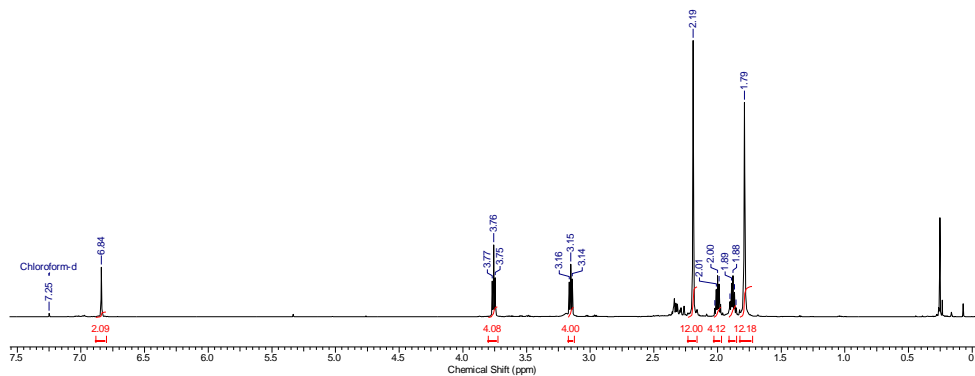


#### 4.1.2. 1,2-Bis (N-pirolidin)-1,2-didurildiboran 2



Şekil 4.13. Bileşik 2 'nin molekül yapısı.

##### 4.1.2.1. Bileşik 2 'nin $^1\text{H}$ NMR spektrumu

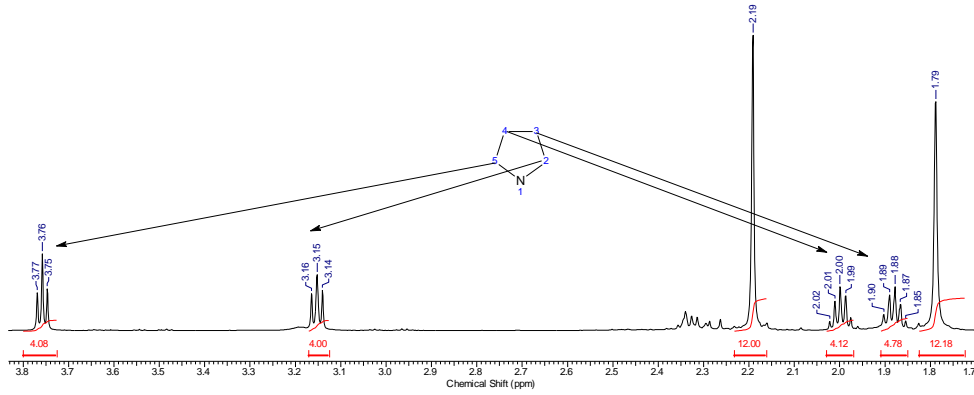


Şekil 4.14. Bileşik 2'nin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 2'ye ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda yine bileşik 1'de olduğu gibi duril gruplarına ait metil protonlarının alifatik alanda ve farklı kimyasal çevrelere sahip oldukları için iki ayrı pik vermesi beklenmektedir. Beklendiği şekilde spektrumda 1.79 ppm ve 2.19 ppm'de eş pik alanına ait iki singlet pik görülmektedir. Her iki pik de oniki protonluk alana sahiptir ve yapıdaki toplam yirmidört hidrojen atomuna eşdeğer alanı karşılamaktadır. Bu piklerden 1.79 ppm'de olan pikin diğer metil grubuna ait 2.19 ppm'deki pikine göre nispeten daha yayvan olması sahip olduğu kimyasal çevredeki rotasyon engelinden kaynaklanmaktadır. Bor

atomunabağlı karbona komşu olan orto grupları pirolidin grupları ile daha yakındır ve bu da rotasyonu engellemektedir.

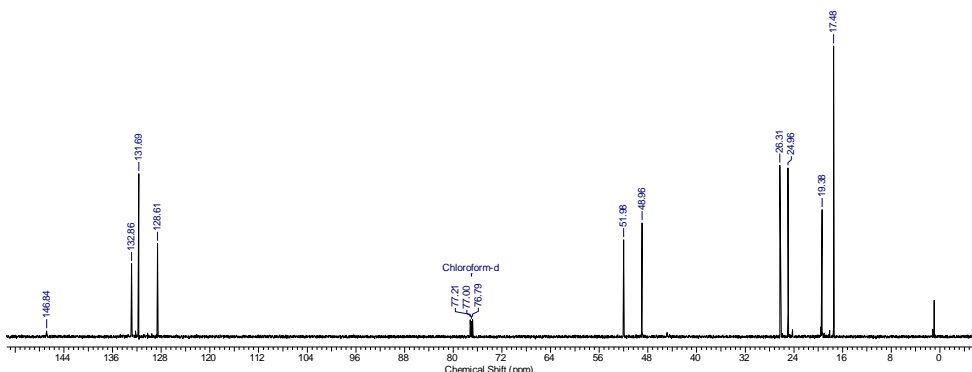
Pirolidin gruplarına ait protonların alifatik alanda ve simetri gereği triplet ve quintet olmak üzere iki pik vermesi beklenmektedir. Ancak yine bileşik **1**'de olduğu gibi simetrinin aksine her bir karbondaki protonlar tek tek pik vermiştir. Bu dört pik, 1.88 ve 2.00 ppm'de iki quintet ve 3.15 ve 3.76 ppm'de iki triplet olacak şekilde her biri dört protonluk alana sahip piklerdir. Quintet pikler 3 ve 4 numaralı karbon atomuna bağlı hidrojen atomlarından kaynaklanıp yarıma sayıları ile de bunu doğrulamaktadırlar. Triplet pikler ise azota komşu karbon atomundaki hidrojen atomlarından kaynaklanıp hem yarıma sayısı hemde elektronegatif azot atomuna yakınlıklarından dolayı düşük alanda gelmeleri ile bu öngörüýü doğrulamaktadırlar.



Şekil 4.15. Bileşik **2**'nin oda sıcaklığında  $CDCl_3$  içerisindeki  $^1H$ -NMR spektrumu.

Aromatik alanda 6.84 ppm'de gelen iki proton alanına sahip singlet yarılmış pik öngörülen şekilde duril grubuna para konumundan bağlı hidrojen atomuna ait piktir.

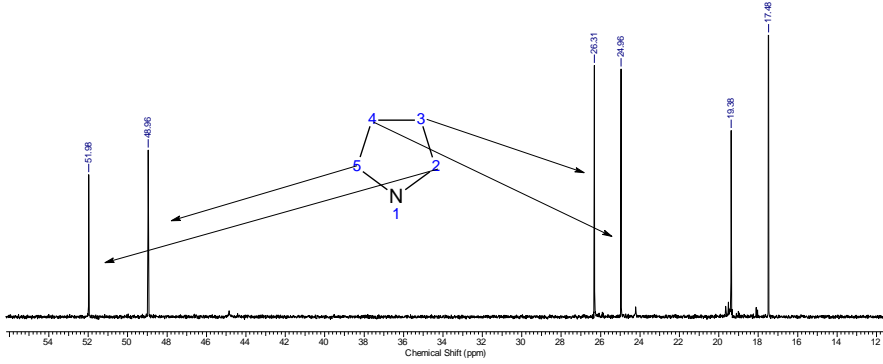
#### 4.1.2.2. Bileşik 2' nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.16. Bileşik 2'nin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 2 ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda bileşik 1'de olduğu gibi yine duril gruplarına ait metil protonlarının alifatik alanda ve farklı kimyasal çevrelere sahip oldukları için iki ayrı pik vermesi beklenmektedir. Beklendiği şekilde spektrumda 17.48 ppm ve 19.38 ppm'de iki pik görülmektedir.

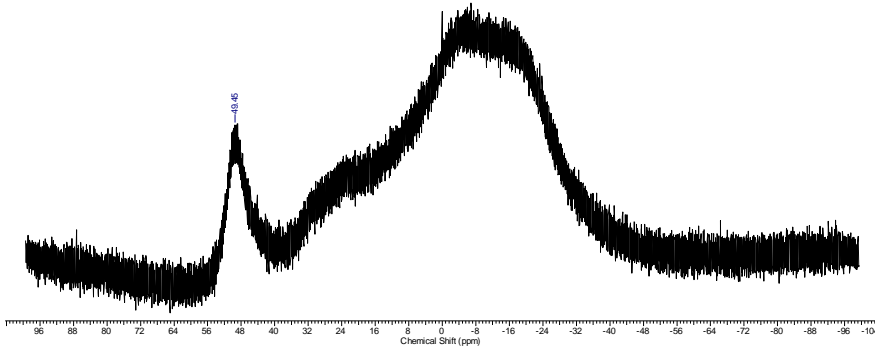
Spektrumda azot atomunda bağlı pirolidin gruplarının yapıda simetrik şekilde bulunmasından dolayı alifatik alanda durile ait metiller dışında toplam iki pik daha beklenmektedir. Teorik olarak pirolidinin eşdeğer 2, 5 ve 3, 4 karbon atomları birer pik vermelidir. Ancak bileşik 1'deki duruma benzer şekilde bu spektrumda da her bir karbon atomu kendine ait bir pike sahiptir. Bu piklerden yüksek alanda gelen 24.9 ve 26.3 ppm değerindeki pikler 3 ve 4 numaralı karbon atomlarına, düşük alanda gelen 49.0 ve 52.0 ppm değerindeki pikler ise elektronegatif azot atomuna komşu 2 ve 5 numaralı karbon atomlarına aittir.



Şekil 4.17. Bileşik 2'nin oda sıcaklığında  $CDCl_3$  içerisindeki  $^{13}C$ -NMR spektrumu.

128.6, 131.7 ve 132.9 ppm'de gelen üç pik duril yapısındaki p-, m- ve o-gruplarına aittir. Bor atomuna bağlı ipso karbon atomu ise çok zayıf olmakla birlikte 146.8 ppm'de görülmektedir.

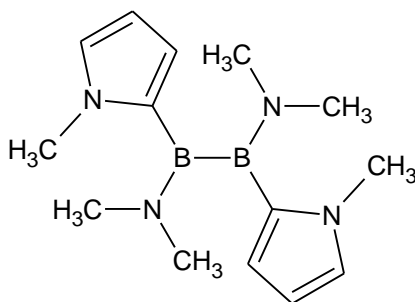
#### 4.1.2.3. Bileşik 2' nin $^{11}B$ NMR spektrumu



Şekil 4.18. Bileşik 2'nin oda sıcaklığında  $CDCl_3$  içerisindeki  $^{11}B$ -NMR spektrumu.

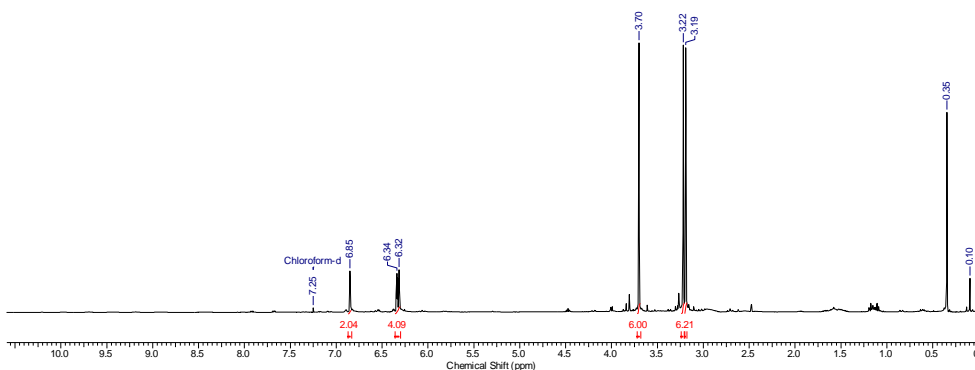
Bileşik 2'ye ait  $^{11}B$ -NMR spektrumunda 49.45 ppm'de tek bir pik görülür. Yapının simetrik ve diborandaki bor atomlarının çevrelerinin eşdeğer olduğu göz önünde bulundurulduğunda tek pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. Pikin sahip olduğu 49.5 ppm değeri bileşik 1 ile kıyaslandığında 10 ppm kadar daha yüksek alanda gelmiştir. Bunun sebebi pirolidinin aromatik olmaması ve bor atomundan elektron çekme eğiliminin pirola kıyasla daha az olmasıdır. Elektron yoğunluğu daha fazla olan bor atomu çekirdeğe daha fazla perdeleme yaptığı için bor çekirdeği daha yüksek alanda rezonansa gelmektedir.

#### 4.1.3. 1,2-Bis (2-N-metilpirolil)-1,2-bisdimetilaminodiboran (4) 3



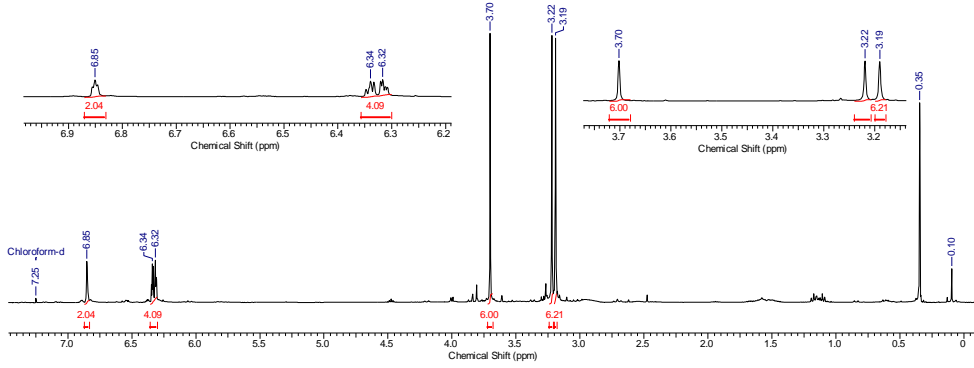
Şekil 4.19. Bileşik 3'ün molekül yapısı.

##### 4.1.3.1. Bileşik 3 'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.20. Bileşik 3'ün oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

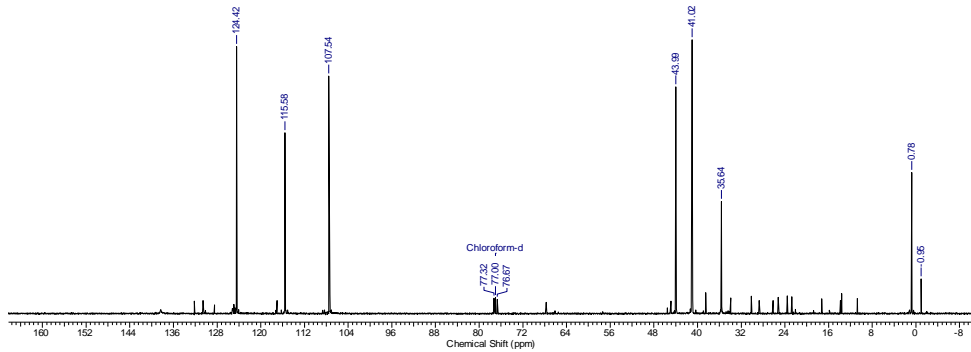
Bileşik 3'e ait  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda alifatik alanda azota bağlı metil gruplarına ait üç farklı pik görülmektedir. Bu piklerden 3.19 ve 3.22 ppm'de görülen iki singlet pik, bor atomuna bağlı dimetil amin gruplarına ait piklerdir ve çıkış bileşiği ile uyumlu bir değerde görülmektedir. Her iki pik de altışar protonluk alana sahiptir ve yapıdaki toplam oniki hidrojen atomuna eşdeğer alanı karşılamaktadır. 3.70 ppm değerinde gelen ve altı protona karşılık pik alanına sahip olan pik ise bora bağlı olan N-metil pirolildeki metil gruplarına aittir. Bu değer N-metil pirolün metil grubuna ait 3.67 ppm değeri ile de uyumludur. Pirolil grubunun sahip olduğu aromatiklikten dolayı metil grubu üzerindeki elektronları halka üzerine çekerek azota bağlı pirolil metilinin dimetil amine göre daha düşük alanda pik vermesine sebep olmaktadır.



Şekil 4.21. Bileşik 3'ün oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

Aromatik alanda 6.32, 6.34 ve 6.85 ppm'de gelen ikişer protonluk alana sahip multiyet yarılmış pikler pirole ait aromatik piklerdir. Bu piklerden 6.85 ppm'de gelen pikin 5 numaralı karbon atomuna bağlı hidrojen atomuna, 6.32 ve 6.34 ppm'de gelen piklerin ise 3 ve 4 numaralı karbon atomuna bağlı hidrojen atomlarına bağlı olduğu N-metil-2-pirolilasetonitril bileşiğine ait spektrum verilerine dayanarak söylenebilir.

#### 4.1.3.2. Bileşik 3 'ün $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu



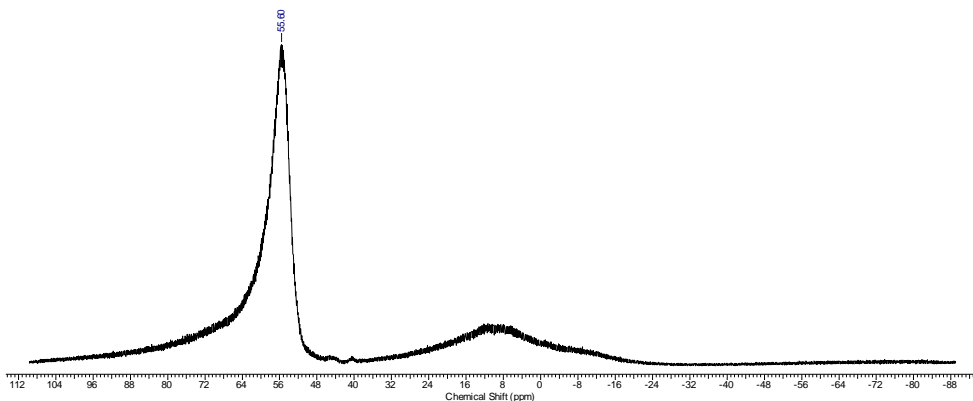
Şekil 4.22. Bileşik 3'ün oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 3'e ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda alifatik alanda 36.7, 41.0 ve 44.0 ppm'de üç pik görülmektedir. Bu pikler azota bağlı metil gruplarına ait piklerdir ve pik şiddetlerine bakıldığında 36.6 ppm'de gelen pikin pirolil grubuna azot atomu üzerinden bağlı metil grubu karbonuna 41.0 ve 44.0 ppm değerinde gelen piklerin

ise dimetilamin grubundaki metil gruplarına ait olduğu literatürdeki benzer bileşiklerle kıyaslanarak söylenebilir.

Aromatik alanda 107.5, 115.6 ve 124.4 ppm'de gelen pikler pirolil grubuna ait 3, 4 ve 5 numaralı karbon atomlarına aittir ve 2 numaralı bora bağlı karbon atomuna ait pik spektrumda görülmemektedir.

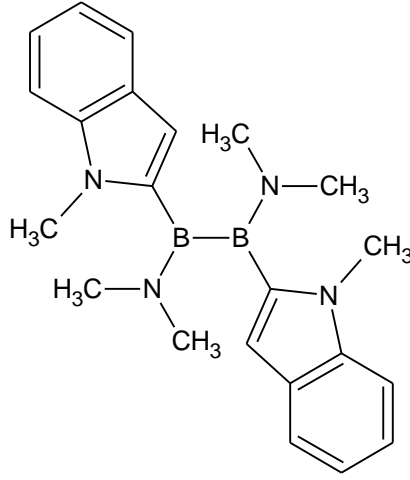
#### 4.1.3.3. Bileşik 3 'ün $^{11}\text{B}$ NMR spektrumu



Şekil 4.23. Bileşik 3'ün oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.

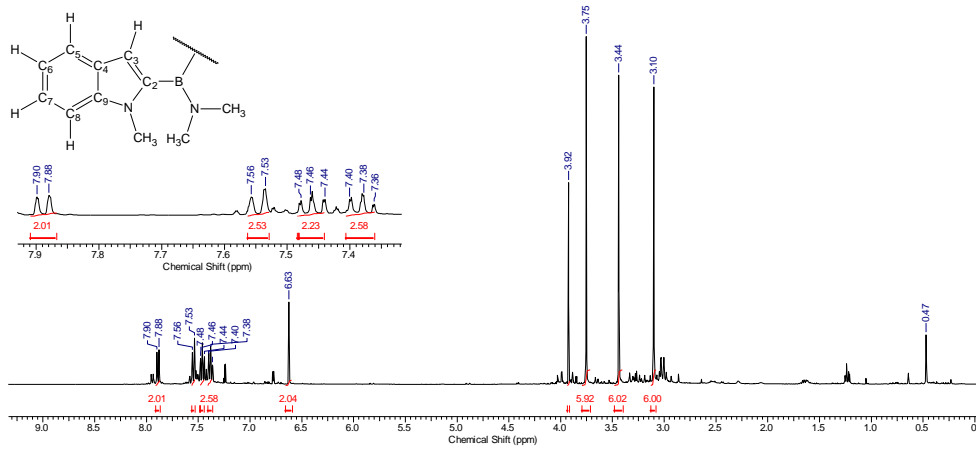
Bileşik 3'e ait  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda 55.6 ppm'de tek bir pik görülür. Yapının simetrik ve diborandaki bor atomlarının çevrelerinin eşdeğer olduğu göz önünde bulundurulduğunda tek pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. Pikin sahip olduğu 55.6 ppm değeri aromatik gruplar taşıyan aminodiboranlar ile uyum göstermektedir (Braunschweig vd, 2010).

#### 4.1.4. 1,2-Bis (2-N-metilindolil)-1,2-bisdimetilaminodiboran (4) 4



Şekil 4.24. Bileşik 4'ün yapısı .

##### 4.1.4.1. Bileşik 4'ün $^1\text{H}$ NMR spektrumu



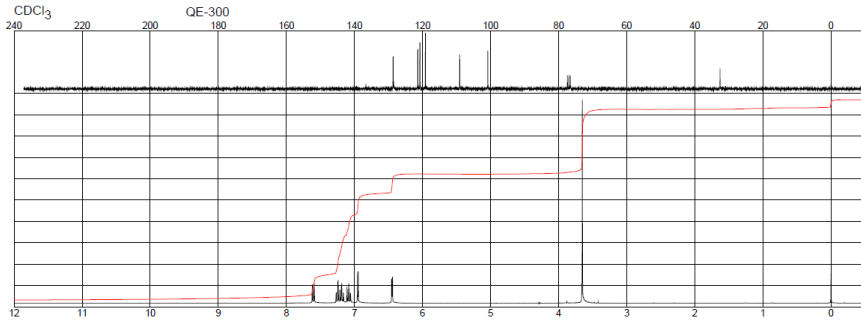
Şekil 4.25. Bileşik 4'ün oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 4'e ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda alifatik alanda azota bağlı metil gruplarına ait olması gereken 4 farklı pik görülmektedir. Bu piklerden 3.10 ve 3.44 ppm'de görülen iki singlet pik, bor atomuna bağlı dimetil amin gruplarına ait piklerdir ve çıkış bileşiği ile uyumlu bir değerde görülmektedir. Her iki pik de altışar protonluk alana sahiptir ve yapıdakitotlam oniki hidrojen atomuna eşdeğer alanı



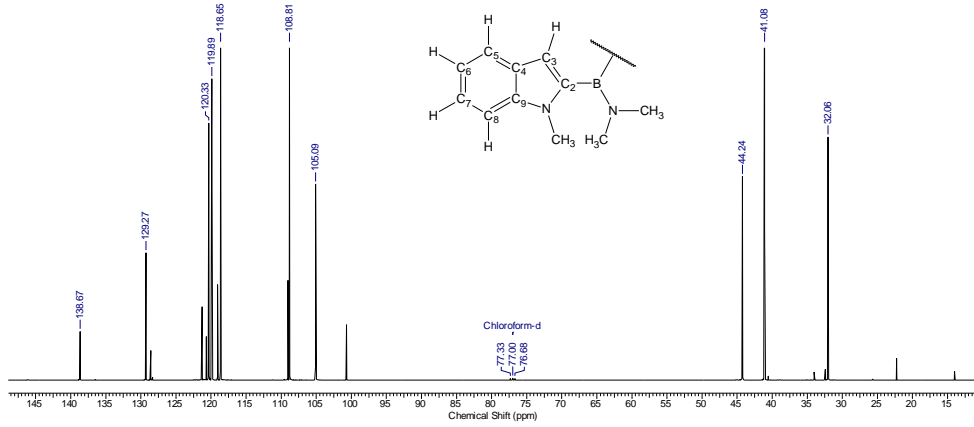
karşılmaktadır. 3.75 ppm değerinde gelen ve altı protona karşılık pikalanımsahip olan pik ise bora bağlı olan N-metil indolildeki metil gruplarına aittir. Bu değer N-metil indolün metil grubuna ait 3.57 ppm değeri ile de uyumludur. İndolil grubunun sahip olduğu aromatiklikten dolayı metil grubu üzerindeki elektronları halka üzerine çekerek azota bağlı pirolil metilinin dimetilamine göre daha düşük alanda pik vermesine sebep olmaktadır. 3.92 ppm 'de gelen keskin pik alanına bakıldığında bir metil grubunu bile karşılamaz. Bu pik çıkış maddesi olan 1-metilindolün reaksiyona girmemiş kısmından gelen safsızlıktır.

Aromatik alanda 6.63, 7.53, 7.38, 7.46 ve 7.90 ppm'de gelen ikişer protonluk alana sahip pikler indolil grubuna ait aromatik piklerdir. Bu piklerden 6.63 ppm'de gelen singlet pikin 3 numaralı karbon atomuna bağlı hidrojen atomuna, 7.38 ve 7.46'da gelen triplet piklerin 6 ve 7 numaralı karbon atomuna bağlı hidrojen atomlarına, 7.53 ppm'de gelen dublet pikin 5 numaralı karbon atomuna bağlı hidrojen atomuna ve 7.90 ppm'de gelen dublet pikin 8 numaralı karbon atomuna bağlı hidrojen atomuna ait olduğu N-metilindol bileşiğine ait spektrum verilerine dayanarak söylenebilir. Aynı bileşiğe ait NMR spektrumları şekilde görülmektedir.



Şekil 4.26. 1-Metil indolün oda sıcaklığında CDCl<sub>3</sub> içerisindeki NMR spektrumları.

#### 4.1.4.2. Bileşik 4' ün $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

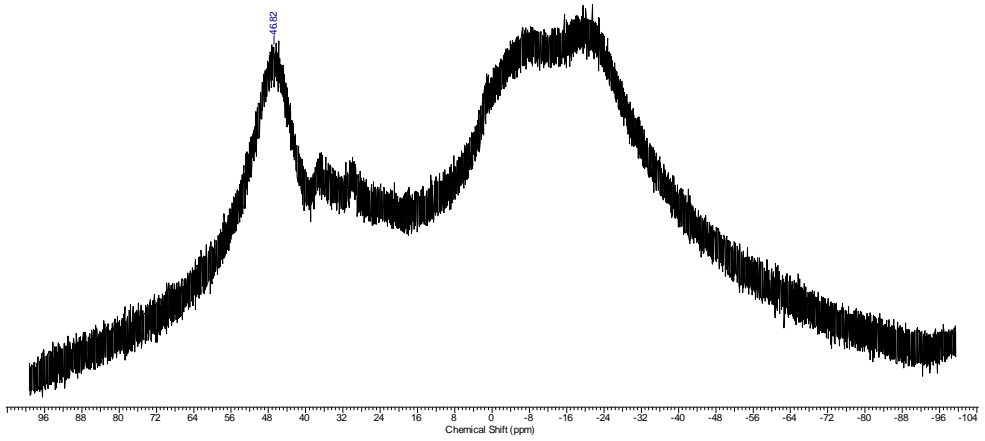


Şekil 4.27. Bileşik 4'ün oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 4'e ait  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda alifatik alanda 32.1, 41.1 ve 44.2 ppm'de üç pik görülmektedir. Bu pikler azota bağlı metil gruplarına ait piklerdir ve 32.06 ppm'de gelen pikin indolil grubuna azot atomu üzerinden bağlı metil grubu karbonuna 41.1 ve 44.2 ppm değerinde gelen piklerin ise dimetilamin grubundaki metil gruplarına ait olduğu çıkış maddesi olan 1-metilindol ile kıyaslanarak söylenebilir.

Aromatik alanda 105.1, 108.8, 118.7, 119.9, 120.3, 129.3 ve 136.7 ppm'de olmak üzere toplam yedi pik görülmektedir. Çıkış bileşiğine ait literatür ile kıyaslayarak bu piklerden 105.1 ppm'de gelen pikin 3, 108.8 ppm'de gelen pikin 8, 118.7 ppm'de gelen pikin 7, 119.9 ppm'de gelen pikin 6, 120.3 ppm'de gelen pikin 5, 129.3 ppm'de gelen pikin 4 ve 136.7 ppm'de gelen pikin 9 numaralı karbon atomuna ait olduğunu söylemek mümkündür. 2 numaralı bor atomuna bağlı ipso karbon atomuna ait pik spektrumda görülmemektedir.

#### 4.1.4.3. Bileşik 4' ün $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu

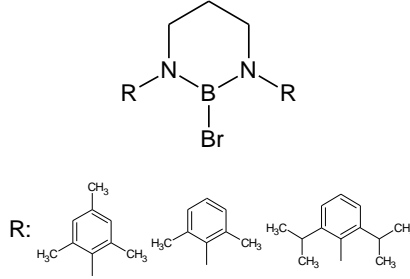


Şekil 4.28. Bileşik 4' ün oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 4'e ait  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda 46.8 ppm'de tek bir pik görülür. Yapının simetrik ve diborandaki bor atomlarının çevrelerinin eşdeğer olduğu göz önünde bulundurulduğunda tek pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. Pikin sahip olduğu 46.8 ppm değeri aromatik gruplar taşıyan aminodiboranlar ile uyum göstermektedir (Braunschweig vd, 2010).

## 4.2. Diazaborinan Bileşiklerinin Sentezi

Tez kapsamında sentezlenen ikinci grup bileşikler diazaborinan halkalarıdır. Bunlar halkada bir bor atomu ve bora bağlı iki azot atomu içeren 6 üyeli heteroaril bileşiklerdir.



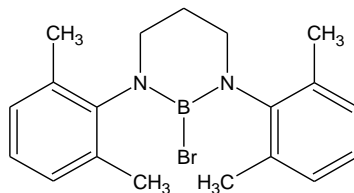
Şekil 4.29. Diazaborinan türevleri.

Azot atomlarına bağlı hacimli süstitüentler kullanılarak yapı stabil hale getirilmiştir. Ancak yapıyı stabil kılan bu grupların, yapıda bulunan bor atomuna bağlı halojenür atomunun şimdiye kadar sentezlenen heteroaril halojenür boranların aksine reaktivitesini kaybetmesine neden olduğu deneysel çalışmalarla gözlenmiştir (Wang, 1970, Shaw, 1994). Azota bağlı süstitüentlerin hacmini küçülterek sentezlenen borinan halkasında ise (R: benzil) termal stabilitenin azaldığı ve yapının kısa sürede parçalandığı gözlenmiştir.

Bor atomuna bağlı halojenin düşük reaktiviteye sahip olması sebebiyle bor atomu tuz eliminasyonu reaksiyonları ile türevlendirilememiştir. Bunun yerine çıkış bileşiği dimetilaminodibromoboranla değiştirilerek 1-dimetilamino-1,3,2-diazaborinan türevinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

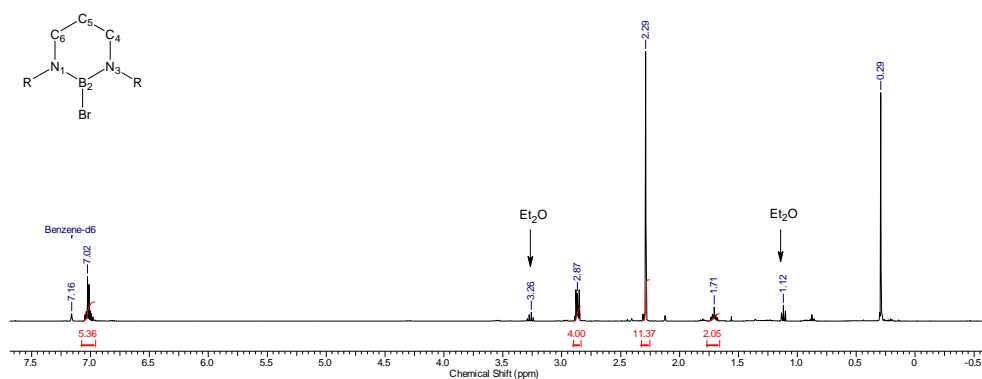
Yapılan çalışmalar sonucu literatüre beş yeni diazaborinan bileşiği kazandırılmıştır. İzole edilen yapıların her biri NMR spektroskopisi ve stabil kristal elde edilen yapılarda X-Ray spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir.

#### 4.2.1. N,N'-Bis (2,6-dimetilfenil)- 3-bromo-1,3,2-diazaborinan 5



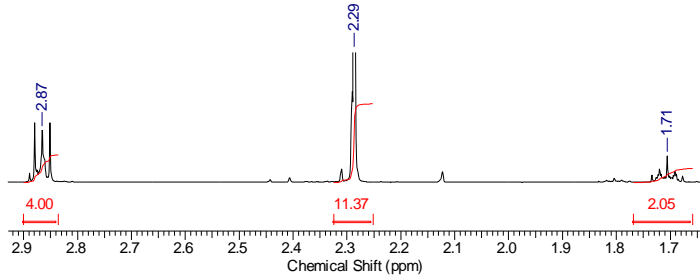
Şekil 4.30. Bileşik 5'in molekül yapısı.

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



Şekil 4.31. Bileşik 5'in oda sıcaklığında  $\text{C}_6\text{D}_6$  içerisindeki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

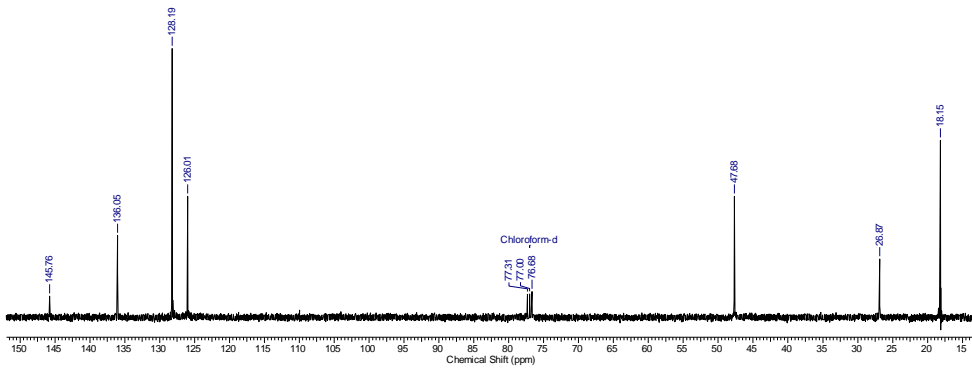
Bileşik 5 için alifatik alanda üç pik beklenmektedir. Bunlardan ilki en yüksek alanda gelen 1.71 ppm değerindeki 5 numaralı karbona ait piktir. Bu pik komşu karbon atomlarında bulunan dört hidrojen atomundan dolayı beşe yarılmıştır ve pik alanı öngörüldüğü şekilde iki protona karşılık gelmektedir. 2.29 ppm değerinde ve oniki protonluk alana sahip singlet pik azot atomuna bağlı aromatik halkanın üzerinde bulunan 2 ve 6 pozisyonundaki metil gruplarına aittir. Eş çevreye sahip olan metil gruplarının tek bir değerde pik vermesi yapıda rotasyon engelinin bulunmadığını göstermektedir. Alifatik alanda gelen 2.87 ppm değerindeki pik borinan halkası üzerindeki 4 ve 6 numaralı karbon atomları üzerinde bulunan ikişer protona aittir. Yapının simetrik olması bu piklerin eşdeğer gelmesine ve pik alanının toplam dört hidrojen atomuna eşdeğer çıkmasının sebep olmuştur. Yine bu durum simetrisinin aksine bir rotasyon engelinin olmadığını kanıtlar.



Şekil 4.32. Bileşik 5'in oda sıcaklığında  $C_6D_6$  içerisindeki  $^1H$ -NMR spektrumu.

Spektrumda aromatik alanda gelen tek pik 7.02 ppm değerindeki multiplet piktir. Pik alanı altı hidrojen atomuna karşılık gelir ve yapıdaki tüm aromatik halka üzerindeki meta ve para pozisyonlarındaki hidrojen atomlarının sayısını karşılamaktadır.

#### 4.2.1.2. Bileşik 5'in $^{13}C$ -NMR spektrumu

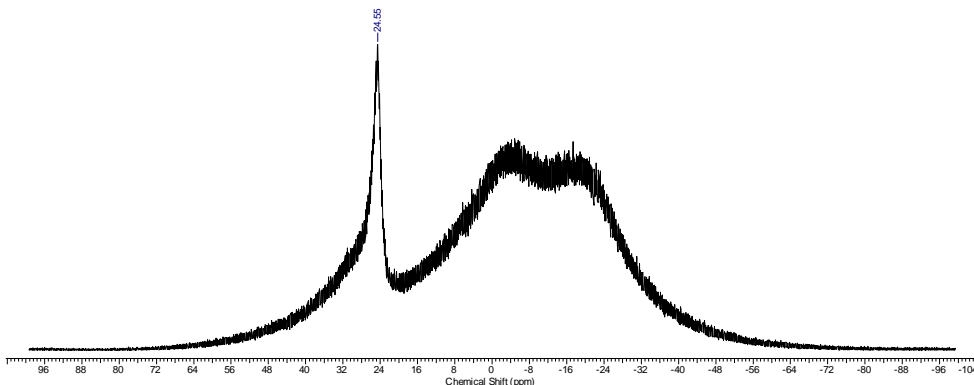


Şekil 4.33. Bileşik 5'in oda sıcaklığında  $CDCl_3$  içerisindeki  $^{13}C$ -NMR spektrumu.

Bileşik 5'e ait  $^{13}C$ -NMR spektrumunda alifatik alanda yine 3 pik görülmektedir. Bu piklerden 18.15 ppm'de gelen gelen borinan halkasındaki 5 numaralı karbona ait piktir. Bu değer deneysel çalışmalar kısmında verilen çıkış maddesine ait değer ile uyum göstermektedir. 26.9 ppm değerinde gelen pik aromatik halkaya bağlı metil gruplarına ait piktir ve değeri literatür ile uyum göstermektedir (Türkmen, 2006). Alifatik alanda gelen son pik 47.7 ppm değerindeki pik azot atomuna komşu 4 ve 6 numaralı karbon atomlarına ait piktir. Elektronegatif atoma komşu olmalarından dolayı pik diğer alifatik piklere göre daha yüksek alanda çıkmıştır. Bu pike ait değer hem çıkış maddesi hemde literatür ile uyum göstermektedir (Shaw, 1994).

126.0, 128.2 ve 136.05 ppm değerinde gelen üç pik fenil yapısındaki p-, m- ve o-gruplarına aittir. Azot atomuna bağlı karbon atomu daha düşük alanda 145.8 ppm değerinde görölmektedir. Bu değerler hem çıkış maddesi hemde literatür ile uyum göstermektedir (Gauvin vd, 2009).

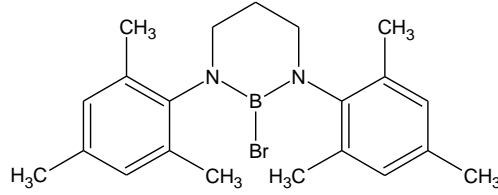
#### 4.2.1.3. Bileşik 5' in $^{11}\text{B}$ NMR spektrumu



Şekil 4.34. Bileşik 5'in oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.

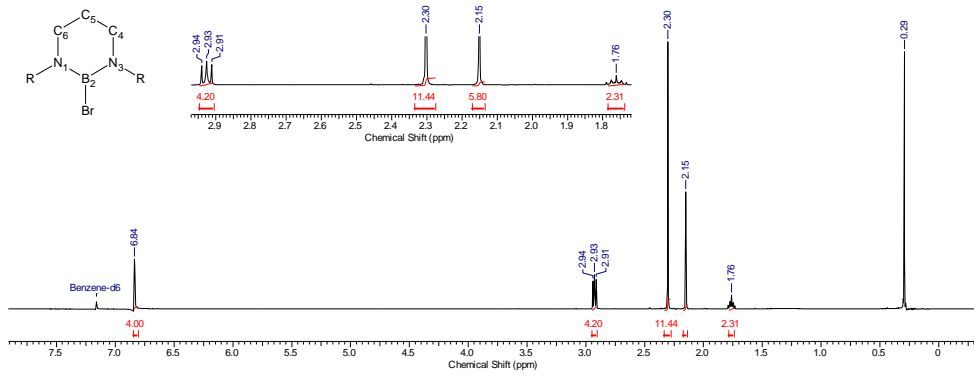
5 numaralı bileşiğe ait  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda 24.6 ppm'de tek bir pik görölür. Yapının simetrik ve tek bor atomuna sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda tek pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. Pikin sahip olduğu 24.6 ppm değeri ise diaminohalojenür boranlara ait literatür değerleri ile uyum göstermektedir (Chaitanya vd., 1984, Weber vd., 2001, Segawa vd., 2006, Weber vd., 2007, Weber vd., 2009 ).

#### 4.2.2. N,N'- bis (2,4,6-trimetilfenil)- 3-bromo-1,3,2-diazaborinan 6



Şekil 4.35. Bileşik 6'nın yapısı.

##### 4.2.2.1. Bileşik 6'nın $^1\text{H}$ NMR spektrumu



Şekil 4.36. Bileşik 6'nın oda sıcaklığında  $\text{C}_6\text{D}_6$  içerisindeki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 6 için alifatik alanda dört pik beklenmektedir. Bunlardan ilki en yüksek alanda gelen 1.76 ppm değerindeki 5 numaralı karbona ait piktir. Bu pik komşu karbon atomlarında bulunan dört hidrojen atomundan dolayı beşe yarılmıştır ve pik alanı öngörüldüğü şekilde iki protona karşılık gelmektedir. 2.15 ppm değerinde ve altı protonluk alana sahip singlet pik azot atomuna bağlı aromatik halkanın üzerinde bulunan para pozisyonundaki metil gruplarına aittir. 2.30 ppm değerinde ve oniki protonluk alana sahip singlet pik ise aynı halkadaki orto pozisyonundaki metil gruplarına aittir. Alifatik alanda gelen 2.93 ppm değerindeki pik borinan halkası üzerindeki 4 ve 6 numaralı karbon atomları üzerinde bulunan ikişer protona aittir. Yapının simetrik olması bu piklerin eşdeğer gelmesine ve pik alanının toplam dört hidrojen atomuna eşdeğer çıkmasına sebep olmuştur.

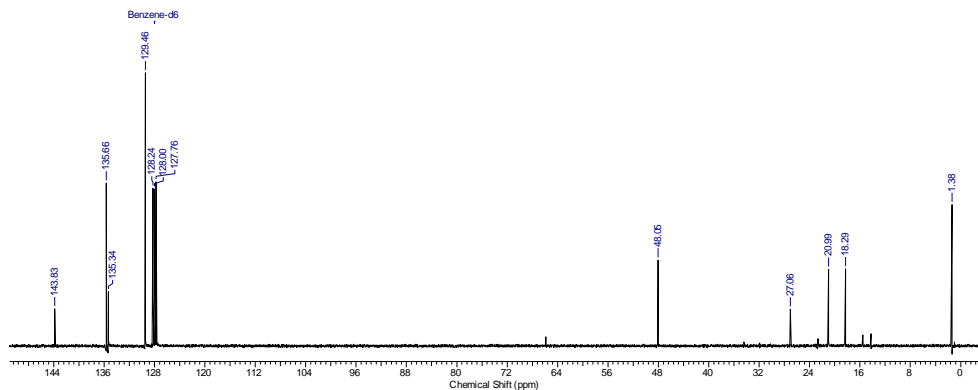
Spektrumda aromatik alanda gelen tek pik 6.84 ppm değerindeki singlet piktir. Pik alanı dört hidrojen atomuna karşılık gelir ve yapıdaki tüm aromatik



halkaüzzerindeki meta pozisyonundaki hidrojen atomlarının sayısını karşılamaktadır.

Bileşik 5 ve 6'nın değerleri kıyaslandığında taşıdığı süstitüent farkından kaynaklanan farklılıklar dışında spektrum değerleri tam uyum içindedir.

#### 4.2.2.2. Bileşik 6'nın $^{13}\text{C}$ NMR spektrumu

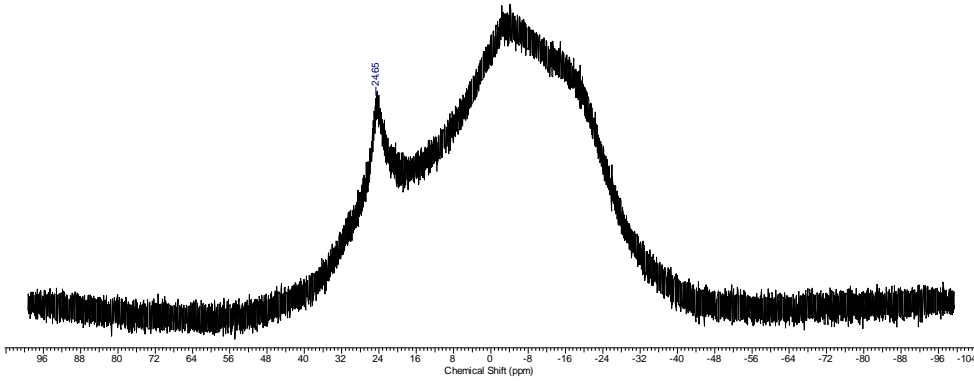


Şekil 4.37. Bileşik 6'nın oda sıcaklığında  $\text{C}_6\text{D}_6$  içerisindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 6'ya ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda yine alifatik alanda dört pik görülmektedir. Bu piklerden 18.3 ppm'de gelen gelen borinan halkasındaki 5 numaralı karbona ait piktir. Bu değer deneysel çalışmalar kısmında verilen çıkış maddesine ait değer ile uyum göstermektedir. 21.0 ve 27.1 ppm değerinde gelen iki pik aromatik halkaya bağlı metil gruplarına ait piktir ve değeri literatür ile uyum göstermektedir (Türkmen vd, 2006). Alifatik alanda gelen son pik 47.1 ppm değerindeki pik azot atomuna komşu 4 ve 6 numaralı karbon atomlarına ait piktir. Elektronegatif atoma komşu olmalarından dolayı pik diğer alifatik piklere göre daha yüksek alanda çıkmıştır. Bu pike ait değer hem çıkış maddesi, hem bileşik 5 hem de literatür ile uyum göstermektedir (Shaw vd., 1994).

129.5, 135.3 ve 135.7 ppm değerinde gelen üç pik fenil yapısındaki p-, m- ve o-gruplarına aittir. Azot atomuna bağlı karbon atomu daha düşük alanda 143.8 ppm değerinde görülmektedir. Bu değerler hem çıkış maddesi hem bileşik 5 hem de literatür ile uyum göstermektedir (Gauvin vd., 2009).

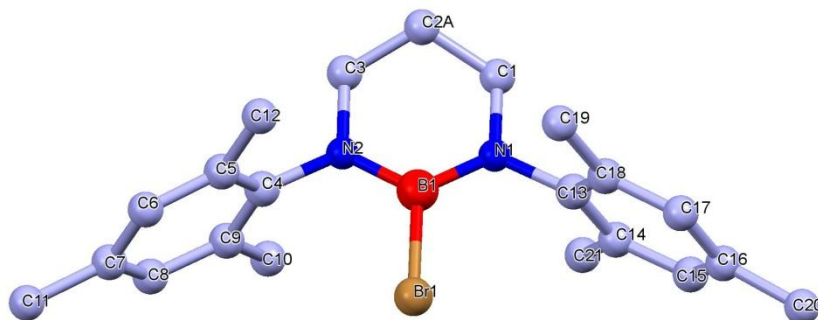
#### 4.2.2.3. Bileşik 6'nın $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.38. Bileşik 6'nın oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 6'ya ait  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda 24.7 ppm'de tek bir pik görülür. Yapının simetrik ve tek bor atomuna sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda tek pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. Pikin sahip olduğu 24.7 ppm değeri ise diaminohalojenür boranlara ait literatür değerleri ile uyum göstermektedir (Chaitanya vd., 1984, Weber vd., 2001, Segawa vd., 2006 ). Bileşik 5 ve 6'nın spektrumları arasındaki göze çarpan en büyük fark pik şiddetidir. Bunun sebebi Bileşik 6'nın örnek derişiminin daha düşük olmasıdır.

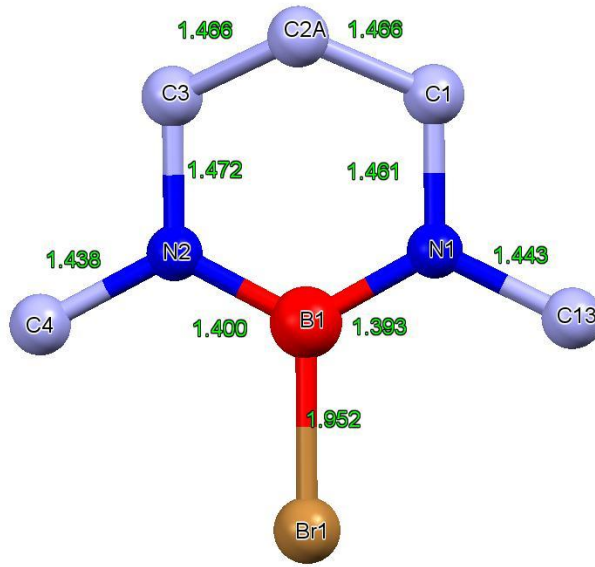
#### 4.2.2.4. Bileşik 6'nın X-Ray Analizi



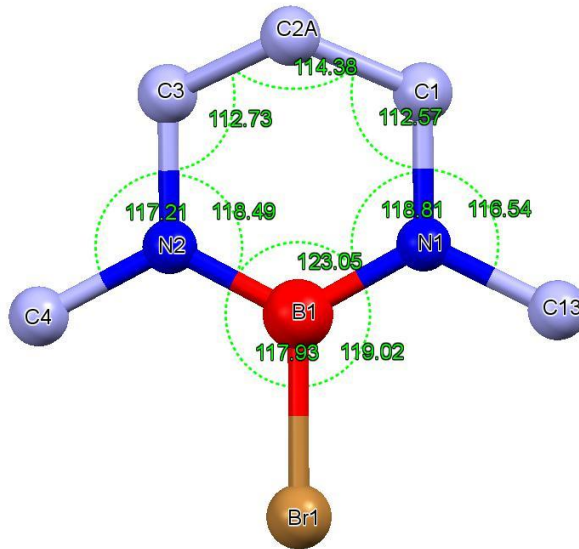
Şekil 4.39. Bileşik 6'nın ORTEP diyagramı.

Yapı tek kristal X ışınları kırınım yöntemi ile karakterize edilmiş ve ORTEP diyagramında diazaborinan yapısında olduğu görülmüştür. Molekülün yapısı NMR verileri ile uyumludur.

Bileşik 6'aaıt bağ uzunlukları Şekil 5.40 'da gösterilmiştir. Bileşiğe ait temel gövdeyi oluşturan borinan halkası içindeki bor ve azot atomları (**B1-N1**) ve (**B1-N2**) arasındaki bağ uzunlukları 1.400 Å ve 1.393 Å 'dur. Bu değer literatürdeki benzer yapıli bileşikler ile uyum göstermektedir (1.396 Å, 1.399 Å, Carey vd., 2003). Buda azot ve bor atomları arasındaki  $\pi$  etkileşimin delokalize halde olduğunu gösterir. Halka içi karbon ve azot bağ uzunlukları (**C3-N2**) 1.472 Å (**C1-N1**) 1.461 Å, aynı literatür ile uyum gösterir (1.475 Å, 1.480 Å, Carey vd., 2003). Yapıda bulunan karbonlar arası bağ uzunluğu (**C3-C2A**) ve (**C1-C2A**) 1.466 Å değerindedir.



Şekil 4.40. Bileşik 6'ya ait sadeleştirilmiş bağ uzunlukları diyagramı.

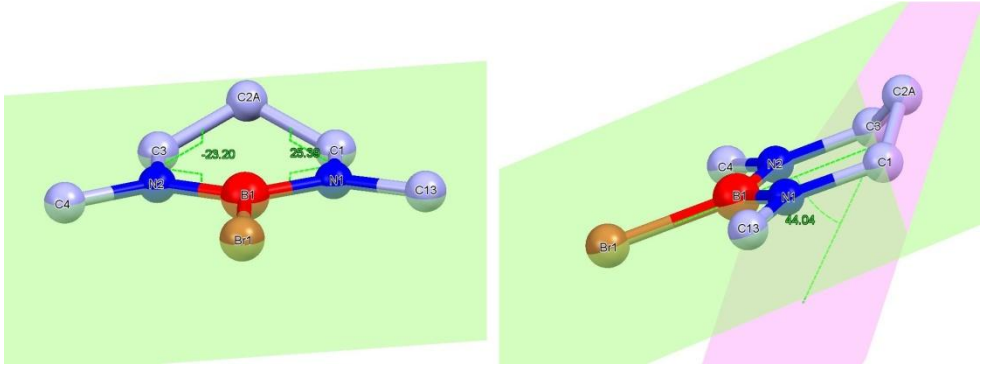


Şekil 4.41. Bileşik 6'ya ait sadeleştirilmiş bağ açıları diyagramı.

Şekil 4.41'de görüldüğü gibi diazaborinan gövdesindeki tüm iç açılar (**B1-N2-C3**118.49°, **N2-C3-C2A**112.73 °, **C3-C2A-C1**114.38°, **C2A-C1-N1**112.57°, **C1-N1-B1**118.81°, **N1-B1-N2**123.05°) yaklaşık 115°-120° arasındadır. Düzlemsel olan benzende bu açılarının hepsi 120°'dir.  $sp^3$  hibriti yapmış karbon atomlarında ortalama 115° ve  $sp^2$  hibriti yapan azot ve borlarda yaklaşık 120°'lik bağ açıları ile gövdede bor ve azotlardan oluşan kısmın neredeyse düzlemsel karbonlardan oluşan kısmın ise düzlemden sapmış olduğu görülmektedir.

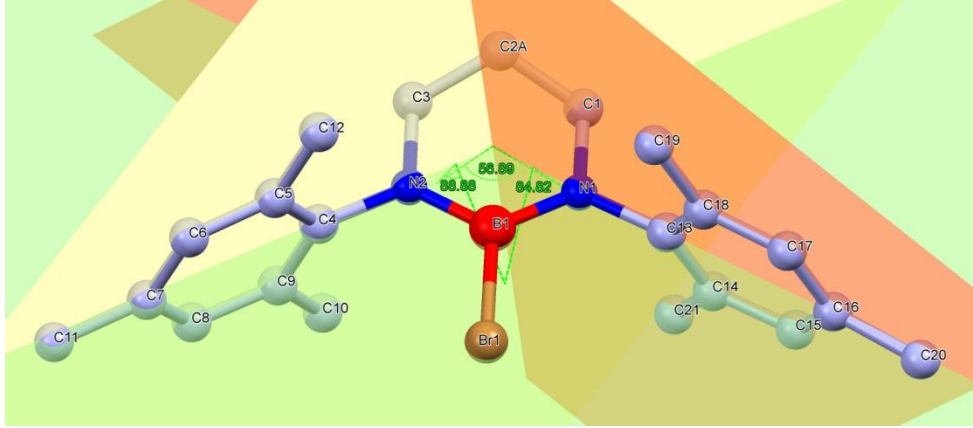
Şekil 4.42'de diazaborinan gövdesine ait torsiyon açıları görülmektedir. Aynı zamanda bu şekilde altı gövde atomunu kapsayan bir ideal düzlem yaratılmış ve atomların ideal düzleme göre buldukları konumlar görsel olarak ifade edilmiştir.

En önemli torsiyon açıları **B1-N2-C3-C2A** (23.20°) ve **B1-N1-C1-C2A**(25.30°) atom grupları arasında olmuş ve bu torsiyon C2A karbon atomunun ideal düzlemin üstüne konumlanmasına sebep olmuştur. Üç karbon atomundan geçirilen bir düzlem ideal gövde düzlemi ile kesiştirildiğinde düzlemler arası açı 44.04° ölçülmüştür.



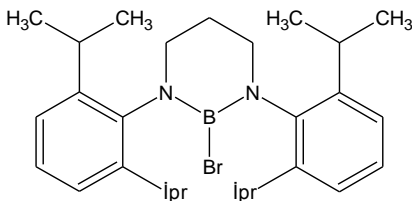
Şekil 4.42. Bileşik 6'ya ait torsiyon açıları.

Duril gruplarının içinde olduğu her bir durile ait iki düzlem ve ideal gövde düzlemi karşılaştırıldığında duril gruplarının borinan gövdesine ait düzleme yaklaşık 90 açı ile durduğu ve bu iki düzlemin birbiri ile yaklaşık 60 derecelik bir açıyla kesiştiği şekil 5.43'de görülmektedir.



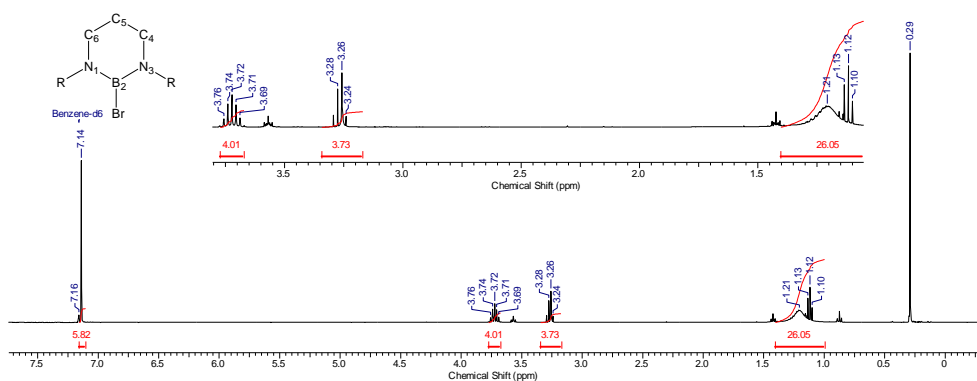
Şekil 4.43. Bileşik 6'da diborinan gövdesi ve süstitüent gruplara ait düzlemler.

### 4.2.3. N,N'-Bis(2,6-diizopropilfenil)- 3-bromo-1,3,2-diazaborinan 7



Şekil 4.44. Bileşik 7'nin yapısı.

#### 4.2.3.1. Bileşik 7'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.45. Bileşik 7'nin oda sıcaklığında  $\text{C}_6\text{D}_6$  içerisindeki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

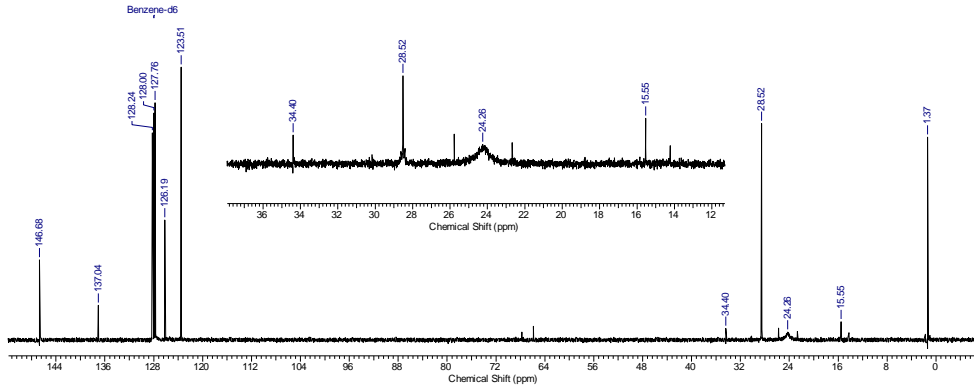
Bileşik 7 için alifatik alanda beklendiği şekilde dört pik gözlenmiştir. Bunlardan ilki en yüksek alanda gelen 1.12 ppm değerindeki 5 numaralı karbona ait piktir. Bu pik komşu karbon atomlarında bulunan dört hidrojen atomundan dolayı beşe yarılmıştır ve pik alanı izopropil metil pikleri ile çakışmakla birlikte öngörüldüğü şekilde iki protona karşılık gelmektedir. Tepe noktası 1.21 ppm değerinde ve 24 protonluk alana sahip 1.00-1.40 ppm arasında gelen yayvan singlet pik azot atomuna bağlı aromatik halkanın üzerinde iki ve altı pozisyonlarında bulunan izopropil gruplarının metillerine aittir. Yapıdaki rotasyon engeli bu singlet pikin yaklaşık 0.50 ppm'lik bir alana yayılmasına sebep olmuştur. 3.26 ppm değerindeki pik borinan halkası üzerindeki 4 ve 6 numaralı karbon atomları üzerinde bulunan ikişer protona aittir. Yapının simetrik olması bu piklerin eşdeğer gelmesine ve pik alanının toplam dört hidrojen atomuna eşdeğer çıkmasına sebep olmuştur. Alifatik alanda gelen son pik 3.72 ppm'de görülen aromatik halkaya

bağlızopropilgruplarının –CH pikidir. Pikin ziptet yarılmış olması ve pik alanının 4 hidrojen atomuna karşılık gelmeside bu pikin izopropil –CH piki olduğunu doğrulamaktadır.

Spektrumda aromatik alanda gelen tek pik 7.14 ppm değerindeki yayvan singlet piktir. Pik alanı altı hidrojen atomuna karşılık gelir ve yapıdaki tüm aromatik halka üzerindeki meta ve para pozisyonundaki hidrojen atomlarının sayısını karşılamaktadır.

Bileşik 7 ve çıkış bileşiği olan 1,3-diaminopropan bileşiğine ait NMR değerleri kıyaslandığında spektrum değerleri tam uyum içindedir.

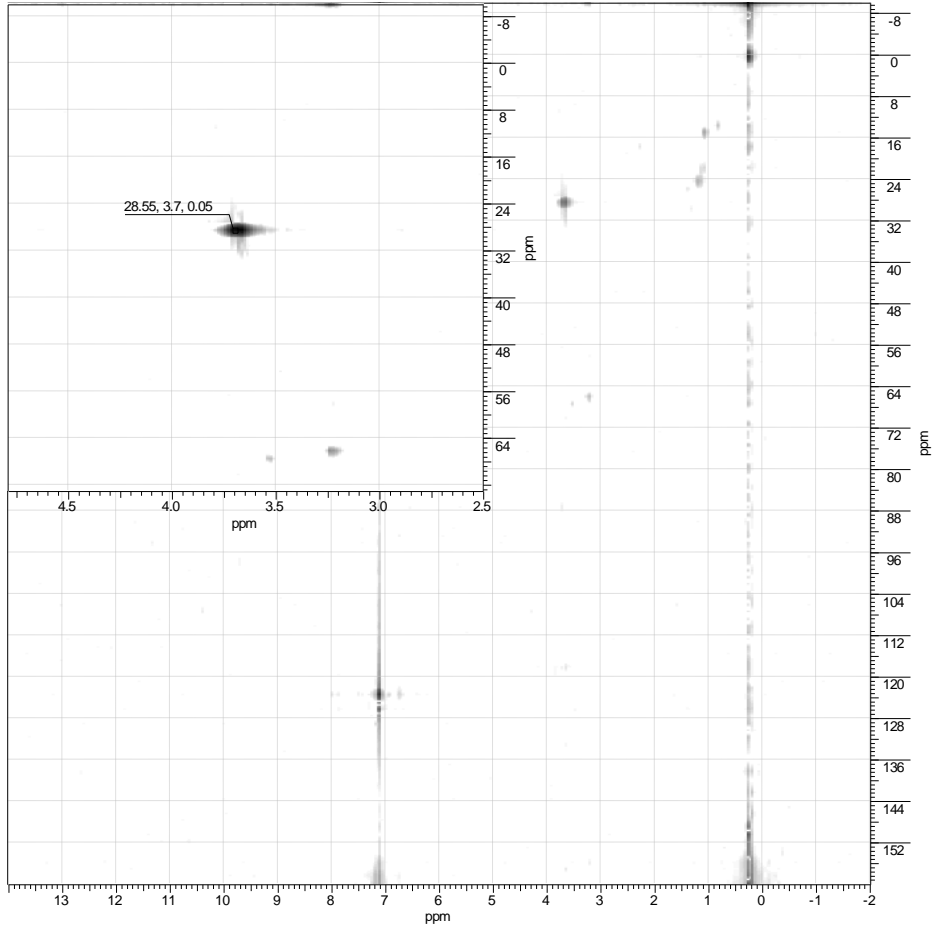
#### 4.2.3.2. Bileşik 7'nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.46. Bileşik 7'nin oda sıcaklığında  $\text{C}_6\text{D}_6$  içerisindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 7'ye ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda alifatik alanda yine dört pik beklenmektedir. Ancak bu piklerden bazıları yapıdaki rotasyon engeli ve hacimli gruplardan dolayı zayıf ve bant halinde gelmiştir. 15.6 ppm'de gelen pik borinan halkasındaki 5 numaralı karbona ait piktir. Bu değer deneysel çalışmalar kısmında verilen çıkış maddesine ait değer ile uyum göstermektedir. Ancak pik keskin değil kısa ve yayvan gelmiştir. 24.3 ppm değerinde gelen pik ise tam bir bant halinde gelmiştir. Bu pik aromatik halkaya bağlı izopropil gruplarının metillerine ait piktir ve değeri literatür ile uyum göstermektedir (Segawa vd., 2006). 28.5 ppm'de gelen pik keskin bir piktir ve izopropil gruplarının ait –CH karbonlarına aittir. Bu durum alınan HMQC-NMR spektrumu ile de doğrulanmıştır.



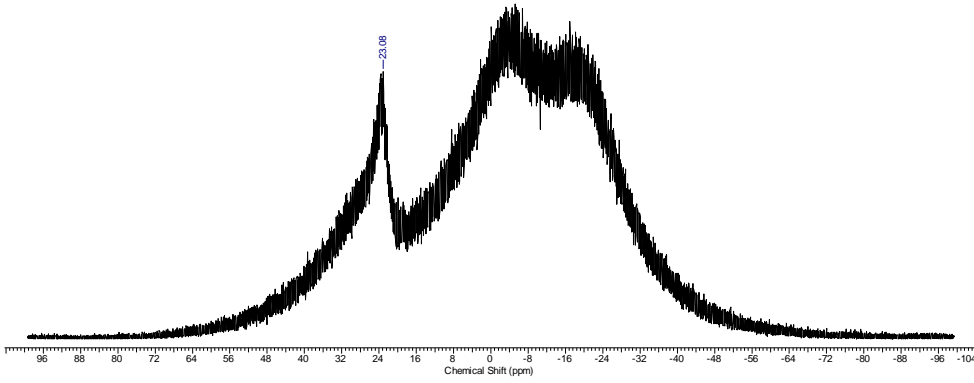


Şekil 4.47. Bileşik **7**'nin oda sıcaklığında  $C_6D_6$  içerisindeki HMQC-NMR spektrumu.

Alifatik alanda gelen son pik 34.40 ppm değerindeki azot atomuna komşu 4 ve 6 numaralı karbon atomlarına ait piktir. Elektronegatif atoma komşu olmalarından dolayı pik diğer alifatik piklere göre daha yüksek alanda çıkmıştır. Bu pike ait değer hem çıkış maddesi hemde literatür ile uyum göstermektedir (Shaw vd., 1994).

123.5, 126.2 ve 137.0 ppm değerinde gelen üç pik fenil yapısındaki p-, m- ve o-gruplarına aittir. Azot atomuna bağlı karbon atomu daha düşük alanda 146.7 ppm değerinde görülmektedir. Bu değerler hem çıkış maddesi hemde literatür ile uyum göstermektedir (Gauvin vd., 2009).

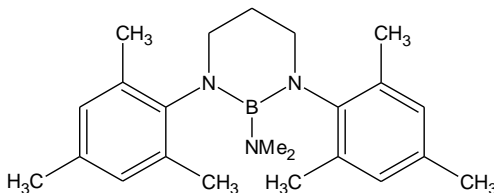
#### 4.2.3.3. Bileşik 7 'nin $^{11}\text{B}$ NMR spektrumu



Şekil 4.48. Bileşik 7'in oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.

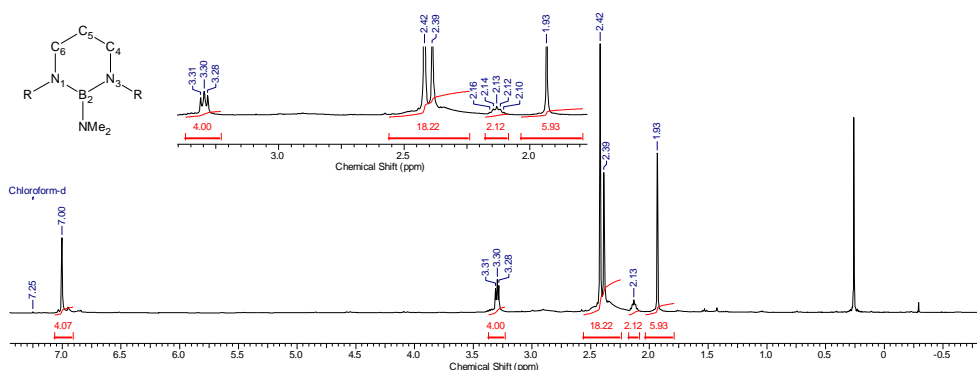
Bileşik 7'ye  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda 23.08 ppm'de tek bir pik görülür. Yapının simetrik ve tek bor atomuna sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda tek pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. Pikin sahip olduğu 24.65 ppm değeri ise diaminohalojenür boranlara ait literatür değerleri ile uyum göstermektedir (Chaitanya vd., 1984, Weber vd., 2001, Segawa vd., 2006 ). Bu değer bileşik 5 ve 6 ile de uyumlu ve seriyi doğrular değerinde bir piktir.

#### 4.2.4. N,N'-Bis(2,4,6-trimetilfenil)- 3-dimetilamino-1,3,2-diazaborinan 8



Şekil 4.49. Bileşik 8'in yapısı.

##### 4.2.4.1. Bileşik 8'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 4.50. Bileşik 8'in oda sıcaklığında CDCl<sub>3</sub> içerisindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

Bileşik 8 için alifatik alanda beş pik görülmektedir. Bunlardan ilki en yüksek alanda gelen 1.93 ppm'de görülen dimetilamin grubuna ait metil pikleridir. 6 hidrojen atomunu karşılar bir pik alanına sahip singlet pik spektrumda bileşik 8'in bileşik 6 ile arasındaki farkı gösteren piktir. Bileşik 6'da bulunan brom atomu yerine bu yapıda bulunan dimetilamine ait pik yapıda sübstitüent değişiminin en büyük kanıtıdır.

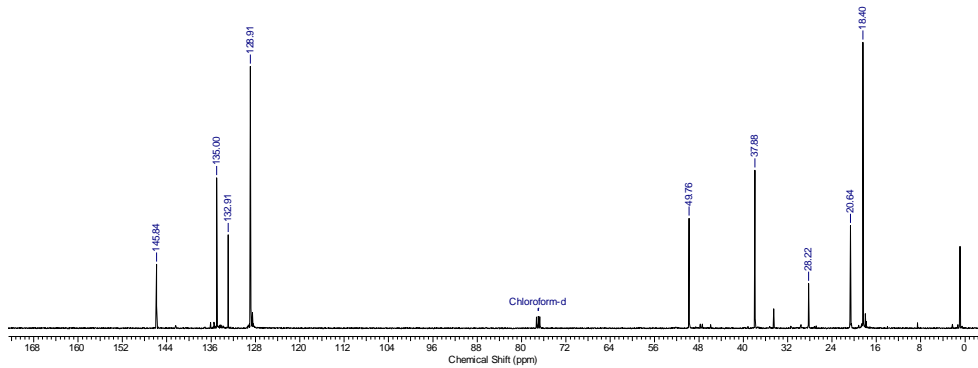
2.13 ppm değerindeki pik 5 numaralı karbone aittir. Bu pik komşu karbon atomlarında bulunan dört hidrojen atomundan dolayı quintet yarılmıştır ve pik alanı öngörüldüğü şekilde iki protona karşılık gelmektedir. 2.39 ppm değerinde ve altı protonluk alana sahip singlet pik azot atomuna bağlı aromatik halkanın üzerinde bulunan para pozisyonundaki metil gruplarına aittir. 2.42 ppm değerinde ve oniki protonluk alana sahip singlet pik ise aynı halkadaki orto pozisyonundaki metil gruplarına aittir. Alifatik alanda gelen 3.30 ppm değerindeki

pikborinanhalkası üzerindeki 4 ve 6 numaralı karbon atomları üzerinde bulunan ikişer protona aittir. Yapının simetrik olması bu piklerin eşdeğer gelmesine ve pik alanının toplam dört hidrojen atomuna eşdeğer çıkmasına sebep olmuştur.

Spektrumda aromatik alanda gelen tek pik 7.00 ppm değerindeki singlet piktir. Pik alanı dört hidrojen atomuna karşılık gelir ve yapıdaki tüm aromatik halka üzerindeki meta pozisyonundaki hidrojen atomlarının sayısını karşılamaktadır.

Bileşik **8** ve **6**'nın değerleri kıyaslandığında taşıdığı süstitüent farkından kaynaklanan farklılıklar dışında spektrum değerleri tam uyum içindedir. Kayma değerlerindeki yaklaşık 0.2 ppm'lik fark ise bileşik **6**'nın  $C_6D_6$  bileşik **8**'in ise  $CDCl_3$  içerisinde çözülmüş olmasından kaynaklanmaktadır.

#### 4.2.4.2. Bileşik **8**'nin $^{13}C$ -NMR spektrumu



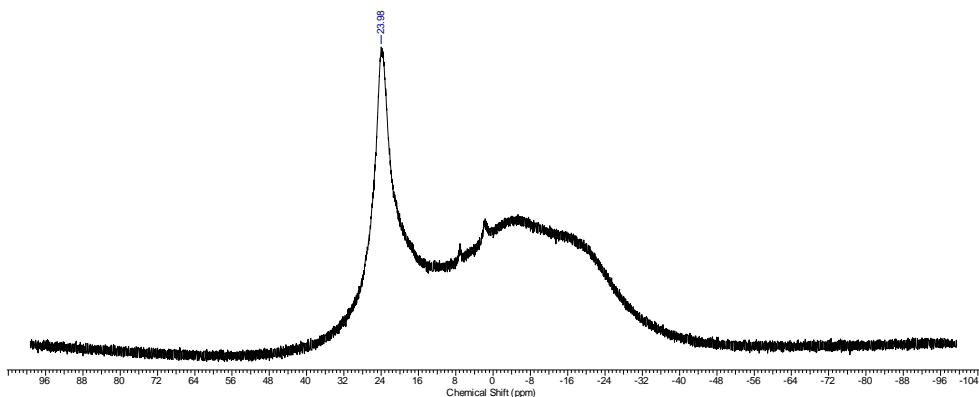
Şekil 4.51. Bileşik **8**'in oda sıcaklığında  $CDCl_3$  içerisindeki  $^{13}C$ -NMR spektrumu.

Bileşik **8** ait  $^{13}C$ -NMR spektrumunda alifatik alanda yine dört pik görülmektedir. Bu piklerden 18.4 ppm'de gelen gelen borinan halkasındaki 5 numaralı karbona ait piktir. Bu değer deneysel çalışmalar kısmında verilen çıkış maddesine ait değer ile uyum göstermektedir. 20.6 ve 28.2 ppm değerinde gelen iki pik aromatik halkaya bağlı metil gruplarına ait piktir ve değeri literatür ile uyum göstermektedir (Türkmen vd., 2006). 37.9 ppm'de gelen pik halkaya süstitüe dimetilamin grubundaki karbon atomlarına aittir. Sahip olduğu değer çıkış bileşiği olan dimetilaminodibromboran ile de uyum göstermektedir. Alifatik alanda gelen son pik 49.8 ppm değerindeki pik azot atomuna komşu 4 ve 6 numaralı karbon atomlarına ait piktir. Elektronegatif atoma komşuolmalarından dolayı pik diğer alifatik piklere göre daha yüksek alanda çıkmıştır. Bu pike ait değer

hemçıkışmaddesi, hem bileşik **6** hemde literatür ile uyum göstermektedir (Shaw vd., 1994).

128.9, 132.9 ve 135.0 ppm değerinde gelen üç pik fenil yapısındaki p-, m- ve o-gruplarına aittir. Azot atomuna bağlı karbon atomu daha düşük alanda 145.8 ppm değerinde görülmektedir. Bu değerler hem çıkış maddesi hem bileşik **6** hemde literatür ile uyum göstermektedir (Gauvin vd., 2009).

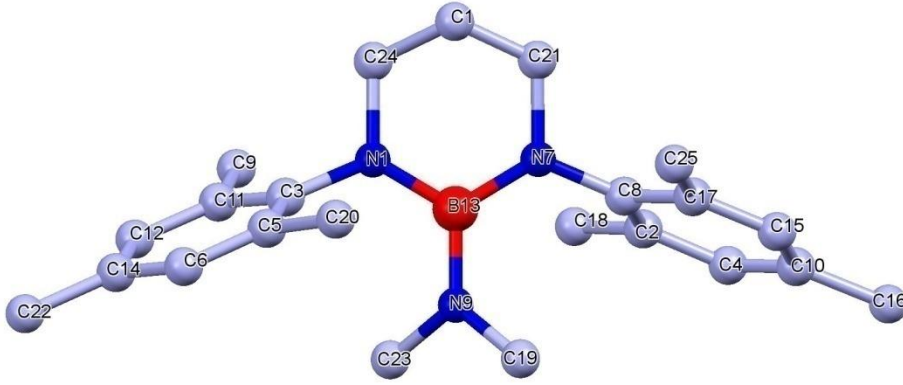
#### 4.2.4.3. Bileşik **8**'in $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.52. Bileşik **8**'in oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.

Bileşik **8** ait  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda 24.0 ppm'de tek bir pik görülür. Yapının simetrik ve tek bor atomuna sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda tek pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. Pikin sahip olduğu 24.0 ppm değeri ise diaminohalojenür boranlara ait literatür değerleri ile uyum göstermektedir (Chaitanya vd., 1984, Weber vd., 2001, Segawa vd., 2006).

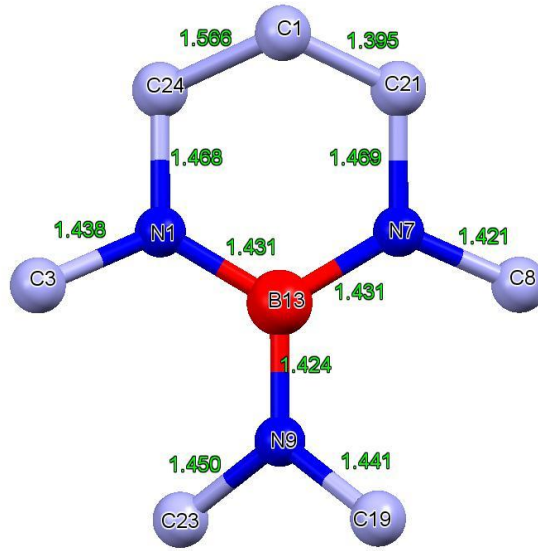
#### 4.2.4.4. Bileşik 8'in X-Ray Analizi



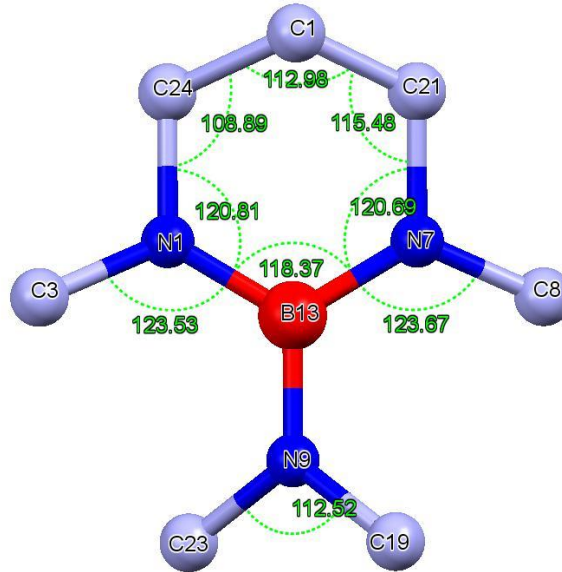
Şekil 4.53. Bileşik 8'in ORTEP diyagramı.

Yapı tek kristal X ışınları kırınım yöntemi ile karakterize edilmiş ve ORTEP diyagramında diazaborinan yapısında olduğu görülmüştür. Molekülün yapısı NMR verileri ile uyumludur.

Bileşik 8'e ait bağ uzunlukları Şekil 4.54'de gösterilmiştir. Bileşiğe ait temel gövdeyi oluşturan borinan halkası içindeki bor ve azot atomları (**B13-N1**)(**B13-N7**) arasındaki bağ uzunlukları 1.431 Å'dur. Bu değer literatürdeki benzer yapıli bileşikler ile uyum göstermektedir (1.396 Å, 1.399 Å, Carey vd., 2003). Dimetilamin azot atomu ve bor atomu arası bağ uzunlukları (**B13-N9**) 1.424 Å halka içi bağ uzunlukları ile hemen hemen aynıdır. Buda tüm azot ve bor atomları arasındaki  $\pi$  etkileşimin delokalize halde olduğunu gösterir. Halka içi karbon ve azot bağ uzunlukları (**C24-N1**) 1.468 Å (**C21 - N7**) 1.469 Å, aynı literatür ile uyum gösterir (1.475 Å, 1.480 Å, Carey vd., 2003). Yapıda bulunan karbonlar arası bağ uzunluğu (**C24-C1**) 1.566 Å, (**C21-C1**) 1.395 Å, değerindedir. Bağ uzunlukları arası farkın torsiyon kaynaklı olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.54. Bileşik **8**'e ait sadeleştirilmiş bağ uzunlukları diyagramı.

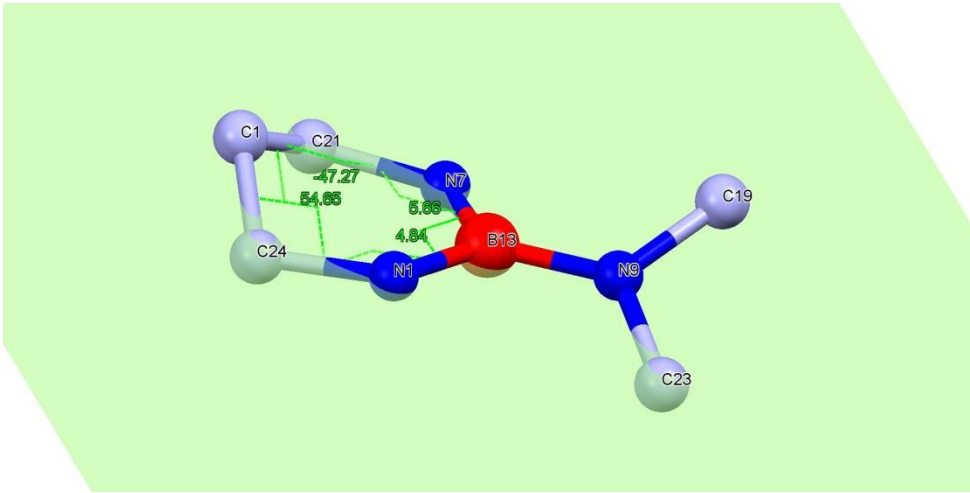


Şekil 4.55. Bileşik **8**'e ait sadeleştirilmiş bağ açıları diyagramı.

Şekil 4.55'de görüldüğü gibi diazaborinan gövdesindeki tüm iç açılar (**B13-N1-C24** 120.81°, **N1-C24-C1** 108.89°, **C24-C1-C21** 112.96°, **C1-C21-N7** 115.48°, **C21-N7-B13** 120.69°, **N7-B13-N1** 118.37°) yaklaşık 108°-120° arasındadır. Düzlemsel olan benzende bu açılarının hepsi 120°'dir.  $sp^3$  hibriti yapmış karbon atomlarında ortalama 115° ve  $sp^2$  hibriti yapan azot ve borlarda yaklaşık 120°'lik bağ açıları ile gövdede bor ve azotlardan oluşan kısmın neredeyse düzlemsel karbonlardan oluşan kısmın ise düzlemden sapmış olduğu görülmektedir.

Şekil 4.56'da diazaborinan gövdesine ait torsiyon açıları görülmektedir. Aynı zamanda bu şekilde altı gövde atomunu kapsayan bir ideal düzlem yaratılmış ve atomların ideal düzleme göre buldukları konumlar görsel olarak ifade edilmiştir.

En büyük torsiyon açıları **N1-C24-C1-C21** (54.65°) ve **N7-C21-C1-C24** (47.27°) atom grupları arasında olmuş ve bu torsiyon karbon atomlarının ideal düzlemin altına ve üstüne konumlanmasına sebep olmuştur.

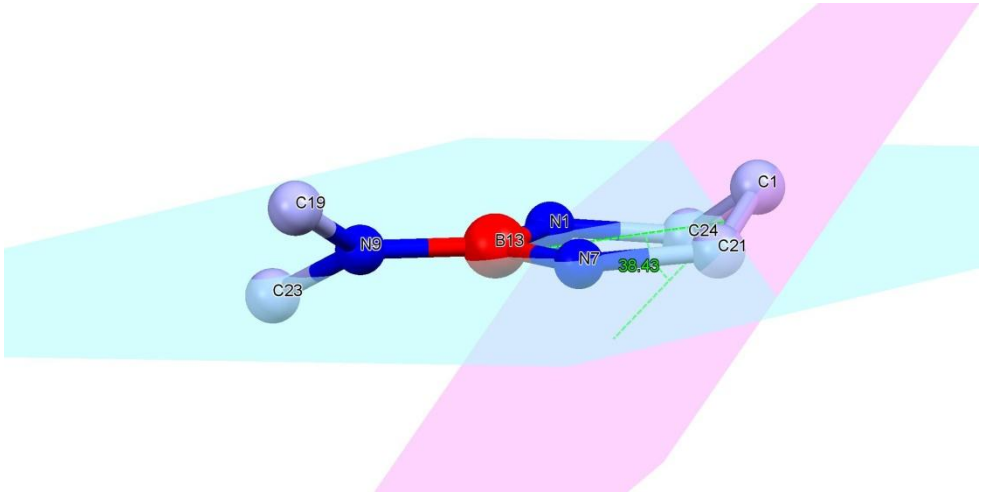


Şekil 4.56. Bileşik 8'e ait torsiyon açıları.

Torsiyonların sebep olduğu bozukluk Şekil 4.57'de halkayı oluşturan tüm atomlardan oluşan ideal düzlem ve sadece karbon atomlarının oluşturduğu bir düzlem yaratılıp bu düzlemler kesiştirilerek (**B1-N1-C24-C1-C21-N7** ve **C24-C1-C21**), yapı konformasyonu hakkında görsel bir veri oluşturulmaya çalışılmıştır. Elde edilen görselde yapının siklohegzandakine benzer bir sandalye kayık konformasyonuna yakın olduğu görülmektedir. Karbonlardan oluşan kısım

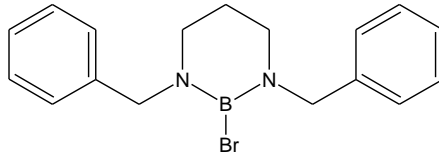


düzlemin üstüne doğru kaymış ancak bor ve azotlar  $sp^2$  hibritleşmesi yaptığı için düzlemde kalmayı tercih etmiştir.



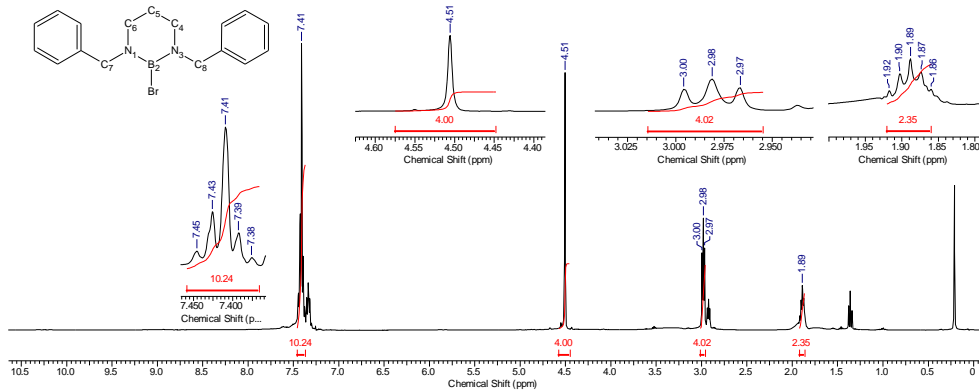
Şekil 4.57. Bileşik 8'de torsiyon kaynaklı oluşan üç atomluk düzlemlerden bazıları.

#### 4.2.5. N,N'- bis (benzil)- 3-bromo-1,3,2-diazaborinan 9



Şekil 4.58. Bileşik 9'un yapısı.

##### 4.2.5.1. Bileşik 9'un <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 4.59. Bileşik 9'un oda sıcaklığında CDCl<sub>3</sub> içerisindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

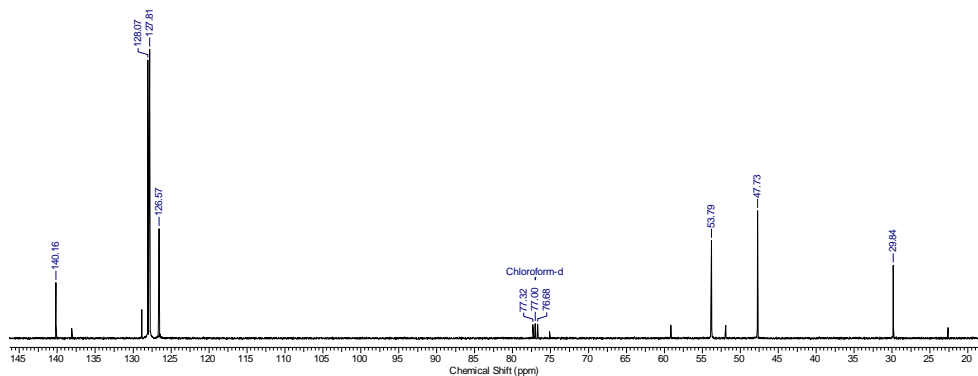
Bileşik 9 için alifatik alanda 3 pik görülmektedir. Bunlardan ilki 1.89 ppm değerindeki pik 5 numaralı karbona ait piktir. Bu pik komşu karbon atomlarında bulunan dört hidrojen atomundan dolayı quintet olarak ortaya çıkmış ve pik alanı öngörüldüğü şekilde iki protona karşılık gelmektedir. Alifatik alanda gelen 2.98 ppm değerindeki pik borinan halkası üzerindeki 4 ve 6 numaralı karbon atomları üzerinde bulunan ikişer protona aittir. Yapının simetrik olması bu piklerin eşdeğer gelmesine ve pik alanının toplam dört hidrojen atomuna eşdeğer çıkmasına sebep olmuştur.

Serideki diğer dört bileşikten farklı olarak bu bileşikte süstitüent grup alifatik yapıdır. Aromatik halka azota direk bağlı değildir ve arada bir metin grubu (C<sub>7</sub> ve C<sub>8</sub>) bulunmaktadır. Ancak bu grup hem fenil halkası taşıması hemde azot atomuna bağlı olmasından dolayı diğer alifatik gruplara göre daha düşük bir alanda pik vermektedir. Pik değeri 4.11 olduğu için C<sub>7</sub> ve C<sub>8</sub> üzerinde bulunan

hidrojenler tek bir pik olarak görülmektedir ve 4 protonluk pik alanında bu görüşü doğrulamaktadır.

Spektrumda aromatik alanda gelen tek pik 7.41 ppm değerindeki multipler piktir. Pik alanı 10 hidrojen atomuna karşılık gelir ve yapıdaki tüm aromatik halka üzerindeki hidrojen atomlarının sayısını karşılamaktadır.

#### 4.2.5.2. Bileşik 9'un $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



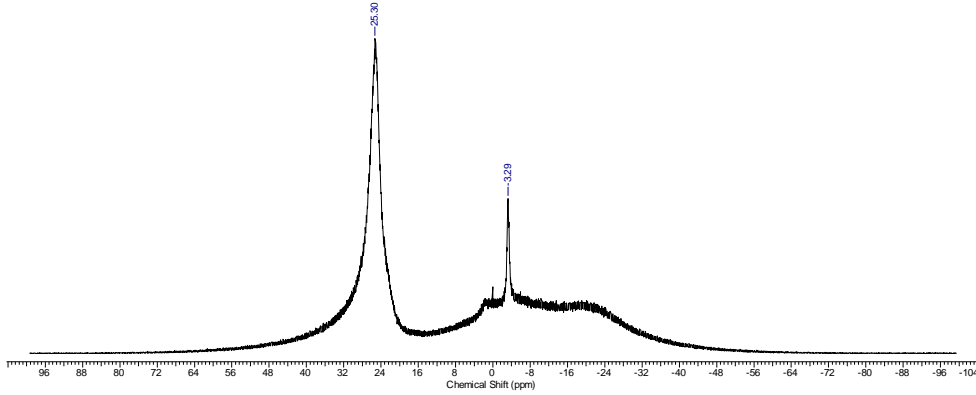
Şekil 4.60. Bileşik 9'un oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 9'a ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda alifatik alanda  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda olduğu gibi yine üç pik görülmektedir. Bu piklerden 29.9 ppm'de gelen pik borinan halkasındaki 5 numaralı karbona ait piktir. Bu değer deneysel çalışmalar kısmında verilen çıkış maddesine ait değer ile uyum göstermektedir. 47.7 ppm değerindeki pik azot atomuna komşu 4 ve 6 numaralı karbon atomlarına ait piktir. Elektronegatif atoma komşu olmalarından dolayı pik 5 numaralı karbon atomuna göre daha yüksek alanda çıkmıştır. Bu pike ait değer hem çıkış maddesi, hem bileşik 5, 6, 7 ve 8 ile hemde literatür ile uyum göstermektedir (Shaw vd., 1994).

Benzer yapıdaki diğer dört bileşikten farklı olarak bu bileşikte süstitüent grup alifatik yapılıdır. Aromatik halka azota direk bağlı değildir ve arada bir metin grubu ( $\text{C}_7$  ve  $\text{C}_8$ ) bulunmaktadır. Ancak bu grup hem fenil halkası taşıması hemde azot atomuna bağlı olmasından dolayı diğer alifatik gruplara göre daha düşük bir alanda pik vermektedir. Pik değeri 53.8'dir, yapı simetrik ve çevreleri eşdeğer olduğu için  $\text{C}_7$  ve  $\text{C}_8$  karbon atomları tek bir pik olarak görülmektedir.

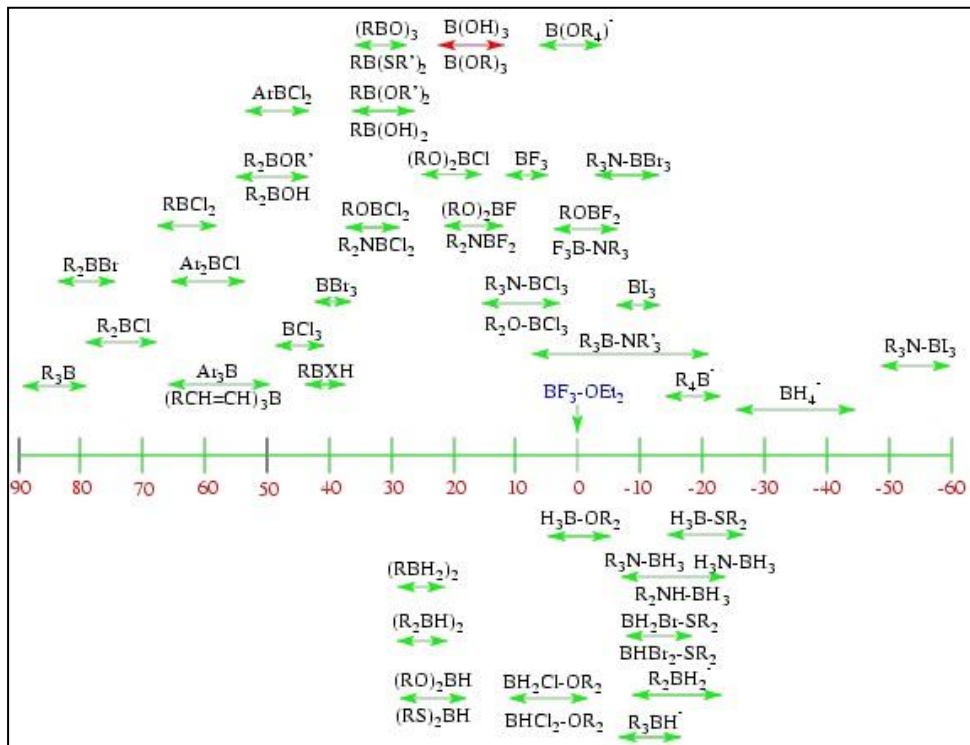
126.6, 127.8 ve 128.1 ppm değerinde gelen üç pik fenil yapısındaki p-, m- ve o-gruplarına aittir. Azot atomuna bağlı karbon atomu daha düşük alanda 145.8 ppm değerinde görülmektedir. Bu değerler hem çıkış maddesi hem serideki diğer bileşikler hemde literatür ile uyum göstermektedir (Gauvin vd., 2009).

#### 4.2.5.3. Bileşik 9'un $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu



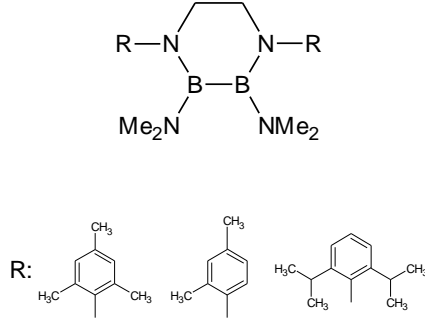
Şekil 4.61. Bileşik 9'un oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 9'a ait  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda 25.3 ppm'de tek bir pik görülür. Yapının simetrik ve tek bor atomuna sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda tek pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. Pikin sahip olduğu 25.3 ppm değeri ise diaminohalojenür boranlara ait literatür değerleri ile uyum göstermektedir (Chaitanya vd., 1984, Weber vd., 2001, Segawa vd., 2006). Spektrumda görülen 3.29 ppm değerindeki pik ise reaksiyonun çıkış bileşiği olan trimetilamonyum bortribromür'den ( $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{BBr}_3^-$ ) kaynaklanmaktadır. Aşağıdaki çizelge incelendiğinde tetrakoordine trifloro, trikloro ve tribromoboran yapılarının genellikle -10 ve 10 ppm aralığında pik verdiği açıkça görülmektedir (<http://www.chemistry.sdsu.edu/research/BNMR/>). Çizelgeye kaynak olan makaleler incelendiğinde benzer değere sahip çalışmaların mevcut olduğu görülmektedir.  $\text{BCl}_3\text{NMe}_3$  -5.1 ppm,  $\text{BCl}_3\text{Py}$  +8.0 ppm (Gates vd., 1965),  $\text{BBr}_3\text{NMe}_3$  -4.5 ppm,  $\text{BCl}_3\text{PMe}_3$  +2.8 ppm (Young vd., 1966),  $\text{BF}_3\text{N}(\text{CH}_3)_3$  + 0.6 ppm (Nöth vd., 1966),  $\text{BCl}_3\text{OEt}_2$  + 10.5 ppm (Onak vd., 1959) ilgili çalışmalarda  $^{11}\text{B}$ -NMR değerlerinden bazılarıdır.

Çizelge 4.1.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 'ye göre göreceli  $^{11}\text{B}$ -NMR kayma değerleri.

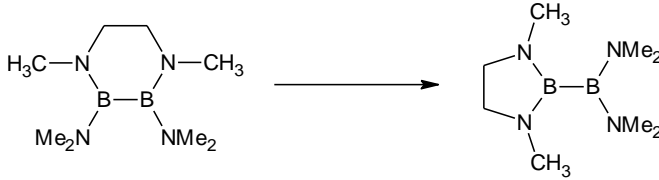
### 4.3. Diazadiborinan (4) Bileşiklerinin Sentezi

Tez kapsamında sentezlenen üçüncü grup bileşikler diazadiborinan halkalarıdır. Bunlar halkada iki bor atomu ve bor atomlarına bağlı iki azot atomu içeren 6 üyeli heterohalkalı bileşiklerdir.



Şekil 4.62. Diazadiborinan türevleri.

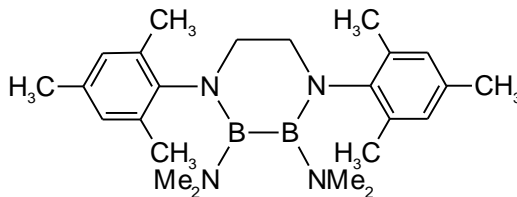
Diazadiborinan gövdesine dair önceden yapılmış çalışmalar incelendiğinde yapının oldukça kararsız olduğu tespit edilmiştir. Diazadiborinanın sentezlendiği NMR çalışmaları ile kanıtlanmış olsada, gövdenin kısa sürede molekül içi amin göçü ile beş üyeli diazaborol türevlerine dönüştüğü tespit edilmiştir (Loderer vd., 1994).



Şekil 4.63. Diazadiborinanda molekül içi amin göçü.

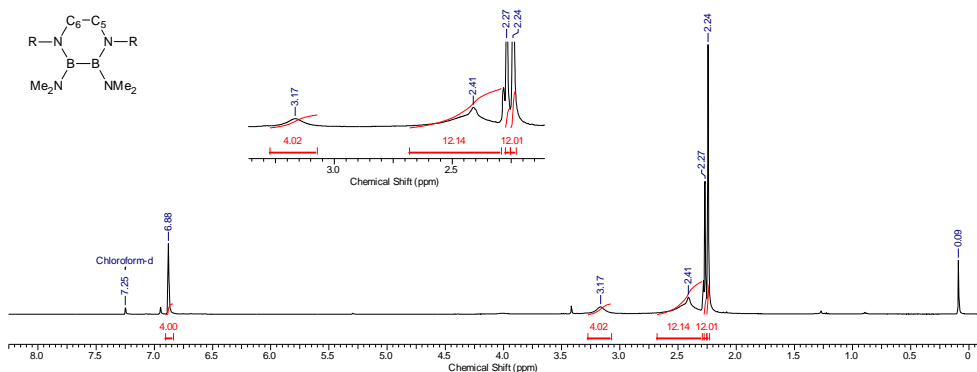
Bu yüzden diazadiborinan yapılarına dair X-Ray verisine rastlanmamaktadır. Tez kapsamında yapılan çalışmalarla azot atomuna bağlı hacimli aromatik süstitüentler kullanılarak gövde kararlı hale getirilmiş ve 5 farklı süstitüent grup içeren türevi sentezlenmiştir. İzole edilen diazadiborinan yapıların her biri NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Stabil kristal elde edilen iki diazadiborinan gövdesinde ise ilk kez X-Ray spektroskopisi kullanılarak yapıları aydınlatılmıştır.

### 4.3.1. N,N'- bis (2,4,6-trimetilfenil)-1,4,2,3-diazadiborinan 10



Şekil 4.64. Bileşik 10'un yapısı .

#### 4.3.1.1. Bileşik 10'un <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



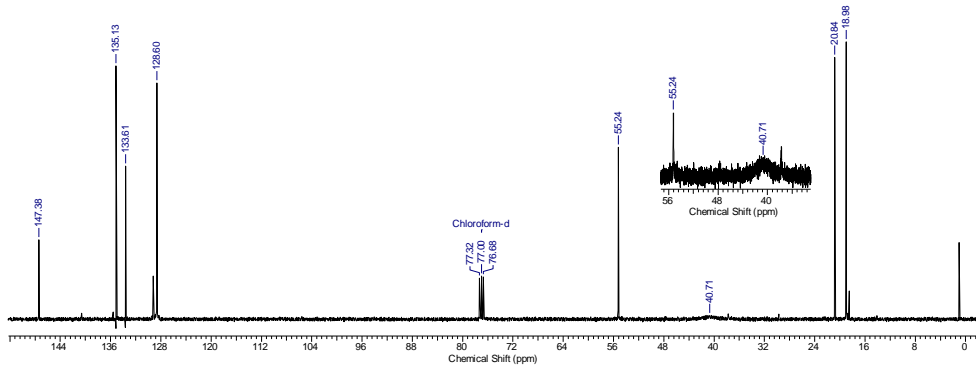
Şekil 4.65. Bileşik 10'un oda sıcaklığında CDCl<sub>3</sub> içerisindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

Bileşik 10 için alifatik alanda dört pik görülmektedir. 2.24 ve 2.27 ppm değerinde gelen pikler azota süstitüe mezitil gruplarının metil protonlarına aittir. Pik alanları kıyaslandığında 2.24 ppm'deki pik oniki, 2.27 ppm'de gelen pik ise altı protona karşılık geldiği için, 2.24 ppm'de ki pikin orto metil gruplarına 2.27 ppm'deki pikin ise para metil gruplarına ait olduğunu söylemek mümkündür. Azota süstitüe mezitil gruplarının hacimli gruplar olması yine bu yapıdaki dimetil amin grupları üzerinde rotasyon engeli oluşmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden 2.41 ppm'de gelen dimetilamin gruplarına ait pik tepe noktası 2.41 ppm olan ve 2.25–2.65 ppm aralığına yayılmış bant halinde bir pik vermiştir. Oniki protonluk pik alanı yapıdaki toplam dimetilamin protonunu karşılamaktadır. Alifatik alandaki son pik 3.17 ppm'de gelen ve dört protonluk alana sahiptir. Bu pik 5 ve 6 numaralı karbon atomları üzerindeki protonlara ait piktir. Her bir karbon atomunun iki hidrojen atomuna sahip olmasından dolayı bu karbon atomları üzerindeki protonların triplet yarılmaması beklenirken pik bant halinde singlettir. Bu

durum her iki bir karbonun borinan halkasının simetri ekseninin iki tarafında kalmasından ve simetrik atomların birbiri üzerinde yarıma etkisi göstermemesinden kaynaklanmaktadır (Weber vd., 1997, Weber vd., 2001, Weber vd., 2006). Pikteki yayvanlık ise yine rotasyon engelinden kaynaklanan bir yayvanlıktır.

Spektrumda aromatik alanda gelen tek pik 6.88 ppm değerindeki singlet piktir. Pik alanı dört hidrojen atomuna karşılık gelir ve yapıdaki tüm aromatik halka üzerindeki meta pozisyonundaki hidrojen atomlarının sayısını karşılamaktadır.

#### 4.3.1.2. Bileşik 10'un $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



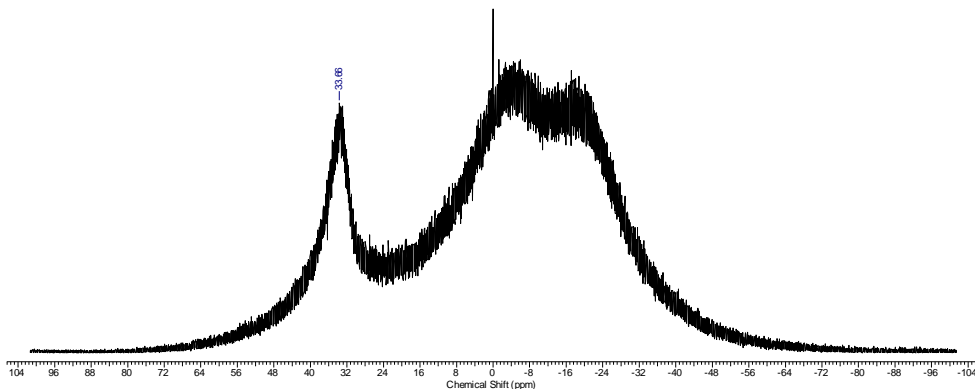
Şekil 4.66. Bileşik 10'un oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 10'a ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda alifatik alanda yine dört pik görülmektedir. Bu piklerden 20.6 ve 28.2 ppm değerinde gelen iki pik aromatik halkaya bağlı metil gruplarına ait piktir ve değeri literatür ile uyum göstermektedir (Hommer H., 1998). 40.7 ppm'de gelen pik halkaya süstitüe dimetilamin grublarındaki karbon atomlarına aittir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda olduğu gibi burada da pik oldukça yayvandır. Alifatik alanda gelen son pik 55.2 ppm değerindeki azot atomuna komşu 5 ve 6 numaralı karbon atomlarına ait piktir. Elektronegatif atoma komşu olmalarından dolayı pik diğer alifatik piklere göre daha yüksek alanda çıkmıştır. Bu pike ait değer diazaborol yapılarında bulunan azota komşu karbon atomları ile kıyaslandığında pik değeri kıyaslanan yapılarla uyum göstermektedir. (Schmid G., 1990, Weber L., 2001, Weber L., 2008).



128.6, 133.6 ve 135.1 ppm değerinde gelen üç pik fenil yapısındaki p-, m- ve o- gruplarına aittir. Azot atomuna bağlı karbon atomu daha düşük alanda 147.4 ppm değerinde görölmektedir. Bu değerler hem mezitil grupları taşıyan bileşik **6** ve **8**, hemde literatür ile uyum göstermektedir (R. M. Gauvin, 2009).

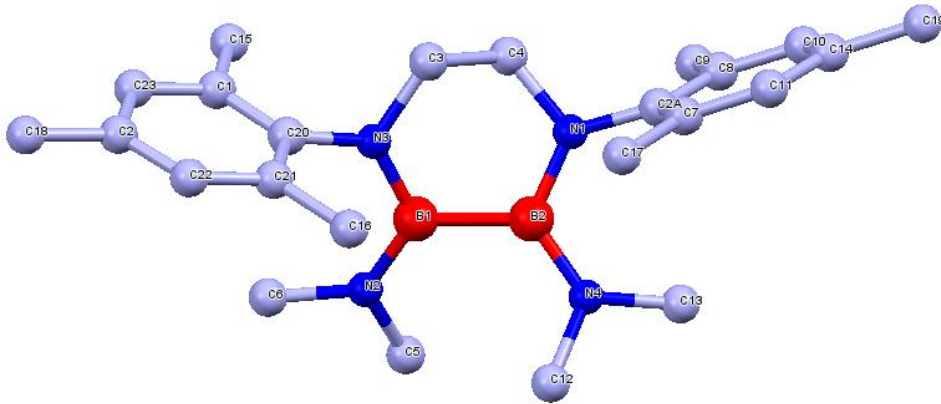
#### 4.3.1.3. Bileşik **10**'un $^{11}\text{B}$ NMR spektrumu



Şekil 4.67. Bileşik **10**'un oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.

Bileşik **10**'a ait  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda 33.7 ppm'de tek bir pik görölr. Yapının birbirini ile simetrik iki bor atomuna sahip olmasından dolayı tek pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. Pikin sahip olduğu 33.7 ppm değeri ise tetraaminodiboranlara ait literatür (Baber R. A., 2005, Alibadi M. A. M., 2009, Xie X., 2011,) değerleri ile uyum göstermektedir.

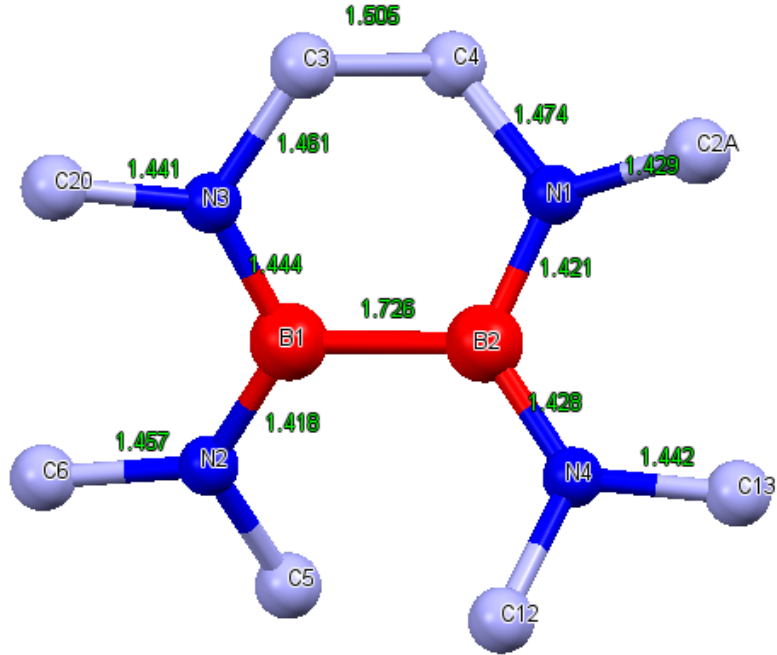
#### 4.3.1.4. Bileşik 10'un X-Ray Analizi



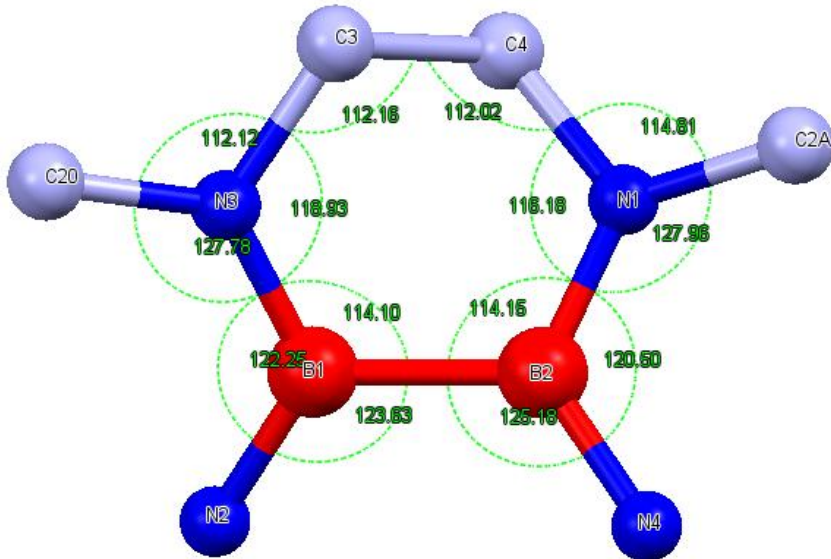
Şekil 4.68. Bileşik 10'un ORTEP diyagramı.

Yapı tek kristal X ışınları kırınım yöntemi ile karakterize edilmiş ve ORTEP diyagramından diazadiborinan yapısında olduğu görülmüştür. Molekülün yapısı NMR verileri ile uyumludur.

Bileşik 10'a ait bağ uzunlukları Şekil 4.69'da gösterilmiştir. Bileşiğe ait temel gövdeyi oluşturan borinan halkası içindeki bor atomları (**B1-B2**) arasındaki bağ uzunluğu 1.726 Å'dur. Bu değer literatürdeki siklik yapılı diboranlar ile uyum göstermektedir (1.757 Å, Xie X., 2011) (1.723 Å, Clegg W., 1998). Halka içi bor ve azot bağlarının uzunlukları (**B1-N3**) 1.444 Å (**B2-N1**) 1.421 Å'dur. Bu değer benzer yapıdaki gövdelerle uyum göstermektedir (1.418 Å, 1.417 Å, Alibadi M. A. M., 2009) (1.419 Å, Xie X. 2012). Dimetilamin azot atomları ve bor atomları arası bağ uzunlukları (**B1-N2**) 1.418 Å (**B2-N4**) 1.428 Å, halka içi bağ uzunlukları ile hemen hemen aynıdır. Bu da tüm azot ve bor atomları arasındaki  $\pi$  etkileşimin delokalize halde olduğunu gösterir. Mezitol grubunun ipso karbon atomu ve azot atomu (**N3-C20**) arası uzaklık 1.441 Å'dur. Yine bu uzunlukta aynı literatürlerdeki B-C bağ uzunluğu ile uyum göstermektedir (1.465 Å, Braunschweig vd., 2010).



Şekil 4.69. Bileşik 10'a ait sadeleştirilmiş bağ uzunlukları diyagramı.



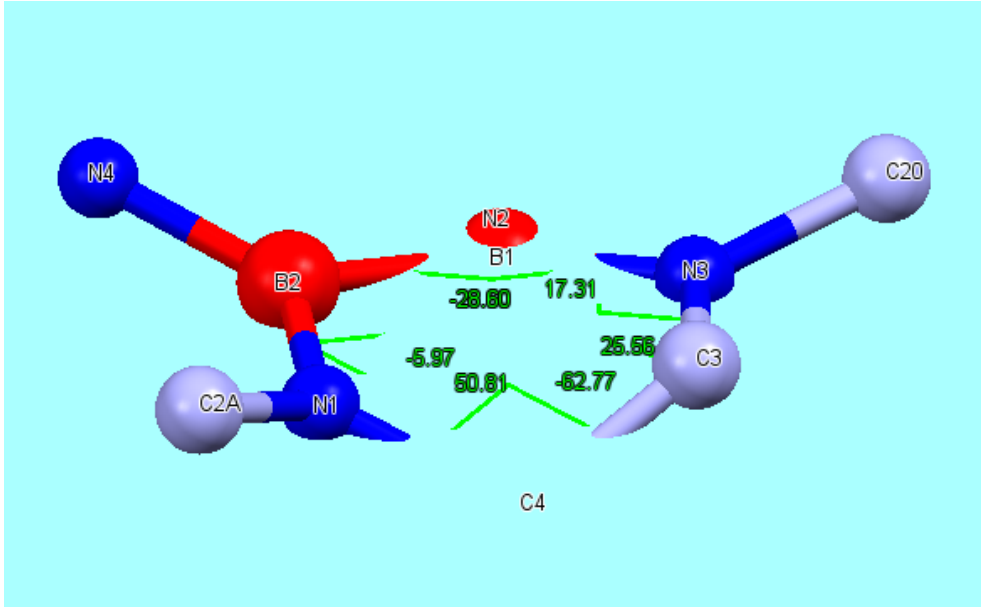
Şekil 4.70. Bileşik 10'a ait sadeleştirilmiş bağ açıları diyagramı.

Halka içi karbon ve azot bağ uzunlukları (**C4-N1**) 1.474 Å (**C3-N3**) 1.461 Å, diazaborol türleri ile benzerlik gösterir (1.433 Å, Weber vd., 2006). Mevcut bağların literatüre göre bir miktar uzun olması literatürdeki yapıda halka içi C=C pi bağına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Yapıda bulunan karbonlar arası bağ uzunluğu (**C3-C4**) 1.505 Å, yaklaşık olarak sikloheksan ile aynı uzunluktadır (1544 Å).

Şekil 4.70'de görüldüğü gibi diazaborinan gövdesindeki tüm iç açılar (**B1-B2-N1** 114.15°, **B2-N1-C4** 115.18°, **N1-C4-C3** 112.02°, **C4-C3-N3** 112.16°, **C3-N3-B1** 118.83°, **N3-B1-B2** 114.10°) yaklaşık 110°-120° arasındadır. Düzlemsel olan benzende bu açılarının hepsi 120°'dir. sp<sup>3</sup> hibriti yapmış karbon atomları ve sp<sup>2</sup> hibriti yapan azot ve borlar yaklaşık 115°'lik bağ açıları ile yapının düzlemden sapmasına ve her 4 atom arasında ciddi torsiyonlara sebep olmuşlardır.

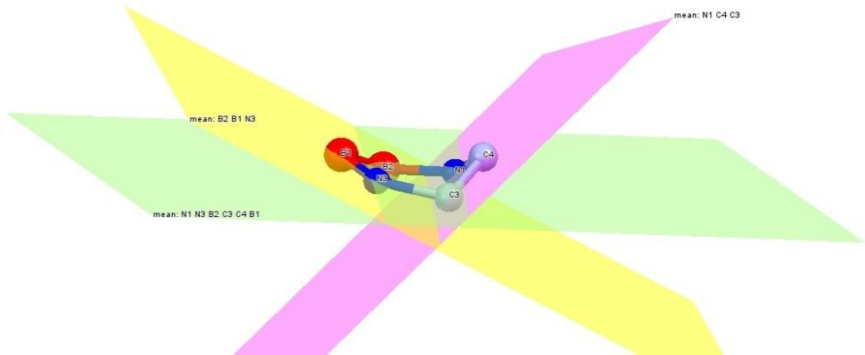
Şekil 4.71'de diazaborinan gövdesine ait torsiyon açıları görülmektedir. Aynı zamanda bu şekilde altı gövde atomunu kapsayan bir ideal düzlem yaratılmış ve atomların ideal düzleme göre buldukları konumlar görsel olarak ifade edilmiştir.

En büyük torsiyon açıları (**B2-N1-C4-C3** 50.81°) ve (**B1-N3-C3-C4** 62.77°) atom grupları arasında olmuş ve bu torsiyon karbon ve bor atomlarının her birinin düzlemin altına ve üstüne konumlanmasına sebep olmuştur. Yine aynı sebepten dimetilamin grupları da 30°'lik bir açı ile burulmuş ve gruplardan biri düzlemin altına düşerken diğeri düzlemin üzerinde kalmıştır.



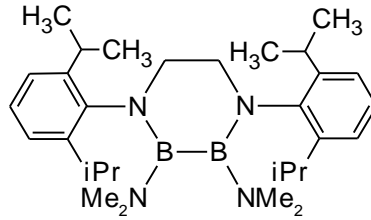
Şekil 4.71. Bileşik 10'a ait torsiyon açıları.

Torsiyonların sebep olduğu bozukluk Şekil 5.72'de halkayı oluşturan atomlardan rastgele üçerli gruplar seçip (**B1-B2-N1** ve **N3-C3-C4**), ana düzlemi kesecek düzlemler yaratarak görsel olarak ifade edilmiştir.



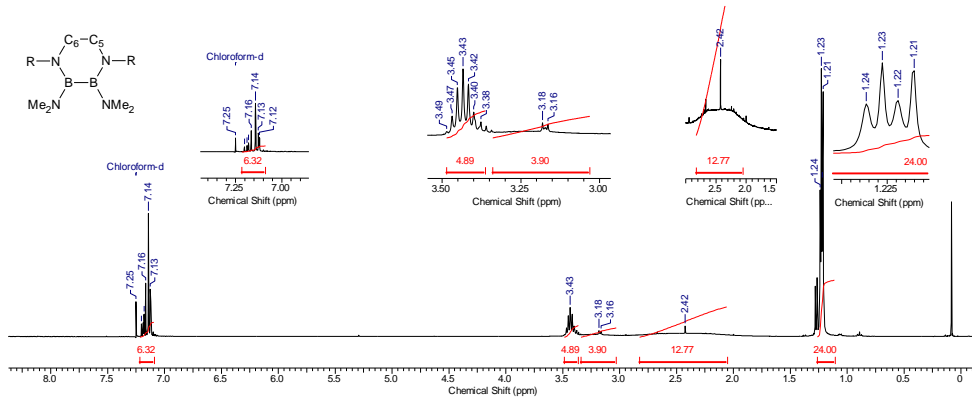
Şekil 4.72. Bileşik 10'da torsiyon kaynaklı oluşan üç atomluk düzlemlerden bazıları.

### 4.3.2. N,N'-Bis (2,6-diizopropilfenil)-1,4,2,3-diazadiborinan 11



Şekil 4.73. Bileşik 11'in yapısı.

#### 4.3.2.1. Bileşik 11'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.74. Bileşik 11'in oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

Bileşik 11 için alifatik alanda dört pik grubu görülmektedir. 1.21 ve 1.24 ppm aralığında gelen pikler azota süstitüe fenil halkasında bulunan izopropil gruplarının metil protonlarına aittir. İç içe geçmiş iki dublet pik quaterd gibi görünse de pikler incelendiğinde 1.21 ve 1.23 ppm'de gelen pikler bir dublet 1.22 ve 1.24 ppm'de gelen pikler ise bir başka dublet piktir. Bu durum izopropil metillerinin kimyasal çevresinin rotasyon engeline bağlı farklılığından oluşmaktadır. Pik alanları toplamı yirmidört protona karşılık gelmektedir ve yapıdaki tüm metil gruplarındaki toplam hidrojen atomu sayısına karşılık gelir. Azota süstitüe diizopropilfenil gruplarının hacimli gruplar olması yine bu yapıdaki dimetil amin grupları üzerinde rotasyon engeli oluşmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden 2.42 ppm'de gelen dimetilamin gruplarına ait pik tepe noktası 2.42 ppm olan ve 2.10–2.75 ppm aralığına yayılmış bant halinde bir pik ortaya çıkmıştır. Oniki protonluk pik alanı yapıdaki toplam dimetilaminprotonunu

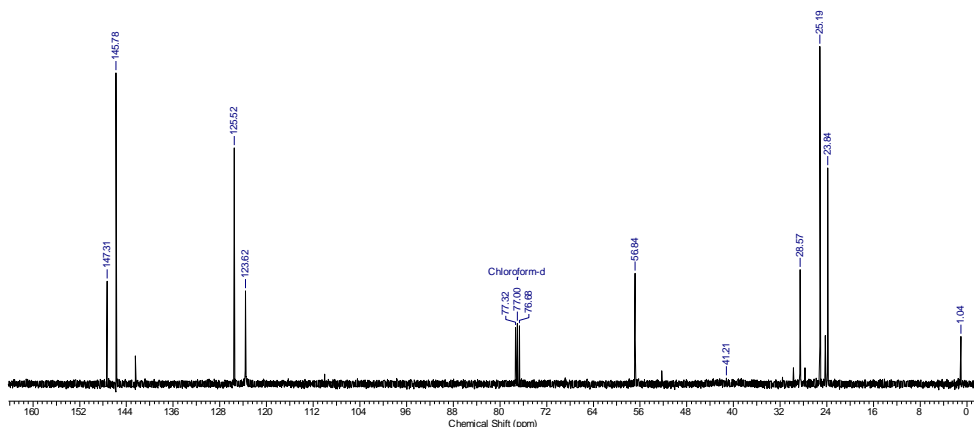
karşılıkmaktadır. Pik biçimi ve pikin değeri bileşik **10** ile uyum göstermektedir. Alifatik alanda 3.16 ve 3.18 ppm'de çok küçük tepe noktaları gelen pik yayvan bir singlettir ve dört protonluk alana sahiptir. Bu pik 5 ve 6 numaralı karbon atomları üzerindeki protonlara ait piktir. Her bir karbon atomunun iki hidrojen atomuna sahip olmasından dolayı bu karbon atomları üzerindeki protonların triplet olması beklenirken pik bant halinde singlettir. Bu durum her iki bir karbonun borinan halkasının simetri ekseninin iki tarafında kalmasından ve simetrik atomların birbiri üzerinde yarıma etkisi göstermemesinden kaynaklanmaktadır (Weber vd., 1997, Weber vd., 2001, Weber vd., 2006). Pikteki yayvanlık ise yine hacimli diizopropilfenil gruplarının yapı üzerini örtmesinden kaynaklanan bir yayvanlıktır.

Alifatik alanda gelen son pik 3.43 ppm değerindeki izopropilin –CH gruplarına ziptet piktir. Toplam komşu karbonlar üzerindeki hidrojen atomu sayısının altı olması bu pikin ziptet olarak ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Karbon atomunun aromatik halkaya bağlı olması ile pikin düşük alanda gelmesine sebep olmuştur. Pik alanı toplam dört protona karşılık gelir ve yapıyı sağlamaktadır.

Spektrumda aromatik alanda gelen tek pik 7.14 ppm değerindeki multiptettir. Bu pik diizopropil fenil halkasındaki meta ve para pozisyonundaki protonların dublet ve triplet piklerinin iç içe geçmesinden oluşmuştur. Pik alanı altı hidrojen atomuna karşılık gelir ve tüm aromatik halka üzerindeki meta ve para pozisyonundaki hidrojen atomlarının sayısını karşılamaktadır.

Alifatik ve aromatik alanda gelen tüm pikler aynı süstitüent grubu içeren 5 üyeli diazaborol ile kıyaslandığında pik değerleri uyum halindedir (Segawa vd., 2007).

### 4.3.2.2. Bileşik 11'in $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



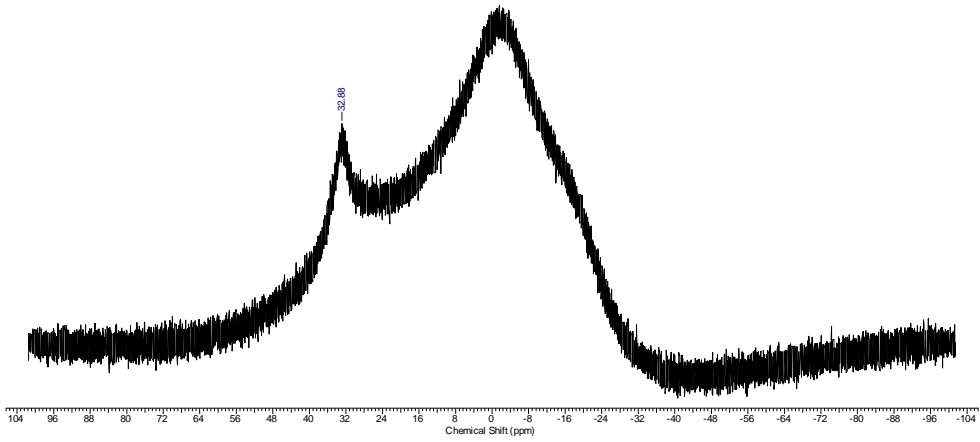
Şekil 4.75. Bileşik **11**'in oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşik **11**'e ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda alifatik alanda yine dört keskin pik görülmektedir. Bu piklerden 23.8 ve 25.2 ppm değerinde gelen iki pik aromatik halkaya bağlı izopropil gruplarının metillerine ait piktir ve değeri literatür ile uyum göstermektedir (Segawa vd., 2007). 28.6 ppm'de gelen pik halkaya süstitüe izopropilerde bulunan  $-\text{CH}$  gruplarının karbon atomlarına aittir. Dimetilamin gruplarının metillerine ait pik fark edilmeyecek derecede yayvandır. 41.2 ppm'de zemindeki çok küçük bir dalgalanmanın bu karbon atomlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bileşik **10**'da görülen benzer pik göz önünde bulundurulduğunda pikin değerinin bu aralıkta olmasında beklenen bir durumdur. Alifatik alanda gelen son pik 56.8 ppm değerindeki azot atomuna komşu 5 ve 6 numaralı karbon atomlarına ait piktir. Elektronegatif atoma komşu olmalarından dolayı pik diğer alifatik piklere göre daha yüksek alanda çıkmıştır. Bu pike ait değer diazoborol yapılarında bulunan azota komşu karbon atomları ile kıyaslandığında pik değeri kıyaslanan yapılarla uyum göstermektedir. (Schmid vd., 1990, Weber vd., 2001, Weber vd., 2008).

123.6, 125.5 ve 145.8 ppm değerinde gelen üç pik fenil yapısındaki p-, m- ve o-gruplarına aittir. Azot atomuna bağlı karbon atomu daha düşük alanda, 147.3 ppm değerinde görülmektedir.



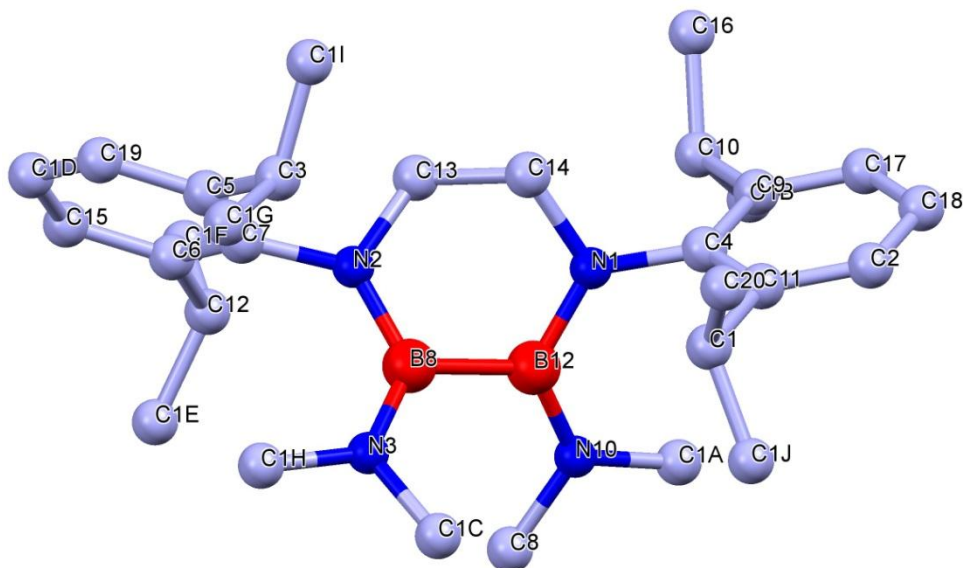
### 4.3.2.3. Bileşik 11'in $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.76. Bileşik **11**'in oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.

Bileşik **11**'e ait  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda 32.9 ppm'de tek bir pik görülür. Yapının birbirine simetrik iki bor atomuna sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda tek pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. Pikin sahip olduğu 32.9 ppm değeri ise tetraaminodiboranlara ait literatür değerleri ile uyum göstermektedir (Baber vd., 2005, Alibadi vd., 2009, Xie vd., 2011.)

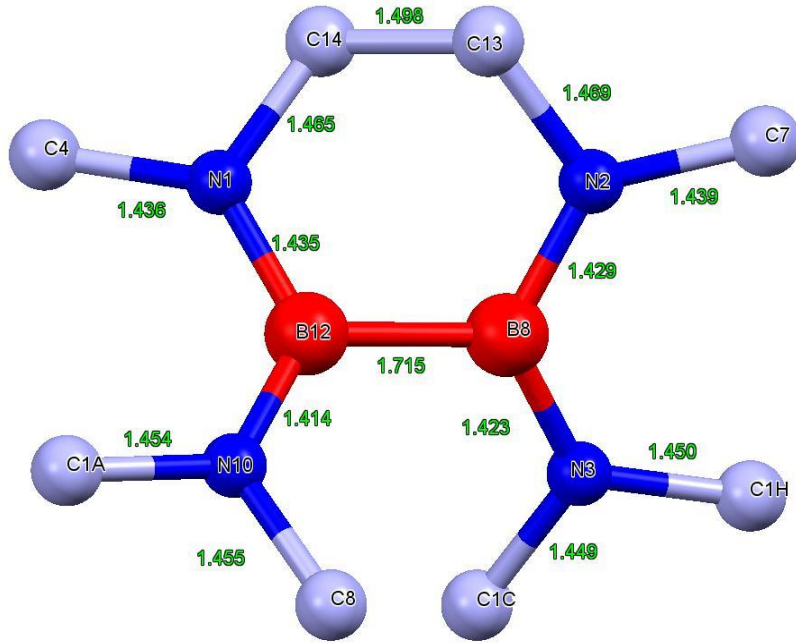
#### 4.3.2.4. Bileşik 11 'in X-Ray Analizi



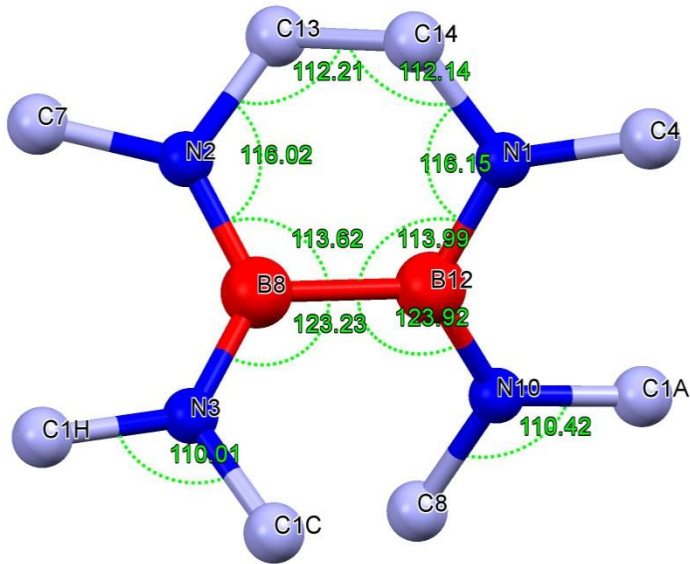
Şekil 4.77. Bileşik **11**'in ORTEP diyagramı.

Yapı X ışınları kırınım yöntemi ile karakterize edilmiş ve ORTEP diyagramında diazadiborinan yapısı görülmüştür. Molekülün şekli NMR verilerini desteklemektedir.

Bileşik **11** ait bağ uzunlukları Şekil 5.78'de gösterilmiştir. Bileşiğe ait temel gövdeyi oluşturan borinan halkası içindeki bor atomları (**B8–B12**) arasındaki bağ uzunluğu 1.715 Å'dur. Bu değer literatürdeki siklik yapılı diboranlar ve bileşik **11** ile uyum göstermektedir (1.757 Å, Xie vd., 2011) (1.723 Å, Clegg vd., 1998). Halka içi bor ve azot bağlarının uzunlukları (**B8–N2**) 1.429 Å (**B12–N1**) 1.435 Å'dur. Bu değer benzer yapıdaki gövdelerle uyum göstermektedir (1.418 Å, 1.417 Å, Alibadi vd., 2009) (1.419 Å, Xie vd., 2012). Dimetilamin azot atomları ve bor atomları arası bağ uzunlukları (**B12–N10**) 1.414 Å (**B8–N3**) 1.423 Å, halka içi bağ uzunlukları ile hemen hemen aynıdır. Bu da tüm azot ve bor atomları arasındaki  $\pi$  etkileşimin delokalize halde olduğunu gösterir.



Şekil 4.78. Bileşik 11'e ait sadeleştirilmiş bağ uzunlukları diyagramı.



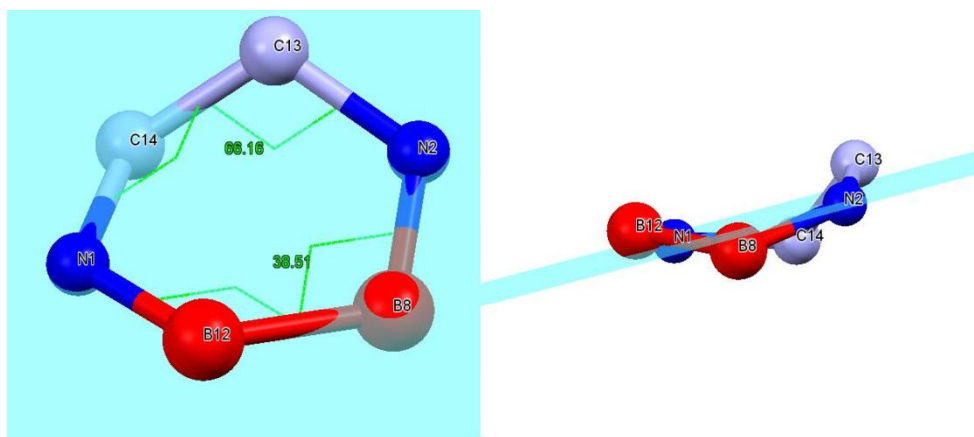
Şekil 4.79. Bileşik 11'e ait sadeleştirilmiş bağ açıları diyagramı.

Mezitol grubunun ipso karbon atomu ve azot atomu (**N1–C4**) arası uzaklık 1.436 Å'dur(kaldır). Yine bu uzunlukta aynı literatürlerdeki B-C bağ uzunluğu ile uyum göstermektedir (1.465 Å, Braunschweig vd., 2010).

Halka içi karbon ve azot bağ uzunlukları (**C14–N1**) 1.465 Å (**C13–N2**) 1.469 Å, diazaborol türleri ile benzerlik gösterir (1.433 Å, Weber vd., 2006). Mevcut bağların literatüre göre bir miktar uzun olması literatürdeki yapıda halka içi C=C arası  $\pi$  bağına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Yapıda bulunan karbonlar arası bağ uzunluğu (**C13–C14**) 1.498 Å, yaklaşık olarak bileşik **10** ile aynı uzunluktadır (1.505 Å).

Şekilde görüldüğü gibi diazaborinan gövdesindeki tüm iç açılar yaklaşık 110°-120° arasındır. Düzlemsel olan benzende bu açıların hepsi 120°'dir.  $sp^3$  hibriti yapmış karbon atomları ve  $sp^2$  hibriti yapan azot ve borlar yaklaşık 115°'lik bağ açıları ile yapının düzlemden sapmasına ve her 4 atom arasında ciddi torsiyonlara sebep olmuşlardır.

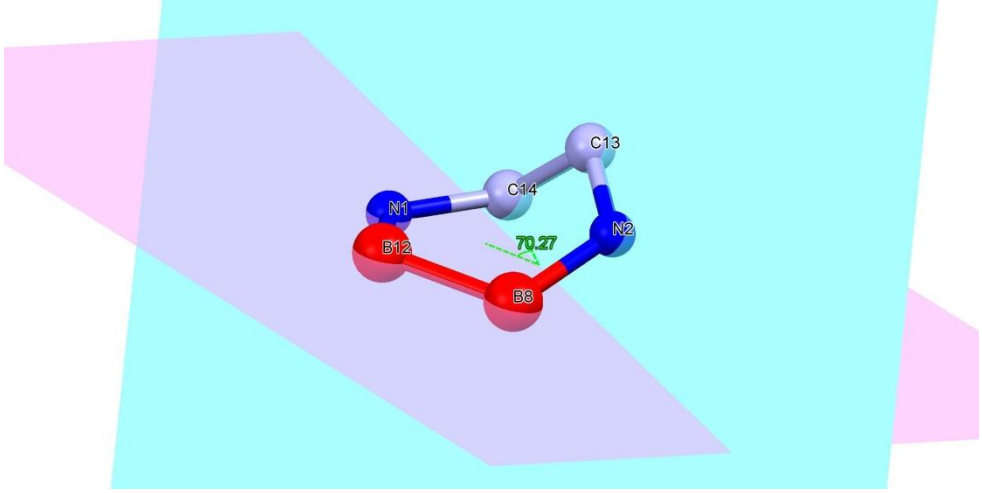
Şekil 4.80'de diazaborinan gövdesine ait torsiyon açıları görülmektedir. Aynı zamanda bu şekilde altı gövde atomunu kapsayan bir ideal düzlem yaratılmış ve atomların ideal düzleme göre buldukları konumlar görsel olarak ifade edilmiştir.



Şekil 4.80. Bileşik 11'e ait torsiyon açıları.

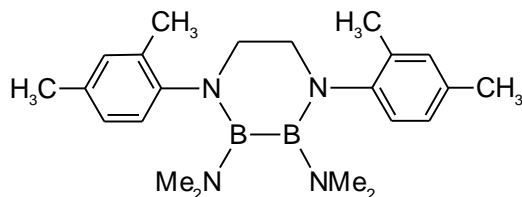
En büyük torsiyon açıları (**N1–C14–C13–N2** 66.16°) ve (**N1–B12–B8–N2** 38.51°) atom grupları arasında olmuş ve bu torsiyon karbon ve bor atomlarının her birinin düzlemin altına ve üstüne konumlanmasına sebep olmuştur.

Torsiyonların sebep olduğu bozukluk Şekil 4.81'de halkayı oluşturan atomlardan rastgele üçerli gruplar seçip (**B12-B8-N1** ve **N2-C13-C14**), ana düzlemi kesecek düzlemler yaratarak görsel olarak ifade edilmiştir. Molekül içi oluşturulan bu iki düzlem arası açı ölçüldüğünde  $70.27^\circ$  olduğu tespit edilmiştir. Yani molekül düzlemi kendi içinde yaklaşık  $70^\circ$  bükülmüştür.



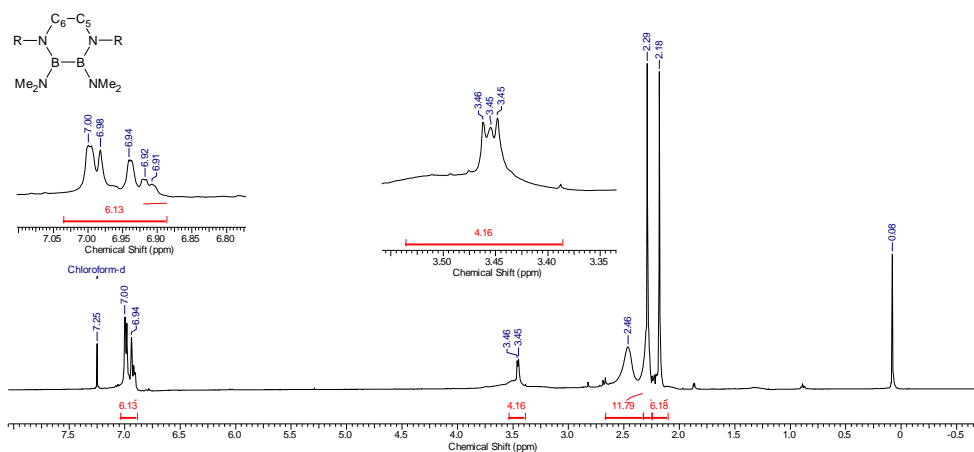
Şekil 4.81. Bileşik 11'de torsiyon kaynaklı oluşan düzlemlerden üçü.

### 4.3.3. N,N'-Bis(2,4-dimetilfenil)-1,4,2,3-diazadiborinan 12



Şekil 4.82. Bileşik 12'nin yapısı.

#### 4.3.3.1. Bileşik 12'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



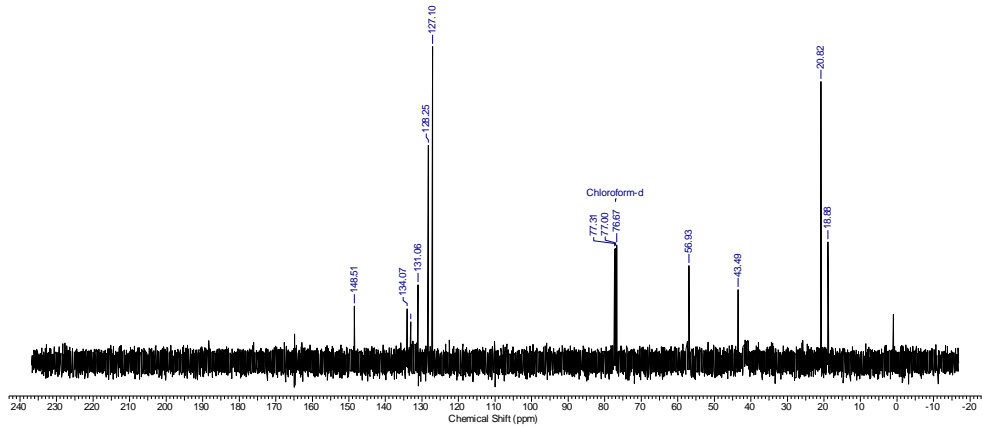
Şekil 4.83. Bileşik 12'nin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

Bileşik 12 için alifatik alanda dört pik görülmektedir. 2.18 ve 2.29 ppm değerinde gelen pikler azota fenil halkasında bulunan metil protonlarına aittir. Pik alanları eşdeğer ve altışar protona karşılık gelir. Azota süstitüe gruplar, bileşik 10 ile kıyaslandığında fenil halkası üzerinde 6 pozisyonunda metil grubunun olmaması yapı üzerindeki rotasyon engelini bileşik 10'a kıyasla azaltmıştır. Bu etkiyle 2.46 ppm'de gelen dimetilamin pikleri yine bant halinde gelmekle birlikte pik tabanı daralmış ve pik keskinleşmiştir. Pike ait oniki protonluk pik alanı yapıdaki toplam dimetilamin protonunu karşılamaktadır. Alifatik alandaki son pik 3.45-3.46 ppm'de gelen ve dört protonluk alana sahip piktir. Bu pik 5 ve 6 numaralı karbon atomları üzerindeki protonlara ait piktir. Her bir karbon atomunun iki hidrojen atomuna sahip olmasından dolayı bu karbon atomları üzerindeki protonların triplet yarılanması beklenirken pik bant halinde

singlettir(piktepesinde çok küçük bir yarımla görülsede bu pikin triblet kabul edilmesine yetecek bir durum değildir). Bu singlet gelme durumu her iki karbonun borinan halkasının simetri ekseninin iki tarafında kalmasından ve simetrik atomların birbiri üzerinde yarımla etkisi göstermemesinden kaynaklanmaktadır (Weber vd., 1997, Weber vd., 2001, Weber vd., 2006). Pikteki yayvanlık ise yine rotasyon engelinden kaynaklanan bir yayvanlıktır.

Spektrumda aromatik alanda gelen tek pik 6.91-7.00 ppm aralığında gelen multiplerdir. Teoride aromatik alanda 5 ve 6 pozisyonlarında bulunan protonlardan birer dublet ve 3 pozisyonunda bulunan protonlardan bir singlet beklense de aromatik alandaki piklerin birbirine çok yakın değerlerde gelmesi ve pik değerlerindeki çakışmalardan dolayı bu ayrımı yapmak güçtür. Pik alanı altı hidrojen atomuna karşılık gelir ve yapıda bulunan tüm aromatik halka üzerindeki 3, 5 ve 6 pozisyonundaki hidrojen atomlarının sayısını karşılamaktadır.

#### 4.3.3.2. Bileşik 12'nin $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

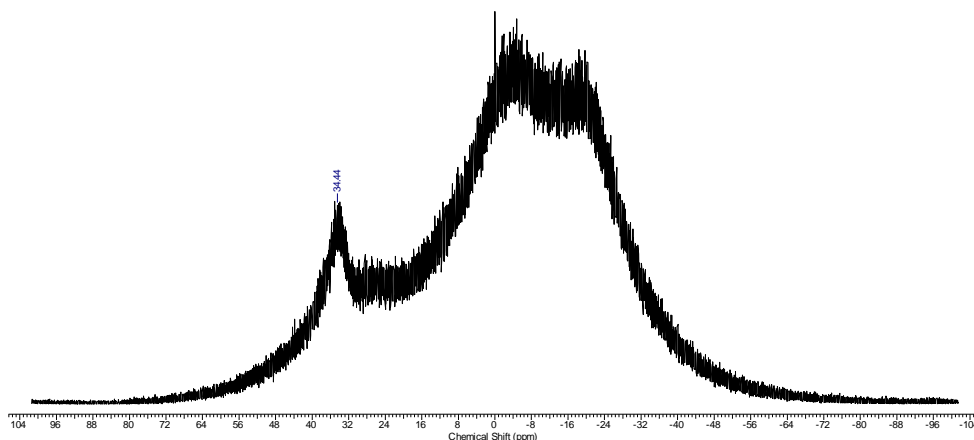


Şekil 4.84. Bileşik 12'nin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 12'ye ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda olduğu gibi alifatik alanda yine dört pik görülmektedir. Bu piklerden 18.9 ve 20.8 ppm değerinde gelen iki pik aromatik halkaya bağlı metil gruplarına ait piktir ve değeri literatür ile uyum göstermektedir (Hommer vd., 1998). 43.5 ppm'de gelen pik halkaya süstitüe dimetilamin grublarındaki karbon atomlarına aittir.  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda olduğunun aksine bu bileşikte dimetilamin piki oldukça keskindir.

Bunun sebebi bileşik **10**'dan farklı olarak aromatik halkada 6 pozisyonunda bulunan metil grubunun bu bileşikte olmamasıdır. Alifatik alanda gelen son pik 56.9 ppm değerindeki azot atomuna komşu 5 ve 6 numaralı karbon atomlarına ait piktir. Elektronegatif atoma komşu olmalarından dolayı pik diğer alifatik piklere göre daha yüksek alanda çıkmıştır. Bu pike ait değer diazaborol yapılarında bulunan azota komşu karbon atomları ile kıyaslandığında pik değeri kıyaslanan yapılarla uyum göstermektedir. (Schmid vd., 1990, Weber vd., 2001, Weber vd., 2008). 127.1, 128.3, 131.1, 133.0 ve 134.1 ppm değerinde gelen beş pik fenil yapısındaki p- ve m- gruplarına aittir. Azot atomuna bağlı karbon atomu daha düşük alanda 148.5 ppm değerinde görülmektedir. Bu değerler hem mezitil grupları taşıyan bileşik **6**, **8**, **10** ve **11** hemde literatür ile uyum göstermektedir (Gauvin vd., 2009).

#### 4.3.3.3. Bileşik 12'nin $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu

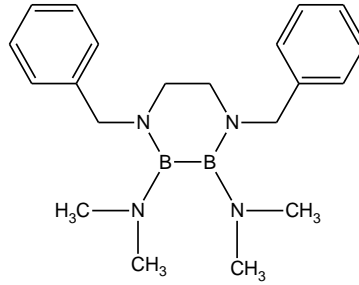


Şekil 4.85. Bileşik **12**'nin oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.

Bileşik **12**'ye ait  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda 34.4 ppm'de tek bir pik görülür. Yapının birbirine simetrik iki bor atomuna sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda tek pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. Pikin sahip olduğu 34.4 ppm değeri ise tetraaminodiboranlara ait literatür değerleri ile uyum göstermektedir (Baber vd., 2005, Alibadi vd., 2009, Xie vd., 2011).

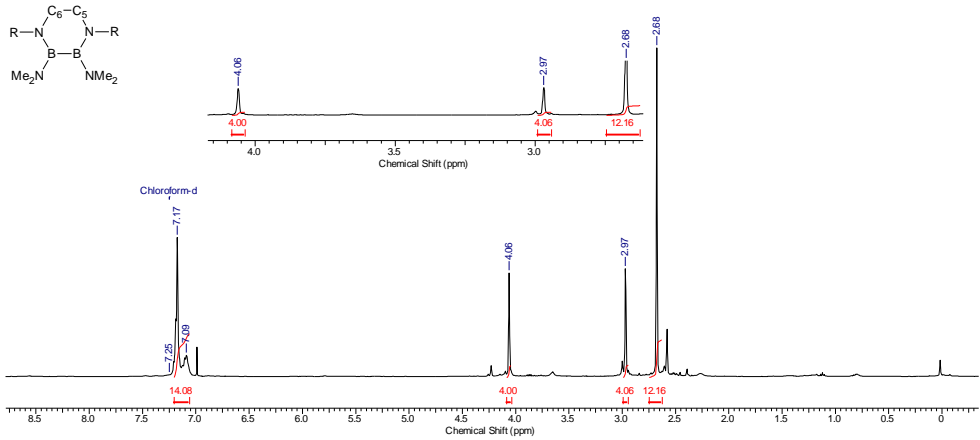


#### 4.3.4. N,N'- bisbenzil-1,4,2,3-diazadiborinan 13



Şekil 4.86. Bileşik 13'ün yapısı.

##### 4.3.4.1. Bileşik 13'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 4.87. Bileşik 13'ün oda sıcaklığında CDCl<sub>3</sub> içerisindeki <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

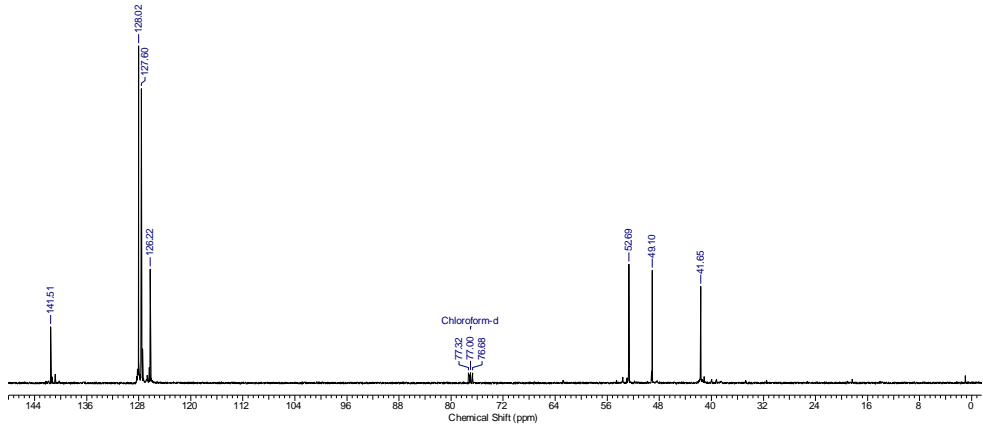
Bileşik 13 için alifatik alanda üç pik görülmektedir. Şekil 2.68'de gelen dimetilamin piki bu sefer bant halinde gelmemiş ve gayet keskin bir singlettir. Bu durum bileşik 13'ün önceki yapılardan farklı olarak azota süstitüe grubunun aromatik değil alifatik olmasından kaynaklanmaktadır. Azota bağlı -CH<sub>2</sub> grubu fenil halkasının borinan gövdesinden uzaklaşmasına sağlayarak sterik engelden kaynaklanan rotasyon zorluğunu ortadan kaldırmıştır. Aynı grupta sentezlenen diğer diborinan bileşikleri ile yapılan kıyaslama ile dimetilamin gruplarına ait piklerin yayvanlık sebebinin rotasyon engelinden kaynaklandığı sterik olarak daha serbest bir yapıda olan bileşik 13'ün NMR verileri ile de doğrulanmaktadır. Pike ait oniki protonluk pik alanı yapıdaki toplam dimetilamin protonunu

karşılıkmaktadır. Alifatik alanda 2.97 ppm'de gelen ve dört protonluk alana sahip pik 5 ve 6 numaralı karbon atomları üzerindeki protonlara aittir. Her bir karbon atomunun iki hidrojen atomuna sahip olmasından dolayı bu karbon atomları üzerindeki protonların triplet yarılanması beklenirken pik bant halinde singlettir. Bu singlet gelme durumu her iki karbonun borinan halkasının simetri ekseninin iki tarafında kalmasından ve simetrik atomların birbiri üzerinde yarılama etkisi göstermemesinden kaynaklanmaktadır (Weber vd., 1997, Weber vd., 2001, Weber vd., 2006). Bileşik **10**, **11** ve **12**'de aynı karbon atomları üzerindeki protonlara ait pikteki yayınlığın ortadan kalkması ve pik tepesinde herhangi bir yarılama olmaması yine bu bileşiklerin yapısı aydınlatılırken bahsedilen rotasyon engelinin bu bileşikte bulunmamasından dolayıdır.

Bileşik **10**, **11** ve **12**'den farklı olarak bu bileşikte 4.06 ppm değerinde bir singlet pik görülmektedir. Bu pik diborinan halkasındaki azot atomu ve fenil halkası arasındaki  $-CH_2-$  grubuna aittir. Komşu atomlarda proton olmadığı için pik singlettir ve hem aromatik gruba hemde elektronegatif atoma bağlı olduğu için diğer alifatik piklere kıyasla daha düşük alanda pik vermiştir. Pik alanı dört hidrojen atomuna karşılık gelir ve pikin ait olduğu grupta bulunan hidrojen atomu sayısını karşılar.

Spektrumda aromatik alanda gelen tek pik 7.00-7.17 ppm aralığında gelen multiplikettir. Teoride aromatik alanda bir dublet iki triplet görülmesi beklense de aromatik alandaki piklerin birbirine çok yakın değerlerde gelmesi ve pik değerlerindeki çakışmalardan dolayı bu ayrımı yapmak güçtür. Aynı durum benzer şekilde benzil grubu taşıyan amin bileşiklerinde de sıklıkla görülür. Aromatik bölgedeki pik alanı 10 hidrojen atomuna karşılık gelir ve yapıda bulunan tüm aromatik halka üzerindeki hidrojen atomlarının sayısını karşılamaktadır.

#### 4.3.4.2. Bileşik 13'ün $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.88. Bileşik 13'ün oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 13'ye ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda olduğu gibi alifatik alanda yine üç pik görülmektedir. 41.7 ppm'de gelen pik halkaya süstitüe dimetilamin grublarındaki karbon atomlarına aittir. Serideki diğer bileşiklerinkesine bu bileşikte dimetilamin piki oldukça keskindir. Bu durum bileşik 13'ün önceki yapılardan farklı olarak azota süstitüe grubunun aromatik değil alifatik olmasından kaynaklanmaktadır. Azota bağlı  $-\text{CH}_2$  grubu fenil halkasının borinan gövdesinden uzaklaşmasına sağlayarak sterik engelden kaynaklanan rotasyon zorluğunu ortadan kaldırmıştır. Aynı grupta sentezlenen diğer diborinan bileşikleri ile yapılan kıyaslama ile dimetilamin gruplarına ait piklerin yayvanlık sebebinin rotasyon engelinden kaynaklandığı sterik olarak daha serbest bir yapıda olan bileşik 13'ün NMR verileri ile de doğrulanmaktadır.

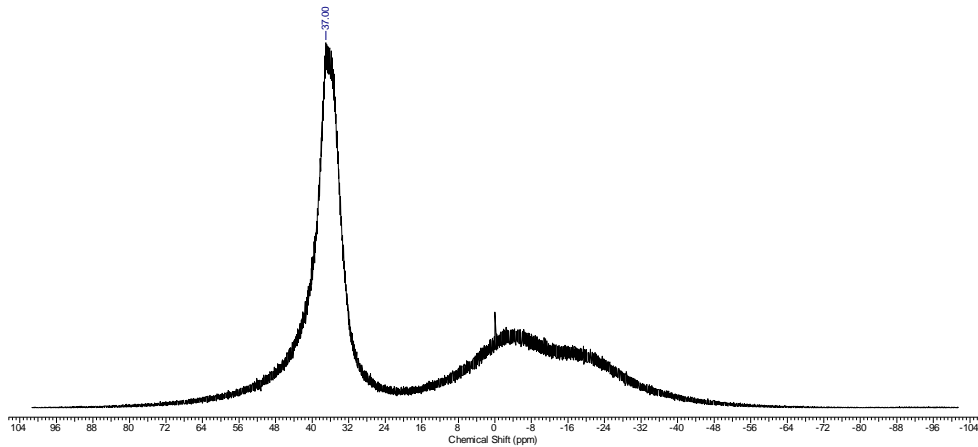
Alifatik alanda gelen 49.1 ppm değerindeki azot atomuna komşu 4 ve 5 numaralı karbon atomlarına ait piktir. Elektronegatif atoma komşu olmalarından dolayı pik yüksek alanda çıkmıştır. Bu pike ait değer diazoborol yapılarında bulunan azota komşu karbon atomları ile kıyaslandığında pik değeri kıyaslanan yapılarla uyum göstermektedir. (Schmid vd., 1990, Weber vd., 2001, Weber vd., 2008).

Bileşik 10, 11 ve 12'den farklı olarak bu bileşikte 52.7 ppm değerinde bir pik görülmektedir. Bu pik diazoborol halkasındaki azot atomu ve fenil halkası

arasındaki  $-CH_2-$  grubuna ait piktir. Bu pik çıkış maddesi olan dibenzil etilendiamindeki  $-CH_2-$  grubuna ait değerlerde uyum halindedir (55.00 ppm).

126.2, 127.6 ve 128.0 ppm değerinde gelen üç pik fenil yapısındaki p-, m- ve o-gruplarına aittir. Azot atomuna bağlı karbon atomu daha düşük alanda 141.5 ppm değerinde görülmektedir. Bu değerler hem çıkış bileşiği ile hemde literatür ile uyum göstermektedir (Gauvin vd., 2009).

#### 4.3.4.3. Bileşik 13'ün $^{11}B$ -NMR spektrumu

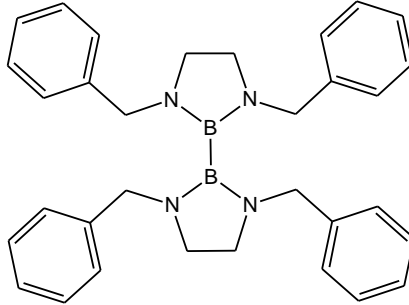


Şekil 4.89. Bileşik 13'ün oda sıcaklığında  $CDCl_3$  içerisindeki  $^{11}B$ -NMR spektrumu.

Bileşik 13'ye ait  $^{11}B$ -NMR spektrumunda 37.0 ppm'de tek bir pik görülür. Yapının birbiri ile simetrik iki bor atomuna sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda tek pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. Pikin sahip olduğu 37.0 ppm değeri ise tetraaminodiboranlara ait literatür değerleri ile uyum göstermektedir (Baber vd., 2005, Alibadi vd., 2009, Xie vd., 2011.).

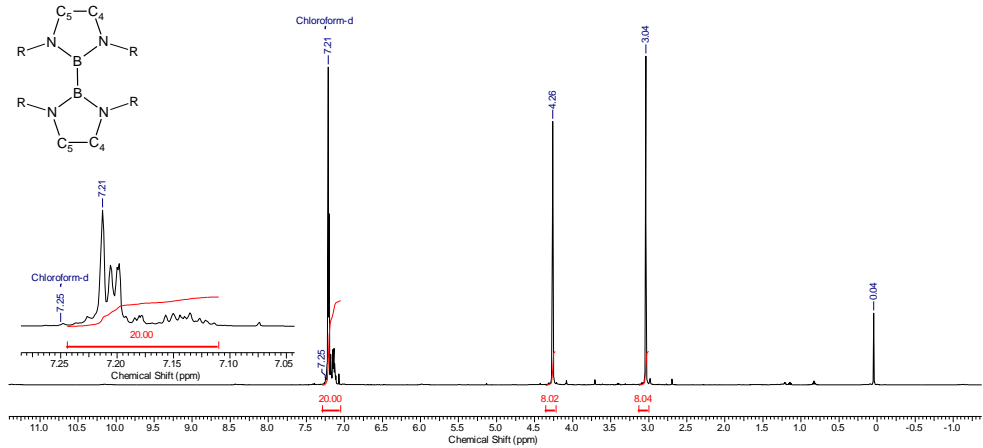
## 4.4. Transaminasyon Yöntemi ile Tetraminodiboran (4) Sentezi

### 4.4.1. 1,1',3,3'-Tetrazetil-2,2'-bi-1,3,2-diazaborol 14



Şekil 4.90. Bileşik 14'ün yapısı.

#### 4.4.1.1. Bileşik 14'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 4.91. Bileşik 14'ün oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

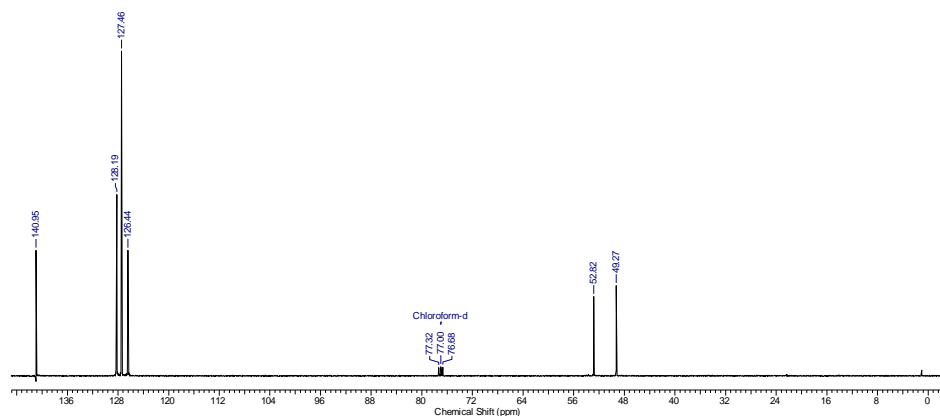
Bileşik 14 için alifatik alanda iki pik görülmektedir. Alifatik alanda 3.04 ppm'de gelen ve sekiz protonluk alana sahip pik 4 ve 5 numaralı karbon atomları üzerindeki protonlara ait piktir. Her bir karbon atomunun iki hidrojen atomuna sahip olmasından dolayı bu karbon atomları üzerindeki protonların triplet yarılmaları beklenirken pik singlettir. Bu singlet gelme durumu her iki karbonun borol halkasının simetri ekseninin iki tarafında kalmasından ve simetrik atomların

birbiri üzerinde yarıлма etkisi göstermemesinden kaynaklanmaktadır (Weber vd., 1997, Weber vd., 2001, Weber vd., 2006).

Spektrumda 4.26 ppm değerinde bir singlet pik görülmektedir. Bu pik borol halkasındaki azot atomu ve fenil halkası arasındaki  $-CH_2-$  grubuna ait piktir. Komşu atomlarda proton olmadığı için pik singlettir ve hem aromatik gruba hemde elektronegatif atoma bağlı olduğu için daha düşük alanda pik vermiştir. Pik alanı sekiz hidrojen atomuna karşılık gelir ve pikin ait olduğu grupta bulunan hidrojen atomu sayısını karşılar. Bu değer aynı çıkış bileşiği kullanılarak elde edilen bileşik **13** ile de ( $-CH_2-$ , 4.06 ppm) uyum göstermektedir.

Spektrumda aromatik alanda gelen tek pik 7.10-7.21 ppm aralığında gelen multipler piktir. Teoride aromatik alanda bir dublet iki triblet görülmesi beklense de aromatik alandaki piklerin birbirine çok yakın değerlerde gelmesi ve pik değerlerindeki çakışmalardan dolayı bu ayrımı yapmak güçtür. Aynı durum benzer şekilde benzil grubu taşıyan amin bileşiklerinde de sıklıkla görülür (SDBS). Aromatik bölgedeki pik alanı yirmi hidrojen atomuna karşılık gelir ve yapıda bulunan tüm aromatik halka üzerindeki hidrojen atomlarının sayısını karşılamaktadır. Pikin multipler yapısı ve pik değeri ( $C_6H_5-$ , 7.00-7.17 ppm), aynı çıkış bileşiği kullanılarak elde edilen bileşik **13** ile de uyum göstermektedir.

#### 4.4.1.2. Bileşik 14'ün $^{13}C$ -NMR spektrumu



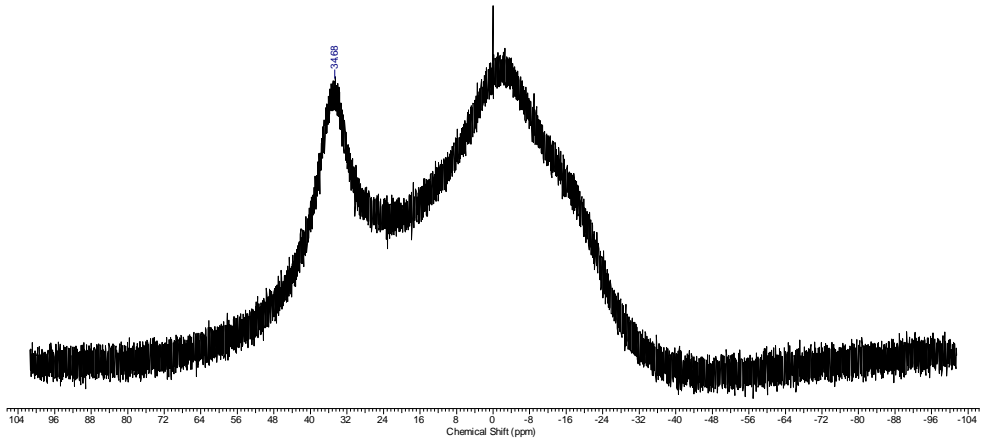
Şekil 4.92. Bileşik **14**'ün oda sıcaklığında  $CDCl_3$  içerisindeki  $^{13}C$ -NMR spektrumu.

Bileşik **14** ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda alifatik alanda iki pik görülmektedir. Bu piklerden 49.3 ppm değerindeki pik azot atomuna komşu 4 ve 5 numaralı karbon atomlarına ait piktir. Elektronegatif atoma komşu olmalarından dolayı pik yüksek alanda çıkmıştır. Bu pike ait değer diazaborol yapılarında bulunan azota komşu karbon atomları ile kıyaslandığında pik değeri kıyaslanan yapılarla uyum göstermektedir. (Schmid vd., 1990, Weber vd., 2001, Weber vd., 2008).

Bileşik **13**'e benzer şekilde bu bileşikte de 52.8 ppm değerinde bir pik görülmektedir. Bu pik diazaborol halkasındaki azot atomu ve fenil halkası arasındaki  $-\text{CH}_2-$  grubuna ait piktir. Bu pik çıkış maddesi olan dibenzil etilendiamindeki  $-\text{CH}_2-$  grubuna ait değerle uyum halindedir (55.0 ppm).

126.4, 127.5 ve 128.2 ppm değerinde gelen üç pik fenil yapısındaki p-, m- ve o-gruplarına aittir. Azot atomuna bağlı karbon atomu daha düşük alanda 141.0 ppm değerinde görülmektedir. Bu değerler hem çıkış bileşiği ile hem bileşik **13** ile hemde literatür ile uyum göstermektedir (Gauvin vd., 2009).

#### 4.4.1.3. Bileşik **14**'ün $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu

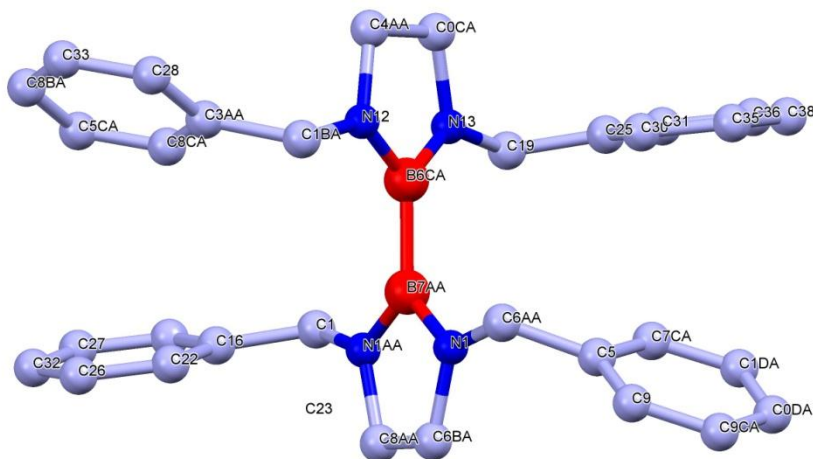


Şekil 4.93. Bileşik **14**'ün oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.

Bileşik **14** ait  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda 34.7 ppm'de tek bir pik görülür. Yapının simetrik iki bor atomuna sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda tek pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. Pikin sahip olduğu 34.7 ppm değeri ise

tetraaminodiboranlara ait literatür değerleri ile uyum göstermektedir (Baber vd., 2005, Alibadi vd., 2009, Xie vd., 2011)

#### 4.4.1.4. Bileşik 14'ün X-Ray Analizi

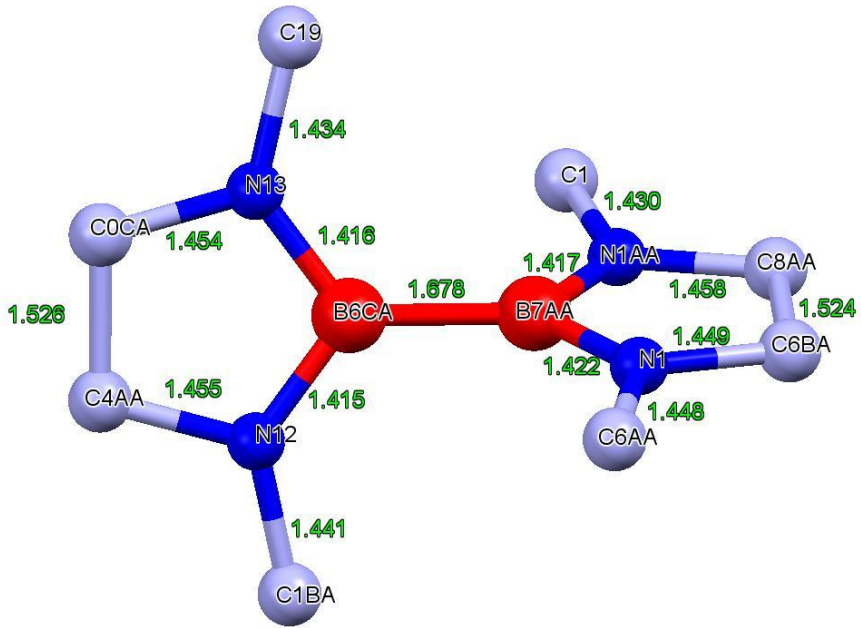


Şekil 4.94. Bileşik 14'ün ORTEP diyagramı.

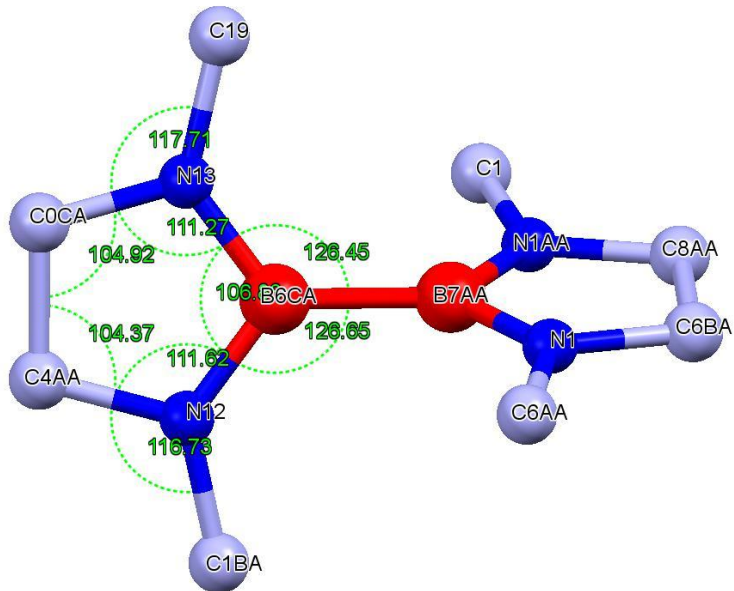
Yapı X ışınları kırınım yöntemi ile karakterize edilmiş ve ORTEP diyagramında bidiazaborol yapısı olduğu görülmüştür. Molekülün şekli NMR verilerini desteklemektedir.

Bileşik 14 ait bağ uzunlukları Şekil 5.95'de gösterilmiştir. Bileşiğe ait temel gövdeyi oluşturan diazaborol halkaları arası (**B6CA–B7AA**) bağ uzunluğu 1.678 Å'dur. Bu değer biborol yapıları diboranlar ile uyum göstermektedir (1.611 Å, Xie vd., 2011) (1.678 Å, Alibadi vd., 2008). Halka içi bor ve azot bağlarının uzunlukları (**B6CA–N12**) 1.415 Å (**B6CA–N13**) 1.416 Å, (**B7AA–N1**) 1.422 Å (**B7AA–N1AA**) 1.417 Å'dur. Bu değer benzer yapıdaki gövdelerle uyum göstermektedir (1.418 Å, 1.417 Å, Alibadi vd., 2009) (1.419 Å, Xie vd., 2012). Buda değerler tüm azot ve bor atomları arasındaki  $\pi$  etkileşimin delokalize halde olduğunu gösterir.





Şekil 4.95. Bileşik 14'e ait sadeleştirilmiş bağ uzunlukları diyagramı.



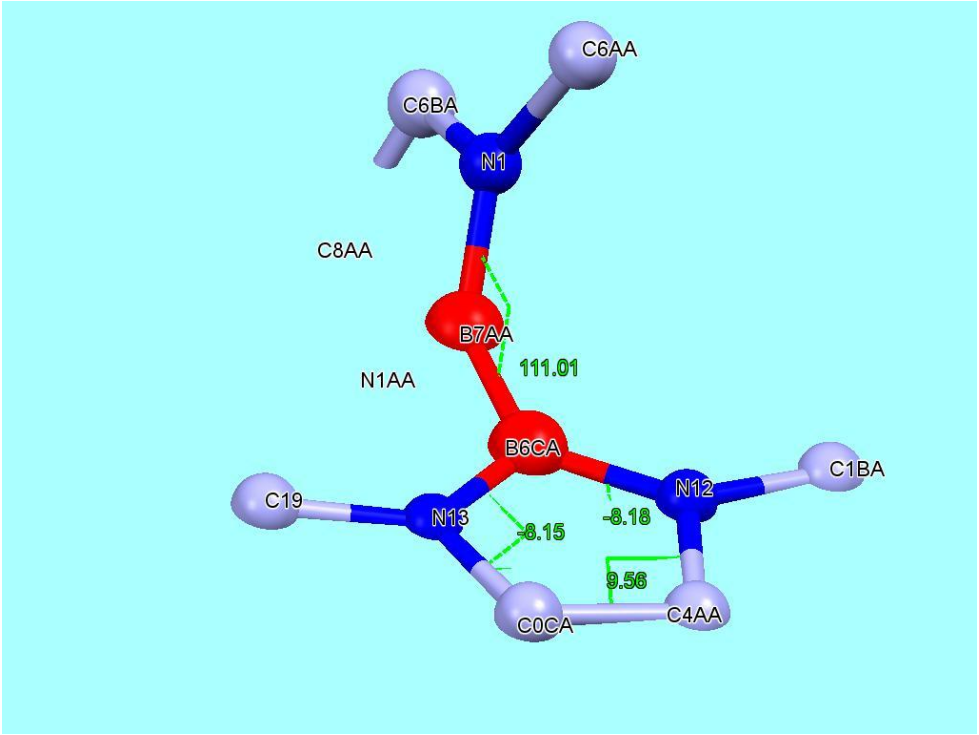
Şekil 4.96. Bileşik 14'e ait sadeleştirilmiş bağ açıları diyagramı.

Halka içi karbon ve azot bağ uzunlukları (**C0CA-N13**) 1.454 Å, (**C4AA-N12**) 1.455 Å, (**C6BA-N1**) 1.449 Å, (**C8AA-N1AA**) 1.456 Å, diazaborol türleri ile benzerlik gösterir (1.433 Å, Weber L., 2006). Mevcut bağların literatüre göre bir miktar uzun olması literatürdeki yapıda halka içi C=C pi bağına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Yapıda bulunan karbonlar arası bağ uzunluğu (**C0CA-C4AA**) 1.526 Å, (**C6CB-C8AA**) 1.524 Å, literatürle uyumludur (1525 Å, Schmid vd., 1990).

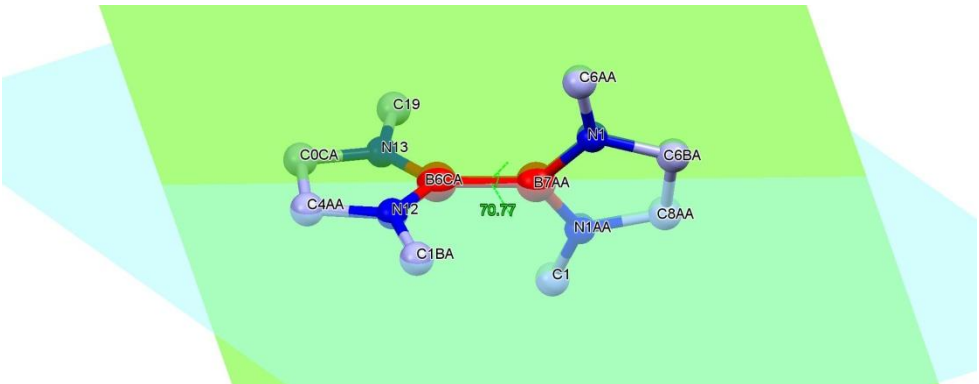
Şekil 4.96'da görüldüğü gibi diazaborol gövdesindeki tüm iç açılar (**B6CA-N12-C4AA** 111.62 A°, **N12-C4AA-C0CA** 104.37 C4AA-C0CA-N13 104.92°, **C0CA-N13-B6CA** 111.27°, **N13-B6CA-N12** 106.65°) yaklaşık 110° civarındadır. Düzlemsel olan benzende bu açılarının hepsi 120°'dir. sp<sup>3</sup> hibriti yapmış karbon atomları ve sp<sup>2</sup> hibriti yapan azot ve borlar yaklaşık 110°'lik bağ açıları ile eşdeğer bağ uzunlukları yapının düzlemsel olmasını sağlamıştır.

Şekil 4.97'de diazaborinan gövdesine ait torsiyon açıları görülmektedir. Aynı zamanda bu şekilde beş gövde atomunu kapsayan bir ideal düzlem yaratılmış ve atomların ideal düzleme göre buldukları konumlar görsel olarak ifade edilmiştir.

Torsiyon açılarınının 5° gibi küçük bir değerde olması diazaborol gövdesinin neredeyse düzlemsel olduğunu göstermektedir. Her iki diazaborol gövdesinin birbiri arasındaki torsiyon açısı 111.01°'dir. Şekil 5.98'de her bir diazaborol halkasını içine alan ideal düzlemler çakıştırıldığında düzlemler arası açı 70.77° olup yine bu değer torsiyon açısı 180°'yi tamamlayacak şekilde uyum gösterir.

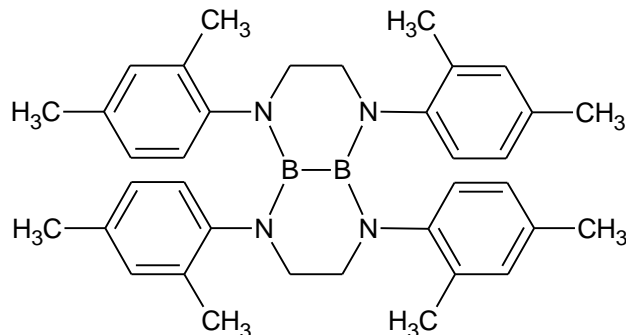


Şekil 4.97. Bileşik 14'e ait torsiyon açıları.



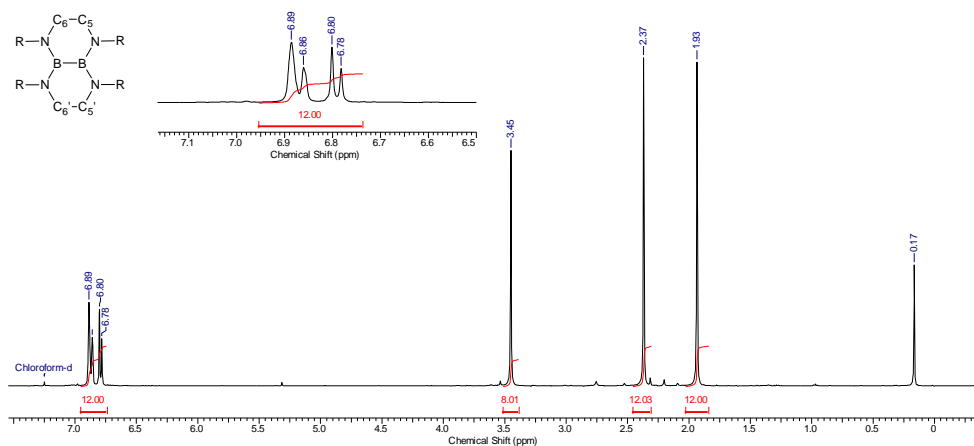
Şekil 4.98. Bileşik 14'de torsiyon kaynaklı oluşan düzlemlerden ikisi.

#### 4.4.2. 1,4,6,9-tetrakis(2,4-dimetilfenil)-2,3-bi-1,4,3,2-diazaboriran 15



Şekil 4.99. Bileşik 15'in yapısı.

##### 4.4.2.1. Bileşik 15'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



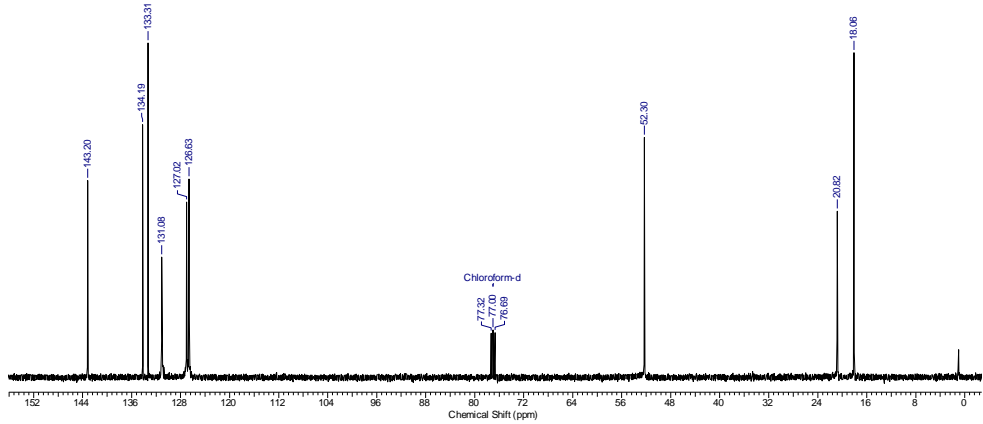
Şekil 4.100. Bileşik 15'in oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

Bileşik 15 için alifatik alanda üç pik görülmektedir. 1.93 ve 2.37 ppm değerinde gelen pikler azota bağlı fenil halkasında bulunan metil protonlarına aittir. Pik alanları eşdeğer ve onikişer protona karşılık gelir. Alifatik alandaki üçüncü pik 3.45 ppm'de gelen ve sekiz protonluk alana sahip piktir. Bu pik 5, 5', 6 ve 6' numaralı karbon atomları üzerindeki protonlara ait piktir. Her bir karbon atomunun iki hidrojen atomuna sahip olmasından dolayı bu karbon atomları üzerindeki protonların triplet yarılmaları beklenirken pik singlettir. Bu singlet gelme durumu her iki karbonun bisdiborinan halkasının simetri ekseninin iki tarafında

kalmasından ve simetrik atomların birbiri üzerinde yarıma etkisi göstermemesinden kaynaklanmaktadır (Weber vd., 1997, Weber vd., 2001, Weber vd., 2006).

Spektrumda aromatik alanda gelen tek pik 6.91-7.00 ppm aralığında gelen multiplerdir. Teoride aromatik alanda 5 ve 6 pozisyonlarında bulunan protonlardan birer dublet ve 3 pozisyonunda bulunan protonlardan birer singlet beklense de aromatik alandaki piklerin birbirine çok yakın değerlerde gelmesi ve pik değerlerindeki çakışmalardan dolayı bu ayrımı yapmak güçtür. Ancak pik alanlarına bakıldığında 3 pozisyonundaki protonun singlet piki ile 6 pozisyonundaki protonun dublet pikinin 6.89 ppm'de çakıştığı söylenebilir. Aromatik alandaki pikler birer dublet gibi görünse de alanlara bakıldığında bu iki dublet alanı arasındaki fark 3 pozisyonunda bulunan protonun alanını karşılamaktadır. Toplam pik alanı oniki hidrojen atomuna karşılık gelir ve yapıda bulunan, tüm aromatik halka üzerindeki 3, 5 ve 6 pozisyonundaki hidrojen atomlarının sayısını karşılamaktadır.

#### 4.4.2.2. Bileşik 15'in $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

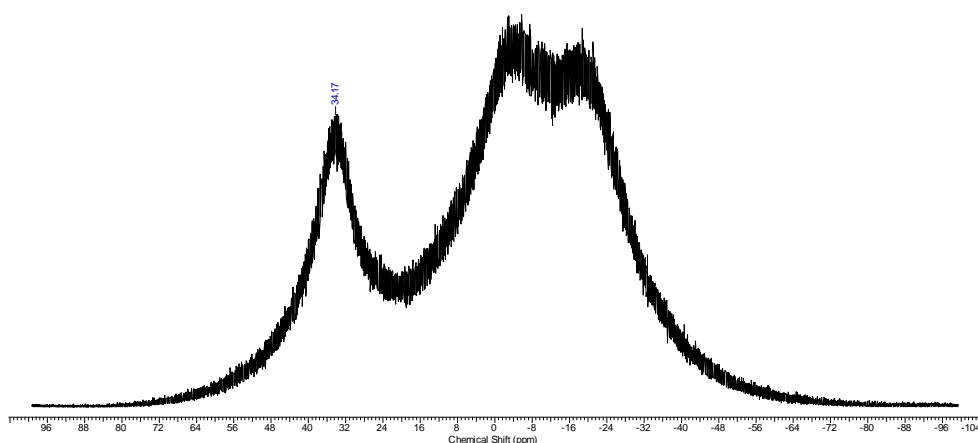


Şekil 4.101. Bileşik 15'in oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Bileşik 15 ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda olduğu gibi alifatik alanda yine 3 pik görülmektedir. Bu piklerden 18.1 ve 20.8 ppm değerinde gelen iki pik aromatik halkaya bağlı metil gruplarına ait piktir ve değeri literatür ile uyum göstermektedir (Hommer vd., 1998). Alifatik alanda gelen son pik 52.3 ppm

değerindeki azot atomuna komşu 5, 5', 6 ve 6' numaralı karbon atomlarına ait piktir. Elektronegatif atoma komşu olmalarından dolayı pik diğer alifatik piklere göre daha yüksek alanda çıkmıştır. Bu pike ait değer benzer bileşiklerde bulunan azota komşu karbon atomları ile kıyaslandığında pik değeri kıyaslanan yapılarla uyum göstermektedir. (Schmid vd., 1990, Weber vd., 2001, Weber vd., 2008). 126.6, 127.0, 131.1, 133.3, ve 134.2 ppm değerinde gelen beş pik fenil yapısındaki p-, ve m- gruplarına aittir. Azot atomuna bağlı karbon atomu daha düşük alanda 143.2 ppm değerinde görülmektedir. Bu değerler hem benzer süstitüent taşıyan bileşik **12**, hemde literatür ile uyum göstermektedir (R. Gauvin vd., 2009).

#### 4.4.2.3. Bileşik 15'ün $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.102. Bileşik **15**'in oda sıcaklığında  $\text{CDCl}_3$  içerisindeki  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumu.

Bileşik **15**'e ait  $^{11}\text{B}$ -NMR spektrumunda 34.2 ppm'de tek bir pik görülür. Yapının simetrik iki bor atomuna sahip olduğu göz önünde bulundurulduğunda tek pik gözlenmesi beklenen bir durumdur. Pikin sahip olduğu 34.2 ppm değeri ise tetraaminodiboranlara ait literatür değerleri ile uyum göstermektedir (Baber vd., 2005, Alibadi vd., 2009, Xie vd., 2011,).

## 5. SONUÇLAR

Yapılan çalışmalar sonucunda literatüre dört ana grupta onbeş yeni bileşik kazandırılmıştır. Tüm bileşiklerin yapısı NMR spektroskopisi ile ispatlanmış ve bu bileşiklerden altısının yapısı X-ışınları spektroskopisi verileri ile desteklenmiştir. Sentezlenen bileşiklere ait sonuçlar aşağıda her bir grup için ayrı ayrı açıklanmıştır.

Çalışmanın ilk kısmı olan heteroaril sübtitüye diboran bileşikleri başlığı altında dört yeni bileşik (bileşik 1-4) NMR spektroskopisi ile kanıtlanmış ayrıca bileşik 1'e ait X-ışınları analizi ile yapı doğrulanmıştır. Gruptaki diğer bileşikler oda sıcaklığında sıvı olduğu için X-ışınları ölçümü yapılamamıştır. Sentezlenen bileşikler incelendiğinde sübtitüyentin bor atomuna azot atomu üzerinden bağlanmasının yapıya kararlılık sağladığı görülmüştür. Karbon atomu üzerinden bağlanan gruplarla elde edilen bileşikler düşük kararlılığa sahip ve oda sıcaklığında sıvıdır. Ayrıca bu seri içerisinde kükürt ve oksijen atomu içeren heteroaril yapılarla yapılan denemeler bu türlerde kararlılığın sağlanmadığını ve molekül içi grup göçleri ile farklı bileşiklere dönüştüğü görülmüştür. Molekül reaktivitesine dair yapılan çalışmalarda bileşiklerin oda koşullarında ve argon atmosferinde kararlı ancak yüksek sıcaklıkta ve açık havada kararsız oldukları tespit edilmiştir. Yine bu grupta boratomuna sübtitüye azot atomları olması halinde bileşiklerin yapısında kararlılık artışı olduğu gözlemlenmiştir. Belirlenen sonuçların bu alandaki çalışmalarda yol gösterici olacağı kanısını taşımaktayız.

İkinci grup bileşikler olan diazaborinanlar (bileşik 5-9) beş bileşikten oluşmaktadır bunlardan ilk üçü aromatik grup sübtitüye dördüncüsü ise alifatik grup sübtitüye diazaborinan bileşikleridir. Beşinci bileşik ise ilk dört bileşikden farklı olarak bor atomu üzerinde halojen değil amin grubu taşımakta olan aromatik grup sübtitüye diazaborinandır. Tüm bileşikler tuz eliminasyon reaksiyonu ile elde edilmiştir. Bileşiklerin yapısı NMR spektroskopisi ile kanıtlanmış ayrıca bileşik 6 ve 9'un yapısı X-ışınları analizi ile desteklenmiştir. Bu tür tuz eliminasyonu reaksiyonlarında sterik engelin, reaksiyonun gerçekleşmesinde oldukça etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Yine bu gruptaki bileşiklerin reaktivitesine yönelik çalışmalarda alkali metal türleri ile reaksiyona girmediği tespit edilmiştir. Doymamış yapılarla yapılan denemelerde katılma reaksiyonuna girmediği anlaşılmıştır. Bileşiğin sadece su ile hidroliz olduğu diğer bileşiklere karşı ise inert karakter gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca bileşiklerin tümü yüksek sıcaklıklarda

termal kararlılık göstermektedir. Bu bilgiler ışığında sentezlenen bu gruptaki bileşiklerin uygulamalı bilimler alanlarında çalışılabilir yeni halojenür boranlar olduğu söylenebilir. Bu durum bor kimyası alanında nadiren karşılaşılan ve avantajlı bir durumdur.

Üçüncü gruptaki bileşikler diazadiborinan bileşiklerdir. Bu grubu oluşturan bileşikler (bileşik **10-13**) literatürde bulunan tek bir örnekten farklı olarak stabil yapıda olmalarıdır. Sentezlenen budört yeni bileşiğin (bileşik **1-4**) yapısı NMR spektroskopisi ile kanıtlanmış ayrıca bileşik **10** ve **11**'e ait X-ışınları analizi ile yapı doğrulanmıştır Alifatik grup süstitüye bir örnek daha önce sentezlenmiş olmasına rağmen oda sıcaklığında kararlı olmadığı görülmüştür. Ancak tez kapsamında sentezlenen bu yapılar hem termal kararlılık göstermekte hemde oda koşullarında kristallenmektedir. Bu özelliği sayesinde ilk kez serbest diazadiborinanın molekül yapısı X-ışınları spektroskopisi ile kanıtlanmıştır. Bileşikler üzerinde reaktivite denemeleri yapılmış, yapıdaki amin gruplarının halojenlerle reaksiyon verdiği görülmüş, ancak ürün henüz saf olarak izole edilemediği için tezde bu bileşiğe yer verilmemiştir. Reaktivitesi yüksek bu yeni tetraaminodiboran bileşikleri bor kimyası açısından önemli potansiyele sahip bileşiklerdir ve bu alanda pek çok çalışma için çıkış bileşiği olarak kullanılabilir niteliktedir.

Tez kapsamında sentezlenen son grup diboran bileşiklerinin transaminasyon reaksiyonları sonucu elde edilen tetraaminodiboran gövdeli bisiklik diazadiborinan ve biborol bileşikleri oluşturmaktadır (bileşik **14-15**). Bu iki yeni bileşik NMR spektroskopisi ile kanıtlanmış ayrıca bileşik **14**'e ait X-ışınları analizi ile yapının bor atomuna 1,1 bağlanma yaptığı doğrulanmıştır. Bu reaksiyon türüne ait şimdiye kadar pek çok çalışma yapılmıştır. Yapılan tüm çalışmalarda en büyük problem reaksiyon sonucu birden çok ürünün karışım halinde ortaya çıkması ve ürünlerin ayırt edilmesinde ki güçlülüdür. Sentezlemiş olduğumuz bileşiklerde bu problem süstitüyent türlerinin hacimli gruplar seçilmesi ile aşılmıştır. Seçilen süstitüyentin hacmine bağlı olarak ürünün hangi türde oluşacağına dair bir öngörü oluşturulmuştur. Alifatik grup süstitüye etilendiamin türevi ile yapılan çalışmada biborol yapısı sentezlenirken aynı çalışma hacimli aromatik gruplar içeren etilendiamin bileşiği ile bisiklik yapılı diazadiborinan gövdesi tek ürün olarak sentezlenmiştir



Bundan sonra yapılacak olan çalışmalar için öncelikle her grubun reaktivitesine dair yeni denemeler yapılacak ve özellikle amin grubu içeren bileşikler için halojenleme çalışmaları denenecektir. Uygulamaya yönelik çalışmalar araştırılarak özellikle iletken polimerlere yönelik çalışmalara öncelik verilecektir. Halkalı yapılarda halkadaki üye sayısını arttırmak için alken ve alkil türevleri ile katılma reaksiyonları incelenmeye devam edilecektir. Makrosiklik kimyaya yönelik çalışmalar ise halen devam ettirilmektedir.



## KAYNAKLAR

- Alibadi, M.A.M., Batsanov, A.S., Bramham, G., Charmant, J.P.H., Haddow, M.F., Mackay, L., Mansell, S.M., McGrady, J.E., Norman, N.C., Roffey, A., Russell, C.A. 2009. 1,1- and 1,2-isomers of the diborane (4) compound  $B_2\{1,2-(NH)_2C_6H_4\}_2$  and a TCNQ Co-crystal of the 1,1-isomer. **Dalton Transactions**, 27: 5348-5354.
- Baber, R.A., Charmant, J.P.H., Cook, A.J.R., Farthing, N.E., Haddow, M.F., Norman, N.C., Orpen, A.G., Russell, C.A., Slattery, J.M. 2005. Primary amido substituted diborane(4) compounds and imidodiborate (4) anions. **Dalton Transactions**, 19: 3137-3139.
- Braunschweig, H., Damme, A. 2010. 1,2-bis (dimethylamino)-1,2-bis (2,4,6-triisopropylphenyl) diborane. **Acta Crystallographica**, E66: o3367.
- Brown, M.P., Dann, A.E., Hunt, D.W., Silver, H.B. 1962. Transamination of tetrakisdimethylaminodiboron with aliphatic diamines. **Journal of Chemical Society**, 4648-4652.
- Brubaker, G.L., Shore, S.G. 1969. Boron heterocycles. VI. A Mass spectrometric investigation of selected heteronuclear diborane (4) ring systems. **Inorganic Chemistry**, 8: 2804-2806.
- Carey, D.T., Mair, F.S., Pritchard, R.G., Warren, J.E., Woods, R.J. 2003. Borane and alane reductions of bulky N,N'-diaryl-1,3-diimines; structural characterization of products and intermediates in the diastereoselective synthesis of 1,3-diamines. **Dalton Transactions**, 19: 3792-3798.
- Clegg, W., Elsegood, M.R.J., Lawlor, F.J., Norman, N.C., Pickett, N.L., Robins, E.G., Scott, A.J., Nguyen, P., Taylor, N.J., Marder, T.B. 1998. Structural studies of bis-catecholate, bis-dithiocatecholate, and tetraalkoxy diborane(4) compounds. **Inorganic Chemistry**, 37: 5289-5293.
- 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.
- Douglade, G., Fabre, B. 2002. Synthesis of a boron-containing conducting polymer from the anodic oxidation of tris(pyrrolyl)borane. **Synthetic Metals**, 129: 309-314.
- Eckert, A., Pritzkow, H., Siebert, W. 2002. Synthesis and structure of diboraporphyrinogenes. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 8: 2064-2068.

- English, W.D., McCloskey, A.L., Steinberg, H. 1961. Transamination of boron-nitrogen compounds. **Journal of American Chemistry Society**, 83: 2122-2124.
- Fabre, B. 2001. Anodic electropolymerization of tetrakis (2-thienyl) borate: is the boron retained in the polythiophene film?. **Electrochemistry Communications**, 3:421-424.
- Gauvin, R.M., Arbaoui, A., Gautier, E., Mortreux, A., Berrier, E., Nowogrocki, G. 2009. Efficient synthesis and structural characterization of a post-metallocene  $\alpha$ -olefin polymerization catalyst. **Inorganica Chimica Acta**, 362: 277-280.
- Köhler, T., Pritzkow, H., Siebert, W. 2002. [3+1]-cycloadditions with formation of tetraboraporphyrinogenes. **Zeitschrift für Naturforschung B**, 57: 1101-1107.
- Köhler, T., Faderl, J., Pritzkow, H., Siebert, W. 2002. Synthesis and properties of bis(2-heteroaryl)borane derivatives. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 11: 2942-2946.
- Lesley, M.J.G., Norman, N.C., Orpen, A.G., Starbuck, J. 2000. Synthetic routes to cyclic and unsymmetric diborane (4) compounds. **New Journal of Chemistry**, 24: 115-117.
- Loderer, D., Nöth, H., Pommerening, H., Rattay, W., Schick, H. 1994. Chemistry of diborane(4) derivatives: mixed tetraaminodiboranes (4) and additions of diborane(4) derivatives to an amino-imino-borane. **Chemische Berichte**, 127: 1605-1611.
- Merriam, J.S., Niedenzu, K. 1973. Synthesis and characterization of 1,3-dimethyl-2-phenyldiazaborolin. **Journal of Organometallic Chemistry**, 51: C1-C2.
- Narula, C.K., Nöth, H. 1984. Preparation and characterization of salts containing cations of tricoordinate boron. **Inorganic Chemistry**, 23: 4147-4152.
- Niedenzu, K., Beyer, H., Dawson, J.W. 1962. Boron-nitrogen compounds. VI. Amino-phenylboranes. **Inorganic Chemistry**, 1: 738-742.
- Nöth, H., Tinhof, W., Wrackmeyer, B. 1974. Nuclear magnetic resonance studies on boron compounds, VI.  $^{14}\text{N}$ - and  $^{11}\text{B}$ -N.M.R. studies on silylamines and silylaminoboranes. **Chemische Berichte**, 107: 518-528.
- Nöth, H., Knizek, J., Ponikvar, W. 1999. A boron-boron double bond in the dianions of tetra(amino)diborates. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 11: 1931-1937.

- Perez, V.M.J., Flores, B.M.M., Roesky, H.W., Schulz, T., Pal, A., Beck, T., Yang, Z., Stalke, D., Santillan, R., Witt, M. 2008. Monomeric boron and tin (II) heterocyclic derivatives of 1,8-diaminonaphthalenes: synthesis, characterization and X-ray structures. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 13: 2238-2243.
- Schmid, G., Schulze, J. 1977. Synthesis and properties of 1,3,2-diazaborolium salts and  $\Delta^4$ -1,3,2-diazaborolines. **Chemische Berichte**, 110: 2744-2750.
- Schmid, G. 1985. BN-perturbed metallocenes. **Comments on Inorganic Chemistry**, 4: 17-32.
- Schmid, G., Polk, M., Boese, R. 1990. Synthesis, properties, and structural investigations of 1,3,2-diazaborolidines and 2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles. **Inorganic Chemistry**, 29: 4421-4429.
- Schmid, G., Lehr, J., Polk, M., Boese, R. 1991. Synthesis and structure of the potassium salts of 1,3,2-diazaboroles. **Angewandte Chemie International Edition in English**, 30: 1015-1016.
- Schulze, J., Schmid, G. 1981. Synthesis and properties of 1,3,2-diazaboroline complexes. **Chemische Berichte**, 114: 495-504.
- Segawa, Y., Yamashita, M., Nozaki, K. 2006. Boryllithium: Isolation, characterization, and reactivity as a boryl anion. **Science**, 314: 113-115.
- Segawa, Y., Yamashita, M., Nozaki, K. 2007. Boryl Anion attacks transition-metal chlorides to form boryl complexes: syntheses, spectroscopic, and structural studies on group 11 borylmetal complexes. **Angewandte Chemie International Edition**, 46: 6710-6713.
- Shaw, S.Y., 1994. Skeletally stabilized diborylamines -N-boryl and N-silyl derivatives of the 1,3,2-diazaboracyclohexane ring system. **Inorganic Chemistry**, 33: 3239-3245.
- Someya, C.I., Inoue, S., Prasang, C., Irran, E., Driess, M. 2011. Formation of N-heterocyclic, donor-stabilized borenium ions. **Chemical Communications**, 47: 6599-6601.
- Türkmen, H., Çetinkaya, B. 2006. 1,3-diarylimidazolidin-2-ylidene (NHC) complexes of Pd (II): Electronic effects on cross-coupling reactions and thermal decompositions. **Journal of Organometallic Chemistry**, 691: 3749-3759.
- Wade, C.R., Gabbai, F.P. 2009. Colorimetric turn-on sensing of fluoride ions H<sub>2</sub>O/CHCl<sub>3</sub> mixtures by pyridinium boranes. **Dalton Transactions**, 42: 9169-9175.

- Wang, T.T., Busse, P.J., Niedenzu, K. 1970. Preparation and some properties of 2-halo-1,3,2-diazaboracycloalkanes. **Inorganic Chemistry**, 9: 2150-2152.
- Weber, W., Dawson, J.W., Niedenzu, K. 1966. Boron-nitrogen compounds. XXV. Substituted 1,3,2-diazaboracycloalkanes. **Inorganic Chemistry**, 5: 726-728.
- Weber, L., Schmid, G. 1974. 1,3-diphenyl-2,4,5-trimethyl-1,3,2-diazaboroline. **Angewandte Chemie International Edition**, 13: 467.
- Weber, L., Dobbert, E., StammLer, H.G., Neumann, B., Boese, R., Blaser, D. 1997. Reaction of 1,3-dialkyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidenes with 2-bromo-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles. **Chemische Berichte**, 130: 705-710.
- Weber, L., Dobbert, E., Boese, R., Kirchner, M.T., Blaser, D. 1998. Preparation, structure and reactivity of 2-chloro-, 2-fluoro- and 2-iodo-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 8: 1145-1152.
- Weber, L., Wartig, H.B., StammLer, H.G., StammLer, A., Neumann, B. 2000. Palladium-catalyzed insertion of alkynes into the Sn-B bond of a 2-stannyl-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborole and X-ray structure analyses of 1,3-di-tert-butyl-2[(Z)-2-phenyl-2-trimethylstannylethenyl]-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborole and 1,3-di-tert-butyl-2[(Z)-1-ethyl-2-phenyl-2-trimethylstannylethenyl]-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaborole. **Organometallics**, 19: 2891-2895.
- Weber, L. 2001. The chemistry of 1,3,2-diazaborolines. **Coordination Chemistry Reviews**, 215: 39-77.
- Weber, L., Schnieder, M., Lönnecke, P. 2001. Alkali metal reduction of 2-halogeno- and 2-thialo-2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles. **Dalton Transactions**, 23: 3459-3464.
- Weber, L., Förster, J., StammLer, H.G., Neumann, B. 2006. Contribution to the reactivity of N,N'-diaryl-1,4-diazabutadienes aryl-N=CH-CH=N-Aryl (Aryl=2,6-dimethylphenyl; 2,4,6-trimethylphenyl) towards boron trichloride. **European Journal of Inorganic Chemistry**, 24: 5048-5056.
- Weber, L., Domke, I., Schmidt, C., Braun, T., Neumann, B. 2006. Syntheses, structures, luminescence and electrochemistry of benzene- and biphenyl-centered bis- and tris-1,3,2-diazaboroles and -1,3,2-diazaborolidines. **Dalton Transactions**, 17: 2127-2132.
- Weber, L., Penner, A., Domke, I., StammLer, H.G., Neumann, B. 2006. Syntheses, structures, electrochemistry and optical properties of alkyne-

functionalized 1,3,2-diazaboroles and 1,3,2-diazaborolidenes. **Journal of Inorganic and General Chemistry**, 633: 563-569.

- Weber, L. 2008. Recent developments in the chemistry of 1,3,2-diazaborolines-(2,3-dihydro-1H-1,3,2-diazaboroles). **Coordination Chemistry Reviews**, 252: 1-31.
- Weber, L., Werner, V., Fox, M.A., Marder, T.B., Schwedler, S., Brockhinke, A., StammLer, H.G., Neumann, B. 2009. Synthetic, structural, photophysical and computational studies of  $\pi$ -conjugated bis- and tris-1,3,2-benzodiazaboroles and related bis(boryl) dithiophenes. **Dalton Transactions**, 8: 1339-1351.
- Weber, L., Werner, V., Fox, M.A., Marder, T.B., Schwedler, S., Brockhinke, A., StammLer, H.G., Neumann, B. 2009. Synthetic, structural, photophysical and computational studies on 2-arylethynyl-1,3,2-diazaboroles. **Dalton Transactions**, 15: 2823-2831.
- Welch, C.N., Shore, S.G. 1968. Boron heterocycles. V. Preparation and characterization of selected heteronuclear diboron ring systems. **Inorganic Chemistry**, 7: 225-230.
- Xie, X., Haddow, M.F., Manshell, S.M., Norman, N.C., Russell, C.A. 2011. New polycyclic borazine species. **Chemical Communications**, 47: 3748-3750.
- Xie, X., Haddow, M.F., Manshell, S.M., Norman, N.C., Russell, C.A. 2012. Diborane(4) compounds with bidentate diamino groups. **Dalton Transactions**, 41: 2140-2147.





**EKLER****EK 1. Bileşik 1 İçin Kristal Verileri**

Empirical formula	C28 H34 B2 N2
Formula weight	420.19
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pccn
Unit cell dimensions	a = 7.0983(3) Å      α = 90°. b = 19.9233(7) Å      β = 90°. c = 17.7419(7) Å      γ = 90°.
Volume	2509.09(17) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.112 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.063 mm <sup>-1</sup>
F(000)	904
Theta range for data collection	3.05 to 28.87°.
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 8, -25 ≤ k ≤ 13, -
	23 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	7395
Independent reflections	2878 [R(int) = 0.0238]
Completeness to theta = 28.87°	87.3 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2878 / 0 / 149
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.016
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0552, wR2 = 0.1421
Largest diff. peak and hole	0.215 and -0.173 e.Å <sup>-3</sup>

**EK-2 Bileşik 6 İçin Kristal Verileri**

Empirical formula	$C_{21}H_{28}BBrN_2$
Formula weight	399.17
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	15.2764(8)
$b/\text{\AA}$	17.6264(9)
$c/\text{\AA}$	7.7114(3)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	93.029(5)
$\gamma/^\circ$	90.00
Volume/ $\text{\AA}^3$	2073.53(17)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{mg}/\text{mm}^3$	1.279
$m/\text{mm}^{-1}$	1.988
F(000)	832.0
Crystal size/ $\text{mm}^3$	$0.5932 \times 0.5302 \times 0.4043$
Radiation	$\text{MoK}\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
$2\Theta$ range for data collection	6.24 to $52.74^\circ$
Index ranges	$-18 \leq h \leq 19$ , $-22 \leq k \leq 17$ , $-9 \leq l \leq 4$
Reflections collected	9590
Independent reflections	4227 [ $R_{\text{int}} = 0.0301$ , $R_{\text{sigma}} = 0.0463$ ]
Data/restraints/parameters	4227/0/255
Goodness-of-fit on $F^2$	1.031
Final R indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0428$ , $wR_2 = 0.0951$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0722$ , $wR_2 = 0.1079$
Largest diff. peak/hole / $e \text{\AA}^{-3}$	0.35/-0.52

**EK-3 Bileşik 8 İçin Kristal Verileri**

Empirical formula	$C_{23}H_{32}BN_3$
Formula weight	361.33
Temperature/K	293(2)
Crystal system	orthorhombic
Space group	$P2_12_12_1$
a/Å	8.5554(4)
b/Å	12.7425(7)
c/Å	20.7386(11)
$\alpha/^\circ$	90.00
$\beta/^\circ$	90.00
$\gamma/^\circ$	90.00
Volume/Å <sup>3</sup>	2260.86(19)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{mg}/\text{mm}^3$	1.062
$\text{m}/\text{mm}^{-1}$	0.062
F(000)	784.0
Crystal size/ $\text{mm}^3$	$0.5528 \times 0.5065 \times 0.3795$
Radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda = 0.71073$ )
2 $\Theta$ range for data collection	6.7 to 52.74 $^\circ$
Index ranges	$-10 \leq h \leq 6, -15 \leq k \leq 12, -16 \leq l \leq 25$
Reflections collected	7299
Independent reflections	4536 [ $R_{\text{int}} = 0.0151, R_{\text{sigma}} = 0.0373$ ]
Data/restraints/parameters	4536/0/276
Goodness-of-fit on $F^2$	1.021
Final R indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0528, wR_2 = 0.1275$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0839, wR_2 = 0.1457$

#### **EK-4 Bileşik 10 İçin Kristal Verileri**

Empirical formula	C <sub>9</sub> H <sub>15.38</sub> B <sub>0.62</sub> N <sub>1.23</sub>	
Formula weight	150.26	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P121/c1	
Unit cell dimensions	a = 15.7667(10) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 12.6505(6) Å	$\beta = 114.278(8)^\circ$ .
	c = 17.1573(11) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	3119.5(3) Å <sup>3</sup>	
Z	13	
Density (calculated)	1.040 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.060 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1072	
Theta range for data collection	2.96 to 28.96°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -15 ≤ k ≤ 16, -11 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	14535	
Independent reflections	7087 [R(int) = 0.0443]	
Completeness to theta = 26.00°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7087 / 0 / 337	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.955	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0614, wR2 = 0.1230	
Largest diff. peak and hole	0.148 and -0.182 e.Å <sup>-3</sup>	

### **EK-5 Bileşik 11 İçin Kristal Verileri**

Empirical formula C<sub>9</sub>H<sub>15.38</sub>B<sub>0.62</sub>N<sub>1.23</sub>

Formula weight	150.26	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P121/c1	
Unit cell dimensions	a = 15.7667(10) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 12.6505(6) Å	$\beta = 114.278(8)^\circ$ .
	c = 17.1573(11) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volume	3119.5(3) Å <sup>3</sup>	
Z	13	
Density (calculated)	1.040 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.060 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1072	
Theta range for data collection	2.96 to 28.96°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -15 ≤ k ≤ 16, -11 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	14535	
Independent reflections	7087 [R(int) = 0.0443]	
Completeness to theta = 26.00°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7087 / 0 / 337	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.955	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0614, wR2 = 0.1230	
Largest diff. peak and hole	0.148 and -0.182 e.Å <sup>-3</sup>	

### **EK-6 Bileşik 14 İçin Kristal Verileri**

Empirical formula	C32 H36 B2 N4
Formula weight	498.27

Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 1 21/n 1
Unit cell dimensions	a = 15.2055(8) Å $\alpha = 90^\circ$ . b = 10.0456(6) Å $\beta = 107.249(6)^\circ$ . c = 19.5650(13) Å $\gamma = 90^\circ$ .
Volume	2854.1(3) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.160 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.068 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1064
Theta range for data collection	3.00 to 26.00°.
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 7, -24 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	10306
Independent reflections	5573 [R(int) = 0.0438]
Completeness to theta = 26.00°	99.3 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5573 / 0 / 344
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.959
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0606, wR2 = 0.1025
Extinction coefficient	0.0044(4)
Largest diff. peak and hole	0.132 and -0.136 e.Å <sup>-3</sup>

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Hakan Can Söyleyici  
Doğum Yeri ve Tarihi : İzmir 31.05.1981

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi  
Kimya Bölümü  
Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri  
Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı  
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- a) Makaleler  
-SCI
- H. Can Söyleyici, Metin Ak, Yüksel Şahin, Dilek O. Demirkol, Suna Timur ,  
Materials Chemistry and Physics 142 (2013) 303-310
  - Emrah Giziroğlu, Muhittin Aygün, Cengiz Sarikurkcu, Didem Kazar, Nil  
Orhan, Erkan Firinci, H. Can Soyleyici, Ceren Gokcen Inorganic Chemistry  
Communications, 36,( 2013), 199-205
  - H. Can Söyleyici, Erkan Fırınıcı, Fatih Eyduran, Funda Akbulat, Yüksel Şahin,  
Spectrochimica Acta Part A, 78, (2011),1139-1142
  - Erkan Fırınıcı, H. Can Söyleyici, Emrah Giziroğlu, Ersin Temel, Orhan  
Büyükgüngör, Yüksel Şahin Polyhedron 29, (2010) 1465–1468

### İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Adnan Menderes Üniversitesi Fen-Edebiyat  
Fakültesi Kimya Bölümü 2005

### İLETİŞİM

E-posta Adresi : hcsoyleyici@gmail.com  
Tarih :24/01/2014