

**ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2013-YL-024**

**BORANLARIN KARBOKSİLİK ASİT
TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

Sultan UYANIK

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

AYDIN

ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı *Yüksek Lisans* Programı öğrencisi *Sultan UYANIK* tarafından hazırlanan *Boranların Karboksilik Asit Türevlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu* başlıklı tez, 18.01.2013 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan	: Prof. Dr. Erdener KARADAĞ	ADÜ, Fen Ed. Fak.	
Üye	: Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN	ADÜ, Fen Ed. Fak.	
Üye	: Doç. Dr. Ramazan GÜP	Muğla Üniv., Fen Ed. Fak.	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu *Yüksek Lisans* tezi, Enstitü Yönetim KurulununSayılı 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.

...../...../20...

Sultan UYANIK

ÖZET

BORANLARIN KARBOKSİLİK ASİT TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Sultan UYANIK

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışman; Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN
2013, 85 Sayfa

Bu çalışmada boranların karboksilik asit türevleri olan yeni borinat bileşikleri sentezlenip karakterize edilmiştir. Borinat bileşikleri, 2-aminoetil difenilborinatın çeşitli donör atom içeren karboksilik asit türevleriyle reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir. Karboksilik asit türevleri olarak 2,3- piridinkarboksilik asit, 2,5- piridinkarboksilik asit, 2-piridinkarboksilik asit, 2-furankarboksilik asit ve 2-tiyofenkarboksilik asit seçilmiştir.

Çalışmada ikinci kısım olarak aminoboriliminyum tuzları için ara bir basamak olan Dibrommetanbis (Dipirolidino) Boran bileşiği sentezlenip karakterize edilmiştir. Bu bileşik, Dibrommetandimetoksiboran ve trimetilsililpirolidin bileşiklerinin reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir.

Çalışmanın son kısmında yeni heterosiklik diboran bileşikleri sentezlenip karakterize edilmiştir. Heterosiklik diboran bileşikleri, N, N' - 2, 6-dimetilfeniletilediaminin ve N, N' - bis (2, 4 - dimetilfenil) - 1, 2 - etandiimin bileşiklerinin çeşitli aminodiboran (4) bileşikleriyle reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin oksijen ve neme karşı çok hassas olmalarından dolayı tüm deneysel çalışmalar kuru argon atmosferi altında schlenk tekniği kullanılarak yapılmıştır. Bu yeni bileşikler ¹H, ¹³C ve ¹¹B Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) ile karakterize edilmiştir. Ayrıca Difenil [(2-piridil)-karboniloksi-O, N] boran, 2,3-Bis (Dimetilamino) - 1, 4 - 2, 6- Dimetilfenil-1, 4, 2, 3 - Diazadiboriran, 1, 1', 4, 4' - tetrakis (2, 6 - dimetilfenil) - bis [1,1',4,4',2,3] diazadiborinan ve 2,3-bis (dimetilamino) - 1,4-bis (2, 4-dimetilfenil) -1, 4, 2, 3 diazadiborinen bileşiklerinin kristal yapıları X-ışınları kırınımı yöntemiyle tayin edilmiştir.

Anahtar sözcükler: Borinat, aminoboriliminyum tuzu, boranlar

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CARBOXYLIC ACID DERIVATIVES BORANES

Sultan UYANIK

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry
 Supervisor; Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN
 2013, 85 Pages

In this study new borinate compounds derived from several carboxylic acids (which include 2,3- pyridinecarboxylic acid, 2,5- pyridinecarboxylic acid, 2- pyridinecarboxylic acid, 2-furancarboxylic acid, 2-tiyofenecarboxylic acid) and boranes were synthesized and fully characterized by ^1H , ^{13}C and ^{11}B NMR spectroscopy.

The second part of this thesis focused on the synthesis and characterization of Dibromomethyl(dipyrrolidino)borane which is thought an intermediate in synthesis of aminoboryliminium salts. This compound prepared by reaction of Dibromomethyldimetoxyborane and trimethylsilylpyrrolidine. They were characterized by various spectroscopic techniques, which include ^1H , ^{13}C and ^{11}B NMR spectroscopy.

The third part of this thesis deals with new boron and nitrogen based heterocycles. For this purpose N,N'-2,6- dimethylphenylethylenediamine and N,N'-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,2- ethanediimine reacted with aminodiborane(4) in toluene. They were characterized by various spectroscopic techniques, which include ^1H , ^{13}C and ^{11}B NMR spectroscopy.

Because of the oxygen and moisture sensitivity of compounds, all experiments were carried out under dry argon using standard Schlenk techniques. Structural characterizations of new compounds were made with ^1H , ^{13}C and ^{11}B NMR spectroscopy. Moreover, crystal structure of Diphenyl [(2-pyridyl)-carbonyloxy-O, N] borane, 2,3-Bis (Dimethylamino) - 1,4- 2,6 – Dimethylphenyl - 1, 4, 2, 3- Diazadiboriran, 1, 1', 4, 4' – tetrakis (2,6 - dimethylphenyl) – bis [1,1',4,4',2,3] diazadiborinan ve 2, 3 – bis (dimethylamino) - 1,4 – bis (2,4 - dimethylphenyl) - 1, 4, 2, 3 diazadiborinen were determined by single-crystal X-ray diffraction.

Keywords: Borinate, Aminoboryliminium salts, Boranes

ÖNSÖZ

Borun organik bileşikleri üzerine özellikle son yıllarda oldukça fazla sayıda çalışma yapılmaktadır. Bor minerali açısından zengin olan ülkemizde bu alanda çalışmaların yapılması ve sonraki yıllarda, bunların ileri teknolojide kullanılabilecek duruma getirilmesi ülkemiz açısından hepimiz tarafından arzu edilmektedir.

Tezimin hazırlanması esnasında her türlü bilgi ve önerileriyle bana yön veren değerli hocam Prof. Dr. Yüksel ŞAHİN' e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarım ve tezimin hazırlanmasında bana yardımcı olan değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Emrah GİZİROĞLU' na, Arş. Gör. Erkan FIRINCI' ya, Arş. Gör. Mert Soysal' a ve çalışmalarımın her aşamasında desteğini hiç esirgemeyen sevgili hocam Arş. Gör. H. Can SÖYLEYİCİ ve sevgili arkadaşım Banu BURSALI' ya çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı yürütebilmek için gerekli tüm olanakları sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Kimya Bölümüne, FEF-12003 no' lu araştırma projesi ile katkı sağlayan Adnan Menderes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu' na ve 2011-Ç0311 numaralı proje ile tez çalışmalarına katkı sağlayan ve beni bursiyer olarak destekleyen BOREN' e teşekkürü bir borç bilirim.

Maddi ve manevi olarak desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve beni bu günlere getiren aileme çok teşekkür ederim.

Sultan UYANIK

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ.....	xi
SİMGELER DİZİNİ.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
EKLER DİZİNİ.....	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	2
2.1. Dört Koordinasyonlu Bor Bileşikleri.....	2
2.2. Tetrakoordinatlı Boranların Sınıflandırılması.....	4
2.2.1. Katyonik Yapılı Dört Koordinasyonlu Boranlar.....	4
2.2.2. Nötral Yapılı Dört Koordinasyonlu Boranlar.....	7
2.2.2.1. Aminboranlar.....	7
2.2.2.1.1. Aminboranların sentezi.....	9
2.2.2.1.2. Aminboranların kararlılığı ve geometrisi.....	12
2.2.2.2. Borinatlar.....	12
2.2.2.2.1. Borinatların eldesi.....	14
2.2.2.3. Boranatlar.....	17
2.2.2.3.1. Boranatların eldesi.....	18
2.2.2.4. Boratlar.....	20
2.2.2.4.1. Tetrakoordinatlı boratların eldesi.....	21

2.2.3. Anyonik Yapılı Dört Koordinasyonlu Boranlar.....	23
3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1. Materyal.....	27
3.2. Yöntem.....	27
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	28
4.1.Difenil [(2-(3-karboksipiridil))-karboniloksi-O, N] boran 1' in sentezi.....	28
4.2. Difenil [(2-(5-karboksipiridil))-karboniloksi-O, N] boran 2' nin sentezi.....	30
4.3. Difenil [(2-piridil)-karboniloksi-O, N] boran 3' ün sentezi.....	31
4.4. Difenil [(2-furil)-karboniloksi-O, O] boran 4' ün sentezi.....	33
4.5. Difenil [(2-tiofenil)-karboniloksi-O, S] boran 5' in sentezi.....	34
4.6. Dibrommetandi(Pirolidin) boran 6' nın Sentezi.....	35
4.7. 2,3-Bis(Dimetilamino)-1,4- 2,6-Dimetilfenil-1,4,2,3-Diazodiboriran 7' nin .Sentezi.....	36
4.8. 1,1',4,4'-tetrakis(2,6-dimetilfenil)-bis[1,1',4,4',2,3] diazadiborinan 8' in sentezi.....	37
4.9. 2,3-bis(dimetilamino)-1,4-bis(2,4-dimetilfenil)-1,4,2,3-diazadiborinen 9' un sentezi.....	38
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
5.1. Bileşik 1' in Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması.....	40
5.2. Bileşik 2' nin Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması.....	44
5.3. Bileşik 3' ün Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması.....	48
5.4. Bileşik 4' ün yapısının NMR spektroskopisi ile Aydınlatılması.....	52
5.5. Bileşik 5' in Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması.....	54
5.6. Bileşik 6' nın Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması.....	56
5.7. Bileşik 7' nin Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması.....	58

5.8. Bileşik 8' in Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması.....	62
5.9. Bileşik 9' un Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması.....	66
6.SONUÇ.....	71
KAYNAKLAR.....	75
ÖZGEÇMİŞ.....	85

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angstrom
Ad	: Adamantil
Ar	: Aril
Bu	: Bütil
D	: Dublet
δ	: Delta
°C	: Derece
e.n.	: Erime noktası
Et	: Etil
EtOH	: Etil alkol
Et ₂ O	: Dietileter
Hz	: Hertz
<i>i</i> Pr	: İzopropil
<i>J</i>	: Jiromanyetik sabit
M	: Multiplet
Me	: Metil
MeOH	: Metil alkol
NHC	: <i>N</i> -heterosiklik karben
NMe ₂	: Dimetil amin
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
OMe	:Metoksi
Ph	: Fenil
RT	: Oda sıcaklığı
S	: Singlet
T	: Triplet
<i>t</i> -Bu	: Tersiyerbütil
THF	: Tetrahidrofur
TMS	: Tetrametilsilan
THC	:Tetrahedral Karakter

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Molekül geometrisi üzerindeki dativ grup etkisi.....	3
Şekil 2.2. Dativ bağ uzunluğu ve süstitüentlerin molekül geometrisine etkisi.....	4
Şekil 2.3. . Tetrakoordine bor merkezine sahip boronyum tuzu.....	4
Şekil 2.4. [(NHMe ₂) ₂ Cl(CF ₃)B]Cl' nin sentezi	5
Şekil 2.5. Sterik etkiden faydalanılarak elde edilen bir boronyum katyonu....	6
Şekil 2.6. Zwitteriyonik boronyum katyonu eldesi.....	7
Şekil 2.7. Me ₃ NBH ₃ ' ün sentezi.....	9
Şekil 2.8. Boronyum tuzu.....	9
Şekil 2.9. iPR ₂ NH.BH ₃ ' ün sentezi.....	10
Şekil 2.10. Aminalkilboranların sentezi	11
Şekil 2.11. NMe ₃ -BH ₂ Me' nin sentezi.....	11
Şekil 2.12. Me ₃ N.BH ₂ Me' nin sentezi.....	11
Şekil 2.13. MeN.BH ₃ ' ün sentezi.....	12
Şekil 2.14. 2-Aminoetilborinat ve 2-aminopropilborinat.....	13
Şekil 2.15. Alanin dimetilborinatın eldesi.....	13
Şekil 2.16. Hidroksikinolin difenilborinatın eldesi.....	14
Şekil 2.17. (2-Piperidilmetanol)difenilborinatın eldesi	15
Şekil 2.18. Hidroksikinolin adamantilborinatın eldesi.....	15
Şekil 2.19. Tetrahidroboraksazin eldesi.....	16
Şekil 2.20. 2,6-Piridinkarboksilik asit difenilborinat sentezi.....	17
Şekil 2.21. 2,2-difenolamino, fenilboranatın eldesi.....	18
Şekil 2.22. Asimetrik yapıli bir boranatın eldesi.....	18
Şekil 2.23. Dimerik yapıli boranatların eldesi.....	19
Şekil 2.24. Diboranat eldesi.....	19

Şekil 2.25. Makrosiklik yapılı boranatların eldesi.....	19
Şekil 2.26. 2-hidroksiamino, 2-metil-propanolün fenilboronik asit ile reaksiyonu.....	20
Şekil 2.27. Boran türevleri kullanılarak boranat eldesi.....	20
Şekil 2.28. Trimetoksiboranın tris-etanolamin ile reaksiyonu.....	21
Şekil 2.29. Trimetoksiboranın tris-propanolamin ile reaksiyonu.....	21
Şekil 2.30. Borandimetilsülfit ile borat eldesi.....	22
Şekil.2.31. Halojenür boran kullanılarak borat eldesi.....	22
Şekil 2.32. Boratlarda dativ bağ transferi.....	22
Şekil.2.33. sodyum tetrafenilborat eldesi.....	23
Şekil.2.34. Grignard reaktifleri kullanılarak tetraorganoboratlarn eldesi.....	24
Şekil.2.35. Bis borat yapıları.....	24
Şekil.2.36. Sübstitüe gruplara göre lipofilik etkinin kıyaslanması.....	25
Şekil.2.37. Tetrakis{3,5-bis(triflormetil)fenil}borat eldesi.....	25
Şekil.2.38. Yapıda bulunan Flor atomu sayısının çözünürlüğe etkisi.....	26
Şekil 4.1. Bileşik 1 ' in Sentezi.....	28
Şekil 4.1.1. Bileşik 1 ' in öngörülen reaksiyon mekanizması.....	29
Şekil 4.2. Bileşik 2 ' nin Sentezi.....	30
Şekil 4.3. Bileşik 3 ' ün Sentezi.....	31
Şekil 4.3.1. Bileşik 3 ' ün öngörülen reaksiyonmekanizması.....	32
Şekil 4.4. Bileşik 4 ' ün Sentezi.....	33
Şekil 4.5. Bileşik 5 ' in Sentezi.....	34
Şekil 4.6. Bileşik 6 ' nın Sentezi.....	35
Şekil 4.7. Bileşik 7 ' nin Sentezi.....	36

Şekil 4.8. Bileşik 8 ' in Sentezi.....	37
Şekil 4.9. Bileşik 9 ' un Sentezi.....	38
Şekil 5.1.1. Bileşik 1 ' in oda sıcaklığında Methanol-d ₄ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu	40
Şekil 5.1.2 Bileşik 1 ' in oda sıcaklığında DMSO-d ₆ içerisindeki ¹³ C-NMR spektrumu.....	40
Şekil 5.1.3. Bileşik 1 ' in X-Ray yapısı.....	41
Şekil 5.2.1. Bileşik 2 ' nin oda sıcaklığında DMSO-d ₆ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu.....	44
Şekil 5.2.2. Bileşik 2 ' nin oda sıcaklığında DMSO-d ₆ içerisindeki ¹³ C-NMR spektrumu	44
Şekil 5.2.3. Bileşik 2 ' nin X-Ray yapısı	45
Şekil 5.3.1 Bileşik 3 ' ün oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 5.3.2. Bileşik 3 ' ün oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C-NMR spektrumu	48
Şekil 5.3.3. Bileşik 3 ' ün oda sıcaklığında Methanol-d ₄ içerisindeki ¹¹ B-NMR spektrumu.....	48
Şekil 5.3.4. Bileşik 3 ' ün X-Ray yapısı	49
Şekil 5.4.1. Bileşik 4 ' ün oda sıcaklığında DMSO-d ₆ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu	52
Şekil 5.4.2. Bileşik 4 ' ün oda sıcaklığında DMSO-d ₆ içerisindeki ¹³ C-NMR spektrumu	52
Şekil 5.4.3. Bileşik 4 ' ün oda sıcaklığında Methanol-d ₄ içerisindeki ¹¹ B-NMR spektrumu.....	52
Şekil 5.5.1. Bileşik 5 ' in oda sıcaklığında DMSO-d ₆ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu.....	54

Şekil 5.5.2. Şekil 5.5.2. Bileşik 5' in oda sıcaklığında DMSO-d ₆ içerisindeki ¹³ C-NMR spektrumu.....	54
Şekil 5.5.3. Bileşik 5' in oda sıcaklığında Methanol-d ₄ içerisindeki ¹¹ B-NMR spektrumu.....	54
Şekil 5.6.1. Bileşik 6' nın oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu	56
Şekil 5.6.2. Bileşik 6' nın oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C-NMR spektrumu	56
Şekil 5.6.3. Bileşik 6' nın oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹¹ B-NMR spektrumu	56
Şekil 5.7.1. Bileşik 7' nin oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu	58
Şekil 5.7.2 Bileşik 7' nin oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C-NMR spektrumu	58
Şekil 5.7.3. Bileşik 7' nin oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹¹ B-NMR spektrumu	58
Şekil 5.7.4. Bileşik 7' nin X-Ray yapısı, hidrojen atomları gösterilmemiştir.....	59
Şekil 5.8.1. Bileşik 8' in oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu	62
Şekil 5.8.2 Bileşik 8' in oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C-NMR spektrumu.....	62
Şekil 5.8.3. Bileşik 8' in oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹¹ B-NMR spektrumu	62
Şekil 5.8.4. Bileşik 8' in X-Ray yapısı, hidrojen atomları gösterilmemiştir.....	63
Şekil 5.9.1. Bileşik 9' un oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹ H-NMR spektrumu.....	66
Şekil 5.9.2. Bileşik 9' un oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹³ C-NMR spektrumu.....	66

Şekil 5.9.3. Bileşik 9' un oda sıcaklığında CDCl ₃ içerisindeki ¹¹ B-NMR spektrumu.....	66
Şekil 5.9.4. Bileşik 9' in X-Ray yapısı	67

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. Bileşik 1 için seçilmiş geometrik parametreleri.....	41
Çizelge 5.2. Bileşik 1 için kristolografik veriler özeti.....	42
Çizelge 5.3. Bileşik 2 için seçilmiş geometrik parametreleri.....	45
Çizelge 5.4. Bileşik 2 için kristolografik veriler özeti.....	46
Çizelge 5.5. Bileşik 3 için seçilmiş geometrik parametreleri.....	49
Çizelge 5.6. Bileşik 3 için kristolografik veriler özeti.....	50
Çizelge 5.7. Bileşik 7 için seçilmiş geometrik parametreleri.....	59
Çizelge 5.8. Bileşik 7 için kristolografik veriler özeti.....	60
Çizelge 5.9. Bileşik 8 için seçilmiş geometrik parametreleri.....	63
Çizelge 5.10. Bileşik 8 için kristolografik veriler özeti.....	64
Çizelge 5.11. Bileşik 9 için seçilmiş geometrik parametreleri.....	67
Çizelge 5.12. Bileşik 9 için kristolografik veriler özeti.....	68

1. GİRİŞ

Bor bileşiklerinin yaygın kullanımları ve borun element olarak erken tanımlanmış olmasına karşın, bor kimyası çalışmaları nispeten kısıtlı bir alanda sürdürülmüştür. Bunun nedenleri; temel olarak bor bileşiklerinin hidroliz veya oksidasyona yönelik stabil olmayan nitelikleri ve malzemelerin birçoğunun kullanımındaki yapısal zorluklarıdır. Bor kimyasının başlangıcı Stock tarafından ünlü deneysel vakum tekniğini geliştirmesiyle başlamıştır. Son 30 yılda beş ve altı üyeli heterosiklik bileşiklerin donör- akseptör (B-N) atom ilişkisine dayalı, bor içeren türevlerinin sentezi ile ilgili çalışmalara literatürde sıklıkla rastlanmaktadır. Azot atomunun ortaklanmamış elektron çiftini bor atomunun boş p orbitaline yerleşmesi ile oluşan koordinasyon bileşikler 100 yılı aşkın zamandır bilinmektedir (Frankland, 1862; Lewis, 1938).

O zamandan bu yana bu tip bileşikler üzerine pek çok çalışma yapılmış ve bu çalışmalar sonunda N-B bağının gücünün ve oluşan molekülün kararlılığının her iki atomdaki süstitüent gruplara bağlı olduğu ortaya konmuştur. Siklik karboksilatların sentezi kapsamında piridin, pirazol, ve imidazolkarboksilik asitler gibi heterosiklik karboksilik asitlerin kullanımı ile ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur. Bu asitler proton verici karboksilik asit gruplarının yanı sıra taşıdıkları donör atomlar sayesinde bor bileşikler ile kararlılığı yüksek ağ yapıları oluşturmaktadırlar. Piridin karboksilik asitler organik anorganik hibrit malzemelerin sentezinde organik ligandlar olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Siklik karboksilat bileşikler mevcut pek çok bor bileşiğinin aksine dört koordineli yapılarından dolayı yüksek kararlılığa sahip moleküllerdir. Bu yapıların gösterdiği anti bakteriyel aktivite göz önünde bulundurulduğu zaman bor içeren siklik karboksilat bileşiklerinin önemini artırmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Son yıllarda beş ve altı üyeli heterosiklik bileşiklerin donör- akseptör (B-N) atom ilişkisine dayalı, bor içeren türevlerinin sentezine ile ilgili çalışmalara literatürde sıklıkla rastlanmaktadır. Bunun temel sebebi asiklik yapılı boranların kararlılığının düşük ve reaktivitesinin oldukça yüksek olmasıdır. Bor atomu sahip olduğu boş p orbitali sayesinde lewis asit-baz reaksiyonu verme yeteneği yüksek bir atomdur. Donör gruplarca stabil hale getirilmeyen boranlar rahatlıkla havanın nemi ile reaksiyona girerek borik asit türevlerine dönüşürler. Bu dezavantajı ortadan kaldırmak için mevcut asiklik yapıların donör atom içeren bileşiklerle siklik türlerine dönüştürülür. Böylelikle siklik yapılı dativ bağlı bu yapılar boranlarla çalışmayı kolaylaştırır.

2.1. Dört Koordinasyonlu Bor Bileşikleri

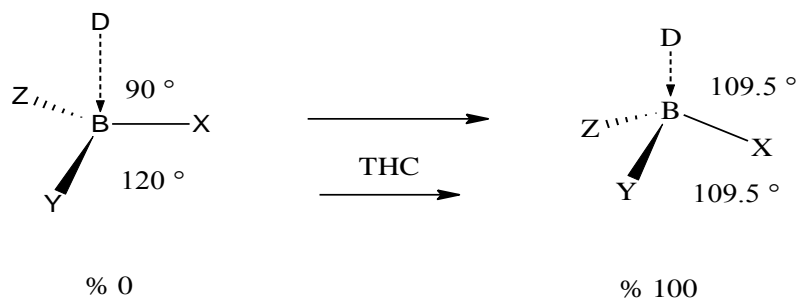
Azot atomunun ortaklanmamış elektron çiftini bor atomunun boş orbitaline yerleşmesi ile oluşan koordinasyon bileşikleri yüz yılı aşkın zamandır ve lewis asit-baz teorisinin ortaya konması ile birlikte bilinmektedirler (Frankland, 1862; Lewis, 1938). O zamandan bu yana bu tip bileşikler üzerine pek çok çalışma yapılmış ve bu çalışmalar sonunda N-B dativ bağının gücünün ve oluşan molekülün kararlılığının her iki atomdaki süstitüent gruplara bağlı olduğu ortaya konmuştur. Daha açık ifade ile bor atomu üzerindeki süstitüentler ne kadar elektron çekici karakterde ve azot atomu üzerindeki süstitüentler ne kadar elektron salıcı karakterde ise oluşan B-N bağı o oranda sağlam ve kısa, yeni oluşan bileşik ise o oranda kararlı olur. Bununla birlikte her iki gruptaki süstitüentler ne kadar az hacimli ise oluşan bağın kararlılığı da o derece artar (Brown vd., 1944; Brown, 1945; Höpfl vd., 1998).

B-N bağının kuvveti, pek çok farklı bileşik için ^{11}B ve ^{14}N -NMR, dinamik NMR, teorik hesaplamalar, mikrodalga spektroskopisi, elektron kırınımı ve X-ışını kristalografisi gibi farklı fiziksel ölçüm teknikleri kullanılarak ortaya konmuştur.

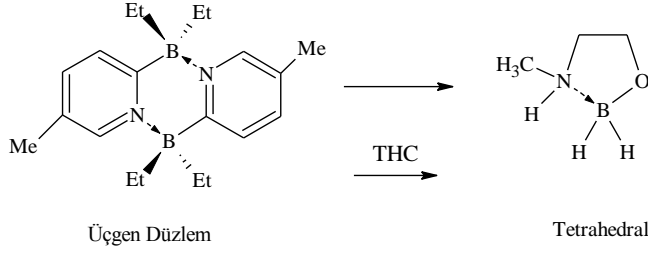
B-N bağ enerjisinin kantitatif tayini için kullanılan bu yöntemlerle bu tip yapılarda bağ enerjisi aşağı yukarı 100 kJ/mol olarak tespit edilmiştir.

Bu tip yapılarda bağ uzunluğu, kübik bor nitrürün B-N bağ uzunluğu olan 1,57 Å dan bor ve azot atomlarının van der Waals yarı çapları toplamı olan 2,91 Å a kadar çeşitlilik göstermektedir (Dvorak vd., 1992). Bağ uzunluklarındaki bu geniş bir aralık, bu tip yapılardaki B-N bağının kovalent bağ ve van der Waals bağı arasında geçiş hali olabileceğinin göstergesidir. Bu tip bağlar ilk kez tetra ve penta koordine geçiş metal komplekslerinin X-ray analizi sonucunda ortaya konmuştur. Bu çalışmalardan elde edilen bağ uzunluğu ve bağ açıları değerleri bağın tek başına ne bir kovalent bağ ne de van der Waals etkileşimi kabul edilebileceğini göstermiştir ve “koordine kovalent bağ” olarak adlandırılan yeni bir bağ sınıfı ortaya konmuştur (Reeve vd., 1993; Hankinson vd., 1996).

Aynı yapıların geometrisi incelendiğinde ise B-N bağ uzunluğu arttıkça yapının tetrahedralden üçgen düzleme kaydığı görülmüştür. Bu durum hegzagonal ve kübik bor nitrürdeki geometri ile de uyum halinde bir durumdur (Dvorak vd., 1992).



Şekil 2.1. Molekül geometrisi üzerindeki dativ grup etkisi



Şekil 2.2. Dativ bağ uzunluğu ve süstitüentlerin molekül geometrisine etkisi

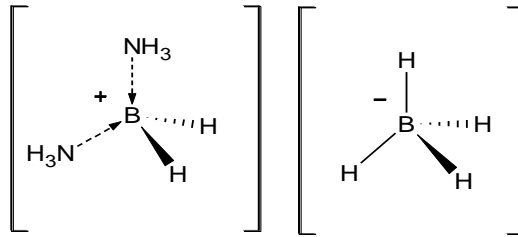
2.2. Tetrakoordine Boranların Sınıflandırılması

Dört koordinasyonlu boranlar katyonik, nötral ve anyonik yapıli boranlar olmak üzere 3 grupta incelenebilir. Yapının elektriksel yükünü sahip olduğu kovalent ve koordine kovalent bağ sayıları belirler. Ayrıca bor atomuna bağlı olan atom türleri ve organik gruplar da sınıflandırmada etkin rol oynamaktadır. Bu parametrelere bağlı olarak yapılan sınıflandırma alt başlıklar halinde aşağıda özetlenmiştir.

2.2.1. Katyonik Yapılı Dört Koordinasyonlu Boranlar

Katyonik yapıli 4 koordinasyonlu boranlar boronyum katyonları olarak adlandırılır. Yapı iki kovalent bağlı organik grup ve 2 donör atomunun bor atomuna koordine kovalent bağ yapması ile oluşur.

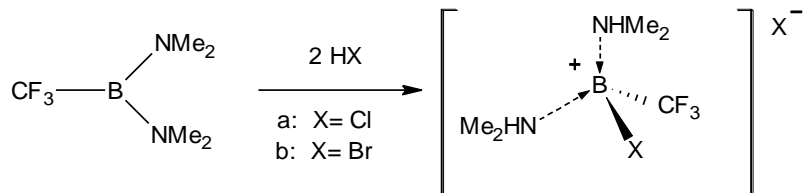
İlk borakasyon 1955 yılında keşfedilmiştir (Shore, 1958). Yapının bir boronyum katyonu olarak sınıflandırılması ise 1958 yılında yapılmıştır. Bu yapı iki tetrakoordine bor merkezine sahip bir boronyum tuzudur (Higashi vd., 1982).



Şekil 2.3. Tetrakoordine bor merkezine sahip boronyum tuzu

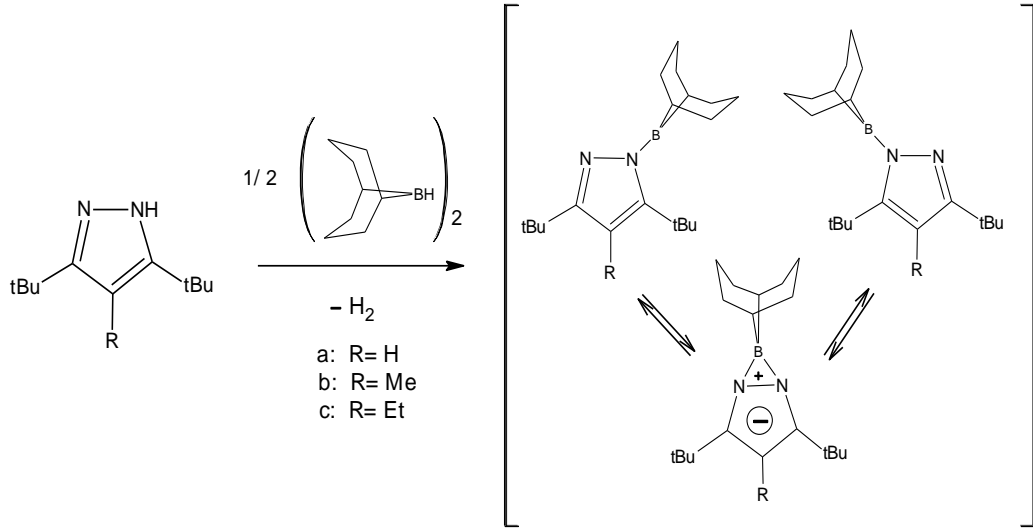
Boronyum katyonlarında en çok dikkat çeken özellik, pek çok bor türüne nispeten sahip oldukları karalı yapılarıdır. Yapıdaki bu kararlılık bor atomunun 8 oktetini tamamlamış bir koordinasyon küresi yapısında olmasından kaynaklanmaktadır. Daha açık ifade ile sahip olduğu iki donör grup ve iki kovalent bağ elektronca molekülü doyurarak bağ elektronlarının temel enerji düzeyini düşürür ve yapıya kararlılık sağlar.

Literatürde konu ile ilgili benzer çalışmalar incelendiğinde ilk göze çarpanlardan biri 1987 yılında yapılan triflorometilbisdimetilaminoboran ve halojen asitlerinin reaksiyonları ile yüksek verimle ve tek basamakta elde edilen boronyum katyonudur. Bu yapılar renksiz, uçucu olmayan ve apolar çözücülerde çözülmeyen katılardır. ^{11}B -NMR spektrumunda genele uygun şekilde 1.5 ppm' de pik verdikleri görülmüştür (Brauer vd., 1987).



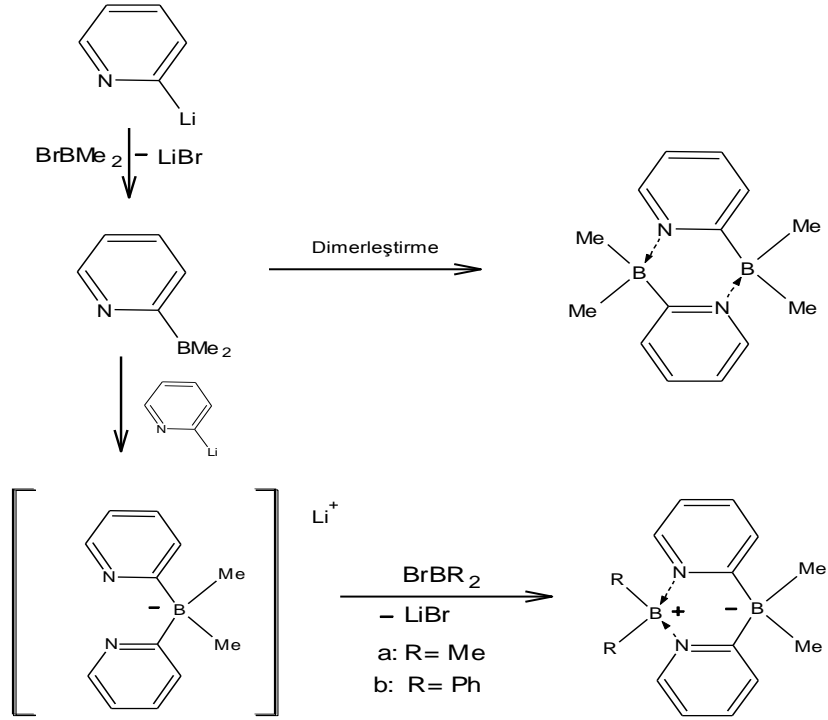
Şekil 2.4. $[(\text{NHMe}_2)_2\text{Cl}(\text{CF}_3)\text{B}]\text{Cl}$ ' nin sentezi

Aminoboranların genel dimerleşme özelliğine dair denge için kullanılan aminin hacimli guruplar taşıması ile monomerik forma çekilebilir. Böyle bir çalışma BBN (BBN=Borasiklononan) ve hacimli guruplar taşıyan bir tri sübtitüe pirazol ile yapıldığında düşük sıcaklıklarda monomerik formda bir boronyum katyonu elde edilmiştir (Yalpani vd, 1990).



Şekil 2.5. Sterik etkiden faydalanılarak elde edilen bir boronyum katyonu

Lityumpiridin'in bisdimetilaminobromboran ile reaksiyonu ile yine zwitter-iyonik formda bir boronyum katyonu elde edilmiştir. Reaksiyon sonucu eldesi planlanan dimerik yapıyla yeni bir pirabozol bileşiği iken lityumpiridinatin aşırısı ile yapı ürün karışımı olmakla birlikte boronyum katyonuna dönüşmüştür (Hodgkins ve Powell, 1996).



Şekil 2.6. Zwitteriyonik boronyum katyonu eldesi

2.2.2 Nötral Yapılı Dört Koordinasyonlu Boranlar

Üçlü koordine nötral boranların boş p orbitallerini kullanarak donör atom bulunduran moleküllerle lewis asit-baz reaksiyonu vermesi sonucunda nötral yapılı dört koordinasyonlu tuzlar elde edilir. Bu gruptaki en eski ve en yaygın bilinen tür aminboranlardır. Aminboranlar içinde en çok ilgi gören yapı amonyak-borandır. Bunun en büyük sebebi diğer aminboranlara göre amonyak-boranın daha iyi hidrojen depolama özelliğine sahip olmasıdır.

2.2.2.1. Aminboranlar

Bor ve azot arasında dativ bağlar içeren bileşikler 19. yüzyıldan beri bilinmektedir. Bu türe ilk örnek olan $\text{H}_3\text{N-BF}_3$, 1809 yılında Gay Lussac tarafından

sentezlenmiştir ve aynı zamanda bu bileşik, koordinasyon bileşiği sınıfının ilk temsilcisidir (Gay-Lussac, 1809). Bu sentezden sonra dativ bağlı katılma ürünü bileşikler üzerine pek çok örnek Wiberg ve Stock tarafından literatüre kazandırılmıştır (Muetterties, 1975). Ancak şaşırtıcı biçimde aminboranlar üzerine uzun bir süre araştırma yapılmamış ve ancak 1937 yılında Burg ve Schlesinger tarafından borhidrürün trimetilamin ile doğrudan reaksiyonu sonucu yeni bir aminboran sentezlenmiştir (Burg ve Schlesinger, 1937).

Yapılan bu sentez aminboranların sentezi için genel sentetik sentez yöntemi olarak benimsenmiş ve aynı yöntemle pek çok primer sekonder ve tersiyer amin bileşiği ile aminboranlar sentezlenmiştir (Narayana ve Periasamy, 1987; Paz-Sandavol vd., 1987; Swain vd., 1990). Alternatif yöntem olarak boranların $BH_3.THF$ ve $BH_3.SMe_2$ gibi labil türlerinin aminlerle reaksiyonları da gerçekleştirilmiştir. Ancak bu yöntem bileşiklerdeki sterik engel reaksiyonda klasik katılmayı engelleyerek yan ürün oluşumuna sebep olur ve bu nedenle çok tercih edilen bir yöntem değildir (Kanth, 2002).

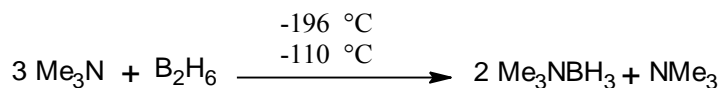
Aminboranlar üzerine yapılan çalışmalar bu tip yapıların özellikle hidrojen gazı salınımı gibi heterolitik bağ kırılması reaksiyonlarında ciddi reaktivite gösterdiğini ortaya koymuştur. Gösterdiği bu özellikten ötürü aminboranlar hidrojen depolama ve enerji kaynağı olarak kullanılabilirlik açısından pek çok çalışmada incelenmiştir (Welch vd., 2006; Stephan vd., 2010; Power, 2010).

Bu alanda yapılan çalışmalar aminboranların termal bozunması ile başlar. Pek çok alternatif reaksiyon ile aminboranların hidrojen depolama ve salınım özellikleri incelenmiştir. Bu bileşikler üzerine yapılan araştırmalar aminboranların polimer sentezinde stabilizatör, odun hamuru eldesin de, fotoğrafçılıkta ve yakıt endüstrisinde kullanılabilirliğini göstermiştir (Lane, 1973). Özellikle amonyak boran sahip olduğu yüksek hidrojen oranı ile (kütlece %19,6) diğer aminboran türleri arasında yakıt teknolojisi ve hidrojen depolamada kullanılmak üzere daha fazla ön plana çıkmaktadır (Staubits vd., 2010)

Sanayi uygulamaları dışında aminboranlar organik kimyada da sıklıkla kullanılan bileşiklerdir. Özellikle organoboranların sentezinde, hidroborasyon reaksiyonlarında ve elektriksiz kaplama işlemlerinde sıklıkla kullanılırlar. Ayrıca inorganik polimerlerin sentezinde öncül bileşikler ve yeni tip ligantların oluşturulmasında reaktif olarak kullanılırlar.

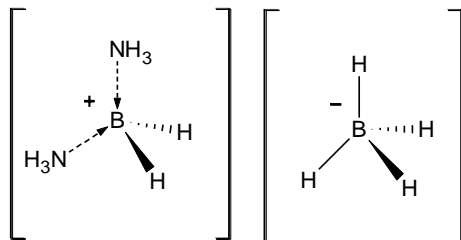
2.2.2.1.1 Aminboranların sentezi

Bor hidridlerin aminboran sentezinde ilk kullanımı 1912 yılında dimerik yapılı B_2H_6 ' ın aminlerle direk reaksiyonu ile Stock tarafından gerçekleştirilmiştir. Oldukça reaktif olan bu gazın kullanımındaki zorluklar uygulamanın laboratuvar ölçeğinde sınırlı kalmasına sebep olmuştur. Her ne kadar kullanışlı bir yöntem olmasa da trimetilamin boran ($Me_3N.BH_3$) bileşiği 1937 yılında ilk kez bu yöntemle sentezlenmiştir. Yine benzer çalışmalarda aynı yöntem kullanılarak piridin türevleri, azaferrosenler, çeşitli sekonder ve tersiyer aminlerin boran bileşikleri elde edilmiştir.



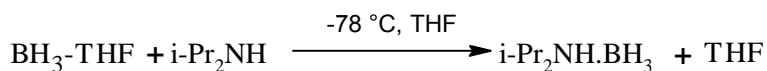
Şekil 2.7. Me_3NBH_3 ' ün sentezi

Ancak bu yöntem kullanılarak amonyakboran elde edilmeye çalışıldığında reaksiyonun ancak %5 verimle yürüdüğü ve reaksiyonda asıl ana ürünün bir boranyum tuzu olduğu görülmüştür.

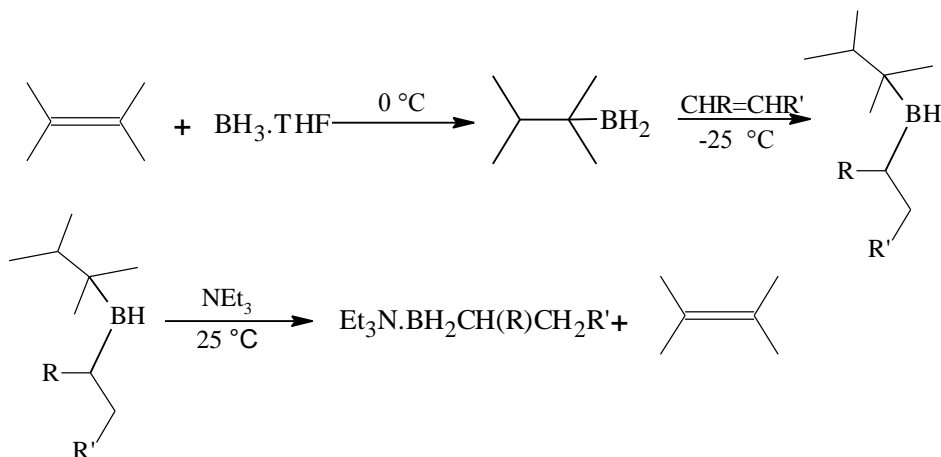


Şekil 2.8. Boronyum tuzu

Bu yönteme alternatif olarak daha büyük ölçekteki reaksiyonlar için boranların monomerik formda THF ve SMe_2 kompleksleri kullanılmıştır. Reaksiyon sonrası THF ve SMe_2 'nin destilasyon ile ortamdaki uzaklaştırılması oldukça kolaydır. Ancak bu bileşiklerle yapılan sentezlerin en büyük dezavantajları; verim düşmesine sebep olan sterik engeller, bu türlerin oldukça yanıcı olması ve özellikle kükürtlü türlerin kötü kokulu olmalarıdır.

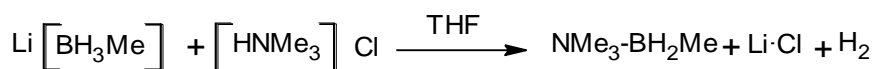
Şekil 2.9. $i\text{-Pr}_2\text{NH}\cdot\text{BH}_3$ ' ün sentezi

Donör grupların koordine olduğu bu tip reaktiflerde reaktivitenin düşük olması aminboranların sentezinde problem yaratsada alkil boran türlerinin sentezinde yine bu tip reaktifler oldukça sık kullanılmaktadır. Özellikle olefinlerin hidroborasyonu için $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$ kompleksi sıklıkla kullanılan ve yüksek verimle reaksiyonun tamamlanmasını sağlayan kullanışlı bir reaktiftir. Yine bu reaksiyonlarda hacimli gruplar taşıyan boranların kullanılması reaksiyonun kontrollü gitmesi ve monosübstitüsyonda kalması için oldukça kullanışlı bir yöntemdir (Negishi, 1974; Brown, 1975).

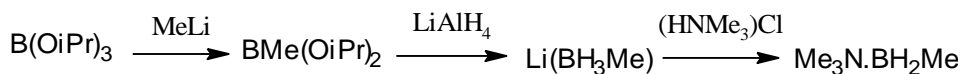


Şekil 2.10. Aminalkilboranların sentezi

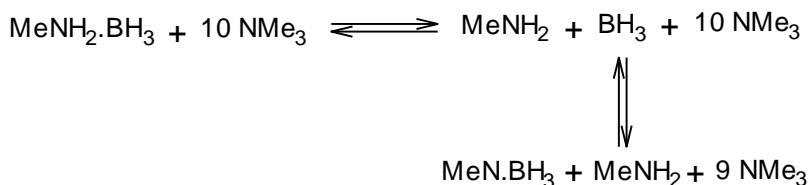
Aminboranların sentezinde yaygın olarak kullanılan üçüncü yöntem ise hedeflenen aminboranın amin grubunun hidroklorik asit tuzu ile bir alkali metal borhidritin reaksiyona sokulmasıdır (Singaram vd., 1984; Heldebrant v., 2008).

Şekil 2.11. $\text{NMe}_3\text{-BH}_2\text{Me}$ ' nin sentezi

Uygulanan genel yöntem borat esterlerinin önce hedef alkil grupları ile türevlendirilmesi, sonrasında bir lityummetalhidridle lityum tuzuna dönüştürülmesi ve bu tuzun hedeflenen aminin tuzu ile reaksiyona sokulması prensibine dayanır (Brown ve Cole, 1983; Brown vd., 1986).

Şekil 2.12. $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_2\text{Me}$ ' nin sentezi

Yaygın kullanılan dördüncü ve son metot ise önceden sentezlenmiş bir aminboranın hedeflenen aminborandaki aminin fazlası ile reaksiyona sokulması ile transaminasyon reaksiyonu gerçekleştirilmesi ilkesine dayanır. Aynı yöntem siyanoboranlar ve izosiyanooboranların sentezinde de sıklıkla kullanılan bir metottur (Herbert vd., 1999).



Şekil 2.13. MeN.BH₃' ün sentezi

2.2.2.1.2. Aminboranların kararlılığı ve geometrisi

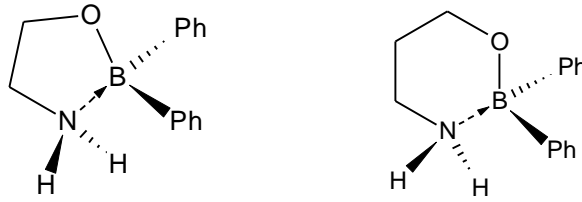
Dört koordinasyonlu datif bağlı bor bileşiklerindeki temel kurallar aminboranlar içinde geçerlidir. Oluşan üründeki geometri ve bağ uzunluğu yapıyı oluşturan Lewis asit-baz çiftindeki bileşenlerin asit baz karakterleri ile doğrudan orantılıdır. Yani bora bağlı gruplar ne kadar akseptör ve amin de ki sübstitentler ne kadar donör karakterde ise oluşacak olan koordine kovalent bağ o kadar kararlı ve kısa, elde edilen aminboran ise o oranda tetrahedral geometriye yatkındır (Höpfel ve Farfan, 1997).

2.2.2.2. Borinatlar

Bor atomunun sahip olduğu 3 kovalent bağdan ikisini alkil ve aril grupları ile üçüncü kovalent bağını ise oksijen atomu ile yapması ve bu yapıya donör bir azot atomunun dativ bir bağ ile bağlanması sonucu oluşan yapılara borinatlar denir.

Bu yapının en bilinen ve en eski örneklerinden biri 2-aminoetil ve 2-aminopropil borinat türevleridir. Bu bileşikler 5 ve 6 üyeli heterosiklik boran bileşikleri olarak

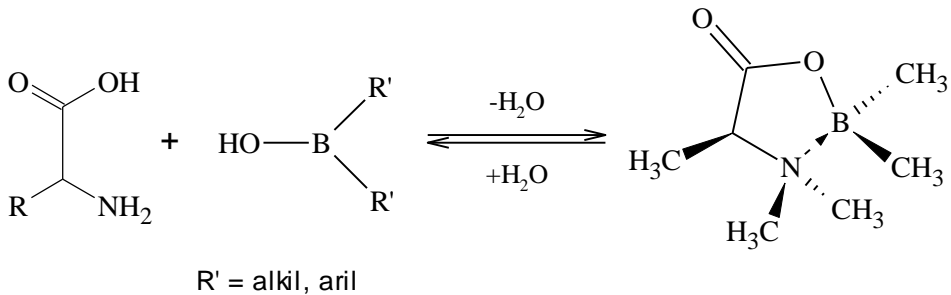
da sınıflandırılır ve boraksazolidin olarak adlandırılırlar (Farfan vd., 1988; Farfan vd., 1992; Jose vd., 1998).



Şekil 2.14. 2-aminoetilborinat ve 2-aminopropilborinat

Dativ bağlanma sonucu oluşan yapı oldukça kararlıdır ve difenil borat türevlerinin stabil şekilde reaktif olarak kullanılmasını sağlar. Özellikle 2-Aminoetilborinat transesterifikasyon reaksiyonlarında yeni tip borinatların eldesi için sıklıkla kullanılır (Miller, 1974). Bu reaksiyonlar tez kapsamında yapılan deneylerinde temelini oluşturmaktadır.

Özellikle boraksazolidin tipi yapılar oldukça kararlı bileşiklerdir. Örneğin difenilboratın aminoasitlerle reaksiyonu sonucu elde edilen yapılar dativ bağlanma sonucu oluşan yapılar yüksek hidrolitik kararlılığa sahiptir. Bu bileşikler pH 2 - 7 değerleri arasında ve hatta kaynamakta olan su içerisinde dahi herhangi bir bozunmaya uğramaz (Nefkens ve Zwanenburg, 1983; Brown vd., 1944; Albericio vd., 1990).



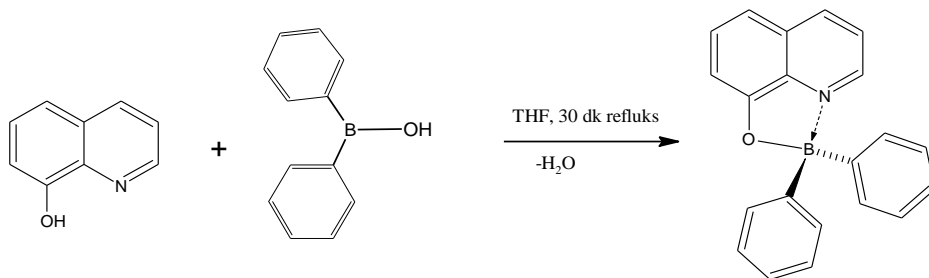
Şekil 2.15. Alanin dimetilborinatın eldesi

Boraksazolidin bileşiklerindeki bu iki donör atom tarafından aynı anda sağlanan kararlılık ve yan grupların verdiği sterik etki bu bileşiklere iyi derecede seçici bir organik reaktif olma özelliği de kazandırır.

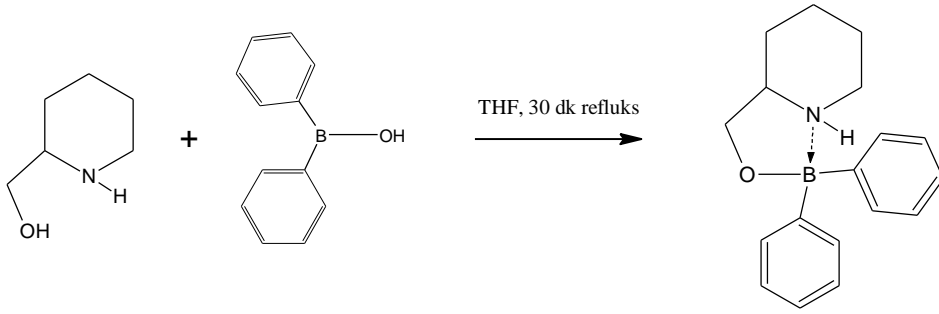
Ayrıca boraksazolidin bileşiğinin oluşması ile çıkış bileşiği olan organik moleküllerinde polar karakteri oldukça azalır ve boraksazolidin formunda lipofilik karakteri oldukça artar. Bu sayede sudaki çözünürlüğü fazla olan aminoasit gibi moleküllerin yağda ya da toluen, hekzan gibi organik çözücülerde çözünürlüğü sağlanmış olur. Bu da özellikle saflaştırma ve saklama açısından çıkış maddesi olan organik moleküllere avantaj sağlamış olur. Özellikle aminoasitlerin enantiyomerlerinin ayrılmasında zorluk aminoasitin boraksazolidin diastereomerlerine çevrilmesi ve bu bileşiklerin ayrı ayrı kristallendirilmesi ile kolaylıkla aşılmıştır (Brown, 1945; Toyoto ve Öki, 1992;).

2.2.2.2.1. Borinatların eldesi

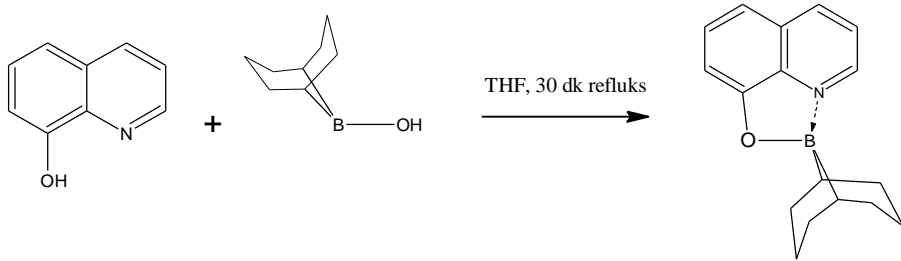
Borinatların eldesi için genellikle iki oturmuş yöntem uygulanır. Bunlardan ilki diaril ya da alkilboronik asitlerin, alkol, tiyol ya da karboksilik asit gruplar bulunduran ve bu fonksiyonel gruba birlikte dativ bağlanma yapacak donör atomu olan organik moleküllerle verdiği esterleşme reaksiyonudur. Reaksiyon sonucunda bir mol su çıkar ve bor atomu ilgili fonksiyonel gruba direk bağlanır, dativ atomda direk bor atomuna koordine olarak borinat yapısını oluşturur (Hohaus ve Riepe, 1980; Herbert vd., 1999).



Şekil 2.16. Hidroksikinolin difenilborinatın eldesi

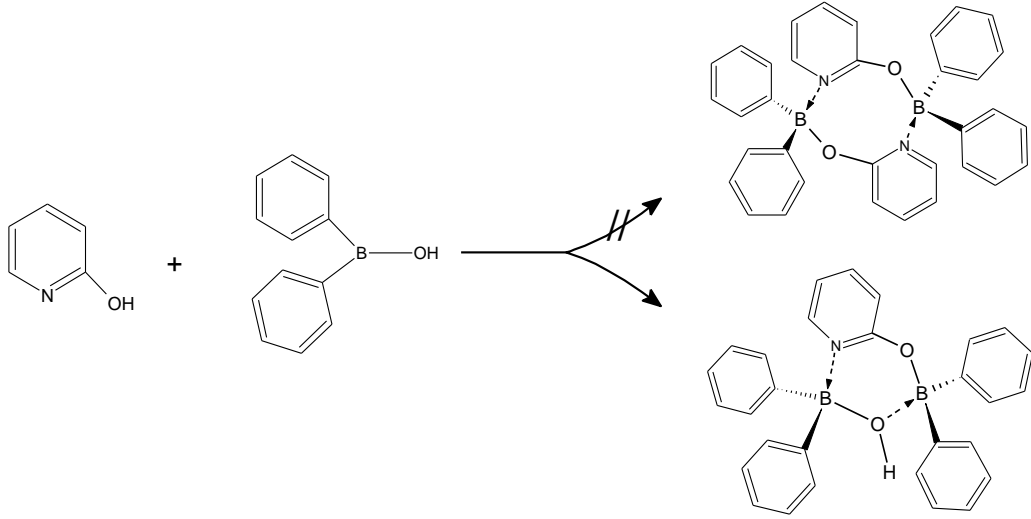


Şekil 2.17. (2-Piperidilmetanol)difenilborinatın eldesi



Şekil 2.18. Hidroksikinolin adamantilborinatın eldesi

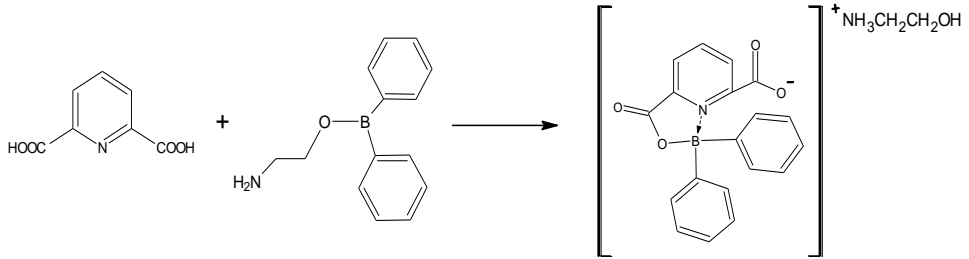
Bu tip reaksiyonlar genellikle boraksazolidin halkaları oluşturma eğilimindedir. Şayet çıkış bileşiklerinin geometrisi buna müsaade etmiyorsa o zaman ürün dimerik forma ya da beklenmeyen yan ürünlere (tetrahydroboraksazinler yapılar) kayabilir (Höpfel ve Narfan, 1997)



Şekil 2.19. Tetrahidroboraksazin eldesi

Bu yöntemin en büyük dezavantajı difenil boronik asit gibi bileşiklerin stabilitesinin düşük olması ve bu sebeple reaksiyonların hem düşük verimle hem de yan ürünler içerecek şekilde tamamlanmasıdır.

Bu hassasiyet göz önünde bulundurularak ikinci bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde yapılan borik asit türevinin yüksek verimle yürüyen bir reaksiyonlarla önce borinat haline getirmek daha sonra da bu bileşiği hedef molekülü elde etmek için transesterleşme reaksiyonuna girmektedir. Bu tip reaksiyonlar için en çok kullanılan bileşik 2-Aminoetilborinattır. 2-Aminoetil borinat hem sentezinin kolay olması hem de ticari olarak üretilen ve kolay ulaşılabilen bir molekül olmasından dolayı tercih edilir. Reaksiyon sonucunda etanolamin ortamda serbest olarak kalır. Duruma göre ya düşük çözünürlüklü borinattan süzerek ayrılır ya da başka bir fonksiyonel gruba reaksiyona girerek ortamda tuz olarak kalır (Miller, 1974).



Şekil 2.20. 2,6-Piridinkarboksilik asit difenilborinat sentezi

2.2.2.3. Boranalar

Bor atomunun sahip olduğu 3 kovalent bağdan biri alkil ve aril grupları ile diğer iki kovalent bağını ise oksijen atomu ile yapması ve bu yapıya donör bir azot atomunun dativ bir bağ ile bağlanması sonucu oluşan yapılara boranalar denir.

Genellikle difenilboronik asit türevlerinin esterleşme reaksiyonları ile elde edilirler. Yapıdaki donör atom sayısındaki artış boranaları borinatlara göre daha kararlı kılar. Ayrıca bu durum molekül geometrisine de etki eder. Bor atomuna bağlı elektronegatif atom sayısı arttığı için datif bağ uzunluğu azalır ve geometri benzer yapıdaki borinatlara göre daha fazla tetrahedral geometri gösterir (Höpfel vd., 1997). Boranaların sentezinde genellikle diol yapılı ve donör atom bulunduran organik moleküller kullanılır. Yapıdaki hidroksil grubunun tek olması oluşan borinat yapısında ya dimerleşmeye ya da makrosiklik yapılara dönüşmeye sebep olur. Benzer bir durum reaktif diol ya da mono alkol gruplarının taşıdığı süstituentlerin hacmiyle de alakalıdır. Süstitüe gruplar ne kadar hacimli ise oluşacak olan boranat o kadar dimerleşme eğilimindedir (Retting ve Trotter, 1975)

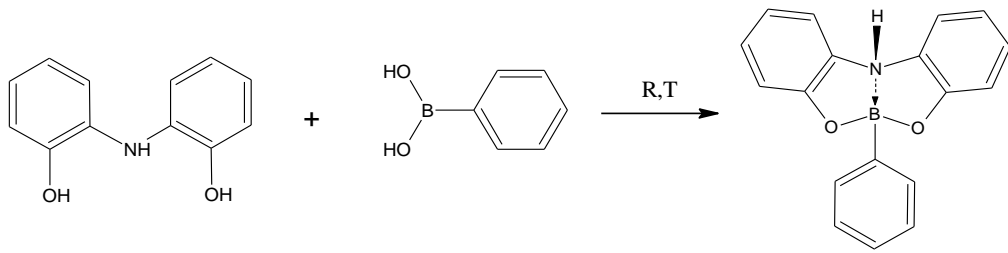
Borinatar ve boranatarın kullanım alanları benzerlik gösterir. Üç koordineli boran türlerine göre gösterdikleri yüksek kararlılık ile malzeme biliminden ilaç sanayine pek çok alanda uygulamaya açık bileşiklerdir.

Ayrıca boranatar bisiklik boraksazolidin bileşikleri olarak kabul edilir. Boraksazolidin yapısının lipofilik karakterden dolayı organik çözücülerde

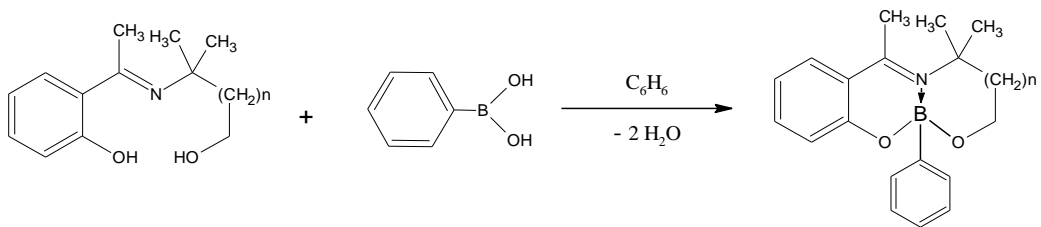
çözünürlüğü yüksek olduğu bilinmektedir. Bu özellik dallı sübstituentlerin yapıya katılmasıyla oldukça artar. Böylelikle organik çözücülerde çözünürlüğü düşük moleküller boranat formuna getirilerek bu dezavantaj ortadan kaldırılmış olur. Çıkış maddesi olan diol tipi yapıların saflaştırılması açısından da oldukça büyük bir dezavantaj sağlar.

2.2.2.3.1. Boranatlarnın eldesi

Boranatlarnın eldesinde en yaygın metot boranikasit türevlerinin donör atom taşıyan diol yapılarıyla reaksiyonudur. Reaksiyon sonucu su açığa çıkar ve bor atomları yapıdaki oksijenlere bağlanır. Reaksiyonlar genellikle oda sıcaklığında ve yüksek verimle gerçekleşir (Farfan vd., 1988; Kliegel vd., 1992; Mancilla vd., 1997).

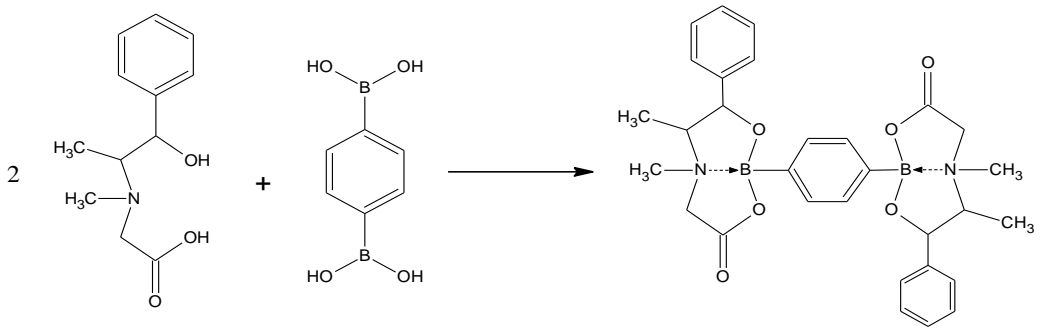


Şekil 2.21. 2,2-Difenolamino-fenilboranattın eldesi

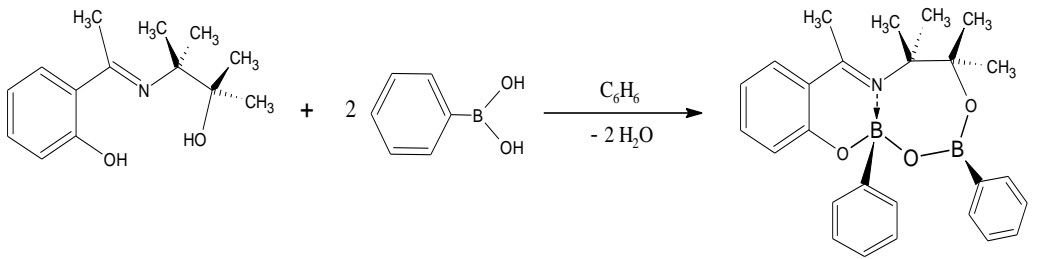


Şekil 2.22. Asimetrik yapılı bir boranattın eldesi

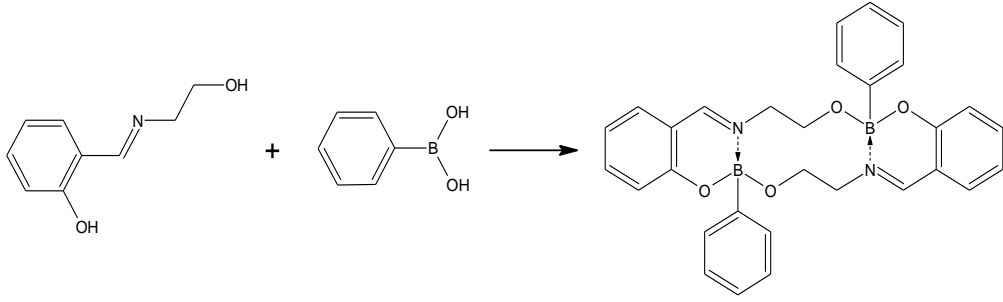
Molekül geometrisinin uygun olmaması ya da çıkış maddesinde tek hidroksil grubu bulunması durumunda yapı bor atomlarının oksijen atomu üzerinden dimerleşmesi ile dimerik forma ya da daha kompleks yapılar oluşturarak makrosiklik yapılara dönüşür (Amt vd., 1988; Kliegel vd., 1991; Kliegel vd., 1992; Höpfl vd., 1998; Farfan vd., 1999).



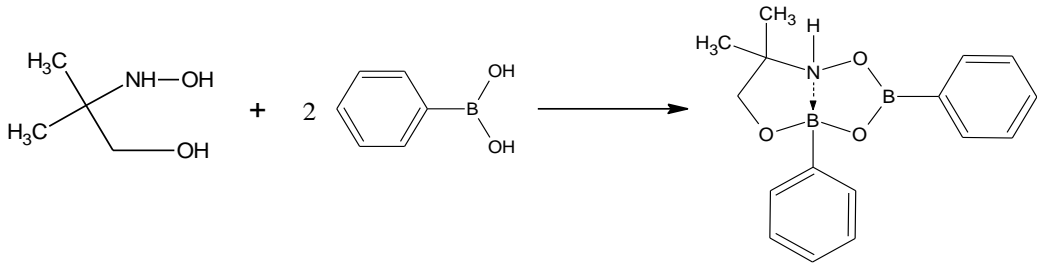
Şekil 2.23. Dimerik yapılı boranatlardan eldesi



Şekil 2.24. Diboranat eldesi

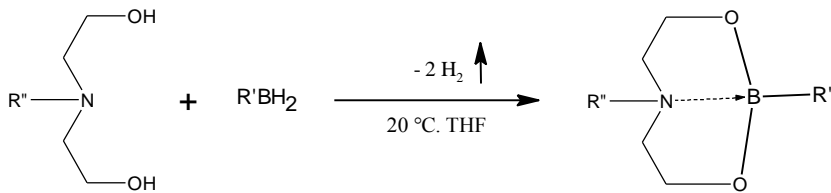


Şekil 2.25. Makrosiklik yapılı boranatlarnın eldesi



Şekil 2.26. 2-Hidroksiamino-2-metil-propanolün fenilboronik asit ile reaksiyonu

Boranatların eldesinde kullanılan diğeri bir metot ise mono süstitüe boranların donör atom bulunduran diollerle reaksiyona sokulmasıdır. Bu reaksiyonlarda yan ürün su yerine hidrojen gazıdır ve reaksiyon ilerledikçe yan ürün ortamı terk eder (Matters vd., 1972).



Şekil 2.27. Boran türevleri kullanılarak boranat eldesi

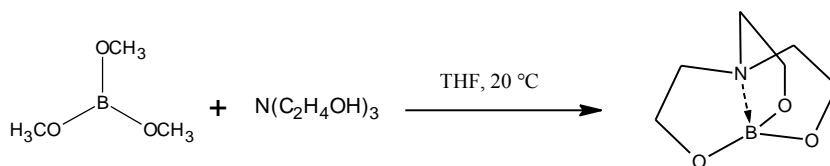
2.2.2.4. Boratlar

Bor atomunun sahip olduğu 3 kovalent bağını da oksijen atomu ile yapması ve bu yapıya donör bir azot atomunun dativ bir bağ ile bağlanması sonucu oluşan yapılara borat bileşikleridir.

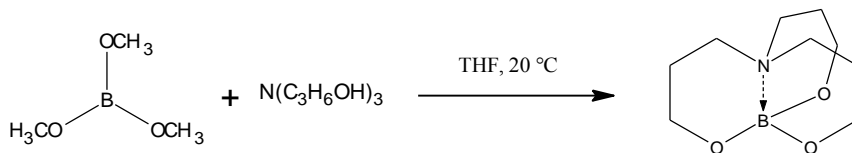
Bor atomunun borat yapısı doğada bulunduğu haline en yakın durumdur. Haliyle kararlılığı diğer dört koordinasyonlu türlere göre oldukça yüksektir. Bunun temel sebebi genel açıklamaya uygun şekilde bor atomunun yaptığı tüm bağların elektronegatif atomlarla olması ve buna bağlı olarak oluşan datif B-N bağının bundan önce bahsedilen tüm yapılara göre daha kısa ve daha karalı olmasıdır. B-N bağı kısaltıkça yapılardaki tetrahedral geometri eğilimi boratlarda maksimumdur (Höpfel vd., 1997).

2.2.2.4.1. Tetrakoordine boratların eldesi

Tetrakoordineboratlar genellikle organik çözücülerde çözünürlüğü yüksek trimetoksiboran ile donör atom taşıyan triollerin oda sıcaklığında reaksiyona sokulması ile edilir (Taira ve Osaki, 1973; Müler ve Bürgi, 1987).

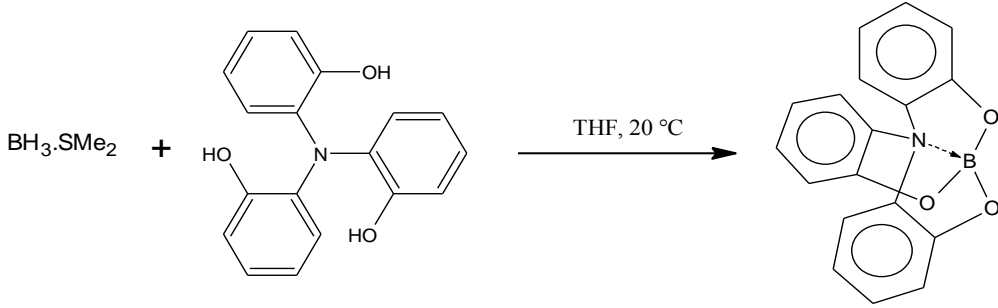


Şekil 2.28. Trimetoksiboranın tris-etanolamin ile reaksiyonu

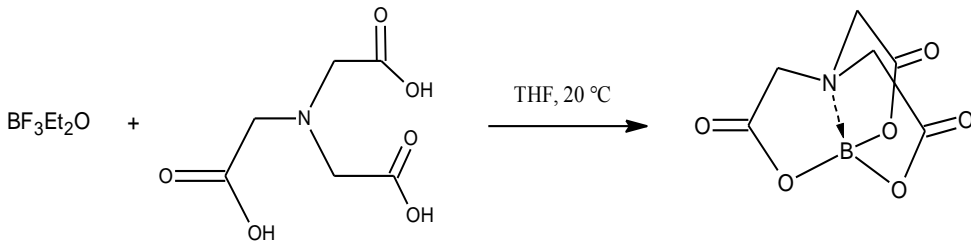


Şekil 2.29. Trimetoksiboranın tris-propanolamin ile reaksiyonu

Boratların eldesinde bir başka yöntem $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ ya da $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ tipi boranların triollerle reaksiyonudur. Boranın reaktif olarak kullanılmasında hidrojen gazı, halojenür boranların kullanılması durumunda ise halojen asitleri yan ürün olarak açığa çıkar (Müler ve Bürgi 1984; Fujiki vd., 1992; Albietz vd., 2002).

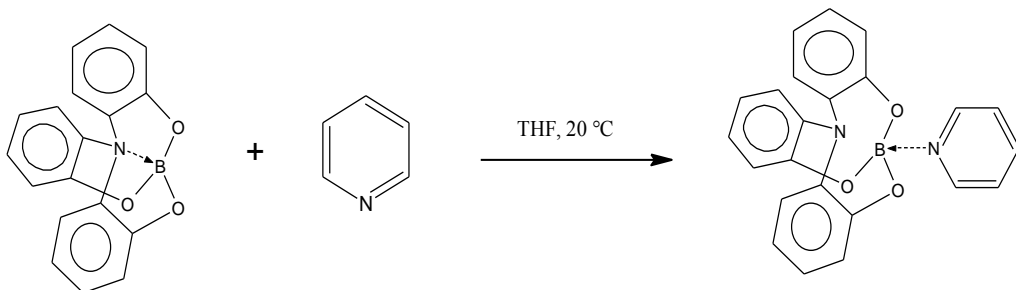


Şekil 2.30. Borandimetilsülfid ile borat eldesi



Şekil 2.31. Halojenür boran kullanılarak borat eldesi

Tetrakoordineboratlar piridin tipi moleküllerle reaksiyona sokulduğunda dativ bağ açılır ve yapı tetrahedralden düzlemsele döner (Fujiki vd., 1992).

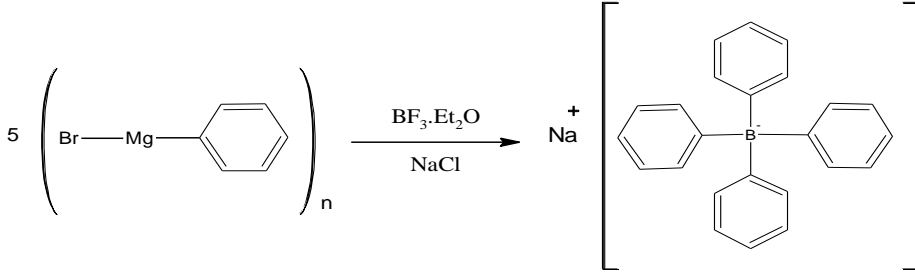


Şekil 2.32. Boratlarda dativ bağ transferi

2.2.3. Anyonik Yapılı Dört Koordinasyonlu Boranlar

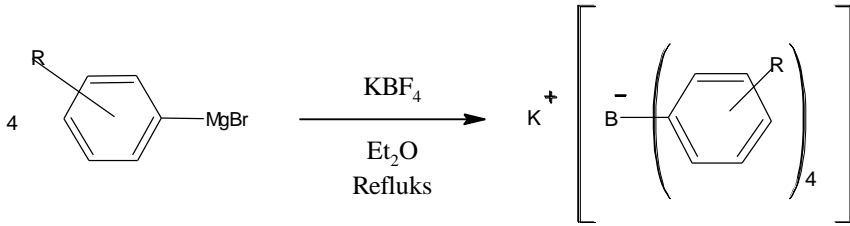
Tetraalkil ya da tetraaril sübstitüe boranların bir katyon ile stabil hale getirilmesi ile oluşan dört koordinasyonlu yapılarıdır. Tetrahedral yapılu bu bileşikler organoboratlar olarak sınıflandırılırlar. Özellikle organik çözücülerde yüksek çözünürlüğe ve stabiliteye sahip olmaları homojen kataliz ve sentez reaksiyonlarında sıklıkla kullanılmalarını sağlamaktadır. Özellikle tetraarilboratlar analitik reaktif olarak, radyasyona dayanıklı malzeme yapımında, tıbbi uygulamalarda, anyon değiştirici reçine yapımında, membran ve katyon duyarlı sensör uygulamalarında kullanılan bileşiklerdir (Leatherman, 2003).

Bu tip yapıları ilk örnek olan sodyum tetrafenilborat, 1947 yılında Witting ve Keicher tarafından trifenilboranın fenil lityumla reaksiyona sokulması ile elde edilmişti (Wittig ve Raff., 1951; Slocum vd., 1980). Elde edilen bileşik yüksek stabiliteye sahip bir bileşiktir. Alternatif bir yöntem olarak fenil magnezyumbromürün bor triflorür ile reaksiyona sokulması ile sentezi gerçekleştirilir ve bu reaksiyonda verim çok daha yüksektir.



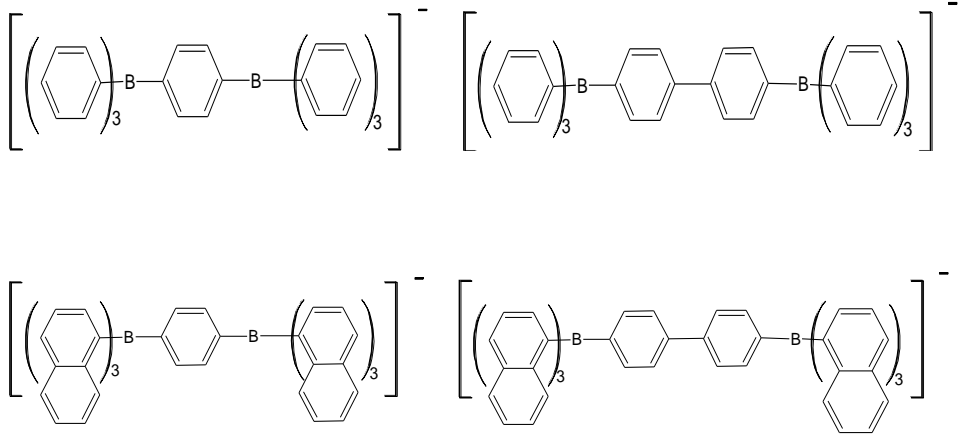
Şekil 2.33. Sodyum tetrafenilborat eldesi

Bir başka alternatif yöntemde fenilmagnezyum bromürün potasyumtetrafloroborat gibi metal tuzları ile reaksiyona sokulmasıdır. Bu yöntem kullanılarak tetraarilboratların farklı metal tuzlarını elde etmek mümkündür (Holzapfel ve Richter, 1964).



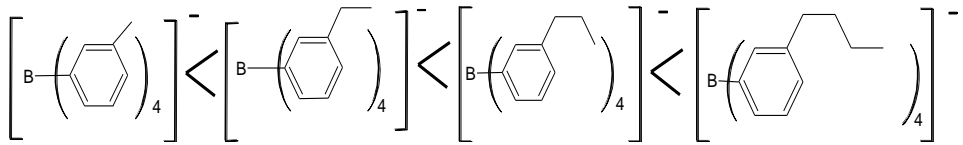
Şekil 2.34. Grignard reaktifleri kullanılarak tetraorganoboratların eldesi

Ayrıca süstitüent gruplardaki farklılık ve dallanmalarda oluşan borat yapısının su içerisinde çözünürlüğünü ve kararlılığını etkilemektedir. Kararlılık $o > m > p$ süstitüentler şeklindedir. Bu verilere dayalı olarak bor atomu üzerindeki sterik korumanın artırılması ile kararlılığın artacağı sonucuna varılmış ve sterik engelin daha fazla olduğu ve kararlılığın artırıldığı bisborat yapıları sentezlenmiş ve çeşitli uygulamalarda kullanılmıştır (Yoo ve Moore, 1991).



Şekil 2.35. Bis borat yapıları

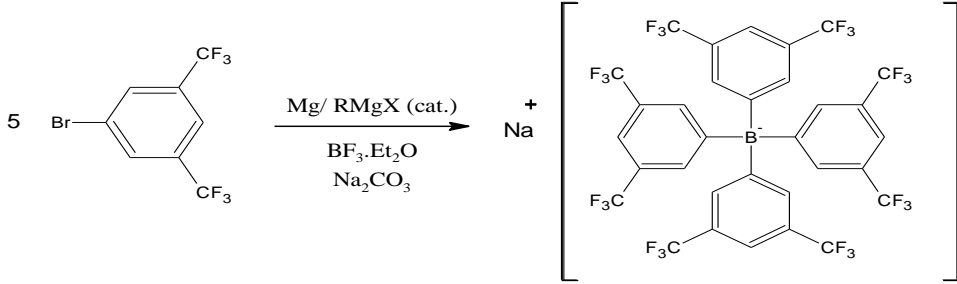
Ayrıca bu türevler için substitüentlerin uzunluğu ve dallanması lipofilik özellikleride arttırmıştır. Farklı süstitüentler kullanılarak sentezlenen bir grup borat incelendiğinde dallanma ve zincir uzunluğundaki artmanın molekülün organik çözücülerde çözünürlüğünün arttığı ispatlanmıştır (Nishida vd., 1984; Shoukry vd., 1999; Bobacka vd., 2002).



Şekil 2.36. Süstitüe gruplara göre lipofilik etkinin kıyaslanması

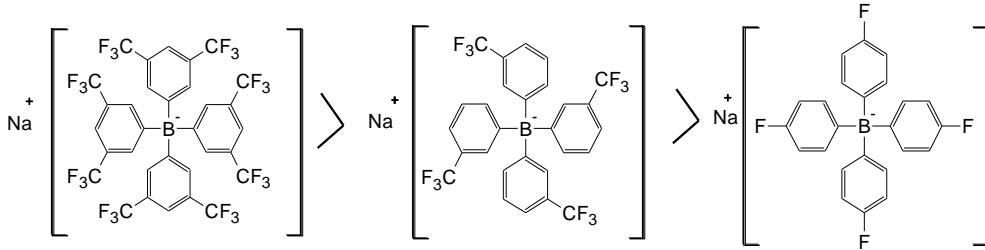
Boratların kararlılığını artırmada en büyük etki ise aril grubuna bağlı süstitüentlerin elektronegativitesini arttırmaktır. Bu mantıkla hareketle flor süstitü boratlar ilk kez Kobayashi tarafından sentezlenmiştir. Bu çalışma ile flor süstitüentinin ilavesinin boratlara kararlılık kazandırdığı gibi çözünürlükte sıkıntı yaşanan diklormetan ve toluen gi

bi organik çözücü içerisinde de çok daha fazla çözünme sağlandığı keşfedilmiştir.



Şekil 2.37. Tetrakis{3,5-bis(triflormetil)fenil}borat eldesi

Yapıda sübstitute flor sayısı arttıkça çözünürlüğün arttığı yine aynı çalışma ile ortaya konmuştur (İwomoto vd., 1983; Shiraki vd., 1985; Söyleyici vd., 2011)



Şekil 2.38. Yapıda bulunan flor atomu sayısının çözünürlüğe etkisi

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Deneyleerde kullanılan pentan, hekzan, dietil eter, toluen, etanol, diklormetan, metanol, tetrahidrofuran, dötero kloroform, dötero dimetil sülfoksit, bortriklorür, metalik lityum, metalik sodyum, metalik potasyum, dimetilamin, 2,6-dimetilanilin, 2,4-dimetilanilin, glioksal, n-bütillityum, 2,3- piridindikarboksilik asit, 2,5-piridindikarboksilik asit, 2-piridinkarboksilik asit, 2-furankarboksilik asit, 2-tiyofenkarboksilik asit, 2-aminoetil difenilborinat ve trimetilsililpirolidin Merck, Fluka ve Sigma-Aldrich firmalarından satın alınmıştır. Çözücülerin tamamı kullanılmadan önce standart prosedüre göre kurutulmuş ve argon atmosferinde saklanmıştır.

3.2. Yöntem

Bütün deneysel çalışmalar Schlenk tekniği ile argon atmosferi altında yapılmıştır. Cam malzemeler kullanılmadan önce yüksek vakumda kurutulmuş ve argon ile yıkanmıştır. $B_2(NMe_2)_4$ (Brotherton vd., 1960), $B-Cl(NMe_2)B-B(NMe_2)Cl$ (Nöth ve Meiste, 1962) bileşikleri literatürde belirtilen yöntemlerle sentezlenmiştir.

Sentezlenen ürünlerin karakterizasyonunda 400 MHz NMR spektrometresi kullanılmıştır, kimyasal kaymaların δ - değerleri ppm olarak ölçümüş ve standart çözeltiler olarak da 1H , ^{13}C için TMS, ^{11}B -NMR ölçümleri içinde $BF_3 \cdot Et_2O$ kullanılmıştır. Bileşiklerinin kristal yapıları X-ışınları kırınımı yöntemiyle tayin edilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Difenil [(2-(3-karboksipiridil))-karboniloksi-O, N] boran 1'in sentezi

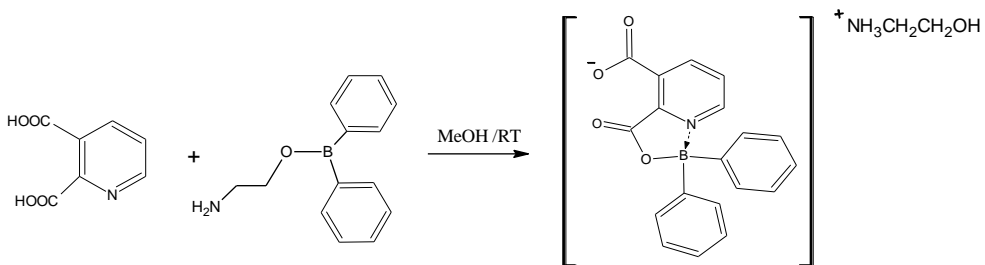
100 mL'lik musluklu bir balona 2,3-Piridindikarboksilik asit (0.60 g, 0,0036 mol) alındı ve metanolde çözüldü. 2-Aminoetil difenilborinat (0.90 g, 0.004 mol) 40 mL metanolde çözüldü ve damlatıcıya alındı. Oda sıcaklığında balon içindeki çözeltiye damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştı. Tüm çözücüler vakum altında çektirildi. Elde edilen renksiz ham ürün pentan-hekzan (1:1) karışımı ile yıkandı ve metanolde kristallendirildi.

Verim: 0.92 g, % 82; e.n.:215-217 °C

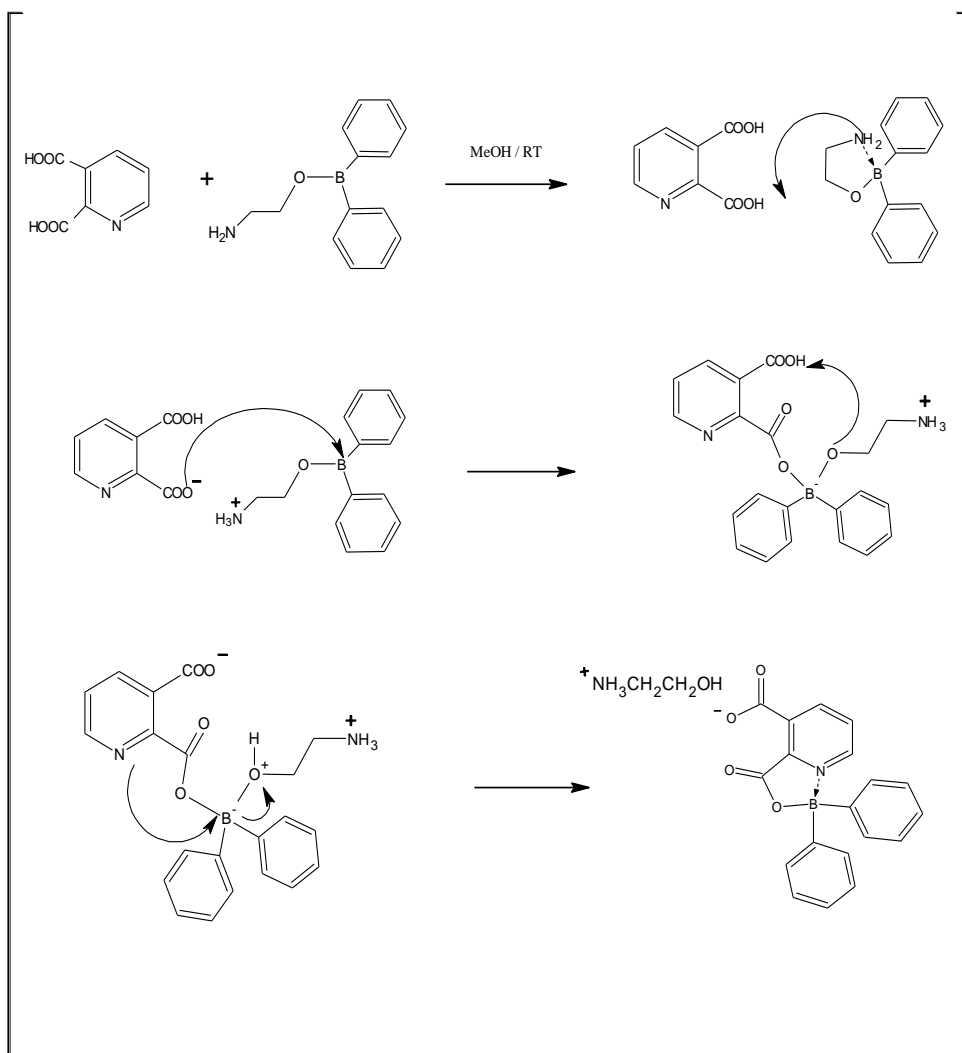
¹H-NMR (Metanol-d₄); δ = 3.06 (t, 2H, CH₂NH₃), 3.76 (t, 2H, CH₂OH), 7.21–7.33 ((m, 10 H, o-(C₆H₅) ve m, p-(C₆H₅)), 7.97 (t, 1H, C-5,), 8.30 (d, 1H, C-4,), 8.73 (d, 1H, C-6)

¹³C-NMR (DMSO-d₆); δ = 41.3 (CH₂NH₃), 57.6 (CH₂OH), 127.0 (p-C₆H₅), 127.5 (m-C₆H₅), 130.3 (C-5), 131.8 (o-C₆H₅), 135.6 (C-3), 140.6 (C-2), 140.9 (C-6), 141.2 (C-4), 162.50 (CO), 166.8 (CO)

¹¹B (DMSO-d₆); δ = 10.2



Şekil 4.1. Bileşik 1' in Sentezi



Şekil 4.1.1. Bileşik 1' in öngörülen reaksiyon mekanizması

4.2. Difenil [(2-(5-karboksipiridil))-karboniloksi-O, N] boran 2' nin sentezi

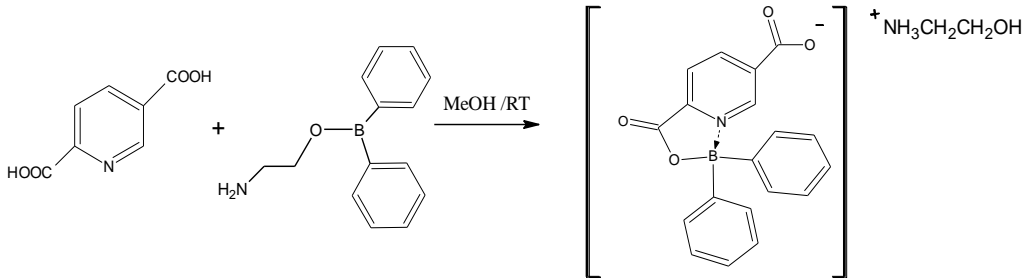
100 mL'lik musluklu bir balona 2,5-Piridindikarboksilik asit (0.60 g, 0.0036 mol) alındı ve metanolde çözüldü. 2-Aminoetil difenilborinat (0.90 g, 0.004 mol) 40 mL metanolde çözüldü ve damlatıcıya alındı. Oda sıcaklığında balon içindeki çözeltiliye damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştı. Tüm çözücüler vakum altında çekirildi. Elde edilen renksiz ham ürün pentan-hekzan (1:1) karışımı ile yıkandı. Elde edilen ürün metanolde kristallendirildi.

Verim: 0.92 g, % 80; e.n.:217-219 °C

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) ; δ = 2.82 (t, 2H, CH_2NH_3), 3.55 (t, 2H, CH_2OH), 7.17–7.23 (m, 10 H, o-(C_6H_5) ve m, p-(C_6H_5)), 7.98 (t, 1H, C-6), 8.23 ve 8.86 (d, 1H, C-3 ve C-4)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) ; δ = 41.3 (CH_2NH_3), 57.6 (CH_2OH), 123.6 (C-3), 127.1 (p- C_6H_5), 127.6 (m- C_6H_5), 131.8 (o- C_6H_5), 141.0 (C-5), 141.6 (C-2), 142.0 (C-6), 144.3 (C-4), 163.2 (CO), 164.0 (CO)

^{11}B (DMSO- d_6) ; δ = 10.8.



Şekil 4.2. Bileşik 2' nin Sentezi

4.3. Difenil [(2-piridil)-karboniloksi-O, N] boran 3'ün sentezi

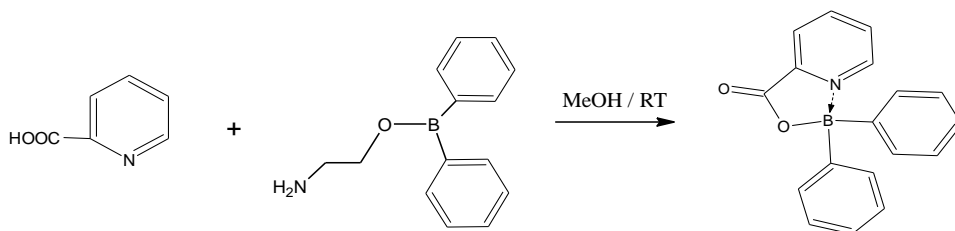
100 mL'lik musluklu bir balona 2-Piridinkarboksilik asit (0.82 g, 0,0066 mol) alındı ve metanolde çözüldü. 2-Aminoetil difenilborinat (1,5 g, 0,0066 mol) 40 mL metanolde çözüldü ve damlatıcıya alındı. Oda sıcaklığında balon içindeki çözeltiliye damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Reaksiyon sonunda oluşan beyaz katı filtre ile süzüldü ve kurutuldu. Beyaz katı asetonda kristallendirildi.

Verim: 1.42 g, %75; e.n.:143-144 °C

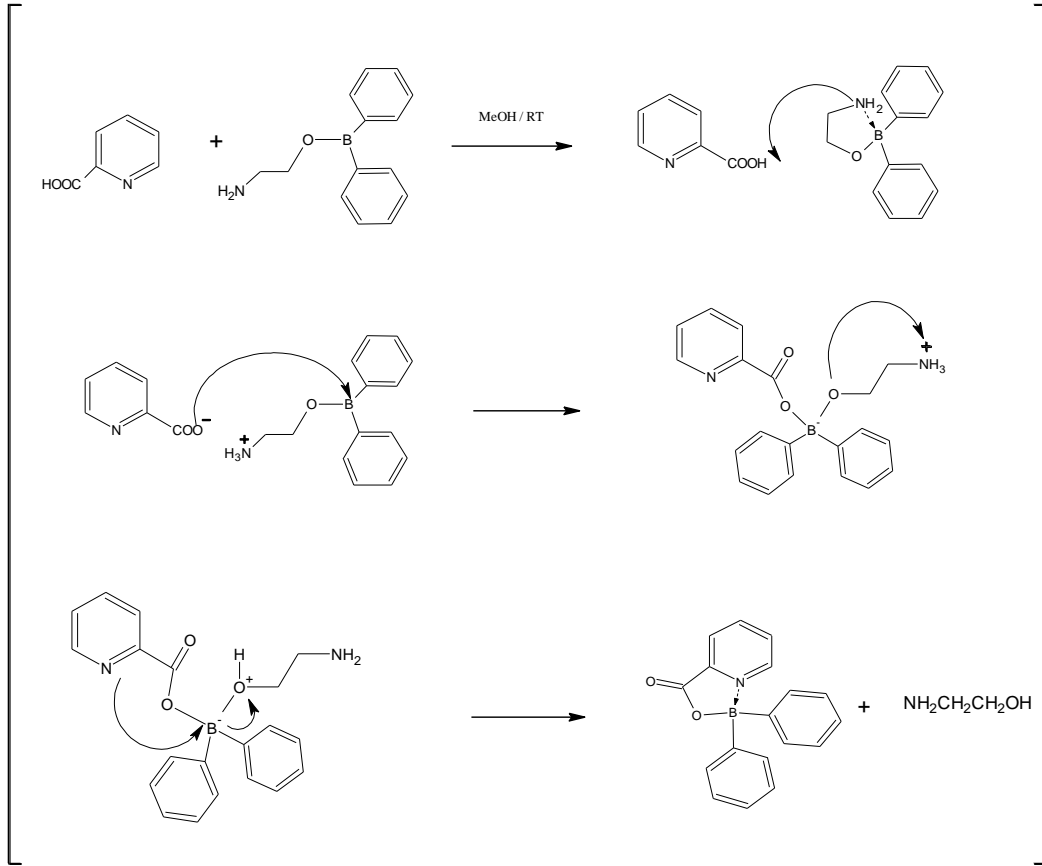
¹H-NMR (CDCl₃); δ = 7.22, 7.33 (m, 10 H, o-, m- ve p-C₆H₅), 7.83 (t, 1H, C-4), 8.28 (d, 2H, C-3,C-5), 8.65 (d, 1H, C-6)

¹³C-NMR (CDCl₃); δ = 123.8 (C-3), 127.5 (p-C₆H₅), 127.7 (m-C₆H₅), 128.8 (o-C₆H₅), 132.1 (C-5), 141.75 (C-2), 143.1 (C-6), 143.4 (C-4), 163.3 (CO)

¹¹B (Methanol-d₄); δ = 7.0



Şekil 4.3. Bileşik 3' ün Sentezi



Şekil 4.3.1. Bileşik **3'** ün öngörülen reaksiyon mekanizması

4.4. Difenil [(2-furil)-karboniloksi-O, O] boran 4'ün sentezi

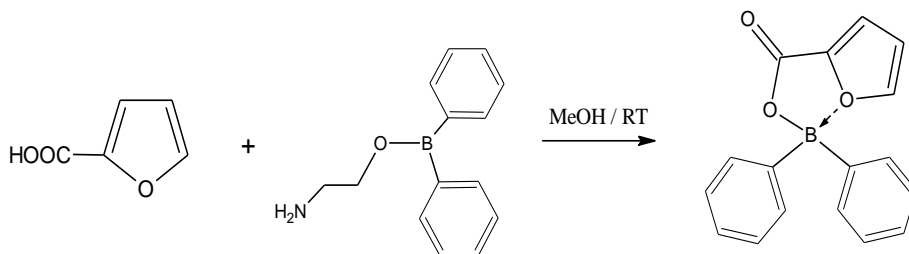
100 mL'lik musluklu bir balona 2-Furankarboksilik asit (0.75 g, 0.0067 mol) alındı ve metanolde çözüldü. 2-Aminoetil difenilborinat (1.50 g, 0.0067 mol) 40 mL metanolde çözüldü ve damlatıcıya alındı. Oda sıcaklığında balon içindeki çözeltiyeye damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştı. Balondaki tüm çözücü vakum altında çektilirdi. Balonda kalan madde pentanla yıkandı, kurutuldu. Beyaz renkte katı madde elde edildi.

Verim: 1.35 g, % 73

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) ; δ = 2.89 (t, 2H, CH_2NH_3), 3.84 (t, 2H, CH_2OH), 6.11 (br, 2H, NH_2), 6.62 (s, 1H, C-4), 7.09 (t, 1H, m- C_6H_5), 7.19 (t, 2H, p- C_6H_5), 7.48 (d, 2H, o- C_6H_5), 7.58 (q, 1H, C-3), 7.86 (s, 1H, C-5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6) ; δ = 41.55 (CH_2NH_2), 62.60 (CH_2OH), 112.08 (C-3), 117.35 (C-4) 125.15 (p- C_6H_5), 126.81 (m- C_6H_5), 131.74 (o- C_6H_5), 145.80 (C-2), 146.70 (C-5), 159.84 (CO)

^{11}B (Metanol- d_4) ; δ = 4.18



Şekil 4.4. Bileşik 4' ün Sentezi

4.5. Difenil [(2-tiofenil)-karboniloksi-O, S] boran 5' in sentezi

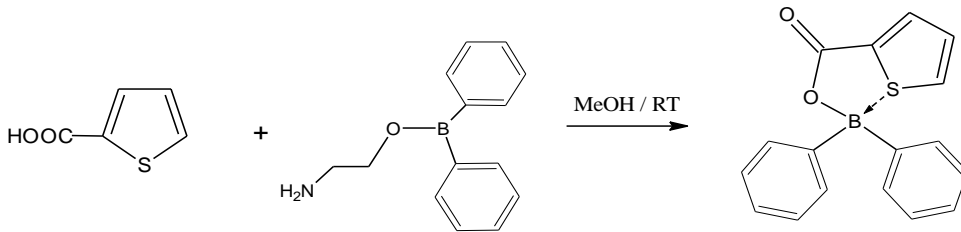
100 mL'lik musluklu bir balona 2-Tiyofenkarboksilik asit (0.85 g, 0.0067 mol) alındı ve metanolde çözüldü. 2-Aminoetil difenilborinat (1.50 g, 0.0067 mol) 40 mL metanolde çözüldü ve damlatıcıya alındı. Oda sıcaklığında balon içindeki çözeltilere damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Balondaki tüm çözücü vakum altında çektilirdi. Balonda kalan madde pentanla yıkandı, kurutuldu. Beyaz renkte katı madde elde edildi.

Verim: 1.4 g, % 74

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6); $\delta = 2.92$ (t, 2H, CH_2NH_2), 3.89 (t, 2H, CH_2OH), 6.14 (s, 2H, NH_2), 6.54 (s, 1H, C-5), 7.15, 7.24 (m, 6H, m- ve p- C_6H_5), 7.54 (d, 4H, o- C_6H_5), 7.80 (d, 2H, C-3 ve C-4)

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6); $\delta = 41.1$ (CH_2NH_2), 62.2 (CH_2OH), 109.6 (C-3), 124.6 (p- C_6H_5), 126.3 (m- C_6H_5), 126.9 (C-4), 128.8 (C-2), 128.9 (C-5), 131.3 (o- C_6H_5), 164.9 (CO)

^{11}B (Methanol- d_4); $\delta = 4.4$



Şekil 4.5. Bileşik 5' in Sentezi

4.6. Dibrommetildipiroolidino boran 6' nın Sentezi

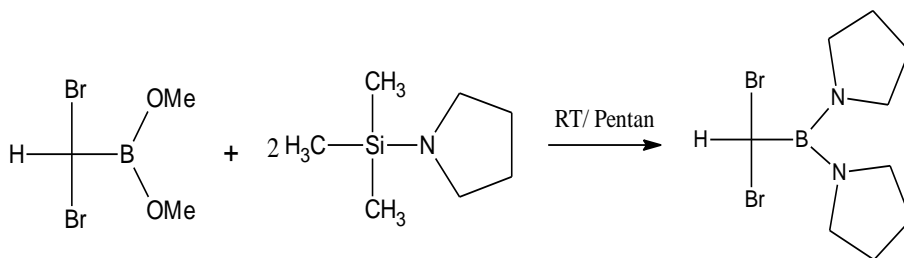
250 mL' lik musluklu bir balona dibrommetildimetoksiboran (1.0 g, 0.004 mol) alındı ve 100 mL pentanda çözüldü. Damlatıcıya trimetilsililpirolidin (1.14g, 0.008 mol) konuldu. Oda sıcaklığında balon içindeki çözeltiliye trimetilsililpirolidin damla damla ilave edildi ve yaklaşık bir hafta karıştırıldı. Bir haftanın sonunda 1 mL daha trimetilsililpirolidin eklenip beş gün karıştırıldı. Balondaki tüm çözücü ve uçucu türler vakum altında çektirildi. Elde edilen ürün açık sarı renkli sıvıdır.

Verim: 0.66 g, % 51

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); = 1.71 (t, 8H, CH_2), 3.37 (t, 8H, CH_2), 5.73 (s, 1H, Br_2CH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3); δ = 26. (C-3), 48.34 (C-2)

^{11}B (CDCl_3) ; δ = 25.9



Şekil 4.6. Bileşik 6' nın Sentezi

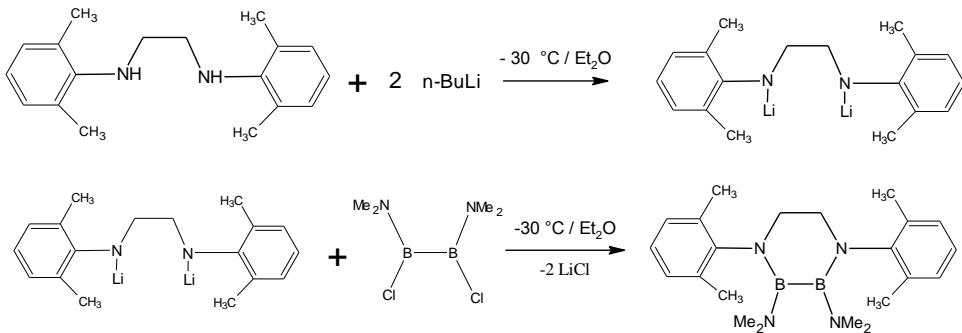
4.7. 2,3-Bis(dimetilamino)-1,4-2,6-Dimetilfenil-1,4,2,3-Diazadiboriran 7' nin Sentezi

100 mL' lik musluklu bir balona N,N'-2,6-dimetilfeniletilediamin (1.64 g, 0.0061 mol) alındı ve 30 mL eterde çözüldü ve -30°C ' ye soğutuldu. Damlatıcıya n-bütillityumun 1.6 M' lık hekzan çözeltisi (7.6 mL, 0.0122 mol) alındı. Balon içerisindeki çözeltiye n-bütillityum damla damla ilave edilerek deprotonlama gerçekleştirildi ve çözelti bir gece karıştırıldı. Elde edilen dilityumdiamit çözeltisi -30°C ' ye soğutuldu. Damlatıcıya $(\text{Me}_2\text{N})\text{ClB-BCl}(\text{NMe}_2)$ (1.1 g, 0.061 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 vakum altında çektilirdi. Balonda kalan madde hekzanla yıkandı ve filtre ile süzülerek lityum klorür uzaklaştırıldı. Elde edilen ham ürün hekzanda kristallendirildi. Verim: 1.72 g, % 75

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); $\delta = 2.57$ (s, 12H, o- CH_3), 2.73 (br, 12H, NCH_3) 3.45 (br, 4H, CH_2), 7.22 (d, 4H, m- C_6H_3), 7.30 (t, 2H, p- C_6H_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3); $\delta = 19.0$ (C-10), 41.1 (C-11), 55.0 (C-5), 124.45 (C-9), 127.9 (C-8), 135.3 (C-7) 149.8 (C-6)

^{11}B (CDCl_3); $\delta = 37$



Şekil 4.7. Bileşik 7' nin Sentezi

4.8. 1,1',4,4'-Tetrakis(2,6-Dimetilfenil)-bis[1,1',4,4',2,3] Diazadiborinan **8'** in sentezi

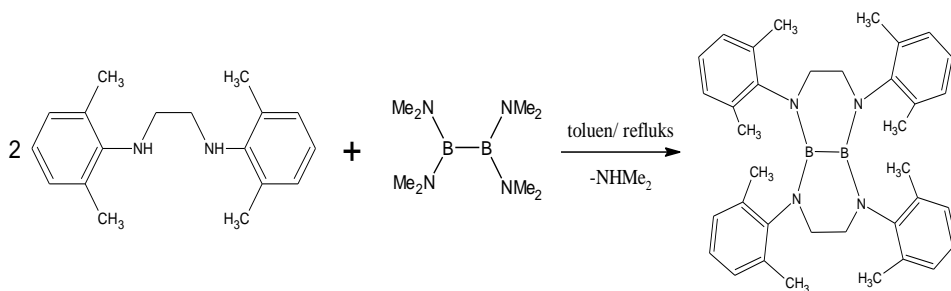
100 mL' lik musluklu bir balona N,N'-2,6-dimetilfeniletilediamin (1.0 g, 0.0037 mol) alındı ve toluende çözüldü. Damlatıcıya (Me₂N)₂B-B(NMe₂)₂ (0.37g, 0.0018 mol) alındı. Bolondaki çözeltiye damla damla ilave edildi. İlave bittikten sonra geri soğutucu altında dimetilamin gazı çıkışı bitene kadar (4 gün) refluks edildi. Refluks işlemi tamamlandıktan sonra tüm uçucular vakum altında çektilirdi ve hekzanla yıkandı. Hekzanda çözünmeyen katı kısım filtre ile süzöldü. Elde edilen beyaz katı tetrahidrofuran da kristalendirildi.

Verim: 0.92 g, % 92

¹H-NMR (CDCl₃); δ = 2.27 (s, 24H, o-CH₃), 3.33 (s, 8H, CH₂), 6.74 (s, 12H, m, p-C₆H₃)

¹³C-NMR (CDCl₃); δ = 18.9 (C-10), 52.8 (C-5), 124.5 (C-9), 127.4 (C-8), 135.2 (C-7) 146.4 (C-6)

¹¹B (CDCl₃) ;δ = 37



Şekil 4.8. Bileşik **8'** in Sentezi

4.9. 2,3-Bis(Dimetilamino)-1,4-bis(2,4-Dimetilfenil)-1,4,2,3 Diazadiborinenin 9' un Sentezi

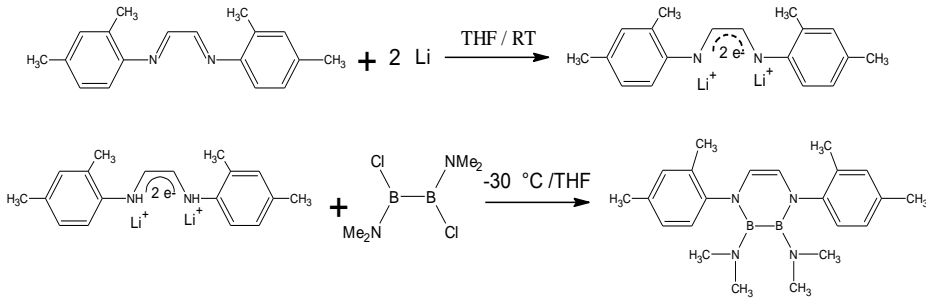
100 mL' lik musluklu bir balona aktif lityum (0.28 g, 0.04 mol) alındı. Başka bir balona N,N'-bis(2,4-dimetilfenil)-1,2-etandiimin (5.33 g, 0.02 mol) alındı ve tetrahidrofuranda çözüldü. Oda sıcaklığında balondaki aktif lityuma damlatıcıyla damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 4 gün karıştırıldı. Dört günün sonunda lityumun fazlası filtre ile süzüldü. Elde edilen dianyon $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye soğutuldu. Damlatıcıya $(\text{Me}_2\text{N})\text{ClB-BCl}(\text{NMe}_2)$ (3.6 g, 0.02 mol) alındı ve bu sıcaklıkta çözeltisinin üzerine damla damla ilave edildi. Çözelti oda sıcaklığında bir gece karıştırıldı. Oluşan lityum klorürü uzaklaştırmak için tüm çözücü vakum altında çektilirdi. Balonda kalan madde hekzanla yıkandı ve filtre ile süzülerek lityum klorür uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün hekzanda kristallendirildi.

Verim: 5.3 g, % 70

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3); $\delta = 2.20$ (s, 6H, p- CH_3), 2.33 (s, 6H, o- CH_3) 2.56 (s, 12H, N CH_3), 5.55 (s, 2H, CH), 7.02 (d, 4H, m- C_6H_3), 7.17 (d, 2H, o- C_6H_3)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3); $\delta = 18.9$ (C-12), 20.8 (C-13), 41.3 (C-14), 115.2 (C-5), 125.8 (C-11), 127.3 (C-10), 130.9 (C-9), 132.3 (C-8), 133.0 (C-7), 147.3 (C-6)

^{11}B (CDCl_3); $\delta = 32$; e.n.:118-119 $^{\circ}\text{C}$



Şekil 4.9. Bileşik 9' un Sentezi

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Siklik karboksilatların sentezi kapsamında piridin, furan ve tiyofenkarboksilik asit gibi heterosiklik karboksilik asitler kullanılmıştır. Bu asitler proton verici karboksilik asit gruplarının yanı sıra taşıdıkları donör atomlar sayesinde bor bileşikleri ile kararlılığı yüksek ağ yapıları oluşturmaktadırlar. Bileşik 1 ve 2' nin sentezi literatürden farklı olarak oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Literatürde yazıldığı gibi 2-aminoetil difenilborinat ile metanol difenil borik asite dönüşmediği görülmüştür. Öngörülen yeni reaksiyon mekanizması şekil 4.1.1.' de gösterilmiştir.

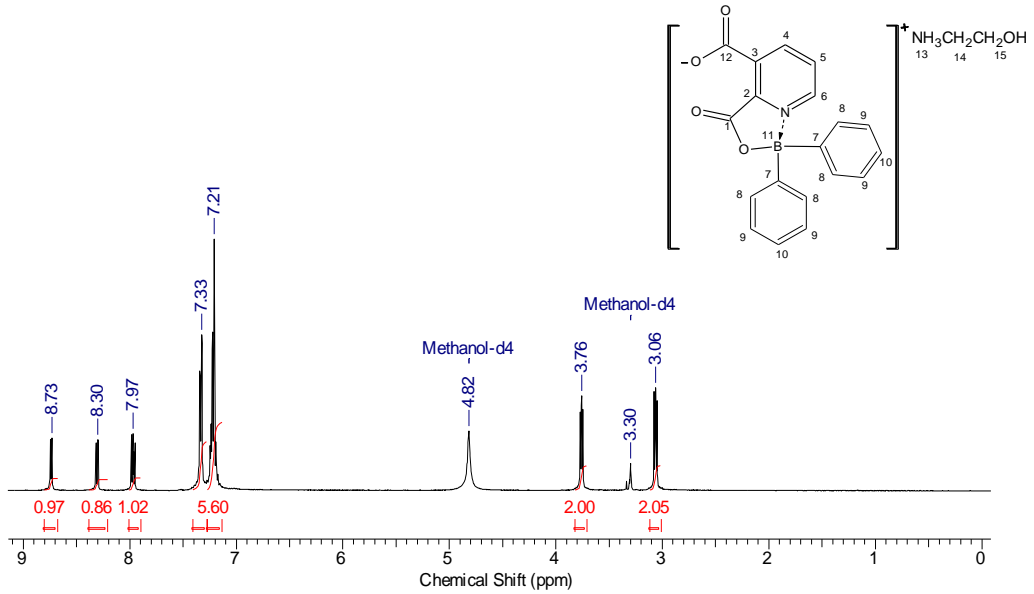
Bu çalışmada yeni boranların halkalı karboksilik asit türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin karakterizasyonu NMR spektroskopisi kullanılarak yapıldı.

Tez kapsamında yapılan bir çalışmada aminoboriliminyum tuzları için ara bir basamak olan bisbrommetil(dipirolidino)boran' ın sentezi gerçekleştirildi. Bu bileşiğin karakterizasyonu NMR ve x-ışını kırınım spektroskopileri kullanılarak yapıldı.

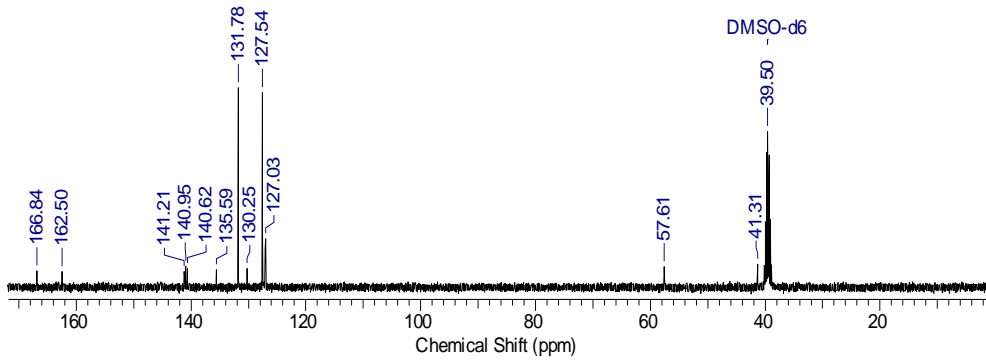
Tez kapsamında sentezlenen diğer bir grup ise 1,4,2,3-diazadiborinan, bis[1,1',4,4',2,3] diazadiborinan ve 1,4,2,3-diazadiborinan türevleridir. Bunlar sikloheksan ve siklohekzen benzeri siklikdiboranlar olup, literatürde bu türlere pek rastlanılmamaktadır. Bu gruplarla ilgili sadece tek bir literatürde diborinan türevinin ürün karışımı olarak elde edildiği rapor edilmiştir (Loderer vd., 1994). Fakat şimdiye kadar bu tür gövdelere yönelik yaptığımız çalışmalar göstermektedir ki hedeflenen bileşikler farklı süstitüentler kullanılarak saf halde elde edilmiştir. Farklı süstitüent kullanılmasının nedeni sterik engeli artırarak yapının daha kararlı olması ve ürün karışımı olmasını engellemektir.

Sentezlenen bu bileşiklerin karakterizasyonu NMR ve x-ışını kırınım spektroskopileri kullanılarak yapıldı.

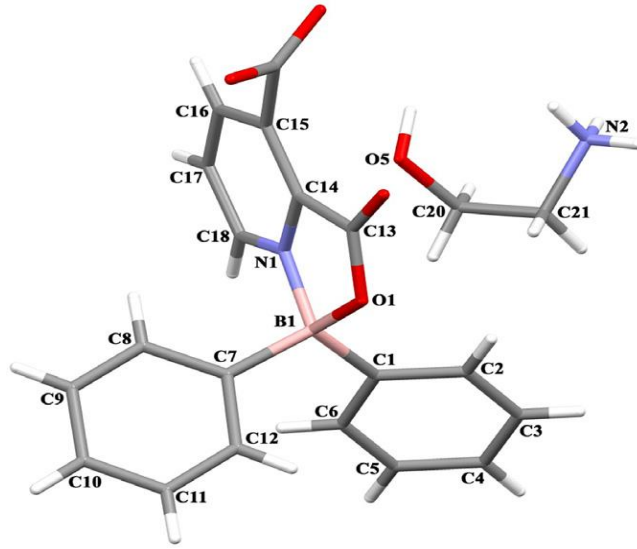
5.1. Bileşik 1' in Yapısının NMR Spektroskopisi İle Aydınlatılması



Şekil 5.1.1. Bileşik **1'** in oda sıcaklığında Methanol-d_4 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.1.2. Bileşik **1'** in oda sıcaklığında DMSO-d_6 içerisindeki $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.1.3. Bileşik 1' in X-Ray yapısı

Bileşik 1 için seçilmiş geometrik parametreler ve kristolografik veriler çizelge 5.1. ve çizelge 5.2.' de verilmiştir.

Bağ uzunluğu [Å]			
B1–O1	1.527	B1–C1	1.600
B1–N1	1.595	B1–C7	1.613
Bağ açısı [derece]			
O1–B1–N1	97.7	O1–B1–C7	110.3
O1–B1–C1	110.7	N1–B1–C7	108.6
N1–B1–C1	113.8	C1–B1–C7	114.6

Çizelge 5.1. Bileşik 1 için seçilmiş geometrik parametreler

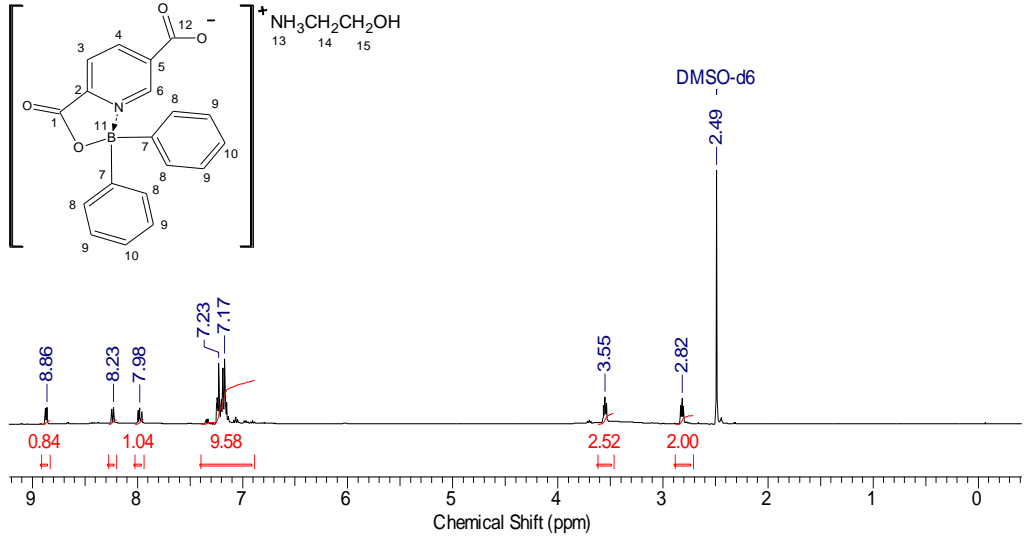
Kapalı formül	C ₂₁ H ₂₁ BN ₂ O ₅
Molekül ağırlığı	392.21
Sıcaklık (K)	293 (2)
Dalga boyu (Å)	0.71073 Mo Ka
Kristal sistem	monoklinik
uzay grubu	P21/c
a (Å)	17.258
b (Å)	9.258
c (Å)	12.821
b (°)	108.03
V (Å ³)	1948
Z	4
D _{calc} (Mgm ⁻³)	1.337
Toplam veri	18030
Bağımsız yansımalar	4817
Soğurma düzeltme	Entegrasyon Tam matris en
Sadeleştirme yöntemi	küçük kareler F ²
R _{int}	0.035
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.041
wR(F ²)	0.104
Goodness-of-fit on F ²	1.05
Δρ (eÅÅ ⁰⁻³)	0.36; -0.24
Veri / sınırlamalar / parametreler	4817 / 0 / 266

Çizelge 5.2. Bileşik 1' in seçilmiş kristolografik verileri

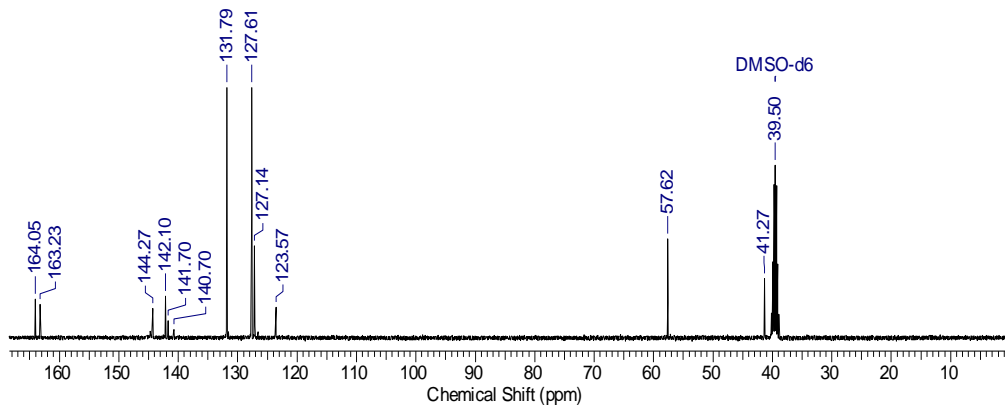
Bileşik 1' in yapısı ¹H-, ¹³C-, ¹¹B-NMR spektrumları alınarak ve x-ışını kırınım yöntemiyle aydınlatıldı. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde karboksilik asit grubuna koordine olmuş etanol amonyum tuzunun N-CH₂ ve O-CH₂ gruplarındaki metilen protonları triplet olarak serbest etanolaminedekine göre daha düşük alana kaymakta ve 3.06, 3.76 ppm de rezonansa gelmektedir. Serbest etanolaminedeki metilen protonları 3.57 ve 2.78 de rezonansa geldiği bilinmektedir. Çıkış bileşiği 2-Aminoetil difenilborinatdaki fenil halkasındaki orto, meta ve para konumundaki protonlar 7.19, 7.26 ve 7,41 ppm de sırayla triplet, triplet ve dublet şeklinde ortaya çıktığı bilinmektedir. Azot atomunun koordine olduğu bor atomuna bağlı fenil halkasındaki protonlar ise 7.21 ve 7.33 ppm de rezonansa gelmektedir. Piridin

halkasındaki 3 adet metin protonu ise 7.97, 8.30 ve 8,73 ppm de rezonansa gelmektedir. 2,3-Piridin karboksilik asitin 14 ppm de rezonansa gelen asit protonu etanolaminin koordine olmasından dolayı görülmemektedir. ¹³C-NMR spektrumunda yapıda on iki farklı karbon atomunun olduğu görülmektedir. Koordine etanol amonyum tuzundaki metilen grupları 41.3 ve 57.6 ppm de rezonansa gelmektedir. Fenil halkasındaki karbon atomları 127.0, 127.5 ve 131.8 ppm de signal vermektedir. Halkadaki bor atomuna bağlı ipso karbon atomu ise spekturumda gözükmemektedir. Piridin halkasındaki beş farklı karbon ise 130.3, 135.6, 140.6, 140.9 ve 141.2 ppm de pik vermektedir. Piridin halkasına bağlı iki farklı karbonil karbonu 162.8, 166.8 ppm de rezonansa gelmektedir. ¹¹B-NMR spektrumunda 10.2 ppm de görülen pik yapıda tek bor atomunun olduğunu kanıtlamaktadır. Bu değer literatürdeki benzer borinat yapılarıyla (¹¹B-NMR δ : 10) örtüşmektedir (Jose vd., 1998). Bileşik 1'in yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır. Şekil 5.1.3.' de bileşik 1' in x-ray yapısı verilmiştir.

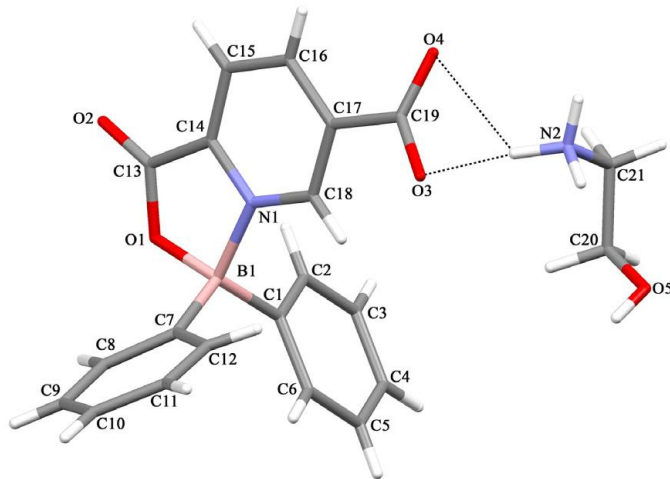
5.2. Bileşik 2'nin Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması



Şekil 5.2.1. Bileşik 2' nin oda sıcaklığında DMSO-d₆ içerisindeki ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.2.2. Bileşik 2' nin oda sıcaklığında DMSO-d₆ içerisindeki ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 5.2.3. Bileşik 2' nin X-Ray yapısı

Bileşik 2 için seçilmiş geometrik parametreler ve kristolografik veriler çizelge 5.3. ve çizelge 5.4.'de verilmiştir.

Bağ uzunluğu [Å]			
B1–O1	1.525	B1–C1	1.603
B1–N1	1.624	B1–C7	1.609
Bağ açısı [derece]			
O1–B1–N1	97.3	O1–B1–C7	108.7
O1–B1–C1	110.1	N1–B1–C7	109.7
N1–B1–C1	111.0	C1–B1–C7	118.0

Çizelge 5.3. Bileşik 2 için seçilmiş geometrik parametreler

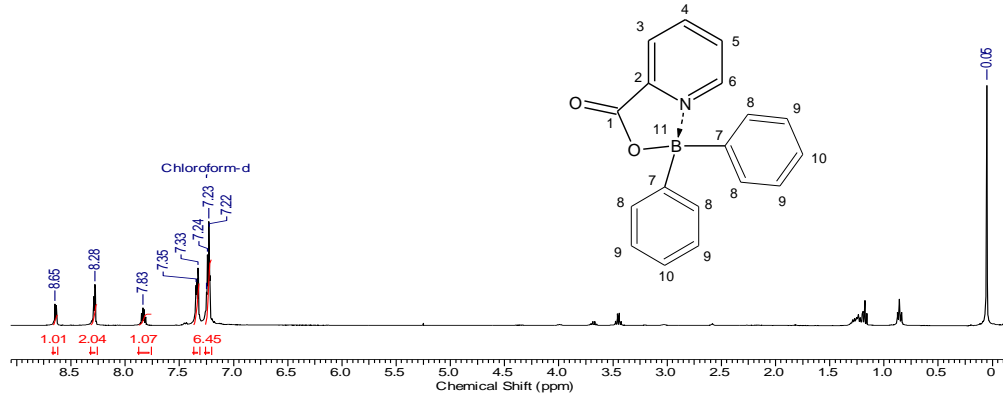
Kapalı formül	C ₂₁ H ₂₁ BN ₂ O ₅
Molekül ağırlığı	392.21
Sıcaklık (K)	293 (2)
Dalga boyu (Å)	0.71073 Mo Ka
Kristal sistem	monoklinik
uzay grubu	P21/c
a (Å)	12.363
b (Å)	17.452
c (Å)	13.406
b (°)	138.19
V (Å ³)	1928
Z	4
D _{calc} (Mgm ⁻³)	1.351
Toplam veri	17952
Bağımsız yansımalar	4825
Soğurma düzeltme	Entegrasyon Tam matris
Sadeleştirme yöntemi	en küçük kareler F ²
R _{int}	0.063
R[F ² > 2σ(F ²)]	0.059
wR(F ²)	0.207
Goodness-of-fit on F ²	1.09
Δρ (eÅÅ ^{0.3})	0.46; _0.51
Veri / sınırlamalar / parametreler	4825 / 3 / 291

Çizelge 5.4. Bileşik 2 için kristolografik veriler özeti

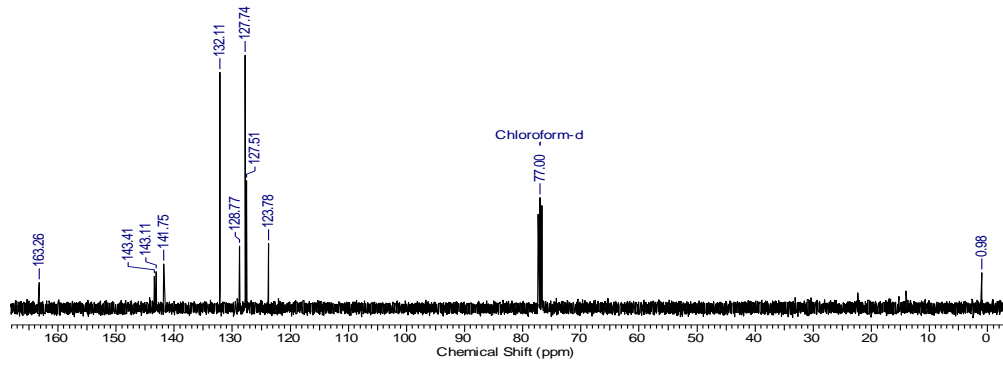
Bileşik 2' nin yapısı ¹H-, ¹³C-, ¹¹B-NMR spektrumları alınarak ve x-ışını kırınımı yöntemiyle aydınlatıldı. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde karboksilik asit grubuna koordine olmuş etanol amonyum tuzunun -NCH₂ ve -OCH₂ gruplarındaki metilen protonları triplet şeklinde serbest etanolaminedikine (2.78 ve 3.57 ppm) göre daha düşük alana kaymakta ve 2.82, 3.55 ppm de rezonansa gelmektedir. Piridin halkasındaki 3 tane metin proton ise 7.98, 8.23 ve 8,86 ppm de rezonansa gelmektedir. 2,5-Piridin karboksilik asitin 14 ppm de rezonansa gelen asit protonu etanolaminin koordine olmasından dolayı görülmemektedir. ¹³C-NMR spektrumunda yapıda on iki tane farklı karbon atomunun olduğu

görülmektedir. Koordine etanol amonyum tuzundaki metilen grupları 41.3 ve 57.6 ppm de rezonansa gelmektedir. Fenil halkasındaki ipso karbon atomu bor atomuna bağlı olmasından dolayı spekturumda görülmemektedir. Fenil halkasındaki diğer karbon atomları ise 127.0, 127.6 ve 131.8 ppm de pik vermektedir. Piridin halkasındaki beş farklı karbon ise 123.6, 140.9, 141.6, 142.1 ve 141.7 ppm de pik vermektedir. Piridin halkasına bağlı iki farklı karbonil karbonu ise 163.3, 164.0 ppm' de rezonansa gelmektedir. ^{11}B -NMR spektrumunda 10.8 ppm de görülen pik yapıda tek bor atomunun olduğunu kanıtlamaktadır. Bu değer literatürdeki benzer bir bileşik olan dört koordinasyonlu borinat yapısıyla (^{11}B -NMR δ -10) benzer olduğu görülmektedir (Jose vd., 1998). Bileşik **2'** nin yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle de açıklanmıştır. Şekil 5.2.3.' de bileşik **2'** nin x-ray yapısı verilmiştir.

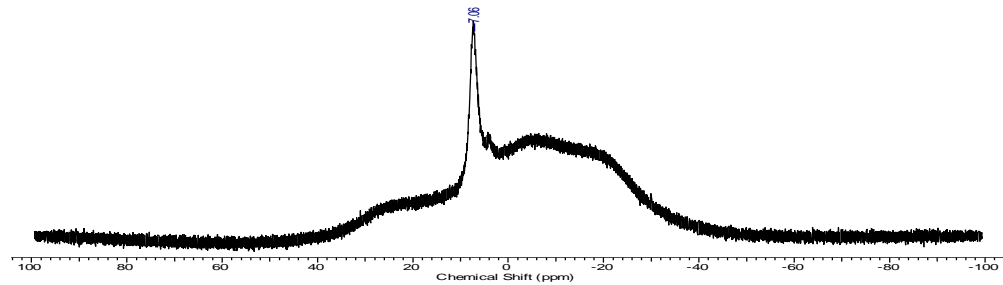
5.3. Bileşik 3' ün Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması



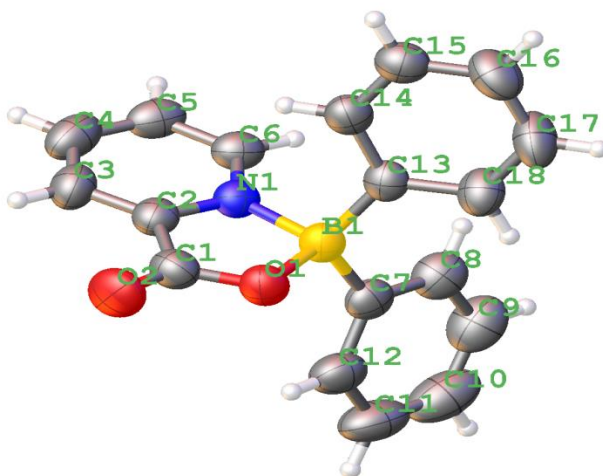
Şekil 5.3.1. Bileşik 3' ün oda sıcaklığında CDCl₃ içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.3.2. Bileşik 3' ün oda sıcaklığında CDCl₃ içerisindeki $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.3.3. Bileşik 3' ün oda sıcaklığında Metanol-d₄ içerisindeki $^{11}\text{B-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.3.4. Bileşik 3' ün X-Ray yapısı

Bileşik 3 için seçilmiş geometrik parametreler ve kristolografik veriler çizelge 5.5. ve çizelge 5.6.'da verilmiştir.

Bağ uzunluğu [Å]			
B1–O1	1.522	B1–C13	1.602
B1–N1	1.615	B1–C7	1.595
Bağ açısı [derece]			
O1–B1–N1	97.03	O1–B1–C7	111.62
O1–B1–C13	109.30	N1–B1–C7	108.84
N1–B1–C13	108.58	C13–B1–C7	119.16

Çizelge 5.5. Bileşik 3 için seçilmiş geometrik parametreleri

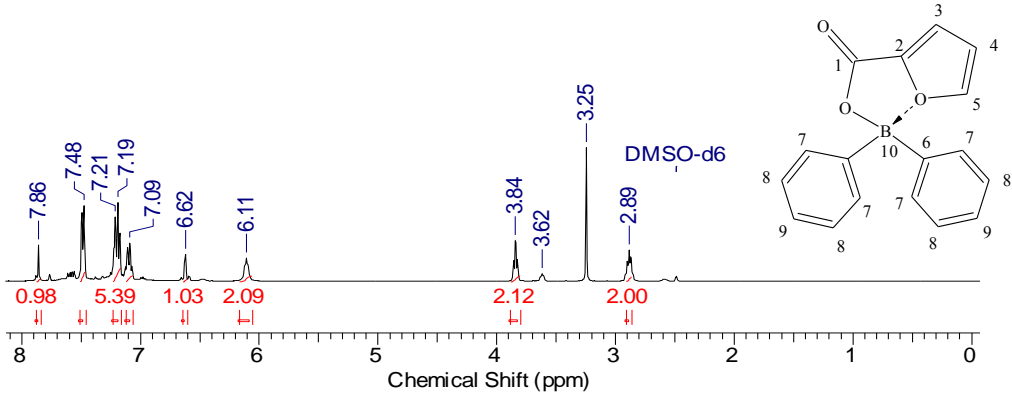
Kapalı formül	C ₁₈ H ₁₄ BNO ₂
Molekül ağırlığı	287.11
Sıcaklık (K)	293(2)
Kristal sistem	Orthorhombic
uzay grubu	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a/Å	9.7476(5)
b/Å	11.4113(5)
c/Å	13.4164(7)
α/°	90.00
β/°	90.00
γ/°	90.00
Volume/Å ³	1492.34(13)
Z	4
ρ _{calc} mg/mm ³	1.278
m/mm ⁻¹	0.082
F(000)	600.0
Kristal boyutu /mm ³	0.6164 × 0.5377 × 0.3326
2θ range for data collection	7.04 to 58.32°
Yansımalar toplamı	4314
Bağımsız yansımalar	3101[R(int) = 0.0189]
Veri / sınırlamalar / parametreler	3101/0/199
Goodness-of-fit on F ²	1.023
Final R indeksleri [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0489, wR ₂ = 0.0856
Final R indeksleri [all data]	R ₁ = 0.0870, wR ₂ = 0.1045

Çizelge 5.6. Bileşik 3 için kristolografik veriler özeti

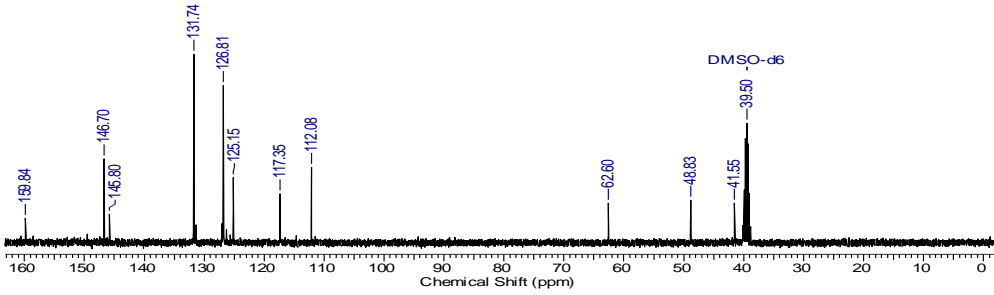
Bileşik 3' ün yapısı ¹H, ¹³C ve ¹¹B-NMR spektrumları alınarak aydınlatıldı. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki azot atomunun koordine olduğu bor atomuna bağlı fenil halkasındaki protonlar 7.23 ve 7.33 ppm de rezonansa gelmektedir. Çıkış maddesi 2-Aminoetil difenilborinatın fenil halkasındaki orto, meta ve para konumundaki protonlar ise 7.19, 7.26 ve 7,41 ppm de sırayla triplet, triplet, dublet şeklinde ortaya çıktığı bilinmektedir. Piklerde ki bu kayma difenilborinatın karboksilik asit grubuna bağlandığını göstermektedir. 7.83, 8.28

ve 8,65 ppm de rezonansa gelen dört tane metin protonu ise piridin halkasına aittir. 8.28 ppm de gelen pikin integraline bakıldığında iki proton değerinde olduğu görülmektedir. 2-piridin karboksilik asitin 14.0 ppm de rezonansa gelen asit protonu görülmemektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda yapıda dokuz tane farklı karbon atomunun olduğu görülmektedir. Fenil halkasındaki karbon atomları 127.5, 127.7 ve 128.8 ppm de pik vermektedir. Halkadaki bor atomuna bağlı ipso karbon atomu ise görülmemektedir. Piridin halkasındaki beş farklı karbon atomu ise 123.8, 132.1, 141.8, 143.1 ve 143.4 ppm de pik vermektedir. Piridin halkasına bağlı karbonil karbonu 163.3 ppm de rezonansa gelmektedir. ^{11}B -NMR spektrumunda 7.06 ppm de görülen pik yapıda tek bor atomunun olduğunu kanıtlamaktadır. Bu değer literatürdeki benzer borinat yapılarıyla benzemektedir (Alper vd., 2011). Bileşik **3'** ün kristal yapısı incelendiğinde bor atomunun bozuk tetrahedral yapıda olduğu görülmektedir. Bor atomu 2-Piridindikarboksilik asitdeki oksijen ve azot atomları üzerinden şelatlanmıştır. Tetrahedral geometri iki fenil grubuyla tamamlanmıştır. Bağ açlarına baktığımız zaman N1-B1-C13 108.58° , O1-B1-N1 97.03° , C13-B1-C7 119.16° ve O1-B1-C7 111.62° olduğu görülmektedir. 97° ve 119° lik bağ açıları tetrahedral geometrinin sahip olduğu 109° lik bağ açısından sapmakta ve yapının bozuk tetrahedral olduğunu kanıtlamaktadır. Bağ uzunlukları ise B1-O1 1.522 Å, B1-C7 1.59 Å ve B1-N1 1.615 Å olarak gözlenmiştir. Şekil 5.3.4.' de Bileşik **3'** ün x-ray yapısı verilmiştir.

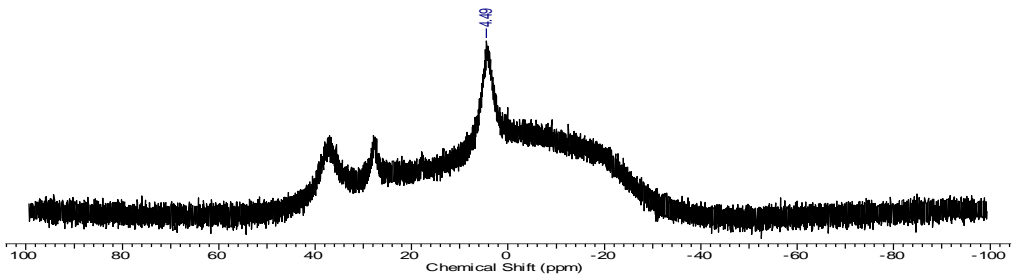
5.4. Bileşik 4'ün Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması



Şekil 5.4.1. Bileşik **4**'ün oda sıcaklığında DMSO-d_6 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



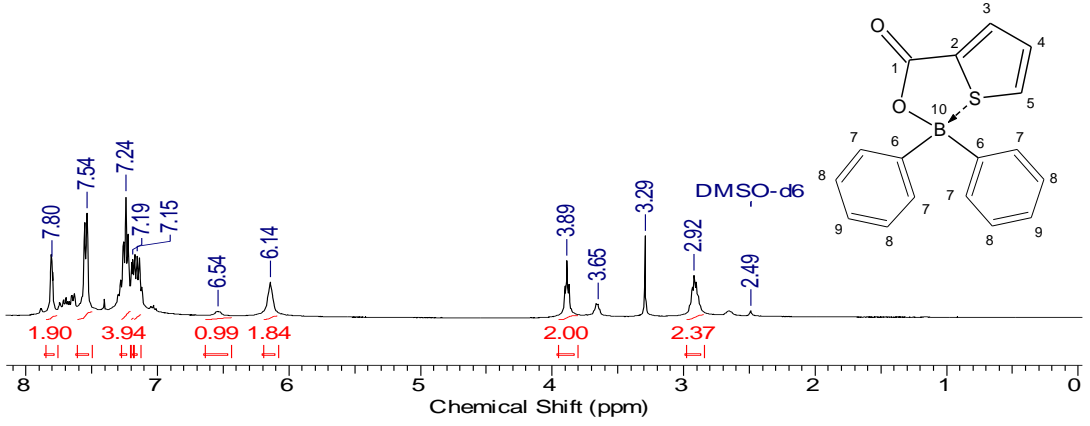
Şekil 5.4.2. Bileşik **4**'ün oda sıcaklığında DMSO-d_6 içerisindeki $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



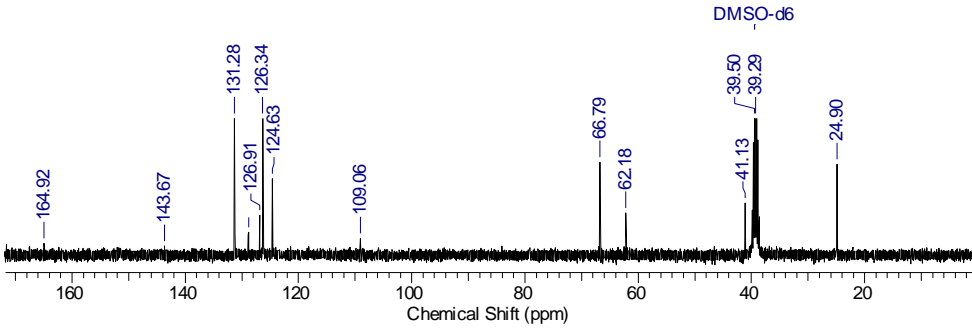
Şekil 5.4.3 Bileşik. **4**'ün oda sıcaklığında Metanol-d_4 içerisindeki $^{11}\text{B-NMR}$ spektrumu

Bileşik 4' ün yapısı ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -NMR spekturumları alınarak aydınlatıldı. ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde reaksiyon sonunda ortamdan uzaklaştırılmayan etanol amin'in $-\text{NCH}_2$ ve $-\text{OCH}_2$ gruplarındaki metilen protonları triplet olarak 2.89, 3.84 ppm' de rezonansa gelmektedir. Etanolaminin $-\text{NH}_2$ piki ise 6.11 ppm de gelmektedir. Etanolaminin $-\text{OH}$ piki 3.62 ppm de sinyal vermektedir. Azot atomunun koordine olduğu bor atomuna bağlı fenil halkasındaki protonlar 7.09 ve 7.19 ppm de rezonansa gelmektedir. Furan halkasındaki üç tane metin protonu sırasıyla 6.62, 7.48 ve 7,86 ppm de rezonansa gelmektedir. Çıkış maddesi olan 2-furan karboksilik asitin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde üç metin protonuna ait 6.51, 7.35 ve 7.66 ppm de üç pik görülmektedir ayrıca 2-furan karboksilik asitin 12.36 ppm de rezonansa gelen asit protonunun da kaybolduğu görülmektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda yapıda on tane farklı karbon atomunun olduğu görülmektedir. Etanol aminin metilen grupları 41.5 ve 62.6 ppm de rezonansa gelmektedir. Fenil halkasındaki karbon atomları 125.2, 126.8 ve 131.7 ppm de görülmektedir. Halkadaki bor atomuna bağlı ipso karbon atomu ise gözükmemektedir. Furan halkasındaki dört farklı karbon ise 112.1, 117.4, 145.8 ve 146.7 ppm de pik vermektedir. Furan halkasına bağlı karbonil karbonu ise 159.8 ppm de rezonansa gelmektedir. ^{11}B -NMR spektrumunda 4.5 ppm de görülen pik yapıda tek bor atomunun olduğunu kanıtlamaktadır. Bu değer literatürdeki benzer borinat yapılarıyla benzemektedir (Alper vd., 2011).

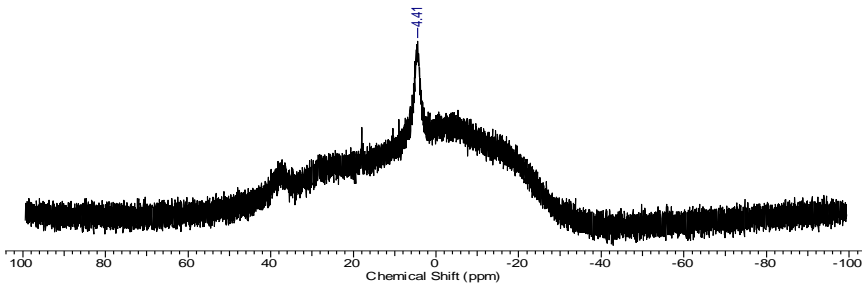
5.5. Bileşik 5' in Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması



Şekil 5.5.1. Bileşik 5' in oda sıcaklığında DMSO-d_6 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



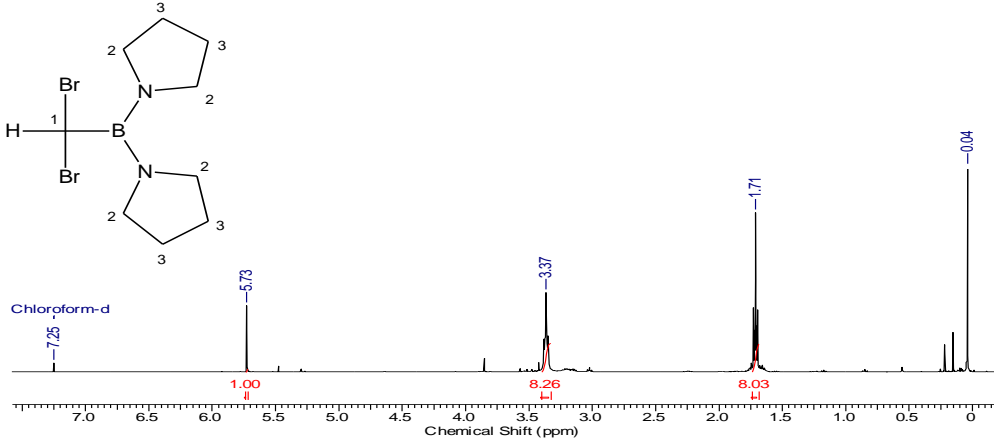
Şekil 5.5.2. Bileşik 5' in oda sıcaklığında DMSO-d_6 içerisindeki $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



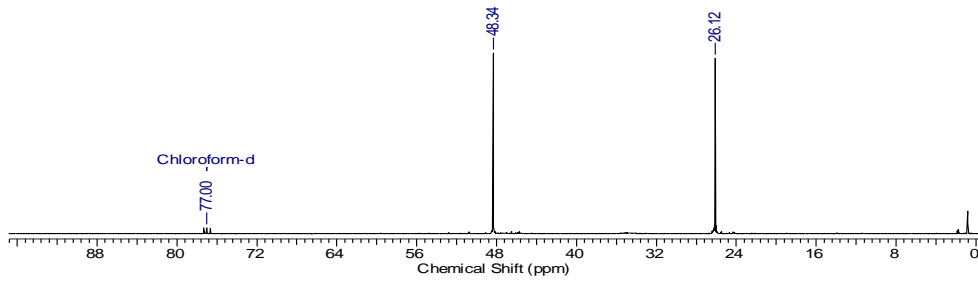
Şekil 5.5.3. Bileşik 5' in oda sıcaklığında Metanol-d_4 içerisindeki $^{11}\text{B-NMR}$ spektrumu

Bileşik 5' in yapısı ^1H -, ^{13}C -, ^{11}B -NMR spektrumları alınarak aydınlatıldı. ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde reaksiyon sonunda ortamdan uzaklaştırılmayan etanolaminin $-\text{NCH}_2$ ve $-\text{OCH}_2$ gruplarındaki metilen protonları triplet şeklinde 2.92, 3.89 ppm de rezonansa gelmektedir. Etanolaminin $-\text{NH}_2$ piki ise 6.14 ppm de gelmektedir. Etanolaminin $-\text{OH}$ piki 3.65 ppm de sinyal vermektedir. Azot atomunun koordine olduğu bor atomuna bağlı fenil halkasındaki protonlar 7.15 ve 7.24 ppm de rezonansa gelmektedir. 6.54, 7.54 ve 7,80 ppm de rezonansa gelen üç tane metin protonu ise tiyofen halkasına aittir. ^{13}C -NMR spektrumunda yapıda on tane farklı karbon atomunun olduğu görülmektedir. Etanolaminin metilen grupları 41.1 ve 62.2 ppm de rezonansa gelmektedir. 25.0 ve 66.8 ppm deki iki pik ise çözücü olarak kullanılan THF karbonlarına ait piklerdir. Fenil halkasındaki karbon atomları 124.6, 126.3 ve 131.3 ppm de pik vermektedir. Halkadaki bor atomuna bağlı ipso karbon atomu ise gözükmemektedir. Tiyofen halkasındaki dört farklı karbon ise 109.1, 126.9, 128.8 ve 143.6 ppm de pik vermektedir. Furan halkasına bağlı karbonil karbonu ise 164.9 ppm de rezonansa gelmektedir. ^{11}B -NMR spektrumunda 4.4 ppm de görülen pik yapıda tek bor atomunun olduğunu kanıtlamaktadır. Bu değer literatürdeki benzer borinat yapılarıyla benzemektedir (Alper vd., 2011)

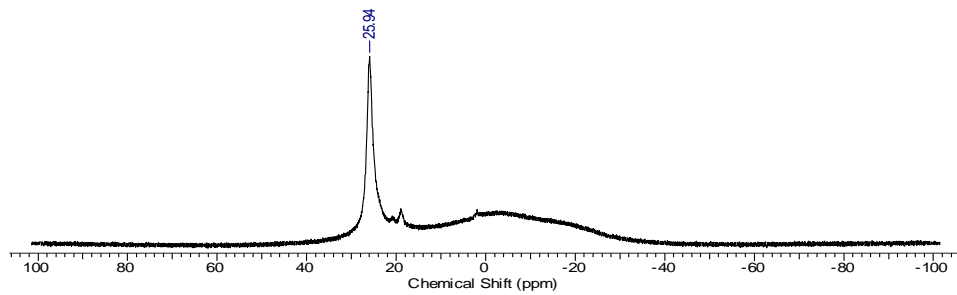
5.6. Bileşik 6' nin Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması



Şekil 5.6.1. Bileşik 6' nin oda sıcaklığında CDCl₃ içerisindeki ¹H-NMR spektrumu



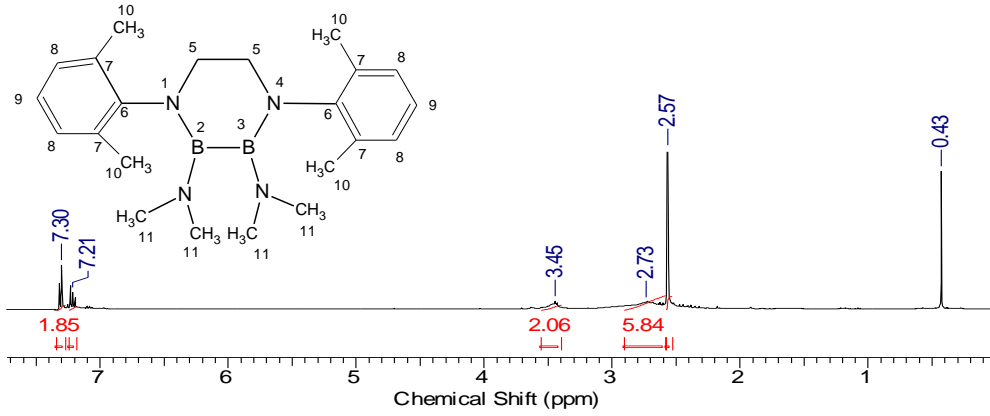
Şekil 5.6.2. Bileşik 6' nin oda sıcaklığında CDCl₃ içerisindeki ¹³C-NMR spektrumu



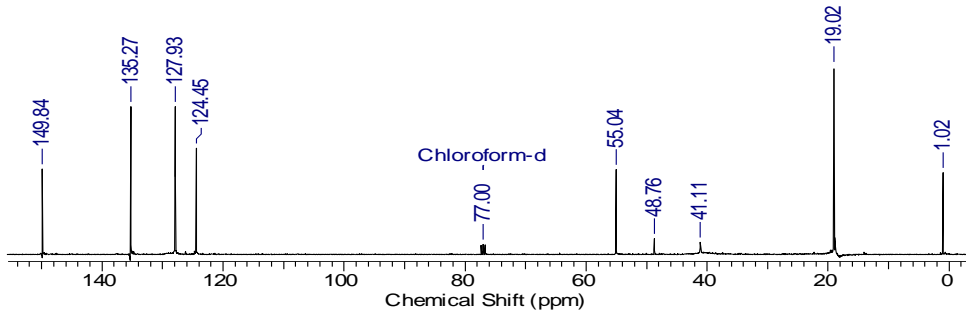
Şekil 5.6.3. Bileşik 6' nin oda sıcaklığında CDCl₃ içerisindeki ¹¹B-NMR spektrumu

Bileşik **6'** nın yapısı ^1H -, ^{13}C - ve ^{11}B -NMR spektrumları alınarak aydınlatıldı. ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde pirolidin halkasındaki metilen protonları triplet şeklinde 1.71 ppm de rezonansa gelmektedir. Pirolidin halkasındaki azot atomuna bağlı diğer metilen protonları ise triblet şeklinde 3.37 ppm de gelmektedir. Çıkış maddesi olan trimetilsililpirolidindeki azot atomuna bağlı metilen protonlarının yeri 2.47 ppm dir. Bu kaymanın sebebi azot atomu bor gibi elektron eksikliği bulunan bir atoma bağlı olduğunda, elektron yoğunluğu bor atomuna geçmekte ve azot atomuna bağlı metilen protonları daha düşük alanda rezonansa gelmektedir. 5.73 ppm de rezonansa gelen singlet ise $-\text{CHBr}_2$ grubundaki metin protonuna aittir. ^{13}C -NMR spektrumunda yapıda iki farklı karbon atomunun olduğu görülmektedir. Pirolidin halkasındaki metilen gruplarındaki karbonlar 26.1 ppm de azot atomuna bağlı metilen grupları ise 48.3 ppm de rezonansa gelmektedir. $-\text{CHBr}_2$ grubundaki karbon ise bor atomuna bağlı oldu için spekturumda gözükmemektedir. ^{11}B -NMR spektrumunda 25.9 ppm de görülen pik yapıda tek bor atomunun olduğunu kanıtlamaktadır. Bu değer litaratürdeki benzer boran yapılarıyla (^{11}B -NMR δ : 28) benzerlik göstermektedir (Söyleyici vd., 2011).

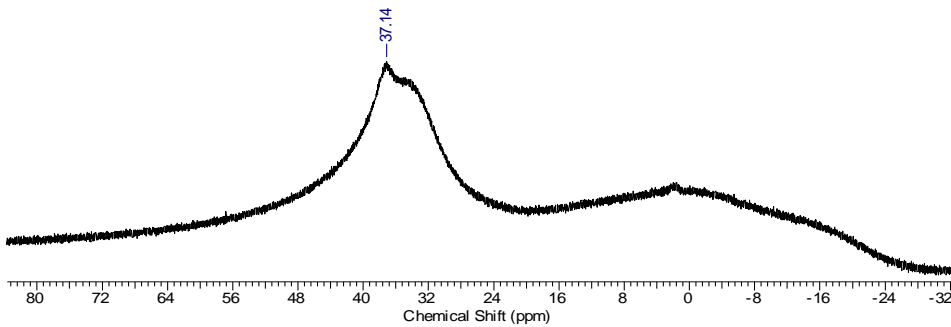
5.7. Bileşik 7'nin Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması



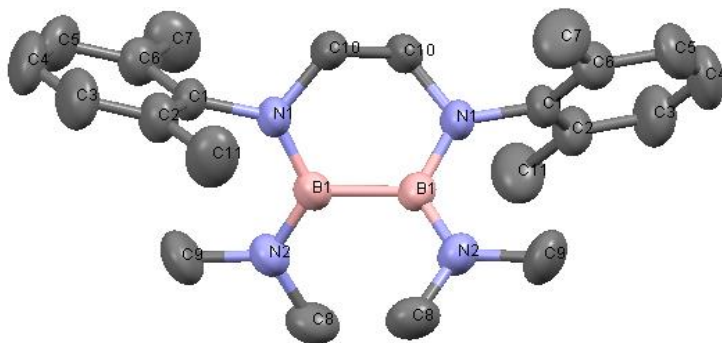
Şekil 5.7.1. Bileşik 7'nin oda sıcaklığında CDCl₃ içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.7.2. Bileşik 7'nin oda sıcaklığında CDCl₃ içerisindeki $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.7.3. Bileşik 7'nin oda sıcaklığında CDCl₃ içerisindeki $^{11}\text{B-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.7.4. Bileşik 7' nin X-Ray yapısı, hidrojen atomları gösterilmemiştir

Bileşik 7 için seçilmiş geometrik parametreler ve kristolografik veriler çizelge 5.7. ve çizelge 5.8.'de verilmiştir.

Bağ uzunluğu [Å]			
B1-N1	1.432	N1-C1	1.435
B1-N2	1.420	N1-C10	1.463
B1-B1	1.722		
Bağ açısı [derece]			
N1-B1-N2	123.0	B1-N1-C1	129.7
N1-B1-B1	113.1	C1-N1-C10	116.6
N2-B1-B1	123.7	B1-N2-C8	122.0
B1-N2-C9	126.8		

Çizelge 5.7. Bileşik 7 için seçilmiş geometrik parametreleri

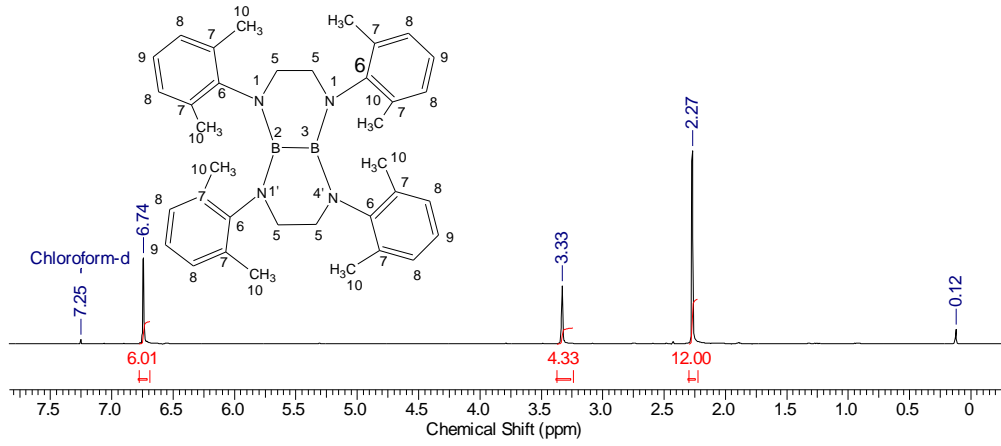
Kapalı formül	C ₂₂ H ₃₄ B ₂ N ₄
Molekül ağırlığı	376.15
Sıcaklık (K)	293 (2)
Dalga boyu (Å)	0.71073 Mo Ka
Kristal sistem	monoklinik
uzay grubu	C2/c
a (Å)	23.369
b (Å)	8.2993
c (Å)	15.0969
V (Å ³)	225.4
Z	4
D _{calc} (Mgm ⁻³)	1.108
F	816
Mu(MoKa) [/mm]	0.0065
Kristal boyutu [mm]	0.00 x 0.00 x 0.00
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073

Çizelge 5.8. Bileşik 7 için kristolografik veriler özeti

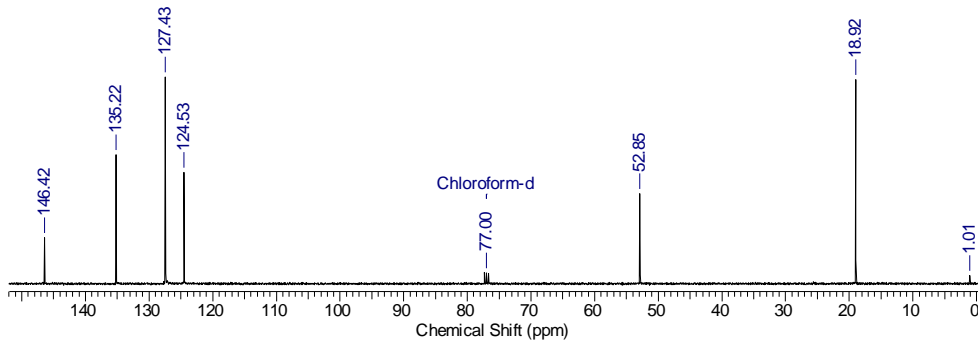
Bileşik 7' nin yapısı ¹H-, ¹³C-, ¹¹B-NMR spektrumları alınarak ve x-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak aydınlatıldı. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde fenil halkasına bağlı orta konumundaki metil protonlarının 2.57 ppm' de rezonansa geldiği görülmektedir. -NCH₃ grubundaki metil protonları 2.73 ppm' de geniş bir pik olarak gelmektedir. 3.45 ppm' deki pik -NCH₂ gruplarındaki protonlara ait olduğu görülmektedir. Fenil halkasının para ve meta konumundaki protonlar sırayla triplet, dublet şeklinde 7.22 ve 7.30 ppm' de rezonansa gelmektedir. ¹³C-NMR spektrumunda yapıda yedi farklı karbon atomunun olduğu görülmektedir. 19.0 ppm' de görünen pik fenil halkasına bağlı orto konumunda bulunan metil

grubuna ait karbonun pikidir. Azot atomuna bağlı metillerin karbonuna ait piklerde 41.1 ppm' de görülmektedir. 55.0 ppm' deki pik $-NCH_2$ gruplarındaki eşdeğer karbonlara aittir. Fenil halkasındaki orto, meta, para ve ipso karbon atomları sırasıyla 124.5, 127.9, 135.3, 149.8 ppm' de rezonansa gelmektedir. ^{11}B -NMR spektrumunda 37.1 ppm' de g r len pik yapıda tek bor atomunun olduğunu kanıtlamaktadır. Bu değer literatürdeki benzer diazodiboriran yapılarıyla (^{11}B -NMR δ : 34.8) benzerlik göstermektedir (Loderer vd., 1994). Bileşik 7' nin yapısı X-Őınları kırınımı yöntemiyle de aydınlatılmıştır. Bileşik 7' nin kristal yapısı incelendiğinde bor atomunun üçgen düzlem yapıda olduğu görülmektedir. Bağ açılarına baktığımız zaman N1-B1-N2 123.0° , N2-B1-B1 123.7° ve N1-B1-B1 113.1° bağ açıları da bunu kanıtlamaktadır. B1-N1 bağ uzunluğu 1.432  , B1-N2 bağ uzunlu 1.42   ve B1-B1 bağ uzunluğu 1.722   olarak gözlenmiştir. B1-B1 arasındaki bağ uzunluğu literatürde bulunan benzer yapıdaki diboran(4) bileşikleri ile uyum içerisinde oldukları görülmektedir (Angharad vd., 2005). Şekil 5.7.4.' de Bileşik 7' nin x-ray yapısı verilmiştir.

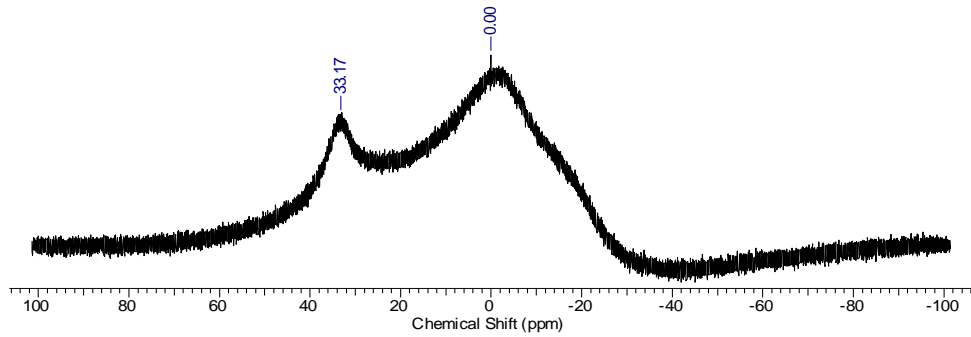
5.8. Bileşik 8' in Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması



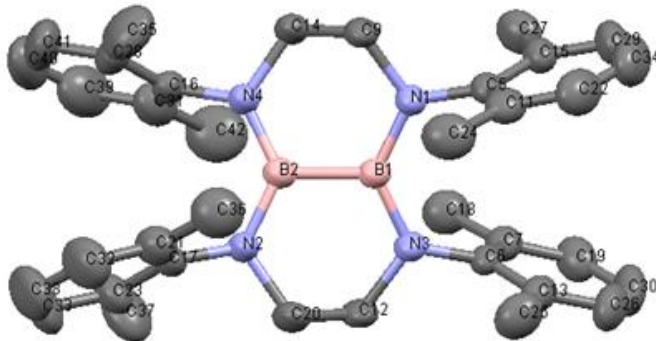
Şekil 5.8.1. Bileşik 8' in oda sıcaklığında CDCl_3 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.8.2. Bileşik 8' in oda sıcaklığında CDCl_3 içerisindeki $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.8.3. Bileşik 8' in oda sıcaklığında CDCl_3 içerisindeki $^{11}\text{B-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.8.4. Bileşik **8**' in X-Ray yapısı, hidrojen atomları gösterilmemiştir

Bileşik **8** için seçilmiş geometrik parametreler ve kristolografik veriler çizelge 5.9. ve çizelge 5.10.'da verilmiştir.

Bağ uzunluğu [Å]			
B1-B2	1.681	B2-N2	1.413
B1-N1	1.415	B2-N4	1.401
B1-N3	1.412		
Bağ açısı [derece]			
B2-B1-N1	116.4	B1-N -C9	116.3
B2-B1-N3	116.7	C5-N1-C9	113.3
N1-B1-N3	126.9	B2-N- C17	127.1
B1-B- N2	117.1	B2-N2-C20	116.7
B1-B2-N4	117.2	C17-N2-C20	112.6
N2 -B2-N4	125.7	B1-N3-C6	128.0
B1-N1-C5	127.2	B1-N3-C12	116.0

Çizelge 5.9. Bileşik **8** için seçilmiş geometrik parametreleri

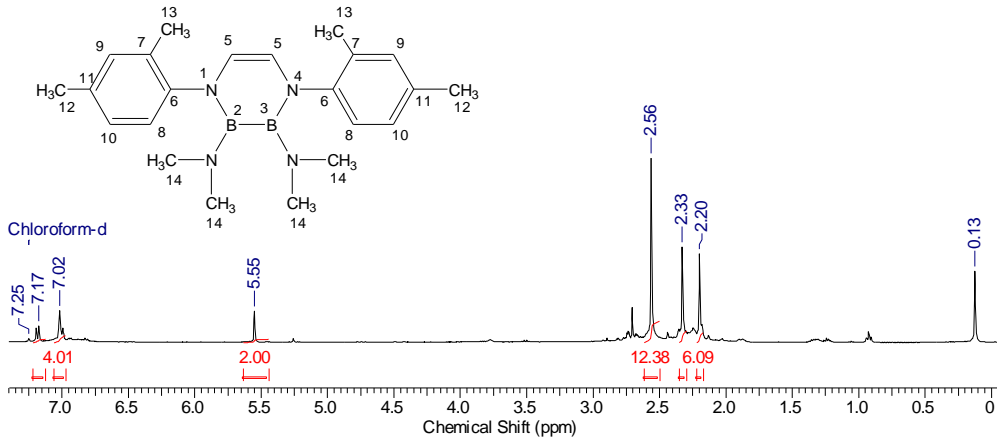
Kapalı formül	C ₃₆ H ₄₄ B ₂ N ₄
Molekül ağırlığı	554.37
Sıcaklık (K)	293 (2)
Dalga boyu (Å)	0.71073 Mo Ka
Kristal sistem	monoklinik
uzay grubu	P21/n
a (Å)	8.3452
b (Å)	27.1460
c (Å)	14.1313
V (Å ³)	3196.9
Z	4
D _{calc} (Mgm ⁻³)	1.152
F	1192
Mu(MoKa) [/mm]	0.0067
Kristal boyutu [mm]	0.00 x 0.00 x 0.00
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073

Çizelge 5.10. Bileşik **8** için kristolografik veriler özeti

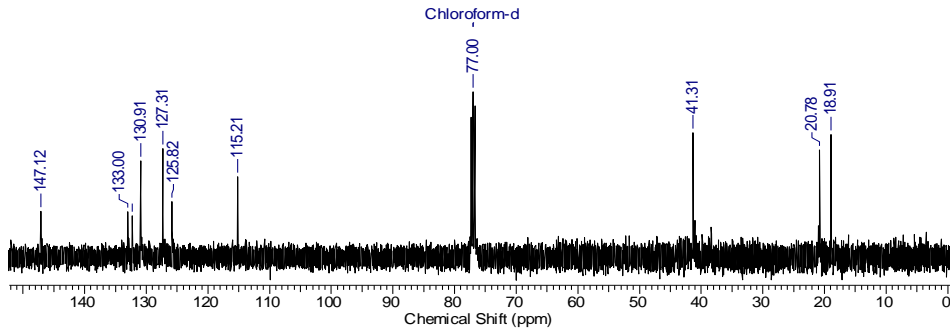
Bileşik **8**' in yapısı ¹H-, ¹³C-, ¹¹B-NMR spektrumları alınarak ve x-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak aydınlatıldı. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde fenil halkasına bağlı orta konumundaki metil protonlarının 2.27 ppm' de rezonansa geldiği görülmektedir. 3.33 ppm' deki pikin -NCH₂ gruplarındaki eşdeğer karbonlardaki protonlara ait olduğu görülmektedir. Çıkış maddesi olan N,N'-2,6-dimetilfeniletilediamindeki 3.5 ppm' de gelen karakteristik amin protonunun kaybolduğu da görülmektedir. Fenil halkasının para ve meta konumundaki protonlar tek pik olarak 6.74 ppm' de rezonansa gelmektedir. ¹³C-NMR spektrumunda yapıda altı farklı karbon atomunun olduğu görülmektedir. 18.9

ppm' de ki pik fenil halkasına bağlı orto konumunda bulunan metil gruplarına ait karbonun atomunun pikidir. 52.8 ppm' de ki pik $-NCH_2$ gruplarındaki eşdeğer karbonlara aittir. Fenil halkasındaki orto, meta, para ve ipso karbonları sırasıyla 124.5, 127.4, 135.2, 146.4 ppm' de rezonansa gelmektedir. ^{11}B -NMR spektrumunda 33.17 ppm' de görölen pik yapıda tek bor atomunun olduğunu kanıtlamaktadır. Bu değer literatürdeki benzer diazodiboriran yapılarıyla (^{11}B -NMR δ : 34.8) benzerlik göstermektedir (Loderer vd., 1994). Bileşik **8**' in yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle de açıklanmıştır. Bileşik **8**' in kristal yapısı incelendiğinde bor atomlarının üçgen düzlem yapıda olduğu görölmektedir. Bağ açılarına baktığımız zaman B2-B1-N1 116.4^0 , N1-B1-N3 126.9^0 ve B2-B1-N3 116.7^0 bunu kanıtlamaktadır. B1-N1 bağ uzunluğu 1.415 Å, B1-N3 bağ uzunlu 1.412 Å, B2-N2 bağ uzunluğu 1.413 Å ve B1-B2 bağ uzunluğu 1.681 Å olarak gözlenmiştir. B1-B2 arasındaki bağ uzunluğu literatürde bulunan benzer yapıdaki bisiklik diboran(4) bileşikleri ile uyum içerisinde oldukları görölmektedir (Alibadi vd., 2009). Şekil 5.8.4.' de Bileşik **8**' in x-ray yapısı verilmiştir.

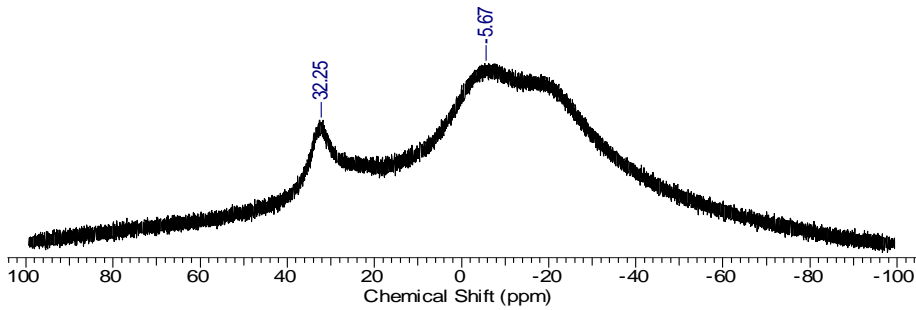
5.9. Bileşik 9' un Yapısının NMR Spektroskopisi ile Aydınlatılması



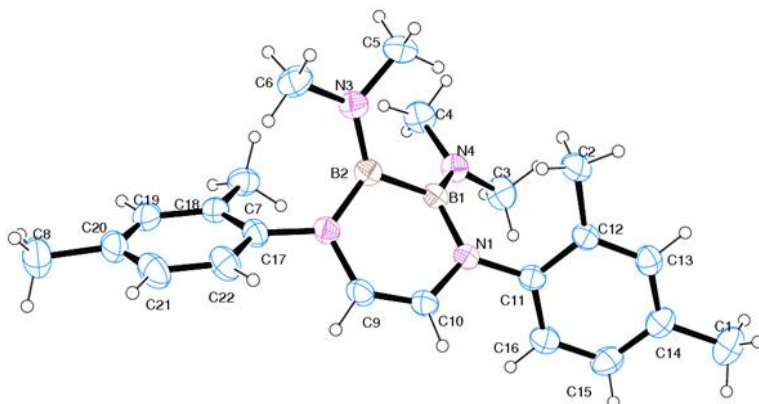
Şekil 5.9.1. Bileşik 9' un oda sıcaklığında CDCl_3 içerisindeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.9.2. Bileşik 9' un oda sıcaklığında CDCl_3 içerisindeki $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.9.3. Bileşik 9' un oda sıcaklığında CDCl_3 içerisindeki $^{11}\text{B-NMR}$ spektrumu



Şekil 5.9.4. Bileşik 9' un X-Ray yapısı

Bileşik 9 için seçilmiş geometrik parametreler ve kristolografik veriler çizelge 5.11. çizelge 5.12.'de verilmiştir.

Bağ uzunluğu [Å]			
B1-N1	1.465	N1-C11	1.424
B1-N4	1.413	N1-C10	1.402
B1-B2	1.699	C9-C10	1.325
Bağ açısı [derece]			
N1-B1-N4	121.81	B1-N1-C11	127.69
N1-B1-B2	112.50	C11-N1-C10	116.19
N4-B1-B2	125.26	N3-B2-N2	122.57
B1-N1-C10	115.87	C9-N2-B2	116.04

Çizelge 5.11. Bileşik 9 için seçilmiş geometrik parametreleri

Kapalı formül	C ₂₂ H ₃₂ B ₂ N ₄
Molekül ağırlığı	374.14
Sıcaklık (K)	293(2)
Kristal sistem	Monoklinik
uzay grubu	P2 ₁ /c
a/Å	18.1840(11)
b/Å	16.2291(7)
c/Å	7.5875(6)
α/°	90.00
β/°	100.658(6)
γ/°	90.00
Volume/Å ³	2200.5(2)
Z	4
ρ _{calc} mg/mm ³	1.129
m/mm ⁻¹	0.066
F(000)	808.0
Kristal boyutu /mm ³	0.3795 × 0.3477 × 0.198
2θ range for data collection	6.02 to 58.5°
Yansımalar toplamı	10155
Bağımsız yansımalar	5019[R(int) = 0.0246]
Veri / sınırlamalar / parametreler	5019/0/261
Goodness-of-fit on F ²	1.034
Final R indeksleri [I>=2σ (I)]	R ₁ = 0.0593, wR ₂ = 0.1210
Final R indeksleri [all data]	R ₁ = 0.1220, wR ₂ = 0.1553

Çizelge 5.12. Bileşik 9 için kristolografik veriler özeti

Bileşik 9' un yapısı ¹H-, ¹³C-, ¹¹B-NMR spektrumları alınarak ve x-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak aydınlatıldı. ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 2.20 ppm' de fenil halkasına bağlı orta konumundaki metil protonlarının piki olduğu görülmektedir. Para konumundaki metillerde elektronegatif azot atomundan daha uzakta olduğu için orto konumundaki metillerden daha düşük alanda 2.23 ppm' de görülmektedir. -NCH₃ gurubundaki metil protonları 2.56 ppm' de gelmektedir. 3.55 ppm' de gelen pikin -CH=CH- grubundaki eş değer karbonlardaki protonlara ait olduğu görülmektedir. Fenil halkasının meta konumundaki protonlar 6.89 ppm'

de dublet ve singlet şeklinde üst üste gelmektedir. Orto konumundaki protonlar ise dublet şeklinde 7.05 ppm' de rezonansa gelmektedir. ^{13}C -NMR spektrumunda yapıda on farklı karbon atomunun olduğu görülmektedir. 18.9 ve 20.8 ppm' deki pikler fenil halkasına bağlı orto ve meta konumunda bulunan metil gruplarına ait karbonların pikidir. Azot atomuna bağlı metil gruplarının karbon atomuna ait pikler 41.3 ppm' de rezonansa gelmektedir. 115.2 ppm' deki pik $-\text{CH}=\text{CH}$ gruplarındaki karbon atomlarına aittir. Fenil halkasındaki orto, meta, para ve ipso konumundaki 6 farklı karbon sırasıyla 125.8, 127.3, 130.9, 132.3, 133.0 ve 147.1 ppm' de rezonansa gelmektedir. ^{11}B -NMR spektrumunda 32.3 ppm' de görülen pik yapıda tek bor atomunun olduğunu kanıtlamaktadır. Bu değer literatürdeki benzer diazodiboriran yapılarıyla (^{11}B -NMR δ : 34.8) benzerlik göstermektedir(Loderer vd., 1994). Bileşik **9**' un kristal yapısı incelendiğinde bor atomunun üçgen düzlem yapıda olduğu görülmektedir. Bağ açlarına baktığımız zaman B2-B1-N4 125.26° , N1-B1-N4 121.81° ve N1-B1-B2 112.50° bağ açılarıda bunu kanıtlamaktadır. B1-N1 bağ uzunluğu 1.465 Å, B1-N4 bağ uzunlu 1.413 Å ve B1-B2 bağ uzunluğu 1.699 Å olarak gözlenmiştir. B1-B2 arasındaki bağ uzunluğu literatürde bulunan benzer yapıdaki diboran(4) bileşikleri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Angharad vd., 2005). Karbon atomları arasındaki tekli bağın uzunluğu 1.50, 1.60 Å arasında, çift bağın uzunluğu ise 1.30, 1.40 Å olduğu bilimektedir. Bu bilgilerle karşılaştırıldığında C9-C10 atomları arasındaki bağın uzunluğu 1.325 Å'dur. Bu değer karbon karbon bağının katlı bağ oluşunu kanıtlamaktadır. Şekil 5.9.4.' de Bileşik **9**' un x-ray yapısı verilmiştir.

6. SONUÇ

Bu çalışma kapsamında difenil[(2-(3-karboksipiridil))-karboniloksi-O, N] boran **1**, difenil [(2-(5-karboksipiridil))-karboniloksi-O, N] boran **2**, difenil [(2-piridil)-karboniloksi-O, N] boran **3**, difenil [(2-furil)-karboniloksi-O, O] boran **4**, difenil [(2-tiofenil)-karboniloksi-O, S] boran **5**, Dibrommetanbis(diPirolidino) Boran **6**, 2,3-Bis(Dimetilamino)-1,4- 2,6-Dimetilfenil-1,4,2,3-Diazodiboriran **7**, 1,1',4,4'-tetrakis(2,6-dimetilfenil)-bis[1,1',4,4',2,3] diazadiborinan **8**, 2,3-bis(dimetilamino)-1,4-bis(2,4-dimetilfenil)-1,4,2,3-diazadiborinen **9** bileşiklerinin sentezi ve spektroskopik karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Borinat türevleri olarak bileşikler **1** ve **2** sentezlenmiştir. Bu bileşiklerde ki karboksilik asit grubuna koordine olmuş etanol amonyum tuzunun $-NCH_2$ ve OCH_2 gruplarındaki metilen protonları triplet şeklinde serbest etanolaminedikine göre daha düşük alanda gelmektedir. 2-Aminoetil difenilborinatdan gelen fenil halkasındaki protonların 1H -NMR spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri literatürde ki benzer yapılarla uyum göstermektedir. Yapılara ait ^{13}C -NMR spektrumlarındaki pik sayıları ile bileşiklerdeki karbon sayıları örtüşmektedir. ^{11}B -NMR spektrumlarında ki değerler bu bileşiklerde kimyasal çevresi farklı tek bor atomu olduğunu hemde dört koordinasyonu bor atomu olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca literatür de ki benzer yapılarla oldukça uyumlu olduğu gözlenmektedir.

Borinat türevi olarak bileşik **3** sentezlenmiştir. 2-Aminoetil difenilborinatdan gelen fenil halkasındaki protonların 1H -NMR spektrumundaki kimyasal kayma değerleri literatürde ki benzer yapılarla uyum göstermektedir. Yapıya ait ^{13}C -NMR spektrumundaki pik sayıları ile bileşik de ki karbon sayısı örtüşmektedir. ^{11}B -NMR spekturumundaki değerler bu bileşik de ki kimyasal çevresi farklı tek bor atomu olduğunu hemde dört koordinasyonu bor atomu olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca literatürde ki benzer yapılarla oldukça uyumlu olduğu gözlenmektedir.

Borinat türevleri olarak bileşikler **4** ve **5** sentezlenmiştir. Bu bileşiklerdeki reaksiyon sonunda ortamdan uzaklaştırılamayan etanolaminin $-NCH_2$ ve $-OCH_2$

gruplarındaki metilen protonları görülmüştür. 2-aminoetil difenil borinatdan gelen fenil halkasındaki protonların $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki kimyasal kayma değerleri literatürde ki benzer yapılarla uyum göstermektedir. Yapılara ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarında ki pik sayıları ile bileşiklerde ki karbon sayıları örtüşmektedir. $^{11}\text{B-NMR}$ spekturumlarında ki değerler bu bileşiklerde kimyasal çevresi farklı tek bor atomu olduğunu hemde dört koordinasyonu bor atomu olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca literatürde ki benzer yapılarla oldukça uyumlu olduğu gözlenmektedir.

Sentezi gerçekleştirilen difenil [(2-piridil)-karboniloksi-O, N] boran **3**, difenil [(2-furil)-karboniloksi-O, O] boran **4**, difenil [(2-tiofenil)-karboniloksi-O, S] boran **5**, bileşikleri literatüre kazandırılan yeni borinat türevleridir. Bileşik **3**' ün kristal yapısı X-ışınları kırınımı yöntemiyle tayin edilmiştir.

Yapılan bu çalışmaların sürdürülmesi halinde sentezlenen bileşiklerle ilgili pek çok uygulama yapılması mümkündür. Özellikle benzer yapıların gösterdiği anti bakteriyel aktivite göz önünde bulundurulduğunda bu bileşiklerinde benzer özellik göstermesi mümkündür. Bileşik **1** ve **2** için yapılan çalışmada kullanılan 11 antibakteriyel ajan ve 1 antifungal ajan ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılması yapılmıştır. İki kompleks de test edilen tüm 150 mikroorganizma ve 200 mikrogram / disk konsantrasyonlarına karşı antimikrobiyal aktivite göstermiştir. İki bileşik E. coli ve vankomisine dirençli enterokok 100 mikrogram / disk konsantrasyonlarına karşı antimikrobiyal aktivite göstermemiştir. İki bileşik 200 mikrogram / disk konsantrasyonda MRSA karşı maksimum antimikrobiyal aktivite göstermiştir(Alper vd., 2011). Bunun ne derecede uygun olduğu ise yapılacak testlerle kanıtlanacaktır. Olumlu sonuçlar elde edilmesi halinde sentezlenen bileşiklerin ilaçlarda etken madde olarak kullanılması mümkündür.

Aminoboril karben öncüsü olarak bileşik **6** sentezlenmiştir. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde bor atomuna bağlı azot atomundaki metil protonları görülmektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumundaki pik sayıları ile bileşik de ki karbon sayıları örtüşmektedir. $^{11}\text{B-NMR}$ spektrmunda ki değer hem bu bileşiklerde kimyasal

çevresi farklı tek bor atomu olduğunu hem de benzer yapılarla oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir.

Sentezi gerçekleştirilen Dibrommetanbis(dipirolidino)Boran bileşik **6** literatüre kazandırılan yeni boran türevidir.

Aminoboriliminium tuzları aminoborilkarbenlerin sentezleri için çıkış bileşikleri durumundadır. Aminoboriliminium tuzlarının ve aminoborilkarbenlerin sentezleri bu alanda büyük yenilikler yapabileceği gibi, kimyada kararsız ara ürünler olarak da kullanılacaklardır. Karbenler (aminoborilkarbenler) diradikal yapılarından dolayı oldukça reaktiflerdir. Aminokarbenlerin özellikle de N-heterosiklik karbenlerin (NHC) literatürde yer almasına karşın aminoborilkarbenler henüz mevcut değildir. Aminoborilkarbenler bor elektrofillerine benzer davranışlar gösterecekleri için çok çeşitli reaksiyonlar vermeleri beklenmektedir.

Heterosiklik diboranlar olarak bileşikler **7**, **8** ve **9** sentezlenmiştir. Bileşikler **7** ve **9'** un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde bor atomuna bağlı $-\text{NCH}_3$ grubundaki metil protonları görülmektedir. Bileşik **8** de ise yapı bisiklik olduğu için bora bağlı $-\text{NCH}_3$ grubundaki metil protonlarının kaybolduğu görülmektedir. $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarındaki pik sayıları ile bileşiklerdeki karbon sayıları örtüşmektedir. $^{11}\text{B-NMR}$ spektrumlarındaki değerler hem bu bileşiklerde kimyasal çevresi farklı tek tür bor atomu olduğunu hem de benzer yapılarla oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir. Bileşikler **7**, **8** ve **9'** un kristal yapıları X-ışınları kırınımı yöntemiyle tayin edilmiştir.

Sonrasında bu yapılarda bor atomuna beş üyeli heteroaril gruplar bağlanması ile gösterecekleri özellikleri incelenebilir. Diborinan yapılarındaki bor atomlarının elektron alma özelliklerinden dolayı indirgenebilirler ve dianyon özelliği gösterebilirler. Böylece çeşitli elektrofillerle reaksiyona girerek daha farklı yapıda heteroaril ve polihedral boranların sentezini mümkün kılacağı düşünülmektedir. Sentezi gerçekleştirilen bileşik **9'** a uygun bir elektron kaynağıyla elektron vererek

dianyonunu gerçekleřtirerek bir benzen analođu elde edilebilir. Bu dianyonunda Cr ve Mo gibi geçiř metalleriyle kromdibenzen veya molibdendibenzen benzeri geiřmetal tuzlarıyla metal komplekslerinin sentezlenebileceđini dűřünülmektedir.

Sentezi gerçekleřtirilen bileřik **7**, 1,1',4,4'-tetrakis(2,6-dimetilfenil)-bis[1,1',4,4',2,3] diazadiborinan, bileřik **8**, 2,3-bis(dimetilamino)-1,4-bis(2,4-dimetilfenil)-1,4,2,3-diazadiborinen, bileřik **9** literatűre kazandırılan yeni heterosiklik diboran tűrevleridir.

KAYNAKLAR

- Albericio, F., Nicolas, E., Rizo J., Ruiz-Gayo, M., Pedroso., Giralt, E., 1990. Convenient synthesis of fluorenylmethyl-based side chain derivatives of Glutamic and Aspartic acids, Lysine, and Cysteine **Synthesis.**, 119-122
- Albietz, P. J., Jr. Cleary, B. P. Paw, W. Eisenberg, R., 2002. Cationic complexes of Iridium: Diiodobenzene Chelation, electrophilic behavior with Olefins, Fluxionality of an Ir(I) Ethylene complex. **Inorg. Chem.**, 41: 2095-2099.
- 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)(2)C6H4}(2) and a TCNQ Co-crystal of the 1,1-isomer. **Dalton Transactions**, 27: 5348-5354.
- Alper, T.Ç., Yuksel, Ş. Okan, Z.Y., Ferdag, Ç., Filiz, Y., Murat, T. 2011. Novel boron compounds of 2,3- and 2,5-pyridinedicarboxylic acids. **Inorganica Chimica Acta.**, 383: 169-177.
- Angharad, B. R., Jonathan, P. H., Charmant, A. J. R., Cook, Natalie E., Mairi F., Norman, N.C., Orpen, G. A., Christopher A. and John M. 2005. Primary amido substituted diborane(4) compounds and imidodiborate(4) anions. **Dalton Trans.**, 2: 3137-3139.
- Bobacka, J., Alaviuhkola, T., Hietapelto, V., Koskinen, H., Lewenstam, A., Lamsa, M., Pursiainen, J., Ivaska, A. 2002. Solid-contact ion-selective electrodes for aromatic cations based on π -coordinating soft carriers. **Talanta.**, 58: 341-351.

- Brown, H.C., Bartholomay, H. Jr., Taylor, M.D. 1944. Acid-Base studies in gaseous systems. II. The anomalous base strength of the Methylamines; A new manifestation of steric strain^{1,2}. **J. Am. Chem. Soc.**, 66: 435-437.
- Brown, H.C. 1945. Studies in Stereochemistry. VI. The effect of F-strain on the relative base strengths of Ammonia and the Methylamines. **J. Am. Chem. Soc.**, 67: 378-379.
- Brotherton, R.J., McClosky, A.L., Petterson, L.L, Steinberg, H. 1960. Tetra (amino)-diborans. **J. Am. Chem. Soc.**, 82: 6241-6245.
- Burg, A. B., Schlesinger, H. I. 1937. Hydrides of Boron. VII. evidence of the transitory existence of Borine (BH₃): Borine Carbonyl and Borine Trimethylamine. **J. Am. Chem. Soc.**, 59: 780-787.
- Burgi, H.B., Dunitz, J.D., 1983. From crystal statics to chemical Dynamics. **Acc. Chem. Res.**, 16: 153-161.
- Burns, W.A., Leopold, K.R. 1993. Unusually large gas-solid structure differences: a crystallographic study of HCN-BF₃ [hydrogen cyanide-boron trifluoride]. **J. Am. Chem. Soc.**, 115: 11622-16223.
- Dvorak, M.A., Ford, R.S., Suenram, R.D., Lovas, F.J., Leopold, K.R. 1992. van der Waals vs. covalent bonding: microwave characterization of a structurally intermediate case. **J. Am. Chem. Soc.**, 114: 108-115.
- Farfan, D. Castillo, P. Joseph-Nathan, R. Contreras, L.v. Szentpaly. 1992. Through-bond modulation of N→B ring formation shown by NMR and X-ray diffraction studies of borate derivatives of pyridyl alcohols. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.**, 51: 527-532.

- Farfan, N., Contreras, R., 1988. Boron-11 nuclear magnetic resonance study of the reactions of 2-functionalized pyridines with borane-tetrahydrofuran and - dimethyl sulphide. Formation of borinic esters and N → B bond energy differences in five- and six-membered ring borates. **J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.**, 32: 1787-1791.
- Farfan, N., Joseph-Nathan, P., Chiquete, L.M., Contreras, R., 1988. Syntheses and structures of two new dibenzobicyclic phenylboronates. **J. Organomet. Chem.**, 348: 149-156.
- Farfan, N., Höpfl, H., Barba, V., Ochoa, M.E., Santillon, R., Gomez, E., Gutierrez, A., 1999. New perspectives for boronic esters in macrocyclic chemistry. **J. Organomet. Chem.**, 581: 70-81.
- Frankland, E. 1862. Ueber eine neue Reihe organischer Verbindungen, welche Bor enthalten. **Liebigs Ann.**, 124: 129- 157.
- Fujiki, K., Kashiwagi, M., Miyamoto, H., Sonoda, A., Ichikawa, J., Kobayashi, H., Sonoda, T. 1992. Syntheses and lipophilicities of tetraarylborate ions substituted with many trifluoromethyl groups. **J. Fluorine Chem.**, 57: 307-311.
- Gay-Lussac, J. L. **Mem. Phys. Chim. Soc. D'Arcueil** 1809: 2, 211.
- Hankinson, D.J., Almlof, J., Leopold, K.R. 1996. A direct comparison between structure correlations and reaction paths. **J. Phys. Chem.** 100: 6904-6909.
- Heldebrant, D. J. Karkamkar, A. Linehan, J. C. Autrey, T. 2008. Synthesis of ammonia borane for hydrogen storage applications. **Energy Environ. Sci.**, 1: 156-160.

- Herbert, H., Victor, B., N., Rosa, S., Santillan, R., 1999. X-ray crystallographic study of three (N→B)-borinates prepared from 8-hydroxyquinoline and 2-hydroxypyridine. **Chemistry of Heterocyclic Compounds.**, 35: 8-10.
- Higashi, J., Eastman, A. D., Parry, R.W. 1982. Synthesis and molecular structure of two cyclotriphosphazenes with phosphorus-iron bonds. **Inorg. Chem.**, 21: 716 – 720.
- Hodgkins, T.G., Powell, D.R. 1996. Derivatives of the Dimethylbis(2-pyridyl)borate(1-) Ion: Synthesis and structure. **Inorg. Chem.**, 35: 2140 – 2148.
- Hohaus, E., Riepe, W. 1980. Mass-Spectrometric Investigation of boron chelates.5. fragmentation of aromatic Azo-compounds containing Boron. **Naturforsch.**, 35: 316-318.
- Holzapfel, H., Richter, C. 1964. Über die Herstellung quaternärer bororganischer Verbindungen. **J. Prakt. Chem.**, 24: 15-17.
- Höpfel, H., Farfan, N., 1997. New macrocyclic oligoboronates. **J. Organomet. Chem.**, 547: 71-77.
- Höpfel, H., Galvan, M., Farfan N., Santillan, R. 1998. Ab initio study of substituted 2-aminoethylborinates. **J. Mol. Struct. (Theochem.)**, 427: 1-2.
- Höpfel, H., Farfan, N., Castillo, D., Santillan, R., Contreras, R., Martinez-Martinez, F., Galvan, M., Alvarez, R., Fernandez, L., Halut, S., Daran, J.-C. 1997. Dynamic NMR and X-ray diffraction study of (N-B)-diphenyl(2-aminoethoxy) borane derivatives of ephedrines and pseudoephedrines **J. Organomet. Chem.**, 544: 175-188.

- Höpfl, H., Farfan, N., Barba, V., Sanchez, M., 1998. Synthesis and comparative study of three monomeric boronates by spectroscopic methods and X-ray crystallography. **Can. J. Chem.**, 76: 1352-1360.
- Iwamoto, H., Sonoda, T., Kobayashi, H. 1983. A facile in-situ diazo-coupling reactions under two-phase conditions catalyzed by tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate ion. **Tetrahedron Lett.**, 24: 4703-4706.
- Jose, T., Herbert, H., Dolores-Castillo, P., Rosa, S., Farfan, N., 1998. X-ray crystallographic study of boroxazolidones obtained from l-ornithine, l-methionine, kainic acid and 2,6-pyridinedicarboxylic acid. **Journal of Organometallic Chemistry**, 571: 21 -29
- Kanth, J. V. B. 2002. Borane–amine complexes for hydroboration. **Aldrichimica Acta.**, 35: 57-65.
- Kliegel, W., Lubkowitz, G., Rettig, S.J., Trotter, J., 1992. Structural studies of organoboron compounds. LVI. 1-Benzyl-7-methyl-3,5-diphenyl-2,4,6-trioxa-1-azonia-3-bora-5-boratabicyclo[3.3.0]octane and 1,4,6,9-tetramethyl-2,7-diphenyl-3,8,11,12-tetraoxa-1,6-diazonia-2,7-diboratabicyclo[5.3.1.1^{2,6}]dodecane. **Can. J. Chem.**, 70: 2809-2811.
- Kliegel, W., Lubkowitz, G., Rettig, S.J., Trotter, J., 1991. Structural studies of organoboron compounds. XLVII. 6,8-Bis(1-cyano-1-methylethyl)-2,4-diphenyl-1,3,5-trioxa-6,8-diaza-2,4-diboracyclooctane. **Can. J. Chem.** 69: 1217-1221.
- Kliegel, W., Lubkowitz, G., Rettig, S.J., Trotter, J., 1992. Structural studies of organoboron compounds. LII. *N*-Ethylhydroxylamine- (*O-B*)1,7-diethyl-3,5-diphenyl-2,4,6-trioxa-7-aza-1-azonia-3-bora-5- boratabicyclo[3.3.0]octane. **Can. J. Chem.**, 70: 2015-2022.

- Lane, C. F. 1973. The borane amine complexes. **Aldrichim. Acta.**, 6: 51-58.
- Leatherman, M. D., Svejda, S. A., Johnson, L. K., Brookhart, M., 2003. Article mechanistic studies of Nickel(II) Alkyl Agostic Cations and Alkyl Ethylene Complexes: Investigations of chain propagation and isomerization in (α -diimine)Ni(II)-Catalyzed Ethylene polymerization. **J. Am. Chem. Soc.**, 125: 3068-3081.
- Lewis, G.N., Franklin, J. 1938. Acids and bases. **National Academy of Sciences.**, 23: 226-293.
- Loderer, D., Nöth, H., Pommerening, H. 1994. Chemistry of Diborane(4) Derivatives: Mixed Tetraaminodiboranes(4) and additions of Diborane(4) Derivatives to an Amino-imino-borane. **Chem. Ber.**, 127: 1605-1611.
- Mancilla, T., Höpfl, H., Bravo, G., Carillo, L., 1997. Crystal and molecular structure of (N-B)-phenyl[N-methyliminodiacetate-O,O',N]borane. **Main Group Met. Chem.**, 20: 31-36.
- Mattes, R., Fenske, D., Tebbe, K.-F., 1972. Die kristall- und molekülstruktur von *tritych*-Boroxazolidin. **Chem. Ber.**, 105: 2089-2094.
- Miller, N.E., 1974. Cyclic borane derivatives of amino acids. **Inorg. Chem.**, 13: 1459-1467.
- Müller, E., Bürgi, H. B., 1987. Complexes of 2,2',2''-Nitrilotriphenol. Part 2. Crystal and Molecular Structures of Three Boron Complexes. **Helv. Chim. Acta.**, 70: 511.

- Müller, E., Bürgi, H.B., 1984. Boron-nitrilotriacetate, $N(CH_2COO)_3B$: Synthesis and crystal-structure determinations at 293K and 110K. **Helv. Chim. Acta.**, 67: 399-405.
- Narayana, C. Periasamy, M. 1987. Hydroboration of prochiral olefins with chiral Lewis base-borane complexes: relationship to the mechanism of hydroboration. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, 43: 1857-1859.
- Nefkens, G.H. L., Zwanenburg, B., 1983. Boroxazolidones as simultaneous protection of the amino and carboxyl group in α -amino acids. **Tetrahedron**, 39: 2995-2998
- Nishida, H., Takada, N., Yoshimura, M., Sonoda, T., Kobayashi, H. 1984. Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate. Highly lipophilic stable anionic agent for solvent-extraction of cations. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 57: 2600-2602.
- Nöth, H., Meiste, W. 1962. Synthesis and reactivity of Bis(dimethylamino)diborane(4) dichloride. **Z.Naturforsch**, 17B: 714-718.
- Paz-Sandoval, M. A., Camacho, C., Contreras, R., Wrackmeyer. 1987. ^{13}C nuclear magnetic resonance studies of aromatic amine-borane adducts. **B. Spectrochim. Acta, Part A.**, 43A: 1331-1335.
- Power, P. P. 2010. Main-group elements as transition metals. **Nature.**, 463: 171-177.
- Reeve, S.W., Burns, W.A., Lovas, F.J., Suenram, R.D., Leopold, K.R. 1993. Microwave spectra and structure of hydrogen cyanide-boron trifluoride: an almost weakly bound complex. **J. Phys. Chem.**, 97: 10630-1637.

- Rettig, S.J., Trotter, J., 1975. Crystal and molecular structure of B-Phenyl-diptychboroxazolidine. **Can. J. Chem.**, 53: 1393-1401.
- Singaram, B., Cole, T. E., Brown, H. C. 1984. Addition compounds of alkali-metal hydrides. 25. Rapid reaction of boronic esters and acids with lithium aluminum hydride. A novel and quantitative synthesis of lithium monoorganylborohydrides. **Organometallics.**, 3: 774-777.
- Shiraki, Y., Onitsuka, K., Takuma, K., Sonoda, T., Kobayashi, H. 1985. Anion-catalyzed Phase-transfer Catalysis. II. Effects of Anionic Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate Catalyst in Phase-transfer-catalyzed Sulfonium Ylide Formation. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 58: 3041-3042.
- Shore, S. G., Girardot, P. R., Parry, R.W. 1958. Chemical evidence for the structure of the "Diammoniate of Diborane." V. A tracer study of the reaction between Sodium and the "Diammoniate of Diborane". **J. Am. Chem. Soc.**, 80: 20 – 24.
- Shoukry, A. F., Abdel-Ghani, N. T., Issa, Y. M., Ahmed, H. M. 1999. Plastic membrane selective electrode for cetirizinium ion based on cetirizinium-Tetraphenylborate Ion-Pair. **Electroanalysis**, 11: 443-446.
- Slocum, D. W., Duraj, S., Webber, K. 1980. Synthesis of ring substituted: potassium tetraphenylborate salts. Synth. React. Inorg. Met. **Org. Chem.**, 10: 261-267.
- Söyleyici H.C. , Fırıncı E. , Eyduran F. , Akbulat F. , Şahin Y. 2011. A practical synthesis of novel α -Dibromoalkyl- and Trimethylsilylmethyl-aminoboranes and derivatives. **Spectrochimica Acta Part A.**, 78: 1139-1142.

- Stephan, D. W., Erker, G. 2010. Frustrated lewis pairs: Metal-free Hydrogen Activation and More. **Angew. Chem. Int. Ed.**, 49: 46-76.
- Swain, C. J., Kneen, C., Baker, R. 1990. Synthesis of indole oxazolines, potent 5-HT₃ antagonists. **Tetrahedron Lett.**, 31: 2445-2448.
- Taira, Z., Osaki, K., 1973. The molecular structure of tri-n-propanolamine borate. **Inorg. Nucl. Chem. Lett.**, 9: 207– 208.
- Toyota, S., Ōki, M., 1992. Structure of Intramolecular Boron–Amine complexes and proposal of tetrahedral character for correlation between molecular structure and barrier to dissociation of the N–B Bonds. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, 65: 1832-1840.
- Welch, G. C. San Juan, R. R., Masuda, J. D., Stephan, D. W. 2006. Reversible, metal-free Hydrogen activation. **Science**, 314: 1124-1126.
- Wittig, G., Keicher, G. 1947. Über metallorganische Komplexverbindungen. **Naturwissenschaften**, 34: 216-1-219.
- Wittig, G., Raff, P. 1951. Über komplexbildung mit Triphenyl-bor (III. Mitt). **Liebigs Ann. Chem.**, 573: 195-209.
- Yalpani, M., Köstler, R., Boese, R., Brett, W. A. 1990. The first monomeric Diorgano(pyrazolyl)borane: A nonclassical Boronium Ion in solution **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 29: 302 –304.
- Yoo, A., Moore, C. E. 1991. The synthesis of some lipophilic tetra-arylborates for use in membrane electrode preparation. **Talanta**., 38: 493-499.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sultan UYANIK
Doğum Yeri ve Tarihi : Kırıkkale / 06.03.1987

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi, FEF, Kimya Bölümü,
2006-2010
Yüksek Lisans Öğrenimi :
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- a) Makaleler
-SCI

-Diğer
- b) Bildiriler
-Uluslararası

-Ulusal
- c) Katıldığı Projeler

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

İLETİŞİM

E-posta Adresi : sultanuyanik87@gmail.com

Tarih :